



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"PROPIEDADES DEL ESTADO BASE EN
ESTRUCTURAS METÁLICAS DE ACTÍNIDOS
LIGEROS A TRAVÉS DE CÁLCULOS DFT+U"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

M. C. JOSÉ JORGE RÍOS RAMÍREZ

ASESOR(ES):

DR. JUAN FRANCISCO RIVAS SILVA

JULIO DE 2017

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo del Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste por proveer de los recursos computacionales, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca nacional de doctorado asignada y a la Vicerrectoría de Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Proyecto SEP-IFUAP del Cuerpo Académico de Física Computacional de la Materia Condensada por el apoyo financiero otorgado.

Publicaciones

- J.J. Ríos-Ramírez, J. F. Rivas-Silva, A. Flores-Riveros, “Ground state stability of Pu by way of introducing exact exchange within a DFT potential for correlated electrons”, *Computational Materials Science* 126, 12 (2017).
- J.J. Ríos-Ramírez, J. F. Rivas-Silva, A. Flores-Riveros, G. Hernández-Cocoletzi “Comparing two high correlation models to test the mechanical stability of Americium-II” enviado a *Journal of Nuclear Materials*.

Participación en eventos

- “Fundamental band gaps determined with the modified Becke-Johnson hybrid functional of exchange.” XII Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Facultad de Ciencias, Unidad Juriquilla, Universidad Nacional Autónoma de México, noviembre 2013. (Poster).
- “Feasible and reliable ab initio calculations of materials relevant for nuclear waste management.” International Workshop on Computational Physics and Material Science: Total Energy and Force Methods. International Center for Theoretical Physics, Trieste Italy, enero 2015. (Poster).
- “Highly correlated states models for delta-Pu. DFT+U and hybrid functional methods: a LAPW study.” XIV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara, noviembre 2015. (Poster).
- “Ground state stability of delta-Pu by means of introducing exact exchange for correlated electrons” XXV International Materials Research Congress, Cancún, México, agosto 2016. (Poster).
- “Estabilidad mecánica de actínidos alrededor de la transición ligeros-pesados” XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Mérida Yucatán, México, noviembre 2016. (Poster).

Estancia de Investigación

- Institute of Energy and Climate Research IEK-6: Nuclear waste management & reactor safety, Forschungszentrum Juelich, Juelich Alemania. Agosto 2014 - Enero 2015. Bajo la supervisión del Dr. Piotr Kowalski.

Resumen

En el presente trabajo de tesis se determinaron las propiedades mecánicas principales de los metales puros de Plutonio y Americio en sus fases cristalinas cúbica centrada en la caras, mediante cálculos *ab-initio* basados en la teoría del funcional de la densidad. Las ocupaciones presentes en sus capas electrónicas $5f$ ubican a estos elementos justo sobre una de las más extraordinarias transiciones conocidas de la tabla periódica. Siendo metales, su paso desde un carácter itinerante (De enlace) hacia uno local (Del tipo atómico) al irse poblando la capa $5f$ (A presión atmosférica) define dos familias de actínidos metálicos opuestas entre sí. Como objetivo principal se propone establecer un modelo de estructura electrónica que genere una respuesta elástica clásica del sistema, fundamentalmente para su estado base no-magnético, el cual se encuentra presente en ambos cristales. Los cálculos requieren de una corrección sobre el formalismo estándar DFT, para sistemas altamente correlacionados, la cual permite calibrar la localización deseada de los orbitales $5f$. Esto para encontrar el estado base correcto y someterlo a un conjunto de deformaciones finitas, de las cuales se obtienen sus constantes elásticas. Sus valores permiten entonces clasificarlos como estructuras mecánicamente estables, validando así el nivel de teoría que se utiliza. Para la corrección de la teoría DFT se usó principalmente un funcional de los llamados híbridos que permiten un tratamiento conveniente del aspecto de la correlación fuerte.

Abstract

In this work, the main mechanical properties of the pure metals of Plutonium and Americium in their cubic faced centered crystalline phases were determined. This was made by means of *ab-initio* calculations based on the density functional theory. The electronic occupations present in their 5f layers place these elements just on one of the most extraordinary transitions of the periodic table: being metal, its passage from an itinerant character (link) to a local (atomic type) as the 5f layer (at atmospheric pressure) begins to define two families of metallic actinides opposite to each other. As a main objective, it is proposed to establish a model of electronic structure that be able to generate a classical elastic response of the system, mainly for its non-magnetic ground state, which is present in both crystals. The calculations require a correction on the standard DFT formalism, needed for highly correlated systems, which allows to calibrate the desired location of the 5f orbitals. Firstly we obtain the correct ground state and after it is subject to a set of finite deformations, from which its elastic constants are obtained. These values then allow to classify them as mechanically stable structures, validating the level of theory that is used. For the correction of the DFT theory, one functional of the so-called hybrid ones was used, which allows a convenient treatment of the aspect of the strong correlation. All of this made in the known wien2k computational code.

Contenido

1 Motivación del trabajo	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	5
1.2.1 Las estructuras metálicas de la serie del actinio	5
1.2.2 α -U	7
1.2.3 δ -Pu	10
1.2.4 Am-II	12
1.3 Hipótesis	13
1.4 Objetivos	13
2 Marco teórico	15
2.1 Sistemas de N -electrones	15
2.1.1 La aproximación de Born-Oppenheimer	16
2.1.2 El principio de antisimetría	18
2.1.3 El método variacional	21
2.2 La aproximación de Hartree-Fock	22
2.3 La teoría del funcional de la densidad	26
2.3.1 Un funcional universal $E[n(\mathbf{r})]$	26
2.3.2 El sistema auxiliar de Kohn-Sham	28
2.3.3 El funcional de intercambio y correlación	32
3 Método de cálculo	35
3.1 La base de ondas planas aumentadas	35
3.2 Metodología de cálculo	36
3.3 Cálculo numérico de constantes elásticas	40
4 Resultados	43
4.1 Caso δ -Pu	43
4.2 Caso Am-II	58
5 Conclusiones y perspectivas	74
A Cálculos DFT+U δ-Pu	76

Bibliografía

77

Capítulo 1

Motivación del trabajo

1.1 Introducción

La serie del actinio está conformada por quince elementos químicos, de los cuales, cuatro de ellos: Actinio ($_{89}\text{Ac}$), torio ($_{90}\text{Th}$), protactinio ($_{91}\text{Pa}$) y uranio ($_{92}\text{U}$), están presentes dentro de las cuatro cadenas naturales de decaimientos radioactivos [1], mientras que el resto son productos de fisiones nucleares iniciadas con el isótopo de uranio $^{238}_{92}\text{U}$. Los llamados actínidos transuránicos [2] fueron artificialmente obtenidos entre los años 1940 y 1970, y corresponden al: Neptunio ($_{93}\text{Np}$) [3], plutonio ($_{94}\text{Pu}$) [4], americio ($_{95}\text{Am}$) [5], curio ($_{96}\text{Cm}$) [6], berkelio ($_{97}\text{Bk}$) [7], californio ($_{98}\text{Cf}$) [8], einstenio ($_{99}\text{Es}$), fermio ($_{100}\text{Fm}$) [9], mendelevio ($_{101}\text{Md}$) [10], nobelio ($_{102}\text{No}$) [11] y lawrencio ($_{103}\text{Lr}$) [12]. A lo largo de la historia han adquirido una obscura memoria colectiva, sin embargo, el entendimiento de sus propiedades físicas en su estado sólido (metal) se mantiene como un problema abierto en ciencias aplicadas. El elevado carácter exoenergético de la fisión nuclear se aprovecha principalmente para la generación de energía eléctrica, liberando hasta 195 MeV, inmediatamente disponibles, en una sola formación de productos de fisión [1]. Dentro del reactor un gramo del isótopo $^{235}_{92}\text{U}$ corresponde aproximadamente a un megawatt por día [1], sin embargo, cuando se alcanza el extremo final del ciclo del combustible nuclear (*back-end*) el manejo de los desechos radiactivos se convierte en un tema primordial. Para el año 2035, de acuerdo con datos oficiales de la NEA (*Nuclear Energy Agency*) [13], México almacenará más de mil toneladas de combustible nuclear usado producto de la operación de las dos unidades de la central nucleoelectrónica de Laguna Verde. Y aún cuando se pretenda detener la producción y desmantelar el reactor, el “¿Qué hacer con los desechos nucleares?”

permanecerá como un problema urgente que atender [14]. Los desechos nucleares se clasifican principalmente por su concentración de radionucleidos en: LLW (*Low-Level-Waste*), ILW (*Intermediate-Level-Waste*) y HLW (*High Level Waste*). El combustible nuclear usado, contiene por unidad de volumen un 95% de isótopos de uranio, 3.4 % de productos de fisión más 1.6 % de nucleidos de actínidos menores (Np, Am y Cm) e isótopos de plutonio, incluyendo las especies fisionables $^{239}_{94}\text{Pu}$ y $^{240}_{94}\text{Pu}$ [15], por lo que es considerado HLM y su manejo, una vez fuera de operación, requiere de contenedores con blindajes robustos, así como de períodos previos de enfriamiento de alrededor de 50 años antes de ser permanentemente aislados del medio ambiente en depósitos geológicos profundos [15], dentro de los cuales la emisión alfa dominará el campo de radiación cientos de años después [16]. La ciencia de materiales aplicada a desechos nucleares tiene como principal enfoque el mejoramiento de los procedimientos actuales que los gestionan, desde los métodos de partición de actínidos menores en solución, su trasmutación a isótopos estables mediante reacciones nucleares [17] o su inmovilización en matrices cerámicas resistentes a la radiación [18] así como la prevención de los posibles mecanismos que permiten la liberación de radionucleidos al medio ambiente bajo condiciones de aislamiento permanente. La exposición ocupacional en el laboratorio trae consigo el riesgo severo de desarrollar depósitos en el tejido [19], por ingestión o inhalación de partículas finas suspendidas en el aire. Los daños biológicos en el organismo son potencialmente excesivos ya que las partículas disipan toda su energía emitida en espesores del orden de 45 μm , debido a una baja difusión de los isótopos radiactivos dentro del cuerpo humano [20]. Bajo estas condiciones, el estudio experimental de estas especies es restringido a un número reducido de instalaciones con la capacidad de mantener los niveles permisibles de exposición a la radiación [21]. Entre las principales necesidades de infraestructura se encuentran las cajas de guantes con una barrera a presión negativa, la cual es continuamente evacuada, o bajo una atmósfera inerte [20] y celdas de trabajo (*hot-cells*) con telemanipuladores operados desde el exterior [17, 22], cuyos aislamientos van desde los 15 cm de concreto para materiales emisores de radiación gama, hasta un espesor de 110 cm de concreto o 90 cm de agua, para nucleidos transuránicos emisores de partículas alfa [22]. Los métodos de primeros principios (*ab-initio*) de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [23] logran adentrarse a sistemas portadores de actínidos sin estas robustas medidas de seguridad ante los severos riesgos a la salud por exposición ocupacional. Así mismo están consolidados dentro de las opciones para el estudio físico-químico de materiales a nivel teórico. Ya que su implementación permite determinar las

estructuras de equilibrio en sólidos, energías de enlace, energías de ionización, barreras de potencial en reacciones químicas, respuestas elásticas bajo deformaciones finitas, frecuencias de vibración de núcleos, espectros de fotemisión, energías de formación de superficies y de adsorción, estabilidad de soluciones sólidas; entre otras capacidades. De manera fundamental, la teoría se encuentra basada en un modelo que rodea a las cargas electrónicas por un campo medio efectivo que incluye de forma parcial las interacciones electrostáticas presentes en todo medio material. Los valores propios de energía de todos los estados electrónicos son obtenidos mediante la mecánica cuántica a través de un método numérico variacional, que por construcción, puede proporcionar correctamente el estado de mínima energía. Sin embargo, la precisión y validez de sus resultados con los que se complementan, reproducen o predicen mediciones en el laboratorio depende por completo de un modelo de estructura electrónica apropiado. Por lo que el trabajo principal para caracterizar computacionalmente a un material, consiste en ajustar los parámetros con los que se aproxima a la teoría DFT en el código computacional de manera minuciosa y sistemática, con el objetivo de modelar las propiedades electrónicas de los estados de valencia responsables del enlace químico. En la serie del actinio el llenado de la capa electrónica $5f$ puede dictar un extraordinario comportamiento dual en las propiedades de estructura electrónica a lo largo de la misma serie. Despreciando los efectos de auto-irradiación [24], se observa una disminución parabólica en los volúmenes de Wigner-Seitz, desde el actinio hasta llegar al plutonio en su fase α [25], lo cual corresponde con un comportamiento principalmente itinerante o de enlace de cada electrón $5f$ que se va añadiendo [26], semejante al llenado de la capa $3d$. Lo que promueve estructuras cristalinas con volúmenes más compactos, altos valores en sus constantes elásticas y estructuras cristalinas de una asombrosa complejidad (ver Fig. 1.1). Por otro lado, cuando se llega a un valor de $n_{5f} \geq 6$ se presenta una discontinuidad hacia unos volúmenes cristalinos más altos sin ser posible de apreciar una variación en función de la ocupación $5f$ a partir de este punto, lo cual es asociado a un comportamiento con una correlación electrónica mayor que propicia estados locales [26], un efecto visto en el llenado de la capa $4f$ de la mayoría de las tierras raras, donde predominan estructuras de una mayor simetría cristalina. Esta marcada transición, de un comportamiento itinerante a uno local, ocurre entre las fases monoclinica (16 átomos por celda unitaria, α -Pu) y cúbica centrada en las caras (4 átomos por celda unitaria, δ -Pu) del plutonio, donde se hace evidente un incremento en el volumen de alrededor de 26% [27], del orden similar al colapso en el volumen en la transición γ -Ce \rightarrow α -Ce encontrado bajo altas presiones del

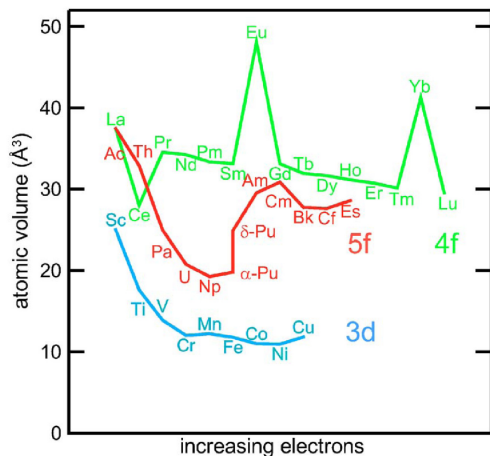


Figura 1.1.1: Figura tomada de [30]-**Fig. 1**. Comparación de los volúmenes por átomo entre lantánidos (verde), actínidos (rojo) y metales de transición (cyan), como función de un incremento de los estados de valencia (hacia la derecha).

cerio [28]. Ambos comportamientos anómalos en cada una de las series, conocidos como estados fuertemente correlacionados (*SCS*) [29], se genera por la interacción de repulsión electrón–electrón entre los mismos estados presentes en capas de valencia semillenas. El modelado de dichos estados locales o correlacionados necesita de una aproximación más allá de un cálculo DFT, ya que, al ser tratados bajo el mismo nivel fundamental de la teoría se corre el riesgo de caer en discrepancias graves respecto a los resultados experimentales, tales como el momento magnético de estado base encontrado en el δ -Pu [30] o el carácter metálico del PuO_2 [31], ambos correspondientes a resultados que modelan de forma incorrecta el estado base. El presente estudio de primeros principios ubica las fases cristalinas de interés alrededor de dicha discontinuidad, bien conocida en la serie del actinio [25], correspondientes a los tres actínidos ligeros en sus fases [32]: α -U con 4 posiciones atómicas en estructura ortorrómbica centrada en las caras (*Cmcm*) [33]; α -Np con 8 posiciones atómicas y estructura ortorrómbica simple (*Pmcm*) [34]; δ -Pu con estructura cúbica centrada en las caras (*Fm-3m*) [35] y el primer actínido pesado [32] en su fase cristalina de alta presión (Am-II), cúbica centrada en las caras (*Fm-3m*) [36]. Proponemos determinar la estabilidad mecánica en dichas estructuras cristalinas en su estado base no–magnético [30], aplicando un método de deformaciones finitas elásticas [37] basados en cálculos de energía total DFT [23], validando el nivel de teoría implementado sobre estados SCS si se cumple con los criterios de estabilidad mecánica en términos del conjunto de constantes elásticas

$\{c_{ij}\}$.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Las estructuras metálicas de la serie del actinio

Previo a la elección de una metodología de cálculo es necesario identificar la ocupación n_{5f} y el nivel de compresión de cada una de las fases cristalinas de interés, las cuales definen la distribución de estados electrónicos alrededor del nivel de Fermi, una característica que juega un rol fundamental en la definición de las propiedades físicas de cualquier sólido [38]. Los diferentes niveles de teoría, disponibles en la amplia gama de metodologías de cálculo, generan un modelo de correlación electrónica dentro del cristal con un grado determinado de localización en los estados $5f$. Para validar el modelo debe existir una estrecha concordancia con el carácter de enlace de dichos estados correlacionados, por lo que es de suma importancia conocer en que régimen del comportamiento dual $5f$ se encuentra el material en cuestión. La única referencia existente en donde comparar sus comportamientos estructurales para deducir la intervención de los electrones de la capa $5f$ en el enlace químico, está presente en las tendencias de los elementos de su serie vecina ($4f$). Los lantánidos poseen similitudes con los actínidos en sus estructuras con configuraciones atómicas-trivalentes (sin participación en el enlace químico) y en sus comportamientos a altas presiones. Una de las principales contribuciones en la literatura que describe estas similitudes fue hecha por Börje Johansson *et al.* [39–43], esquematizando un diagrama de fases generalizado para todo sólido metálico ubicado en la serie del actinio, basado en el diagrama presión-volumen del cerio [39], el primer lantánido con estados $4f$ ocupados (ver Fig. 1.2). A bajas presiones, Ce se presenta en forma de tres alótropos: Una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) de alta temperatura (δ -Ce), antes de su punto de fusión [44], una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) de baja densidad (γ -Ce) [45] y una fase β -Ce doble-hexagonal-compacta (dhcp) a temperatura ambiente [46], todas ellas, representan simetrías cristalinas donde la valencia del cerio no es modificada por el acoplamiento con electrones itinerantes, es decir, representan estructuras donde el enlace químico se genera por electrones $5d$, como en el resto de los lantánidos [39]. Esta transición de fases, por efecto de temperatura es encontrada en el Americio metálico [39], así mismo, la estructura dhcp está presente también, como primera fase cristalina, en los tres actínidos pesados sub-

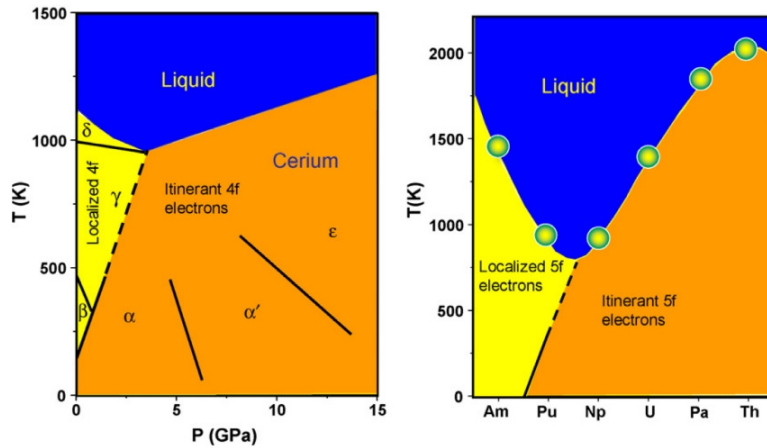


Figura 1.2.1: Figura tomada de [39]-Fig. 1. Diagrama de fases del cerio metálico (izq.) comparado con un diagrama generalizado de los metales de la serie del actinio a presión atmosférica (der.), ambos ejes x muestran un incremento en la presión, para el caso de la derecha, representado por el grado de localización de los electrones $5f$ por elemento químico al ir de actínidos pesados a actínidos ligeros.

secuentes a $Z > 95$, curio, berkelio y californio [47] y en los lantánidos iniciales La, Pr y Nd. Es a partir de esta primera similitud estructural que fue posible establecer una equivalencia en el comportamiento local (correlacionado) de los electrones f desde el Ce y a partir del Am, los cuales preservan su configuración electrónica atómica (trivalente) en su estado metálico. Por lo que el primer actínido pesado (Am) está ubicado en la región equivalente de bajas presiones del cerio en el diagrama generalizado, el cual presenta un comportamiento predominantemente local en su capa $5f$ a presión atmosférica. Existen cuatro excepciones al comportamiento atómico trivalente ($4f^n$) en los sólidos metálicos de las tierras raras [42]: Eu e Yb y las fases cristalinas de alta presión del Ce y Pr. Los dos lantánidos iniciales adquieren un comportamiento que potencia un medio mayormente cohesivo al ser sometidos a una compresión, es decir, sus estados de valencia $4f$ pasan por una transición de local a itinerante [48, 49], mientras que este comportamiento se asocia con efectos de correlación entre los estados multiplete atómicos de los metales de europio e yterbio [43]. Al alcanzar presiones de entre 0.6 GPa y 1.0 GPa, el cerio sufre un transición de fase isoestructural, que colapsa su volumen entre 14% y 20 % (fcc de alta densidad α -Ce) [48], al continuar con el incremento de la presión, la estructura pierde dramáticamente su alta simetría conformando la fase α' -Ce a 5 GPa (monoclínica centrada en las caras, tipo α -U), para finalmente llegar a su estructura ϵ -Ce (tetragonal centrada en el cuerpo, bct) alrededor de 12 GPa [48].

La similitud entre estas estructuras de alta presión encontradas en el cerio y praseodimio (Pr-IV α -U a partir de 20 GPa [49]) con los cristales a presión atmosférica de actínidos ligeros: Ortorrómbica centrada en las caras del α -U, ortorrómbica simple del α -Np y monoclinica simple en α -Pu, sugiere de manera natural un comportamiento común mayormente itinerante de sus estados electrónicos f . Por lo que finalmente pueden ubicarse en la parte relacionada a altas presiones del diagrama de fases generalizado, donde están ubicadas las fases de menor simetría, bajos volúmenes específicos y módulos de bulto del orden de cientos de GPa [50]. Para los casos de los actínidos iniciales, el protactinio sufre una transición desde su estructura tipo Pr-I (bct) hacia una simetría tipo α -U estable hasta 130 GPa (Pa-II) [51], mientras que en torio su estructura α -Th, bcc, se transforma a una estructura bct bajo una presión de 100 GPa [52], recuperando las simetrías cristalinas ubicada a extrema derecha en el diagrama de fases del Ce.

1.2.2 α -U

Una cantidad importante de cálculos de primeros principios implementados en el campo de los actínidos ligeros ha adoptado una metodología estándar DFT para el modelado computacional del α -uranio en su estado base termodinámico [53–64]. Aún cuando existe la controversia al incluir, o no, un método de cálculo más sofisticado [65–68], es posible consultar resultados obtenidos bajo los modelos de interacción más diversos, capaces de demostrar que un esquema estándar DFT representa una metodología apropiada, para esta fase en particular. Sin embargo, debe ser aceptado que el presente nivel de ocupación ofrece un caso de estudio atractivo para implementar niveles de teoría superiores. El modelado de las superficies cristalinas del α -U y sus interacciones con el medio ambiente, posee una alta relevancia para el estudio de las condiciones de almacenamiento permanente a las que se somete el material, sobre esta misma línea de investigación, se encuentran reportados cálculos de energías de adsorción sobre superficies cristalinas de α -U de bajos índices de Miller, con agua [53] o nitrógeno molecular [54] como especies difundidas sobre la superficie del metal, por mencionar algunos de los trabajos. En un medio acuoso, los resultados respaldan observaciones experimentales que establecen la formación de una capa de óxido sobre el metal, es decir, las moléculas sufren una disociación selectiva dependiendo de la configuración del sitio de adsorción [53]. La quimisorción sobre el metal (sitio *on top*) posee condiciones energéticas más favorables, presentando una hibridación mucho más marcada

entre estados $s - p$ de las especies difundidas y $5f$ del uranio, estos últimos de una naturaleza fuertemente metálica representada en la densidad de estados. Zhiyong Ren *et al.* [55], bajo el modelo Quasi-harmónico de Debye, reporta propiedades termodinámicas del α -U en bulto como función de la presión ($P \leq 100$ GPa) y temperatura ($T \leq 900$ K), a un nivel de aproximación DFT que desprecia la interacción espín-órbita. De entre sus resultados, se muestra un volumen normalizado de celda unitaria $\left(\frac{V}{V_0}\right)$ que sigue la disminución parabólica experimental bajo altas presiones con un buen acuerdo hasta 60 GPa (a $T = 0$ K), mientras que la incorporación de los efectos de temperatura reproduce completamente los comportamientos para todo el rango de presiones reportado. La estructura presenta una mayor resistencia elástica ante deformaciones isotrópicas con una entropía, que a una temperatura dada, tiende a disminuir, ambas en función de un incremento en la compresión hidrostática sobre el sólido. A presión cero los valores de entropía (S), temperatura de Debye (θ_D) y coeficiente de expansión térmica (α) siguen las tendencias experimentales con marcadas desviaciones en sus valores numéricos, sin embargo, el calor específico a volumen constante (C_V) muestra un claro acuerdo experimental presentando, a altas temperaturas, el límite asintótico clásico de Dulong-Petit, por lo que los autores concluyen que el comportamiento presentado en el material es el de un metal común. Las propiedades electrónicas calculadas bajo un esquema DFT relativista (a nivel de perturbaciones), con una aproximación local del funcional de intercambio y correlación (LDA) [69] (ver Fig. **1.3**), muestran un buen acuerdo con la señal de doble pico del espectro inverso de emisión foto-electrónico, conocido también como de espectroscopía *Bremsstrahlung* [70] (BIS, *Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy*). Los autores muestran como principal contribución una estructura de bandas determinada mediante una aproximación basada en efectos de muchos cuerpos, en donde es posible observar similitudes con el cálculo fundamental DFT en regiones energéticas que rodean el nivel de Fermi. Entre -1 y +3 eV la principal contribución a la densidad de estados corresponde a orbitales $5f$ [56], las degeneraciones energéticas entre electrones la capa semillena (y por lo tanto asociadas con efectos de alta correlación) corresponden a picos en la densidad de estados, que se encuentran ubicadas en la región de conducción, 0.5 eV por arriba del nivel de Fermi, debido a la baja ocupación $n5f$ del uranio. Como consecuencia, la corrección implementada al funcional fundamental de DFT únicamente se observa sobre los estados desocupados, donde sus picos de densidad se afinan percibiendo un corrimiento colectivo hacia menores energías respecto al cálculo DFT [56], sin embargo, la estructura electrónica por debajo del nivel de Fermi muestra una diferencia casi despreciable entre

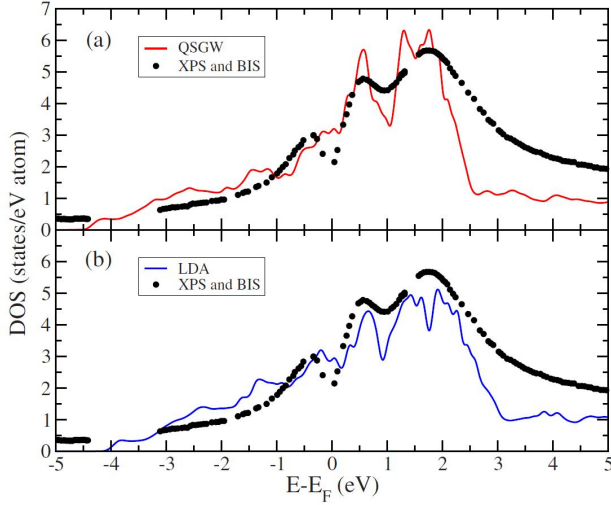


Figura 1.2.2: Figura tomada de [56]-Fig. 3. Comparación entre el espectro de fotoemisión BIS, *Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy* del α -U con la densidad de estados calculada bajo un esquema DFT (panel inferior) y bajo un método basado en funciones de Green (panel superior). Los principales efectos de alta correlación electrónica yacen por arriba del nivel de Fermi, debido a la baja ocupación de orbitales $5f$ en el uranio.

ambos métodos con el espectro BIS, por lo que los estados de valencia en α -uranio, responsables del comportamiento estructural del sólido, son correctamente descritos a nivel DFT. Lo anterior permite que los métodos fundamentales de estructura electrónica basados en DFT permitan la determinación exitosa de las respuestas mecánicas de sólido. En regiones de alta deformación previas a la falla o fractura, Jin-Wen Yang *et al.* [59] predicen las curvas de esfuerzo-deformación unitaria en un cristal perfecto de α -uranio, los autores muestran la respuesta bajo esfuerzos de tensión y de cizalla a lo largo de las tres principales direcciones cristalográficas y planos de deslizamiento, los resultados muestran altas anisotropías tanto en los esfuerzos, parámetros de red y en la coordenada interna (y) en función de las tres direcciones en las que fue aplicada la tensión. Se proporciona una valiosa contribución al comparar las gráficas de densidad de estados y de densidad electrónica en una estructura no-deformada y bajo tensiones críticas, notando como el comportamiento de los electrones $5f$ tiende a ser más local a medida que el material va cediendo ante la deformación. Las propiedades mecánicas de las fases cristalinas conocidas de uranio son reportadas en los trabajos de B. Beeler *et al.* [60], J.H. Li *et al.* [61] y S. Adak [62], por mencionar las publicaciones más recientes. Se estudian las tres fases cristalinas del uranio. α -U, β -U (tetragonal simple) y γ -U (bcc), más dos fases de alta simetría (bct y fcc) para

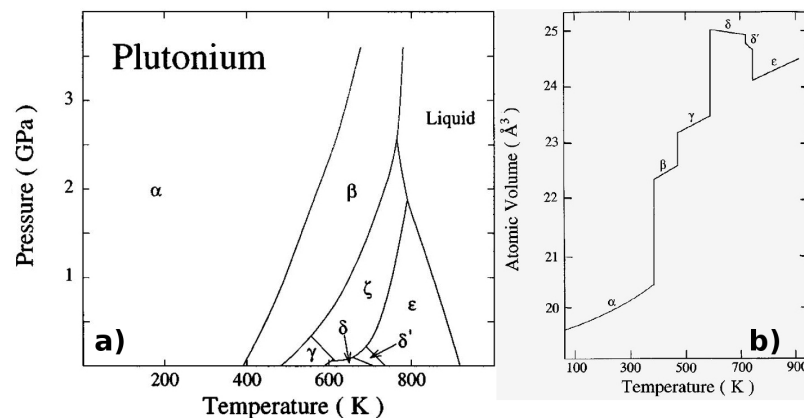


Figura 1.2.3: a) Figura tomada de [71]-Fig. 1. Diagrama de fases experimental del plutonio metálico. b) Figura tomada de [72]-Fig. 1. Volumen experimental de celda unitaria por átomo en función de la temperatura.

el cálculo de sus constantes elásticas de los cristales isotrópicos y de los módulos efectivos de elasticidad para sistemas policristalinos, a partir de relaciones promediadas del conjunto c_{ij} , en dicho estudio las estructuras son completamente relajadas en parámetros de red y en posiciones atómicas. La estructura con un menor volumen de equilibrio es la fase α seguida por un incremento en el volumen de alrededor de 2 % en la fase β , la desviación porcentual se mantiene en las estructuras cúbicas, sobre las cuales se presenta un valor negativo del módulo de corte (inestabilidad $c_{12} > c_{11}$) lo que da lugar a la hipótesis de que la estabilización hacia altas simetrías en el uranio no surge solamente por un mecanismo de localización electrónica en la capa $5f$ [64].

