

COOP Y COHP ENLAZANTE-ANTIENLAZANTE EN EL PLANO SUPERCONDUCTOR $YBa_2Cu_3O_7$

Luis Flores R., Hans Nowak.

Instituto de Investigación de Física, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú.

Resumen

Usando la base "Augmented Spherical Waves (ASW)" se calcula y discute las cantidades "Cristal Orbital Overlap Population (COOP)" y "Cristal Orbital Hamiltonian Population (COHP)" que dan información sobre la formación de estados enlazante y antienlazante y por consiguiente sobre la estabilidad en el sistema $YBa_2Cu_3O_7$. El cálculo se realiza en la región de la celda cristalina que muestra superconductividad. Se demuestra que en la región es altamente inestable en el estado no superconductor con una gran cantidad de estados antienlazante por debajo y en la energía de Fermi E_F . Esta situación puede inducir una transición de fase local al estado superconductor.

Palabras claves: Y123, YBaCuO, LMTO, ASW, ELF, COOP, COHP, transición de fase, superconductividad.

Abstract

Using the base "Augmented Spherical Waves (ASW)" the quantities are calculated and discuss "Orbital Crystal Overlap Population (COOP)" and "Orbital Crystal Hamiltonian Population (COHP)" that give information about the formation of states bonding and antibonding and consequently on the stability in the system $YBa_2Cu_3O_7$. The calculation realizes in the region of the crystalline cell that it shows superconductivity. There is demonstrated that in the region is highly unstable in the state not superconductor with a great quantity of states antibonding for below and in the energy of Fermi E_F . This situation can induce a transition of local phase to the state superconductor.

Keyword: Y123, YBaCuO, LMTO, ASW, ELF, COOP, COHP, phase transition, superconductivity.

I. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos superconductores con óxido de cobre, son los sistemas mas estudiados para poder explicar el comportamiento superconductor.¹ Estos cerámicos superconductores, además de una gran cantidad de trabajos, no se pueden explicar, hasta el día de hoy, del porque de su comportamiento superconductor. Muchos de estos trabajos presentan la densidad de estados, bandas de energía y densidad de carga total en el estado no superconductor.

En el presente trabajo se estudia la estructura cristalina del $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123), que pertenece a la familia perovskita. El cálculo se realiza en el plano superconductor, en donde se obtiene la transferencia de carga parcial y sus estados enlazante y antienlazante. Estas cantidades nos dan información de la estabilidad del sistema, analizándola a través de los orbitales atómicos parciales de las funciones propias.

Para realizar el cálculo utilizamos los paquetes Linear Muffin Tin Orbital (LMTO)² y Augmented Spherical Waves (ASW)³ en el estado

fundamental ($T=0K$), paquetes que nos darán información sobre la distribución de carga localizada y delocalizada, así como los estados superpuestos (overlap de los orbitales atómicos) enlazante y antienlazante del sistema.

II. MARCO TEÓRICO

La estructura del Y123.

El cerámico Y123 es un superconductor de alta temperatura crítica SAT, en donde su temperatura crítica T_c es de 92K. Esta estructura se forma a partir del apilamiento de celdas perovskita triple del tipo ABO_3 (ver Figura N° 1) con deficiencia de átomos de oxígeno en las tres celdas.

En el sistema Y123 el átomo de Y esta coordinado por 8 átomos de O y los átomos de Ba por 10 átomos de O. Las vacantes de oxígeno (en el plano de Y) crean planos de CuO_2 , responsables de las propiedades superconductoras de los SAT y cadenas de átomos de CuO en la base de esta, en la dirección de b (Figura N° 2). Los demás átomos contribuyen al balance de carga y a

la estabilidad de la estructura,⁴ existiendo 68 electrones de valencia distribuidos en toda la celda Y123, estando la mayor cantidad de carga en el plano superconductor CuO₂.

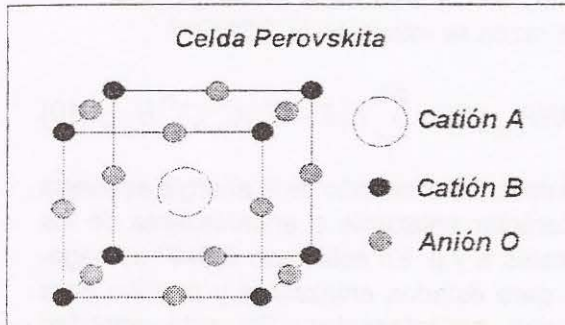


Figura N° 1. Estructura Perovskita ABO₃.

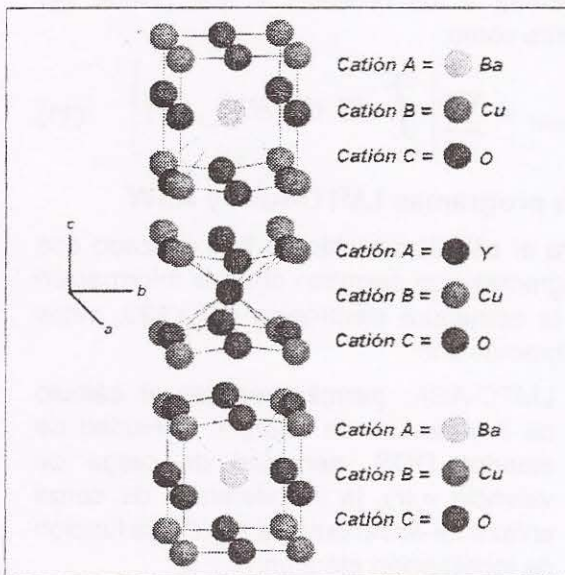


Figura N° 2. Tres celdas perovskita apiladas en el eje z.

