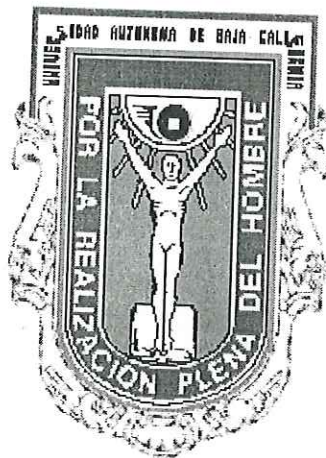


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES DEL  
CARBURO DE TITANIO**

**TESIS**

**Que para obtener el título de:**

**Físico**

presenta:

**GRACIELA DEL CARMEN ORTIZ CORTEZ**

**Ensenada, Baja California**

**Marzo del 2001**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES DEL  
CARBURO DE TITANIO

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de:

FÍSICO

presenta:

GRACIELA DEL CARMEN ORTIZ CORTEZ

Aprobado por

  
DR. ARMANDO REYES SERRATO

Presidente

  
M. C. JESÚS RAMON LERMA  
ARAGÓN.

Secretario

  
DR. DONALD HOMERO GALVÁN  
MARTÍNEZ.

1er. Vocal

RESUMEN de la tesis de **Graciela del Carmen Ortiz Cortez**, presentada como requisito parcial para la obtención del **Título de Físico**. Ensenada, Baja California, México. Marzo del 2001.

## ESTRUCTURA ELECTRONICA Y PROPIEDADES DEL CARBURO DE TITANIO

Resumen aprobado por



Armando Reyes Serrato  
Director de tesis

El objetivo de este trabajo fue el de determinar la estructura electrónica del Carburo de titanio para obtener las propiedades electrónicas relacionadas con la distribución de carga, estructura de bandas y densidad de estados, así como propiedades estructurales tales como el cálculo del módulo de volumen y el parámetro de red. Nuestro estudio lo efectuamos utilizando cálculos *ab initio* empleando el método Hartree-Fock el cual utiliza combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO), con un procedimiento de Campo Autoconsistente (SCF). Todos los cálculos *ab initio* de la energía del estado base, funciones de onda electrónicas y propiedades del sistema fueron realizados con el programa computacional CRYSTAL98.

El TiC es un compuesto que ha sido investigado en los últimos años debido a sus propiedades y múltiples aplicaciones. De él destacan su alto punto de fusión, su dureza, y conductividad eléctrica, propiedades íntimamente relacionadas con su estructura electrónica. En este trabajo, mediante cálculos de energía total, se determinó el parámetros de red y el módulo de volumen obteniendo, para el primero, un valor muy semejante al valor experimental, sin embargo, para el segundo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios. El estudio de las bandas de energía, densidad de estados y densidad de carga electrónica que se hicieron presentan también resultados que están de acuerdo con otros trabajos teóricos y experimentales realizados por algunos otros investigadores. Los cálculos de las bandas de energía y de densidad de estados obtenidos muestran un comportamiento metálico, ya que no se presenta ninguna banda de energía prohibida en el nivel de Fermi. Se encontró también una baja contribución a la densidad de estados en esa región, característica que clasifica a este compuesto como semimetal. Los resultados en el cálculo de la densidad de estados proporcionan información sobre la contribución de los orbitales *p* del C y *d* del Ti, en la ancha banda que se encuentra alrededor del nivel de Fermi, denotando una gran correlación entre estos estados señalando con esto el fuerte enlace entre ellos y su relación con la dureza del material.

## DEDICATORIA

Con amor  
A mi esposo Clemente Zavala Domínguez

A mis hijos  
Saúl, Alejandro, Esther y Carlos

A mi nieto Sergio

## AGRADECIMIENTO

Al Dr. Armando Reyes S. por haber dirigido esta tesis, por la paciencia que se sirvió otorgarme y por su trato siempre cordial al atender mis dudas durante el período de realización de este trabajo.

A la DGAPA-UNAM por el apoyo otorgado mediante el proyecto IN116898 que permitió la realización de esta tesis.

A toda mi familia por su apoyo, sobre todo a mi esposo Clemente por su comprensión y a mi hijo Saúl por sus acertados consejos y orientaciones durante el transcurso de mis estudios profesionales.

A mis maestros: M.C. Saúl A. Zavala Ortiz, M.C. Jesús Lerma, Dr. Roberto Romo, Dr. Jorge Villavicencio, Dr. Roberto Machorro, M.C. Gloria Rubí, Físico Leonel Gutiérrez, Dr. Homero Galván, Drs. Leonel y Ernesto Cota., Dr. Roberto Rubio<sup>†</sup>, Dr. Oscar Contreras, Dr. J. Antonio Díaz, M.C. Juan Tapia y Tec. Fernando Moreno, por todas sus enseñanzas.

A mis amigos y compañeros de estudios: Adriana Arroyo, Aixa Aubé Cárdenas, Tania López, Carmen Gándara, Hortencia Riesgo, Ricardo Castro, Roberto Guerrero, Pedro Hernández, José Manuel Lecuanda, Manuel López, Luis Ríos. . . , y a mis amigas M.C. Elia Leyva y Dra. Guadalupe Moreno, por su apoyo y amistad.

A todos muchas gracias.

CONTENIDO	Página
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	7
1.1 Introducción.	7
1.2 Antecedentes.	9
1.3 Objetivo y organización del trabajo.	10
CAPÍTULO II DESCRIPCIÓN DEL CARBURO DE TITANIO.	11
2.1 Sólidos cristalinos.	11
2.1.1 Concepto de sólido cristalino.	11
2.1.2 Celdas unitarias y redes de Bravais.	11
2.1.3 Simetría cristalina.	14
2.1.4 Planos cristalinos e índices de Miller.	17
2.1.5 Espacio recíproco y Zona de Brillouin.	18
2.2 Descripción cristalográfica del TiC.	20
2.2.1 Celdas y parámetros de red.	20
CAPÍTULO III FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
3.1 Teoría de Hartree-Fock.	25
3.1.1 Ecuaciones de Hartree.	28
3.1.2 Aportación de Fock.	32
3.1.3 El método Hartree-Fock aplicado en cristales.	35
3.2 Funciones de Bloch.	36
3.3 Conjunto base.	37

3.4 Estructura electrónica.	40
3.4.1 Estructura de bandas.	40
3.4.2 Densidad de estados.	42
3.4.3 Densidad de carga electrónica.	45
CAPÍTULO IV PROGRAMA CRYSTAL	47
4.1 Descripción del programa Crystal.	47
4.2 Programas de Crystal.	48
4.2.1 Subprograma Integrals.	48
4.2.2 Subprograma SCF.	49
4.2.3 Subprograma Properties.	49
4.2.4 Costo del cálculo de la función de onda.	49
CAPÍTULO V RESULTADOS OBTENIDOS Y SU DISCUSIÓN	52
5.1 Cálculo de energía total.	53
5.2 Estructura de bandas.	56
5.3 Densidad de estados.	58
5.4 Densidad de carga electrónica y análisis poblacional de Mulliken.	61
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXOS	72

A.- Archivos de entrada	72
B.- Salidas	73
C.- Bases	78

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Fig. 2.1 Celdas unitarias y vectores base en una estructura reticular bidimensional (McKelvey, 1980).	12
Fig. 2.2 Redes de Bravais (McKelvey, 1980).	14
Fig. 2.3 Notación de los ángulos y las dimensiones dentro de la celda unitaria.	15
Fig. 2.4 Índices de los principales planos en una celda cúbica.	17
Fig. 2.5 Condición de difracción en la red recíproca. En esta figura se observan los vectores $\mathbf{G}_C$ y $\mathbf{G}_D$ uniendo dos puntos C y D de la red recíproca al origen. Dos planos cortan perpendicularmente a estos vectores. Cualquier vector del origen a cualquiera de estos planos, tal como $\mathbf{k}_1$ o $\mathbf{k}_2$ satisfarán (2.3), (Kittel, 1996).	19
Fig. 2.6 Conjunto de planos (en blanco) perpendicularmente bisecados por los vectores $\mathbf{G}$ que unen los puntos más cercanos con el origen. El cuadrado central representa el mínimo volumen de esta red. Esta zona es la llamada primera zona de Brillouin o celda de Wigner-Seitz (Kittel, 1996).	20
Fig. 2.7 Celda unitaria del TiC. Las esferas oscuras representan carbonos y las claras titanios.	21
Fig. 2.8 Planos (001) y (002) de la celda unitaria del TiC.	23
Fig. 2.9 Celda primitiva del TiC. Esta celda tiene una forma romboedra. Los vectores primitivos de traslación, $\mathbf{a}$ , $\mathbf{b}$ , $\mathbf{c}$ , conectan los puntos de la red centrados en las caras con el origen. Esta celda representa el mínimo volumen del cristal. En (a) se representan sólo los carbonos, en (b) ambos átomos.	23
Fig. 2.10 Primera zona de Brillouin de la celda fcc (Kittel, 1996).	24
Fig. 3.1 Bandas de energía de un sólido en función de la distancia internuclear (Eisberg <i>et al.</i> 1993).	41
Fig. 3.2 Potencial periódico (Kittel, 1996).	41

Fig. 3.3	La función $\rho(\vec{r})$ da la probabilidad de encontrar un electrón en cualquier punto de una capa de radio $r$ . Es un máximo cuando $r$ es igual al radio de Bohr $a_0$ (Atkins, 1991).	46
Fig. 3.4	Representación de la función $\rho(\vec{r})$ para orbitales tipo hidrógeno (Butler, 1992).	46
Fig. 4.1	Diagrama que detalla los cuatro pasos fundamentales para el cálculo de los ciclos de autoconsistencia (Pisani, 1996).	50
Fig. 5.1	Gráfica de energía total en función del volumen ajustada por un polinomio cúbico.	54
Fig. 5.2	Fig. 5.2 Gráficas de $E(V)$ ajustada por la ecuación de estado de Murnaghan, en línea sólida. Los puntos representan los valores calculados. Se muestra también la curva de la gráfica anterior (Fig. 5.1), en trazos. Se observa que ambas curvas son coincidentes en la región del mínimo en energía.	55
Fig. 5.3	Estructura de bandas del TiC. En el nivel de la energía de Fermi no se observa banda prohibida.	58
Fig. 5.4	Puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin para sistemas cristalinos fcc.	58
Fig. 5.5	Densidad de estados total y proyecciones de algunos orbitales a la misma escala. En (a) se muestran las gráficas de DOS total para el carbono y proyecciones de orbitales $s$ y $p$ , en (b) se observan las gráficas de DOS total y proyecciones de orbitales $s$ y $d$ para el titanio. Las contribuciones de los orbitales $p$ del titanio no se muestran debido a que son muy pequeñas y a esta escala no son notorias.	59
Fig. 5.6	Mapa de la diferencia de la densidad carga (Densidad de carga total (C), menos la densidad atómica (A)), en el plano (001). Los colores detallan las zonas de concentración de la carga.	63
Fig. 5.7	Mapa de la diferencia de la densidad carga del TiC en el plano (002). Los colores detallan las zonas de concentración de la carga.	64

## LISTA DE TABLAS

		Página
I	Los siete sistemas cristalinos.	15
II	Parámetros de red de la celda cúbica fcc del TiC.	21
III	Posiciones de los átomos en la celda del TiC.	22
IV	Vecinos más cercanos al carbono o al titanio en la celda del TiC.	22
V	Bases utilizadas en el cálculo de las propiedades del TiC y parámetros de red.	54
VI	Valores para la energía, el volumen y el módulo de volumen ajustados por la ecuación de estado de Murnaghan.	55
VII	Parámetros de red y módulo de volumen del TiC obtenidos por Crystal98 comparados con otros métodos.	56
VIII	Relación del traslape entre primeros vecinos en el TiC.	62
IX	Datos del análisis poblacional de Mulliken.	62

## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

### 1.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales metálico-refractarios son compuestos que han estado sujetos a múltiples investigaciones debido a las peculiares propiedades que presentan y que han hecho de ellos prototipos con una amplia gama de aplicaciones tecnológicas (Dubrovinskaia *et al.* 1999; Price *et al.* 1989). Dentro de este grupo están los compuestos que forman el carbono y nueve elementos de transición de los Grupos IV, V y VI de la tabla periódica. Las especiales propiedades que exhiben son el de ser altamente resistentes a la oxidación y a la vez tener un alto grado de dureza, característica de compuestos covalentes, además, el presentar un determinado grado de conductividad eléctrica y térmica (Blaha *et al.* 1985). Entre estos materiales se encuentra el Carburo de Titanio (TiC). Este compuesto ha sido muy investigado en los últimos años debido a sus propiedades y diversas aplicaciones (Blaha *et al.* 1985). De este compuesto destacan su alto punto de fusión, su dureza, resistencia a la oxidación y conductividad eléctrica (Pierson, 1976, Price *et al.* 1992), propiedades que están estrechamente relacionadas con su estructura electrónica y que permiten que este compuesto sea aprovechado en diversidad de productos, destacando entre ellos ser utilizado como material de revestimiento en reactores nucleares, fabricación de herramientas de corte y frezado, fabricación de baterías de alto voltaje y fuentes de poder, así como también en aplicaciones aeroespaciales, debido a su poco peso (Kaloyeros *et al.* 1988; Pierson, 1976).

La especial combinación de enlaces fuertes y conductividad metálica en los compuestos metálico-refractarios del carbono, despierta el interés para realizar estudios teóricos relacionados con su estructura electrónica.

Recientes resultados en el campo de la catálisis indican que parte de la actividad catalítica en el proceso de hidrodesulfuración (HDS), puede deberse a la presencia de carburos de metales de transición, puesto que estos compuestos también presentan una actividad en las reacciones de hidrotratamiento (Ledoux *et al.* 1992). Los carburos metálicos son capaces de formar fragmentos orgánicos durante el proceso de activación *in situ* en la catálisis con sulfuros de Mo o W y en la reacción HDS (Alonso G. *et al.* 1996, 1998). Identificar cuáles carburos son impurezas y cuáles son catalizadores no es tarea fácil; sin embargo, ya se han hecho los primeros experimentos para intentar aclarar dicha cuestión (Avalos *et al.* 1998). En este trabajo se efectuaron los primeros pasos encaminados a tratar de aclarar la misma situación desde el punto de vista teórico dada la relativa importancia que revestiría las posibles aplicaciones del TiC en este campo.

Sin embargo realizar estudios teóricos en esos materiales para determinar su estructura electrónica involucra la aplicación de conceptos relacionados con Mecánica Cuántica al estado sólido. Un estudio así nos enfrenta con el problema de describir las interacciones entre los electrones de un sólido para el que no existe una solución analítica exacta. Este es un problema denominado "problema de N cuerpos", cuyas soluciones se tienen que encontrar por medio de métodos que proporcionan soluciones aproximadas.

Un método que ha sido ampliamente utilizado en el estudio teórico de diversos materiales es el Método de Hartree-Fock. Este es un método *ab initio* (primeros principios) que realiza cálculos utilizando una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, siglas

en inglés), con un procedimiento de campo autoconsistente (SCF, siglas en inglés). En este trabajo presentamos la hipótesis de que podemos hacer el estudio teórico de la estructura electrónica del TiC y sus propiedades utilizando este método.

## 1.2 ANTECEDENTES

Existen muchos trabajos de investigación, tanto teóricas como experimentales sobre el TiC que se han realizado en los últimos cuarenta años, relacionadas con el estudio y caracterización del material, tanto en su forma estequiométrica como no estequiométrica, (Marksteiner *et al.* 1986) y sus aplicaciones tecnológicas, pero son pocos los trabajos relacionados con el estudio teórico de su estructura electrónica. Algunos de estos trabajos se presentaron en 1965. V. Ern y A.C. Switendick presentaron un estudio de la estructura electrónica de las bandas del TiC por el método “Ondas-planas-aumentadas” (APW, siglas en inglés), en 1985 Blaha, Redinger y Schwarz reportaron estudios sobre la densidad electrónica y el factor de estructura del TiC utilizando el método “Linealización de ondas planas aumentadas” (LAPW, siglas en inglés), en el mismo año Redinger y Eibler presentaron resultados obtenidos en la investigación del TiC en relación con cambios inducidos por ausencias en la estructura electrónica del TiC realizando un estudio de la estructura de bandas y densidad de estados, utilizando el método autoconsistente APW. Estos mismos autores realizaron también estudios sobre la densidad electrónica y enlaces químicos, (Redinger *et al.* 1986), basados en los resultados obtenidos en el trabajo anterior. En 1989 David L. Price y B. Cooper presentaron un estudio sobre la energía total y enlaces para la estructura cristalográfica del sistema titanio-carbón utilizando para el cálculo el método de “Full-potential linear-muffin-tin-orbital” (FPLMTO, siglas en inglés).

