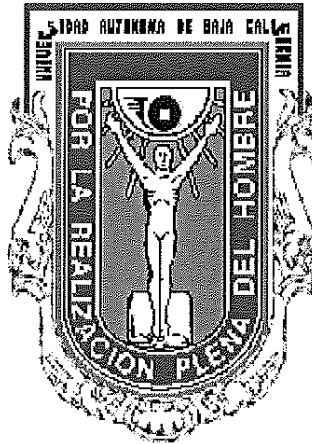


# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS



## CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE CARBUROS DE CROMO

TESIS

Que para obtener el título de:

**Físico**

presenta:

**ROBERTO JAVIER GUERRERO MORENO**

Ensenada, Baja California

Febrero de 2000

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**


**CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE CARBUROS  
DE CROMO**

**TESIS PROFESIONAL**


**Que presenta**

**ROBERTO JAVIER GUERRERO MORENO**

Aprobado por:

  
\_\_\_\_\_  
DR. ARMANDO REYES SERRATO  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
DR. ROBERTO ROMO MARTÍNEZ  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
DR. DONALD HOMERO GALVÁN  
MARTÍNEZ  
1er. Vocal

## **DEDICATORIA**

A mi Familia, por su apoyo y por estar siempre ahí cuando los necesité.

A los que son y a los que fueron mis amigos, por soportarme.

GRACIAS...

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. Armando Reyes por haber dirigido esta tesis, y por la paciencia mostrada durante este periodo.

A la DGAPA-UNAM por la beca otorgada para la realización de este trabajo mediante el proyecto IN116898.

A todos los profesores que alguna vez me dieron clases, ...

A mis amigos y compañeros de estos últimos 5 años:

Vicky, Adriana, Pedro, Miguel, Aube, Jesús, Carmen, Tania, Graciela, Julio, Eri, Hortensia, Miguel, Angel, Claudia, Fabiola, Osiris, Aurora, Sinuhe, Andrea, Paco, Sergio, Luis, Alejandra, Julio, Jesús, Rene, Sukey, Alejandro, Luis, Sergio, Omar, Paola, Rodrigo, Franco, Rafael, Dan-el, Verónica, Patricia, Karla, Mayra, Beba, Cesar, Julia, Jennifer, Marissa, Francisco, Carolina...

Y por supuesto, a las personas más importantes,... Mi Familia,...

Gracias.

**RESUMEN de la tesis de Roberto Javier Guerrero Moreno presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura de Física. Ensenada, Baja California, México, Febrero 2000.**

### **Cálculo de la Estructura Electrónica de Carburos de Cromo.**

Resumen aprobado por:



DR. ARMANDO REYES SERRATO  
Director de Tesis.

Este estudio consiste en describir la estructura electrónica del carburo de cromo  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , por medio de la densidad de estados y la estructura de bandas, las cuales se obtendrán con ayuda del programa CRYSTAL98, programa para cálculos de química cuántica de primeros principios. Los resultados que se obtuvieron fueron las gráficas de la densidad de estados y de la estructura de bandas, con estas se llegó a la conclusión que el material presenta propiedades metálicas, sin embargo este compuesto es sumamente difícil de trabajar debido a la gran cantidad de electrones por celda unitaria del compuesto; por esta misma razón los resultados que se obtuvieron son únicamente, punto de partida para el estudio del mismo; ya que se utilizó una base mínima para lograr convergencia en energía. En la revisión bibliográfica efectuada (Häglund, Grimball 1993, Garba, Jacobs, 1989, Fernandez, Grimvall, 1989) no hay evidencia de estudios de este compuesto por lo cual nuestros resultados de estructura de bandas y densidad de estados son los primeros reportados.

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Pagina
1	Representación gráfica de las 14 celdas de Bravais	6
2	Representación gráfica de la celda unitaria del compuesto $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Donde las esferas de color claro representan átomos de Cromo y las de color oscuro átomos de Carbono	10
3	Diagrama de flujo del programa CRYSTAL	32
4	Estructura de bandas del cristal ortorrómbico $\text{Cr}_3\text{C}_2$	34
5	Densidad de estados (DOS) del $\text{Cr}_3\text{C}_2$	35
6	Primera Zona de Brillouin para $\text{Cr}_3\text{C}_2$	36

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Pagina</b>
1	Los siete sistemas cristalinos con sus respectivas celdas y sus restricciones	5
2	Parámetros de la celda unitaria para el $\text{Cr}_3\text{C}_2$	9
3	Coordenadas de los átomos en la celda unitaria	9
4	Datos generales del compuesto	10
5	Descripción geométrica de cada uno de los 40 átomos de la celda convencional Las coordenadas se encuentran en Angstrom	11
6	Arreglo de la celda convencional, y la cantidad de vecinos por átomo	12

## I. INTRODUCCIÓN

### I.1. Antecedentes

El trabajo de tesis que se desea desarrollar está relacionado con el proyecto: síntesis y caracterización teórico-experimental de catalizadores para la reducción de contaminantes del medio ambiente. La hidrogenitrogenación (HDN), la hidrodesulfuración (HDS) y la hidrodeoxigenación (HDO) son los procesos catalíticos más importantes en la refinación del petróleo.