Datos cristalográficos de Y123

En la siguiente tabla se muestran los parámetros cristalográficos del Y123:

Para el cálculo se utilizan los parámetros de red, vectores de traslación y las posiciones atómicas de la celda unitaria.⁵

Tabla N° 1. Datos cristalográficos de Y123

| | | |
|------------------|--------------|--------------|
| Constante de red | a= 3.8227 Å | 7.2238 a.u. |
| | b= 3.8872 Å | 7.3459 a.u. |
| | c= 11.6802 Å | 22.0725 a.u. |
| Sistema | Ortorrómbico | |
| Grupo espacial | Pmmm | |

COOP_{α,β}(E) y COHP_{α,β}(E).

La "Crystal Orbital Overlap Population, COOP_{α,β}(E)" y la "Crystal Orbital Hamilton, COHP_{α,β}(E)", describen el carácter enlazante o antienlazante con respecto a la población

y la energía de los estados que forman los orbitales de las funciones propias.⁶ En bases no ortogonales se construye a partir de la densidad de carga:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

con las funciones propias:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_i^{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$i = jk\sigma$$

donde $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ es el orbital real de las funciones propias de LMTO como de ASW y α describe los números cuánticos $L=l, m$ y la posición \mathbf{R} de los átomos.

Reemplazando la ecuación (2) en (1), resulta:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_i^{occ} C_i^{\alpha} C_i^{\beta*} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$= \sum_{\alpha, \beta} d_{\alpha, \beta} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r})$$

con:

$$d_{\alpha, \beta} = \sum_i^{occ} C_i^{\alpha} C_i^{\beta*} \quad (4)$$

donde $d_{\alpha, \beta}$ son los elementos de la matriz densidad \tilde{d} :

$$\tilde{d} = (d_{\alpha, \beta}) \quad (5)$$

Vemos que $n(\mathbf{r})$ puede escribirse como la suma de las densidades parciales $n_{\alpha, \alpha}(\mathbf{r})$ (carga neta s, p y d más las densidades relativas o cargas transferidas entre los orbitales $\alpha-\alpha$ de los diferentes átomos) y densidades relativas $n_{\alpha, \beta}(\mathbf{r})$ entre dos orbitales atómicos (sp, sd y pd), (Orbital Bond Order Population Distribution).

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \beta} n_{\alpha, \beta}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$n_{\alpha, \beta}(\mathbf{r}) = \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) d_{\alpha, \beta} \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Integrando sobre el volumen resulta:

$$N = \sum_{\alpha, \beta} \theta_{\alpha, \beta} \quad (8)$$

$$\theta_{\alpha, \beta} = d_{\alpha, \beta} O_{\beta, \alpha}$$

$$O_{\beta, \alpha} = \int d^3r \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r})$$

donde N es el número de electrones presentes en el volumen, $\theta_{\alpha,\beta}$ es la mitad de la diferencia entre electrones en un estado enlazante y antienlazante (Orbital Resolved Bond Order), y $O_{\beta,\alpha}$ es la matriz de solapamiento entre los orbitales α y β .

El número de electrones enlazante y anti-enlazante se puede definir de la siguiente forma:

$\theta_{\alpha,\beta} > 0$ para estados enlazantes (+)

$\theta_{\alpha,\beta} < 0$ para estados antienlazantes (-)

En lugar de discutir $\theta_{\alpha,\beta}$ usaremos directamente $n_{\alpha,\beta}(r)$ que da información de la distribución de carga sobre el carácter enlazante o antienlazante en función de la posición r . Así tenemos que:

$n_{\alpha,\beta}(r) > 0$ enlazante (+)

$n_{\alpha,\beta}(r) < 0$ antienlazante (-)

Anotamos que para los estados enlazantes resulta una distribución de carga con mayor densidad alrededor y entre los átomos que para los estados antienlazantes, siendo la energía menor en el estado enlazante.

La formación de los estados enlazantes y antienlazantes se muestra esquemáticamente en la Figura N° 3, para el solapamiento de un orbital en $r=0$ con el mismo en $r=R$.⁷

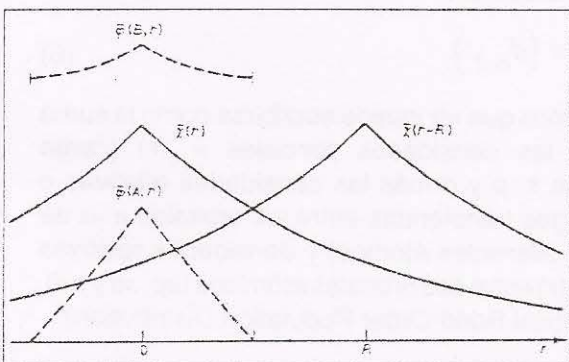


Figura N° 3. Estados enlazantes $\phi(B,r)$ y antienlazantes $\phi(A,r)$

Para el análisis del carácter de posibles enlaces con respecto a sus valores de energía se introduce la $COOP$,^{6,8} según:

$$COOP_{\alpha,\beta}(E) = \sum_i^{occ} \delta(E - E_i) C_i^\alpha C_i^{\beta*} O_{\beta,\alpha} \quad (9)$$

en donde observamos que la $COOP$ está directamente relacionada a la densidad de estados DOS .