### 1.3 OBJETIVO Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

10

La investigación de la estructura electrónica del TiC no ha sido aún exhaustiva, lo que ha motivado nuestro interés en este compuesto, de allí que el objetivo que pretendemos lograr con nuestro trabajo, al realizar esta investigación, sea el de determinar la estructura electrónica del TiC para obtener las propiedades electrónicas relacionadas con la distribución de carga, estructura de bandas y densidad de estados, así como propiedades estructurales tales como el parámetro de red y el cálculo del módulo de volumen, y comparar los resultados obtenidos con los existentes en la literatura.

La distribución del material contenido en este trabajo se realizó de la siguiente manera: en el capítulo II se describe la estructura cristalográfica del TiC proporcionando, primeramente, una breve introducción sobre conceptos relacionados con sólidos cristalinos. En el capítulo III se hace una descripción de la teoría y Método de Hartree- Fock, funciones de Bloch, conjunto base, así como también sobre estructura electrónica, la cual involucra conceptos relacionados sobre bandas, densidad de estados y densidad de carga electrónica. En el capítulo IV se describe el paquete computacional CRYSTAL98 que se empleó para realizar los cálculos de las propiedades del TiC. En el capítulo V se proporcionan los resultados y se hace una discusión de los mismos al compararlos con otros resultados que existen en la literatura. Finalmente, en el capítulo VI se presentan las conclusiones de este trabajo.

## CAPÍTULO II DESCRIPCIÓN DEL CARBURO DE TITANIO

Para investigar las propiedades del TiC debemos conocer en primer lugar: cómo es este compuesto, cuál es su configuración cristalográfica, cuál su configuración electrónica. En este capítulo proporcionamos una descripción relativa a los conceptos más importante relacionados con su estructura cristalina, pero, primeramente presentaremos un panorama relacionado con algunos conceptos básicos sobre los sólidos cristalinos.

### 2.1 SÓLIDOS CRISTALINOS.

#### 2.1.1 CONCEPTO DE SÓLIDO CRISTALINO.

En general un material sólido cristalino es considerado como una sustancia en la que sus componentes, átomos, iones o moléculas, están fuertemente atraídos por fuerzas interatómicas, iónicas o moleculares que los mantienen en posiciones fijas respecto de los demás, formando una red tridimensional en la que las posiciones se repiten de manera periódica, permitiéndoles adquirir una forma particular

que permanece constante en un determinado intervalo de temperatura y presión.

La metodología para el estudio de la física de los sólidos está basada en el estudio de sólidos cristalinos perfectos o casi perfectos que presentan determinados arreglos geométricos que se manifiestan de manera sistemática.

#### 2.1.2 CELDAS UNITARIAS Y REDES DE BRAVAIS

La figura 2.1 ilustra la estructura de una periodicidad cristalina bidimensional. En ella se muestran las posiciones de equilibrio de los átomos por círculos grandes y pequeños, en

una porción de un plano del cristal. Estos átomos forman agrupamientos a los que se les denomina bases, las cuales se repiten dentro del cristal.

*La red espacial:* es un conjunto tridimensional infinito de puntos, rodeado cada uno por sus vecinos de idéntico modo y es la armazón abstracta de la estructura cristalina (Fig. 2.1). Esta se obtiene asociando a cada punto de la red espacial un conjunto de unidades asimétricas, las bases, de acuerdo con una disposición simétrica que es idéntica para cada punto de la red. Mediante dichos puntos, el espacio queda dividido en paralelepípedos y, en el caso bidimensional, al que se le llama malla, en paralelogramos.

*Celda unitaria:* Es una unidad fundamental sobre la que se puede construir todo el cristal, la cual está definida por tres vectores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ , y  $\mathbf{c}$  en el espacio tridimensional, que al trasladarse por medio de cualquier múltiplo entero de dichos vectores, reproducen una región similar del cristal. Esta celda debe poseer la simetría global del cristal (como los bloques en una construcción).

*Vectores base:* Son un conjunto de vectores linealmente independientes  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , que se pueden usar para definir una celda unitaria.

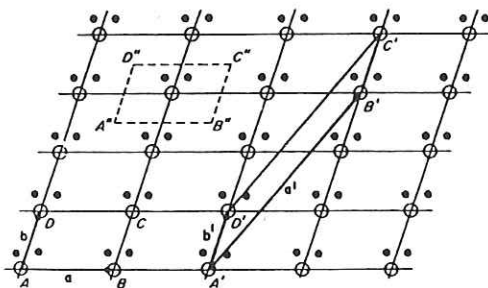


Fig. 2.1 Celdas unitarias y vectores base en una estructura reticular bidimensional (McKelvey, 1980).

Se ha seleccionado el paralelogramo ABCD para ejemplificar una celda unitaria de dicha estructura, la cual está determinada por los vectores base **a** y **b**. Todas las traslaciones del paralelogramo ABCD mediante múltiplos enteros de los vectores base **a** y **b**, a lo largo de las direcciones **a** y **b**, darán como resultado su traslación a una región del cristal exactamente igual a la original. De esta manera se puede reproducir todo el cristal si se reproduce la superficie ABCD mediante todas las combinaciones posibles de múltiplos de los vectores base **a** y **b**. Por medio de este ejemplo es fácil ver que podemos extrapolar estas relaciones a una red cristalina tridimensional. Los paralelogramos A'B'C'D' y A''B''C''D'' son otra forma de escoger celdas unitarias. En otras palabras, cada punto de una red tridimensional de un cristal se puede describir por medio de un vector **r** tal que

$$\mathbf{r} = h \mathbf{a} + k \mathbf{b} + l \mathbf{c} \quad (h, k, l \text{ enteros}) \quad (2.1)$$

*Celda unitaria primitiva:* Para una red dada, se puede definir una celda unitaria especial que es la celda primitiva. Esta celda representa el mínimo volumen que se puede definir para una red dada.

*Vectores base primitivos:* Son el conjunto de vectores linealmente independientes que definen una celda unitaria primitiva. Existen muchas maneras de escoger los vectores base primitivos y las celdas primitivas de una red, existiendo siempre el mismo número de átomos en la celda primitiva para una estructura cristalina dada.

*Red de Bravais:* Cuando se observan las celdas unitarias se debe considerar que éstas deben tener formas que le permitan unirse entre sí para dar estructuras indefinidamente grandes. En una red bidimensional sólo hay cinco formas capaces de llenar un plano, y tienen las simetrías de rotación  $C_n$ , siendo  $n = 1, 2, 3, 4$  ó  $6$ . En tres dimensiones hay catorce tipos de celdas unitarias que pueden unirse entre sí para dar lugar a una red espacial

que llena todo el espacio. Estas catorce redes especifican siete sistemas cristalinos en términos de sus propiedades de simetría o elementos de simetría comunes. Estas redes se llaman *Redes de Bravais* y los sistemas cristalinos son: 1) Cúbico, 2) Tetragonal 3) Ortorrómbico 4) Monoclínico 5) Triclínico 6) Trigonal 7) Hexagonal. La figura 2.2 ilustra las catorce redes de Bravais y los sistemas cristalinos; en la tabla I se muestran las características particulares de cada una de estas redes y en la figura 2.3 se muestran ángulos y dimensiones dentro de una celda unitaria.

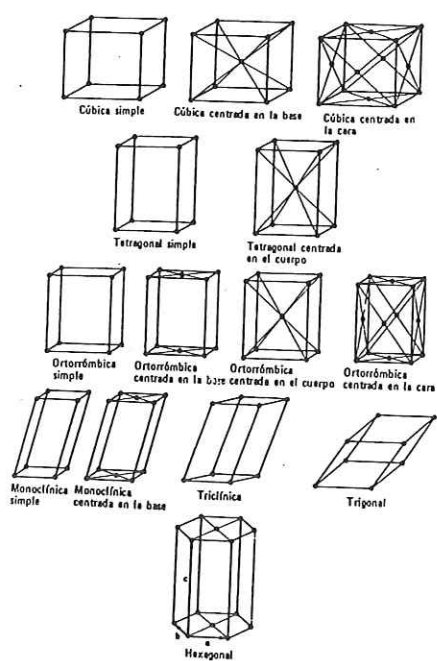


Fig. 2.2 Redes de Bravais ( McKelvey, 1980).

### 2.1.3 SIMETRÍA CRISTALINA

La mayoría de los cristales despliega un alto grado de simetría. Esta característica permite que las redes sean categorizadas de acuerdo a esta propiedad, ya que ciertas simetrías son inherentes a la periodicidad de una red cristalina.

*Operaciones y elementos de simetría.* Las simetrías se describen de acuerdo con algunas operaciones, llamadas *operaciones de simetría* y ciertos *elementos de simetría* las cuales están muy relacionadas. Una *operación de simetría* consiste en mover un objeto de tal manera que, después de que dicho movimiento se ha llevado a cabo, se obtienen puntos equivalentes que coinciden en posición con los que tenía el cuerpo en su estado original, es decir, se ve igual después de la operación. A cada operación de simetría le corresponde un

Tabla I Los siete sistemas cristalinos.

Sistema	Red de Bravais	Parámetros de red
Cúbico	Simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Centrada en el cuerpo	
	Centrada en las caras	
Tetragonal	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Centrada en el cuerpo	
Ortorrónica	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Centrada en las bases	
	Centrada en el cuerpo Centrada en las caras	
Monoclínico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
	Centrada en la base	
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	Simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

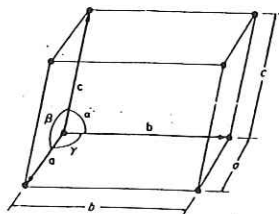


Fig. 2.3 Notación de los ángulos y las dimensiones dentro de la celda unitaria.

*elemento de simetría*, estos son entidades geométricas; por ejemplo puntos, líneas y planos, respecto a los cuales se realiza una o más *operaciones de simetría*. De acuerdo con lo anterior los cristales se pueden clasificar en *grupos de simetría* identificando todos sus elementos de simetría. Hay cinco tipos de operaciones de simetría y cinco tipos de elementos que dejan, al menos, un punto inalterado y que dan lugar a *grupos puntuales*, de los cuales existen 32.

1.- La identidad. Esta operación consiste en no hacer nada y el elemento correspondiente es el objeto entero.

2.- Rotación con respecto a un eje de simetría. Su elemento correspondiente es un eje de simetría. Si una rotación de  $2\pi/n$  deja al punto aparentemente inalterado, se dice que tiene un eje de simetría de orden  $n$ . Por ejemplo, si un punto que se hace rotar cada  $2\pi/4$  nos proporciona la misma imagen se dice que tiene un eje de simetría cuaternaria.

3.- Reflexión en un plano de simetría. Si la reflexión en un plano que pasa a través de un punto lo deja aparentemente inalterado, se dice que tiene un plano de simetría.

4.- Inversión a través del centro de simetría. Si se toma un punto de la red moviéndolo hacia el centro y luego se le aleja una distancia igual pero en sentido contrario y se observa que el conjunto permanece inalterado, se tiene un centro de inversión.

5.- Rotación impropia (o reflexión rotatoria). Esta consiste en una rotación de orden  $n$  seguida de una reflexión horizontal.

La simetría completa de la red cristalina se determina por la combinación de la simetría de traslación y los elementos de simetría ligados con giros y reflexiones. Esta combinación conduce a elementos de simetría con ejes helicoidales y planos de deslizamiento reflejado.

El conjunto de todos estos elementos de simetría que posee la red cristalina dada da lugar a la clasificación de los cristales en *grupos espaciales*, existiendo un total de 230 grupos.

#### 2.1.4 PLANOS CRISTALINOS E ÍNDICES DE MILLER

Los puntos de una red espacial pueden formar planos en diferentes orientaciones respecto de los vectores base de la celda unitaria. La orientación de estos sistemas de planos dentro del cristal se especifica mediante tres números denominados índices de Miller ( $hkl$ ), los cuales se definen de la siguiente manera: supóngase que en una celda unitaria se toma como origen cualquier átomo y se levantan ejes de coordenadas en las direcciones de los vectores base. Luego, un plano dado corta a estos ejes en los puntos  $r_a$ ,  $s_b$ ,  $t_c$ , los índices de Miller serán los recíprocos ( $1/r$ ,  $1/s$ ,  $1/t$ ), denotados como ( $hkl$ ), tales que satisfagan la relación  $(h,k,l) = (1/r : 1/s : 1/t)$ , con la condición de que  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , sean los enteros más pequeños que satisfagan tal relación. En la figura 2.4 se ilustran los planos (100), (001), (010), (110) y (111) de un cristal cúbico.

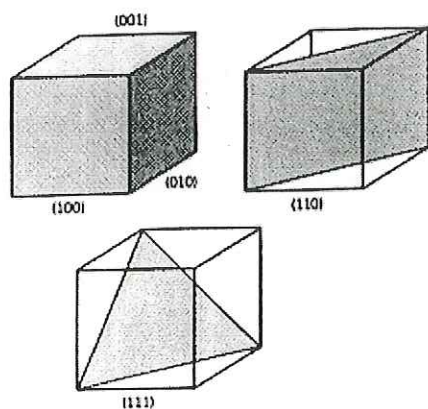


Fig. 2.4 Índices de los principales planos en una celda cúbica.

### 2.1.5 ESPACIO RECÍPROCO Y ZONA DE BRILLOUIN.

El conjunto de puntos con el que se representa a las redes cristalinas se encuentra en el espacio real, pero similarmente es posible definir, desde el punto de vista estrictamente matemático, una estructura reticular de puntos en el espacio conceptual en el que la distancia entre los puntos de dicha red se mide en unidades recíprocas a las del espacio real, es decir  $(1/L)$ , la cual está relacionada en cierta forma con la red cristalina real. Esta es denominada red recíproca; tal espacio juega un papel fundamental en el estudio analítico de estructuras periódicas ya que en este espacio se efectúan los cálculos cristalográficos. En esta red recíproca se puede definir una celda unitaria con vectores base  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  y  $\mathbf{c}^*$  tal que cualquier punto de la red recíproca estará especificado por un vector  $\mathbf{G}$  definido por la siguiente relación:

$$\mathbf{G} = l\mathbf{a}^* + m\mathbf{b}^* + n\mathbf{c}^* \quad (\text{con } l, m, n = \text{enteros}) \quad (2.2)$$

La celda primitiva construida en una red recíproca es llamada celda de Wigner-Seitz. Esta celda representa el mínimo volumen en este espacio.

*Zona de Brillouin:* La zona de Brillouin es una región en el espacio recíproco que cobra importancia porque permite dar una vívida interpretación de la condición de difracción en un cristal:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (2.3)$$

que es la expresión vectorial de la condición de reflexión de Bragg dada por

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

Para visualizar lo anterior escojamos algunos puntos cercanos a un origen dado de una red recíproca, luego, si se selecciona un vector  $\mathbf{G}$  desde el origen a un punto de la esta red y se construye un plano normal a este vector en su punto medio, los rayos X en el cristal

serán difractados si su vector  $\mathbf{k}$  tiene la magnitud y dirección requeridas por (2.3). La figura 2.5 ilustra esta idea. El vector  $\mathbf{G}_C$  conecta el punto C con el origen; igualmente  $\mathbf{G}_D$  conecta los puntos OD. Dos planos, 1 y 2, (de color blanco), cortan perpendicularmente a los vectores  $\mathbf{G}_C$  y  $\mathbf{G}_D$ , respectivamente. Cualquier vector desde el origen al plano 1, tal como  $\mathbf{k}_1$  satisficará la condición de difracción dada por (2.3). De la misma manera, cualquier vector del origen al plano 2, tal como  $\mathbf{k}_2$ , satisficará (2.3). Si seguimos trazando más planos que corten perpendicularmente a todos los vectores  $\mathbf{G}$  que unan otros puntos cercanos al origen, tal como se muestra en la figura 2.6 estaremos construyendo las zonas de Brillouin de una red recíproca. La red de la figura 2.6 es una proyección bidimensional de una red cúbica. El cuadrado central representa el mínimo volumen que rodea al origen. Este cuadrado representa la celda primitiva de Wigner-Seitz de esta red recíproca.

La construcción de las zonas de Brillouin exhibe todos los vectores  $\mathbf{k}$  que pueden ser reflejados por el cristal.

