

Investigación all-electron de la estructura electrónica de sulfuros de actínidos XS (X=Th, Pu)

E. Chigo Anot y J. F. Rivas Silva

Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur; ¹ Posgrado en Ciencias Químicas-Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. 14 Sur 6301; Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C. P. 72570, Pue., México; echigoa@sirio.ifuap.buap.mx

a) Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48. C. P. 72570, Pue., México.

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. Investigamos la estructura electrónica de sulfuros de actínidos XS (X=Th, Pu) tipo NaCl usando el método Tight Binding linearized muffin-tin orbital (TB-LMTO) bajo la aproximación de la esfera atómica (ASA) a nivel LSDA y GGS bajo la teoría de las funcionales de la densidad. Se obtienen sus geometrías óptimas, posteriormente sus estructuras de bandas y densidad de estados (total y parcial), así como sus módulos de bulto en el estado ferromagnético.

Abstract. We investigate the electronic structure of NaCl-type sulfide actinides XS (X=Th, Pu) using the Tight Binding linearized muffin-tin orbital method in the methodology of the atomic sphere approximation at LSDA and GGS approximations under the density functionals theory (DFT). The optimal geometry of compounds was obtained first, and their band structures and total and partial densities of states and bulk modules were obtained too in the ferromagnetic state.

Palabras clave. Sulfuros de actínidos 31.15.Ar, aproximación LMTO-ASA, 31.15.Ew

1 Introducción

La estructura electrónica de compuestos de actínidos conteniendo torio tiene interés en la Física del Estado Sólido por la baja radioactividad- α del torio comparado con otros elementos de actínidos generando su importancia en aplicaciones tecnológicas¹.

Se han realizado estudios del sulfuro de torio tratándolo como molécula tanto a nivel experimental como a nivel teórico para entender sus propiedades. Los cálculos teóricos han sido realizados usando la teoría DFT con apoyo del programa molecular GAUSSIAN².

El interés de los cálculos *ab-initio* de materiales que contienen elementos pesados como lantánidos o actínidos ha ido creciendo debido a las diversas propiedades

que estos presentan. Como ejemplo de éstas tenemos el comportamiento de fermión pesado^{3,4} (por poseer una gran masa efectiva que se nota en sus bandas de energía casi horizontales), causado en parte por los efectos de la alta correlación electrónica⁵⁻⁹.

En este trabajo investigamos la estructura electrónica de los compuestos de sulfuros XS (X=Th, Pu)^{10,11} que presentan la estructura cristalina de tipo NaCl (estructura FCC).

Se trabaja bajo la teoría de las funcionales de la densidad (DFT)¹²⁻¹⁸ usando para esto la aproximación TB-LMTO-ASA (Tight Binding-Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation)¹⁹⁻²² implementado en el código del mismo nombre TB-LMTO-ASA²³ que realiza cálculos de todos los electrones (all-electron) y semi-relativistas (al incluir los términos de corrección de ma-

sa-velocidad y Darwin), usando como funcional de intercambio-correlación las parametrizaciones a nivel LSDA de von Barth-Hedin²⁴ y Vosko-Ceperley-Alder²⁵ y a nivel GGS (LSDA no local con corrección del gradiente) las parametrización de Langreth-Mehl-Hu^{26,27} y Perdew-Wang²⁸. Se obtienen la geometría óptima de estos compuestos con esta misma aproximación. Así mismo, calculamos las densidades de estado total y parcial y sus propiedades estructurales tales como el módulo de bulto (B_0) y su derivada (B'_0) ajustada mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden²⁹.

2 Metodología

La aproximación LMTO-ASA divide a la celda unitaria del cristal en esferas de Wigner-Seitz (WS) traslapadas (con un traslape máximo de 20% en una esfera atómica y el intersticio y de 15% entre esferas atómicas). Dentro de las esferas se considera un potencial de simetría esférica, la cual representa la condición ASA (Atomic Sphere Approximation). Esto es aproximación sin zona de electrones libres en la estructura tipo muffin-tin. Para estructuras cristalinas de capa abierta, algunas esferas vacías son agregadas para cubrir el resto del espacio, detalle que en particular luego permite tomar en cuenta algo de la distribución electrónica en esa zona. El volumen total de las esferas WS iguala al volumen de la celda unitaria y así se elimina la región intersticial.

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

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

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

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

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

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

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

diferenciable en la frontera de la esfera.