Los catalizadores que comúnmente se utilizan para tal proceso son los sulfuros de Mo y/o W con promotores de Ni y/o Co. Los catalizadores sulfuro de Mo y sulfuro de W cumplen requisitos para procesos industriales, pero para no rebasar los límites actuales de contaminación en otros procesos, se requiere el desarrollo de nuevos catalizadores, más activos y selectivos.

Recientes resultados en el campo de la catálisis indican que parte de la actividad catalítica en el proceso HDS puede deberse a la presencia de carburos metálicos, puesto que estos compuestos también presentan una sustancial actividad en las reacciones de hidrotratamiento. 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; ya se han realizado los primeros experimentos para intentar aclarar dicha cuestión (Håglund, Grimball 1993; Garba, Jacobs, 1989; Fernandez, Grimvall, 1989).

En este trabajo se efectuarán los primeros cálculos de la estructura electrónica de uno de tales carburos metálicos, específicamente el carburo de cromo.

## I.2. Planteamiento del Problema

Dentro del gran problema relacionado con la explicación de la participación de carburos metálicos en la actividad catalítica, sabemos que el conocimiento de la estructura electrónica de los compuestos que participan en un proceso catalítico, debe facilitar la comprensión de la actividad de cada compuesto en tales procesos.

En el presente trabajo nos limitaremos a calcular la estructura electrónica del carburo de cromo ( $Cr_3C_2$ ), representada ésta, por su estructura de bandas y su densidad de estados.

El método de cálculo que utilizaremos es el de primeros principios denominado Hartree-Fock por combinación lineal de orbitales atómicos, en el cual las ecuaciones son resueltas en forma autoconsistente. Finalmente los cálculos son corregidos con diferentes funcionales de la densidad para tomar en cuenta la correlación electrónica.

Durante el resto del escrito daremos una descripción cristalográfica del carburo de cromo que se estudió, los fundamentos teóricos para el método de cálculo y una descripción de las herramientas utilizadas en el análisis numérico del compuesto. Finalmente se presentarán los resultados obtenidos.

## II. DESCRIPCIÓN CRISTALOGRÁFICA

El carburo de cromo,  $Cr_3C_2$ , que estudiaremos es un material cristalino que tiene estructura ortorrómbica y grupo espacial número 62, de acuerdo a la clasificación de las tablas internacionales de cristalografía (Hanh, 1989), por lo que tiene elementos de simetría que simplifican su análisis.

Antes de describir el compuesto presentaremos algunos conceptos cristalográficos básicos.

### II.1. Operaciones de Simetría.

Una operación de simetría es aquella que deja a los objetos invariantes de tal modo que se vean iguales frente a la operación. A cada una de estas operaciones le corresponde un elemento de simetría: estos son puntos, líneas y planos, con respecto a los cuales se realiza dicha operación. Los objetos se pueden clasificar en grupos de simetría identificando a cada uno de sus elementos.

Existen cinco tipos de operaciones y cinco tipos de elementos (Atkins, 1991).

1. Identidad.
2. Rotación (la operación) con respecto a un eje de simetría.
3. Reflexión es un plano de simetría o plano especular.
4. Inversión a través del centro de simetría.
5. Rotación impropia.

Por lo que podemos resumir a las operaciones en los tres grupos siguientes:

1. Traducción a través de los vectores de la celda de Bravais
2. Operaciones que dejan a un punto particular de la celda fijo.
3. Operaciones que pueden ser construidas por aplicaciones sucesivas de las operaciones del tipo 1 y/o 2.

Para el caso de cristales la simetría derivada de la traducción de objetos a través del espacio da lugar a los denominados grupos espaciales.

## II.2. Red de Bravais

Daremos dos definiciones equivalentes:

(a) Una red de Bravais es un arreglo infinito de puntos discretos con un arreglo y orientación que parece exactamente el mismo, por cualquier punto que sea observado.

(b) Una red (tridimensional) de Bravais consiste de todos los puntos con vectores  $\vec{R}$  de posición con la forma

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

donde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  son cualesquier tres vectores no todos en el mismo plano,  $n_1$ ,  $n_2$ , y  $n_3$  son números enteros. Por lo que el punto  $\sum n_i \vec{a}_i$ , se alcanza al moverse una cantidad de pasos  $n_i$  de longitud  $\vec{a}_i$ .

Los vectores  $\vec{a}_i$  que aparecen en la definición (b) de la red de Bravais son los llamados vectores primitivos y son los que generan o amplían la red. Cuando examinamos simetrías no-traslacionales, no consideramos a todo el grupo espacial de la red de Bravais, si no sólo a esas operaciones que dejan a un punto particular fijo. Este

subgrupo de la simetría completa, de la red de Bravais, se le llama grupo puntual de la red de Bravais.

Finalmente sólo existen 32 grupos puntuales diferentes que una celda de Bravais puede tener. Cualquier estructura cristalina pertenece a alguno de estos 7 sistemas cristalinos.