Asimismo cuando $COOP$ es positivo obtenemos un estado enlazante y negativo un estado antienlazante. Esta cantidad describe bien el carácter enlazante, pero no la contribución de los enlaces a la energía total. Por esta razón se introduce la $COHP$:^{6,8}

$$COHP_{\alpha,\beta}(E) = \sum_i^{occ} \delta(E - E_i) C_i^\alpha C_i^{\beta*} H_{\beta,\alpha} \quad (10)$$

que describe el tamaño de la energía asociada al carácter enlazante o antienlazante de los orbitales α y β . En este caso $COHP$ es negativo para estados enlazantes y positivo para estados antienlazantes. De esta cantidad podemos calcular la energía de banda E_{band} ⁸ asociada a los orbitales y que puede ser escrita como:

$$E_{band} = \sum_{\alpha,\beta} \left(\int_{-\infty}^{E_F} dE COHP_{\alpha,\beta}(E) \right) \quad (11)$$

Los programas LMTO-ASA y ASW

Para el cálculo ab-initio se han utilizado dos programas que permiten obtener información de la estructura electrónica del Y123, estos programas son:

- LMTO-ASA: permite realizar el cálculo de las bandas de energía, densidad de estados DOS, densidad de carga de valencia $n_v(r)$, la transferencia de carga enlazante-antienlazante $n_{\alpha,\beta}(r)$ y la función de localización electrónica ELF.
- ASW: calcula las bandas de energía, densidad de estados, la $COOP$ y la $COHP$.

Estos dos programas utilizan la Teoría de la Funcional Densidad en su forma local, así como la aproximación Muffin Tin con potencial esférico dentro de la esfera atómica y potencial constante en la zona intersticial. Para un rápido cálculo estos programas utilizan funciones aumentadas en las zonas intersticiales, que para el caso del LMTO usa las soluciones de las ondas planas y para el caso ASW utiliza como solución las ondas esféricas. Cabe mencionar que LMTO realiza la aproximación de las esferas atómicas (Atomic spheres approximation) ASA⁹ para una convergencia rápida del cálculo.

Diagrama de Flujo del Programa TB-LMTO-ASA

La utilización de los programas LMTO se resume en Figura N° 4:

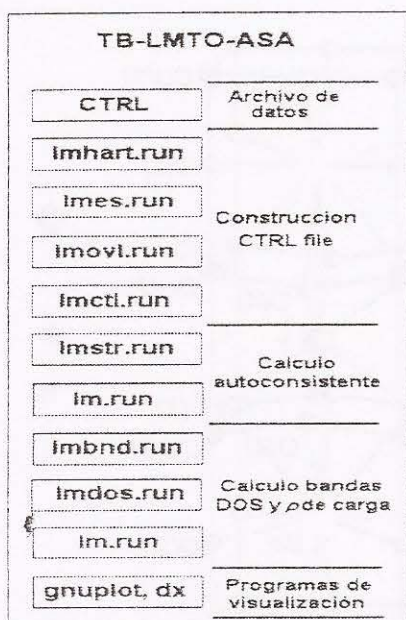


Figura N° 4. Diagrama del paquete TB-LMTO-ASA.

Diagrama de Flujo del Programa ASW

El programa ASW puede ser ejecutado de dos formas:

1. Utilizando cada uno de los programas por separado como en la Figura N° 5; o
2. Ejecutando un programa principal, que enlaza todos los programas para realizar el cálculo, este programa se denomina *mhall.run*. Antes de ejecutar este programa debe ejecutarse el *mnpac.run* para la construcción del archivo CTRL.



Figura N° 5. Diagrama del paquete ASW.

Función de localización electrónica (ELF)

La función de localización electrónica (ELF) fue introducida por Becke y Edgecombe.¹⁰

Su análisis topológico fue desarrollado por Silvi y Savin.¹¹ Esta función está basada en la densidad de energía cinética de los electrones. Desde un punto de vista clásico se puede decir que los electrones con menos energía cinética están más localizados que los electrones con mayor energía cinética. Desde un punto de vista cuántico, la densidad de energía cinética viene definida como:

$$T_0(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum |\nabla\psi(r)|^2 \quad (12)$$

La energía cinética del correspondiente sistema bosónico fue definida por Weizsäcker¹² como:

$$T_{Bos}(r) = \frac{\hbar}{8m} \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} \quad (13)$$