Las características más atractivas del formalismo LMTO^{19,22} son: (i) emplea el mismo tipo de funciones base para todo los elementos, (ii) el conjunto base LMTO es mínimo, con únicamente 9 y 16 orbitales para elementos *spd* y *spdf* respectivamente.

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

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

Las funcionales de intercambio-correlación V_{xc} utilizadas por dicho código son la de von Barth-Hedin (vBH)²⁴ y Ceperly-Alder (CA)²⁵ a nivel LSDA y las funcionales de Langreth-Mehl-Hu (LMH)^{26,27} y Perdew-Wang (PW)²⁸ a nivel GGS.

Tabla I			
Valores del parámetro de celda optimizado para diferentes parametrizaciones del potencial de intercambio-correlación.			
Compuesto	Parámetros de celda experimental (Å)	Parámetros de celda optimizados (Å)	Error %
ThS	5.683 ^a	5.61 ^c	1.30
		5.62 ^d	1.12
		5.62 ^e	1.12
PuS	5.536 ^a 5.5437 ^b	5.49 ^c	0.8379
		5.50 ^d	0.6545
		5.534 ^e	0.0361
		5.78 ^f	4.2215

^a Referencia [5]; ^b T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, High Pressure Research 15, 1 (1997).
^c LSDA-vBH; ^d LSDA-CA; ^e GGS-LMH; ^f GGS-PW.

Por otro lado, los criterios para la optimización de la geometría de los sistemas se realizaron haciéndose un barrido de 216 (6x6x6) puntos k hasta 1000 (10x10x10) resultando en 47 puntos k irreducibles (de una malla de 10x10x10) para el cual se obtuvo el parámetro óptimo en toda la zona de Brillouin y un cambio de energía por átomo menor a 5 meV. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla I, dando una excelente concordancia con el valor experimental para PuS al considerar la parametrización no-local a nivel GGS de Langreth-Mehl-Hu dado que tenemos un error porcentual de 0.03614 y para el ThS se siguió el mismo criterio con un barrido de puntos k de 216 (6x6x6) a 1728 (12x12x12) resultando en 72 puntos k irreducibles (como resultado de la malla de 12x12x12), obteniéndose un error de 1.2 %

sobre el valor experimental usando el potencial LSDA-CVA y GGS-LMH. La configuración electrónica usada para el Th es [Hg] 6p7s5f6d y para el S es [Ne] 3s3p4s3d y para Pu es [Hg] 6p7s5f6d respectivamente, usándose 16 (10+6) y 20 (14 + 6) electrones de valencia respectivamente.

Tabla II		
Propiedades de bulto del ThS y PuS obtenidas haciendo un ajuste de la de (curva de energía vs. volumen) ecuación de estado de Murnaghan.		
Compuesto / átomo	B ₀ (GPa)	B' ₀
ThS	303 ^a	5.12 ^a
	270 ^b	11.34 ^b
Experimento	145*	5.4*
PuS	197 ^c	4.78 ^c
	202 ^d	4.22 ^d
Experimento	119*	4.4*
	122*	3.9*

* Obtenido bajo presión por T. Le Bihan, S. Heathman, J. Rebizant, High Pressure Research 15, 1 (1997).
^{a, c} Este trabajo (LSDA-vBH).
^{b, d} Este trabajo (GGS-LMH).

3 Resultados.

Los cálculos electrónicos para estos compuestos de actínidos con estructura NaCl fueron realizados usando los parámetros de red optimizados a nivel GGS en la parametrización de LMH que es la que más se acerca al valor experimental (Tabla I).

Se observa que al realizar la optimización de los sistemas a nivel LSDA los valores de los parámetros de celda se encuentran por debajo de los valores experimentales mientras que al usar GGS se encuentran por arriba de dichos valores, tendencia que se ha reportado ya para los iones como para compuestos que contienen elementos de lantánidos y actínidos. Se tiene por ejemplo la fase delta del Pu (estructura FCC)³⁰, actínidos del Am hasta Fm³¹, compuesto de AmX (X= N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te y Po)³², el compuesto USb^{33,34}, etc. Esto sucede inclusive en casos tratados con la teoría SIC (Self-Interaction Corrected-Local Spin Density approximation³⁵⁻³⁷) que corrige la autointeracción (la interacción de la nube electrónica consigo misma), la cual es un problema sistemático fundamental de la teoría DFT convencional. En la Tabla I se muestran los parámetros estructurales para cada uno de los compuestos estudiados. En ambos compuestos, hasta donde tienen conocimiento los autores, no existen datos experimentales del módulo de bulto para el estado base (P=0 GPa), sólo existe una medición de éste a una presión de 60 GPa y por eso la desigualdad en los valores calculados y experimentales de la Tabla II.