Sistema	Num. de Celdas	Celdas	Restricciones
Triclínica	1	Triclínica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínica	2	Monoclínica centrado Monoclínica simple	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbica	4	Ortorrómbica Simple Ortorrómbica centrado en el cuerpo Ortorrómbica centrado en la base Ortorrómbica centrado en una cara	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	Tetragonal simple Tetragonal centrada	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	Cúbico Simple Cúbico en el cuerpo Cúbico centrada en una cara	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Triagonal	1	Romboedral	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	Hexagonal Simple	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Tabla 1: Los siete sistemas cristalinos con sus respectivas celdas y sus restricciones

La representación gráfica de los 7 sistemas cristalinos se muestra en la figura 1.

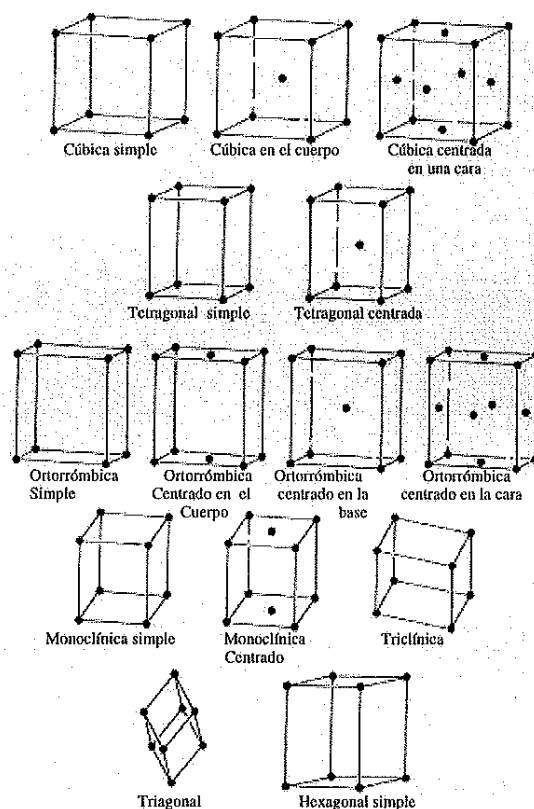


Figura 1: Representación gráfica de las 14 celdas de Bravais

Los 7 sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais presentados anteriormente agotan todas las posibilidades de los grupos puntuales.

A continuación presentaremos una descripción similar, pero con la diferencia que ésta no se enfoca a redes de Bravais mas bien a estructuras cristalinas en general.

Consideremos la estructura obtenida al trasladar un objeto arbitrario a través de los vectores de cualquier red de Bravais, y al tratar de clasificar los grupos de simetría de las redes obtenidas. Estas dependen tanto de la simetría del objeto, como la de la red de Bravais. Debido a que ya no existe una restricción en el número de grupos

de simetría, tenemos como resultado que la cantidad de grupos se a incrementado: una red con una base puede tener 230 grupos de simetría diferentes, estos grupos son conocidos como los 230 grupos espaciales.

### II.3. Celda primitiva y unitaria

La celda primitiva unitaria es una región que al ser trasladada, llena completamente el espacio sin ningún traslape.

También es posible llenar el espacio con celdas no primitivas (que se conocen simplemente como celdas unitarias o celdas unitarias convencionales). Esta celda generalmente se escoge más grande que la celda primitiva y debe tener una simetría requerida.

Siempre es posible escoger una celda primitiva con la simetría total de la red de Bravais. Por mucho la más común de estas opciones es la celda de Wigner-Seitz. Esta es la región en el espacio con respecto a un punto de red, que se encuentra más cerca a este punto que a cualquier otro punto de red. La celda de Wigner-Seitz, cuando se traslada a través de todos los vectores de red llenará el espacio completamente y sin traslapes, es decir, es una celda primitiva.

La celda primitiva debe contener a uno y sólo un punto de red (a menos que se encuentre colocada de tal manera que contenga puntos sobre su superficie).

### II.4. Espacio recíproco

La información de los párrafos anteriores no contiene todos los datos cristalográficos de una estructura cristalina, pero si los más sobresalientes hablando en el espacio convencional o directo. Existe otra forma de trabajar con cristales, relacionada con la anterior, en lo que se denomina el espacio recíproco, que es donde se

efectúan los cálculos cristalográficos, y tal espacio juega un papel fundamental en el estudio analítico de estructuras periódicas.

Considérese un conjunto de puntos  $\vec{R}$  que constituyen una celda de Bravais, y a una onda plana,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Para un  $\vec{k}$  general, una onda plana no tendrá la periodicidad de una red de Bravais, pero para ciertas elecciones especiales de vectores sí la tendrá. El conjunto de todos los vectores de onda  $\vec{k}$  que describen un plano con la periodicidad de una red de Bravais se conoce como red recíproca. Analíticamente,  $\vec{k}$  pertenece a la red recíproca de una red de Bravais, asumiendo que la relación

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (1)$$

se cumple para cualquier  $\vec{r}$  y para todas las  $\vec{R}$  en la red de Bravais. Factorizando  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , podemos caracterizar la red recíproca como un conjunto de vectores de onda  $\vec{k}$  que satisfacen

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1. \quad (2)$$

Note que en la red recíproca una celda de Bravais, se encuentra definida en base a una red de Bravais particular. Cuando a la red de Bravais, que determina una red recíproca dada, se le observa, con respecto a su recíproca, se le conoce comúnmente como *celda directa*. Esto es, el espacio recíproco del recíproco es el espacio directo. La celda primitiva en el espacio recíproco se denomina Wigner-Seitz. La construcción se hace de la siguiente manera. escoja cualquier punto en el red recíproca como un origen. Dibuje los vectores conectando este punto con todos los otros puntos de la red trace planos perpendiculares a cada vector en su punto medio. La figura sólida más pequeña conteniendo el origen es *la zona de Brillouin*. Donde ésta última y la

celda de Weigner-Seitz son las mismas.