1.2.3 δ -Pu

Los seis alótropos conocidos del plutonio constituyen el diagrama de fases más complejo de toda la tabla periódica [71] (ver Fig. 1.4-a), sin embargo al incrementar la temperatura, dentro de todo el despliegue de transiciones de fase se aprecian dos conjuntos de estructuras cristalinas a presión atmosférica. A bajas temperaturas, las fases cristalinas poseen una altísima complejidad, con dos estructuras monoclinicas de 16 y 34 átomos por celda unitaria (α y β respectivamente) y una ortorrómbica simple con 8 átomos (γ) antes de dar paso a un escalamiento en el volumen de alrededor de 17% [72], a partir del cual, el metal solamente adquiere empaquetamientos compactos, muy simétricos pero de baja densidad (ver Fig. 1.4-b)). La estructura δ -Pu, cúbica centrada en las caras, es encontrada entre

529-724 K [75], y establece el inicio del segundo conjunto de fases de alta temperatura, junto con la tetragonal centrada en el cuerpo δ' -Pu (bct) y la bcc ϵ -Pu, antes de alcanzar su punto de fusión. Debido a su también extraordinario comportamiento dúctil de alta temperatura, es relevante para la industria nuclear, por lo que se ha logrado estabilizar a temperatura ambiente realizando aleaciones con pequeñas cantidades de Ga, Al, Ce o In, entre composiciones de 0.010 y 0.125 x para δ -Pu $_{1-x}$ Ga $_x$ ó entre 0.025 y 0.110 x en δ -Pu $_{1-x}$ Al $_x$ [75]. Dentro de su propio diagrama de fases el δ -Pu corresponde a un cristal absolutamente ajeno, comparado con sus estructuras iniciales, y a presión atmosférica es en general una estructura atípica para un actínido ligero o para cualquier otro metal. El δ -Pu posee una baja conductividad térmica, así como también, un coeficiente de expansión que tiende a contraer al metal cuando es calentado, entre otras cualidades anómalas [76]. Su precisa ubicación entre el cambio de regímenes itinerante-local en la serie del actinio, hacen de la obtención de las propiedades de estado base del δ -Pu un reto para la teoría de bandas convencional, fundamentalmente, cuando se busca alcanzar su estado base no-magnético [30]. Uno de los estudios más extensos sobre elementos tras-uránicos fue llevado a cabo por Per Söderlind *et al.* desarrollando una metodología libre de parámetros que incluye los efectos de acoplamiento espín-órbita más una polarización orbital y de espín, como corrección de alta correlación, correspondiente a un nivel de teoría estándar DFT [71-74]. Bajo este nivel de teoría demuestran que la estructura α -Pu es el estado termodinámico de mínima energía concluyendo que la densidad de electrones y la ocupación f definen esta baja simetría [71]. Para la fase δ -Pu encuentra un arreglo antiferromagnético de espines como estado base, sin embargo, no ha identificado una configuración energéticamente estable con un valor cero de momento magnético de espín [72]. Respecto a la estabilidad mecánica del δ -Pu en bulto, obtienen los módulos de elasticidad mediante un método de deformaciones finitas, que arroja bajos valores del módulo de corte c' , necesario para permitir la transición de fase $\delta \rightarrow \delta'$, es decir, con una magnitud positiva que establece la incipiente condición que provoca la inestabilidad mecánica tetragonal, mientras que bajo el mismo nivel de teoría la estructura no-magnética es mecánicamente inestable ante deformaciones isocóricas tetragonales generando un valor negativo de módulo de corte (c') [73].

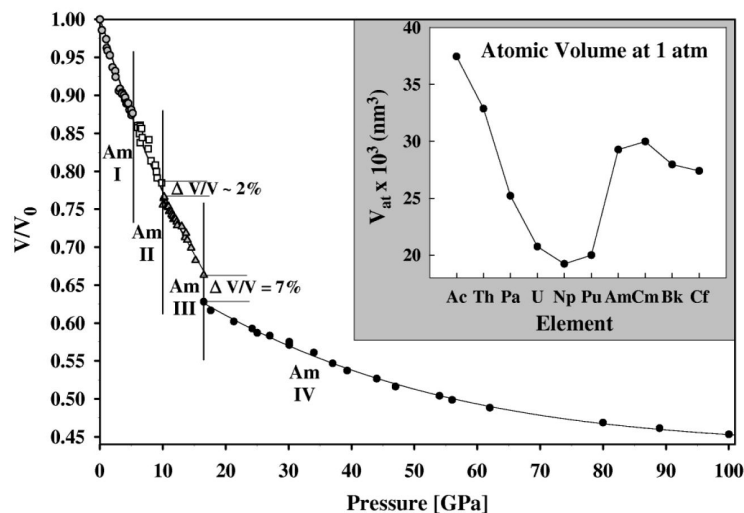


Figura 1.2.4: a) Figura tomada de [77]-Fig. 1. Cambio de volumen normalizado entre fases cristalinas de americio en función de la presión. La gráfica insertada muestra el cambio de los volúmenes de celda unitaria a presión atmosférica lo largo de la serie del actinio.

1.2.4 Am-II

El Am-II se transforma a su estructura cristalina fcc después de una transición de fase a 6.5 GPa viniendo de un cristal dhcp a presión atmosférica. A medida que la compresión procede, el metal puro alcanza menores simetrías en una estructura ortorrómbica centrada en las caras a 10.9 GPa (Am-III), para finalmente llegar a una estructura ortorrómbica simple a 17.6 GPa (Am-IV) [77] (ver Fig. 1.5-b)). La principal característica que conduce a tal secuencia de transformación como función de la presión es la distribución de estados alrededor del nivel de Fermi. Una presencia fuerte de estados degenerados, cerca de dicha energía de referencia, es necesaria en el espectro electrónico de estructuras de alta presión [78, 79] para poder estabilizar las fases de baja simetría por medio de una inestabilidad de Peierls sobre dichos estados [79]. Este proceso de ruptura de simetrías cristalinas, atribuido al proceso que sufre el americio, desplaza los estados inicialmente itinerantes hacia la banda de valencia, localizándolos, como está mostrado de forma explícita entre Am-II y Am-IV bajo la teoría DFT estándar [79]. Bajo este mismo esquema la secuencia de fases es correctamente predicha, sin embargo, no es posible encontrar una densidad de estados electrónicos que permita estabilizar mecánicamente una estructura Am-II del primer actínido pesado.

1.3 Hipótesis

La estabilidad mecánica de estructuras cristalinas metálicas de actínidos, en su estado base termodinámico, se pueden determinar por medio de un método de deformaciones finitas implementado a través de cálculos de primeros principios usando la aproximación de la teoría del funcional de la densidad, ajustando una corrección para alta correlación electrónica más el término de acoplamiento espín-órbita.

1.4 Objetivos

- Aportar al conocimiento de las propiedades mecánicas de actínidos metálicos en el área de ciencia de materiales, a través de cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad.
- Realizar los cálculos en el código computacional WIEN2k [80], a la fase cúbica centrada en las caras presente en δ -Pu [35] y Am-II.
- Profundizar en el significado físico de la implementación de la teoría del funcional de la densidad a nivel estándar (DFT) y sus correcciones para alta correlación, con el hamiltoniano modelo de Hubbard (DFT+U) [81] y con el funcional híbrido (HYB-DFT) [82] en el programa mencionado anteriormente.
- Obtener las diferencias de energía total mediante los tres niveles de teoría propuestos (DFT, DFT+U y HYB-DFT), comparando entre las configuraciones no-magnética y ferromagnética de cada fase cristalina propuesta, para determinar si el sistema es altamente correlacionado.
- Determinar el valor numérico efectivo de los parámetros α o U_{eff} de las correcciones HYB-DFT y DFT+U respectivamente, que modelan el comportamiento correcto de los electrones correlacionados, para obtener el grado necesario de localización característica de los electrones $5f$ en cada fase cristalina.
- Calcular el valor numérico de las constantes elásticas $\{c_{ij}\}$ para hacer válido el modelo de estructura electrónica si se cumplen los criterios de estabilidad [37].

Cabe aclarar que los objetivos propuestos en el protocolo original de esta tesis cubrían otros tópicos relacionados con el tema. Así, se propuso trabajar con el sistema del metal α -Np, con α -U y con la superficie de dióxido de plutonio, adicionalmente. Se debe mencionar que estos sistemas sí fueron estudiados pero solo se obtuvieron resultados preliminares y por ello no se introducen en la presente tesis. Sin embargo, en la presentación del examen pudieran darse algunos detalles. Lo que puede decirse ahora es que, por un lado, el α -U es uno de los materiales más estudiados en la literatura debido a su importancia estratégica e industrial, por lo que, se hizo una revisión sobre el mismo, siendo un ejemplo paradigmático de los actínidos. Sin embargo, se decidió no atacarlo con la metodología **HYB-DFT** debido a su buena caracterización en la literatura solamente con el esquema estándar **DFT**. Como hemos mencionado, nos dedicamos más a estudiar los casos en que la literatura mencionaba que había polémicas de usar esa metodología y sus correcciones. Por otro lado, un caso similar se dio con el α -Np, en cual se caracteriza convenientemente bien con el mismo esquema estándar. Finalmente el caso de la superficie de dióxido de plutonio fue difícil de estudiar, debido a la complejidad de su dimensión $D = 2$, que implicaba realizar primero un estudio de convergencia en cuanto a número de capas, para pasar posteriormente a probar el esquema estándar y las correcciones **HYB-DFT** y **DFT+U**, sin embargo se obtuvieron resultados preliminares que coinciden con el experimento, en el sentido que la actividad catalítica de la superficie es tal, que puede generar una disociación de las moléculas de agua que se acercan a la superficie. Este resultado es importante bioquímicamente y será estudiado en el futuro por este sustentante.

Capítulo 2

Marco teórico

A lo largo del presente capítulo se discutirán las principales aproximaciones que determinan la energía total de todo el conjunto de n -partículas interactuantes que conforman átomos, moléculas y sólidos periódicos. Las teorías toman en cuenta el comportamiento fundamental entre electrones de valencia embebidos en potenciales externos generados por los núcleos atómicos. Sus ecuaciones son resueltas por medio de orbitales de espín, es decir, funciones de onda de un solo electrón con un valor propio energía que permite construir el espectro de niveles energéticos de un átomo o una molécula, así como la estructura de bandas de un sólido. Dado que no se cuenta con una teoría exacta que resuelva un Hamiltoniano de muchos cuerpos con una sola función de onda de n -partículas, se recurren a teorías de campo medio efectivo resueltas por métodos autoconsistentes, con los orbitales mismos como parámetro variacional, que a su vez construyen el potencial de repulsión electrón-electrón permitiendo aproximar a un valor de energía total más cercano al exacto.

2.1 Sistemas de N -electrones

La teoría cuántica no-relativista e independiente del tiempo establece el operador Hamiltoniano para un número finito de M -núcleos y N -electrones como [83]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{tot} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.1)$$

Donde \mathbf{R} y \mathbf{r} constituyen las coordenadas por cada núcleo y por cada electrón (ver **Fig.** 2.1.1), respectivamente, Z es el número atómico del núcleo y las distancias relativas representan la suma algebraica de los vectores: $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, $r_{iA} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|$ y entre

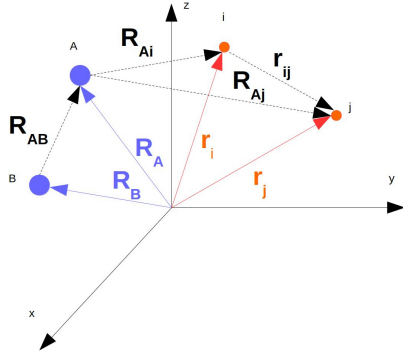


Figura 2.1.1: Representación de un sistema de dos núcleos y dos electrones. Las coordenadas cartesianas \mathbf{r} determinan la posición del electrón i -ésimo, mientras que las coordenadas \mathbf{R} se asocian a la posición del núcleo A. Las coordenadas relativas establecen la diferencia entre la posición entre los núcleos A y B (R_{AB}), entre el electrón i respecto al núcleo A (r_{iA}) y la posición relativa entre electrones (r_{ij}).

los electrones i, j $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ¹. Los dos primeros términos en 2.1 representan los operadores de energía cinética de todos los electrones y de todos los núcleos, respectivamente, el segundo término corresponde a la interacción de Coulomb entre la carga del núcleo y la carga del electrón, mientras el último par de términos del potencial establecen la repulsión electrostática entre electrones y entre núcleos.

2.1.1 La aproximación de Born-Oppenheimer

La expresión 2.1 contiene todas las interacciones instantáneas entre las partículas eléctricamente cargadas que conforman a un medio material, sin embargo, dentro de este mismo Hamiltoniano es posible reconocer términos relacionados únicamente con núcleos o con electrones. La diferencia de masas entre un núcleo y un electrón permite suponer un movimiento casi independiente de cargas negativas relativo a los núcleos fijos en posiciones \mathbf{R} , separando ambos componentes en una ecuación de onda electrónica y una nuclear:

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} \equiv \hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ext} + \hat{\mathbf{V}}_{ee}. \quad (2.2)$$

En la ecuación anterior el operador de energía cinética, el potencial exterior representando la interacción electrón-núcleo así como el relevante potencial de repulsión electrón-electrón conforman el Hamiltoniano electrónico. Nótese que la ecuación 2.2 tiene una dependencia

¹La notación utilizada a lo largo de todo el texto se encuentra en unidades atómicas: $\hbar = 1$, $m_e = 1$

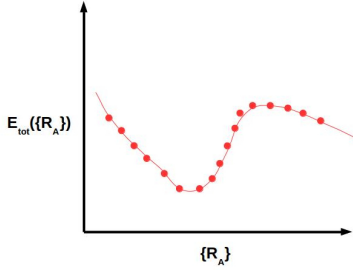


Figura 2.1.2: Superficie de energía total en función del conjunto de vectores posición nucleares.

paramétrica con el valor de la posición nuclear, por lo que su auto-energía es distinta para cada valor instantáneo del conjunto de vectores \mathbf{R}_A , es decir, $E \equiv \varepsilon_{elec}(\{\mathbf{R}_A\})$. La función de onda que resuelve esta ecuación conserva esta dependencia y además se encuentra en función de las coordenadas espaciales ($\{\mathbf{r}_i\}$) y de espín ($\{\sigma_i\}$) que definen completamente cada uno de los N -electrones,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N; \{\mathbf{R}_A\}) = E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\})\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (2.3)$$

reescribiendo 2.1 con el Hamiltoniano electrónico [83]:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{tot} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \\ &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ecuación que sirve para finalmente resolver la vibración, rotación o traslación de los núcleos dentro de un potencial total construido con ε_{elec} solución de la ecuación electrónica y con su repulsión Coulómbica núcleo-núcleo. Mediante esta aproximación es posible realizar una serie de cálculos de energía electrónica para un desplazamiento dado de los núcleos, partiendo de una posición inicial, obteniendo un energía total, definida en 2.4, en forma de una hiper-superficie en función de \mathbf{R}_A sobre la cual será posible encontrar una posición óptima de los núcleos que generen un mínimo en la energía total, es decir, se podrá obtener la distancia óptima de enlace en una molécula o el volumen de equilibrio, o de mínima energía, de un sólido (ver **Fig. 2.1.2**)².

²El resto del capítulo está enfocado en la solución de la ecuación 2.3.

2.1.2 El principio de antisimetría

Debido a que los electrones siguen la distribución de Fermi–Dirac, éstos deben cumplir con el principio de exclusión de Pauli, el cual establece que dos electrones no podrán ocupar el mismo orbital dentro de la función total Ψ . Por definición, un orbital de espín describe por completo a una sola partícula, en este caso un electrón, y está expresado como el producto de un orbital espacial, en términos de coordenadas cartesianas o radiales r_i , multiplicado por una función espinorial que depende a su vez de una coordenada de espín, la cual puede adquirir únicamente dos posibles valores, uno por cada proyección del momento magnético de espín, es decir $\sigma = +\frac{1}{2}$ (\uparrow) o $\sigma = -\frac{1}{2}$ (\downarrow) [83]:

$$\psi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\sigma). \end{cases} \quad (2.5)$$

Para simplificar la notación se empleará aquí un modelo con una función total Ψ de dos electrones. En términos de coordenadas que representan grados de libertad espaciales y de espín \mathbf{x} , la probabilidad de encontrar al electrón i -ésimo en una sección de volumen $d\mathbf{x}_i^3$ y al j -ésimo en una sección de volumen $d\mathbf{x}_j^3$ se puede expresar como:

$$\int d\mathbf{x}_i \int d\mathbf{x}_j |\Psi[\psi_i(\mathbf{x}_i), \psi_j(\mathbf{x}_j)]|^2,$$

sin embargo, al tratarse de partículas físicamente indistinguibles, en principio, la probabilidad anterior podrá escribirse también como [84]:

$$\int d\mathbf{x}_i \int d\mathbf{x}_j |\Psi[\psi_i(\mathbf{x}_j), \psi_j(\mathbf{x}_i)]|^2.$$

En donde se ha realizado el intercambio en los índices de las coordenadas de espín de cada orbital, lo que físicamente puede considerarse como la probabilidad de encontrar, en este caso, al electrón i -ésimo, ubicado ahora, en una sección de volumen $d\mathbf{x}_j^3$ y al j -ésimo en la sección de volumen $d\mathbf{x}_i^3$, igualando ambas expresiones obtenemos:

$$|\Psi[\psi_i(\mathbf{x}_i), \psi_j(\mathbf{x}_j)]|^2 = |\Psi[\psi_i(\mathbf{x}_j), \psi_j(\mathbf{x}_i)]|^2, \quad (2.6)$$

nótese que el resultado del módulo cuadrado de Ψ debe de ser independiente ante el intercambio de los índices que etiquetan a las partículas indistinguibles [84]. Para imponer el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli es necesario establecer la simetría adecuada de la función de onda total, ya que dicha restricción fundamental no está presente

dentro del Hamiltoniano de muchos cuerpos (2.2). Resolviendo para Ψ en la expresión 2.6 se encuentra que:

$$\Psi[\psi_i(\mathbf{x}_j), \psi_j(\mathbf{x}_i)] = \pm \Psi[\psi_i(\mathbf{x}_j), \psi_j(\mathbf{x}_i)],$$

en donde el signo positivo no establece ningún cambio en la función de onda total, mientras que el factor -1 modifica a Ψ bajo el intercambio de i por j , ahora, una función que cambia su signo bajo el intercambio de sus argumentos representa una función antisimétrica. Se entiende que el principio de Pauli se deriva del de antisimetría. Este último es más general y profundo, ya que la función de onda total con la que debe de ser descrito un conjunto de partículas con espín fraccionario presenta una modificación bajo el intercambio (*exchange*) de una par de coordenadas. Una vez conocida la forma básica de Ψ , se construye una teoría fundamentada en una función de onda total que cumpla tanto con la ecuación de Schrödinger 2.3 como con el principio de antisimetría. Para un sistema de partículas libres, es decir, donde el Hamiltoniano únicamente contiene la suma de los operadores de energía cinética, un producto de sus correspondientes orbitales de espín representa una buena solución, ya que los valores propios de energía ε_i solamente dependen de ψ_i . Un sistema de N -partículas representado de esta manera se escribe como³:

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \psi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \psi_N(\mathbf{x}_N).$$

Cuyo módulo cuadrado representa la probabilidad simultánea para encontrar al electrón 1 en un elemento de volumen $d\mathbf{x}_1$ centrado en \mathbf{x}_1 y al electrón 2 en $d\mathbf{x}_2$, etc. bajo esta representación se escribe como [83]:

$$|\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_i \cdots d\mathbf{x}_N = |\psi_1(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdots |\psi_i(\mathbf{x}_i)|^2 d\mathbf{x}_i \cdots |\psi_N(\mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_N, \quad (2.7)$$

sin embargo, es evidente que este producto de funciones de onda de una sola partícula, conocido como producto de Hartree, no cumple con el principio de antisimetría y por lo tanto la probabilidad asociada con Ψ^{HP} no se encuentra correlacionada, es decir, corresponde a un mismo valor independientemente de las interacciones de repulsión electrón-electrón presentes. Es posible construir una función de onda total antisimétrica con una combinación lineal apropiada de productos de Hartree. Si retomamos el modelo instructivo de dos electrones podemos colocar un par de términos Ψ_{ij}^{HP} que contengan todas las permutaciones posibles entre coordenadas de espín tal que:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_2(\mathbf{x}_1)\psi_1(\mathbf{x}_2)), \quad (2.8)$$

³Donde el superíndice *HP* denota a una función de onda total escrita como un producto de Hartree

donde el factor $1/\sqrt{2}$ es una constante de normalización y cada uno de los productos de Hartree tiene en primer lugar al electrón 1 en ψ_1 y al electrón 2 en ψ_2 , mientras que para el segundo término se presenta un intercambio de electrones entre orbitales de espín. Si la presente propuesta para Ψ se multiplica por un operador de *exchange* que intercambie 1 por 2 ($\hat{\mathbf{P}}_{12}$) tendremos:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{P}}_{12}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1) - \psi_2(\mathbf{x}_2)\psi_1(\mathbf{x}_1)) \\ &= -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1),\end{aligned}\tag{2.9}$$

donde el signo negativo en 2.8 asegura el carácter antisimétrico de Ψ , y resulta evidente que tal función de onda es igual a cero en caso de que los índices en ψ_i sean iguales, recuperando así, el enunciado usual del principio de exclusión de Pauli, es decir, no más de un electrón pueden ocupar el mismo orbital de espín [83]. Esta expansión antisimétrica de productos Hartree se generaliza para el caso de un conjunto de N -electrones en forma de un determinante llamado de Slater, escrito como:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},\tag{2.10}$$

donde el factor $N!$ incluye todas las permutaciones posibles entre las etiquetas $\{1, 2, \dots, N\}$ [85], las columnas enumeran cada orbital de espín, mientras que las filas representan a un electrón centrado en la coordenada \mathbf{x}_i , un intercambio entre dos electrones correspondería entonces a cambiar un par de filas dentro del determinante, lo cual modifica el signo de la función total Ψ , cumpliendo con el principio de antisimetría. Por lo tanto esta combinación lineal incorpora efectos de intercambio al movimiento electrónico, el cual ya no es el de una partícula libre, es decir, posee un comportamiento correlacionado entre orbitales con electrones que presenten las mismas coordenadas \mathbf{x}_i . Estos efectos de repulsión generan una región espacial, alrededor de un orbital con un electrón de cierta proyección de espín, dentro de la cual la probabilidad de que otro electrón con el mismo momento magnético de espín se encuentre presente es cero, esta región se le denomina agujero de Fermi (*Fermi hole*) y se dice entonces que los electrones con proyecciones paralelas de espines poseen una correlación de intercambio (*exchange correlation*) [83].

2.1.3 El método variacional

El valor esperado del Hamiltoniano 2.2 usando notación de Dirac se escribe como:

$$E[\Psi] = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.11)$$

La cual al mostrar una dependencia con la forma de la función de onda total, recibe el nombre de funcional de Ψ . Al tener asignado un valor distinto para cada posible Ψ debe existir entonces una forma de la función de onda que minimice la energía total, tal valor extremo del funcional representa el estado base o de mínima energía del sistema. Para obtenerlo se recurre a un método variacional que tiene como fin encontrar una forma de Ψ que genere el valor mínimo o estacionario de $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$. En este caso el parámetro variacional es la función de onda Ψ , si se realiza una variación de primer orden se genera una nueva función de onda [84]:

$$\xi = \Psi + \delta\Psi, \quad (2.12)$$

por lo tanto, el valor esperado de $\langle \hat{\mathcal{H}} - E \rangle$ respecto a ξ se escribe como:

$$\langle \hat{\mathcal{H}} - E \rangle = \frac{\langle \delta\Psi | \hat{\mathcal{H}} - E | \delta\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle}, \quad (2.13)$$

Donde $\hat{\mathcal{H}}$ y E corresponden al Hamiltoniano electrónico y a la energía total exacta, encontrada con los orbitales totales que resuelven a $\hat{\mathcal{H}}$, reordenando 2.13:

$$E = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - \frac{\langle \delta\Psi | \hat{\mathcal{H}} - E | \delta\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle}. \quad (2.14)$$

Por lo que se queda expresado que la aproximación a la energía exacta está en términos del funcional de Ψ y de una variación a segundo orden en $\delta\Psi$, siendo que la variación de $E[\xi]$ a primer orden es cero [84]:

$$\delta E[\xi] = \delta \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = 0. \quad (2.15)$$

Esta condición es conocida como principio variacional y define como estado estacionario a todo valor del funcional $E[\xi]$ que genere la condición 2.14 [84]. La minimización de un funcional 2.11 está sujeta a una restricción de ortogonalidad entre las funciones de onda $\{\Psi\}$, por lo que se implementa el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange [83], en donde la restricción se le agrega de forma explícita a $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$ definiendo un nuevo funcional $L[\xi]$ [84]:

$$L[\xi] = \langle \xi | \hat{\mathcal{H}} | \xi \rangle - \lambda (\langle \xi | \xi \rangle - 1), \quad (2.16)$$

Al realizar la variación de este nuevo funcional L , el operador δ se distribuye de la misma forma que el operador diferencial obteniendo:

$$\delta L[\xi] = \left[\langle \delta \xi | \hat{\mathcal{H}} | \xi \rangle - \lambda \langle \delta \xi | \xi \rangle \right] + \left[\langle \xi | \hat{\mathcal{H}} | \delta \xi \rangle - \lambda \langle \xi | \delta \xi \rangle \right] - \delta \lambda (\langle \xi | \xi \rangle - 1). \quad (2.17)$$

El funcional se encontrará en un punto estacionario solamente si los términos dentro de los corchetes cuadrados son iguales a cero, dado que el segundo grupo de términos corresponde al complejo conjugado del primero, podemos escribir:

$$\langle \delta \xi | \hat{\mathcal{H}} | \xi \rangle - \lambda \langle \delta \xi | \xi \rangle = 0, \quad (2.18)$$

con lo cual se recupera una ecuación de Schrödinger, resuelta con una función de onda optimizada y donde λ corresponde su valor propio de energía.

$$\hat{\mathcal{H}}\xi = \lambda\xi. \quad (2.19)$$

Cabe mencionar que la aproximación a la energía exacta E , por medio de la minimización del funcional de Ψ , corresponde a una cota encontrada siempre por arriba de E , dado que no se conoce la forma exacta de los orbitales Ψ que por definición siempre generan el estado de mínima energía.