La gráfica de la densidad de estados total y parcial para el ThS (Figuras 1 y 2) se realizaron usando la parametrización GGA, para la cual se observa un pequeño gap en la banda de valencia y un pseudogap (cercano a los 3 eV), observando también que los estados 5f del torio

tienen la mayor contribución a la densidad de estados total (Fig. 2).

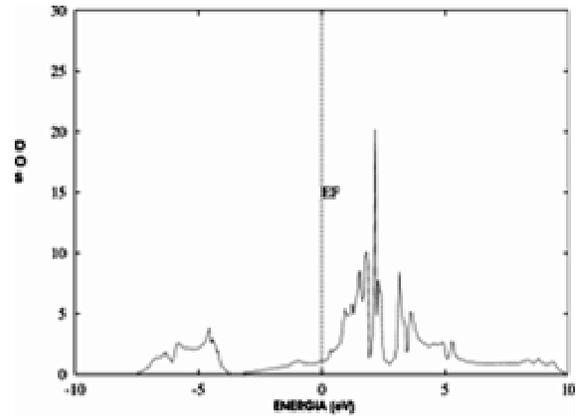


Figura 1 Densidad de estado total del ThS usando el parámetro de celda teórico obtenido a nivel GGS.

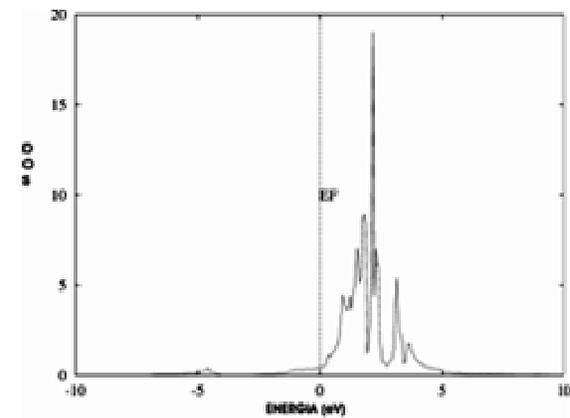


Figura 2 Densidad de estado parcial (estado f del Th) del ThS.

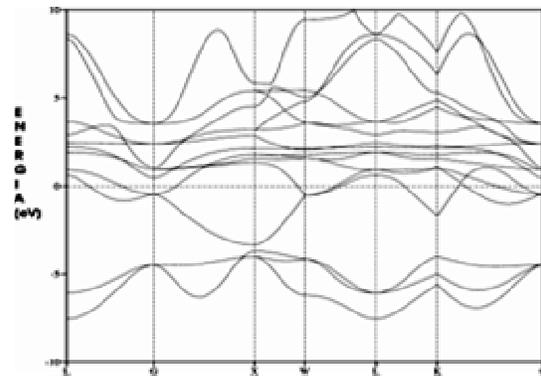


Figura 3 Estructura de bandas del ThS usando el parámetro de celda teórico obtenido a nivel GGA.

Por su parte, la estructura de bandas (Figura 3) nos ilustra el gap de energía en la banda de valencia con valor de 0.5 eV aproximadamente. Aquí ambas graficas tanto nivel GGA como a nivel GGS presentan el mismo aspecto.

En el sulfuro de plutonio, la gráfica de la densidad de

estados total (Figura 4) presenta ciertas características reportadas de la densidad de estados total de la fase delta del Pu obtenidas a nivel GGA por Boucher et al.³⁰, al mostrar bandas por abajo y por encima del nivel de Fermi. Además, observamos un pseudogap para el sulfuro de plutonio en la banda de conducción de aproximadamente 2 eV de ancho, correspondiente a los estados 5f del plutonio (Figura 5) y corroborado en la gráfica de la estructura de bandas (Figura 6). Para la fase delta del Pu este pseudogap está casi al nivel de Fermi, el cual se pronuncia más al hacer el tratamiento con la aproximación LSDA+U, colocándose en la banda de valencia³⁰. La Fig. 6, muestra además bandas de energía casi horizontales en el nivel de Fermi la cual podría indicarnos el comportamiento de fermión pesado, si tomamos en cuenta que la masa efectiva es inversamente proporcional al gradiente de la energía. Como ejemplo que ilustra este comportamiento tenemos el óxido de uranio (UO) que presenta bandas de energía horizontales como el material aquí estudiado³⁸. Además el hecho de haya un pico f a nivel de Fermi sugiere el comportamiento de fermión pesado³⁹ (Fig. 5).