## II.5. Descripción del compuesto

El carburo de Cromo,  $Cr_3C_2$  es una estructura cristalina ortorrómbica, y pertenece al grupo espacial 62.

Los parámetros de red para la celda unitaria del compuesto son:

a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
11.4883	5.5273	2.8286	90°	90°	90°

Tabla 2: Parametros de la celda unitaria para el  $Cr_3C_2$

Los tres valores a, b, y c son las longitudes de las aristas de la celda y los últimos tres corresponden a los ángulos entre cada uno de estos lados; las unidades estandarizadas en Angstroms y grados, respectivamente.

Tenemos que la celda unitaria tiene un número irreducible de átomos igual a cinco, donde tres de estos son de cromo y el resto de carbono, sus coordenadas espaciales en unidades fraccionarias son:

Átomo	Número atómico	x	y	z
1	24	0.406	0.030	0.250
2	24	-0.230	0.175	0.250
3	24	-0.070	-0.150	0.250
4	6	-0.204	0.092	0.250
5	6	-0.048	0.228	0.250

Tabla 3: Coordenadas de los átomos en la celda unitaria

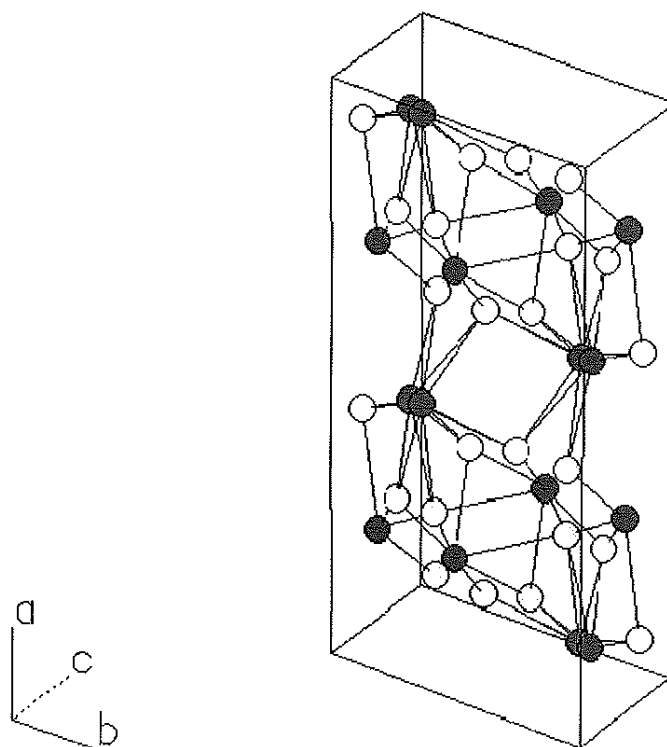


Figura 2: Representación gráfica de la celda unitaria de  $Cr_3C_2$ . Donde las esferas de color claro representan átomos de Cromo y las de color oscuro átomos de Carbono.

La celda convencional del  $Cr_3C_2$  está formada por:

Número de átomos por celda	40
Número de Capas	216
Número de Orbitales Atómicos	536
Número de Electrones por Celda	696
Electrones internos por Celda	464
Número de Operadores de Simetría	8

Tabla 4: Datos generales del compuesto

Las coordenadas de los 40 átomos utilizados para el estudio se presentan en la tabla 6.