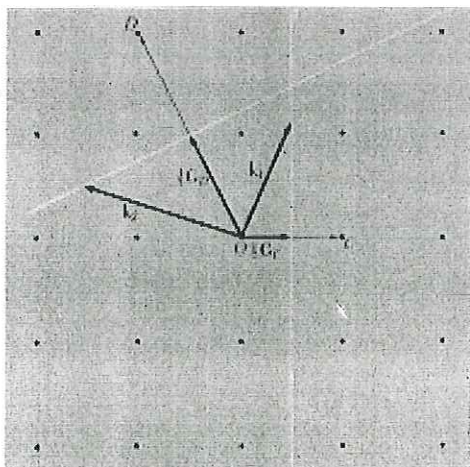
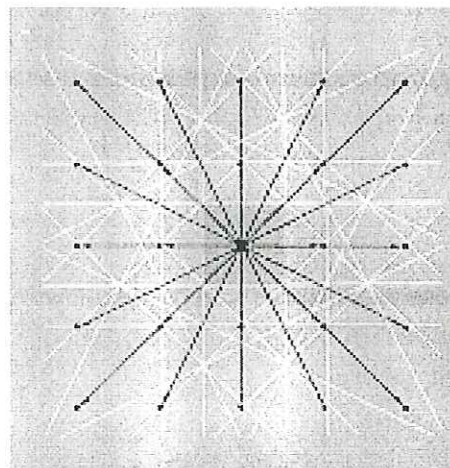


Fig. 2.5 Condición de difracción en la red recíproca. En esta figura se observan los vectores  $\mathbf{G}_C$  y  $\mathbf{G}_D$  uniendo dos puntos C y D de la red recíproca, al origen. Dos planos cortan perpendicularmente a estos vectores. Cualquier vector del origen a cualquiera de estos planos, tal como  $\mathbf{k}_1$  o  $\mathbf{k}_2$  satisficarán (2.3) ( Kittel, 1996)

Fig. 2.6 Conjunto de planos (en blanco) perpendicularmente bisecados por los vectores  $\mathbf{G}$  que unen los puntos más cercanos con el origen. El cuadrado central representa el mínimo volumen de esta red. Esta zona es la llamada primera zona de Brillouin o celda de Wigner-Seitz (Kittel, 1996).



El conjunto de planos que son bisecados perpendicularmente por los vectores de la red recíproca son de gran importancia en la teoría de la propagación de ondas en cristales. La celda primitiva de Wigner-Seitz representa la primera zona de Brillouin de un cristal.

## 2.2 DESCRIPCIÓN CRISTALOGRÁFICA DEL TiC.

### 2.2.1 CELDAS Y PARÁMETROS DE RED

El TiC es un material que cristaliza en la estructura del NaCl, el cual representa una estructura cúbica centrada en las caras, fcc, de empaquetamiento compacto; pertenece al grupo espacial 225, de acuerdo a la clasificación de las tablas internacionales de cristalografía, y su número de coordinación es seis. Esta estructura cristalina posee una gran simetría, hecho que simplifica su análisis. Sus elementos de simetría son los siguientes:

- Tres ejes de simetría cuaternaria, los cuales coinciden con los ejes cristalográficos.
- Cuatro ejes de simetría ternaria, que son las diagonales del cubo.
- Seis ejes de simetría binaria, los cuales unen los puntos medios de aristas opuestas.

- Nueve planos. Tres de estos planos son llamados planos principales o axiales porque cada uno de ellos comprende dos ejes de referencia y son mutuamente perpendiculares. Los otros seis planos son planos diagonales que bisecan los ángulos formados por los planos axiales y los ejes cristalográficos.
- Un centro de simetría.

La figura 2.7 ilustra la celda unitaria de este compuesto.

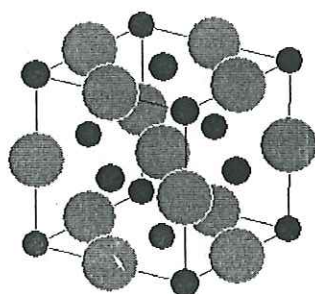


Fig. 2.7 Celda unitaria del TiC. Las esferas oscuras representan carbonos y las claras, titanios.



En esta figura se puede notar que cada átomo de carbono tiene seis titanios equidistantes como sus vecinos más cercanos y viceversa, observándose, además que los carbonos forman la estructura cúbica centrada en las caras.

Los parámetros de red de la celda se detallan en la tabla II. En esta tabla,  $a$  representa la longitud de las aristas del cubo;  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  los ángulos entre cada uno de los lados de esta estructura. Las unidades están dadas en Angstroms y en grados respectivamente.

Tabla II Parámetros de red de la celda cúbica fcc del TiC, con  $a = b = c$ .

$a$ (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
4.3292	90°	90°	90°

Los átomos que se encuentran en esta celda tienen una determinada posición. Las coordenadas de las posiciones de ocho átomos se detallan en la tabla III, en la tabla IV se reportan las distancias entre vecinos más cercanos y sus posiciones. Los seis átomos más cercanos al carbono o al titanio se encuentran a una distancia de  $\frac{1}{2}a$ .

Tabla III Posiciones de los átomos en la celda del TiC.

No	Atomo	coordenadas cristalinas			coordenadas cartesianas		
		x	y	z	x	y	z
1	C	0.0000	0.0000	0.0000	-2.1646	-2.1646	-2.1646
2	Ti	0.5000	0.5000	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000
3	C	0.0000	0.5000	0.5000	-2.1646	0.0000	0.0000
4	Ti	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000	-2.1646	-2.1646
5	C	0.5000	0.0000	0.5000	0.0000	-2.1646	0.0000
6	Ti	0.0000	0.5000	0.0000	-2.1646	0.0000	-2.1646
7	C	0.5000	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000	-2.1646
8	Ti	0.0000	0.0000	0.5000	-2.1646	-2.1646	0.0000

Tabla IV Vecinos más cercanos al carbono o al titanio en la celda del TiC.

Átomo	No. Atómico	No. vecinos	Distancia (Å)	Distancia (ua)
C	6	6 (Ti)	2.1646	4.0905
Ti	22	6 (C)	2.1646	4.0905

Para objetivizar con más detalle las características de la celda del TiC, se presentan en la figura 2.8, las posiciones que ocupan los átomos de carbono y titanio en los planos (001) y (002). En el capítulo V volveremos a hacer alusión a estos planos.

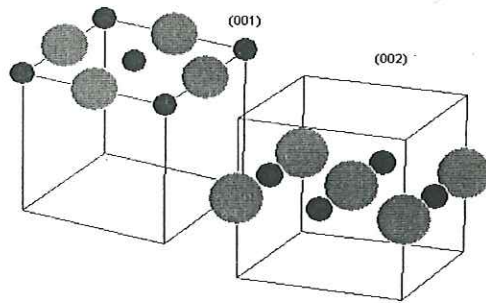


Fig. 2.8 Planos (001) y (002) de la celda unitaria del TiC.

La celda primitiva del TiC.

La figura 2.9 esquematiza la celda primitiva de una fcc como la del TiC, en ella se observan los vectores primitivos. Notamos que estos vectores, al trasladarse por el espacio forman un romboedro cuyos ángulos miden  $60^\circ$ .

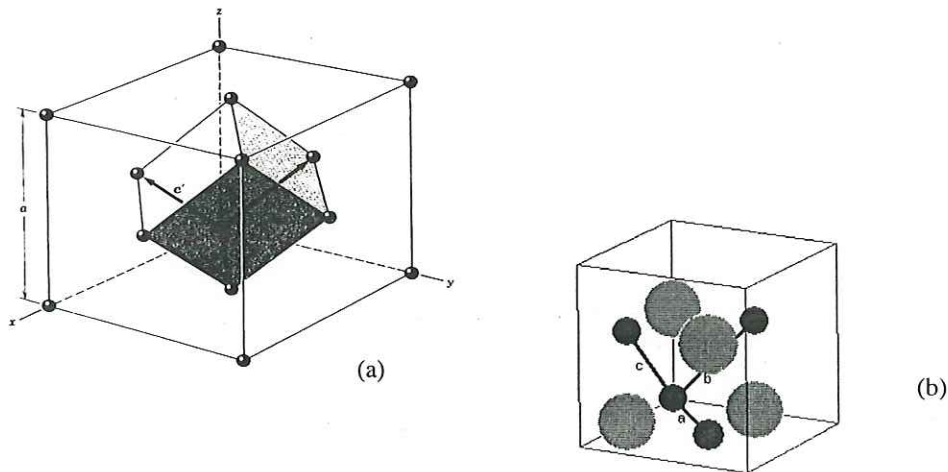


Fig. 2.9 Celda primitiva del TiC. Esta celda tiene una forma romboedral. Los vectores primitivos de traslación, **a**, **b**, **c**, conectan los puntos de la red centrados en las caras con el origen. Esta celda representa el mínimo volumen del cristal. En (a) se representan sólo los carbonos, en (b) ambos átomos.

En la figura 2.10 se visualiza la primera zona de Brillouin de una celda fcc en el espacio recíproco, que se construye como se explicó en párrafos anteriores.

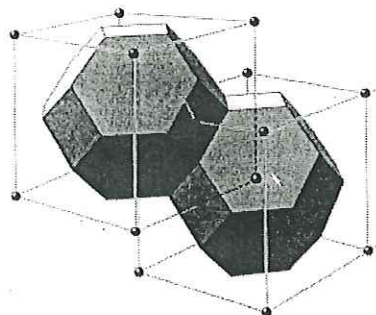


Fig. 2.10 Primera zona de Brillouin de la celda fcc (Kittel, 1996).

## CAPÍTULO III FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

### 3.1 TEORÍA DE HARTREE

Realizar el cálculo de la estructura electrónica de sistemas cristalinos es un problema sumamente difícil y complicado debido a que nos enfrentamos al problema de encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos y no es posible resolverla exactamente con ningún método. Un átomo con  $N$  electrones está formado por un núcleo de carga  $+Ze$  rodeado de  $N$  electrones de carga  $-e$ . Cada electrón se mueve debido a una fuerza de atracción de Coulomb proveniente del núcleo y a fuerzas de repulsión de Coulomb ejercidas por los otros  $N-1$  electrones, además de otras fuerzas que dependen del impulso angular y de espín. Resolver un problema de esta naturaleza representa una gran reto. En la actualidad sólo se ha encontrado la solución exacta para el átomo más sencillo que se conoce: el átomo de hidrógeno, el cual es un sistema constituido por un protón y un electrón. Sin embargo, se parte de esta base para tratar de encontrar soluciones a sistemas cristalinos homonucleares y heteronucleares que son más complejos. En un sólido cristalino heteronuclear la situación es aún más compleja, ya que la consecuencia de la presencia de átomos diferentes se refleja en el hecho de que la distribución electrónica en el enlace pierde simétrica entre los átomos. No obstante de que el problema es sumamente complicado se buscan soluciones a través de modelos que simplifiquen los cálculos.

Un punto de vista sencillo de la mecánica cuántica respecto a un electrón contenido en un cristal, es el de un sólo electrón que se encuentra en un potencial perfectamente periódico que tiene la periodicidad de la red. En este modelo de un solo electrón de un sólido, el potencial periódico se puede considerar como resultado de la distribución

periódica de carga asociada con los núcleos situados en los puntos reticulares, más el potencial “extendido” promedio (constante) aportado por todos los demás electrones, de tal manera que se tiene en cuenta la interacción promedio de un solo electrón con todos los demás. En consecuencia la solución de la ecuación de Schrödinger para un solo electrón dentro de este potencial, proporciona un conjunto de estados de “un solo electrón” que pueden estar ocupados exclusivamente por un electrón y, de hecho, que pueden estar ocupados (de acuerdo con las limitaciones de Pauli) por todos los electrones del cristal, ya que el electrón único que se consideró inicialmente se puede clasificar como típico de todos los electrones del sistema. Esta suposición se denomina aproximación de partícula independiente o de electrón libre. Para obtener la solución de la ecuación de Schrödinger del sistema

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

donde  $H$  es el Hamiltoniano del sistema,  $\Psi$  la función de onda y  $E$  sus eigenvalores, se parte del conocimiento que se tiene de la solución de sistemas más simples como el del átomo de  $H$ , cuya solución se conoce y el de un átomo con  $N$  electrones en la que su solución sólo puede obtenerse de manera aproximada utilizando métodos computacionales.

Existen varias teorías para encontrar la solución de (3.1) para estos sistema, los cuales tienen como punto de partida considerar, en primer lugar, un átomo como un sistema no perturbado en el que se ignoran las interacciones entre los electrones. Uno de los métodos más utilizados para realizar estos cálculos es el método basado en la teoría de Hartree-Fock.

En 1928 Donald Hartree (Eisberg, 1973), desarrolló una teoría más precisa que las existentes, para un sistema no perturbado correspondiente al estado base de un átomo con varios electrones, resolviendo la ecuación de Schrödinger (3.1) para un sistema de  $N$  electrones moviéndose independientemente en un potencial neto  $V(\vec{r})$ , donde  $\vec{r}$  es la coordenada radial del electrón respecto al núcleo. La ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo para este sistema, en unidades atómicas y considerando la aproximación de Born-Hoppenheimer, está dada por

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j=1;i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

donde el Hamiltoniano de partícula independiente está dado por

$$H = \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j=1;i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \quad (3.3)$$

con

$$V(\vec{r}_i) = -\sum_n \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} + \sum_{i,j=1;i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

$V(\vec{r}_i)$  es la suma de un potencial de atracción de Coulomb esféricamente simétrico que representa el efecto promedio de las fuerzas de repulsión de Coulomb entre el electrón y los otros  $N-1$  electrones. La energía total  $E$  es la suma de la energía de los electrones y la energía resultante de la ecuación de Schrödinger satisfecha por el núcleo.

$$\begin{aligned}
 E_T &= \int \Psi_T^* H \Psi_T dv \\
 &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \psi_i(i) dv_i + \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(i) \left( -\frac{Z}{r_i} \right) \psi_i(i) dv_i \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \int \psi_i^*(i) \psi_j^*(j) \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_i(i) \psi_j(j) dv_i dv_j
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

en esta expresión el elemento de volumen  $dv$  representa integración con respecto a las coordenadas de todos los electrones.

El punto de partida de la teoría de Hartree (Hartree, 1928) se puede resumir, en los siguientes puntos:

(a).- Los electrones se mueven en forma independiente unos de otros. La función de onda total es un producto de funciones para un electrón (orbitales).

(b).- El potencial promedio, en el cual se mueven los electrones, es el nuclear más el electrostático de los electrones.

(c).- La densidad de carga de un electrón es igual a  $|\psi_k|^2$ , donde  $\psi_k$  es la función de onda para el electrón.

(d).- El conjunto de ecuaciones resultantes se resuelve por el método de campo autoconsistente.

### 3.1.1.- ECUACIONES DE HARTREE

Debido a la suposición de que los electrones no interactúan entre sí, del punto (a) anterior, tenemos que la solución de (3.2) pueda ser escrita como un producto de funciones

$\psi_k$

$$\Psi_T = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N) \quad (3.6)$$

donde las funciones  $\psi_k$  denotan los orbitales atómicos (de cada electrón) y  $k$  un conjunto de números cuánticos  $n, l, m_l$  y  $m_s$ .

La densidad de carga electrónica asociada al  $k$ -ésimo electrón está dada por

$$\rho_k = |\psi_k|^2 \quad (k = 1, 2, \dots, N). \quad (3.7)$$

Sustituyendo (3.3) y (3.6) en (3.1), obtenemos la ecuación de Schrödinger que Hartree derivó

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_n \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \right] \psi_l(\vec{x}) \psi_k(\vec{x}) = E \psi_l(\vec{x}) \psi_k(\vec{x}) \quad (3.8)$$

esta ecuación se simplifica al multiplicar por la izquierda ambos lados de la ecuación por  $\psi_l^*$  y realizando la integración, con lo que obtenemos

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \sum_{i=1}^N \int d\vec{x}' |\psi_l(\vec{x}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_k(\vec{x}) = E \psi_k(\vec{x}) \quad (3.9)$$

Aquí  $\psi(\vec{x})$  representa la función de onda de un electrón normalizada que depende de sus coordenadas espaciales y de espín, es decir:  $\psi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(\vec{s})$ ;  $l$  y  $k$  nombran las

funciones espín-órbita;  $E'$  está absorbiendo términos constantes derivados al realizar la integración. La integral  $\int dx'$  denota una suma sobre las coordenadas de espín  $s'$  y espaciales  $\vec{r}'$ :

$$\int dx' = \sum_{s'} \int d^3\vec{r}' \quad (3.10)$$

El último término del lado izquierdo representa la energía de Coulomb que el  $i$ -ésimo electrón experimenta en el campo eléctrico debido a la densidad de carga del resto de los electrones. Este potencial en la teoría de Hartree se denomina potencial efectivo  $U^{ef}$  o Potencial de Hartree.

$$U^{ef} = \int dr' \phi(\vec{r}_i)^2 \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (3.11)$$

El potencial de repulsión promedio depende de la densidad de probabilidad radial promedio de los electrones,  $\rho(\vec{r})$ , la cual se desconoce y debe ser encontrada al resolver las ecuaciones que describen el comportamiento del sistema no perturbado. Esto puede resolverse encontrando un potencial promedio de repulsión auto-consistente, el cual se obtiene de la siguiente manera:

Se inicia el cálculo utilizando una función de prueba  $\phi(\vec{r})$  que sea solución del estado base  $\phi^{(0)}$ . Ésta se aplica a (3.11) para encontrar  $U^{ef}$ , luego se resuelve (3.9) con este potencial obteniéndose una nueva  $\phi^{(1)}$ , la cual es usada para construir un nuevo potencial.

Este procedimiento se repite hasta que el estado base  $\phi^{(i)}$  y la correspondiente energía  $E^{(i)}$  de la ecuación de Schrödinger en el  $i$ -ésimo paso no se desvía apreciablemente del obtenido en el paso inmediatamente anterior, es decir, hasta que sea autoconsistente (SCF).