2.2 La aproximación de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree–Fock (**HF**) varía los orbitales de espín presentes en el determinante de Slater para minimizar el valor esperado del Hamiltoniano electrónico $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$. El operador $\hat{\mathcal{H}}$ puede reescribirse al agrupar el término de energía cinética, así como el potencial externo núcleo–electrón en un Hamiltoniano de partícula independiente o no–interactuante $\hat{\mathbf{h}}$:

$$\sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{h}}_i = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{Ai}} \right] \quad (2.20)$$

lo que permite escribir al operador $\hat{\mathcal{H}}$ como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.21)$$

Su valor esperado respecto a un determinante de Slater inicial escrito en notación simplificada [83] $|\Psi_0\rangle = |\psi_1\psi_2\dots\psi_i\psi_j\dots\psi_N\rangle$, se plantea como:

$$E[\Psi_0] = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle = \langle \psi_1\psi_2\dots\psi_i\psi_j\dots\psi_N | \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} | \psi_1\psi_2\dots\psi_i\psi_j\dots\psi_N \rangle. \quad (2.22)$$

Para el desarrollo de la expresión anterior es necesario distribuir todos los N -orbitales de espín sobre cada uno de los operadores de $\hat{\mathcal{H}}$, después de un extenso trabajo algebraico, $E[\Psi_0]$ se reescribe como:

$$\begin{aligned}
E[\Psi_0] &= 2 \sum_i^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{\mathbf{h}}_i | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \\
&+ 2 \sum_i^N \sum_j^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \\
&- \sum_i^N \sum_j^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_j(\mathbf{x}_1) \psi_i(\mathbf{x}_2) \rangle,
\end{aligned} \tag{2.23}$$

donde los dos últimos términos del potencial electrón–electrón representan, en primer lugar, la repulsión electrostática clásica entre un electrón ubicado en el orbital de espín $\psi_j(\mathbf{x}_2)$ y una distribución promedio de carga generada por $\psi_i^*(\mathbf{x}_1)\psi_i(\mathbf{x}_1)$, conocido como operador directo de Coulomb, mientras que en el segundo término, corresponde a una interacción entre las mismas densidades de carga anteriores, excepto que, las coordenadas de espín del ket se encuentran intercambiadas respecto al término de interacción clásico, de manera similar, al efecto generado por un operador $\hat{\mathbf{P}}_{ij}$ de intercambio sobre el determinante de Slater. Lo anterior indica la presencia de este operador no–local, conocido como operador de *exchange*, que aparece en el Hamiltoniano únicamente cuando la función de onda toma en cuenta la correlación de intercambio (*exchange correlation*), es decir, cuando la función de onda total es antisimétrica, ya que no se manifiesta si son utilizadas expansiones simétricas de productos de Hartree en el desarrollo del funcional [83]. Estos operadores de Coulomb directo y de *exchange* complementan el comportamiento de partícula independiente con interacciones entre un electrón con una proyección de espín dada y un potencial promedio generado por el resto de las cargas, que para el caso del operador directo serán interacciones de repulsión entre espines diferentes más un componente de correlación entre espines paralelos, sin un precedente clásico, para el caso del operador de *exchange*. Si se sustituye la integral entre orbitales j , ambos operadores pueden ser definidos como:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{J}}_j(\mathbf{x}_2) &= \langle \psi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \\
\hat{\mathbf{K}}_j(\mathbf{x}_2) &= \langle \psi_j(\mathbf{x}_2) | \frac{\hat{\mathbf{P}}_{ij}}{r_{ij}} | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle,
\end{aligned} \tag{2.24}$$

sustituyendo los valores de J y K en el funcional $E[\Psi_0]$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
 E[\Psi_0] &= 2 \sum_i^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{\mathbf{h}}_i | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \\
 &+ \sum_i^N \sum_j^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j) | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

La variación de primer orden se realiza respecto al orbital $\psi_i(\mathbf{x}_1)$, agregando las restricciones de ortogonalidad entre orbitales de espín, se define el funcional $F[E]$ como:

$$\begin{aligned}
 F[E] &= 2 \sum_i^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{\mathbf{h}}_i | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \\
 &+ \sum_i^N \sum_j^N \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j) | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \\
 &- 2 \sum_i^N \sum_j^N \lambda_{ij} [\langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle - \delta_{ij}].
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

$F[E]$ se varía distribuyendo el operador δ sobre todos los orbitales del mismo modo que en 2.17 [84]:

$$\begin{aligned}
 \delta F[E] &= 2 \sum_i^N \langle \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{\mathbf{h}}_i | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle + \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{\mathbf{h}}_i | \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \\
 &+ \sum_i^N \sum_j^N \langle \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) | (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j) | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle + \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j) | \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \\
 &+ \sum_i^N \sum_j^N \langle \delta \psi_j(\mathbf{x}_2) | (\hat{\mathbf{J}}_i - \hat{\mathbf{K}}_i) | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle + \langle \psi_j(\mathbf{x}_2) | (\hat{\mathbf{J}}_i - \hat{\mathbf{K}}_i) | \delta \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \\
 &- 2 \sum_i^N \sum_j^N (\lambda_{ij} \langle \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle + \lambda_{ij} \langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \delta \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle) \\
 &- 2 \sum_i^N \sum_j^N \delta \lambda_{ij} [\langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle - \delta_{ij}],
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

dado que $\hat{\mathbf{J}}_i = \hat{\mathbf{J}}_j$ y $\hat{\mathbf{K}}_i = \hat{\mathbf{K}}_j$, se plantea el punto estacionario del funcional $F[E]$ como [84]:

$$\begin{aligned} \delta F[E] = & 2 \sum_i^N \left[\langle \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_j^N (\hat{\mathbf{J}}_j(\mathbf{x}_2) - \hat{\mathbf{K}}_j(\mathbf{x}_2)) | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle - \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle \right] \\ & + 2 \sum_i^N \left[\langle \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) | \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_j^N (\hat{\mathbf{J}}_j(\mathbf{x}_2) - \hat{\mathbf{K}}_j(\mathbf{x}_2)) | \psi_i(\mathbf{x}_1) \rangle^* - \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta \psi_i(\mathbf{x}_1) | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle^* \right] \\ & - 2 \sum_i^N \sum_j^N \delta \lambda_{ij} [\langle \psi_i(\mathbf{x}_1) | \psi_j(\mathbf{x}_2) \rangle - \delta_{ij}] = 0, \end{aligned} \quad (2.28)$$

Para el cumplimiento de esta condición, los términos entre corchetes cuadrados deben de ser cero, resolviendo $|\psi_i(\mathbf{x}_1)\rangle$ del primer conjunto de términos:

$$\left[\hat{\mathbf{h}}_i + \sum_j^N (\hat{\mathbf{J}}_j(\mathbf{x}_2) - \hat{\mathbf{K}}_j(\mathbf{x}_2)) \right] \psi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_i^N \lambda_{ij} \psi_i(\mathbf{x}_1), \quad (2.29)$$

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_j^N (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j). \quad (2.30)$$

Que corresponde al conjunto de ecuaciones de \mathbf{HF} y al operador de Fock, que recuperan de manera parcial la forma de una ecuación de valores propios, con la marcada diferencia, de que se encuentra presente un potencial de interacción en función de los orbitales solución de la misma ecuación, esta dependencia en el operador de Fock $\hat{\mathbf{F}}$ requiere de un método autoconsistente para resolver dicho conjunto de ecuaciones. El método de campo autoconsistente (SCF, *self consistent field*), parte de un conjunto inicial de orbitales que construyen el potencial, para permitir resolver las ecuaciones en un primer ciclo autoconsistente. Las salidas corresponden a valores propios de energía con nuevos orbitales que regresan al ciclo autoconsistente, hasta que la variación entre dos energías resultado de ciclos adyacentes cumplan con un criterio de convergencia, a partir del cual, se acepta que se ha encontrado el conjunto de orbitales de espín solución:

$$\hat{\mathbf{F}}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.31)$$

2.3 La teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (**DFT**, *density functional theory*) realiza la descripción de un sistema de electrones en medios materiales moleculares o sólidos basada en la densidad electrónica centrada en un punto \mathbf{r} [85], conocida también como densidad local por su dependencia con \mathbf{r} . La construcción del formalismo conserva rigurosamente los conceptos de intercambio y correlación que se sabe debe de tener un sistema electrónicamente interactuante. Como se expone en la sección anterior, una teoría basada por completo en la función de onda de muchos cuerpos conserva todo el carácter antisimétrico de una función de onda de un conjunto de electrones, sin embargo, trae consigo una cantidad de información tal (ver ec. 2.10), que en principio, dificulta una conceptualización lo suficientemente clara de sí misma, e impide que se de un manejo algebraico y un almacenamiento en la memoria más accesibles [85]. Por otro lado, un formalismo basado en la densidad electrónica en cada lugar $n_\sigma(\mathbf{r})$ circunscribe estos inconvenientes al tratarse de una sola magnitud escalar, y mejor aún, la construcción de sus operadores dentro del Hamiltoniano, así como el procedimiento con el que sus ecuaciones orbitales se generan y resuelven son similares a la aproximación **HF**. Partiendo de una función de onda total, la densidad electrónica de espín, expresada mediante el símbolo $n_\sigma(\mathbf{r})$, representa el número promedio de electrones con espín σ encontrados en un elemento de volumen centrado en \mathbf{r} , separando las coordenadas espaciales y de espín [85]:

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N N! |\Psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)|^2, \quad (2.32)$$

donde el argumento de la integral 2.32 establece una distribución de probabilidad integrada respecto a todas las coordenadas de espín de los $N-1$ electrones restantes, lo que conserva su dependencia con $(\mathbf{r}\sigma)$. Finalmente, si se desea recuperar el número total de electrones basta con integrar 2.32 respecto a la coordenada de espín $x = \mathbf{r}, \sigma$ restante obteniendo:

$$\sum_\sigma \int d^3r n_\sigma(\mathbf{r}) = N. \quad (2.33)$$

2.3.1 Un funcional universal $E[n(\mathbf{r})]$

Antes de conocer la forma de un funcional de la densidad es necesario realizar algunas definiciones. El valor esperado del potencial electrostático entre núcleos y electrones

respecto a la función de onda total Ψ se escribe como [85]:

$$\langle \Psi | \hat{\mathbf{V}}_{ext} | \Psi \rangle = \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

en donde a la densidad se le ha quitado el subíndice sigma por lo que corresponde a la suma de las posibles proyecciones de espín de tal forma que: $n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. En la expresión 2.34 podemos reconocer en primer lugar que no existe una dependencia con σ , ya que al no tomar en cuenta una correlación con el espín del núcleo, la interacción entonces es puramente de Coulomb⁴, aunado a esto, en el potencial exterior existe una dependencia con el número atómico Z del núcleo respecto al cual la densidad es completamente independiente. Un funcional universal de la densidad necesita definirse por un conjunto de términos que presentan solamente una dependencia con la función de densidad de espín, es decir, que sean los mismos para cualquier sistema de electrones [86]. Dentro del Hamiltoniano electrónico 2.2 es posible notar que los operadores de energía cinética y de repulsión electrón–electrón dependen únicamente de la forma de la función total, o de su proyección por cada canal de espín, por lo tanto, sus valores esperados respecto a Ψ resultarán entonces en un funcional universal de $n_{\sigma}(\mathbf{r})$ independiente del potencial exterior escrito como [85]:

$$\langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.35)$$

sustituyendo en el valor esperado de Hamiltoniano electrónico $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

Minimizando solamente el funcional universal con el método variacional 2.17, se encuentran su punto estacionario evaluado con una función de onda total antisimétrica muy general Ψ_{min} , que a su vez, permite escribir la densidad $n(\mathbf{r})$ mediante la definición 2.32. El funcional universal en su punto estacionario se denota como:

$$F[n] = \langle \Psi_{min} | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi_{min} \rangle. \quad (2.37)$$

Una vez obtenida la densidad $n(\mathbf{r})$ y por lo tanto una primera forma del tercer término, relacionado con el potencial exterior 2.34, se puede establecer un funcional de la energía total para los N –electrones agregando la restricción de la conservación del número N de electrones mediante un multiplicador indeterminado de Lagrange μ :

$$E[n] = F[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) - \mu \left\{ \int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right\}. \quad (2.38)$$

⁴Es posible que el potencial exterior presenta una dependencia con σ cuando existen campos magnéticos exteriores que pueden acoplarse con el espín electrónico [86].

Esta derivación del funcional $E[n]$ está basada en el método restringido propuesto por Levy [87], sin embargo en el artículo de Hohenberg y Kohn [23] se establecen un par de teoremas que le dan sustento a la aproximación, y que no se pueden dejar a un lado cuando se expone la teoría. De manera general, la forma del potencial, es decir la forma del Hamiltoniano, en una ecuación de Schrödinger determina la función de onda, es decir, cada Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_i$ tiene asociado una solución Ψ_i . En el primer teorema de Hohenberg y Kohn [23] se establece que únicamente la densidad de estado base $n(\mathbf{r})$ define la forma del potencial externo V_{ext} excepto por una constante, por lo tanto, la función de onda total que construye a la densidad de estado base, Ψ_{min} , está asociada únicamente con un Hamiltoniano definido por V_{ext} . Variando 2.38 respecto a la densidad $n(\mathbf{r})$ y sustituyendo la definición de la derivada de un funcional [86]: ⁵

$$\delta E[n] = \int d^3r \frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) + \int d^3r \delta n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) - \mu \int d^3r \delta n(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

reescribiendo la ecuación 2.39 y proponiendo la condición de punto estacionario:

$$\delta E[n] = \int d^3r \left(\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu \right) \delta n(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.40)$$

La ecuación anterior cumplirá con el principio variacional, si y sólo si, la ecuación variacional dentro del paréntesis es igual a cero, es decir cuando se pueda escribir:

$$\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.41)$$

donde la constante μ se ajusta hasta cumplir con la condición N y ya que se conozca la forma del funcional universal en su punto estacionario $F[n]$, el potencial externo $v(r)$ queda definido por la densidad de estado base $n(\mathbf{r})$ excepto por una constante μ .

2.3.2 El sistema auxiliar de Kohn-Sham

Como fue descrito en la sección anterior, la densidad total que minimiza el funcional $E[n]$ representa la clave para determinar el estado de mínima energía de un sistema de muchos electrones bajo un potencial estático exterior \mathbf{V}_{ext} (segundo teorema de Hohenberg y Kohn [23]). En esta sección se formularán las ecuaciones de Kohn-Sham [88] que

5

$$\delta F[f(x)] = F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] = \int_{x_{min}}^{x_{max}} dx \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x).$$

se encuentran bajo el formalismo del funcional $E[n]$ propuesto por Hohenberg y Kohn [23]. $F[n]$ incluye los efectos de correlación de intercambio presentes en un sistema de electrones interactuantes ($\hat{\mathbf{V}}_{ee}$), similar al criterio de separación de los términos fuera del Hamiltoniano independiente en el operador de Fock 2.21. En la propuesta de Kohn-Sham, se plantea un sistema independiente de partículas bajo un potencial efectivo exterior local [86], como un modelo de un sistema real, y por lo tanto, con una densidad electrónica de punto estacionario **IGUAL** a la densidad electrónica de estado base del sistema interactuante-real definido por Ψ_n^{min} , a partir de las cuales, por el primer teorema de Hohenberg y Kohn, se podrá determinar el potencial exterior V_{ext} real. La asociación entre el modelo auxiliar y el real por medio de una misma densidad, implica una minimización de un par de funcionales con potenciales que deben de ser equivalentes, si se reduce la descripción del funcional $F[n]$ a un sistema de partículas independientes, también conocida como límite de un solo electrón [85], tendremos que el potencial de interacción se desvanece, es decir, se tiene únicamente [85]:

$$T_s[n] = \langle \Phi_n^{min} | \hat{\mathbf{T}}_s | \Phi_n^{min} \rangle. \quad (2.42)$$

La minimización del funcional universal $T_s[n]$ de la densidad modelo se logra ahora con una función de onda total de partículas independientes Φ_n^{min} con un movimiento electrónico *no*-correlacionado [83], llamados orbitales de Kohn-Sham. Una vez encontrado, puede sustituirse en un funcional de la energía similar a 2.38 con un potencial exterior efectivo, el cual, recibe el mismo tratamiento variacional y por lo tanto es únicamente determinado, excepto por el potencial químico μ , con la densidad de estado base. En el límite de una sola partícula [85], la función de onda está representada estrictamente, debido al principio de antisimetría, por un determinante que guarda una diferencia entre las funciones espino-riales de los N-orbitales ϕ , si se regresa al sistema de dos electrones, puede representarse el conjunto de orbitales de espín como [83]:

$$\Phi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi_1(\mathbf{r})\alpha(\sigma), \\ \phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2). \end{cases} \quad (2.43)$$

A partir de esta definición podemos construir la densidad electrónica en un elemento de volumen centrado en \mathbf{r} con la fórmula general 2.32:

$$\begin{aligned}
n_\sigma(\mathbf{r}) &= 2 \int d\sigma_2 \int d^3r_2 |\Phi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}_2\sigma_2)|^2, \\
&= 2 \int d\sigma_2 \int d^3r_2 |(\phi_1(\mathbf{r})\alpha(\sigma)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) - \phi_2(\mathbf{r})\beta(\sigma)\phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2))|^2, \\
&= 2\phi_1^*(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})\alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma) - 2\phi_2^*(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})\beta^*(\sigma)\alpha(\sigma) \\
&\quad - 2\phi_1^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r})\alpha^*(\sigma)\beta(\sigma) + 2\phi_2^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r})\beta^*(\sigma)\beta(\sigma).
\end{aligned} \tag{2.44}$$

De la expresión anterior, se nota que si queremos quedarnos con un sistema de electrones sin interacciones implícitas de intercambio, o completamente independientes, debemos de eliminar por ahora los términos negativos que se deben a eventos de intercambio de coordenadas para pares de electrones con el mismo espín. Estas interacciones serán tomadas en cuenta por la teoría DFT en su propuesta posterior de potencial externo efectivo E_{xc} . Los términos negativos se anulan al tener el producto interno entre funciones de espín diferentes, es decir, un producto punto entre proyecciones de espín antiparalelas, por lo tanto, únicamente permanecen los términos con los módulos cuadrados de las funciones radiales:

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = 2|\phi_1^\sigma(\mathbf{r})|^2 + 2|\phi_2^\sigma(\mathbf{r})|^2, \tag{2.45}$$

generalizando entonces para un sistema de N -electrones:

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_\sigma \sum_i |\phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2. \tag{2.46}$$

Esta forma de densidad total electrónica no-interactuante se desarrolla a partir de funciones de un solo electrón, a diferencia de la definición general proporcionada en 2.32 que consiste en una expansión de módulos cuadrados de una función de onda total de N -electrones. Planteada la forma de la densidad es necesario pensar en un potencial exterior efectivo, sustrayendo los funcionales universales de la densidad de HK y de KS:

$$F[n] - T_s[n] \equiv U[n] + E_{xc}[n], \tag{2.47}$$

donde el término $U[n]$ representa la interacción clásica de Coulomb (segundo término en ec.2.23), conocida también como interacción de Hartree escrita en términos de densidades:

6

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_i \int d^3\mathbf{r}_j \frac{n(\mathbf{r}_i)n(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \tag{2.48}$$

⁶Recibe este nombre ya que es la interacción que resulta de un funcional de Ψ representado como productos de Hartree [83].

y el término E_{xc} representa el funcional de la densidad donde se incluyen las interacciones debidas a la correlación de intercambio, llamado *exchange correlation functional*, si se desarrolla la definición 2.47 obtenemos:

$$E_{xc}[n] \equiv (\langle \hat{\mathbf{T}} \rangle - T_s[n]) + (\langle \hat{\mathbf{V}}_{ee} \rangle - U[n]), \quad (2.49)$$

donde se muestra de manera explícita que dentro del nuevo funcional de intercambio y correlación quedan contenidas las diferencias en energía cinética del sistema real y del sistema auxiliar, mientras que al valor esperado del potencial de interacción electrón-electrón se le ha restado la interacción directa de Coulomb, por lo que dentro de $E_{xc}[n]$ quedan únicamente las posibles interacciones entre estados electrónicos correlacionados dinámicamente o por intercambio. Resolviendo 2.47 para $F[n]$ y sustituyendo en 2.38:

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) - \mu \left\{ \int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right\}. \quad (2.50)$$

Variando respecto a la densidad 2.46:

$$\begin{aligned} \delta E_{KS}[n] = & \int d^3r \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) + \int d^3r \frac{\delta U[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) \\ & + \int d^3r \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) + \int d^3r \delta n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \\ & - \mu \int d^3r \delta n(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.51)$$

reescribiendo la ecuación 2.46 y proponiendo la condición de estado estacionario:

$$\delta E[n] = \int d^3r \left(\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu \right) \delta n(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.52)$$

para el término entre paréntesis:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu = 0, \quad (2.53)$$

multiplicando ambos lados de 2.53 por $\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$:⁷

$$\int d\phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\delta T_s[n]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \int d\phi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta U[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu \right) \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.54)$$

⁷Donde el producto interno de orbitales de KS se escribe como [86]:

$$\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \int d\phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})}$$

donde la derivada del funcional de energía cinética respecto a $\langle \phi_i(\mathbf{r}) |$ se puede escribir como [86]:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.55)$$

Finalmente sustituyendo 2.55 en 2.54 y factorizando $\langle \phi_i(\mathbf{r}) |$:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \left[\frac{\delta U[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) - \mu \right] \phi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.56)$$

de donde se define el potencial efectivo de Kohn-Sham V_{KS} como la suma del funcional de intercambio–correlación y Hartree variados respecto a la densidad, definida como 2.46, más el potencial externo, mientras que la constante μ representa el valor propio de energía ε_i .

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.57)$$

A este conjunto de N –ecuaciones se les conoce como ecuaciones de Kohn–Sham, y a diferencia de la teoría de **HF**, el potencial efectivo V_{KS} está en función de la densidad electrónica, y por lo tanto en términos de orbitales de Kohn-Sham, por lo que es necesario también como en **HF** implementar un método **SCF** para resolverlas.

2.3.3 El funcional de intercambio y correlación

En la práctica, los cálculos de primeros principios basados en la teoría **DFT** ascienden en su grado de precisión desde el primer peldaño en la aproximación local del funcional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ [85], en términos de la densidad localmente uniforme de un gas de electrones independientes ($E_{xc}(n_\downarrow, n_\uparrow)$), para posteriormente subir, hacia funcionales que agregan términos con gradientes de la densidad, es decir, con un funcional escrito como $E_{xc}(n_\downarrow, n_\uparrow, \nabla n_\downarrow, \nabla n_\uparrow)$ en el segundo peldaño [69]. A medida que dejamos atrás los primeros niveles de la llamada escalera de Jacob [85], las modificaciones de las dependencias respecto a la densidad en los funcionales E_{xc} , y en la forma de todo el potencial de Kohn-Sham en general, llevan a descripciones teóricas de las estructuras electrónicas más cercanas a la exactitud fisicoquímica. En la presente subsección se discutirá la forma fundamental del funcional. El conjunto de derivadas de los funcionales de Hartree e intercambio y correlación respecto a la densidad $n(\mathbf{r})$ definen un par de potenciales electrónicos generados por una distribución continua de carga en un punto \mathbf{r} . La forma del funcional $U[n]$ (ecuación 2.48) muestra el producto de dos densidades electrónicas localizadas alrededor de \mathbf{r} y \mathbf{r}' , respectivamente, por lo que es claro distinguir la forma de su potencial. Sin embargo, el funcional de intercambio y

correlación necesita de una definición que muestra una distribución de carga que permita generar un potencial V_{xc} . De manera similar al potencial de interacción del operador de Fock, una forma general del funcional de intercambio y correlación se puede escribir como la suma de una contribución de intercambio y una de correlación [85]:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]. \quad (2.58)$$

Si se implementaran funciones de onda antisimétricas de tipo Slater Φ_{min} para minimizar la energía del funcional universal, el valor esperado de $\langle \hat{\mathbf{V}}_{ee} \rangle$ corresponde al funcional de Hartree más un funcional de intercambio, tal y como está expresado en el formalismo **HF** 2.23, por lo tanto la energía de intercambio se escribiría como:

$$E_x[n] = \langle \Phi_n^{min} | \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Phi_n^{min} \rangle - U[n], \quad (2.59)$$

y para el sistema auxiliar de Kohn-Sham ($\hat{\mathbf{V}}_{ee} = 0$) [85]:

$$E_x[n] = -U[n]. \quad (2.60)$$

La energía de correlación, por otro lado, se encuentra definida como la diferencia entre la energía total del sistema real electrónicamente correlacionado, representado por una densidad en términos de una función de onda Ψ^{min} que debe ser antisimétrica pero no formada por un sólo determinante de Slater (en general incluyendo interacción de configuraciones, CI) y la energía total del modelo de Kohn-Sham, determinado por una densidad $|\phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2$, es decir, corresponde a la diferencia entre los puntos estacionarios de los funcionales universales $F[n]$ y $T_s[n]$ [85]:

$$E_c[n] = \langle \Psi_n^{min} | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Psi_n^{min} \rangle - \langle \Phi_n^{min} | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} | \Phi_n^{min} \rangle \leq 0. \quad (2.61)$$

La energía $E_c[n]$, por principio variacional, siempre constituye un valor menor a cero, ya que un punto estacionario en todo momento se encuentran por arriba de la energía total exacta, es decir, representa siempre una cota superior a un cálculo realizado con una densidad exacta del la forma 2.32, por otro lado, en el límite $V_{ee} = 0$ la energía $E_c[n]$ es cero, debido a que los orbitales no poseen correlación en su movimiento cuando son descritos como orbitales dentro del sistema auxiliar **KS**. Para aproximar el modelo **KS** con ciertas restricciones al de un sistema real **HK**, se varía una constante dentro del Hamiltoniano, conocida como constante de acoplamiento λ , entre un límite inferior que representa el sistema no-interactuante de

Kohn-Sham en $\lambda = 0$ hasta llegar a la representación de un sistema real cuando $\lambda = 1$ en el límite superior. Con un potencial de intercambio definido como:

$$V_x = \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta(n(\mathbf{r})n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}'))}{\delta n(\mathbf{r})} = \int d^3r' \frac{n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.62)$$

del cual se verá en el siguiente capítulo la forma concreta que se utilizará en esta investigación.