No.	Átomo	No. Atómico	<sup>1</sup> X	Y	Z
1	1	24 Cr	4.06E <sup>-1</sup>	3E <sup>-2</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
2	1	24 Cr	9.4E <sup>-2</sup>	-3E <sup>-2</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
3	1	24 Cr	-9.4E <sup>-2</sup>	4.7E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
4	1	24 Cr	-4.06E <sup>-1</sup>	-4.7E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
5	1	24 Cr	-4.06E <sup>-1</sup>	-3E <sup>-2</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
6	1	24 Cr	-9.4E <sup>-2</sup>	3E <sup>-2</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
7	1	24 Cr	9.4E <sup>-2</sup>	-4.7E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
8	1	24 Cr	4.06E <sup>-1</sup>	4.7E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
9	2	24 Cr	-2.3E <sup>-1</sup>	1.75E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
10	2	24 Cr	-2.7E <sup>-1</sup>	-1.75E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
11	2	24 Cr	2.7E <sup>-1</sup>	3.25E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
12	2	24 Cr	2.3E <sup>-1</sup>	-3.25E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
13	2	24 Cr	2.3E <sup>-1</sup>	-1.75E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
14	2	24 Cr	2.7E <sup>-1</sup>	1.75E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
15	2	24 Cr	-2.7E <sup>-1</sup>	-3.25E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
16	2	24 Cr	-2.3E <sup>-1</sup>	3.25E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
17	3	24 Cr	-7E <sup>-2</sup>	-1.5E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
18	3	24 Cr	-4.3E <sup>-1</sup>	1.5E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
19	3	24 Cr	4.3E <sup>-1</sup>	-3.5E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
20	3	24 Cr	7E <sup>-2</sup>	3.5E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
21	3	24 Cr	7E <sup>-2</sup>	1.5E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
22	3	24 Cr	4.3E <sup>-1</sup>	-1.5E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
23	3	24 Cr	-4.3E <sup>-1</sup>	3.5E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
24	3	24 Cr	-7E <sup>-2</sup>	-3.5E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
25	4	6 C	2.04E <sup>-1</sup>	9.2E <sup>-2</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
26	4	6 C	2.96E <sup>-1</sup>	-9.2E <sup>-2</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
27	4	6 C	-2.96E <sup>-1</sup>	4.08E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
28	4	6 C	-2.04E <sup>-1</sup>	-4.08E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
29	4	6 C	-2.04E <sup>-1</sup>	-9.2E <sup>-2</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
30	4	6 C	-2.96E <sup>-1</sup>	9.2E <sup>-2</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
31	4	6 C	2.96E <sup>-1</sup>	-4.08E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
32	4	6 C	2.04E <sup>-1</sup>	4.08E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
33	5	6 C	-4.8E <sup>-2</sup>	2.28E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
34	5	6 C	-4.52E <sup>-1</sup>	-2.28E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
35	5	6 C	4.52E <sup>-1</sup>	2.72E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
36	5	6 C	4.8E <sup>-2</sup>	-2.72E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
37	5	6 C	4.8E <sup>-2</sup>	-2.28E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
38	5	6 C	4.52E <sup>-1</sup>	2.28E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>
39	5	6 C	-4.52E <sup>-1</sup>	-2.72E <sup>-1</sup>	-2.5E <sup>-1</sup>
40	5	6 C	-4.8E <sup>-2</sup>	2.72E <sup>-1</sup>	2.5E <sup>-1</sup>

<sup>1</sup>Las coordenadas se encuentran en Angstrom.

Tabla 5: Descripción geométrica de cada uno de los 40 átomos de la celda convencional.

La siguiente información se refiere a la celda convencional, y trata acerca del arreglo de ésta y la cantidad de vecinos de cada átomo en dicha celda

Átomo	N	R/ANG	R/UA	Vecinos
1	Cr	1	1.0324	22 Cr
1	Cr	1	1.2153	38 C
1	Cr	1	1.4382	35 C
9	Cr	1	0.8291	16 Cr
9	Cr	1	0.8862	30 C
9	Cr	1	1.4945	27 C
17	Cr	1	1.0324	6 Cr
17	Cr	1	1.1055	24 Cr
17	Cr	2	2.0059	37 C
25	C	1	0.8862	14 Cr
25	C	1	1.4945	11 Cr
25	C	1	1.7466	32 C
33	C	1	0.2432	40 C
33	C	1	1.2153	6 Cr
33	C	1	1.4382	3 Cr

Tabla 6: Arreglo de la celda convencional, y la cantidad de vecinos por átomo

Donde N es el número de vecinos a una distancia R, ANG es la distancia en Angstroms y UA es en unidades atómicas.

### III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El procedimiento de Hartree-Fock es un método que se utiliza para encontrar una solución al problema de determinar la estructura electrónica. Este método inicialmente fue propuesto por *Hartree* (1928), con el propósito de calcular la estructura electrónica de átomos. La ecuación original no cumplía con el requisito de simetría para electrones, así como con la correlación electrónica. En 1930 *Fock* propuso una modificación a este método, de esta manera corrigiendo el problema de simetría y agrega un tipo de correlación. Sin embargo este método no permitía el estudio de moléculas, en 1960 *Roothaan* propone una modificación que permite su estudio.

#### III.1. El método Autoconsistente

Tomaremos como ejemplo el átomo de Helio para dar una explicación detallada de cómo funciona el método, sin embargo es necesario aclarar que éste puede ser generalizado fácilmente para incluir compuestos con más de dos electrones. Utilizando la distribución de probabilidad de ambos electrones encontraremos la ecuación de Schrödinger para el sistema, la cual se puede ver es cíclica, es decir necesitamos conocer su resultado para resolverla, por lo que utilizaremos el método de campo autoconsistente para obtener un resultado.

El punto de inicio para el procedimiento Hartree-Fock (HF), para el Helio (He) es la función de onda de 2 electrones, como producto de los orbitales

$${}^2\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2). \quad (3)$$

---

<sup>2</sup>Aportación del electron independiente.