En el cálculo de las ecuaciones de Hartree encontramos que el resultado para la energía total no es igual a la suma de las energías  $\epsilon_k$  de cada electrón. El resultado final nos conduce a que

$$\sum_{k=1}^N \epsilon_k = E_T + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^N \epsilon_{kl} \quad (3.12)$$

siendo entonces  $E_T$  igual a

$$E_T = \sum_{k=1}^N \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l=1 \\ k \neq l}}^N \epsilon_{kl} \quad (3.13)$$

Los eigenvalores  $\epsilon_k$  en (3.12) no son los eigenvalores de cada electrón sino que, bajo ciertas condiciones están relacionados con la energía necesaria para remover el electrón asignado al orbital  $\psi_k$  del átomo. Este concepto se apoya en el teorema de Koopmans. Este teorema permite asignarle un significado físico a los elementos de la matriz de energía  $E_T$ . El teorema de Koopmans queda expresado en la siguiente expresión:

$$EI \approx -\epsilon_k \quad (3.14)$$

Un inconveniente que se presentó en la teoría de Hartree es que las funciones de onda por él propuestas no cumplían con el postulado de la mecánica cuántica, la cual establece que las funciones de onda de los electrones deben ser antisimétricas. Otros inconvenientes de la teoría son: que considera la distribución de carga de cada electrón como esféricamente simétrica y que no se consideran efectos de correlación electrónica.

### 3.1.2.- APORTACION DE FOCK

En 1930 Fock (Eisberg, 1973), realiza una modificación a este método utilizando funciones propias antisimétricas en los cálculos. Él propuso que la función de onda total fuera una función determinante, empleándose para tal fin, funciones espín-órbita normalizadas  $\varphi_k$ .

$$\int |\varphi_k(x)|^2 dx = 1 \quad (3.15)$$

Sabemos que, por el principio de exclusión de Pauli, las funciones de onda que describen el comportamiento de un sistema de electrones que no interactúan entre si deben ser antisimétricas. Esto es  $\Psi_A = -\Psi_A$

Para un sistema con N partículas idénticas, sin interacción, la función antisimétrica espín-órbita se puede escribir en forma de determinante.

$$\Psi_T = A \det[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)]$$

$$= (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdot & \cdot & \varphi_N(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdot & \cdot & \varphi_N(N) \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdot & \cdot & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (3.16)$$

con  $A = (N!)^{-1/2}$  obtenida por el proceso de normalización de  $\Psi_T$ .

La ecuación modificada por Fock está dada como

$$\vec{F}\psi_k = \varepsilon_k \psi_k \quad (3.17)$$

donde

$$\vec{F}\psi_k = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_n \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \right] \psi_k(\vec{x}) + \sum_{l=1}^N \int d\vec{x}' |\psi_l(\vec{x}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_k(\vec{x}) - \sum_{l=1}^N \int d\vec{x}' \psi_l^*(\vec{x}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_k(\vec{x}') \psi_l(\vec{x}) \quad (3.18)$$

El operador  $\vec{F}$  es llamado operador Fock. Los primeros tres términos del lado derecho son los mismos que aparecen en la ecuación (3.9), el cuarto término es igual que el tercero, con dos niveles espín-órbita  $k$  y  $l$  intercambiados y un signo menos resultado de la antisimetría de la función de onda. Este es llamado término de intercambio. Este término es un operador actuando sobre  $\psi_k$ , pero sus valores con respecto al vector  $\vec{r}$  están determinados por los valores asumidos por  $\psi_k$  con todos las posibles posiciones de  $\vec{r}'$ .

El término de intercambio

$$\sum_{l=1}^N \int dx' \psi_l^*(\bar{x}') \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \psi_k(\bar{x}') \psi_l(\bar{x}) \quad (3.19)$$

es consecuencia directa de la antisimetría de intercambio de la función de onda de la partícula.

En el proceso de cálculo de las ecuaciones (3.18) y (3.19) se encontrará que: (Fock, 1930)

- (a).- El hamiltoniano HF es diferente para orbitales con diferente espín.
- (b).- En general, la parte espacial de dos orbitales con espines antiparalelos puede ser diferente aunque tengan el mismo conjunto de números cuánticos espaciales (polarización de espín).
- (c).- La interacción de intercambio existe únicamente entre electrones con espines paralelos. En otras palabras, la interacción de intercambio introduce “correlación” entre electrones con espines paralelos; efecto que no está presente en el modelo de Hartree.
- (d).- La interacción entre electrones con espines antiparalelos es una interacción puramente electrostática.

El operador Fock en la ecuación (3.17) depende de todos los orbitales y no puede ser evaluado a través de (3.18), hasta que todos los orbitales sean conocidos. Por lo tanto (3.17) representa un conjunto de N ecuaciones acopladas las cuales pueden ser resuelta por un procedimiento iterativo, autoconsistente SFC análogo al descrito anteriormente, tomando un conjunto inicial de prueba de orbitales  $\psi_k$ , para después calcular un conjunto inicial de operadores  $\vec{F}$ . Utilizando estos operadores se resuelve (3.17) para encontrar un conjunto de

nuevos orbitales y así, nuevamente con ellos, volver a encontrar nuevos operadores  $\bar{F}$ , continuando el proceso cíclico hasta que el resultado sea autoconsistente. Los orbitales autoconsistentes obtenidos de la ecuación (3.17) son los orbitales de Hartree-Fock.

Las anteriores aproximaciones sólo eran aplicados a cálculos de átomos. El siguiente problema ha resolver fue realizar cálculos en sistemas moleculares.

### 3.1.3 MÉTODO DE HARTREE-FOCK APLICADO A CRISTALES

El método de HF fue de nuevo modificado por Roothaan, para ser aplicado al estudio de moléculas. El empleó una combinación lineal de orbitales atómicos para formar los orbitales moleculares (LCAO-MO) obteniéndose la energía del sistema por minimización de ésta con respecto a los coeficientes de la combinación lineal llegando, finalmente, a un conjunto de ecuaciones algebraicas que se resuelven por el método SCF, conociéndose todo el proceso como teoría de “Campo autoconsistentes de orbitales moleculares por medio de combinación lineal de orbitales atómicos por el método de Hartree-Fock” (HF-LCAO-MO-SCF, siglas en inglés). La ecuación (3.17) es propiamente la ecuación de Hartree-Fock-Roothaan.

Para el estudio de cristales el método HF se generaliza siguiendo un procedimiento similar, pero construyendo orbitales cristalinos (OC) a partir de orbitales moleculares, con el requisito de que cada OC debe tener la periodicidad traslacional del sistema cristalino. Las funciones que representen a estos orbitales deberán ser funciones de Bloch, las cuales deberán cumplir con el teorema de Bloch.

### 3.2.- FUNCIONES DE BLOCH

Entre los aspectos teóricos relevantes en la física de los cristales se encuentra el teorema de Bloch, el cual es una proposición matemática relacionada con la forma de las funciones de onda de un electrón para un potencial perfectamente periódico. La expresión general de estas funciones están dadas por la ecuación:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r}) \quad (3.20)$$

donde  $u_k(\vec{r})$  es una función periódica con la periodicidad de la red y  $k$  representa una eigenfunción particular

$$u_k(\vec{r}) = e^{-ik \cdot \vec{r}} \varphi(\vec{r}) \quad (3.21)$$

$u_k(\vec{r})$  es una función periódica que debe cumplir

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T}) \quad (3.22)$$

La función de Bloch (3.20) se puede considerar como la manera más general de escribir una solución de la ecuación de Schrödinger que conduce a la misma densidad de probabilidad  $\Psi^* \Psi$  en cada celda unitaria de un cristal. El teorema de Bloch expresa que las eigenfunciones de la ecuación de onda para un potencial periódico son el producto de una onda plana  $e^{ik \cdot \vec{r}}$  por una función  $u_k(\vec{r})$  con la periodicidad de la red del cristal. Este

teorema está representado en la ecuación (3.20). En un cristal las funciones de onda obtenidas por la combinación lineal de orbitales atómicos, deben cumplir con el teorema de Bloch de tal manera que la función resultante sea una función de Bloch.

### 3.3 CONJUNTO BASE

La función de onda de los orbitales moleculares está expresada como una LCAO, de un conjunto de  $N$  funciones-de-un-electrón conocido como *funciones base*. Si las funciones base son  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M$ , entonces un orbital individual  $\psi_k$  puede ser expresado como

$$\psi_k(\vec{x}) = \sum_{p=1}^M C_p \chi_p(\vec{x}) \quad (3.23)$$

donde los coeficientes  $C_p$  son los coeficientes de la expansión de los orbitales moleculares. Matemáticamente cualquier conjunto de funciones apropiadas puede ser expandida, pero para el caso que estamos tratando el conjunto de funciones base que se utilice debe estar bien definido para cualquier configuración nuclear. Por tal razón es conveniente definir un particular conjunto de funciones base asociada con cada uno de los núcleos. Tales funciones deben tener las propiedades de simetría de orbitales atómicos y estar clasificadas como orbitales tipo  $s, p, d, f, \dots$ , etc., de acuerdo a sus propiedades angulares.

Existen dos tipos de funciones base muy utilizadas en cálculos atómicos y moleculares, ellas son los orbitales atómicos tipo-Slater (STO, siglas en inglés) y los orbitales tipo-gaussianas (GTO, siglas en inglés).

Los STO tienen la forma

$$S_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{nl} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.24)$$

donde  $N$  es una constante de normalización,  $Y_l^m$  son los armónicos esféricos y  $\zeta$  es un parámetro arbitrario que determina el tamaño de los orbitales y cuyos valores estándar están recomendados por Slater, sin embargo, en cálculos moleculares, donde las integraciones numéricas aumentan, utilizar este tipo de bases complica los cálculos. El producto de dos exponenciales produce una complicada expresión en  $\vec{r}$  resultando un alto precio computacional. Al utilizarse un conjunto grande de bases la integración numérica sería impráctica.

En los cálculos para moléculas se presentan integrales que envuelven el producto de dos y cuatro funciones bases centradas en diferentes núcleos por lo que debe escogerse un tipo de bases que simplifiquen los cálculos. Las funciones GTO proporcionan un mejor conjunto para los cálculos numéricos, ellas están dadas por la expresión

$$\chi_\alpha(\vec{r}) = P_M(x, y, z) e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R}_A)^2} \quad (3.25)$$

Estas son llamadas funciones base primitivas. Estos GTO tienen la propiedad de que el producto de dos de tales funciones centradas en diferentes núcleos, toman de nuevo la forma

$$P_M(x, y, z) e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R}_A)^2} Q_N(x, y, z) e^{-\beta(\vec{r}-\vec{R}_B)^2} = R_{M+N}(x, y, z) e^{-(\alpha+\beta)(\vec{r}-\vec{R}_p)^2} \quad (3.26)$$

donde  $R_p$  es el centro de masa de los dos puntos  $R_A$  y  $R_B$  con masa  $\alpha$  y  $\beta$  y  $R_{M+N}$  es un polinomio de grado  $M + N$ .

El polinomio  $P_M$  en la ecuación (3.25) contiene la dependencia angular del orbital, la cual está dada por los armónicos esféricos  $Y_l^m$ . Las GTO para algunos orbitales están dadas por:

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha}^{(s)}(\vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R}_A)^2} \\ \chi_{\alpha}^{(p_x)}(\vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R}_A)^2} \\ \chi_{\alpha}^{d_{x^2}}(\vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} x^2 e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R}_A)^2}\end{aligned}\tag{3.27}$$

Una tercera posibilidad es usar una combinación lineal de funciones gaussianas como funciones base. Por ejemplo una función base  $\phi_{\mu}$  tipo- $s$  puede ser expandida en términos de funciones gaussianas tipo- $s$

$$\phi_{\mu} = \sum_s d_{\mu s} g_s\tag{3.28}$$

donde los coeficientes  $d_{\mu s}$  están fijos y las funciones  $g_s$  son denominadas gaussianas primitivas.

### 3.4.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

#### 3.4.1.- ESTRUCTURA DE BANDAS

En casi todos los sólidos cristalinos se puede observar que, debido a su gran proximidad, los electrones de valencia vienen a constituir un sistema único de electrones comunes a todo el cristal, sea éste de carácter metálico o no. Un átomo individual contiene niveles de energía bien definidos que lo caracterizan. Cuando un conjunto de átomos forman una estructura cristalina, cada uno aporta sus niveles formándose con todos ellos una banda de energía compuesta de una gran cantidad de niveles muy próximos entre sí, de tal manera que la banda aparece como un desarrollo continuo de energías permitidas. El comportamiento y muchas de las propiedades de un sólido dependen de la presencia de estas bandas, los espacios que las separan y el grado en que los electrones las ocupan.

La figura 3.1 muestra los niveles de energía en un sólido en función de la distancia internuclear.

Un aspecto muy importante en las bandas de energía de un sólido es que éstas contienen los mismos niveles de energía de los átomos que constituyen dicho sólido, de tal manera que un electrón en un sólido puede poseer aquellas energías que caen dentro de estas bandas. En un sólido puede suceder que las bandas se traslapen o no. Si se traslapan se observará que sus electrones tienen una distribución continua de energías permitidas; si no se pueden traslapar se observarán intervalos entre ellas que representan energías que no pueden poseer los electrones, llamándoseles a éstas, bandas prohibidas. El comportamiento eléctrico de un sólido cristalino depende de la estructura de sus bandas de energía y de cómo estén ocupadas normalmente por electrones. De aquí la importancia de tal

conocimiento, pues según su estructura de bandas, un cristal puede ser aislante, conductor o semiconductor.

La estructura de bandas de un cristal puede ser explicada partiendo del modelo del electrón libre. La idea fundamental es considerar que un electrón en un cristal se mueve en una región de potencial periódicamente variable (figura 3.2); de ello resultan efectos de difracción que limitan al electrón dentro de determinados márgenes de momentum que corresponden a las bandas de energía permitidas.

Fig.3.1 Bandas de energía de un sólido en función de la distancia internuclear. (Eisberg *et al*, 1993).

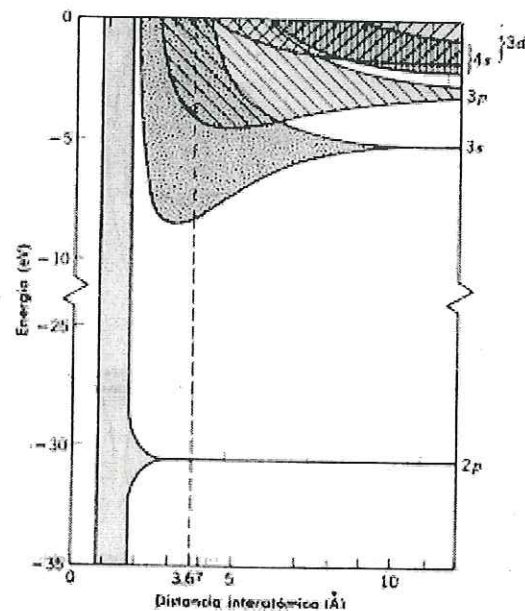
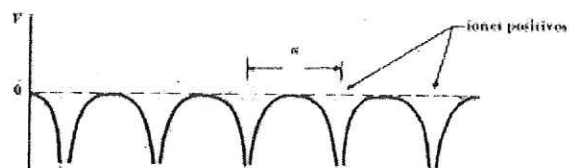


Fig. 3.2 Potencial periódico (Kittel, 1996)



### 3.4.2 DENSIDAD DE ESTADOS

La densidad de estados electrónicos es considerada como un instrumento cualitativo utilizado para entender la estructura electrónica de un sólido. Cuando se tiene un sistema formado por  $N$  electrones a una temperatura diferente de cero es necesario examinar los estados excitados del sistema, así como también su estado base, tomando en consideración los principios básicos de la Mecánica Estadística.

Al calcular las propiedades promedio de un conjunto de  $N$  partículas, por lo general se necesita conocer la forma en que dichas partículas están distribuidas, en promedio, en lo que respecta a la energía.