Capítulo 3

Método de cálculo

3.1 La base de ondas planas aumentadas

Los resultados fueron obtenidos por medio del código computacional WIEN2k [80] basado en la teoría **DFT**, en donde la expansión de funciones base ϕ_{min} se realiza por medio de ondas planas aumentadas conocidas como funciones LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*). Para tal fin el espacio cristalino real es dividido en regiones esféricas no traslapadas de radio R_{mt} alrededor de cada átomo, llamadas esferas de *muffin-tin*. Los orbitales electrónicos, dentro de la esfera, se representan como una combinación de soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger más su primera derivada en energía, multiplicada por el armónico esférico asociado. Dicha combinación lineal permite una mayor precisión en el valor de la energía del orbital ϕ , la cual contiene ahora el primer término de una expansión de Taylor respecto a E [90]:

$$\phi_{lm} = \sum_{lm} [A_{lm, \mathbf{k}n} u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm, \mathbf{k}n} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

en donde la dependencia con el vector de onda $\mathbf{k}n$ indica una asociación con una onda plana distribuida en el espacio entre esferas de *muffin-tin*, conocido como región intersticial [90]:

$$\phi_{kn} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\mathbf{k}n \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.2)$$

Con A_{lm} y B_{lm} como constantes de continuidad entre las esferas y la región intersticial, adicionalmente se incluyen funciones locales dentro de la esfera de *muffin-tin*, sin ondas planas asociadas, para mejorar la representación de estados conocidos como *semicore*, es

decir, estados electrónicos con energías dentro de una ventana de valores ubicada entre los niveles de *core* (*core electrons*) y aquellos correspondientes a estados de valencia [80]

$$\phi_{lm} = [A_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_{2,l})] Y_{lm}(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

finalmente la linearización se expresa como:

$$\phi_k = \sum_n c_n \phi_{kn}, \quad (3.4)$$

donde los coeficientes c_n se determinan por método variacional. Los radios de *muffin-tin* (R_{mt}) son optimizados de acuerdo a cada elemento químico dentro del cristal para presentar el valor más amplio posible antes del traslape de esferas. La expansión de ondas planas fuera de la región de *muffin-tin* queda determinada por el producto entre el menor de los R_{mt} multiplicado por el máximo vector de onda (K_{max}). El parámetro $R_{mt}^{min} K_{max}$ establece entonces la precisión y el costo computacional en los resultados, ya que las regiones cerca del núcleo en donde un mayor número de ondas planas sería requerido, se sustituye por la expansión 3.1, dejando la representación de las zonas más suaves y alejadas de los sitios atómicos por un menor número de ondas planas. El vector K_{max} queda definido como [90]:

$$K_{max} = \frac{7.5 \longleftrightarrow 9.0}{R_{mt}^{min}}. \quad (3.5)$$

3.2 Metodología de cálculo

En la presente subsección se describirán todos los parámetros de cálculo implementados bajo el presente método LAPW. El radio de *muffin-tin* se fija a 2.7 a.u., para los cristales de Pu y Am, el funcional de intercambio y correlación utilizado corresponde a la parametrización PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) del funcional semilocal GGA [69], con una forma de intercambio escrita como [91]:

$$E_x^{GGA}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{unif}(n) F_x^{PBE}(s), \quad (3.6)$$

donde $\epsilon_x^{unif}(n) = \frac{3k_f}{4\pi}$ es la energía de intercambio por electrón [85], una forma analítica local resultado del modelo del gas de electrones libres, mientras que el vector de onda de Fermi posee la dependencia con la densidad como: $k_f = [-3\pi^2 n(r)]^{1/3}$. Por otro lado, la función F_x posee la dependencia con el gradiente de la densidad $n(\mathbf{r})$, a través de una

función unitaria dependiente de $\nabla n(\mathbf{r})$, escrita como:

$$s = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_f n(\mathbf{r})}. \quad (3.7)$$

La integral respecto a la constante de acoplamiento λ se transmite, por su definición, a la energía de correlación, permitiendo que las estructuras electrónicas resultantes se encuentren más cerca de un nivel energético exacto ya que se minimiza un funcional de la energía que incluye una interpolación entre $\lambda = 0$ y $\lambda = 1$, es decir, entre el sistema real **HK** y el sistema auxiliar no-interactuante de **KS**. Lo anterior se logra haciendo que la energía de correlación satisfaga los límites de alta densidad o acoplamiento débil en $t \rightarrow 0$ y el límite de baja densidad o acoplamiento fuerte en $t \rightarrow \infty$, en donde t se encuentra en términos de otro gradiente de la densidad y de una función de escalamiento de espín ϕ [91]:

$$t = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_s \phi n(\mathbf{r})}, \quad (3.8)$$

donde ϕ es una función de una variable generalizada de espín $\zeta = (n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})) / n(\mathbf{r})$:

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right], \quad (3.9)$$

y el k_s está en función del vector de onda Fermi como $k_s = (4k_f/\pi)^{1/2}$. Finalmente la forma general de la energía de correlación tiene la definición [91]:

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \left[\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \right]. \quad (3.10)$$

Se implementa el criterio de convergencia recomendado para actínidos $R_{mt}^{min} K_{max} = 8.5$ [80], que es equivalente a una energía de corte de ondas planas igual a: $K_{max}^2 \approx 135.7784$ eV, así mismo se apoya la decisión de utilizar dicho valor, notando como para cifras superiores al recomendado de $R_{mt}^{min} K_{max}$ una de las propiedades de interés como es la constante c_{44} no cambia demasiado respecto al valor recomendado. Por otro lado al llegar al límite superior (ecuación 3.5) hay una tendencia a que la constante elástica diverga (ver **Fig. (b) 3.2.1**), como lo es el cálculo de c_{44} . La energía de separación entre estados de *core* y estados de valencia es de 6 Ry, permitiendo que los orbitales $6s, 6p, 5f, 6d$ y $7s$ se les tome en cuenta como estados de valencia, mientras que los niveles $6s$ y $6p$ se les denomina estados *semicore*. El mallado de puntos k , en el espacio recíproco cristalino, se generó con 1000 puntos para cálculos de optimización de volumen o de punto fijo¹ con la celda convencional fcc, mientras que para las deformaciones tetragonales y monoclinicas (obtención de constantes elásticas)

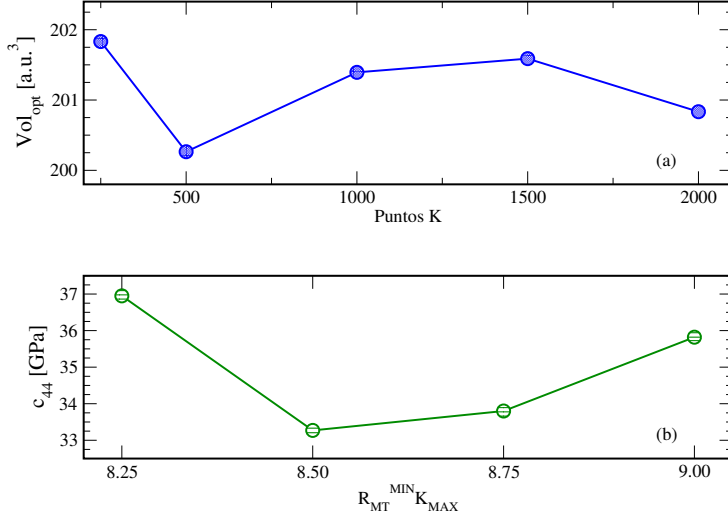


Figura 3.2.1: (a) Convergencia del mallado de puntos k para el cálculo del volumen optimizado de un cristal de Am-II bajo el esquema HYB-DFT $\alpha = 0.30$, (b) Constante c_{44} en función de parámetro $R_{mt}^{min} K_{max}$ (Am-II bajo el esquema HYB-DFT $\alpha = 0.55$).

el mallado es más fino con 1500 puntos (ver **Fig.** (a) 3.2.1) [92]. Todos los cálculos se realizan con polarización de espín y tomando en cuenta el acoplamiento espín-órbita del Hamiltoniano relativista [93]:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \right] \Psi = \varepsilon \Psi, \quad (3.11)$$

donde los primeros dos términos corresponden a los presentes en la teoría no-relativista, mientras que, el tercero y el cuarto representan las correcciones de masa y el término de Darwin, respectivamente, propios de un Hamiltoniano escalar-relativista. Siendo el último término el potencial de acoplamiento espín-órbita, en este caso, aproximado por un método de segunda variación [93] y cuyos efectos son percibidos en elementos pesados [86]. Las correcciones para alta correlación se encuentran disponibles para sistemas que no son correctamente modelados bajo un esquema estándar **DFT**, de ahí su nombre: altamente correlacionados, ya que es necesario mejores aproximaciones en las formas semilocales de las energías de intercambio E_x y correlación E_c . En el presente estudio se evaluaron dos correcciones de alta correlación: El funcional híbrido con intercambio exacto aplicado solamente sobre un conjunto de orbitales cuya naturaleza correlacionada es bien conocida, denominado

¹Conocido también como *single point calculation* ya que la geometría del cristal está fija hasta que el ciclo autoconsistente converge.

eece (por sus siglas *exact exchange for correlated electrons*) el cual tiene la forma [82]:

$$E_{xc}^{eece}[n(\mathbf{r})] = E_{xc}^{PBE}[n(\mathbf{r})] + \alpha (E_x^{HF}[\Psi_{corr}] - E_x^{PBE}[n_{corr}]), \quad (3.12)$$

el cual agrega la interacción exacta de intercambio **HF** entre orbitales correlacionados, Ψ_{corr} , pesada por un parámetro α que determina el porcentaje que se desee agregar al formalismo estándar **DFT**. El término de intercambio semilocal PBE actúa como un término de doble conteo que sustrae la energía de intercambio de una densidad correlacionada, es decir de una densidad n_{corr} construida a partir de Ψ_{corr} , al valor total de la energía de intercambio y correlación de toda la densidad $n(\mathbf{r})$. El segundo camino a ser estudiado aquí es la conocida metodología **DFT+U** con una energía total escrita como [81]:

$$E = E^{PBE} - E^{dc} + \frac{1}{2}U \sum_{m,m',\sigma} n_{m\sigma}n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2}(U - J) \sum_{m \neq m', m', \sigma} n_{m\sigma}n_{m'\sigma}, \quad (3.13)$$

con un término de doble conteo que depende del número total de electrones como: ($N = \sum_{m,\sigma} n_{m\sigma}$) escrito como [81]:

$$E_{dc} = \frac{1}{2}UN(N - 1) - \frac{1}{4}JN(N - 2), \quad (3.14)$$

y el término de interacción de Coulomb entre electrones localizados, donde U y J corresponden a los parámetros directos y de intercambio, respectivamente y $n_{m\sigma}$ es la ocupación del m -orbital con una proyección de espín σ . En el presente esquema se define un solo parámetro efectivo U ($U_{eff} = U - J$) ajustado. La aparición de estados metaestables representa una característica propia de una metodología que toma en cuenta alta correlación [94]. Lograr llegar a un estado base global se ve favorecido si el cálculo se divide en dos etapas, en la primera solamente tomando en cuenta el acoplamiento espín-órbita, en la cual no es necesario que la energía converge precisamente, procediendo entonces con el cálculo completo, ya sea con el funcional híbrido o con **DFT+U**. Es decir, cada uno de los cálculos de punto fijo realizados en el presente trabajo de tesis se obtienen como:

$$\begin{array}{ccc} LAPW + SO & \rightarrow & LAPW + SO + \alpha \\ (\text{DFTSO}) & & (\text{HYB-DFT}) \end{array} \quad (3.15)$$

$$\begin{array}{ccc} LAPW + SO & \rightarrow & LAPW + SO + U_{eff} \\ (\text{DFTSO}) & & (\text{DFT+U}), \end{array} \quad (3.16)$$

para cada una de las aproximaciones de alta correlación. El criterio de convergencia en las energías para deformaciones con la celda convencional fcc es de 0.0001 Ry y 0.1e en carga,

mientras que en cálculos de constantes elásticas el criterio en energía es más riguroso con un valor de 0.00001 Ry (criterios que también pueden ser utilizados en otras estructuras). El procedimiento de extrapolación de carga [80], se encuentra implementado en el código y tiene el objetivo de encontrar una convergencia con un número menor de ciclos SCF cuando se realizan curvas de energía contra deformación, es decir, para un conjunto discreto de estructuras deformadas, consiste en la generación de una densidad inicial como valor de entrada del ciclo autoconsistente de la siguiente estructura deformada, como la combinación de la densidad atómica con la nueva geometría ($i + 1$) y la resta de la densidad electrónica convergida de la estructura anterior (i) y su densidad atómica (i), es decir:

$$\rho^{i+1} = (\rho_{scf}^i - \rho_{atom}^i) + \rho_{atom}^{i+1}. \quad (3.17)$$

3.3 Cálculo numérico de constantes elásticas

La energía de un sólido deformado, $E(V, e)$, se escribe como la expansión de Taylor alrededor del estado relajado, o no-deformado [$E(V; e = 0) \equiv E(V)$], en términos del tensor de deformación unitaria e_{ij} [95]:

$$E(V, e) = E(V) + V \sum_{ij} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial e_{ij}} \right)_{e'} e_{ij} + \frac{V}{2} \sum_{ij \neq kl} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right)_{e'} e_{ij} e_{kl} + \dots, \quad (3.18)$$

donde los términos de primer orden, e_{ij} , se les conoce como los elementos del tensor de esfuerzo: $\tau_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial e_{ij}} \right)_{e'}$, mientras que los términos de segundo orden, $e_{ij} e_{kl}$, representan el conjunto de constantes elásticas adiabáticas: $c_{ijkl} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} \right)_{e'}$ [95]. Reescribiendo 3.18 como la diferencia entre cristal relajado y el deformados, en términos solamente del parámetro de deformación δ , se llega a la expresión final de la energía elástica [37]:

$$\Delta E(\delta) = E(V, \delta) - E(V) = +V \sum_i \tau_i \delta_i + \frac{V}{2} \sum_{ij} c_{ij} \delta_{ij}^2 + \dots. \quad (3.19)$$

Para calcular las curvas de energía elástica se necesita un conjunto de estructuras deformadas, las cuales se obtienen de un tensor de deformación que modifica todos los vectores que definen el sistema cristalino [37]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}' \\ \mathbf{y}' \\ \mathbf{z}' \end{pmatrix} = (\mathbf{D}(e) + I) \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

donde los vectores \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} , previos a la deformación, corresponden a los vectores de red (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) y a los vectores de base (\mathbf{Q}_i). Para el caso de una estructura cúbica fcc, se escriben como: $\mathbf{a} = (1, 0, 0)$, $\mathbf{b} = (0, 1, 0)$, $\mathbf{c} = (0, 0, 1)$ y $\mathbf{Q}_1 = (0, 0, 0)$, $\mathbf{Q}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $\mathbf{Q}_3 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $\mathbf{Q}_4 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Debido a la alta simetría de los cristales cúbicos, solamente un conjunto de 3 deformaciones independientes es necesario: Una deformación isotrópica para el cálculo del módulo de bulto $B = \frac{1}{3}c_{11} + \frac{2}{3}c_{12}$ más dos deformaciones a volumen constante para determinar el módulo de corte $c' = \frac{1}{2}c_{11} - \frac{1}{2}c_{12}$ por medio de una deformación tetragonal, y para encontrar c_{44} por medio de una deformación monocínica [96]. El volumen constante restringe estas transformaciones para evitar la influencia de los cambios del volumen sobre la energía elástica [37]. El tensor de deformación tetragonal se escribe como [37]:

$$\mathbf{D}_t + I = \begin{pmatrix} 1 + \delta_t & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta_t & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \delta_t)^2} \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

mientras que para las deformaciones monocínicas se tiene [96]:

$$\mathbf{D}_m + I = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2}\delta_m & 0 \\ \frac{1}{2}\delta_m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4 - \delta_m^2)} \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Para δ -Pu y Am-II, los rangos δ_{max} [98] elegidos son: $10\% \leq V \leq 10\%$ para la deformación isotrópica y $-0.058 \leq \delta_t \leq 0.077$ para la deformación tetragonal, con 20 y 40 pasos estructurales para δ -Pu y Am-II, son tomados respectivamente. Por otro lado para la deformación monocínica, por su carácter simétrico posee una dimensión de δ_{max}^m [98] para δ -Pu igual a 0.03 con 4 pasos estructurales, mientras que para Am-II, el procedimiento fue refinado con $\delta_m = 0.025$ con 7 pasos estructurales, ambas deformaciones cumpliendo parcialmente con el rango recomendado $-0.05 \leq \delta_i \leq 0.05$ [37]. Para estas tres deformaciones los grupos espaciales son: $225Fm-3m$ para la isotrópica, $139I4/mmm$ para la tetragonal y $71Immm$ para la monocínica. Una vez que se cuentan con todas las estructuras se procede con el método de cálculo representado en 3.15 y 3.16 más la extrapolación de carga [80]. Las curvas de deformación isotrópicas son ajustadas por medio de la ecuación de estado Birch-Murnaghan [97], mientras que, ambas deformaciones isocóricas se ajustan con un polinomio de orden 10 para δ_t , así mismo, se optó por un polinomio cúbico para δ_m , basados en un trabajo de convergencia de constantes elásticas en cristales cúbicos [98], para obtener los

coeficientes de segundo orden necesarios en las ecuaciones elásticas [37]:

$$\Delta E(\delta_t) = 6Vc'\delta_t^2 + O(\delta_t^3), \quad (3.23)$$

$$\Delta E(\delta_m) = \frac{1}{2}c_{44}V\delta_m^2 + O(\delta_m^3). \quad (3.24)$$

Para determinar c_{ij} . Finalmente la estabilidad mecánica de cristales cúbicos se obtiene con el cumplimiento de los siguientes criterios:

$$|c_{11}| > |c_{12}| \quad c_{11} + 2c_{12} > 0 \quad c_{44} > 0 \quad (3.25)$$

Capítulo 4

Resultados

4.1 Caso δ -Pu

Este trabajo es una extensión de la aproximación con funcional híbrido sobre el δ -Pu propuesta en [99]. El trabajo realizado por Atta-Fynn y Ray es muy relevante ya que sus tendencias presentadas en las propiedades calculadas para el cristal metálico (como función de $\alpha = 0.00, 0.25, 0.40$ y 0.55) proveen de una buena referencia y aquí se comparan muy bien con los presentes resultados. Aun cuando esos autores no fueron capaces de utilizar valores de α cercanos a 1, debido a problemas de convergencia, ellos predicen una separación que se incrementa entre los mínimos de energía del estado base no-magnético y con ordenamientos tanto antiferromagnético como ferromagnético, pudiendo construir estas tres configuraciones con una celda tetragonal centrada en el cuerpo con dos átomos de plutonio. Sin embargo, la estabilidad mecánica del cristal con una configuración no-magnética no fue probada en sus cálculos, hecho que será estudiado aquí.

A largo de la siguiente sección se mostrará que usando la celda cristalina convencional del δ -Pu, la conjetura hecha en [99] acerca de valores altos de α es precisa, aún para una $\alpha = 1.00$ y que una cantidad de intercambio exacto que genera un estado base no-magnético es también capaz de establecer las condiciones de estabilidad mecánica del cristal intrínseco δ -Pu, por medio de un procedimiento de deformaciones finitas. Debido a restricciones geométricas, por la elección de la celda unitaria convencional fcc, solamente dos configuraciones de espín son posibles de establecer: En primer lugar un estado singulete degenerado, correspondiente a la configuración no-magnética (NM), con una ocupación inicial de valen-

cia, en términos de números cuánticos relativistas escrita como:

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{2.5}5f_{\frac{7}{2}}^{0.0}6d_{\frac{3}{2}}^{0.5}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0}, \quad (4.1)$$

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{2.5}5f_{\frac{7}{2}}^{0.0}6d_{\frac{3}{2}}^{0.5}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0},$$

y el estado excitado de espín, con ocupaciones en el nivel $5f_{7/2}$, asociado con la configuración ferromagnética, ambas, representando una distribución de electrones calculada, como datos de entrada en el ciclo autoconsistente:

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{3.0}5f_{\frac{7}{2}}^{2.0}6d_{\frac{3}{2}}^{1.0}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0}, \quad (4.2)$$

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{0.0}5f_{\frac{7}{2}}^{0.0}6d_{\frac{3}{2}}^{0.0}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0}.$$

En ausencia de presión y temperatura, el estado base electrónico puede definirse como el mínimo de energía de las deformación isotrópicas más bajo de entre todas las posibles configuraciones de espín, dicho nivel de energía se asocia con el volumen optimizado de celda unitaria, obtenido por medio de un ajuste de todos los pasos de deformación con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [97]. Los resultados son mostrados en la **Fig.** 4.1.1 usando los seis valores propuestos en este estudio, $\alpha = 0.00, 0.57, 0.58, 0.65, 0.80$ y 1.00 . Este conjunto de valores de α se eligió con el fin de encontrar la ubicación alrededor de la cual es más probable que el intercambio exacto conduzca a una transición para encontrar la configuración de estado base no-magnética experimental del δ -Pu [30]. De acuerdo con [99] la estabilización de la configuración no-magnética se logra hasta llegar a una $\alpha = 0.550$ (único valor reportado para δ -Pu en [99]). Al implementar la misma metodología, se espera que la obtención de una diferencia de energía respecto a un estado base no-magnético, se encuentre sobre $\alpha \simeq 0.55$, por lo que el presente conjunto de valores de α parte de 0.57 y para seguir el efecto de la sustitución completa del funcional de la densidad semilocal por el de la expresión de intercambio exacto, se consideran tres valores adicionales de α $0.65, 0.80$ y 1.00 , para cubrir el análisis restante con valores de α mayores a 0.55 . Considerando únicamente polarización de espín y acoplamiento espín-órbita para el primer caso ($\alpha = 0.00$), la configuración ferromagnética se encuentra como estado base del sistema, en acuerdo con el conocido resultado para ordenamientos magnéticos de largo alcance bajo un esquema estándar **DFT** para δ -Pu metálico. Agregar el término del funcional híbrido al formalismo de Kohn-Sham genera una transición, alrededor de 57% de intercambio exacto, que se muestra con una intersección entre ambas curvas sobre un incremento porcentual de volumen

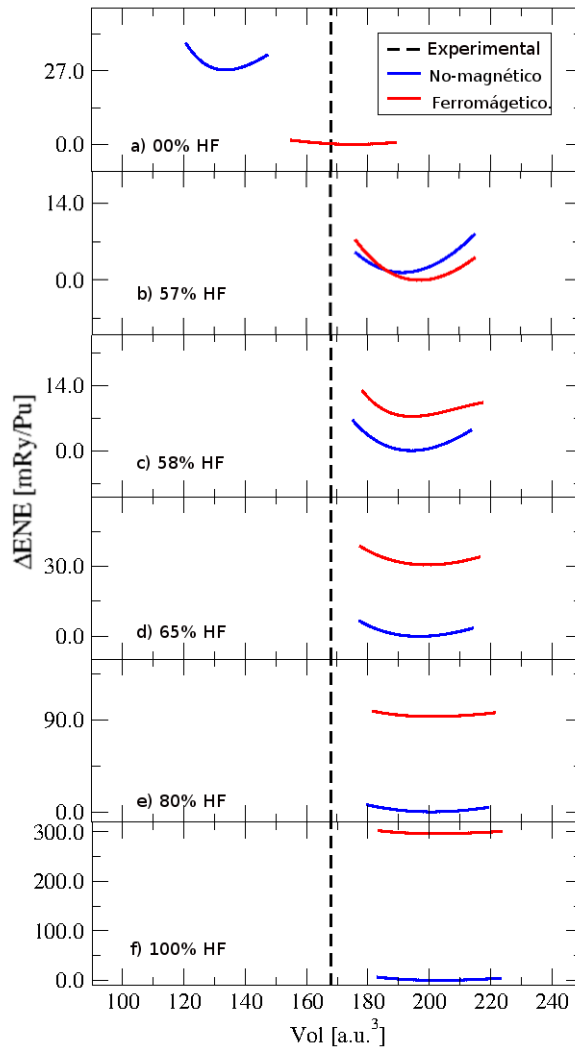


Figura 4.1.1: Valores de energía total para deformaciones isotrópicas del δ -Pu calculadas bajo el esquema **HYB-DFT**, como función del volumen de celda unitaria ajustados por la ecuación de estado con valores: $\alpha = 0.00, 0.57, 0.58, 0.65, 0.80$ y 1.00 . En acuerdo con estudios previos, con $\alpha = 0.00$, el volumen de la fase no-magnética se encuentra severamente subestimado, mientras que, el estado ferromagnético está en buen acuerdo con el valor experimental [100].

α	Mag.	ΔE [mRy/Pu]	M_s	M_L	a_{opt} [a.u.]	Δa [%]	$n5f$
0.00	NM	27.24	0.00	0.00	8.12	-7.26	4.91
	FM	0.00	4.23	-1.88	8.82	0.78	4.84
0.57	NM	1.65	0.00	0.00	9.19	4.91	3.93
	FM	0.00	3.70	-5.70	9.21	5.19	4.42
0.58	NM	0.00	0.00	0.00	9.19	4.98	3.93
	FM	7.13	3.71	-5.71	9.24	5.59	4.00
0.65	NM	0.00	0.00	0.00	9.23	5.39	3.91
	FM	30.57	3.73	-5.74	9.23	5.44	3.98
0.80	NM	0.00	0.00	0.00	9.27	5.88	3.90
	FM	93.35	3.77	-5.78	9.30	6.25	3.96
1.00	NM	0.00	0.00	0.00	9.33	6.53	3.90
	FM	296.28	3.79	-4.85	9.33	6.59	3.93
0.55 [99]	NM	0.00	0.00	0.00	9.28	5.90	3.90
	FM	86.33	4.04	-5.68	9.24	5.50	4.00

Tabla 4.1.1: Propiedades de estado base del δ -Pu: Diferencia de energía entre las configuraciones no-magnética y ferromagnética en el volumen de equilibrio (La referencia de energía se fija a cero y corresponde a la energía de estado base), momento de espín proyectado, momento orbital proyectado, parámetro de red de equilibrio, desviación del parámetro de red ($\frac{a_{opt}-a_{exp}}{a_{exp}}$ %) y ocupación parcial de electrones $5f$ para cada α . a_{exp} parámetro de red experimental = 8.76 a.u. [100]; a_{opt} , parámetro de red optimizado.

de 12.5 % (medido respecto al valor experimental citado en [100]) con diferencias de energía muy pequeñas entre las dos fases a lo largo de todos los pasos de deformación. Los resultados obtenidos en esta subsección se muestran en la **Tab.** 4.1.1, donde se ha empleado la misma notación que en [99]. La separación energética se incrementa aproximadamente de forma lineal sin discontinuidades entre ambos estados base, conforme se varía α , hasta alcanzar una diferencia de 300 mRy en $\alpha = 1.00$ entre volúmenes de celda unitaria optimizados. El estado de transición se encontró en el presente trabajo aproximadamente en $\alpha = 0.58$, cercano al valor reportado en [99]. Procediendo hacia valores más altos de α se alcanzan diferencias de energía del mismo orden de magnitud que las encontradas por Atta-Fynn y Ray (88.33 mRy), pero usando la estructura fcc con solamente un átomo no-equivalente de plutonio y básicamente con la misma metodología (ver **Fig.** 4.1.2). Ya que el acoplamiento espín-órbita es tomado en cuenta, solamente se muestran valores promedio de los momentos de espín proyectados en la **Tab.** 4.1.1. Para todos los casos el momento magnético total se encuentra alrededor de $-2.00 \mu_B$ debido al momento orbital antiparalelo de $-5.7 \mu_B$ y

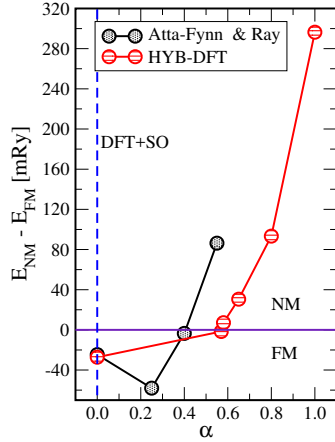


Figura 4.1.2: Tendencia en la diferencia de energía de configuraciones magnéticas del δ -Pu bajo el esquema HYB-DFT para el δ -Pu, comparadas con [99].