La energía cinética local de un sistema bosónico es siempre mayor que la energía cinética del sistema fermiónico. Esta diferencia es el exceso de densidad de energía cinética debido a la repulsión de Pauli entre electrones de spin paralelo:

$$D(r) = T_0(r) - T_{Bos}(r) \quad (14)$$

dando una medida de la influencia del principio de Pauli. Cuanto menor es esta diferencia, menor es la probabilidad de encontrar un electrón con el mismo spin cercano al punto de referencia y mayor es la localización electrónica. Tomando como referencia la densidad de energía cinética de un gas de electrones con la misma densidad electrónica:

$$D_h(r) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (15)$$

haciendo:

$$\chi(r) = \frac{D(r)}{D_h(r)} \quad (16)$$

que es un índice adimensional de localización, llegamos a la definición de la función de localización electrónica (ELF) como:

$$ELF(r) = \frac{1}{[1 + \chi^2(r)]} \quad (17)$$

El valor de la función ELF es un número adimensional entre 0 y 1. Valores cercanos a 1 indican una alta localización electrónica (enlace covalente), mientras que valores

cercanos a 0 indican una alta deslocalización (enlace metálico). Al visualizar la ELF se observa un rango de colores, la cual se muestra en la Figura N° 6. Cada color se relaciona al tipo de enlace.



Figura N° 6. Patrón de color relacionado al tipo de enlace.

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El cerámico Y123 es una estructura abierta en que debe introducirse esferas intersticiales en los espacios vacios entre los átomos, llenándose únicamente con carga electrónica, resultando una estructura densamente empaçada. En la Figura N° 7 se visualiza la celda Y123 y se muestran los elementos Y, Ba, Cu y O, además aparecen las esferas intersticiales E, siendo 17 de estas esferas.

Se ha calculado para el superconductor Y123 la COOP y la COHP en el plano superconductor CuO₂, mostradas en las siguientes gráficas.

Se visualiza en la Figura N° 8.a la distribución de la densidad de carga en la dirección z, para la carga total de los electrones de valencia $n_{val}(r)$ como para $n_{uu}(r)$ de los orbitales s, p y d (ss, pp y dd), para la mitad de la celda (entre z=0 hasta la capa de Y) promediándolo sobre los valores de los planos xy. Notamos que en el plano CuO₂ las 4 curvas presentan un máximo, superior a las otras curvas en CuO y BaO. Para el plano superconductor hacemos la observación para el estado s en donde se observa un pico localizado en el Cu, asimismo se observa que el centro del pico del estado d se localiza también en el Cu, mientras el estado p esta mas localizado en los O₂; sabemos que el Cu tiene estados d y el oxigeno solo hasta el estado p.

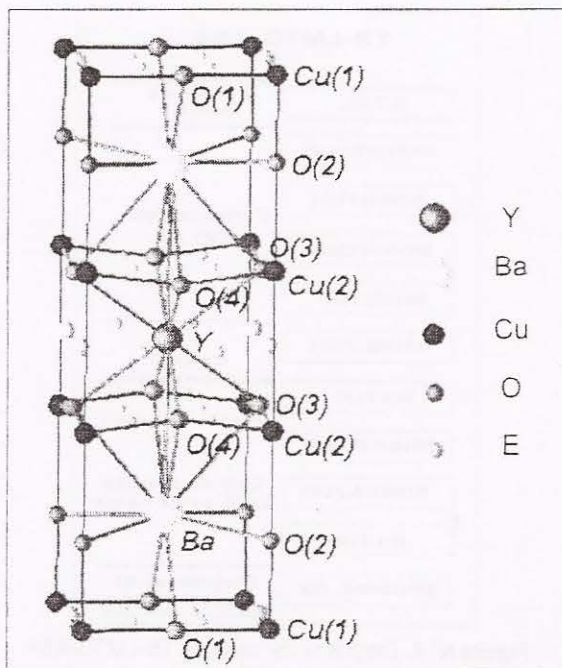


Figura N° 7. Celda unitaria Y123 con los elementos Y, Ba, Cu y O. E son las esferas intersticiales.

En la Figura N° 8b se muestra la transferencia de carga relativa $n_{u\beta}(r)$ entre los orbitales α y β promediado sobre el plano xy en la dirección z. Observamos que en el plano superconductor CuO₂ tenemos estados sp, sd y pd, antienlazante (-) (carga sustraída de la carga neta) y una pequeña contribución de estados sp enlazante (+).

El estado sp enlazante esta localizado en el Cu disminuyendo su valor conforme avanza hacia los O₂, formando un máximo de estados antienlazante. El estado sd antienlazante es máximo en Cu y este estado se encuentra alrededor del plano superconductor. Igualmente el estado pd antienlazante se encuentra alrededor del plano superconductor y su máximo se localiza en el Cu.

Esta gráfica nos da una idea de cómo se distribuye la carga relativa de los estados enlazantes y antienlazantes, dándonos un alcance de la movilidad electrónica y por lo tanto de la estabilidad del topacio.

Comopodemosobservarlosestadosolapados pd son de mayor magnitud, indicándonos una fuerte hibridización tal como se menciona en otros trabajos de investigación.¹³

Esta formación de estados enlazantes y antienlazantes en el plano CuO₂ la veremos con más detalle en las siguientes figuras, en donde se muestra $n_{uu}(r)$ y $n_{u\beta}(r)$ de todos los orbitales α, β .

El programa LMTO, con el cual se ha calculado la distribución de carga $n_{uu}(r)$, no permite la separación de la carga transferida de la carga neta, a causa del solapamiento de los orbitales α, α entre los átomos del plano superconductor, visualizándose entonces en la Figura N° 9 la densidad de carga *ss*, *pp* y *dd*.