La función

$$N(\epsilon)d\epsilon = f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \quad (3.29)$$

representa el número de electrones del sistema cuya energía está dentro del rango  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$

La cantidad  $f(\epsilon)$  es la conocida *función de distribución* del sistema y depende de las probabilidades relacionadas con la distribución de las partículas del sistema entre los estados cuánticos disponibles, esta función obedece la estadística de Fermi-Dirac, ya que los electrones son partículas indistinguibles.

$$f_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1} \quad (3.30)$$

La función  $g(\varepsilon)d\varepsilon$  es conocida como la densidad de estados por unidad de volumen o simplemente densidad de estados y representa el número de estados cuánticos del sistema, cuya energía está dentro del rango de energía  $\varepsilon$  y  $\varepsilon + d\varepsilon$

En un gas de electrones libres los niveles de un-electrón están especificados por el vector de onda  $\vec{k}$  con energía dada por

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.31)$$

Considerando entonces el valor de  $\varepsilon$  dado por (3.31), la ecuación (3.29) será una función dependiente de  $\vec{k}$  a través de la energía del electrón  $\varepsilon(\vec{k})$ . Si se divide ambos lados de la ecuación (3.29) por el volumen  $V$  obtenemos una ecuación para la densidad  $n$ ,

$$n = 2 \int \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} f(\varepsilon(\vec{k})) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} f(\varepsilon(\vec{k})) \quad (3.32)$$

el número dos en (3.32) significa que se está considerando el principio de exclusión de Pauli. Evaluando la integral en coordenadas esféricas obtenemos

$$\int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} f(\varepsilon(\vec{k})) = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2} F(\varepsilon(k)) = \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) F(\varepsilon) \quad (3.33)$$

donde

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = (1/V) \times [ \text{el número de niveles de un electrón} \\ \text{en el rango de energías de } \varepsilon \text{ y } \varepsilon + d\varepsilon ] \quad (3.34)$$

En analogía con el caso del electrón libre, se puede definir una densidad de estados  $g(\varepsilon)$  sobre la celda primitiva dada por

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon) \quad (3.35)$$

donde  $g_n(\varepsilon)$ , la densidad de estados en la  $n$ -ésima banda, está dada por

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) \quad (3.36)$$

donde la integral es sobre cualquier celda primitiva. Como en el caso (3.36), otra presentación alternativa de la densidad de estados puede estar dada por

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = (1/V) \times [ \text{el número de vectores de onda } \vec{k} \text{ permitidos en la } n\text{-ésima banda en el rango de energías de } \varepsilon \text{ y } \varepsilon + d\varepsilon ] \quad (3.37)$$

El número de vectores de onda permitidos en la  $n$ -ésima banda en este rango de energía es precisamente el volumen de la celda primitiva del  $k$ -espacio, con  $\varepsilon \leq \varepsilon_n(\vec{k}) \leq \varepsilon + d\varepsilon$ , dividido por el volumen por vector de onda permitido. Entonces  $g_n(\varepsilon)d\varepsilon$  estará dada por

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \times \left\{ \begin{array}{l} 1, \quad \varepsilon \leq \varepsilon_n(\vec{k}) \leq \varepsilon + d\varepsilon, \\ 0, \quad \text{para cualquier otro valor de } \varepsilon_n(\vec{k}) \end{array} \right\} \quad (3.38)$$

### 3.4.3 DENSIDAD DE CARGA ELECTRÓNICA

Una forma para conocer la fracción de carga electrónica que átomos o moléculas pueden ceder, ganar o compartir cuando forman un compuesto fue propuesta por Mulliken (Mulliken, 1955). El poder localizar estas cantidades fraccionarias nos permite conocer la carga electrónica total sobre un átomo en particular y poder, de alguna manera, inferir su habilidad para cederla o ganarla. El procedimiento que se sigue se denomina Análisis Poblacional de Mulliken y está estrechamente relacionado con la función de distribución de probabilidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , de tal modo que  $\rho(\vec{r})d\vec{r}$  representa la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen  $d\vec{r}$ , en algún punto en el espacio. Este análisis nos permite también conocer o definir la carga por orbital.

La probabilidad de que un electrón se encuentre en una región infinitesimal  $d\tau$  en  $\vec{r}$  cuando está en un estado de números cuánticos  $n, l, m_l$ , está dada por  $(\Psi_{nlm_l})^2 d\tau$ .

Para visualizar el comportamiento de esta función tomaremos como ejemplo el átomo de hidrógeno en el estado fundamental, que es el correspondiente a  $n=1, l=m_l=0$

$$\Psi^* \Psi = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) e^{-2\vec{r}/a_0} = \rho(\vec{r}) d\tau, \quad \text{con } \rho(\vec{r}) = 4\pi r^2 \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right) e^{-2\vec{r}/a_0} \quad (3.41)$$

esta expresión nos proporciona la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar de una capa de espesor  $dr$  a un radio  $r$ . Como  $r^2$  aumenta con el radio y  $\Psi^* \Psi$  disminuye, (3.41) tiene la forma mostrada en la figura 3.3. En esta figura se observa la gráfica de  $\rho$  en función de la distancia  $r$ .

En la figura 3.4 se representan otras densidades de probabilidad para diferentes valores de los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , para átomos hidrogenoides

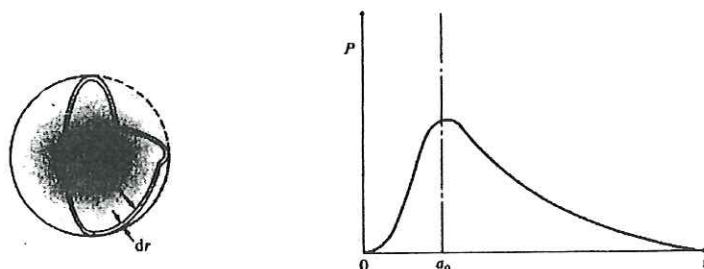


Fig. 3.3 La función  $\rho(\vec{r})$  da la probabilidad de encontrar un electrón en cualquier punto de una capa de radio  $r$ . Es un máximo cuando  $r$  es igual al radio de Bohr  $a_0$  (Atkins, 1991).

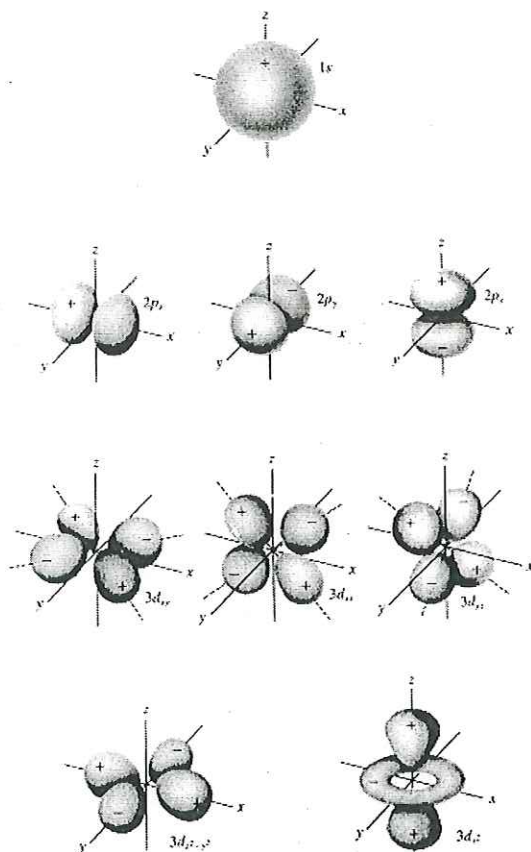


Fig. 3.4 Representación de la función  $\rho(\vec{r})$  para orbitales tipo hidrógeno (Butler, 1992).

## CAPITULO IV PROGRAMA CRYSTAL.

### 4.1 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA CRYSTAL.

Crystal (Saunders *et al.* 1998), es una importante herramienta de trabajo que representa un conjunto de programas organizados y especializados para realizar cálculos computacionales complicados utilizando información de primeros principios para obtener la función de onda y propiedades (estructurales y electrónicas) de sistemas periódicos, tales como moléculas, polímeros, planos y cristales, en una, dos o tres dimensiones. En cada caso la aproximación fundamental hecha es la expansión de las funciones de onda de una partícula simple (los orbitales cristalinos, OC), como una combinación lineal de funciones de Bloch, definidas en términos de funciones locales, (LCAO), de acuerdo a la teoría de Hartree-Fock (HF-LCAO).

Las funciones locales se forman mediante combinaciones lineales de funciones gaussianas (GTF), como las mencionadas en el Capítulo III, cuyos exponentes y coeficientes deben definirse en el archivo de entrada.

El programa maneja automáticamente el grupo de simetría del sistema en estudio, puede realizar el cálculo de la función de onda considerando todos los electrones o únicamente los de valencia, más el seudopotencial para los electrones internos.

El programa permite utilizar orbitales tipo  $s$ ,  $p$  (en el orden  $x, y, z$ ) y  $d$  (en el orden  $2z^2-x^2-y^2$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2-y^2$ ,  $xy$ ). También se pueden utilizar orbitales  $sp$  (orbitales  $s$  y  $p$  compartiendo el mismo conjunto de exponentes). Otro aspecto importante del programa es que puede automáticamente manejar cualquier simetría espacial: se encuentran disponibles doscientos

treinta grupos espaciales, ochenta grupos planares, noventa y nueve grupos lineales y cuarenta y cinco grupos puntuales.

El código Crystal fue creado por el grupo de química teórica de la *Universidad de Turin* al final de los años 70's, integrado por V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, N. M. Harrison, y otros, quienes han seguido mejorando las nuevas versiones. En este trabajo se utilizó la versión Crystal98.

## 4.2 PROGRAMAS DE CRYSTAL

Crystal está constituido por tres subprogramas denominados: **integrals**, **SCF**, y **properties**, escritos en lenguaje Fortran.

### 4.2.1 SUBPROGRAMA INTEGRALS

Este programa lee el archivo de entrada que lleva la información del sistema que se quiere estudiar, la cual debe contener los siguiente datos en el orden numerado:

- a) Definición del sistema.
- b) La geometría de la estructura cristalina.
- c) El conjunto base que se haya seleccionado.
- d) Parámetros computacionales.

Con esos datos el programa genera la red infinita, ejecuta análisis de simetría, realiza la selección de interacciones no despreciables y evalúa las integrales de Coulomb y las de intercambio.

La salida de esta primera parte contiene información general del sistema, índices de simetría e integrales. Ver anexos A y B.

#### 4.2.2 SUBPROGRAMA SCF

“SCF” está dedicado al cálculo de los ciclos de auto-consistencia. En el diagrama de la figura 4.1 (Pisani, 1996), se detalla el proceso de cálculo el cual consiste de cuatro pasos fundamentales:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  ejecutados en cada ciclo. En  $\alpha$  la matriz de densidad del espacio directo se combina con integrales (guardadas en el disco), para dar la matriz de Fock; en  $\beta$  se obtiene la transformada de Fourier de la matriz de Fock; en  $\gamma$  la matriz  $F(k)$  se diagonaliza, finalmente en  $\delta$  los eigenvalores obtenidos se usan para determinar la superficie de Fermi y, los eigenvectores, para calcular la matriz de densidad de la red directa (Pisani, 1996).

Para calcular la función de onda se requiere que se ejecuten, en secuencia, los subprogramas “Integrals” y “SCF”.

#### 4.2.2 SUBPROGRAMA PROPERTIES

“Properties” lee la información ya procesada y aumentada por los dos subprogramas de entrada anteriores (la información relacionada con la estructura cristalina, la geometría, el conjunto base, los operadores de simetría, el muestreo de los puntos  $k$ , las matrices irreducibles de Fock y de densidad en el espacio directo), así como también la nueva información que indica las propiedades que se desean calcular. Mediante “properties” se obtiene información sobre las propiedades electrónicas tales como estructura de bandas, densidad de estados, análisis poblacional de Mulliken, densidad de carga electrónica, etc., todo ello partiendo de la convergencia obtenida en los anteriores cálculos.

#### 4.2.3 COSTO DEL CÁLCULO DE LA FUNCION DE ONDA

El tiempo de cómputo requerido para obtener resultados depende de muchos factores algunos de los cuales pueden ser controlados ajustando los parámetros computacionales de

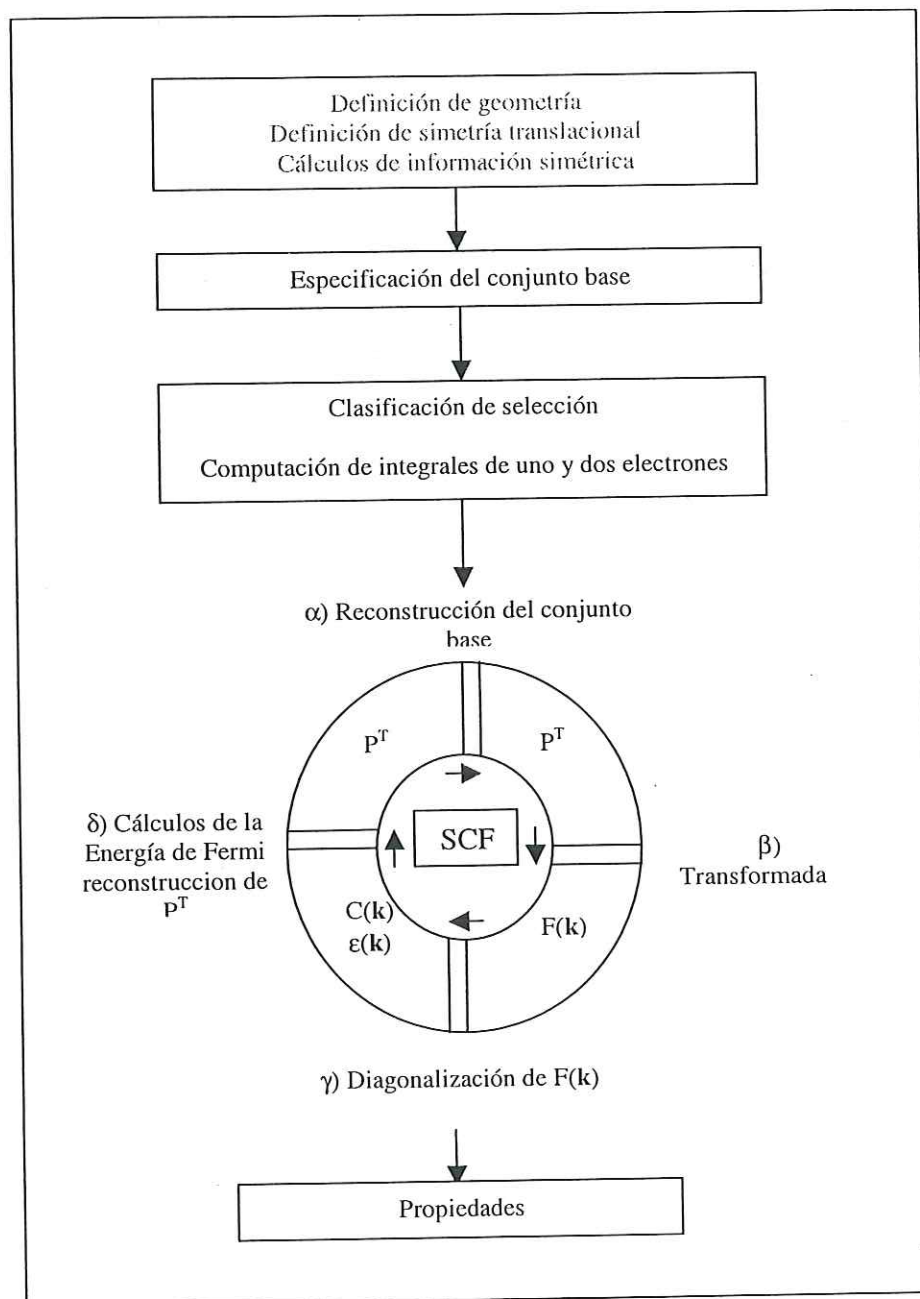


Fig. 4.1 Diagrama que detalla los cuatro pasos fundamentales para el cálculo de los ciclos de autoconsistencia (Pisani, 1996)

acuerdo a la precisión requerida en los resultados y al número de integrales que serán evaluadas exactamente. Entre estos factores están:

- Número de funciones base en la celda unitaria. En un conjunto base el número de integrales bielectrónicas a ser evaluadas depende casi linealmente del tamaño de la celda, mientras que el número de integrales monoelectrónicas tiene una dependencia cuadrática.
- Simetría del sistema. En sistemas de alta simetría sólo una pequeña fracción de integrales se evalúan, las demás son generadas por transformaciones de simetría
- Exponentes de las gaussianas correspondientes a los orbitales de valencia. Los criterios de selección de las integrales a ser calculadas están basados en el traslape de los exponentes de las gaussianas por lo que es recomendable evitar funciones muy difusas.
- Tipo de funciones base. Los orbitales  $d$  emplean más tiempo de computadora que los orbitales  $s$  y  $p$ ; las capas  $sp$  ocupan menor tiempo de cómputo que las  $s$  y  $p$ .
- Número de ciclos en el cálculo de auto-consistencia.
- Número de puntos  $k$  de la red recíproca en los cuales se diagonaliza la matriz de Fock.

## CAPÍTULO V RESULTADOS OBTENIDOS Y SU DISCUSIÓN.

En este trabajo hemos estudiado la estructura electrónica del TiC utilizando cálculos *ab initio* empleando el método Hartree-Fock mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO), con un procedimiento de Campo Autoconsistente. Todos los cálculos *ab initio* de la energía del estado base, funciones de onda electrónicas y propiedades del sistema fueron realizados con el programa computacional CRYSTAL98. Los orbitales cristalinos usados como las bases para la expansión de la función de onda fueron construidas por medio de combinaciones lineales de funciones de Bloch (FB), definidas en términos de funciones locales (orbitales atómicos). Estas funciones locales fueron construidas por combinaciones lineales de funciones tipo gaussianas (GTF). La selección del conjunto base es un paso muy importante en el cálculo molecular de Hartree-Fock, razón por la cual se experimentó con tres bases diferentes para el Ti y una para el C. Los exponentes y coeficientes para tres de estas bases fueron tomados del manual de bases atómicas (Poirier *et al*, 1985), de la siguiente manera: para C se escogió la base 3-21G (tabla 6.73.1); para el Ti se seleccionaron las bases 33-3333(d4)G (tabla 22.6.1) y 43-4333(d4)G (tabla 6.7.1); la tercera base para el titanio fue la 86-411(d31)G, tomada de Ph.D'Arco y F.Freirya. En esta última base los exponentes y coeficientes más externos de los orbitales de valencia fueron optimizados (Mackrodt *et al*, 1999). Las bases utilizadas en este trabajo se presentan en el anexo C.