Tabla IV				
Carga y momento magnético para ambos materiales obtenidas en la para parametrización GGS.				
Átomos	Mom. Mag. GGS-LMH (μ_B)	Carga GGS-LMH (u.a.)	Mom. Mag. GGS-PW (μ_B)	Carga GGS-PW (u.a.)
Th	0.000001	0.86534	0.000010	0.911841
S	-0.000007	-0.02474	0.000009	-0.09444
³ E	0.000000	-0.42030	0.000006	-0.41199
³ E	0.000000	-0.42030	0.000006	-0.41199
Pu	5.5922	0.90556	5.743012	0.93122
S	-0.05923	-0.11965	-0.070185	-0.20360
³ E	0.103414	-0.39296	0.127969	-0.36381
³ E	0.103414	-0.39296	0.127969	-0.36381

Por otro lado, la banda de energía que se encuentra en la banda de valencia (marcada como X1) tiene un pequeño corrimiento hacia la banda de conducción como nos indica la gráfica de la estructura de bandas considerando el espín (parametrización de Langreth-Mehl-Hu, Figura 7), indicándonos que el sistema podría tener un comportamiento más de aislante que el mostrado por la gráfica usando la parametrización GGA (Fig. 6) que indica el comportamiento metálico.

Por su parte la Tabla III y IV nos indica que los sistemas presentan cierta carga de covalencia (carga de la esfera E que cumple con la condición ASA), siendo casi la misma en ambos materiales, el primero es prácticamente no-magnético (algunos otros compuestos de torio reportados en la literatura también muestran el comportamiento no-magnético como ThO₂³⁸, ThP, ThAs y ThSb⁴⁰) presentado el carácter localizado y el segundo compuesto presenta un alto momento magnético.

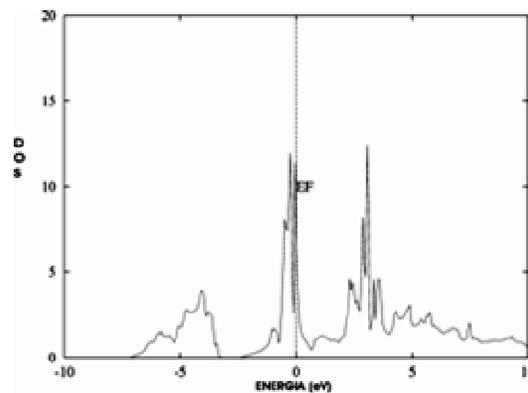


Figura 4. Densidad de estado total del PuS usando el parámetro de celda teórica.

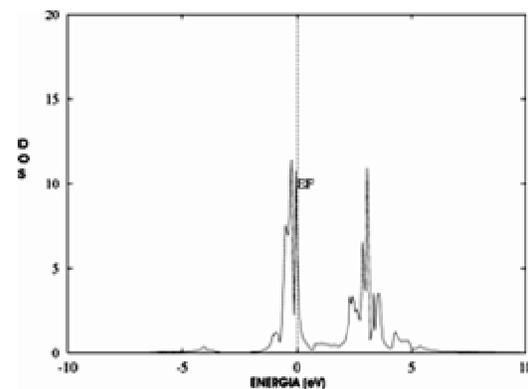


Figura 5. Densidad de estado parcial (estados 5f del Pu) del PuS.

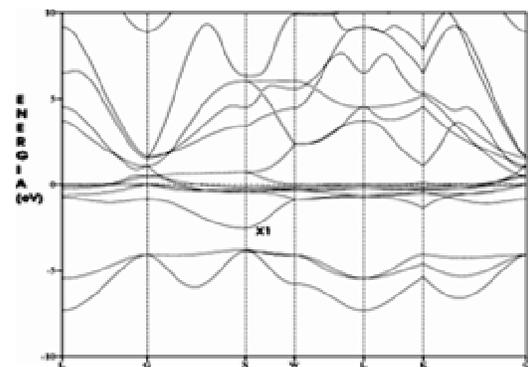


Figura 6. Estructura de bandas del PuS a nivel GGA usando el parámetro de celda teórica.