De acuerdo con la ecuación (3), la distribución de probabilidad del electrón 2 es  $\Phi^*(\vec{r}_2)\Phi(\vec{r}_2)d\vec{r}_2$ . También podemos interpretar esta distribución de probabilidad clásicamente como una densidad de carga, por lo que la energía potencial que el electrón 1 experimenta en el punto  $\vec{r}_1$ , debido al electrón 2 es:

$$U_1^{eff}(\vec{r}_1) = \int \Phi^*(\vec{r}_2)\Phi(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}d\vec{r}_2, \quad (4)$$

donde el superíndice "eff" es potencial efectivo o promedio  $r_{12}$  es la distancia del electrón 1 al electrón 2. Ahora definimos un operador Hamiltoniano efectivo de un electrón

$${}^3\hat{H}_i^{eff}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + U_1^{eff}(\vec{r}_1). \quad (5)$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente a este Hamiltoniano efectivo independiente del tiempo y no relativista es

$$\hat{H}_1^{eff}(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_1) = E_1\Phi(\vec{r}_1), \quad (6)$$

donde (6) es la ecuación HF para el átomo de Helio.

La solución de (6) nos proporciona la mejor función de onda orbital para el Helio.

Aún cuando encontramos (6) con argumentos físicos, es posible derivar a (4) aplicando el principio variacional a la energía del átomo de Helio

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_1)\Phi^*(\vec{r}_2)\hat{H}\Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2). \quad (7)$$

---

<sup>3</sup>Las unidades estan dadas en Unidades Atómicas.  
El procedimiento es similar para el electrón 2.

Si en (7) sustituimos a

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{z}{r_1} - \frac{z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}},$$

tenemos

$$E = I_1 + I_2 + J_{12}, \quad (8)$$

donde

$$I_j = \int d\vec{r}_j \Phi^*(\vec{r}_j) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi(\vec{r}_j) \quad (9)$$

y

$$J_{12} = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_1) \Phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_2 \Phi(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2). \quad (10)$$

La integral  $J_{12}$  es llamada la integral de Coulomb. La ecuación (6) se puede obtener al minimizar  $E$  con respecto a  $\Phi$ , ya que  $\hat{H}_1^{eff}$ , en la ecuación (6) tiene simetría esférica, obtenemos

$$\Phi(\vec{r}) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (11)$$

$R(r)$  es la función radial a ser determinada y  $Y_l^m(\theta, \phi)$  es el armónico esférico. Si sustituimos (11) en (6) tenemos

$$\left[ -\frac{1}{2r_1^2} \frac{d}{dr_1} \left( r_1^2 \frac{d}{dr_1} \right) - \frac{Z}{r_1} + \frac{l(l+1)}{2r_1^2} + U_1^{eff}(r_1) \right] R(r_1) = ER(r_1). \quad (12)$$

Al parecer tenemos una ecuación diferencial ordinaria por resolver. Pero, recordemos que  $U_1^{eff}(r_1)$  depende de  $\Phi(\vec{r}_2)$ , o  $R(r_2)$  por lo que debemos conocer la solución de (12) antes de resolverla. La manera de resolver ecuaciones del tipo (12) es mediante el denominado método de campo autoconsistente. Este consiste en proponer una  $\Phi(\vec{r})$  para evaluar  $U_1^{eff}(r_1)$  en (4) y utilizarlo para resolver (12) y obtener un nuevo  $\Phi(\vec{r}_1)$ , que se utiliza como inicio para evaluar  $U_1^{eff}(r_1)$  y repetir el procedimiento.

Este proceso cíclico se continúa hasta que  $\Phi(\vec{r}_i)$  utilizado como entrada y el  $\Phi(\vec{r}_{i+1})$  obtenido se encuentran lo suficientemente cerca, o son autoconsistentes.

Los orbitales obtenidos son los orbitales de Hartree-Fock.

El método que utiliza en sus cálculos de Hartree-Fock, combinaciones lineales de los orbitales de Slater<sup>4</sup> fue desarrollado por el profesor *C. Roothaan*, de la Universidad de Chicago. El procedimiento de *Hartree-Fock-Roothaan* se utiliza ampliamente para calcular orbitales moleculares. Más adelante se discutirá acerca de este método.

Es interesante examinar el significado físico del eigenvalor  $\varepsilon$  en la ecuación (6). La cantidad  $\varepsilon$  es la llamada energía del orbital. Si multiplicamos a (6) del lado izquierdo por  $\phi^*(r_1)$  e integramos, obtendremos

$$\int d\vec{r}_1 \phi^*(\vec{r}_1) \hat{H}_1^{eff}(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1. \quad (13)$$

Utilizando la ecuación (5) para  $\hat{H}_1^{eff}$  y las definiciones en las ecuaciones (9) y (10), resulta

$$\varepsilon_1 = I_1 + J_{12}. \quad (14)$$

Primero notemos que la energía total del átomo de helio no es la suma de las energías de sus orbitales, ya que

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (I_1 + J_{12}) + (I_2 + J_{12}) \neq E = I_1 + I_2 + J_{12}.$$

Si comparamos (14) y (8), podemos ver que,

$$\varepsilon_1 = E - I_2. \quad (15)$$

---

<sup>4</sup>Los orbitales Slater tienen la siguiente forma

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

donde  $N_{nl}$  es una constante de normalización y  $Y_l^m$  son los armónicos esféricos. El parámetro  $\zeta$  se toma arbitrariamente.