Para asegurar la convergencia y una mayor aproximación de los cálculos numéricos en la evaluación de las series bielectrónicas de Coulomb y de intercambio que aparecen en las ecuaciones de autoconsistencia se utilizan cinco parámetros de tolerancia que controlan el criterio de truncamiento en la exactitud de los cálculos. La tolerancia que seleccionamos

para estos parámetros fue  $10^{-6}$  para los cuatro primeros y  $10^{-8}$  para el quinto, que son los recomendados por los autores del programa como los adecuados para obtener buenos resultados.

### 5.1 CÁLCULO DE ENERGÍA TOTAL.

Uno de los cálculos de mayor importancia para la determinación de las propiedades estructurales de un material es el cálculo de la energía total del sistema, la cual representa la energía de amarre de los átomos que conforman el sólido.

Mediante variaciones isotrópicas de la red podemos calcular las propiedades estructurales del estado base minimizando la energía total con respecto al volumen de la celda unitaria. Esto se hace variando el parámetro de red experimental. El valor experimental inicial del parámetro de red empleado fue de 4.3292 Å (Villars, *et al.* 1991). Se obtuvieron nueve diferentes valores de este parámetro variando su longitud desde  $\pm 1$  % hasta  $\pm 4$  %. Estos valores permitieron que pudiésemos realizar una expansión y compresión uniforme del volumen de la celda unitaria; luego, con los datos obtenidos en energía total para cada cambio en el volumen se hizo un ajuste con un polinomio cúbico, con el propósito de calcular la mínima energía total  $E_0$  y el volumen mínimo  $V_0$  de la estructura de equilibrio. Para obtener el parámetro de red óptimo se trabajó con las bases mencionadas anteriormente. Los valores del parámetro de red obtenidos utilizando esas bases se presentan en la tabla V.

Estos resultados enfocaron nuestro interés en las bases 3-21G y 86-411(d31)G para proseguir con nuestra investigación, ya que este conjunto nos permitió obtener el parámetro de red teórico más aproximado al experimental. La figura 5.1 muestra la curva  $E(V)$

obtenida al buscar la minimización de la energía total con respecto al volumen de la celda unitaria utilizando esas bases.

Tabla V Bases utilizadas en el cálculo de las propiedades del TiC y parámetros de red.

C	Ti	Parámetro de red obtenido (Å).
3-21G*	33-3333(d4)G*	4.25955
3-21G	43-4333(d4)G*	4.2859
3-21G	86-411(d31)G**	4.3355
Valor experimental		4.3292

\* (Poirier *et al* 1985).

\*\* (D'Arco *et al* 1999).

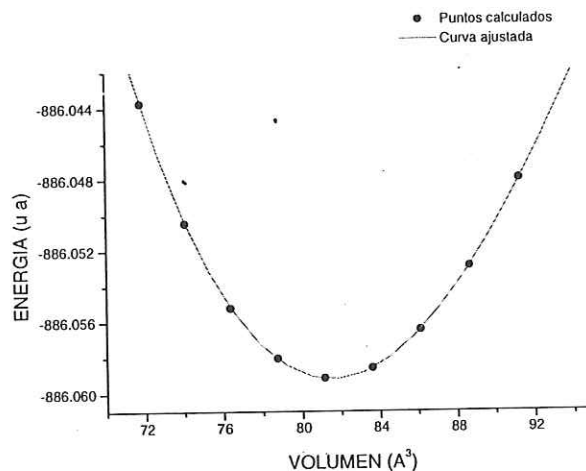


Fig.5.1 Gráfica de energía total en función del volumen ajustada por un polinomio cúbico.

Con los valores de  $E_0(V)$  y  $V_0$  encontrados por medio del previo ajuste, se obtuvo un valor para el módulo volumétrico (B) por medio de la siguiente relación:

$$B = V_0(\partial^2 E / \partial V^2) \quad (5.1)$$

Los valores de  $E_0$ ,  $V_0$  y  $B$  fueron de nuevo sometidos a otro ajuste utilizando la ecuación de estado de Murnaghan, la cual está dada por

$$E = E_0 - V_0 \frac{B}{(B' - 1)} + B \frac{V}{B'} + BV^{(1-B')} \frac{V_0^{B'}}{B' - 1} \quad (5.2)$$

La tabla VI presenta los resultados con este nuevo ajuste para  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  y  $B'$ .

Tabla VI Valores para la energía, el volumen y el módulo de volumen ( $B$ ) ajustados por la ecuación de estado de Murnaghan.

$E(u a)$	$V_0 (\text{\AA}^3)$	$B$ (Mbars)	$B'$
-886.05916	81.5029	0.977	3.045738

La gráfica de la figura 5.2 compara las curvas de  $E(V)$  obtenidas con el ajuste aplicando un polinomio cúbico y el realizado por la ecuación de estado de Murnaghan (5.2). Ambas curvas son muy semejantes en los puntos de equilibrio de energía mínima de la estructura.

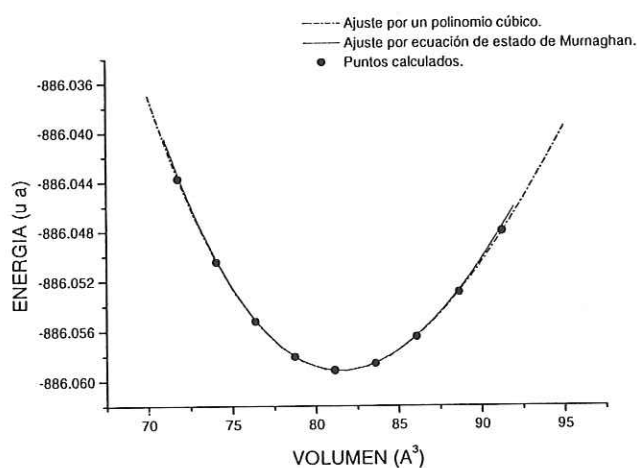


Fig. 5.2 Gráficas de  $E(V)$  ajustada por la ecuación de estado de Murnaghan, en línea sólida. Los puntos representan los valores calculados. Se muestra también la curva de la gráfica anterior (Fig. 5.1), en trazos. Se observa que ambas curvas son coincidentes en la región del mínimo en energía.

La tabla VII compara los valores del parámetro de red y el Módulo de volumen nuestros con los valores experimentales y otros valores teóricos existentes en la literatura.

Tabla VII Parámetros de red y módulo de volumen (B) del TiC, obtenidos por Crystal98, comparados con otros métodos.

Referencia	a (Å)	B (Mbars)
Experimental	4.3292 <sup>a</sup>	2.42 <sup>f</sup>
Nuestros	4.335(7)	0.977
Otros	4.32722 <sup>b</sup>	2.14 <sup>g</sup>
	4.32965 <sup>c</sup>	2.422 <sup>h</sup>
	4.327(3) <sup>d</sup>	3.1 <sup>b</sup>
	4.33 <sup>e</sup>	

<sup>a</sup> (Villars *et al.*, 1991)

<sup>b</sup> (Price *et al.*, 1992)

<sup>c</sup> (Blaha *et al.*, 1998)

<sup>d</sup> (Dubrovinskaia *et al.*, 1989)

<sup>e</sup> (Macrander *et al.*, 1996)

<sup>f</sup> (Toth, 1971)

<sup>g</sup> (Price *et al.*, 1989)

<sup>h</sup> (Chang *et al.*, 1996)

De la comparación de los resultados anteriores, dados en la tabla VII, podemos deducir lo siguiente: el valor del parámetro de red que obtuvimos se aproxima al valor experimental con un alto porcentaje; el error es de sólo un 0.15 %. Nuestro resultado para el módulo de volumen difieren bastante del dato experimental. Esta discrepancia pudiera ser debida a que la ecuación de ajuste de Murnaghan utilizada para el cálculo no sea la indicada para estos carburos ya que esta ecuación es utilizada en materiales semiconductores. Estudios hechos con compuestos de metales de transición utilizando esa ecuación no obtuvieron buenos resultados (Vajeeston *et al.* 2001). Otra posible causa pudiera ser que el conjunto base utilizado no sea el adecuado.

## 5.2 ESTRUCTURA DE BANDAS

El comportamiento eléctrico de un sólido cristalino depende de la estructura de sus

bandas de energía y de cómo estén ocupadas por los electrones. El estudio de estas bandas permite realizar un análisis cualitativo de la estructura electrónica de sistemas cristalinos y, de la visualización de ellas se puede decir directamente si un material es aislante, metálico o semiconductor.

La figura 5.3 muestra la gráfica de la estructura de bandas del TiC a lo largo de los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin, que se muestra en la figura 5.3. Cabe hacer notar que en el nivel de la energía de Fermi,  $E_f$  (punto  $\Gamma$  principalmente) no se observa ninguna banda de energía prohibida entre las bandas de valencia y las de conducción. Esto nos explica su característica de compuesto metálico. Apoyándonos en los resultados obtenidos en el estudio de la densidad de estados, que más adelante se analizan, este compuesto se puede clasificar dentro de los materiales semimetálicos; de igual forma, apoyándonos en esos mismos resultados podemos identificar los orbitales que forman las bandas de la siguiente manera:

El intervalo de energía entre  $-0.83$  y  $-0.65$  (u a) está formado por contribuciones de orbitales  $s$  del carbono.

El intervalo entre  $-0.48$  y  $0.03$  (u a) lo configuran contribuciones de los orbitales  $2p$  y  $3p$  del C, así como alguna contribución de orbitales  $d$  del Ti.

El intervalo entre  $-0.07$  y  $0.55$  lo configuran contribuciones de orbitales  $d$  del Ti, con una menor contribución de los orbitales  $p$  del C.

Podemos observar que en el nivel de Fermi ( $E_f$ ) se traslapan las contribuciones de los orbitales  $p$  del C con los  $d$  del Ti, indicándonos una hibridación de tales orbitales en este compuesto cristalino.

## 5.3 DENSIDAD DE ESTADOS

La densidad de estados (DOS), es el número de niveles o estados electrónicos en el intervalo de energía entre  $\varepsilon$  y  $\varepsilon + d\varepsilon$  y tiene un significado físico semejante al de estructura de bandas por lo que también es una herramienta útil para el análisis cualitativo de la estructura electrónica de un sólido.

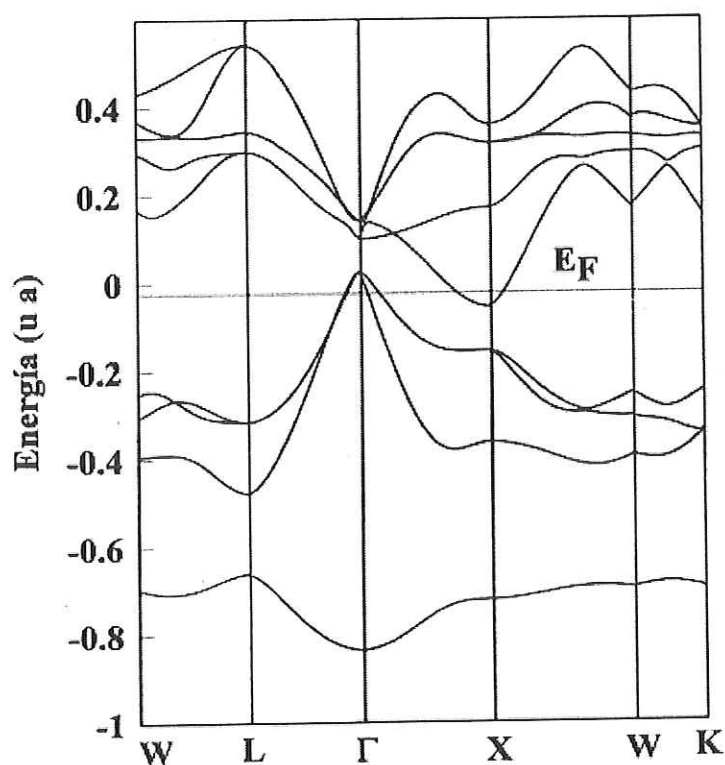


Fig. 5.3 Estructura de bandas del TiC. En el nivel de la energía de Fermi no se observa banda prohibida.

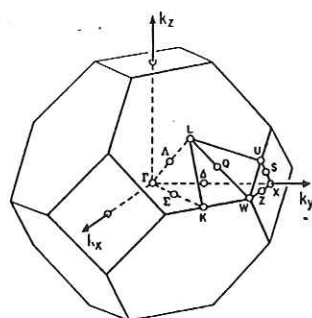


Fig. 5.4 Puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin para sistemas cristalinos fcc.

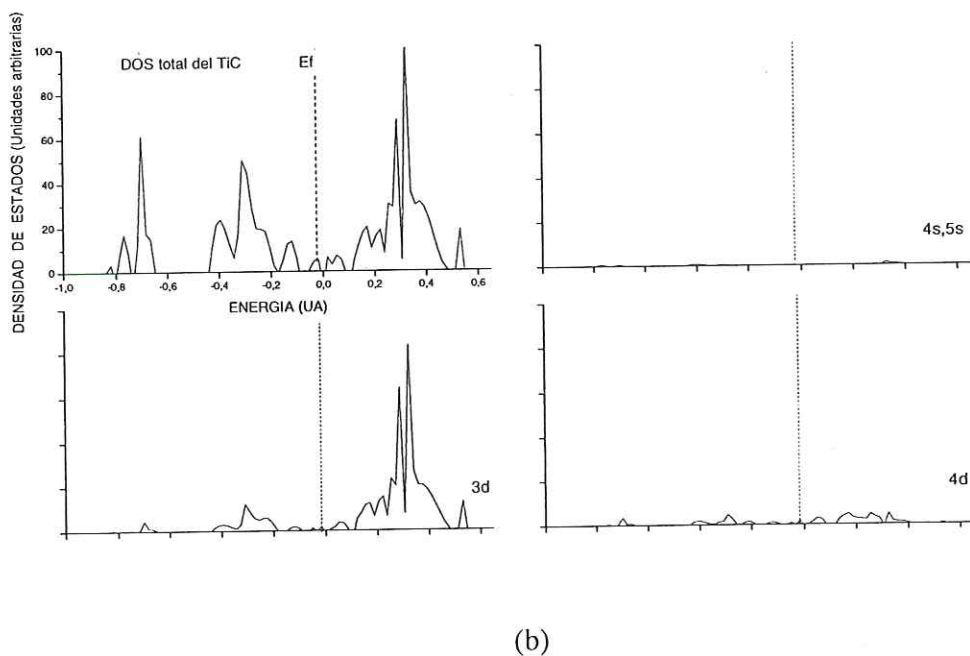
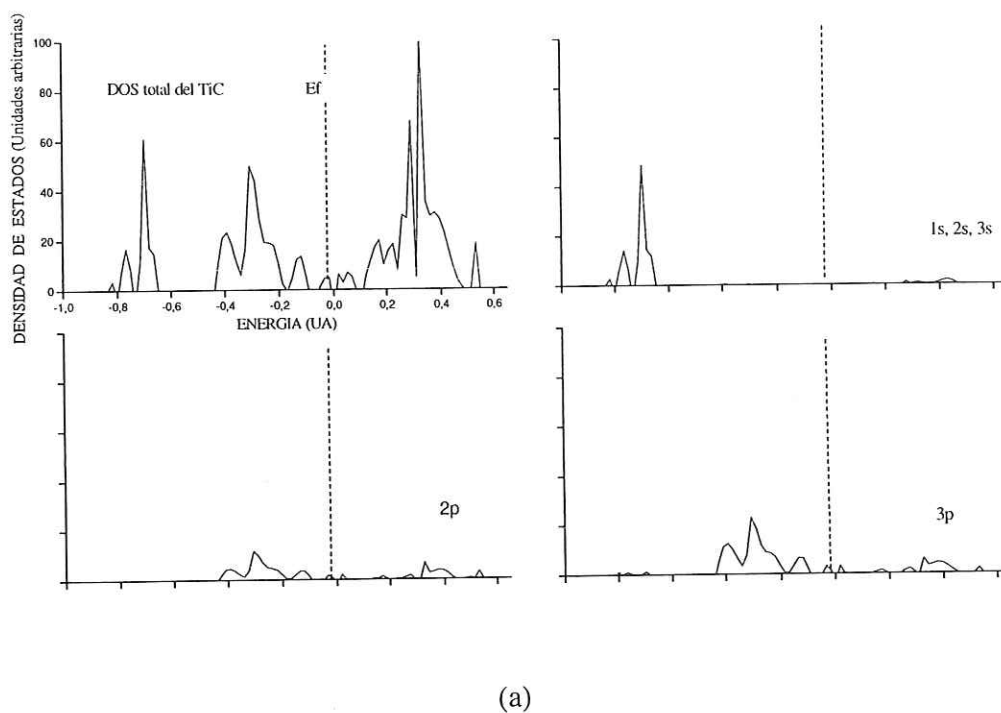


Fig. 5.5 Densidad de estados total y proyecciones de algunos orbitales a la misma escala. En (a) se muestran las gráficas de DOS total para el carbono y proyecciones de orbitales  $s$  y  $p$ , en (b) se observan las gráficas de DOS total y proyecciones de orbitales  $s$  y  $d$  para el titanio. Las contribuciones de los orbitales  $p$  del titanio no se muestran debido a que son muy pequeñas y a esta escala no son notorias.