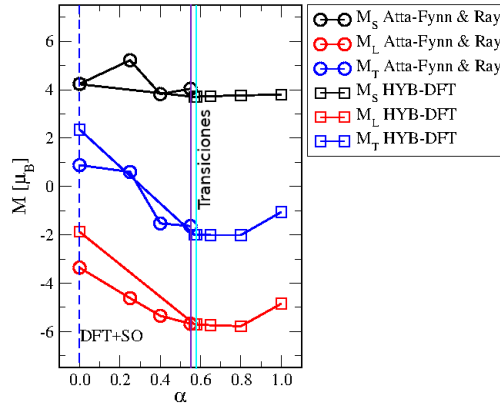


Figura 4.1.3: Momentos magnéticos de espín M_S , orbital M_L y total M_J del δ -Pu como función de α , comparadas con [99].

el momento de espín de $3.7 \mu_B$, aproximadamente para FM, por otro lado, es posible de notar (ver **Fig.** 4.1.3) como después de alcanzar la estabilización de la configuración no-magnética el momento de espín presenta un comportamiento con muy baja fluctuación. El parámetro de red presenta un incremento continuo con amplias desviaciones respecto al valor experimental (8.76 a.u. [100]). En la **Fig.** 4.1.1 vemos que el valor más pequeño corresponde a la fase no-magnética, entonces se espera una mayor cohesión cristalina en esa misma configuración (ver **Fig.** 4.1.4), sin embargo una vez que α logra estabilizar la fase NM, los valores de ambas configuraciones se incrementan con la misma razón, asemejándose a los volúmenes que se alcanzan con el parámetro efectivo U (FM [101]). Aún cuando la

teoría muestra una comparación casi perfecta con el experimento, en el trabajo de Söderlind *et al.* [105], se encuentra una configuración antiferromagnética (AFM) como estado base. Respecto a las ocupaciones parciales por proyección de espín de los orbitales $5f$, se aprecian casi invariantes con respecto a α : En promedio para NM alrededor de $n5f \uparrow=1.9$, $n5f \downarrow=1.9$ (dando un total de 3.8) y FM alrededor de $n5f \uparrow=3.80$, $n5f \downarrow=0.00$. El resto de la carga se localiza en la región intersticial. Aun cuando la población principal está definida por el radio de la esfera de *muffin-tin* (que no tiene significado físico directo ya que solamente es un conteo de estados de valencia en esa región) puede ayudar a ver el efecto de agregar la contribución de intercambio exacto. Todos los estados $5f$ en la configuración NM, con $\alpha = 0.00$, se encuentran dentro de la esfera de *muffin-tin* ($n5f \simeq 5$). El peso necesario de la interacción de intercambio exacto de sitio para encontrar la configuración no-magnética provoca la pérdida de aproximadamente un electrón ($n5f \simeq 4$ ver el cual se encuentra ahora en la distribución intersticial de carga, la cual no es posible de proyectar para cada l , correspondiendo con los resultados reportados en [99] ver **Fig.** 4.1.5. Se concluye entonces que la interacción de intercambio exacto necesita ser lo suficientemente fuerte para cambiar la proyección de espín de aproximadamente uno de cuatro electrones $5f$, inicialmente en $5f_{7/2}$, trayéndolo hacia el estado base $5f_{5/2}$. Encontrar una región de valores de α , en vez de uno en específico, en donde la configuración no-magnética se halle como estado base es un resultado notable, dado que en estudios previos únicamente estaba definido por un solo valor ($\alpha = 0.55$ [99]). Así mismo se concluye que dentro del rango de valores $0.65 \leq \alpha \leq 1.00$ la diferencia de energía entre configuraciones de espín es lo suficientemente grande para aceptar que cualquier configuración magnética de largo alcance se encuentre en estados de energía más altos respecto a la configuración no-magnética. Dado que el objetivo principal de este trabajo de investigación es el cálculo de las tres constantes elásticas de estructuras cúbicas: c_{11} , c_{12} y c_{44} [96], para determinar si el estado base encontrado es mecánicamente estable o no, entonces dicho rango de valores, aquí reportado, es adecuado solamente para la celda fcc convencional de la estructura δ -Pu. Si se interesa comparar con un caso antiferromagnético, se debe de usar una supercelda cúbica y por lo tanto un nuevo conjunto de valores de α tiene que ser encontrado.

Se calcularon las densidades parciales de estados (pDOS) dentro de la esfera de *muffin-tin* para todas las geometrías de equilibrio encontradas con cada valor de α . Los resultados en la **Fig.** 4.1.6 claramente muestran cómo los estados $5f$ rodean el nivel de Fermi (E_f) en

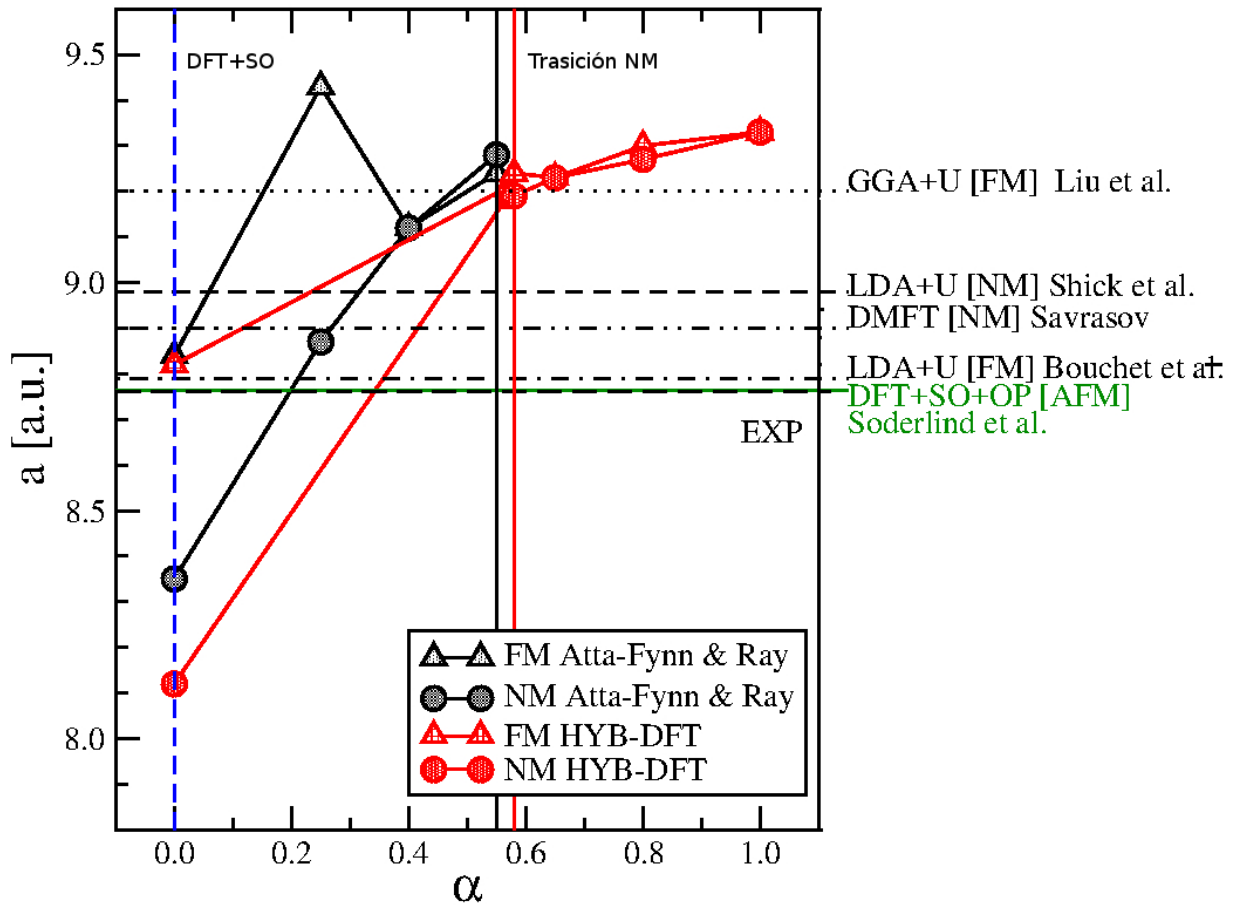


Figura 4.1.4: Parámetro de red optimizado del δ -Pu bajo los esquemas HYB-DFT propuestos en el presente trabajo y en [99]. Se compara con cálculos GGA+U SIC (*self interaction correction*) con $U_{eff} = 4.15$ eV [101] y LDA+U con la aproximación AMF (*around mean field*) con $U_{eff} = 4.00$ eV [102] y $U_{eff} = 3.12$ eV [103], DMFT [104] y con el esquema DFT con acoplamiento espín órbita y polarización orbital [105], los resultados tienen asociado su estado base magnético entre corchetes cuadrados, así mismo la línea horizontal a trazos denota la medición experimental [100].

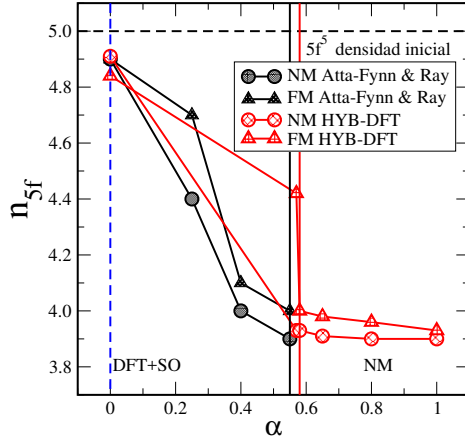


Figura 4.1.5: Variación de las ocupaciones $5f$ de δ -Pu dentro de la esfera de *muffin-tin*, la estabilización NM se alcanza cuando aproximadamente un electrón abandona la capa f .

$\alpha = 0.00$, sin ninguna separación entre $5f_{\frac{5}{2}}$ y $5f_{\frac{7}{2}}$, a pesar del acoplamiento espín-órbita. La presencia de la interacción de sitio entre orbitales correlacionados separa la estructura en estados ocupados, representados por bandas angostas en niveles de energía alejados del E_f dentro de la banda de valencia y picos más anchos en la banda de conducción para los estados desocupados. Para la configuración NM, en la **Fig.** 4.1.6, se observa una brecha parcial (pero manteniendo su carácter metálico) entre estados $5f_{\frac{5}{2}}$ y $5f_{\frac{7}{2}}$ de 6 eV, para $\alpha = 0.57, 0.58$ y 0.65 . Cuando se incrementa más allá el valor de α (ver **Fig.** 4.1.7) esta brecha parcial llega a ser más amplia, 7 eV para $\alpha = 0.80$ y finalmente 9.5 eV para $\alpha = 1.00$. Con este último valor de α la densidad de estados se representa como un pico más ancho en la región de valencia. Es decir sin ninguna separación entre estados ocupados. Los estados de bandas angostas tienden entonces a moverse hacia adentro de la región de valencia, a medida que la cantidad de intercambio exacto se incrementa, como fue previamente descrito [99]. En la figura **Fig.** 4.1.6, se nota en la polarización \uparrow de FM como se forman cuatro picos, a medida que α se incrementan los desplazamientos dentro de región de valencia son menos notorios, que aquellos observados en NM, excepto por $\alpha = 1.00$, donde es posible identificar dos picos muy afilados a 8 eV a la izquierda de E_f . Los presentes resultados y aquellos encontrados en [99] muestran una notoria diferencia en la separación de estados $5f$ alrededor de E_f , es decir, la brecha entre $J_{\frac{5}{2}}$ ocupados y los $J_{\frac{7}{2}}$ vacíos con diferentes correcciones de alta correlación presentes en la literatura [102, 103, 106, 107]. Estudios con DFT+U muestran 4 eV [102, 103], 6 eV [106] y para

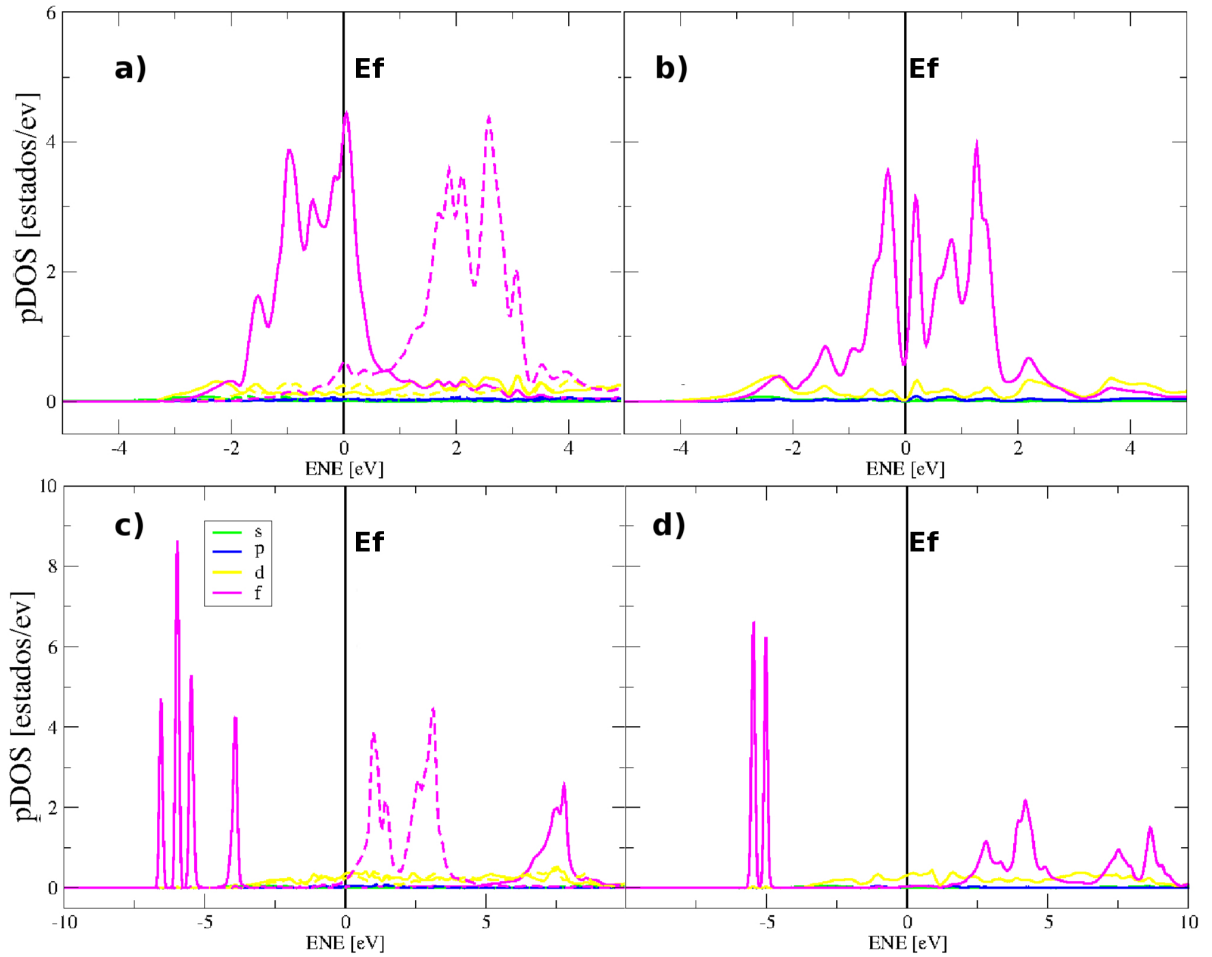


Figura 4.1.6: Densidad proyectada de estados δ -Pu calculada con el esquema **HYB-DFT** para la configuración (a) Ferromagnética (FM) y (b) No-magnética (NM), con $\alpha = 0.00$ y (c) FM y (d) NM, con $\alpha = 0.65$ (mecánicamente estable). Las líneas continua y discontinua indican la polarización de espín \uparrow y \downarrow , respectivamente.

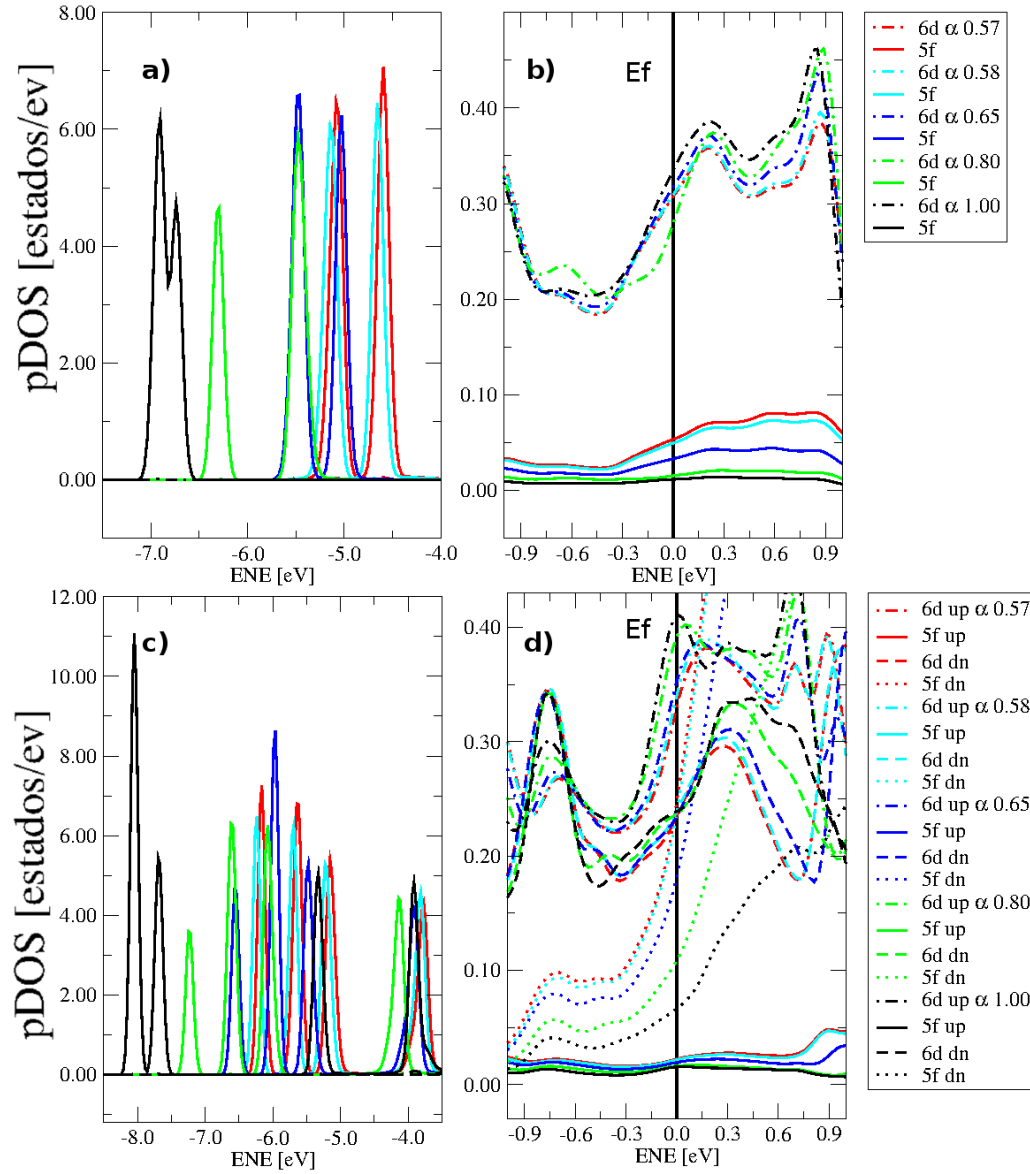


Figura 4.1.7: pDOS calculada bajo el esquema **HYB-DFT** para NM: (a) valencia y (b) alrededor del nivel de Fermi. FM: (c) valencia y (d) alrededor del nivel de Fermi, con valores de α : $\alpha = 0.57$ (rojo), 0.58 (cyan), 0.80 (verde) y 1.00 (negro), en los volúmenes de equilibrio encontrados en cada α . Las líneas continuas y discontinuas indican la proyección por orbital para NM y para FM espín \uparrow (*up*) y espín \downarrow (*dn*).

GW 1 eV [107]. La razón de tal diferencia es la manera en la que se supera el error de autointeracción de la teoría DFT [108]. En el método del funcional híbrido, la resta de este error se realiza con la interacción de intercambio exacto, de un modo similar a la teoría **HF**. Aun cuando esta corrección puede encontrar exitosamente una configuración NM de estado base, lleva a la bien conocida sobreestimación de la brecha de estados correlacionados. La desviación en el parámetro de red puede explicarse con una gráfica pDOS alrededor de E_f , ver **Fig.** 4.1.7. Es muy importante notar que el carácter metálico de δ -Pu se confirma: Para ambas configuraciones hay un grado de hibridación $5f - 6d$, en donde los orbitales $6d$ son fuertemente itinerantes. Justo sobre E_f la pDOS gradualmente disminuye a medida que procedemos a valores más altos de α . En la configuración FM, la densidad de espín- \downarrow (líneas punteadas **Fig.** 4.1.7 (d)) muestra esta tendencia en una forma mucho más pronunciada comparada con su densidad de espín- \uparrow (líneas continuas **Fig.** 4.1.7 (d)), viniendo desde valores bajos en la banda de valencia para cruzar el nivel de Fermi en su rápido ascenso, indicando un carácter itinerante. Agregar el término híbrido extra al Hamiltoniano de Kohn-Sham da lugar a dos efectos de correlación sobre los estados de valencia del δ -Pu: Primero la pDOS sobre E_f disminuye, al igual que las ocupaciones parciales $5f$ (ver **Tab.** 4.1.1) y segundo, los estados de valencia restantes, localizados en energías asociadas con estados congelados, se localizan más profundamente en la banda de valencia. Ambos efectos llevan a desviaciones sobreestimadas de 4 % a 6% respecto al parámetro de red experimental [100], reportadas también en [99]. Con el fin de mostrar el carácter parcialmente itinerante que los electrones $5f$ en el plutonio se espera que posean – debido a la posición del elemento en la serie de actínidos – la distribución de densidad de espín de todos los estados de valencia es calculada en el espacio real. La iso-superficie graficada en la **Fig.** 4.1.8 (b) muestra los estados con espín cero con $\alpha = 0.65$ de la configuración NM de estado base. Eligiendo este valor de α , los estados de valencia muestran una densidad de espín distribuida en dos regiones: una de ellas con una fuerte localización alrededor de los sitios atómicos y la otra forma lóbulos anchos paralelos al plano XY , los cuales sugieren la presencia de estados itinerantes que cubren mayormente la región intersticial del cristal. El valor absoluto del componente grande del espinor Ψ_k se grafica en **Fig.** 4.1.8 (a) sobre el punto Γ eligiendo dos valores de E_k , uno que corresponde a un estado localizado en la región de valencia (caracterizado por picos angostos en el pDOS), y el otro cercano a E_f . En el primer caso el perfil es el de una función atómica con un periodo igual al parámetro de red de la celda primitiva δ -Pu; con menores densidades de

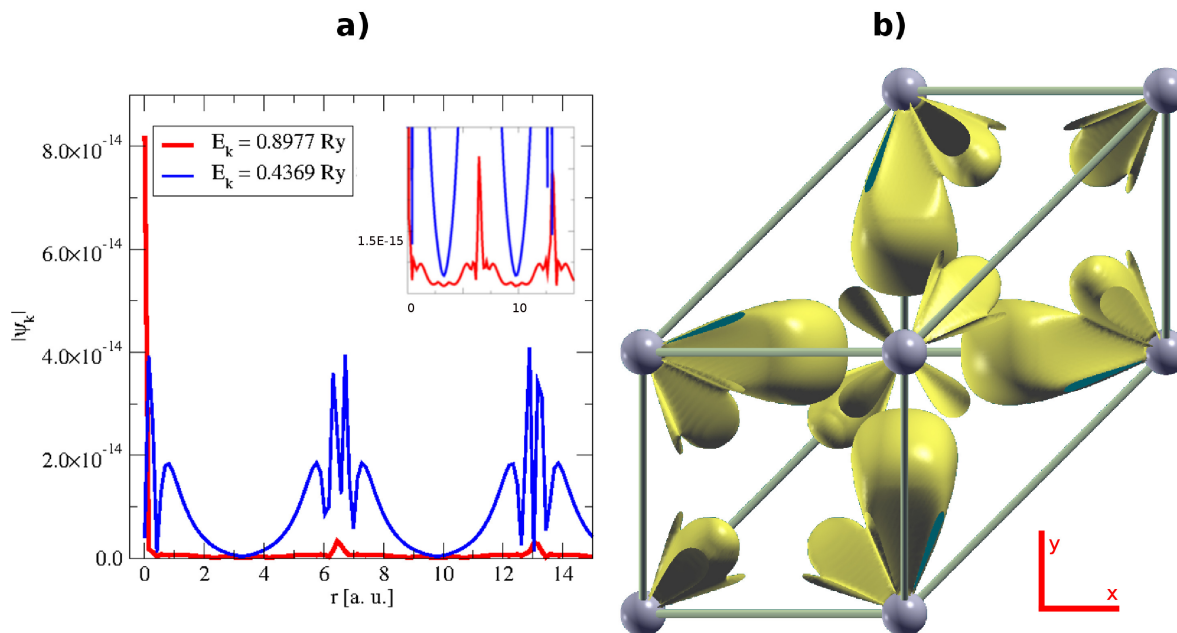


Figura 4.1.8: (a) Valor absoluto del componente grande de Ψ_k calculado bajo el esquema **HYB-DFT** para la configuración NM en $\alpha = 0.65$. Los valores de energía corresponden a estados que se encuentran profundamente dentro de la banda de valencia (azul) y en la vecindad de E_f , ambos sobre el punto Γ ($E_f = 0.85$ Ry). (b) Distribución de la densidad de espín de valencia bajo el esquema **HYB-DFT** para la configuración NM en $\alpha = 0.65$, paralela al plano XY .

probabilidad en la vecindad de E_f .

En la **Tab.** 4.1.2 se muestran los valores de las constantes elásticas para cada α en comparación con otros resultados teóricos previamente reportados [101, 103, 105] y mediciones experimentales por dispersión inelástica de rayos X [100] y espectroscopía ultrasónica resonante [109]. La implementación del intercambio exacto para electrones correlacionados lleva a la sobreestimación del valor del módulo de bulto (con valores promedio para las configuraciones NM y FM de 80.79 GPa y 75.82 GPa, respectivamente), en comparación a aquellos valores calculados con otras correcciones para alta correlación [101, 103, 105]. Como fue discutido anteriormente, la cantidad necesaria de intercambio exacto desplaza aproximadamente un electrón del orbital correlacionado $5f$ fuera de la esfera de *muffin-tin*. Una vez que esta carga se vuelve “itinerante” (ya que no se encuentra más alrededor de los picos ubicados profundamente dentro de la banda de valencia) genera enlaces que propician un cristal con una mayor cohesión, reflejado en el valor del módulo de bulto, que corresponde

al cambio del volumen de celda unitaria como función de la presión. La implementación de DFT+U o valores más bajos de α desplazan un cantidad significativamente más baja de carga fuera del orbital $5f$, mostrando una desviación porcentual más ligera respecto al valor medido experimentalmente. Estos hallazgos corresponden con aquellos reportados en [99]. El bajo valor de c_{12} , calculado para el presente grupo de α , se asocia con un umbral hacia una transición de fase del material de la fase δ -Pu a la fase δ' -Pu. La inestabilidad tetragonal incipiente de la estructura fcc se modela con una deformación tetragonal a volumen constante [111]. Esto se encuentra conectado con la anomalía de Kohn en las curvas de dispersión fonónica [100]. La configuración NM muestra una energía más baja, fuera de la simetría cúbica, apareciendo alrededor de $\delta_t = -0.045$ (equivalente a un razón de $\frac{c}{a} = 1.14$) por la inducción de una distorsión tetragonal. Lo anterior se encuentra en acuerdo con el valor de $\frac{c}{a} = 1.50$ obtenido en el trabajo de Söderlind *et al.* en un estudio a nivel DFT estándar [111], para el δ -Pu con una configuración AFM. En dicha referencia este resultado se atribuye a la transición cúbica \rightarrow tetragonal [$\delta \rightarrow \delta'$]. Sin embargo esta incipiente inestabilidad debe ser lo suficientemente pequeña para cumplir con el criterio $|c_{11}| > |c_{12}|$, es decir, para permitir la estabilidad mecánica de la fase cúbica δ -Pu, lo cual ocurre en la configuración NM con $\alpha = 0.00$ y 1.00 y para la FM en $\alpha = 0.57, 0.80$ y 1.00 (todos estos casos con $c_{11} < c_{12}$), lo que significaría que la influencia del intercambio exacto sobre la energía elástica es tal, que haría imposible la existencia de una fase cúbica en el plutonio. Ya que la distorsión monoclinica no se encuentra implementada, es necesario realizar pruebas para deformar por medio de $D_m + I$ en la forma apropiada. Para evitar cambiar los volúmenes de equilibrio iniciales se optó por unos límites de δ_m^{max} más reducidos respecto a δ_t^{max} , del caso tetragonal (ver **Fig.** 4.1.9). El ajuste con el polinomio para la FM con $\alpha = 0.65$ lleva a un valor $c_{44} = 32.50$ GPa, el cual se encuentra en buen acuerdo con resultados teóricos previos con ordenamientos magnéticos de largo alcance, mostrando entonces que la presente metodología es apropiada para el cálculo de c_{44} . La ventana de valores que definen la estabilidad mecánica se reduce, hasta que el tercer criterio de estabilidad ($c_{44} > 0$) se cumple, para la configuración NM, con $\alpha = 0.65$, como se ve en la **Fig.** 4.1.1. Una vez encontrado el valor de α que genera la estabilidad del estado base termodinámico no-magnético del δ -Pu, por medio de un método de campo medio estático, se puede concluir que no todos los valores de intercambio exacto dan como resultado estructuras mecánicamente estables para dicha configuración. Eligiendo una α en el rango de 0.65 ± 0.01 , la estructura electrónica resultante será, de una manera promedio, un modelo adecuado de entre los valores de α

α	Mag.	V [a.u. ³]	B	c'	c_{11} [GPa]	c_{12}	c_{44}
0.00	NM	134.01	92.70	-35.08	45.92	116.08	149.07
	FM	172.06	19.81	3.09	23.94	17.74	-14.50
0.57	NM	194.07	80.52	1.95	83.12	79.21	-150.89
	FM	195.62	84.60	-1.08	83.15	85.32	-25.06
0.58	NM	194.46	80.74	2.93	84.65	78.77	-21.71
	FM	197.86	66.17	0.74	67.16	65.67	170.86
0.65	NM	196.73	79.48	1.79	81.86	78.27	134.23
	FM	197.02	78.71	3.22	83.01	76.55	32.50
0.80	NM	199.48	84.55	1.29	86.27	83.68	-292.97
	FM	201.63	73.79	-1.60	71.64	74.85	44.57
1.00	NM	203.17	78.68	-1.19	77.08	79.47	86.45
	FM	203.56	75.83	-0.40	75.28	76.09	92.31
[105]	D	168.20	41.00	18.00			48.00
	FM	172.93	26.00	17.00			27.00
	NM	120.24	165.00	-69.00			15.00
[103]	FM	170.29	61.00	12.00	75.00	69.00	53.00
[101]	FM	195.05	58.02		48.68	62.70	59.78
Aleación ^a		168.87	29.00	4.90	35.30	25.50	30.53
Aleación ^c			29.90		36.28		33.59
Puro ^b			29.14	10.19			
Aleación ^b			21.65	10.64			

Tabla 4.1.2: Módulo de bulto, módulo de corte y constantes elásticas cúbicas para el δ -Pu, en cada configuración de espín calculada bajo el esquema **HYB-DFT** con el método de deformaciones finitas. Las estructuras mecánicamente estables se localizan en valores de α alrededor de la transición de estado base magnético. La configuración NM muestra inestabilidades tetragonales [$c_{11} < |c_{12}|$] con $\alpha = 0.00$ & 1.00 , y respecto a [$c_{44} < 0$] en $\alpha = 0.57$, 0.58 & 0.80 . Para la configuración FM dichas inestabilidades ocurren en $\alpha = 0.57$, 0.80 & 1.00 y $\alpha = 0.00$ & 0.57 , respectivamente. Estas cantidades son comparadas con cálculos previos ([101, 103, 105]) y mediciones experimentales (^a2.3 % at. Ga [100], ^b0.6 % en peso Ga [109], ^c3.3 % at. Ga [110]) y en la temperatura de transición a la fase δ -Pu [109]. La configuración D (Diamagnético) en [105] denota un resultado donde el momento magnético total es muy cercano a cero debido a un suma algebraica de momentos orbitales y de espín antiparalelos.