Pero de acuerdo con la ecuación (9),  $I_2$  es la energía del ion de helio, calculado con el orbital de helio de Hartree-Fock  $\phi(r)$ . Por lo tanto (15) nos sugiere que la energía del orbital  $\varepsilon_1$  es una aproximación a la energía de ionización (IE) del átomo de helio o que

$$IE \approx -\varepsilon_1 \quad (\text{teorema de Koopman}) \quad (16)$$

La ecuación (16) se conoce como el teorema de Koopman.

### III.2. Aportación de Roothaan.

El Hamiltoniano no relativista e independiente del tiempo para átomos con  $2N$ -electrones es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \nabla_j^2 - \sum_{J=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \sum_{J=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (17)$$

Y la función de onda es

$$\Psi(1, 2, \dots, 2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{bmatrix} \phi_{1\alpha}(1) & \dots & \phi_{N\alpha}(1) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_{1\alpha}(2N) & \dots & \phi_{N\alpha}(2N) \end{bmatrix}. \quad (18)$$

La energía se da por

$$E = \int d\vec{r}_1 d\sigma_1 \dots d\vec{r}_{2N} d\sigma_{2N} \Psi^*(1, 2, \dots, 2N) \hat{H} \Psi(1, 2, \dots, 2N), \quad (19)$$

(19) puede ser escrita como

$$E = 2 \sum_{j=1}^{2N} I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (20)$$

donde

$$I_j = \int d\vec{r}_j \phi_j^*(\vec{r}_j) \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \phi_j(\vec{r}_j), \quad (21)$$

$$J_{ij} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2), \quad (22)$$

$$K_{ij} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1). \quad (23)$$

Las integrales  $J_{ij}$  se llaman integrales de Coulomb y las  $K_{ij}$  se les conoce como integrales de intercambio.

Los orbitales espaciales  $\phi_i(\vec{r}_i)$  son determinados aplicando el principio variacional a la ecuación (19) con lo que obtenemos

$$\hat{F}_i \phi_i = E_i \phi_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (24)$$

$\hat{F}$  es el operador de Fock y es

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_j \left( 2\hat{J}_i - \hat{K}_i \right), \quad (25)$$

donde

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad (26)$$

$$\hat{J}_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) = \phi_i(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{r}_2), \quad (27)$$

$$\hat{K}_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) = \phi_j(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_2 \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{r}_2). \quad (28)$$

Recordemos que la ecuación de Hartree-Fock para Helio no contiene el término de intercambio  $K_j$ , porque el estado base del Helio es un sistema de dos electrones

con  $\phi_i = \phi_j$ . El operador Fock en la ecuación (24) depende de todos los orbitales y no puede ser evaluada a través de (25) a (28) hasta que todos los orbitales sean conocidos. Por lo tanto (8) representa un conjunto de N ecuaciones acopladas. Estas ecuaciones pueden ser resueltas numéricamente por el método autoconsistente, en donde asumimos un conjunto inicial de orbitales  $\phi_i(\vec{r}_i)$  para después calcular un conjunto inicial de operadores de Fock. Utilizando estos operadores, podemos resolver ahora la ecuación (24) para encontrar el nuevo conjunto de orbitales. Éstos serán utilizados para calcular un nuevo conjunto de operadores de Fock, que a su vez serán utilizados para calcular un nuevo grupo de orbitales. Este procedimiento cíclico se continúa hasta que los orbitales de un ciclo sean esencialmente los mismos a los del siguiente ciclo o, i.e., hasta que sean autoconsistentes.

Los orbitales autoconsistentes obtenidos de la ecuación (24) son los orbitales de Hartree-Fock. Las ecuaciones (24) son resueltas en la práctica al expresar a  $\phi_i$  como una combinación lineal de los orbitales Slater y tratando tanto a los coeficientes en la expansión como a los parámetros exponenciales en estos orbitales como parámetros variacionales. Este método fue introducido por primera vez por *Roothaan* y es llamado el *método Hartree-Fock-Roothaan*.

### III.3. Conjunto Base Mínimo

Para presentar este tema tomaremos como ejemplo al Cobre (Cu), ya que este nos presenta un caso más general que con el que nos encontramos trabajando, y de esta forma podremos entender la elección del conjunto base mínimo.

En la aproximación restringida de Hartree-Fock, la configuración electrónica del

estado basal del átomo de Cu (número atómico 29) es:

$$Cu^{29} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1, \quad (29)$$

(1s) es la llamada capa-K, la capa-L es (2s, 2p), (3s, 3p, 3d) es la capa-M, los (nl) individuales se les conoce como subcapas. En este ejemplo existen siete subcapas. En el método de Hartree-Fock restringido, una función radial sencilla  $R_{nl}(r)$  se asigna a cada subcapa. Para el Cu,  $R_{1s}(r)$ ,  $R_{2s}(r)$ ,  $R_{3s}(r)$ ,  $R_{4s}(r)$ ,  $R_{2p}(r)$ ,  $R_{3p}(r)$ ,  $R_{3d}(r)$  son las siete funciones radiales, y se obtienen por métodos numéricos.