Los resultados obtenidos en el cálculo de la densidad de estados (DOS) del TiC se detallan en las gráficas de la figura 5.5a y 5.5b. Estos datos son semejantes a resultados publicados por otros investigadores (Redinger, 1986; Price, 1992; Ahuja, 1996). En estas gráficas observamos la densidad de estados DOS total y las proyecciones de los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$ . En (a) se detallan los resultados para el carbono y en (b) para el titanio.

En la curva para DOS total notamos un pico en el intervalo de energía entre  $-0.8$  y  $-0.6$  (u a) abajo del nivel de Fermi, que representa la contribución de los orbitales  $s$  del C; los orbitales  $p$  del C y  $d$  del Ti forman una ancha banda alrededor del nivel de Fermi denotando una gran correlación entre estos estados, señalando con esto el fuerte enlace entre ellos y su relación con la dureza del material (Price, 1992; Ahuja, 1996; Song, 1998).

Se observa también que alrededor del nivel de Fermi no hay banda prohibida, ya que los dos prominentes picos que rodean esta región, los cuales representan los estados ocupados y desocupados, no se separan completamente, hay una contribución de DOS que los une, sin embargo, esta contribución a la densidad de estados en el nivel de Fermi es muy baja. Este particular comportamiento define a los semimetales, por lo que podemos considerar al TiC como un compuesto semimetálico.

Otro dato importante que podemos obtener de la observación de estas gráficas es que la pseudobanda-prohibida que separa los estados ocupados de los desocupados denota un enlace covalente (Price, 1992; Ahuja, 1996), esto también contribuye a explicar la dureza del TiC.

Arriba del nivel de Fermi se aprecia el pico que representa la contribución a DOS de los estados desocupados. Estos estados desocupados presentan un carácter predominantemente del tipo orbitales  $d$  del Ti con alguna aportación de orbitales  $p$  del C.

### 3.4 DENSIDAD DE CARGA ELECTRÓNICA Y ANÁLISIS POBLACIONAL DE MULLIKEN

Como se mencionó en el punto 4.2.3 del capítulo anterior el conocimiento de la densidad de carga electrónica está estrechamente relacionado con la función de onda del electrón, ya que  $|\Psi|^2$  representa la densidad de probabilidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , de tal modo que  $\rho(\vec{r})d\vec{r}$  representa la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen  $d\vec{r}$  en algún punto en el espacio. El procedimiento seguido para realizar nuestros cálculos, debido a Mulliken, fue el Análisis Poblacional de Mulliken cuyos resultados se detallan en los siguientes párrafos:

- Mapas de densidad de carga. Para visualizar de una manera más efectiva la distribución de carga se calculó la distribución de carga total (C) y atómica (A) en los planos (001) y (002), (que se muestran en la figura 2.8), para obtener la diferencia entre ellas, total menos atómica, graficando los resultados. La figura 5.6 detalla las diferencias de carga encontradas en el plano (001) y en la figura 5.7 en el (002). Los colores detallan las zonas de concentración de la carga. Valores de carga mayor que cero indican que hubo transferencia de carga a esas regiones, es decir,  $(C) > (A)$ . Valores menores que cero señalan que de esas regiones se transfirió carga, esto indica que  $(C) < (A)$ , finalmente valores igual a cero muestran regiones donde no hubo movimiento de carga.

- El análisis poblacional de Mulliken realizado en el TiC nos proporcionó los datos que se presentan en la tabla VIII referentes a la carga de traslape entre un átomo y sus seis vecinos más cercanos. El resultado obtenido fue una carga compartida de 0.534 u a.

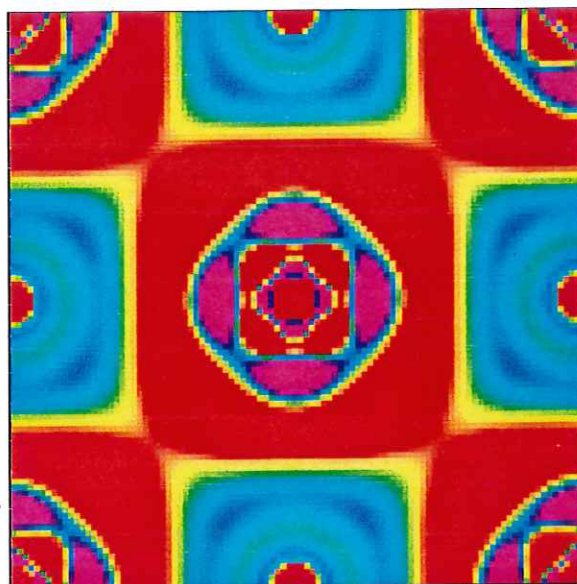
Tabla VIII Relación del traslape entre primeros vecinos en el TiC.

Átomo	Carga atómica	Distancia entre átomos vecinos (Å)	Traslape entre los primeros seis vecino
C	7.451	Ti 2.165	0.534
Ti	19.454	C 2.165	0.534

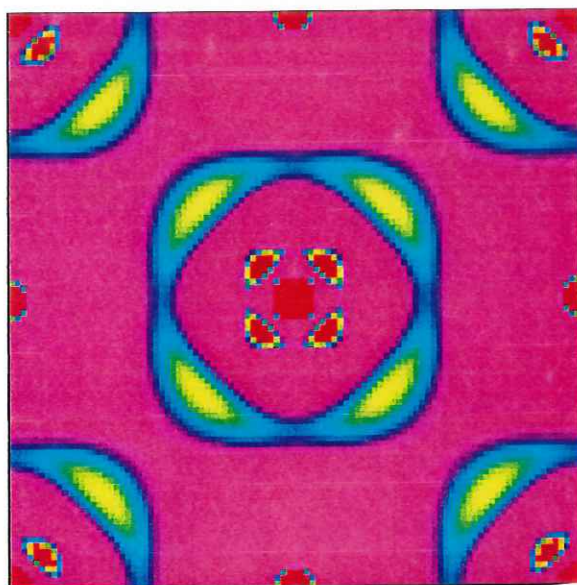
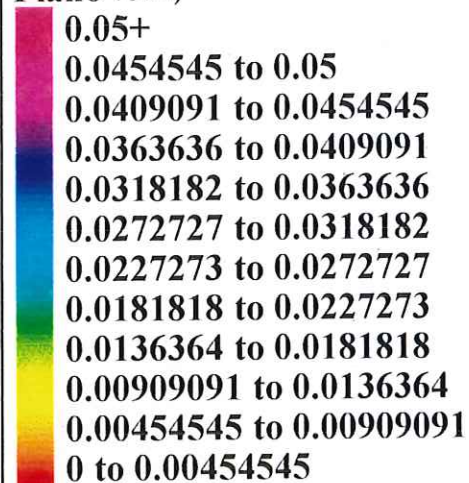
En la tabla IX se presentan los resultados del análisis poblacional de Mulliken encontrados para las cargas de cada orbital en el C y el Ti. Se observa también la carga total para ambos elementos, como átomos individuales, en la segunda columna. La tercera columna detalla la carga fraccional de cada orbital. En la última columna los datos numéricos nos muestran el reacomodo que tuvo la carga notando que hay una transferencia de carga del Ti hacia el C de 1.97 u a.

Tabla IX Datos del análisis poblacional de Mulliken.

Átomo	Z	POBLACIÓN DE ORBITALES ATÓMICO							CARGA
		<i>s</i>	<i>2sp</i>	<i>3sp</i>	<i>4sp</i>	<i>5sp</i>	<i>3d</i>	<i>4d</i>	
C	6	1.992	1.497	4.483					7.972
Ti	22	1.999	2.000	5.998	2.042	6.003	1.785	0.201	20.028



**Plano (001)**



**Plano (001)**

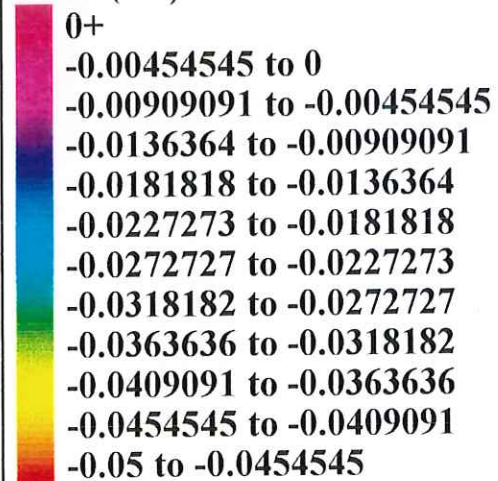
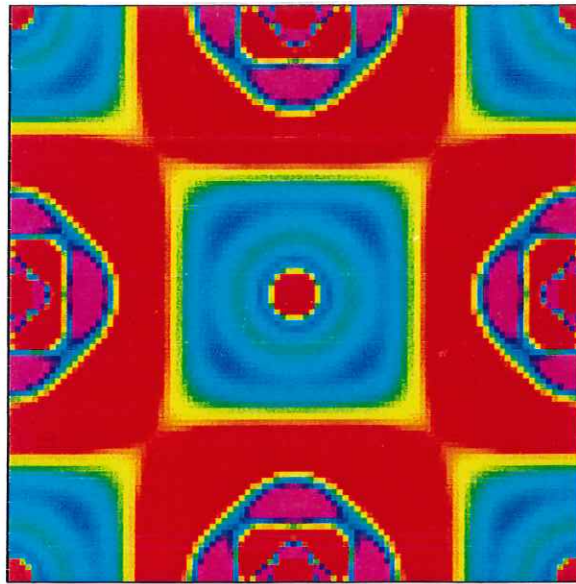
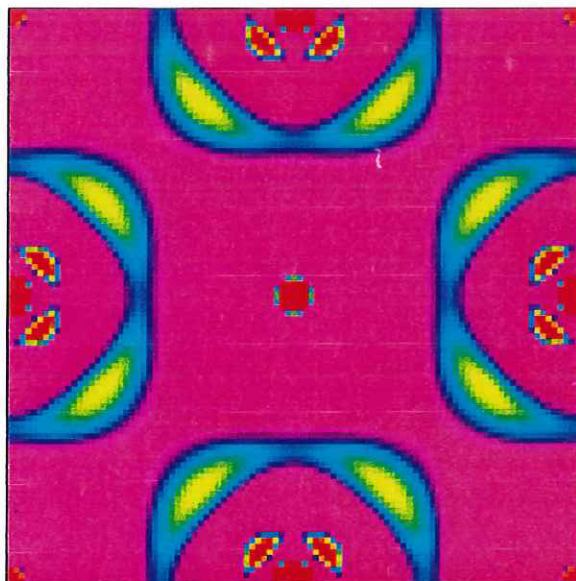
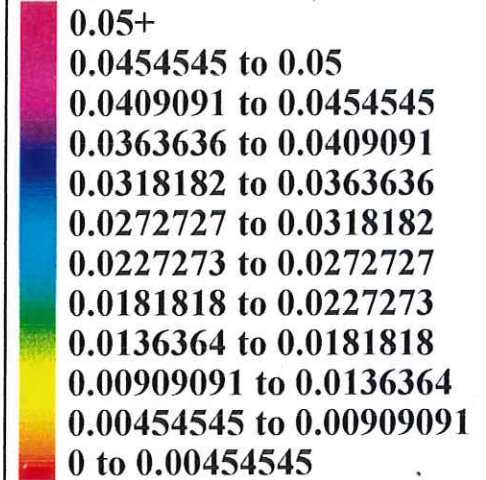


Fig. 5.6 Mapa de la diferencia de la densidad carga (Densidad de carga total (C), menos la densidad atómica (A)), en el plano (001). Los colores detallan las zonas de concentración de la carga.



Plano (002)



Plano (002)

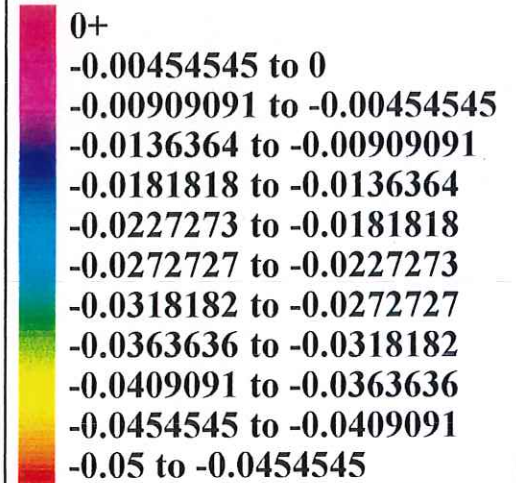


Fig. 5.7 Mapa de la diferencia de la densidad carga del TiC en el plano (002). Los colores detallan las zonas de concentración de la carga.

## CAPÍTULO IV CONCLUSIONES

Se han calculado las propiedades estructurales, tales como el parámetro de red y el módulo de volumen, y las propiedades electrónicas del Carburo de titanio. Los resultados obtenidos con el método empleado nos permiten expresar lo siguiente:

El valor del parámetro de red, calculado mediante la minimización de la energía con respecto al volumen de la celda unitaria, con el ajuste dado por la ecuación de estado de Murnaghan, fue de 4.335(7) Å. Este valor es muy aproximado al valor experimental, que es de 4.3292 Å, por lo que el porcentaje de error fue sólo de un 0.15%. Nuestro resultado en el cálculo del módulo de volumen fue de 0.977 Mbar, un valor con un alto porcentaje de error al compararlo con el valor experimental. Este error pudiera deberse a que la ecuación de estado de Murnaghan aplicada no sea la indicada para describir los cálculos del módulo de volumen de este compuesto o las bases empleadas no fueron las adecuadas, por lo que sugerimos se realicen investigaciones para encontrar la o las causas de esa diferencia.

Los cálculos obtenidos en bandas de energía y densidad de estados muestran un comportamiento metálico, ya que no se presenta ninguna banda de energía prohibida en el nivel de Fermi. La baja contribución a la densidad de estados del TiC en esa región lo clasifica como semimetal, debido a que esa característica identifica a los compuestos semimetálicos.

El análisis de la densidad de estados nos revela una hibridación de orbitales *p* del carbono y *d* del titanio en una banda ancha alrededor del nivel de Fermi, señalando con esto el fuerte enlace entre ellos, hecho que explica la dureza del material.

El análisis poblacional de Mulliken efectuado en la población de orbitales atómicos señala una transferencia de carga del Ti al C de 1.972 (u a), que representa el 8.97 % de la

carga total. El análisis de carga compartida indica que un átomo de C o Ti comparte con los primeros seis átomos vecinos una carga de 0.534 (u a).

Los mapas de la diferencia de densidad de carga, la densidad electrónica total (C) menos la densidad atómica (A), en los planos (001) y (002), nos señalan las regiones donde se acomodó la carga. Valores de carga mayor que cero indican que hubo transferencia de carga a esas regiones, es decir,  $(C) > (A)$ . Valores menores que cero señalan que de esas regiones se transfirió carga, esto indica que  $(C) < (A)$ , finalmente valores igual a cero muestran regiones donde no hubo movimiento de carga.

Podemos afirmar que el método de HF, mediante la aproximación de LCAO, con un procedimiento SCF, proporcionó una buena descripción del sistema, ya que la comparación de nuestros resultados (parámetro de red y propiedades electrónicas), con otros valores tanto teóricos como experimentales, así lo sugieren.