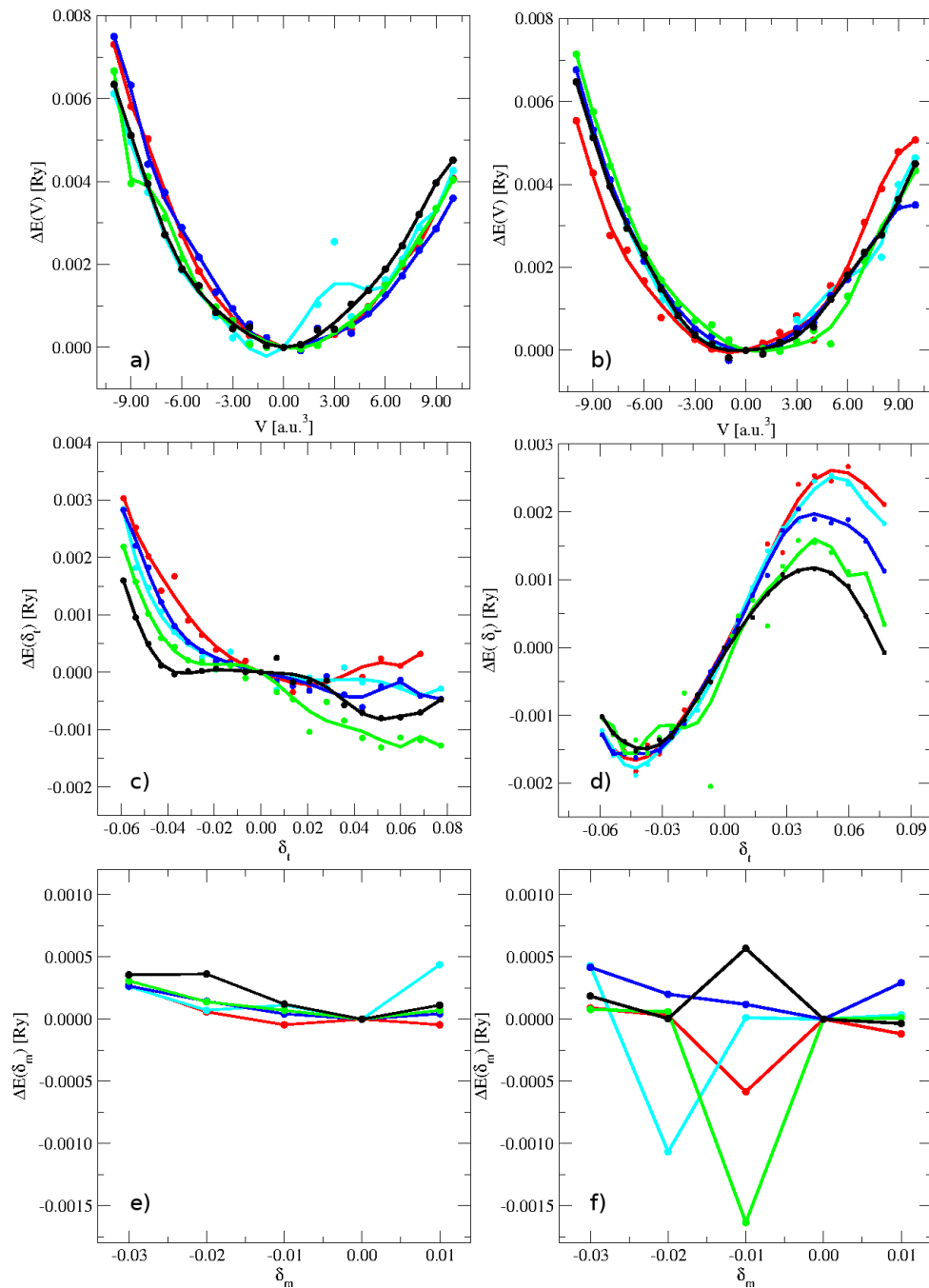


Figura 4.1.9: Diferencia de energía entre el estado deformado y relajado para cada α , calculado bajo el esquema **HYB-DFT** para las deformaciones isotrópicas [(a), (b)], tetragonal [(c), (d)] y monocínica [(e), (f)], de las configuraciones FM (Ferromagnético) y NM (No-magnético), los valores de $\alpha = 0.57$ (rojo), 0.58 (cyan), 0.65 (azul), 0.80 (verde) y 1.00 (negro).

aquí seleccionados para el estado base NM del FCC δ -Pu.

4.2 Caso Am-II

La fase Am-II fue modelada por medio de la celda cúbica centrada en el cuerpo con el grupo espacial $Fm - 3m$ de una sola posición atómica, y del mismo modo que en el caso anterior, únicamente es posible analizar las configuraciones no-magnética (NM) y ferromagnética (FM). Las ocupaciones iniciales de valencia para NM son:

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{3.0}5f_{\frac{7}{2}}^{0.0}6d_{\frac{3}{2}}^{0.5}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0}, \quad (4.3)$$

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{3.0}5f_{\frac{7}{2}}^{0.0}6d_{\frac{3}{2}}^{0.5}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0},$$

Y para la configuración FM:

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{3.0}5f_{\frac{7}{2}}^{3.0}6d_{\frac{3}{2}}^{1.0}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0}, \quad (4.4)$$

$$6s_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{1}{2}}^{1.0}6p_{\frac{3}{2}}^{2.0}5f_{\frac{5}{2}}^{0.0}5f_{\frac{7}{2}}^{0.0}6d_{\frac{3}{2}}^{0.0}7s_{\frac{1}{2}}^{1.0},$$

para las polarizaciones α y β . La naturaleza localizada de los electrones $5f$ en actínidos pesados, permite probar dos diferentes correcciones de alta correlación, en este caso: Una corrección de autointeracción **DFT+U** [81] y un funcional híbrido con una cantidad variable de intercambio exacto de **HF** con la intención de calcular las tendencias en el conjunto de constantes elásticas (c_{11} , c_{12} , c_{44}) de Am-II, como función de los parámetros α y U_{eff} . El rango elegido de valores de ambos parámetros se basan en cálculos previos, del caso particular del elemento Am, con **DFT+U** [26, 112–116] y **HYB-DFT** [99, 112, 117–119]. Para los valores de U_{eff} se consideraron los valores de: 3.672, 3.508, 3.291, 3.073, 2.856, 2.638, 2.420, 1.632 eV, mientras que para α : 0.250, 0.300, 0.350, 0.400, 0.450, 0.500, 0.750, 1.000. En la **Fig.** 4.2.1 (b \rightarrow i) se muestra la deformación isotrópica contra la diferencia de energía total, normalizada al valor de energía de estado base obtenido en cada caso, empezando con **DFT** con acoplamiento espín-órbita (**DFTSO**) sucesivamente incrementando el parámetro α y U_{eff} dentro de los límites y pasos discutidos. Bajo el esquema **DFTSO** se obtiene un volumen de celda unitaria de 139.36 a.u.³ (20.63 Å³) para la configuración NM y 215.86 a.u.³ (31.95 Å³) para FM. El estado magnético se ubica 106.77 mRy debajo de la curva NM, prediciendo un ordenamiento magnético en Am con **DFTSO** en desacuerdo con el resultado experimental [120, 121]. El volumen muestra desviaciones del orden de -29.56 % y

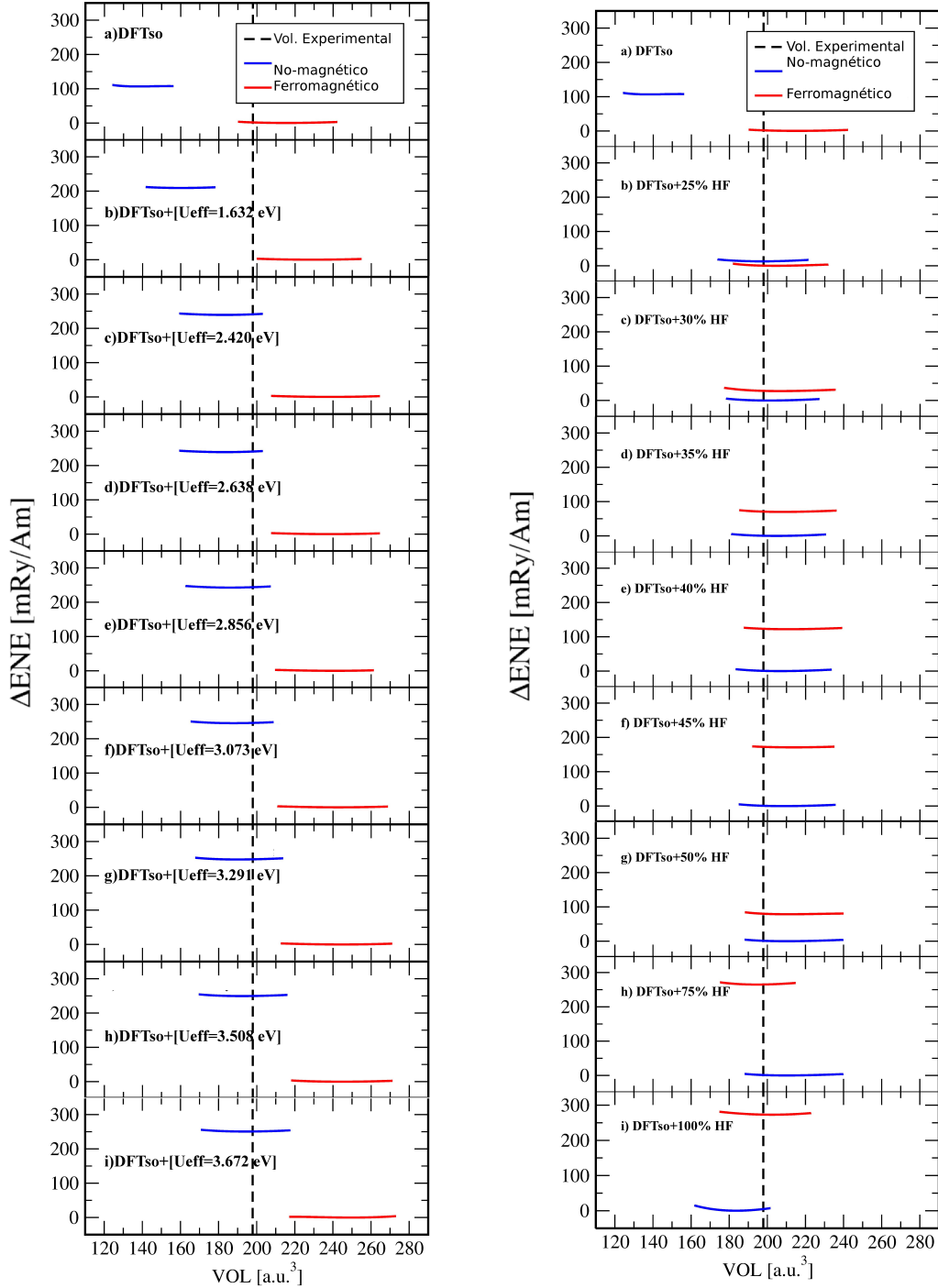


Figura 4.2.1: Diferencia de energía total entre las configuraciones NM y FM de Am-II. El conjunto de deformaciones isotrópicas se lleva a cabo partiendo del volumen de equilibrio encontrado. Con **DFT+U** (Izq.) la estabilización de la configuración NM no se alcanza, mientras que las condiciones de estabilidad de la configuración NM se cumplen con U_{eff} : 3.508, 3.291, 3.073, 2.856, 2.638, 2.420 eV. Por su parte **HYB-DFT** (Der.) estabiliza la energía NM con $\alpha = 30\%$ de intercambio exacto. Las condiciones de estabilidad mecánica para esta misma configuración se presentan con $\alpha = 30, 40$ y 55% .

8.83 % para NM y FM, respecto al volumen experimental 197.86 a.u.^3 (29.29 \AA^3) [122], correspondientes con cálculos previos bajo el mismo nivel de teoría [26,112,114]. Los resultados obtenidos con el método **HYB-DFT** muestran que la configuración NM llega a ser estable con $\alpha \geq 0.30$ (**Fig.** 4.2.1 (c) der.), que también se encuentra en acuerdo con un cálculo previo de su fase Am-I a presión atmosférica [119]. Este último valor de transición de α es más bajo comparado con la misma metodología para δ -Pu ($\alpha = 0.58$) [117], lo que sugiere que el número de electrones en la capa $5f$ del Am, requiere de una interacción de intercambio más débil, para balancear las poblaciones de cada proyección de espín, en la fases de alta simetría del Am. Las tendencias en las propiedades estructurales, ocupaciones parciales y momentos magnéticos son mostrados en las **Tab.** 4.2 y 4.2.2, cuyos datos son mostrados de la misma forma que en trabajos previos con esquemas **HYB-DFT** [99,117,119], para facilitar la comparación entre elementos de la serie del actinio, así como entre estructuras cristalinas. Los resultados se comparan respecto a los cálculos con Am-I, ya que representan la única referencia del metal en donde se han calculado estas misma propiedades en función de α , por lo que se prestó atención a sus tendencias para distinguir similitudes con la fase de interés, Am-II. En el trabajo de Atta-Fynn y K. Ray [119] sobre Am-I, con la metodología **HYB-DFT**, se reporta la presencia de un punto de saturación en el momento total M_J , alrededor de un valor de $\alpha \simeq 0.20$, debido a una disminución en el momento orbital de casi $2 \mu_B$. En ninguna otra magnitud tabulada en [119], ya sea ocupación total $5f$, módulo de bulto o diferencia de energía de configuración, se aprecia una discontinuidad aparente. Con $\alpha \simeq 0.20$, la configuración AFM posee la energía de estado base más baja y es necesario un valor de $\alpha \simeq 0.30$ para estabilizar la energía NM. Es interesante notar que con el valor reportado más alto de α [119], la desviación en el volumen de la celda unitaria en configuración NM alcanza la ΔV de la configuración FM, cuando se resuelve con valores de α a partir de 0.40 o 0.55 en adelante, de forma similar a la igualación de resultados en δ -Pu, cuando se alcanza su estado base no-magnético. Para Am-II casi no hay variación en la ocupación total $5f$ entre $0.25 < \alpha < 0.50$ para la configuración FM, y este comportamiento se extiende hasta 0.75 para NM, lo que indica un comportamiento más localizado de los electrones $5f$ [121] en la fase Am-II. Lo anterior permite definir un rango de valores α que genera una distribución de estados en la capa $5f$ al que se le llamará régimen local del parámetro α (ver Fig. 4.2.2). En la configuración FM los momentos magnéticos, dentro de este mismo régimen, muestra una discontinuidad tipo escalón como el que se encuentra en el punto de saturación reportado en [119], producido por un incremento en el momento

α	Mag.	ΔE [$\frac{mRy}{atom}$]	M_s	M_L [μ_B]	M_J	$n5f - dn$	$n5f - up$	$n5f$	V [a.u. ³]	ΔV [%]
0.00	NM	106.77	0.00	0.00	0.00	2.94	2.94	5.88	139.36	-29.56
	FM	0.00	5.87	-0.63	5.23	0.14	6.01	6.15	215.86	8.83
0.25	NM	13.05	0.00	0.00	0.00	2.85	2.85	5.70	197.40	-0.23
	FM	0.00	5.49	-2.79	2.70	5.61	0.11	5.72	206.63	-4.43
0.30	NM	0.00	0.00	0.00	0.00	2.85	2.85	5.70	200.83	1.50
	FM	27.29	5.52	-2.83	2.68	5.62	0.10	5.72	209.40	5.83
0.35	NM	0.00	0.00	0.00	0.00	2.85	2.85	5.70	205.65	3.93
	FM	69.97	5.54	-2.86	2.67	5.63	0.09	5.72	210.53	6.40
0.40	NM	0.00	0.00	0.00	0.00	2.85	2.85	5.70	208.31	5.28
	FM	122.08	5.60	-1.96	3.63	5.66	0.06	5.72	213.21	7.76
0.45	NM	0.00	0.00	0.00	0.00	2.86	2.86	5.72	210.15	6.21
	FM	167.17	5.60	-1.98	3.62	5.67	0.06	5.73	213.60	7.95
0.50	NM	0.00	0.00	0.00	0.00	2.86	2.86	5.72	213.77	8.04
	FM	78.61	3.76	-1.92	1.84	4.75	0.98	5.73	213.88	8.09
0.75	NM	0.00	0.00	0.00	0.00	2.88	2.88	5.76	217.64	10.00
	FM	264.98	4.73	-4.78	-0.05	4.85	0.12	4.97	194.67	-1.61
1.00	NM	0.00	0.00	0.00	0.00	1.99	1.99	3.98	183.39	-7.31
	FM	273.11	4.78	-4.85	-0.06	4.86	0.07	4.93	198.71	0.43
[118]	NM	0.00							210.30	6.28
	FM	102.55							218.43	10.39

Tabla 4.2.1: Resultados bajo el esquema **HYB-DFT**: Diferencia de energía entre la configuración NM y FM en su volumen de equilibrio (la referencia de energía se ajusta a cero en el estado base correspondiente), momento magnético de espín, momento orbital, momento total, ocupaciones $5f$ parciales y volumen de celda unitaria de equilibrio por átomo ($\frac{V_{opt}-V_{exp}}{V_{exp}}$ %) para cada α . El volumen de celda unitaria corresponde a $V_{exp} = 197.86 \text{ a.u.}^3$ (29.29 \AA^3) [122]; V_{opt} , volumen optimizado. La referencia [118] corresponde a un cálculo previo, bajo **HYB-DFT**, con $\alpha = 0.30$ para una supercelda tetragonal de Am-II.

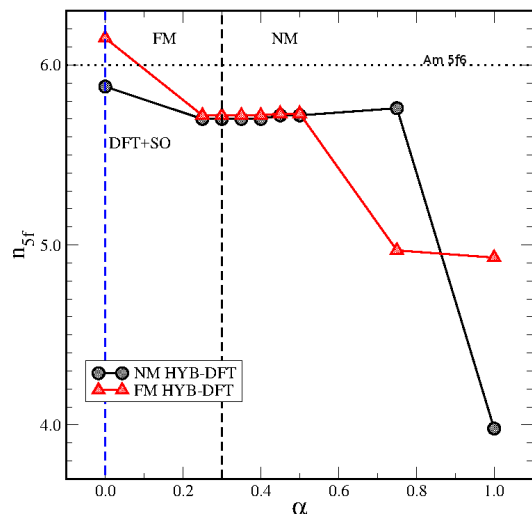


Figura 4.2.2: Ocupaciones parciales $5f$ del Am-II dentro de la esfera de *muffin-tin*, la transición de la configuración FM a la NM se alcanza con $\alpha = 0.30$, que equivale al resultado con Am-I [119], la región local del parámetro α se extiende hasta 0.75 para el caso NM y hasta 0.50 para FM, a partir de los cuales los valores de n_{5f} disminuyen de forma abrupta, para el conjunto de valores α elegidos.

orbital. Por otro lado, las desviaciones de volumen se incrementa hasta converger al valor de 8.0%, cuando α es igual a 0.50 en FM (ver **Fig.** (a) 4.2.3). Para ambas configuraciones los módulos de bulto se distribuyen aproximadamente alrededor de 45 GPa (ver Fig. 4.2.4), sin embargo, es interesante el efecto que se presenta en la población $5f$ (y por lo tanto en todas sus propiedades estructurales). Cuando $\alpha = 0.50$ y $\alpha = 1.00$ para la configuración FM y NM, respectivamente, en el caso no-magnético, las ocupaciones totales n_{5f} cambian aproximadamente de 5.8 a 4.0 (ver **Fig.** (a) 4.2.2), así mismo, el volumen se contrae más del 7 %, comparado con el 10 % de expansión alcanzado, en los valores iniciales de α ($0.25 \rightarrow 0.75$), mientras que el módulo de bulto se incrementa en orden de cientos de GPa, los cuales son valores típicos de metales de actínidos ligeros [62], dicha discontinuidad se aprecia de igual forma en tendencias del volumen de celda unitaria y módulo de bulto en la configuración FM (ver figuras 4.2.3 y 4.1.4). La diferencia de energía entre las configuraciones magnéticas va desde 27.29 a 167.17 mRy en los valores iniciales de α ($0.30 \leq \alpha \leq 0.45$), en contraste, esta diferencia disminuye a 78.61, cambiando α en el intervalo $0.45 \leq \alpha \leq 0.50$, contrastando con el incremento uniforme, en la diferencia de energía configuracional, visto con la variación de α en δ -Pu (ver **Fig.** 4.1.1 y 4.2.1 der.). En la configuración FM, la población n_{5f} disminuye respecto a la ocupación orbital del átomo aislado de $\alpha = 0.50$ a 0.75 (ec.

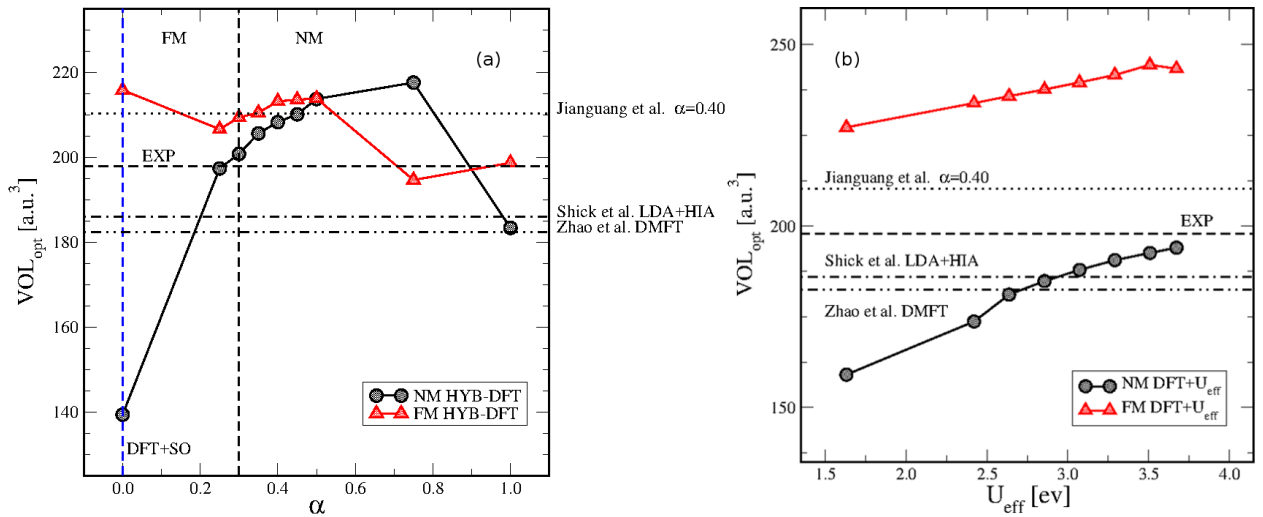


Figura 4.2.3: Volúmenes optimizados del Am-II con el esquema HYB-DFT (a) y DFT+ U_{eff} (b) con la corrección SIC (Self Interaction Correction) fuera de la región local de α , ambas estructuras presentan un colapso en su volúmen. Las referencias corresponden a DMFT [113], HYB-DFT [118], DFT+HIA [102] y el parámetro de red experimental [122].

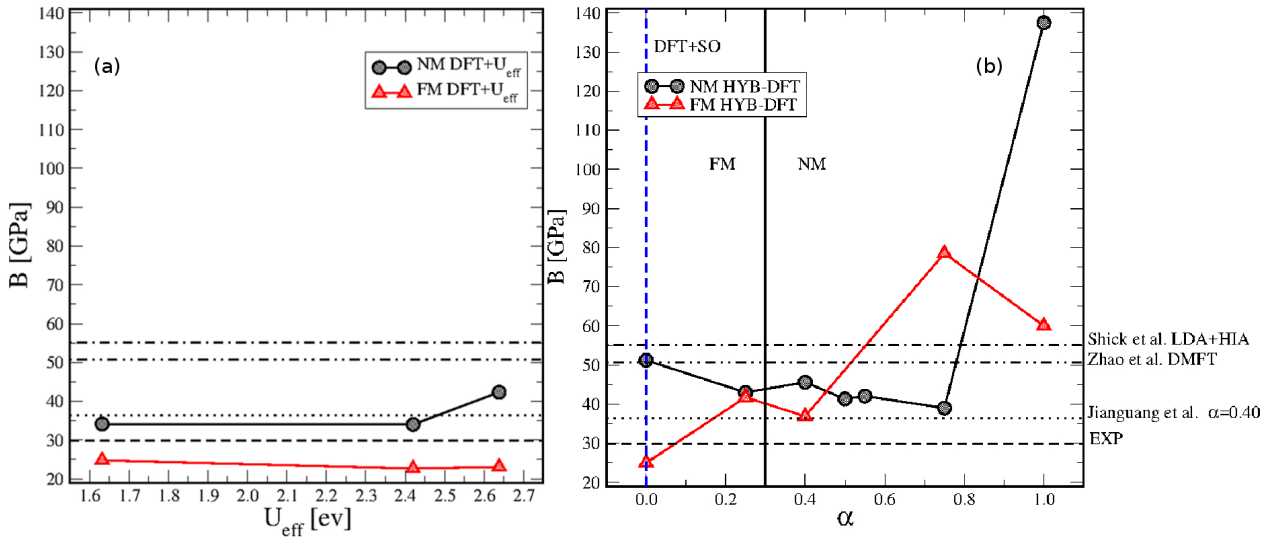


Figura 4.2.4: Modulos de bulsto optimizados del Am-II con el esquema DFT+ U_{eff} (a) con la corrección SIC (*Self Interaction Correction*) y bajo la metodología HYB-DFT (b). Las referencias corresponden a DMFT [113], HYB-DFT [118], DFT+HIA [102] y el módulo de bulsto experimental se obtiene de [77].

4.4), así mismo, el volumen se contrae y el momento magnético de espín disminuye en $\alpha = 0.75$, llevando el valor del momento total cercano a cero, una señal de migración de estados del orbital $5f$ al $6d$, como en el caso NM pero con valores más pequeños de α . Para ambas configuraciones los efectos con valores altos de α , es decir, fuera del régimen local del modelo **HYB-DFT** de Am-II, incrementa la cohesión del cristal con la migración de estados de la capa $5f$ a la $6d$, con diferentes grados de intercambio exacto en el Hamiltoniano de DFT. Esto es un efecto similar al producido en la compresión de actínidos pesados [121], sin ser posible de ser visto teóricamente en el estado base NM del Am-I [119] y en δ -Pu [99,117] con cálculos hasta con $\alpha = 1.00$.