4 Conclusiones

Nuestro estudio realizado usando teoría TB-LMTO-ASA-DFT para los sulfuros de torio y plutonio con estructura NaCl, obtienen una buena concordancia con el experimento para el cálculo del parámetro de celda cuando se realiza la optimización a nivel de la aproximación GGS en la parametrización LMH para el PuS y para ThS cuando se usa la parametrización de LSDA-CVA y la GGS-LMH, dan el mismo valor, observándose sin embargo un error muy grande cuando se trabaja intro-

duciendo los efectos de intercambio-correlación en la aproximación GGS-PW.

Por otro lado, los cálculos electrónicos en el sulfuro de torio (ThS) muestra un comportamiento metálico (densidad de estados total) y no-magnético (como sucede con otros compuestos de torio [38]) como se muestra en las Tablas III-IV. Además, presenta una carga de covalencia parecida a la del sulfuro de plutonio (PuS). En dicho material no se observa el comportamiento de fermión pesado (en la estructura de bandas usando tanto GGA como GGS, aunque aquí solo presentamos la GGA, Fig. 3).

Por su parte, el sulfuro de plutonio muestra el carácter metálico y un momento magnético alto, con una carga de covalencia considerable.

Apoyándonos en la gráfica de la estructura de bandas, ésta nos indica el comportamiento metálico del material (Fig. 6), pero cuando se considera el espín (en la aproximación GGS) nos indica un comportamiento más de aislante que de metal (véase la Fig. 7), por el corrimiento de la banda X1 hacia la banda de conducción. Además presenta características de fermión pesado por tener bandas casi horizontales al nivel de Fermi (Fig. 6) y por poseer un pico (estados f del plutonio) centrado en el nivel de Fermi (Fig. 5).

El estudio de la estructura electrónica de estos com-

puestos podría ser tratado en una manera más adecuada usando por ejemplo la aproximación LSDA+U⁴¹⁻⁴³, dado que esta aproximación considera los efectos de la alta correlación electrónica, el cual es de suma importancia en muchos sistemas que contienen lantánidos y actínidos como constituyentes, debido a que les hace adquirir el comportamiento más cercano al experimental. Dicha aproximación trata con electrones localizados, situación que no considera la aproximación LSDA en el DFT convencional.

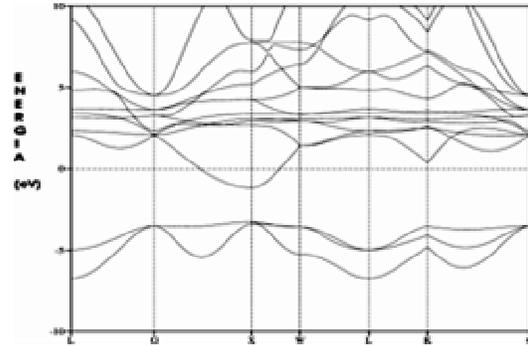


Figura 7 Estructura de bandas del PuS a nivel GGS usando el parámetro de celda teórico.

Tabla III						
Carga y momento magnético para ambos materiales obtenidas en la parametrización LSDA.						
Átomos	Posición cristalográfica	RE-MT (u.a.)*	Mom. Mag LSDA-vBH (μ_B)	Carga LSDA-vBH (u.a.)	Mom. Mag. LSDA-CA (μ_B)	Carga LSDA-CA (u.a.)
Th	(0.0, 0.0, 0.0)	3.4288	-0.000002	0.81907	-0.000002	0.81919
S	(0.5, 0.5, 0.5)	2.6552	-0.000009	0.01914	-0.000009	0.01987
^a E	(0.25, 0.25, 0.25)	1.84	-0.000001	-0.41910	-0.000001	-0.41953
^a E	(-0.25, -0.25, -0.25)	1.84	-0.000001	-0.41910	-0.000001	-0.41953
Pu	(0.0, 0.0, 0.0)	3.2582	5.476636	0.86241	5.507374	0.86003
S	(0.25, 0.25, 0.25)	2.7057	-0.045814	-0.05332	-0.051116	-0.05287
^a E	(0.25, 0.25, 0.25)	1.9066	0.086739	-0.40455	0.089439	-0.40358
^a E	(-0.25, -0.25, -0.25)	1.9066	0.086739	-0.40455	0.089439	-0.40358

*Radio de la esfera muffin-tin en la estructura ASA.
^a Esferas vacías para cumplir la condición ASA.