Finalmente puedo expresar que este trabajo de tesis me permitió adquirir valiosas experiencias al conocer y aplicar un método que utiliza fundamentos de primeros principios como lo es el método de Hartre-Fock, en el estudio del carburo de titanio, proporcionándome la oportunidad de aplicar tales conocimientos al campo de la investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahuja R., Eriksson O., Wills J., Johansson B. 1996-II, Structural, elastic and high-pressure properties of cubic TiC, TiN and TiO. *Physical Rev. B*, **53**, No. 6, 3072-3076.
- Alonso G., Del Valle M., Cruz J., y Fuentes S. 1996. Study of a MoS<sub>2</sub> catalyst prepared in situ for hidrodesulfurization reaction. *American Institute of Physics, Conference Proceedings*, **378**, 552.
- Alonso G., Del Valle M., Cruz J., Petranovskii V., Licea-Claverie A., y Fuentes S. 1998. Preparation of MoS<sub>2</sub> catalyst by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Today* No. 43, 117.
- Ashcroft Neil W. y Mermin N. David. 1976. *Solid State Physics*. Ed. Saunders Co. New York. 42-44, 64-69, 71-74, 89, 132-134 y 143-144.
- Atkins P.W. 1991. *Fisicoquímica*, 3a. Ed. Addison-Wesley, México, D. F. 402-403, 405-406, 413-415 y 468-470.
- Avalos-Borja M., y Alonso G. 1998, A comparative EELS study of simple commercial carbides. *ICEM-14, Simposium I, Vol. III, Cancún Q. R.*
- Beiser Arthur. 1992. *Conceptos de Física Moderna*. 2a. Ed. McGaw-Hill/Interamericana. México, D. F. 191-195, 319-328, 333-341 y 346-357.
- Blaha P. Redinger J. y Schwarz K. 1998, Bonding study of TiC and TiN. II. Theory. *Physical Rev. B*, **31**, No. 4, 2316-2320.
- Butler Ian y Harrod J. F. 1992. *Química inorgánica. Principios y aplicaciones*. Addison-Wesley Iberoamericana, S. A. Wilmington, Delaware, U.S.A. 29-33, 136-142.
- Chan R., Graham L.J., 1996. *Journal of Appl. Phys.* **37**, 3778.

D'Arco Ph. y Freirya Fava F. 1999. Crystal98.V1.0/Basis\_sets/titanium.html.

Dubrovinskaia N.A, Dubrovinsky L.S., Saxena S.K., Ahuja R., y Johansson B. 1999, High-pressure of titanium carbide. *Journal of Alloys and Comp.* **289**, 24-27.

Eisberg Robert M. 1973. *Fundamentos de Física Moderna*. Editorial Limusa S. A. México, D. F. 358-36 y 389-391.

Eisberg R., y Resnick R. 1993. *Física Cuántica*, Limusa, México, D. F. 374-385 y 515-522.

Ern V. y Switendick A. C. 1965, Electronic band structure of TiC, TiN, and TiO. *Phys. Rev.* **137**, No. 6A, 1927.

Fock V. 1930. Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkorper problems. *Z. Physik.* **61**: 126.

Harrison Walter A. 1989. *Electronic structure and the properties of solids*. Dover Publications, Inc. New York.

Hartree D.R. 1928, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods; Part II. Some results and discussions. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**,89; 111.

Kaloyeros A.E., Wendell S.W., Brown F.C., Grene A., y Woodhouse J. 1988-I, Structural study of amorphous hydrogenated and unhydrogenated titanium carbide thin films by extended x-ray-absorption fine structure and extended electron-energy-loss fine structure. *Physical Rev. B*, **37**, No. 2, 771.

Kittel Charles. 1996- *Introduction to Solid state physics*, 5a. Ed. John Wiley & Sons, New York. 6-17, 34-43.

Ledoux M.J., Pham Huu C., Guille J., y Dunlop H. 1992. *J. Catal.*, **134**, 383.

Mackrodt W.C., Simson E.A. y Harrison N.M. 1999. *Crystal98*. V1. 0/Basis\_sets/ titanium.html.

Macrander A. T., Montano P.A., Price D.L., Kushnir V.I., Blasdel R.C., Kao C.C. y Cooper B.R. 1996-I, Inelastic x-ray scattering from TiC and Ti single crystals. *Physical Rev. B*, **54**, No. 1, pp 305-307.

Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R. y Dederichs P.H. 1986, Electronic structure of substoichiometric carbides and nitrides of titanium and vanadium. *Phys. Rev. B*, **33** No. 2, 812.

McKelvey J. P. 1980. *Física del estado sólido y de semiconductores*. Limusa, México, D. F. 13-25, 47-48 y 231-235.

McQuarrie Donald A. 1983, *Quantum Chemistry*, Mill Valley, Cal. Pp 293-298 y 303-313.

Pierson Hugh, 1996, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. Noyes Publications, New Jersey, 68-71.

Mulliken R.S. 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.* **23**(10): 1833-1846, y *J. Chem. Phys.* **23**(12): 2338-2346.

Pisani Cesare, 1996, *Quantum-Mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials*. Lecture notes in chemistry, Vol. 67, Springer-Verlag, Berlin. 1-18, 32-33, 37-39 y 126-137.

Pisani C., Dovesi R., Roetti C., Causá M., Harrison N. M., Orlando R. y Zicovich-Wilson, 1988, Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems. *Lecture Notes in Chemistry* Vol. 48, Springer-Verlag, Berlin. 119-123.

Price David L., Cooper Bernard R. 1989, Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium-carbon and tungsten-carbon systems. *Physical Rev. B*, **39**, No. 8, 4945-4952.

Price David L., Cooper B.R. y Wills J.M. 1992-II, Full-potential linear-muffin-tin-orbital study of brittle fracture in titanium carbide. *Physical Rev. B*, **46**, No. 18, 11368-11371.

Poirier R., Kar Roy, Czismadia Imre G. 1985, Handboock of gaussians basis setñ a compendium for *ab-initio* molecular orbital calculations. Elsevier Science Publishing company Inc., New York. 235, 494

Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R. y Wimmer E. 1985, Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide-I. Band structure and density of states *Journal Phys. Chem. Solids*. **46**, No. 3, pp 383.

Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R. y Wimmer E. 1986, Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide-II. Electron densities and chemical bonding. *J. Phys. Chem. Solids*. **47**, No. 4, 387-391.

Reyes Serrato Armando, 1996, Propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y  $\beta$ -Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Tesis Doctoral, Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Ensenada, B. Cfa.

Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C., Causà M., Harrison N.M., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., 1998. **Crystal98 User's Manual**, University of Torino, Torino.

Song Bin, Nakamatsu H., Sekine R., Mukoyama T. y Taniguchi K. 1998, Valence band structure of titanium nitride and titanium carbide calculated with chemically complete clusters. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 9443.

Thijssen J.M. 1999, *Computational Physics*. Cambridge University Press, New York. 45-77

Toth L. E., 1971, Transition metal carbides and nitrides. Academic, New York.

Vajeeston P., Ravindran P., Ravi C., y Asokamani R. 2001. Electronic structure, bonding and ground-state properties of  $AlB_2$ -type transition-metal diborides. Phys. Rev. B **63** No. 4, 045115-7

Villars P. y Calvest L. D. 1991, Pearson's Hand book of crystallographic data for intermetallic phases. Vol.2, 2a. Ed. ASM International, New York.

Wyckoff R.W.G. 1965. Crystal structures. 2nd. Ed. Interscience publishers. U. S. A. Vol. **1**, 85-93.

## ANEXOS

## A Archivos de entrada

Archivos de entrada para correr	0.463 0.5206	3 16 17 18
Integrals y SCF	0 3 1 0. 1.	3 20 21 22
	0.23 1.0	3 24 25 26
CRYSTAL	99 0	5 27 28 29 30 31
0 0 0	END	5 32 33 34 35 36
225	TOLINTEG	END
4.3292	6 6 6 6 12	
2	END	
6 0.000 0.000 0.000	404	(c) Densidad de carga y
22 0.500 0.500 0.500	LEVSHIFT	diferencia de la densidad de
END	1 0	carga
6 3	MAXCYCLE	
0 0 3 2. 1.	50	PATO
172.256 0.0617669	FMIXING	0 0
25.9109 0.3587940	20	ECHG
5.53335 0.7007130	END	0
0 1 2 4. 1.	END	100
3.66498 -0.395897 0.236460	END	COORDINA
0.770545 1.21584 0.860619		
0 1 1 0. 1.		-2.1646 0.0000 +2.1646
0.226 1.0 1.0	Archivos de entrada para calcular	-2.1646 0.0000 -2.1646
22 7	Properties	+2.1646 0.0000 -2.1646
0 0 8 2. 1.		END
225338.0 0.000228	(a) Bandas	
32315.0 0.001929	BAND	(d) Análisis poblacional de
6883.61 0.011100	Bandas del TiC a lo largo de W-L-	Mulliken
1802.14 0.05	$\Gamma$ -X-W-K	
543.063 0.17010	5 8 150 11 20 1 0	PPAN
187.549 0.369	0 4 2 4 4 4	4 0
73.2133 0.4033	4 4 4 0 0 0	END
30.3718 0.1445	0 0 0 4 4 0	
0 1 6 8. 1.	4 4 0 0 4 2	
554.042 -0.0059 0.0085	0 4 2 3 6 3	
132.525 -0.0683 0.0603	END	
43.6801 -0.1245 0.2124		
17.2243 0.2532 0.3902	(b) Densidad de estados	
7.2248 0.6261 0.4097	NEWK	
2.4117 0.282 0.2181	4 0 4	
0 1 4 8. 1.	0 0	
24.4975 0.0175 -0.0207	DOSS	
11.4772 -0.2277 -0.0653	3 100 11 20 2 12 0	
4.4653 -0.7946 0.1919	3 1 2 6	
1.8904 1.0107 1.3778	3 3 4 5	
0 1 1 4. 1.	3 7 8 9	
0.8099 1.0 1.0	DOSS	
0 1 1 0. 1.	8 100 11 20 2 12 0	
0.3242 1.0 1.0	3 10 11 15	
0 3 3 0. 1.	2 19 23	
7.6781 0.1127	3 12 13 14	
1.8117 0.3927		

## B Salidas

## Integrals

```

*****
*
*          C R Y S T A L  9 8          *
*          1.0                      *
*
*          U S E R ' S  M A N U A L  B Y          *
*
*          V.R. SAUNDERS(+), R. DOVESI(*), C. ROETTI(*)
*          M. CAUSA(*), N.M. HARRISON(+), R. ORLANDO(*)
*          C.M. ZICOVICH-WILSON(*)
*
*          (*) THEORETICAL CHEMISTRY GROUP - UNIVERSITY OF TURIN (ITALY)
*          http://www.ch.unito.it/ifm/teorica/crystal.html
*
*          (+) COMPUTATIONAL SCIENCE DEPARTMENT - CCLRC DARESBUURY LABORATORY (UK)
*
*          http://www.dl.ac.uk/TCSC/Software/CRYSTAL
*
*****

```

\*\*\*\*\*  
c-tic Grupo Espacial 225, Bases 3-21G y 86-411(d31)G a=4:3292

CRYSTAL CALCULATION  
(INPUT ACCORDING TO THE INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY)  
CRYSTAL FAMILY : CUBIC  
CRYSTAL CLASS (GROTH - 1921) : CUBIC HEXAKISOCTAHEDRAL

SPACE GROUP (CENTROSYMMETRIC) : F M 3 M

LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - CONVENTIONAL CELL  
A B C ALPHA BETA GAMMA  
4.32920 4.32920 4.32920 90.00000 90.00000 90.00000

NUMBER OF IRREDUCIBLE ATOMS IN THE CONVENTIONAL CELL: 2

INPUT COORDINATES

ATOM AT. N. COORDINATES  
1 6 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00 0.000000000000E+00  
2 22 5.000000000000E-01 5.000000000000E-01 5.000000000000E-01

\*\*\*\*\*

<< INFORMATION >>: FROM NOW ON, ALL COORDINATES REFER TO THE PRIMITIVE CELL

\*\*\*\*\*

LATTICE PARAMETERS (ANGSTROMS AND DEGREES) - PRIMITIVE CELL  
A B C ALPHA BETA GAMMA VOLUME



## NEIGHBORS OF THE NON-EQUIVALENT ATOMS

N = NUMBER OF NEIGHBORS AT DISTANCE R

ATOM N R/ANG R/AU NEIGHBORS (ATOM LABELS AND CELL INDICES)

```

1 C 6 2.1646 4.0905 2 TI 000 2 TI 100 2 TI 10-1
      2 TI 010 2 TI 01-1 2 TI 11-1
1 C 12 3.0612 5.7848 1 C -100 1 C 100 1 C -101
      1 C 10-1 1 C -110 1 C 1-10
      1 C 0-10 1 C 010 1 C 0-11
      1 C 01-1 1 C 00-1 1 C 001
1 C 8 3.7492 7.0850 2 TI 1-10 2 TI -110 2 TI 001
      2 TI 00-1 2 TI 20-1 2 TI 110
      2 TI 11-2 2 TI 02-1

2 TI 6 2.1646 4.0905 1 C 000 1 C -100 1 C -101
      1 C 0-10 1 C 0-11 1 C -1-11
2 TI 12 3.0612 5.7848 2 TI -100 2 TI 100 2 TI -101
      2 TI 10-1 2 TI -110 2 TI 1-10
      2 TI 0-10 2 TI 010 2 TI 0-11
      2 TI 01-1 2 TI 00-1 2 TI 001
2 TI 8 3.7492 7.0850 1 C -110 1 C 1-10 1 C 00-1
      1 C 001 1 C -201 1 C -1-10
      1 C -1-12 1 C 0-21

```

```

TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SYMM CPU 0.050
INFORMATION **** GENPOL **** COULOMB BIPO BUFFER: WORDS USED = 248500
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONIRR CPU 0.841

```

GAUSS70 FOR COULOMB GAUSS70 FOR EXCHANGE

```

BIPOLAR EXPANSION L DECREASING TO ZERO ACCORDING TO S12+S34 OR S13+S24
COUL. PENET.: 14 REDUCING FACTOR= 70 L= 4
EXCH. PENET.: 10 REDUCING FACTOR= 90 L= 2

```

\*\*SHELLC\*\* SPACE FOR BIEL. INTEGRALS 12 BUFFERS

```

TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT SHLC CPU 177.635
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT MONMAD CPU 178.767
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT FINE1 CPU 178.827
TTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTTT END CPU 178.827

```

\*\*\*\*\*

Salida: SCF

SCF - TYPE OF CALCULATION: RHF

\*\*\*\*\*

TT SDIK CPU 0.100

## ATOMIC WAVEFUNCTIONS

```

ZNUC SCFIT TOTAL HF ENERGY KINETIC ENERGY VIRIAL THEOREM ACCURACY
6.0 8 -3.747285019E+01 3.753590542E+01 -1.998320136E+00 3.4E-06
22.0 8 -8.463524443E+02 8.547993193E+02 -1.990118295E+00 2.0E-06

```

CHARGE NORMALIZATION FACTOR 1.00000000; TOTAL ATOMIC CHARGES:





## C Bases

Bases utilizadas en el cálculo de las propiedades electrónicas del TiC.	<p>4s. 0.571100 -0.162090 0.077040 0.644690 0.30 0.456250</p>	BASE 86-411(d31)G
CARBONO		
BASE 3-21G	BASE 43-4333(d4)G	
<p>1s 172.256 0.0617669 25.9109 0.3587940 5.53335 0.7007130</p>	<p>1s 6878.30920 0.017490 1035.14430 0.122780 233.75774 0.443630 62.577980 0.550620</p>	<p>1s 225338.0 0.000228 32315.0 0.001929 6883.61 0.011100 1802.14 0.05 543.063 0.17010 187.549 0.369 73.2133 0.4033 30.3718 0.1445</p>
<p>2sp 3.66498 -0.395897 0.236460 0.770545 1.21584 0.860619</p>	<p>2s 93.42842 -0.104050 10.01838 0.621600 4.9094 0.449630</p>	<p>2sp 554.042 -0.0059 0.0085 132.525 -0.0683 0.0603 43.6801 -0.1245 0.2124 17.2243 0.2532 0.3902 7.2248 0.6261 0.4097 2.4117 0.282 0.2181</p>
<p>3sp 0.226 1.0 1.0</p>	<p>2p 261.68259 0.029750 60.68987 0.188470 18.30848 0.507730 6.6318 0.453180</p>	<p>3sp 24.4975 0.0175 -0.0207 11.4772 -0.2277 -0.0653 4.4653 -0.7946 0.1919 1.8904 1.0107 1.3778</p>
TITANIO		
BASE 33-3333(d4)G		
<p>1s 2326.481800 0.064470 352.125970 0.379010 76.953600 0.678880</p>	<p>3s 6.83736 -0.225360 1.11487 0.704310 0.45976 0.426030</p>	<p>4sp 0.8099 1.0 1.0</p>
<p>2s 101.877250 -0.100920 9.395910 0.665890 3.829990 0.400170</p>	<p>3p 22.23974 -0.019780 1.91392 0.507720 0.59525 0.589680</p>	<p>5sp 0.3242 1.0 1.0</p>
<p>2p 124.446680 0.093400 28.196590 0.444570 7.865680 0.623070</p>	<p>3d 13.69844 0.061840 3.51187 0.272740 1.03911 0.515960 0.28709 0.460680</p>	<p>3d 7.6781 0.1127 1.8117 0.3927 0.463 0.5206</p>
<p>3s 6.890480 -0.230100 1.143360 0.671430 0.473720 0.460750</p>	<p>4s 0.55462 -0.154560 0.07749 0.648550 0.30 0.452340</p>	<p>4d 0.23 1.0</p>
<p>3p 19.760910 -0.026160 1.919760 0.488590 0.604480 0.607690</p>		
<p>3d 13.692920 0.061880 3.514640 0.272360 1.041530 0.515940 0.288330 0.460420</p>		