Sin embargo podemos decir que en el plano superconductor existe mayor cantidad de electrones *dd* localizados en el Cu, en comparación con las densidades de carga *ss* y *pp*. Resulta interesante mencionar el conglomerado de electrones *ss*, que puede ser importante en el comportamiento superconductor.

Todos los datos están representados en el rango de energías entre -7 eV y 5 eV ($E_F=0$), que contiene generalmente todos los estados de energía de los electrones de valencia.

En la Figura N° 10 se muestra $n_{u\beta}(r)$, que es solamente la transferencia de carga a causa del solapamiento del orbital α con el orbital β .

Para una mejor visualización de los estados enlazantes y antienlazantes, se ha separado la transferencia de carga positiva (enlazante) de la negativa (antienlazante). Vemos que para los tres casos *sp*, *sd* y *pd* existen mas estados antienlazantes (-) que estados enlazantes (+), donde la región de los estados antienlazantes es alrededor de los átomos de Cu y O, mientras los estados enlazantes se encuentra en la región entre los átomos.

Sabemos que los estados enlazantes forman esencialmente enlaces y contribuyen así a la estabilidad del sistema. Discutimos en adelante la COOP y la COHP, definido en la sección II.

Las Figuras N° 11 y 12 muestran la COOP y la COHP, para el overlap de los orbitales *ss*, *pp*, *dd*, *sp*, *sd* y *pd*, calculado con la base ASW, ya que el programa LMTO no las calcula. En este caso $COOP_{uu}(E)$ y $COHP_{uu}(E)$ resulta únicamente del solapamiento de los orbitales α de diferentes átomos.

Los estados $COOP_{ss}$ son del tipo antienlazante y "sin enlazante" (non bonding), mas aun cerca de la energía de Fermi. Para $COOP_{pp}$ existen estados enlazantes para energías menores que los estados antienlazantes que están por debajo y en E_F . Finalmente la $COOP_{dd}$ muestra estados enlazantes más cerca de E_F , sin embargo alrededor y en E_F

resultan otra vez estados antienlazantes. Esta tendencia de tener una alta cantidad de estados antienlazantes cerca de E_F se nota también en COHP, en la Figura N° 12.

La situación es todavía mas pronunciado en el solapamiento de los orbitales *sp*, *sd* y *pd* que contienen estados antienlazantes para energías alrededor y en la E_F .

El efecto total vemos en la Figura N° 13 donde se ha sumado el efecto en (a)COOP y en (b)COHP para el solapamiento de todos los orbitales de todos los átomos en el plano CuO_2 , observándose que este plano es inestable electrónicamente, por lo que puede ser una condición para el estado superconductor.

IV. CONCLUSIONES

La gran cantidad de estados poblados antienlazantes cerca de E_F producen una fuerte tensión interna que reflejan una inestabilidad electrónica. Como todo el sistema Y123 es estable a temperaturas mayores que su T_c , esta inestabilidad del plano CuO_2 debe estar contrarrestado por su vecindad.

Existen diferentes mecanismos de remover la inestabilidad local:

- Mover los átomos tal que se forma una nueva estructura, este mecanismo probablemente no se realiza porque los átomos del plano CuO_2 están fuertemente enlazados en todo el cristal y un cambio de las posiciones de los átomos (defectos en la red) requiere demasiada energía.
- Una correlación entre los spines de los electrones tal que se forma un estado antiferromagnético con más estados enlazantes, este se realiza a bajas temperaturas por debajo del T_c , en donde se observa una correlación de spines. Esta correlación se da fuertemente en el plano superconductor CuO_2 en el bloque activo.
- Un mecanismo que promueve la superconductividad en este plano tal que los electrones en estado antienlazante se enlazan a parejas de Cooper y bajan así la energía.

Agradecimientos

Especial agradecimiento a la Unidad de PostGrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM por su apoyo con el Laboratorio de Cálculo Científico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. Monthoux A. V. Balatsky and D. Pines, Phys. Rev. Letters, Vol. 67, 3448 (1991).
2. O. Japsen, O. K. Andersen. "The STTUGART TB-LMTO Program". Max Plank intitut fur Festkorperforschung. D-70569 Stuttgart, Germany.
3. Volker Eyert. Institut für Physik, Universität Augsburg, Universitätsstraße 1, D-86135 Augsburg, Germany
4. C. W. Chu, Hiht Temperature Superconductivity. Proceeding of the Euroconference on Polarons: Condensation:, Pairing, Magnetis. Érice, Italy, June 9-17. 1998
5. Crystal Structure, <http://cst-www-nrl.navy.mil/lattice/struk/hightc/x1212.html>.
6. R. Dronskowski et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 2002, 628, 295.
7. O. K. Andersen. Linear Methods in Band Theory. Max Planck Institut, Stuttgart, Germany.
8. N. Börnsen, B. Meyer, O. Grotheer and M. Fähnle, J. Phys. Condens Mattee 11, L 287-293, (1999).
9. E. Chigo Anota y J.F. Rivas-Silva. Rev. Mex. Fis. 50 (2) (2004) 88-95.
10. D. Becke, K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5397.
11. Silvi, A. Savin, Nature, 371 (1994) 683.
12. F. von Weizsäker, Z. Phys. 96 (1935) 431.
13. Dietmar Wechsler and Janos Ladik. Phys. Rev. B 55, 8544 (1997).