En el modelo DFT+U, la variación del parámetro U_{eff} muestra un incremento de los volúmenes de celda unitaria, a lo largo de los valores elegidos (ver **Tab.** 4.2.2). La diferencia de energía entre las configuraciones tiene un ligero incremento de 210 mRy a 250 mRy, donde la configuración FM permanece como estado base para todos los valores de U_{eff} seleccionados, en acuerdo con cálculos previos de Am-I [114]. La ocupación $5f$ en NM permanece alrededor de 5.8, el cual es 0.4 más bajo que los valores del régimen local de α , aquí mostrados. En la configuración FM hay un incremento lineal de la ocupación $5f$ como función de U_{eff} , también presente en los momentos magnéticos y en los volúmenes de red por átomo. Cuando $U_{eff} \leq 2.638$ eV, el volumen de equilibrio de la configuración NM se aproxima al valor experimental en una forma parabólica (ver **Fig.** (b) 4.2.2) y el módulo se distribuye alrededor de 40 GPa. Por otro lado, en la configuración FM, el volumen de celda unitaria deja linealmente el valor experimental a medida de que U_{eff} se incrementa. Así mismo no hay un cambio aparente en el comportamiento de los electrones $5f$, plamado en ninguna de las configuraciones.

En las figuras 4.2.5 y 4.2.6 se muestran las densidades de estados parciales (pDOS) para ambas configuraciones de espín con una fracción del conjunto de parámetros implementados en este trabajo. Bajo un esquema **DFTSO** (ver **Fig.** 4.2.5 (a)) la configuración NM muestra un pico de estados, centrado en E_f compuesto enteramente por electrones $5f$, por otro lado, la configuración FM no tiene una presencia substancial de estos mismos estados alrededor de E_f , este efecto tiende a estabilizar la energía de dicha configuración, sin embargo se presenta un ordenamiento magnético y un espectro de energía electrónico incorrectos para Am-II [120,121]. El resultado DFT+SO posee un alto grado de itinerancia comparado con el resultado de Am-I NM $\alpha = 0.00$ [119], en el cual es posible de ver que el pico en E_f está desplazado hacia la banda de conducción y un solo pico más ancho aparece

U_{eff} [eV]	Mag.	ΔE [$\frac{mRy}{atom}$]	M_s	M_L [μ_B]	M_J	$n5f - dn$	$n5f - up$	$n5f$	V [a.u. ³]	ΔV [%]
0.000	NM	106.77	0.00	0.00	0.00	2.94	2.94	5.88	139.36	-29.56
	FM	0.00	5.87	-0.63	5.23	0.14	6.01	6.15	215.86	8.83
1.632	NM	209.17	0.00	0.00	0.00	2.94	2.94	5.88	159.01	-19.63
	FM	0.00	6.12	-0.55	5.56	0.06	6.19	6.55	227.18	14.81
2.420	NM	244.26	0.00	0.00	0.00	2.87	2.87	5.74	173.69	-12.21
	FM	0.00	6.28	-0.40	5.87	0.04	6.27	6.31	233.86	18.19
2.638	NM	239.24	0.00	0.00	0.00	2.87	2.87	5.74	181.05	-8.49
	FM	0.00	6.28	-0.40	5.87	0.04	6.29	6.33	235.79	19.17
2.856	NM	242.50	0.00	0.00	0.00	2.92	2.92	5.84	184.76	-6.62
	FM	0.00	6.28	-0.40	5.87	0.04	6.32	6.36	237.60	20.08
3.073	NM	245.49	0.00	0.00	0.00	2.92	2.92	5.84	187.89	-5.03
	FM	0.00	6.30	-0.37	5.93	0.04	6.34	6.38	239.55	21.07
3.291	NM	247.45	0.00	0.00	0.00	2.91	2.91	5.82	190.56	-3.68
	FM	0.00	6.32	-0.36	5.95	0.03	6.35	6.38	241.59	22.10
3.508	NM	249.27	0.00	0.00	0.00	2.91	2.91	5.82	192.59	-2.66
	FM	0.00	6.35	-0.33	6.02	0.03	6.38	6.41	244.38	23.51
3.672	NM	250.54	0.00	0.00	0.00	2.91	2.91	5.82	194.03	-1.93
	FM	0.00	6.36	-0.32	6.03	0.03	6.39	6.42	243.31	22.96

Tabla 4.2.2: Resultados bajo el esquema **DFT+U**: Diferencia de energía entre la configuración NM y FM en su volumen de equilibrio (la referencia de energía se ajusta a cero en el estado base correspondiente), momento magnético de espín, momento orbital, momento total, ocupaciones $5f$ parciales y volumen de celda unitaria de equilibrio por átomo ($\frac{V_{opt}-V_{exp}}{V_{exp}}\%$) para cada α . El volumen de celda unitaria corresponde a $V_{exp} = 197.86 \text{ a.u.}^3$ (29.29 \AA^3) [122]; V_{opt} , volumen optimizado.

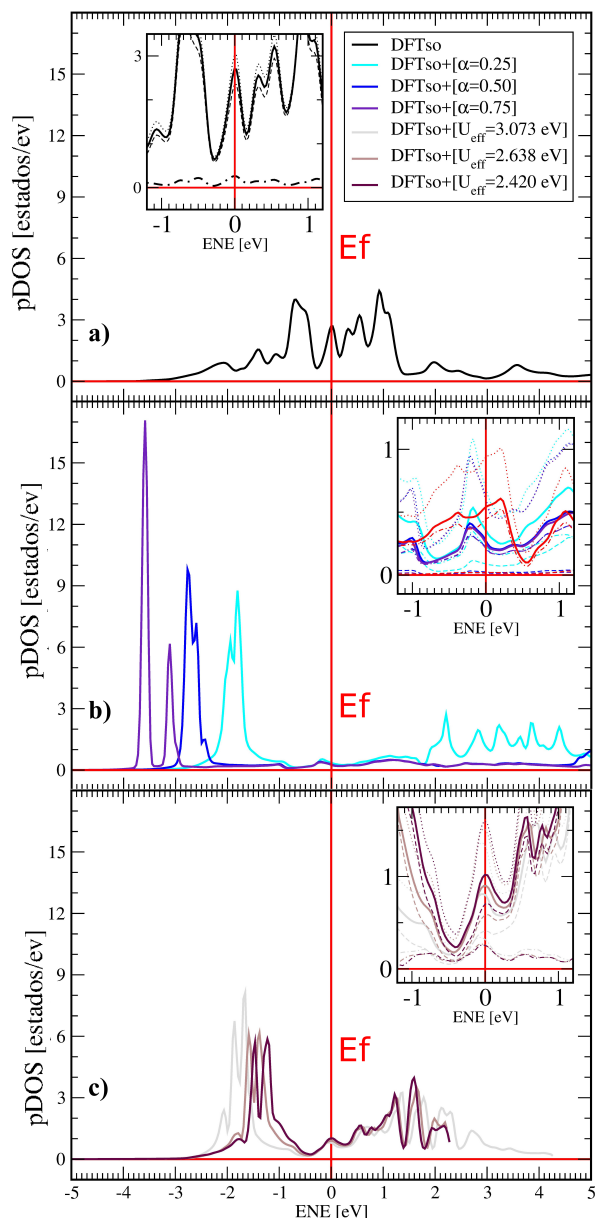


Figura 4.2.5: pDOS para la configuración no-magnética, bajo DFTSO (a), HYB-DFT (b) y DFT+U (c). Las líneas de trazos-puntos indican proyección d , las líneas de trazos muestran la proyección f , mientras que las líneas continuas y punteadas indican la densidad total dentro de la esfera de *muffin-tin* y la densidad intersticial, respectivamente. Los insertos en cada inciso indican la pDOS sobre E_f , las líneas rojas en (b) representan los resultados con $\alpha = 1.00$.

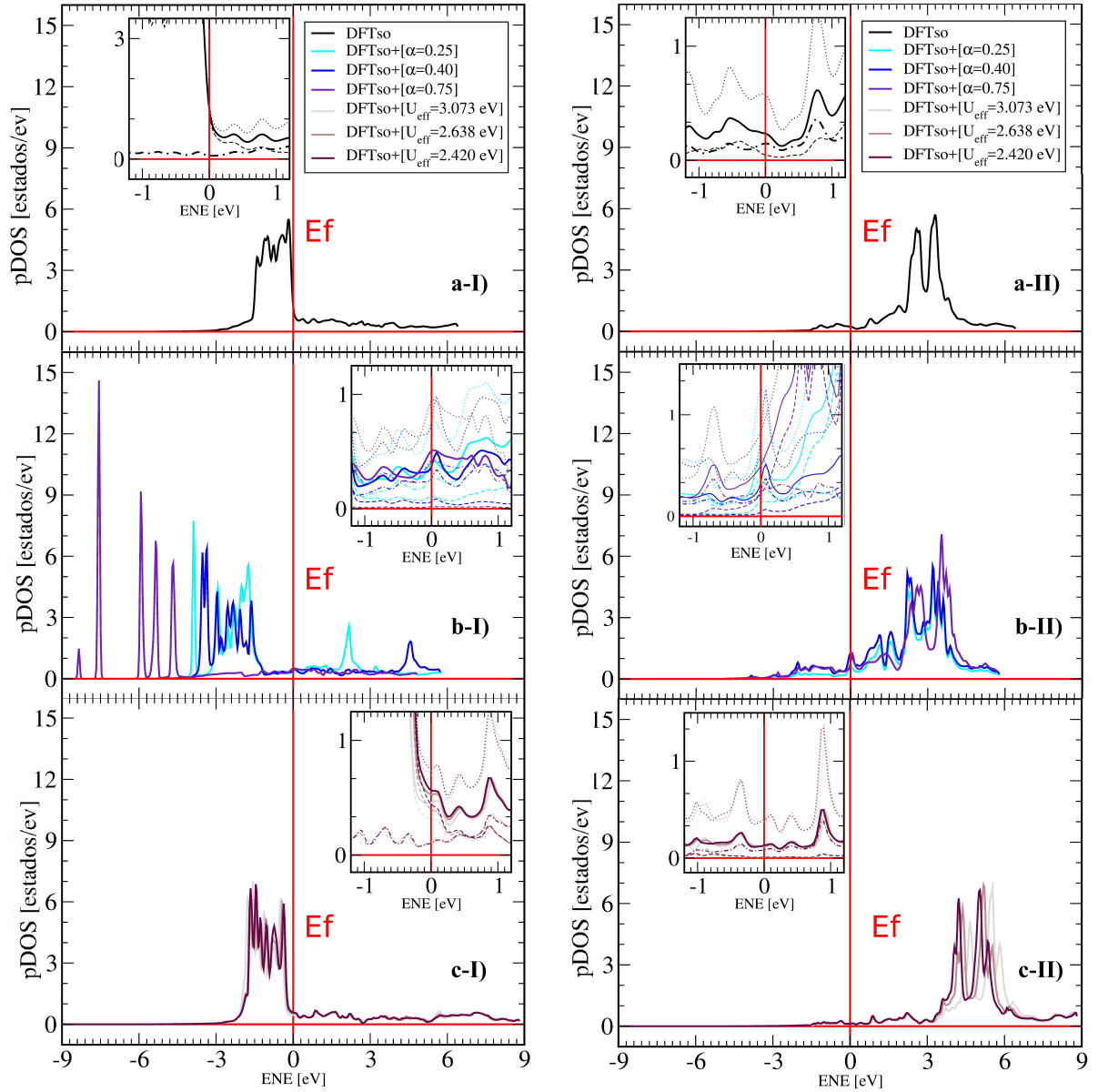


Figura 4.2.6: pDOS para la configuración FM ($I-\uparrow$, $II-\downarrow$), bajo DFTSO (a), HYB-DFT (b) y DFT+U (c). Las líneas de trazos-puntos indican proyección d , las líneas de trazos muestran la proyección f , mientras que las líneas continuas y punteadas indican la densidad total dentro de la esfera de *muffin-tin* y la densidad intersticial, respectivamente. Los insertos en cada inciso indican la pDOS sobre E_f .

1 eV a la izquierda de la energía de referencia (E_f). Lo anterior es una característica que puede ser atribuida a una menor desviación porcentual (comprimida 14.4 % respecto al volumen experimental [119]) vs el 29.6 % en Am-II encontrada en este trabajo. Lo anterior es esperado, ya que la estructura fcc se encuentra en el umbral hacia estructuras con bajas simetrías que poseen un mayor carácter de enlace, comparado con la estructuras de actínidos pesados a presión atmosférica. Los resultados **HYB-DFT** muestran, en la configuración NM, un pequeño pico dentro de la banda de valencia, alrededor de 0.2 eV respecto a E_f para todos los valores de α (ver inserto **Fig.** 4.10 (b)), y para la configuración FM, una pequeña señal DOS aparece sobre E_f (ver inserto **Fig.** 4.2.6 II) solamente en la proyección de espín \downarrow , la cual se incrementa como función de α . Tal característica en el espectro electrónico mayormente resulta de contribuciones de estados d , para ambos casos. Un estado base NM estable se alcanza con $\alpha = 0.30$ de intercambio exacto de **HF**. Las contribuciones de intercambio exacto aplicadas al Am-II sobre sus estados $5f$, los divide en dos conjuntos de estados degenerados, un pequeño componente itinerante localizado alrededor de 0.2 eV de E_f y un componente localizado que continúa moviéndose más hacia adentro de la banda de valencia como función de α (se encuentra en δ -Pu [99,117], Am-II [118], Am-I [119]). Por otro lado, para la configuración FM, una cantidad más grande de estados en E_f con $\alpha \geq 0.30$ siempre es encontrado (respecto a NM). Los estados $5f$ en NM poseen un comportamiento previamente visto como función de α [117] (con desplazamientos de los estados localizados dentro de la banda de valencia y con una reducción de los estados itinerantes alrededor de E_f conforme α se incrementa), pero solamente hasta un valor crítico $\alpha = 0.75$. Sin embargo, cuando $\alpha = 1.00$, la $N(E_f)$ muestra un cambio abrupto prácticamente sin ninguna contribución de estados $5f$ alrededor de E_f , dejando entonces todo el carácter de enlace a los estados $6d$, como se muestra con líneas rojas en el inserto de la **Fig.** 4.2.5 (b), lo que explica la diferencia en el volumen de celda unitaria y módulo de bulto discutidos previamente y resulta consistente con la respuesta elástica del material. El espectro electrónico del americio metálico bajo el esquema DFT+U, implementado en el presente estudio, muestra unos desplazamientos más pequeños hacia la banda de valencia, comparado con las tendencias observadas con **HYB-DFT**, por lo tanto en la configuración NM, para todo valor de U_{eff} , los estados $5f$ no se retiran por completo de E_f (ver **Fig.** 4.2.5 (c)), en lugar de ello, una pequeña cantidad de estados permanecen alrededor de E_f y la energía total para la configuración NM se encuentra siempre por arriba de la curva FM. La pDOS de esta última configuración es muy similar al resultado con DFT estándar, sin

presencia alguna de estados en E_f y con electrones de valencia con polarización de espín \uparrow localizados a lo largo de un rango angosto de energías (de 0.2 eV a 2.0 eV). El espectro de la banda de conducción del americio metálico (ver **Fig.** 4.2.8) muestra un pico bien resuelto en una energía de enlace de 2.8 eV [123] con otro estado coexistiendo a 1.8 eV [120]. Una

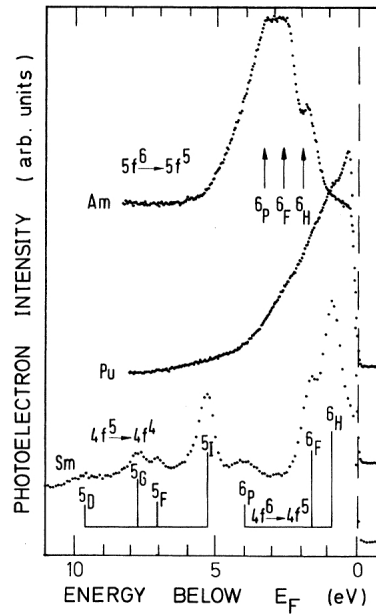


Figura 4.2.7: Figura tomada de [123]-**Fig. 2**. Espectro de fotoemisión del Am, Pu y Sm metálicos.

de las señales de emisión se encontrará pobremente apantallada (*poor screening*) cuando el estado final de ocupación se llene con un electrón de la banda de conducción del americio $6d7s$ [124], por otro lado se dice que la señal está bien apantallada (*good screening*) cuando el estado disponible se ocupa por otro electrón $5f$ [120,123]. En el espectro, la señal con pobre y con buen apantallamiento se localizan en 2.8 y 1.8 eV, respectivamente. Hay un buen acuerdo entre las posiciones en energía de los estados pobremente apantallados encontrados en los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y ultravioleta con los estados localizados en la DOS de la configuración NM bajo el esquema **HYB-DFT** con $\alpha = 0.50$. Aunado a este DOS, se nota una hibridación entre estados $5f$ y $6d$ en E_f . Sin embargo, una vez que se excede el límite local del parámetro α ($\alpha \geq 0.75$) se presenta un estado final tipo multiplete en el DOS, la cual es similar a los estados $4f$ de espectro PES en la tierras raras [125], por lo tanto no representa una descripción apropiada de los estados localizados

5*f* de actínidos pesados. Por otro lado, el DOS de la configuración NM calculado con el método DFT+U, posee similitudes con las señales con buen apantallamiento, así como un menor grado de hibridación con los estados 6*d* en el nivel de Fermi.

Para determinar las constantes elásticas, se realizaron cálculos con deformaciones isocóricas sobre los volúmenes de equilibrio (estados no-deformados) encontrados con el esquema estándar **DFT+SO**, **HYB-DFT** ($\alpha = 0.250, 0.400, 0.500, 0.550, 0.750, 1.00$) y **DFT+U** (en eV $U_{eff} = 2.638, 2.420, 1.632$). Los resultados con DFT+SO, en la configuración NM muestran la respuesta elástica esperada de un sistema de electrones itinerantes 5*f* en una estructura de un actínido pesado, es decir, un valor negativo del módulo de corte, lo cual no cumple con el criterio de estabilidad tetragonal $c_{11} > |c_{12}|$ (**Tab. 4.2.3**), así mismo, hay un máximo en la curva de deformación monoclinica vs energía, lo que genera un coeficiente negativo de segundo orden y por lo tanto una constante c_{44} menor a cero. La ausencia de estados alrededor de E_f en la configuración FM estabiliza mecánicamente el Am-II como se ve en un cálculo con un esquema **DFTSO** (ver FM-I en **Fig. 4.2.8**), sin embargo, tanto el ordenamiento magnético y el espectro de energía electrónico no muestran semejanzas con los resultados experimentales [120,121]. Por lo tanto no se espera que este conjunto de constantes elásticas representen por completo el comportamiento elástico del material, ya que teóricamente este es sólo un modelo local del Am-II, el cual es encontrado cuando α se está cerca de la frontera de su régimen local en la configuración FM con $\alpha = 0.40$ (ver **Tab. 4.2.3**) o cuando se usa un valor cercano de U_{eff} a 4 eV en la configuración FM. Bajo el esquema **HYB-DFT** es posible reconocer dos regiones en los valores de las constantes elásticas (ver **Tab. 4.2.3**), una de ellas se encuentra cuando los estados localizados en la banda de valencia poseen una distribución comparables con el pico principal de espectro PES (estados con apantallamiento pobre [120,123]). La segunda región de valores de c_{ij} aparece una vez que α está afuera de su régimen local, es decir, cuando ocurre la migración de estados del orbital 5*f* al orbital 6*d*. Cuando $\alpha = 0.550$ las constantes elásticas cumplen con los tres criterios de estabilidad mecánica, con diferencias respecto a los valores encontrados en los resultados del límite local, por lo que constituye un conjunto de c_{ij} que podría estar mayormente relacionado con una medición experimental del metal real de Am-II (No publicado hasta donde se tiene conocimiento). Ya que el estado base posee una configuración no-magnética y el resto de sus propiedades mecánicas parecen indicar una convergencia hacia magnitudes similares de $\{c_{ij}\}$ con dos aproximaciones diferentes de alta correlación (ver **Tab. 4.2.3**). Por otro lado un cálculo previo con la

DFTSO	Mag.	c_{11}	c_{12}	c_{44}
		[GPa]		
	NM	7.50	73.10	-10.19
	FM	30.52	22.22	26.86
HYB-DFT [α]	Mag.	c_{11}	c_{12}	c_{44}
		[GPa]		
0.250	NM	76.44	35.16	39.63
	FM	68.28	28.48	33.31
0.400	NM	64.19	36.74	34.16
	FM	47.28	16.10	36.63
0.500	NM	60.54	31.70	31.56
0.550	NM	64.76	30.73	33.27
0.750	NM	60.04	28.46	31.71
	FM	78.78	78.41	31.30
1.000	NM	79.46	106.43	-17.69
	FM	57.29	70.38	37.20
DFT+U [U_{eff} eV]	Mag.	c_{11}	c_{12}	c_{44}
		[GPa]		
1.632	NM	40.38	31.00	15.53
	FM	29.59	22.37	22.99
2.420	NM	38.64	31.70	26.60
	FM	35.86	16.03	23.07
2.638	NM	56.58	35.37	25.38
	FM	32.11	18.57	23.78
3.508	NM	64.54	31.35	30.56
	FM	39.94	27.12	20.27

Tabla 4.2.3: Constantes elásticas adiabáticas calculadas para el fcc Am-II.

metodología **HYB-DFT** $\alpha = 0.40$ [118] es consistente con la presente metodología, ya que ambos métodos predicen una estructura mecánicamente estable bajo este mismo valor de α . El comportamiento con $\alpha = 1.00$ asemeja los resultados **DFTSO** en la configuración NM, tomando en cuenta el mismo perfil observado en las curvas de deformación tetragonal vs diferencia de energía (ver FM-I y FM-II en **Fig.** 4.2.8), es decir, en ambos casos el módulo de corte es negativo. Pero ahora los estados en E_f ya no son más orbitales $5f$, en su lugar, consisten mayormente de orbitales $6d$ y c_{12} se encuentra en el orden de cientos de GPa, es decir, representa un ambiente altamente cohesivo e itinerante, el cual es encontrado en actínidos ligeros a presión atmosférica (con bajas simetrías del tipo $\alpha-U$), por lo que una estructura mecánicamente estable, bajo estas condiciones, representaría un resultado poco representativo. En el análisis de las propiedades mecánicas se incluye un valor de $\alpha = 0.25$, todo valor menor a 0.30 generará un estado base FM en Am-II, el pDOS se localiza alrededor de los 2.8 eV (estados pobremente apantallados [120, 123]), sin embargo, sus valores de c_{ij} constituyen prácticamente los mismos valores encontrados en la configuración NM con $\alpha = 0.550$, lo que sugiere que el cumplimiento de las condiciones de estabilidad mecánica del estado base, bajo el esquema **HYB-DFT**, modela el mismo carácter local–itinerante de los electrones de valencia en el material. Una vez que la configuración FM ya no es el estado base, se nota como en la deformación tetragonal se forma un mínimo fuera de la simetría cúbica (ver FM-II en **Fig.** 4.2.4), es decir, ligeramente fuera del estado no-deformado, lo cual no es factible ya que la siguiente fase inducida por presión es ortorrómbica [77], por lo tanto dejan de ser valores apropiados para representar el sistema Am-II, ya que se espera que ambas deformaciones a volumen constante sean completamente simétricas alrededor del punto inicial. Los resultados a nivel **DFT+U** realizados con la configuración NM, entre los límites $2.6 \leq U_{eff} \leq 3.5$ eV, muestran las mismas características respecto a NM $\alpha = 0.550$ donde los valores de c_{ij} muestran ligeras desviaciones y las curvas son simétricas respecto al estado no-deformado, cabe mencionar, que para tal valor de U_{eff} la pDOS coincide con los picos de PES en 1.8 eV [120, 123] relacionados con estados con buen apantallamiento.

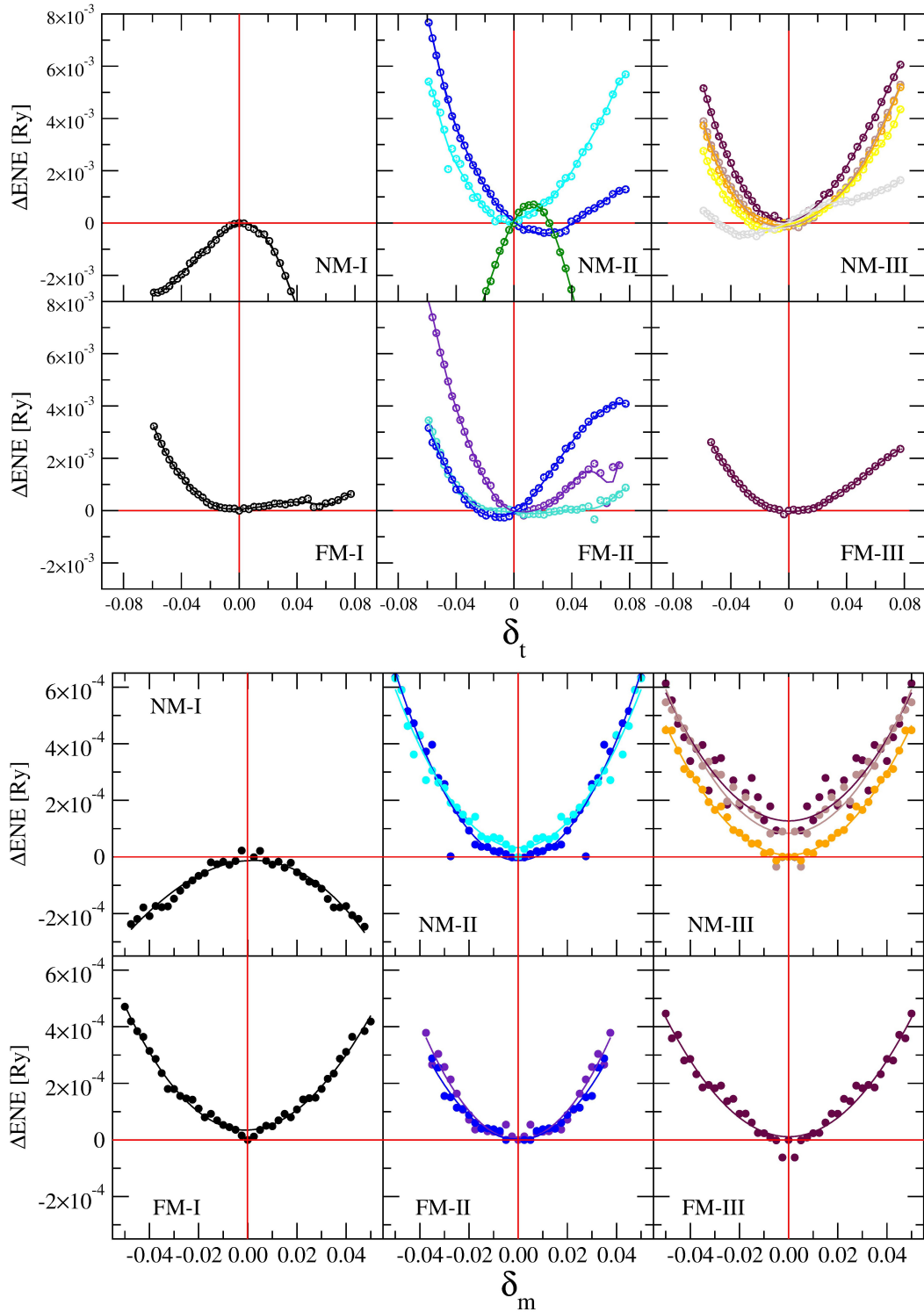


Figura 4.2.8: Deformaciones tetragonales (δ_t) y monoclinicas (δ_m) para las tres metodologías (**DFTSO-I**, **HYB-DFT-II** y **DFT+U-III**) con ambas configuraciones de espín. Para cada parámetro: $\alpha = 0.25$ (indigo), 0.40 (azul), 0.55 (cyan), 0,75 (turquesa) y 1.00 (verde oscuro) y en eV, $U_{eff} = 3.508$ (marrón), 2.856 (café), 2.638 (anaranjado), 2.420 (amarillo) y 1.632 (gris).