Agradecimientos

Se agradece al Centro de Cómputo del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas para la realización de dicho Trabajo. Trabajo apoyado por la VIEP-BUAP, Proy. No. 02/ING/06-G y 31/EXC/06-G.

Referencias

1. K. Naito y N. Kagegashira, J. Nucl. Sci. Technol. 9, 99 (1976).
2. B. Liang y L. Andrews, J. Phys. Chem. 106, 4038 (2002)

3. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. 56, 755 (1984);
4. Peter Fulde, J. Phys. F: Met. Phys. 18, 601 (1988).
5. P. Fulde, in Electron Correlation in the Solid State, editado por N. H. March. Imp. Coll. Press p. 47., (1999).
6. P. Fulde, Electron Correlations in Molecules and Solids, Segunda Edición, Springer-Verlag (1993).
7. P. Fulde, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Bayreuther Str. 40, D-01187 Dresden, Germany. ArXiv: cond-mat/9803299 (1998).
8. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Mex. Ing. Quím. 5 (2), 105 (2006).
9. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, Rev. Soc. Quím. Méx. 47 (3), 221 (2003).

10. R. W. G. Wyckoff, in *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience, John Wiley & Son, (1963);
11. A. J. Freeman and G. H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry on the Actinides Vol.2*, North-Holland (1985).
12. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
13. W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
14. R. O. Jones y O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61 (3), 689 (1989).
15. W. Kohn, A. D. Becke y R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* 100, 12974 (1996).
16. W. Kohn, *Rev. Modern Phys.* 71 (5), 1253 (1999).
17. K. Capelle, arXiv :cond-mat/0211443, (2002); *Braz. J. Phys.* 36, 1318 (2006).
18. K. Higuchi and M. Higuchi, arXiv:cond-mat/0301578v1, *Phys. Rev. B* 69, 035113 (2004).
19. Hans L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer - Verlag (1984);
20. O. K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2751 (1984).
21. O. K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, R. W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen y G. Krier, "Developing the MTO Formalism", publicado en *Electronic Structure and Physical properties of Solids. The uses of the LMTO methods*, ed. H. Dreyssé. Berlin/Heidelberg: Springer (2000) *Lect. Notes Phys.* 535, 3 (2000) o en el archivo arXiv: cond-mat/9907064 v1 Julio (1999).
22. R. W. Tank y C. Arcangeli, *Physica Status Solidi B*, 217, 89 (2000).
23. O. Jepsen, G. Krier, et al., The TB-LMTO-ASA program, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany (1995).
24. U. von Barth y L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629, (1972).
25. D. M. Ceperly y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
26. D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981);
27. C. D. Hu y D. C. Langreth, *Physica Scripta.* 32, 391 (1985).
28. J. P. Perdew y Y. Wang, *Phys Rev. B* 33, 8800 (1986).
29. F. Birch, *Phys. Rev.* 71 ,809 (1957).
30. J. Boucher, B. Siberchicot, F. Jollet y A. Pasturel, *J. Phys.: Condens Matter* 12, 1723 (2000).
31. L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman y Z. Szotek, *Solid State Commun.* 116, 379 (2000).
32. L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman y Z. Szotek, *Phys. Rev. B* 63, 165107 (2001).
33. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros, y J. F. Rivas Silva, *Superficies y Vacío* 14, 7 (2002);
34. E. Chigo Anota, A. Flores Riveros, N. Aquino y J. F. Rivas Silva, en arbitraje en *Int. J. Quantum Chem.* (2006).
35. A. Zunger, J. P. Perdew y G. L. Oliver, *Solid State Commun.* 34, 933 (1980).
36. J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
37. A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek, J. Lægsgaard y H. Winter, *Int. J. Quantum. Chem.* 77, 799 (2000).
38. E. Chigo Anota, y J. F. Rivas Silva, por publicarse en *Rev. Cub. Fís.*
39. L. Petit, A. Svane, W. M. Temmerman y Z. Szotek, *Phys. Rev. Lett.* 88, 216403 (2002).
40. S. Kumar y S. Auluck, *Bull. Mater. Sci.* 26 (1), 165 (2003).
41. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767 (1997).
42. E. Chigo-Anota y J. F. Rivas-Silva, *Rev. Méx. Fís. E* 50 (2), 88 (2004).
43. E. Chigo Anota y J. F. Rivas Silva, por publicarse en *Rev. Cub. Fís.*