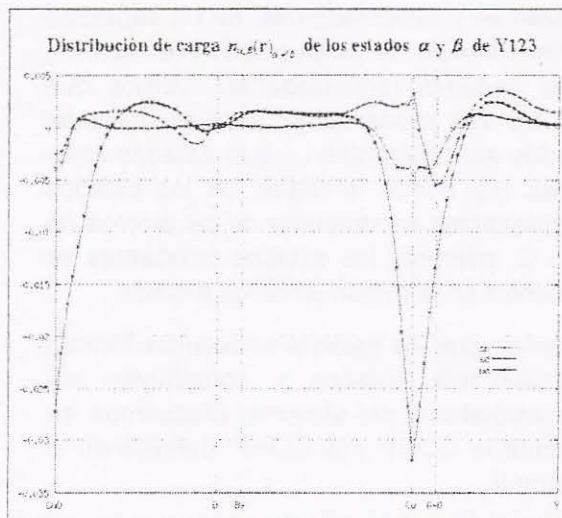
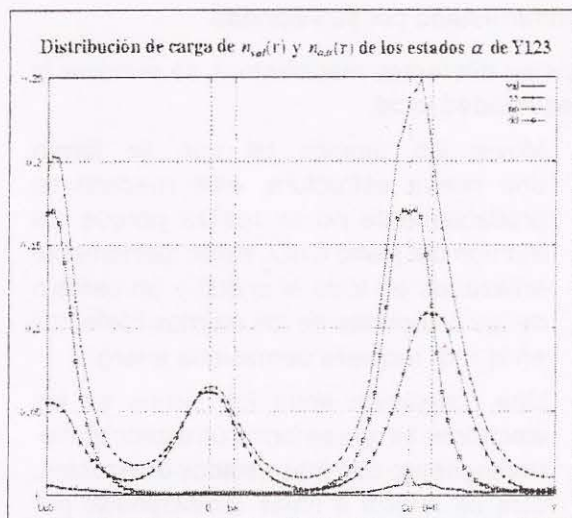


Figura N° 8. Distribución de la densidad de carga de valencia, de las cargas $n_{\alpha}(r)$ y $n_{\beta}(r)$ de los orbitales s, p y d de Y123.

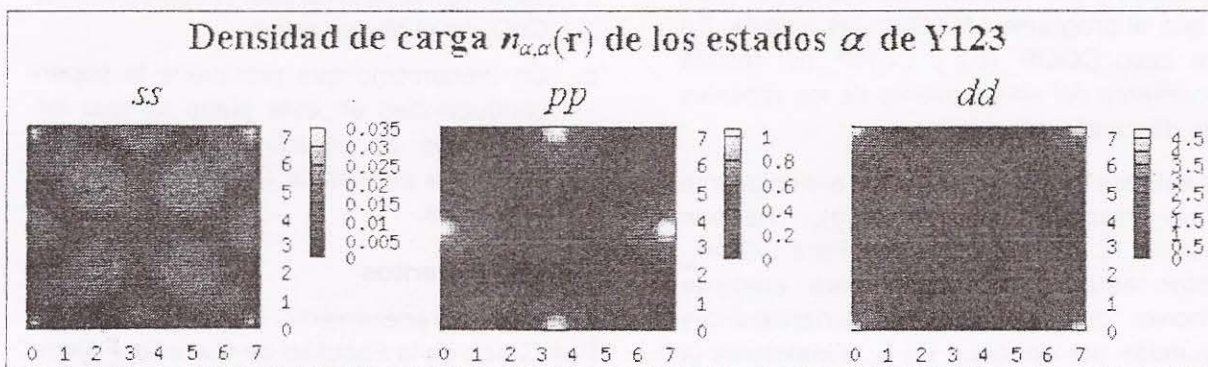


Figura N° 9. Densidad de carga $n_{\alpha}(r)$ ss, pp y dd del plano CuO_2 de Y123.