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

La descripción de la estructura electrónica del δ -Pu involucra procesos complejos, donde una clara definición del carácter itinerante y localizado de los electrones $5f$ es esencial. Las teorías DFT en cálculos realistas actualmente implementadas en la mayoría de los códigos computacionales son capaces de modelar parcialmente dichos procesos. Como ejemplo se encuentran varios resultados que reproducen exitosamente propiedades estructurales del δ -Pu medidas experimentalmente, en contraste, otras características importantes no han sido exploradas con suficiente detalle, como la configuración no-magnética de estado base, medida por susceptibilidad magnética, capacidad calorífica y dispersión de neutrones. Por medio de un funcional híbrido de intercambio exacto para electrones correlacionados (**HYB-DFT**) se muestra que hay una configuración NM de estado base termodinámico con $\alpha = 0.65$ de la estructura fcc δ -Pu. Esta configuración fue encontrada ajustando la cantidad de intercambio exacto sobre los orbitales $5f$, vía el parámetro α , el cual posee una dependencia fuerte con el modelo de la celda unitaria. En este trabajo se muestra que dentro del rango de α utilizados, con un valor de $\alpha = 0.65$ las constantes elásticas del δ -Pu muestra estabilidad mecánica con el cumplimiento de los tres criterios para estructura cúbica, en su estado base no-magnético como lo indica el experimento, reconociendo una desviación del parámetro de red de alrededor de 5%. Se muestra una tendencia incipiente hacia su transición de fase natural $\delta \rightarrow \delta'$, de una estructura cúbica a una tetragonal. Aún cuando el método DMFT es probablemente la mejor aproximación teórica para el tratamiento teórico de tales procesos complejos, los códigos que actualmente cuentan con esta aproximación están implementados de tal manera, que su uso para este tipo de materiales se encuentra muy limitado. La densidad de espín de la configuración NM obtenida en este trabajo,

podría estar relacionada con estados híbridos que poseen un componente itinerante, como los encontrados en el δ -Pu, y uno puramente atómico de las especies químicas que constituyen al sistema, conocidos como estados de enlace de valencia (VBS, *valence bond states*) [126]. La estructura del Am-II fue estudiada bajo tres diferentes niveles de aproximación **DFT** para probar la estabilidad mecánica. Dentro de un conjunto de valores de fracciones de intercambio exacto, se encuentra que con valor de $\alpha = 0.30$ es posible estabilizar la energía de la configuración NM. Al proceder con la variaciones de α se encuentra un régimen local del parámetro, solamente presente en la estructura fcc del Am-II, fuera de este límite de valores de α se genera un estructura electrónica con un grado de cohesión más alto, comparado con un resultado a nivel **DFTSO**, que hacen que las condiciones de estabilidad no se cumplan. Estos efectos le podrían asociar a la variación de α una similitud con una presión, ya que el Am-II es la última estructura de alta presión con simetría cúbica antes de alcanzar sus fases ortorrómbicas, las cuales se esperan poseen un carácter enlazante más alto. Sin embargo cuando α se encuentra dentro de su régimen local con $\alpha = 0.55$ se cumplen las condiciones de estabilidad mecánica de estado base NM, con un conjunto de valores de c_{ij} al que converge la aproximación DFT+U NM, con un valores altos de U_{eff} y las propiedades mecánicas del estado base FM con $\alpha = 0.25$. Se espera que este trabajo muestre nuestra contribución al estudio de sistemas físicos correlacionados, como lo son los metales de elementos actínidos, los cuales poseen dificultades particulares para su estudio. Todo esto habiendo sido manejado con las metodologías de la materia condensada actuales. Así mismo deben vislumbrarse varios problemas a resolver en el futuro por la comunidad para lograr por ejemplo el manejo de sistemas con un mayor número de átomos no equivalentes. Sin embargo, la introducción de las aproximaciones para alta correlación en ellos resulta difícil de implementar de manera práctica aún en equipos de supercómputo. Además está la tarea de lograr acceder al nivel DMFT para esos sistemas. Esperemos que ambas líneas, de desarrollo teórico por un lado y computacional por otro se hermanen para lograr mayores alcances.

Apéndice A

Cálculos DFT+U δ -Pu

Los resultados DFT+U [81] no muestran una estabilización del estado base no-magnético en δ -Pu.

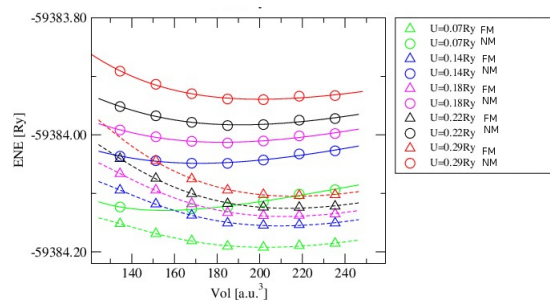


Figura A.0.1: Deformaciones isotrópicas entre las dos configuraciones electrónicas propuestas.

Bibliografía

- [1] Principles of chemistry, L. G. Bassett, S. C. Bunce, A. E. Carter, H. M. Clark, H. B. Hollinger (Prentice-Hall, 1966), pp. 624-672.
- [2] Glenn T. Seaborg. Transuranium Elements, the Synthetic Actinides, *Radiochimica Acta*, 70,69-90 (1995).
- [3] Edwin McMillan, Philip Hauge Abelson. Radioactive Element 93), *Physical Review*, 57,1185-1186 (1940).
- [4] Edwin McMillan, Philip Hauge Abelson. Radioactive Element 93), *Physical Review*, 69,366-367 (1941).
- [5] The chemical and radioactive properties of the heavy elements, Glenn T. Seaborg (World Scientific, 1945), pp. 20-23.
- [6] A. Ghiorso, R. A. James, L. O. Morgan, G. T. Seaborg. Preparation of transplutonium isotopes by neutron irradiation, *Physical Review*, 78,472 (1950).
- [7] S. G. Thompson, A. Ghiorso, G. T. Element 97). *Physical Review*, 77,838-839 (1950).
- [8] S. G. Thompson, K. Street, Jr., A. Ghiorso, G. T. Seaborg. Element 98), *Physical Review*, 78,298-299 (1950).
- [9] A. Ghiorso, S. G. Thompson, G. H. Higgins, A. Ghiorso, G. T. Seaborg. New Elements Einsteinium and Fermium, Atomic Numbers 99 and 100), *Physical Review*, 99,1048-1049 (1955).
- [10] A. Ghiorso, B. G. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson, G. T. Seaborg. New Element Mendeleevium, Atomic Numbers 101). *Physical Review*, 98,1518-1519 (1955).
- [11] A. Ghiorso, T. Sikkeland, J. R. Walton, G. T. Seaborg. Element No 102), *Physical Review*, 1,18-21 (1958).
- [12] Robert Silva, Torbjorn Sikkeland, Matti Numia, Albert Ghiorso. Tracer chemical studies of lawrencium, *Inorganic Nuclear Chemical Letters*, 6,733-739 (1970).
- [13] NEA. Nuclear energy data 2015), *Nuclear development*, 7246,1-102 (2015).
- [14] M. C. Sanders, C. E. Sanders. A world's dilemma 'upon wich the sun never set'- The

nuclear waste management strategy (part I), Western European Nation States and the United States of America. *Progress in Nuclear Energy*, 90,69-97 (2016).

[15] Handbook of Nuclear Chemistry Second Edition Basics of Nuclear Science, edited by A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár, R. G. Lovas, F. Rösch, ISBN 978-1-4419-0719-6 (Springer, 2011), pp. 2797.

[16] V.V. Rondinella, Hj. Matzke, Carlos J. Cobos, T. Wiss. Leaching behaviour of UO₂ containing alpha-emitting actinides, *Radiochimica Acta*, 88,9-11 (2009).

[17] Institute of Energy and Climate Research IEK-6, Nuclear Waste Management & Reactor Safety Report 2009/2010 Material Science for Nuclear Waste Management, edited by M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach, ISBN 978-3-89336-735-1 (Forschungszentrum Jülich, 2011), pp. 12.

[18] A. Blanca-Romero, P. M. Kowalski, G. Beridze, H. Schlenz, D. Bosbach. Performance of DFT+U Method for Prediction of Structural and Thermodynamic Parameters of Monazite-Type Cermics, *Journal of Computational Chemistry*, 35,1339-1346 (2014).

[19] Eva Vergucht, Björn De Samber, Andrei Izmer, Bart Vekemans, Karen Appel, Sergei Tolmachev, Laszlo Vincze, Frank Vanhaecke. Study of the distribution of actinides in human tissues using synchrotron radiation micro X-ray fluorescence spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407,1559-1566 (2015).

[20] The safe handling of radioactive-pyrophoric materials, L. R. Kelman, W. D. Wilkinson, A. B. Shuck, R. C. Goertz, Argonne National Laboratory, Lemont Illinois, Operated by The University of Chicago (1955), pp. 7-8.

[21] ICRP. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, *ICRP*, 103 (2007).

[22] The European Institute for Transuranium Elements, Dr. J. van Geel, Commission of the European Communities, Joint Research Center (JRC), Karlsruhe Establishment, ISBN 92-825-6100-3 (Luxemburg, Office for Publications of the European Communities, 1986), pp. 34-41.

[23] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 139,B864-B871 (1964).

- [24] B.W. Chung, K.E. Lema, P.G. Allen, Effects of self-irradiation in plutonium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 471,239-242 (2016).
- [25] K. T. Moore, G. van der Laan. Nature of the 5f states in actinide metals, *Review of Modern Physics*, 81,235-298 (2009).
- [26] B. Amadon. First-principles DFT+DMFT calculations of structural properties of actinides, Role of Hund's exchange, spin-orbit coupling, and crystal structure, *Physical Review B*, 94,115148 (1)-115148 (14) (2016).
- [27] A. M. Boring, J. L. Smith. Plutonium Condensed-Matter Physics A survey of theory and experiment, *Los Alamos Science*, 26,90-127 (2000).
- [28] B. Johansson. Crystal and electronic structure connections between the 4f and 5f transition metals, *Journal of Alloys and Compounds*, 223,211-215 (1995).
- [29] Electronic structure of strongly correlated materials, V. Anisimov, Y. Izyumov, ISSN 0171-1873 (Springer, 2010), pp. 1-114.
- [30] J. C. Lashley, A. Lawson, R. J. McQueeney, G. H. Lander. Absence of magnetic moments in plutonium, *Physical Review B*, 72,054416-12 (2005).
- [31] G. Jomard, B. Amadon, F. Bottin, M. Torrent. Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles, *Physical Review B*, 78,075125-11 (2008).
- [32] M. D. Jones, J. C. Boettger, R. C. Albers and D. J. Singh. Theoretical atomic volumes of the light actinides, *Physical Review B*, 61,4644-4644 (2000).
- [33] J. S. Lukesh. Note on the structure of uranium. *Acta Crystallographica*, 2,420 (1949).
- [34] W. H. Zachariasen. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XVII. The crystal structure of neptunium metal, *Acta Crystallographica*, 5,660-664 (1952).
- [35] E. R. Jette. Some Physical Properties of Plutonium Metal, *The Journal of Chemical Physics*, 23,365-368 (1955).
- [36] J. Akella, Q. Johnson, W. Thayer, R. N. Schock. Crystal structure of the high pressure form of Am, *Journal of the Less-Common Metals*, 68,95-97 (1979).
- [37] Computational quantum mechanics for materials engineers, the EMTO method and applications, in, B. Derby (Ed.), *Engineering Materials and Processes*, L. Vitos, ISSN

1619-0181 (Springer, 2007), pp. 97103.

[38] Yu.Yu. Tsiovkin, A.V. Lukoyanov, A.O. Shorikov, L.Yu. Tsiovkina, A.A. Dyachenko, V.B. Bystrushkin, M.A. Korotin, V.I. Anisimov, V.V. Dremov. Electrical resistivity of pure transuranium metals under pressure, *Journal of Nuclear Materials*, 143,41-46 (2011).

[39] B. Johansson, S. Li. The actinides a beautiful ending of the Periodic Table, *Journal of Alloys and Compounds*, 444,202-206 (2007).

[40] B. Johansson. Structural and electronic relationships between the lanthanide and actinide elements, *Hyperfine Interactions*, 128,41-66 (2000).

[41] M.S.S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson. From the transition metals to the rare earths - via the actinides, *Journal of Alloys and Compounds*, 223,204-210 (1995).

[42] B. Johansson. Crystal and electronic structure connections between the 4f and 5f transition metals, *Journal of Alloys and Compounds*, 223,211-215 (1995).

[43] B. Johansson, A. Rosengren. Interpolation scheme for the cohesive energies for the lanthanides and actinides, *Physical Review B*, 11,1367-1373 (1975).

[44] Vu Van Hung, Dang Thanh Hai, Ho Khac Hieu. Thermodynamic properties and structural phase transition of cerium under high pressure, *Vacuum*, 114,119-123 (2015).

[45] A. F. Schuch, J. H. Sturdivant. The Structure of Cerium at the Temperature of Liquid Air, *The Journal of Chemical Physics*, 18,145 (1950).

[46] A. W. Lawson, Ting-Yuan Tang. Concerning the High Pressure Allotropic Modification of Cerium, *Physical Review*, 76,301-302 (1949).

[47] A. G. Seleznev, V. M. Radchenko, V. D. Shushakov, M.A. Ryabinin, R. R. Droznik, L. S. Lebedeva, V. Ya. Vasilyev. Preparation of rare metallic actinides (²⁴⁸Cm, ²⁴⁹Bk, ²⁴⁹Cf,) and investigation of their crystal structure, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 143,253-259 (1990).

[48] Ce Ma, Zuo-Yong Dou, Hong-Yang Zhu, Guang-Yan Fu, Xiao Tan, Bin Bai, Peng-Cheng Zhang, Qi-Liang Cui. Structure phase transformation and equation of state of cerium metal under pressures up to 51 GPa., *Chinese Physics B*, 25,046401-4 (2016).

[49] Bruce J. Baer, Hyunchoe Cynn, Valentin Iota, Choong-Shik Yoo, Guoyin Shen. Phase

diagram and equation of state of praseodymium at high pressures and temperatures, *Physical Review B*, 67,134115-7 (2003).

[50] L. Petit, A. Svane, W.M. Temmerman, Z. Szotek. Valencies in actinides, *Solid State Communications*, 116,379-383 (2000).

[51] R. G. Haire, S. Heathman, M. Idiri, T. Le Bihan, A. Lindbaum, J. Rebizant. Pressure induced changes in protactinium metal, Importance to actinide-metal bonding concepts, *Physical Review B*, 67,134101-10 (2003).

[52] A. V. Lukoyanov, M. O. Zaminev, V. I. Anisimov. Pressure-Induced Modification of the Electron Structure of Metallic Thorium, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 118,148-152 (2014).

[53] Shanqisong Huang, Xiu-Lin Zeng, Feng-Qi Zhao, Xuehai Ju. Density functional study of H₂O molecule adsorption on α -U (001) surface, *Journal of Molecular Modeling*, 88,22-30 (2016).

[54] Qiulei Su, Huiqiu Deng, Bingyun Ao, Shifang Xiao, Piheng Chenb, Wangyu Hu. First principles study of nitrogen adsorption and dissociation on alpha-uranium (001) surface, *Royal Society of Chemistry Advances*, 4,57308-57321 (2014).

[55] Zhiyong Ren, Jun Wu, Rong Ma, Guichao Hu, Chao Luo. Thermodynamic properties of alpha-uranium, *Journal of Nuclear Materials*, 480,80-87 (2016).

[56] Athanasios N. Chantis, R. C. Albers, M. D. Jones, Mark van Schilfgaarde, Takao Kotani. Many-body electronic structure of metallic alpha-uranium, *Physical Review B*, 78,081101 (R)-4 (2008).

[57] Christopher D. Taylor. Evaluation of first-principles techniques for obtaining materials parameters of alpha-uranium and the (001) alpha-uranium, *Physical Review B*, 77,094119-9 (2008).

[58] P. Söderlind, J. M. Wills, A. M. Boring, B. Johansson, Olle Eriksson. A theoretical study of the crystallographic structures of neptunium, *Journal of Physics, Condensed Matter*, 6,6573-6580 (1994).

[59] Jin-Wen Yang, Tao Gao, Ben-Qiong Liu, Guang-Ai Sun, Bo Chen. Ab initio calculations of the ideal tensile and shear strengths of uranium metal, *Journal of Nuclear*

Materials, 458,122-128 (2015).

[60] Benjamin Beeler, Chaitanya Deo, Michael Baskes, Maria Okuniewski. First principles calculations of the structure and elastic constants of alpha, beta, and gamma uranium, *Journal of Nuclear Materials*, 433,143-151 (2013).

[61] J.H. Li, Q.B. Ren, C.H. Lu, L. Lu, Y. Dai, B.X. Liu. Structure, formation energies and elastic constants of uranium metal investigated by first principles calculations, *Journal of Alloys and Compounds*, 516,139-143 (2012).

[62] S. Adak, H. Nakotte, P.F. de Châtel, B. Kiefer. Uranium at high pressure from first Principles, *Physica B*, 406,3342-3347 (2011).

[63] J. Bouchet and R. C. Albers. Elastic properties of the light actinides at high pressure, *Journal of Physics, Condensed Matter*, 23,2154021-2154027 (2011).

[64] Per Söderlind. First-principles elastic and structural properties of uranium metal, *Physical Review B*, 66,0851131-0851137 (2002).

[65] P. Söderlind, A. Landa, and P. E. A. Turchi. Comment on "Correlation and relativistic effects in U metal and U-Zr alloy, Validation of ab initio approaches", *Physical Review B*, 90,157101-3 (2014).

[66] Wei Xie, Wei Xiong, Chris A. Marianetti, Dane Morgan. Correlation and relativistic effects in U metal and U-Zr alloy, Validation of ab initio approaches, *Physical Review B*, 88,2351281-22 (2013).

[67] Saurabh Bajaj, Cem Sevik, Tahir Cagin, Andres Garay, P.E.A. Turchi, Raymundo Arróyave. On the limitations of the DFT+U approach to energetics of actinides, *Computational Materials Science*, 59,48-56 (2012).

[68] C. P. Opeil, R. K. Schulze, M. E. Manley, J. C. Lashley, W. L. Hults, R. J. Hanrahan, Jr., and J. L. Smith, B. Mihaila, K. B. Blagoev, and R. C. Albers, P. B. Littlewood. Valence-band UPS, 6p core-level XPS, and LEED of a uranium (001) single crystal, *Physical Review B*, 73,165109-5 (2006).

[69] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77,3865-3868 (1996).

[70] The electronic structure and chemistry of solids, P. A. Cox, ISBN 0 19 855204 1

(Oxford University Press, 1987), pp. 2441.

[71] Per Söderlind, J. M. Wills, B. Johansson and O. Eriksson. Structural properties of plutonium from first-principles theory, *Physical Review B*, 55,1997-2004 (1997).

[72] Per Söderlind, Alex Landa, and Babak Sadigh. Density-functional investigation of magnetism in delta-Pu, *Physical Review B*, 66,205109-6 (2002).

[73] Per Söderlind, A. Landa, and B. Sadigh. First-principles elastic constants and phonons delta-Pu, *Physical Review B*, 70,144103-5 (2004).

[74] Per Söderlind, A. Landa, J. E. Kepeis, Y. Suzuki and A. Migliori. Elastic properties of Pu metal and Pu-Ga alloys, *Physical Review B*, 81,224110-9 (2010).

[75] Chun-Mei Li, Rui Yang, Börje Johansson, Levente Vitos. Anomalous thermodynamic properties and phase stability of delta-Pu(1-x)Mx (M=Ga and Al) alloys from first-principles calculations, *Physical Review B*, 94,214108-8 (2016).

[76] F. A. Kassan-Oglya, A. V. Koroleva, V. V. Ustinova, Yu. N. Zuevb, and V. E.

Arkipova. Magnetic Peculiarities of Plutonium and Compounds, *The Physics of Metals and Metallography*, 114,1155-1181 (2013).

[77] S. Heathman, R. G. Haire, T. Le Bihan, A. Lindbaum, K. Lit_n, Y. Mresse and H. Libotte. Pressure Induces Major Changes in the Nature of Americiums 5f Electrons, *Physical Review Letters*, 85,2961-2964 (2000).

[78] Ashok K. Verma, P. Modak, Surinder M. Sharma, A. Svane, N. E. Christensen, and S. K. Sikka. Theoretical investigation of pressure-induced structural transitions in americium using GGA + U and hybrid density functional theory methods, *Physical Review B*, 88,014111-7 (2013).

[79] Per Söderlind, K. T. Moore, A. Landa, B. Sadigh, and J. A. Bradley. Pressure-induced changes in the electronic structure of americium metal, *Physical Review B*, 84,075138-8 (2011).

[80] WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, (Vienna University of Technology, Austria, 2013). (www.wien2k.at).

[81] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czy_zyk and G. A. Sawatzky.

Density-functional theory and NiO photoemission spectra, *Physical Review B*, 48,16929-16934 (1993).

[82] P. Novák, J. Kune_s, L. Chaput, and W. E. Pickett. Exact exchange for correlated Electrons, *Physica Status Solidi*, 243,563-572 (2006).

[83] Modern quantum chemistry introduction to advanced electronic structure theory, Attila Szabo, Neil S. Ostlund, ISBN 0 486 69186 1 (Dover publications, 1989), pp. 39230.

[84] Elementary quantum chemistry, Frank L. Pilar, ISBN 0 07 050093 2 (McGraw-Hill Publishing Company, 1990), pp. 191-210.

[85] A primer in density functional theory, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Ed.), ISBN 3 540 03082 2 (Springer, 2003), pp. 155.

[86] Electronic structure basic and practical methods, Richard M. Martin, ISBN 978 0 521 53440 6 (Cambridge University Press, 2004), pp. 119-184.

[87] Mel Levy. Electron densities in search of Hamiltonians, *Physical Review A*, 26,1200-1208 (1982).

[88] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation E_ects, *Physical Review B*, A 1133-1138 (1965).

[89] Manoj K. Harbola and Viraht Sahn. Quantum-Mechanical Interpretation of the Exchange-Correlation Potential of Kohn-Sham Density-Functional Theory, *Physical Review Letters*, 62,489-492 (1989).

[90] Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods, a step-by-step introduction, S. Cottenier, ISBN 90 807215 1 4 (2004), pp. 2-9.

[91] John P. Perdew, Kieron Burke, Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical Review B*, 54,16533-16539 (1996).

[92] P.E. Bloechl, O. Jepsen, O.K. Andersen. Improved tetrahedron method for Brillouin zone integrations, *Physical Review B*, 49,16223 (1994).

[93] P. Novák, in, Calculation of spin-orbit coupling (Czech Republic), Wien2k webpage, <http://www.wien2k.at>

- [94] F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, J.P. Crocombette, D. Torumba. Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism, Study of multiple minima for actinide oxides, *Physical Review B*, 80,235109 (2009).
- [95] M. Alouani, R.C. Albers, M. Methfessel. Calculated elastic constants and structural properties of Mo and MoSi₂, *Physical Review B*, 43,6500 (1991).
- [96] M.J. Mehl. Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Physical Review B*, 47,2493-2500 (1993).
- [97] T. Charpin, in, A Package for Calculating Elastic Tensor of Cubic Phase Using WIEN2k (France), Wien2k webpage, <http://www.wien2k.at>
- [98] David Holec, Martin Friák, Jörg Neugebauer, Paul H. Mayrhofer. Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides, *Physical Review B*, 85,064101 (2012).
- [99] R. Atta-Fynn and A. K. Ray. Does hybrid density functional theory predict a nonmagnetic ground state for delta-Pu, *Europhysics letters*, 85,27008 (2009).
- [100] J. Wong, M. Krisch, D.L. Farber, F. Occelli, A.J. Schwartz, T.-C. Chiang, M. Wall, C. Boro, R. Xu. Phonon Dispersions of fcc delta-Plutonium-Gallium by Inelastic X-ray Scattering, *Science* 301, 1078 (2003).
- [101] T. Liu, T. Cai, T. Gao, G. Li. The electronic and structural properties of delta-Pu and PuO from the LSDA (GGA)+U method, *Physica B*, 405,3717 (2010).
- [102] A.B. Shick, V. Drchal, L. Havela. Coulomb-U and magnetic-moment collapse in delta-Pu, *Europhysics letters*, 69,588 (2005).
- [103] J. Bouchet, B. Siberchicot, F. Jollet, A. Pasturel. Equilibrium properties of delta-Pu, LDA+U calculations (LDA _ local density approximation), *Journal of Physics, Condensed Matter*, 12,1723 (2000).
- [104] S.Y. Savrasov, G. Kotliar, E. Abrahams. Correlated electrons in delta-plutonium within a dynamical mean-field picture, *Nature*, 410,793-795 (2001).
- [105] P. Söderlind, A. Landa, B. Sadigh, L. Vitos, A. Ruban. First-principles elastic constants and phonons of delta-Pu, *Physical Review B*, 70,144103 (2004).
- [106] A.O. Shorikov, A.V. Lukoyanov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. Magnetic state and electronic structure of the delta and alpha phases of metallic Pu and its compounds, *Physical*

Review B, 72,024458 (2005).

[107] A. Kutepov, K. Haule, S.Y. Savrasov, G. Kotliar. Electronic structure of Pu and Am metals by self-consistent relativistic GW method, *Physical Review B*, 85,155129 (2012).

[108] C. Tablero. Representations of the occupation number matrix on the LDA/GGA+U method, *Journal of Physics, Condensed Matter*, 20,325205 (2000).

[109] M.-H. Nadal, L. Bourgeois. Elastic moduli of Pu and Ga stabilized delta-Pu, Experimental data and phenomenological behavior at high temperature, *Journal of Applied Physics*, 108,073532 (2010).

[110] A. Migliori, F. Freibert, J.C. Lashley, A.C. Lawson, J.P. Baiardo, D.A. Miller. Thermodynamics and the Elastic Moduli of Pu, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 15,499 (2002).

[111] P. Söderlind, A. Landa, B. Sadigh. Density-functional investigation of magnetism in Delta-Pu, *Physical Review B*, 66,1205109 (2002).

[112] Ashok K. Verma, P. Modak, Surinder M. Sharma, A. Svane, N. E. Christensen and S. K. Sikka. Theoretical investigation of pressure-induced structural transitions in americium using GGA + U and hybrid density functional theory methods, *Physical Review B*, 88,014111 (2013).

[113] Zhao Jian-Zhou, Zhuang Jia-Ning, Deng Xiao-Yu, Bi Yan, Cai Ling-Cang, Fang Zhong, Dai Xi. Implementation of LDA+DMFT with the pseudo-potential-plane-wave method, *Chinese Physics B*, 21,057106 (2012).

[114] M. Fhokrul Islam, Asok K. Ray. A LDA+U study of the photoemission spectra of the double hexagonal close packed phases of Am and Cm, *Solid State Communications*, 150,938 (2010).

[115] A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, V. B. Bystrushkin, A. A. Dyachenko, L. R. Kabirova, Yu Yu Tsioukin, A. A. Povzner, V. V. Dremov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov. Electronic structure and magnetic state of transuranium metals under pressure, *Journal of Physics, Condensed Matter*, 22,495501 (2010).

[116] Sergej Y. Savrasov, Kristjan Haule, Gabriel Kotliar. Many-Body Electronic Structure of Americium Metal, *Physical Review Letters*, 96,036404 (2006).

- [117] J.J. Ríos-Ramírez, J.F. Rivas-Silva, A. Flores-Riveros. Ground state stability of delta-Pu by way of introducing exact exchange within a DFT potential for correlated electrons, *Computational Materials Science*, 126,12 (2017).
- [118] Jianguang Wang, Li Ma, Asok K. Ray. On the magnetic and thermodynamic properties of Americium-II, A hybrid density functional theoretic study, *Physics Letters A*, 374,4704 (2010).
- [119] Raymond Atta-Fynn, Asok K. Ray. Probing the 5f electrons in Am-I by hybrid density functional theory, *Chemical Physics Letters*, 482,223 (2009).
- [120] T. Gouder, P. M. Oppeneer, F. Huber, F. Wastin, J. Rebizant. Photoemission study of the electronic structure of Am, AmN, AmSb, and Am₂O₃ films, *Physical Review B*, 72,115122 (2005).
- [121] Per Söderlind, K. T. Moore, A. Landa, B. Sadigh, J. A. Bradley. Pressure-induced changes in the electronic structure of americium metal, *Physical Review B*, 84,075138 (2011).
- [122] D.B. McWhan, J.C. Wallmann, B.B. Cunningham, L.B. Asprey, F.H. Ellinger, W.H. Zachariasen. Preparation and crystal structure of americium metal, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 15,185 (1960).
- [123] J. R. Naegele, L. Manes, J. C. Spirlet, W. Mueller. Localization of 5f Electrons in Americium, A Photoemission Study, *Physical Review Letters*, 52,1834 (1984).
- [124] Nils Mårtensson, Börje Johansson, Jochen R. Naegele. Possible interpretation of three photoelectron spectrum for americium metal, *Physical Review B*, 35,1437 (1987).
- [125] J. K. Langt, Y. Baert, P. A. Cox. Study of the 4f and valence band density of states in rare-earth metals. II. Experiment and results, *Journal of Physics F Metal Physics*, 11,121 (1981).
- [126] M.A. Continentino. Quantum Critical Point in Heavy Fermions, *Brazilian Journal of Physics*, 35,197 (2005).