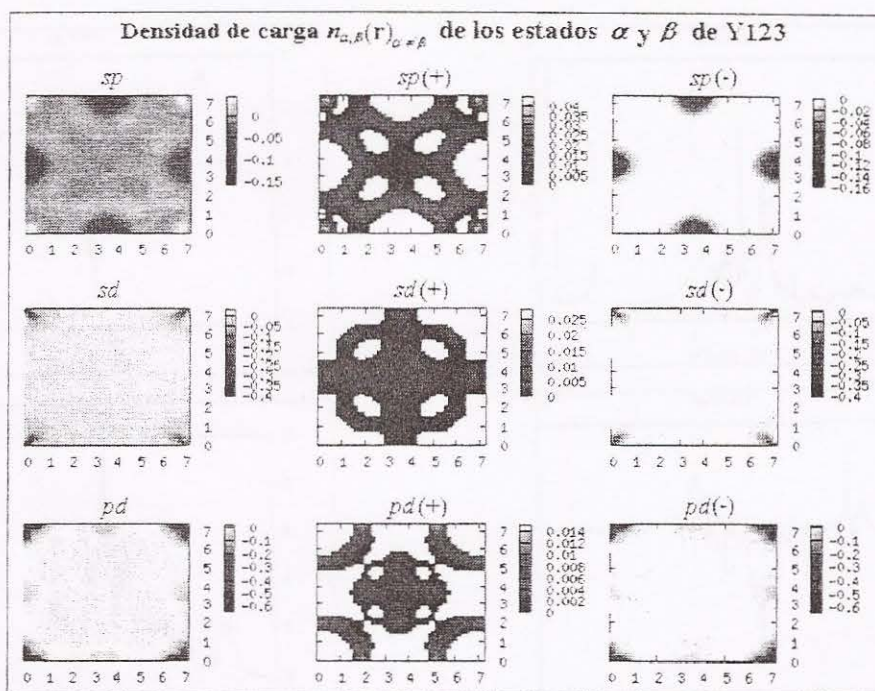


Figura N° 10. Densidad de carga sp , sd y pd del plano CuO_2 , separando la carga de los estados enlazantes (+) de los antienlazantes (-) de Y123.

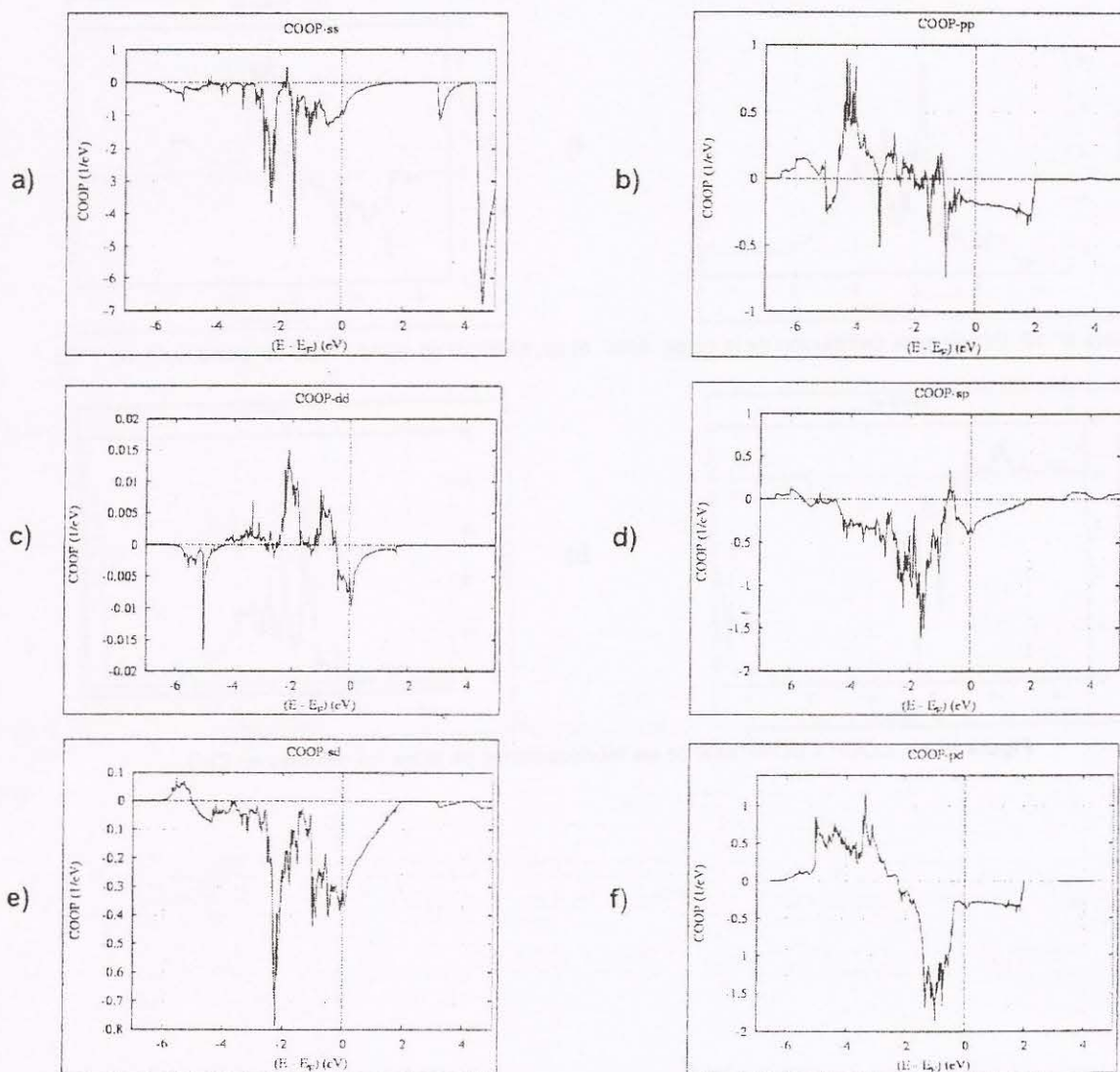


Figura N° 11. COOP correspondiente a la distribución de carga: a) ss , b) pp , c) dd , d) sp , e) sd y f) pd del plano CuO_2 de Y123.

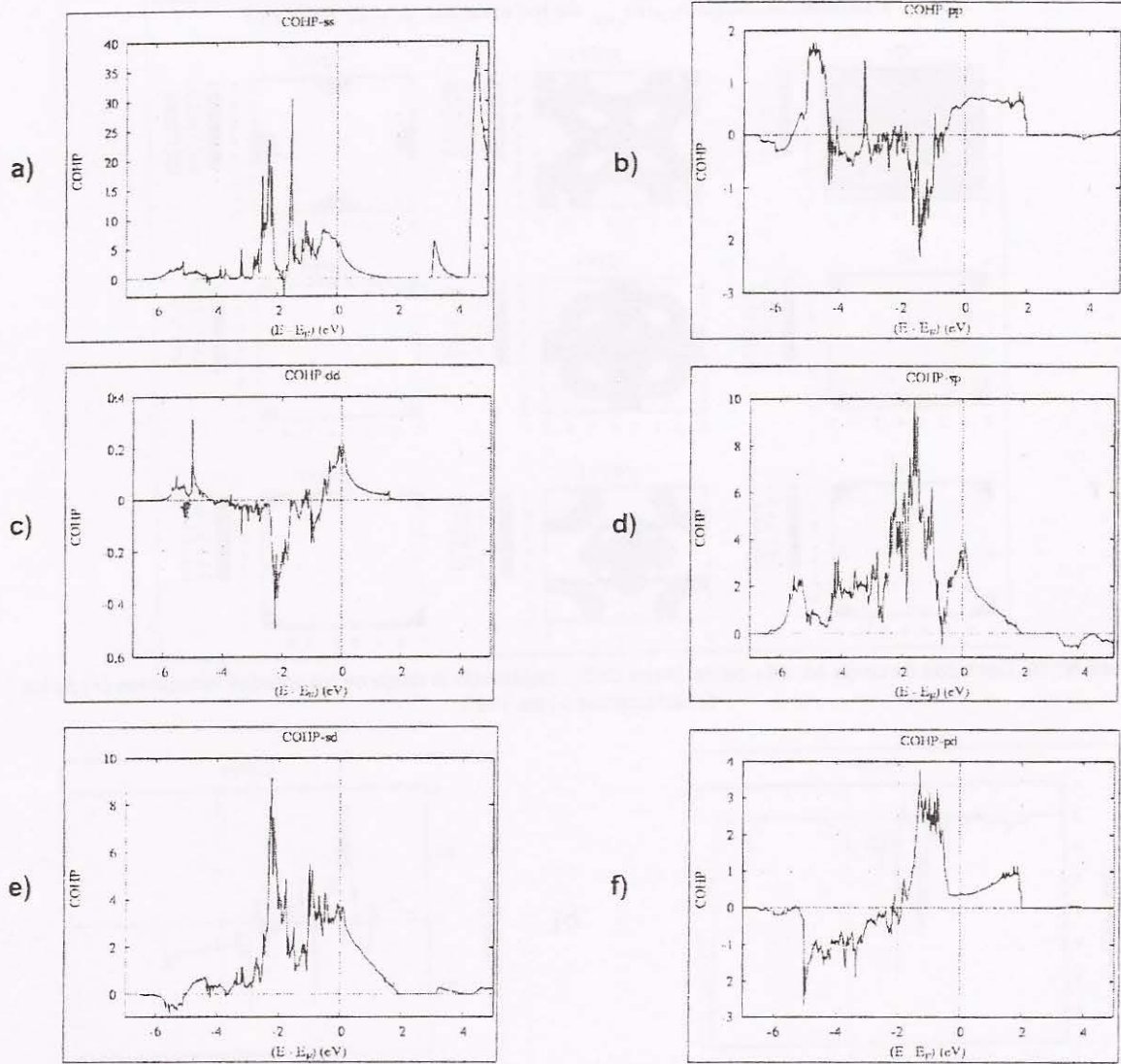


Figura N° 12. COHP de la distribución de la carga: a) *ss*, b) *pp*, c) *dd*, d) *sp*, e) *sd* y f) *pd* del plano CuO_2 de Y123.

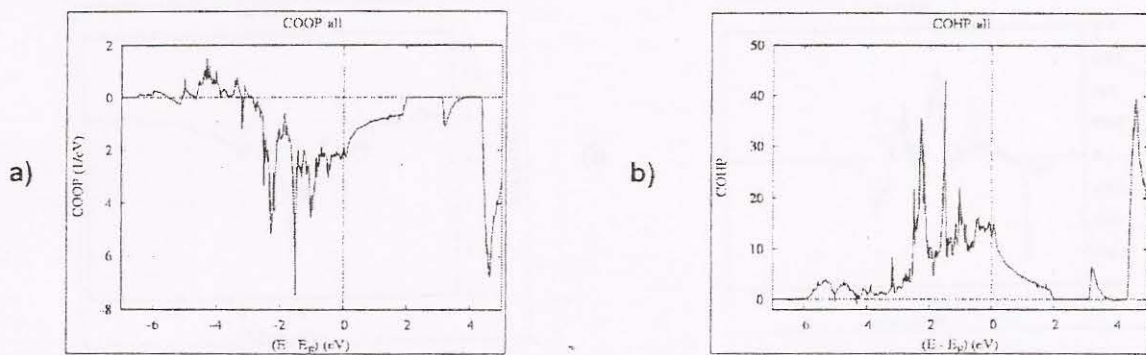


Figura N° 13. COOP y COHP total de las hibridaciones de todos los orbitales en CuO_2