En el método SCF analítico éstas se aproximan utilizando combinaciones lineales de las funciones base apropiadas, las cuales pueden ser denotadas como [ $s_1(r)$ ,  $s_2(r)$ , ... ...,  $s_{M_s}(r)$ ;  $p_1(r)$ ,  $p_2(r)$ , ... ...,  $p_{M_p}(r)$ ;  $d_1(r)$ ,  $d_2(r)$ , ... ...,  $d_{M_d}(r)$ ]

$$R_{ns}(r) \simeq \sum_{i=1}^{M_s} C_{ns,i} s_i(r), \quad (n = 1, 2, 3, 4), \quad (30)$$

$$R_{np}(r) \simeq \sum_{i=1}^{M_p} C_{np,i} p_i(r), \quad (n = 2, 3), \quad (31)$$

$$R_{3d}(r) \simeq \sum_{i=1}^{M_d} C_{3d,i} d_i(r). \quad (32)$$

Estos desarrollos pueden ser tan exactas como las funciones radiales que se obtuvieron numéricamente, si las funciones base y la longitud de los expansiones  $M_s$ ,  $M_p$ ,  $M_d$  se escogen apropiadamente.

En el presente ejemplo los valores mínimos  $M_s$ ,  $M_p$ ,  $M_d$  son 4, 2, 1 respectivamente. Por lo menos siete funciones radiales son necesarias para desarrollar analíticamente a los 7 orbitales atómicos radiales, los cuales son linealmente independientes y mutuamente ortogonales. En general, si existen N subcapas, existen N funciones radiales

$R_{nl}(r)$  distintas y para desarrollarlos analíticamente por lo menos se necesitan  $N$  funciones base. El conjunto con el menor número de las funciones base se le conoce como conjunto base mínimo. En nuestro ejemplo, el conjunto base mínimo puede ser escrito como  $\{s_1(r), s_2(r), s_3(r), s_4(r); p_1(r), p_2(r); d_1(r)\}$ . Nótese que la forma real de estas funciones no se encuentra especificada.

Teóricamente debe existir una forma funcional optima de  $s_1(r), s_2(r), \dots, d_1(r)$ . Intentamos encontrarla al expresarlos en combinacion lineales de funciones primitivas conocidas y sencillas. Para este proposito introducimos las funciones del tipo Gausseano u orbitales del tipo Gausseano (GTO) como son conocidos normalmente

$$g_s(\alpha; r) \sim e^{-\alpha r^2}, \quad (33)$$

$$g_p(\alpha; r) \sim r e^{-\alpha r^2}, \quad (34)$$

$$g_d(\alpha; r) \sim r^2 e^{-\alpha r^2}, \quad (35)$$

y las expresiones para  $s_1(r), s_2(r), \dots$ ,

$$s_i(r) = \sum_{k=1}^{K_{si}} d_{si,k} g_s(\alpha_{si,k}; r), \quad (i = 1, 2, 3, 4), \quad (36)$$

$$p_i(r) = \sum_{k=1}^{K_{pi}} d_{pi,k} g_p(\alpha_{pi,k}; r), \quad (i = 1, 2), \quad (37)$$

$$d_l(r) \simeq \sum_{k=1}^{K_{dl}} d_{dl,k} g_d(\alpha_{dl,k}; r). \quad (38)$$

Aqui,  $K_{si} \{d_{si,k}\} \{\alpha_{si,k}\}, \dots$  son los parametros de variación.

Si ponemos  $s_i(r)$  de (36) en el desarrollo de los orbitales atómicos  $R_{ns}(r)$  en (30), obtendremos

$$R_{ns}(r) \simeq \sum_{l=1} a_{ns,l} dg_l(r), \quad (39)$$

esto es una combinación de las funciones Gausseanas primitivas tipo  $s$ . El número de terminos  $K_{s1} + K_{s2} + K_{s3} + K_{s4}$ , puede hacerse lo suficientemente grande para que los orbitales atómicos de Hartree-Fock  $R_{ns}(r)$  puedan ser representados tan exactamente como sea deseado, con una elección prudente del conjunto primitivo de la función  $\{g_s(\alpha_l; r)\}$  y el coeficiente de expansión optimo  $\{a_{ns,l}\}$ . Y, estos  $R_{1s}(r)$ ,  $R_{2s}(r)$ ,  $R_{3s}(r)$ ,  $R_{4s}(r)$ , analíticos son las mejor formas funcionales de  $s_1(r)$ ,  $s_2(r)$ ,  $s_3(r)$ ,  $s_4(r)$ . Esto quiere decir que, el conjunto de los orbitales atómicos de Hartree-Fock es el mejor conjunto base mínimo de un átomo.

#### III.4. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch trata acerca de funciones de onda en un sistema periódico.

Tenemos que:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_i) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \psi(\vec{r}) \quad (40)$$

donde  $\vec{R}_i = n_{i1}\vec{a}_1 + n_{i2}\vec{a}_2 + n_{i3}\vec{a}_3$  los  $n_{ij}$  son enteros y los  $\vec{a}_i$  son 3 vectores coplanares.

El vector  $\vec{k}$  caracteriza una eigenfunción particular, y determina el eigenvalor para todas las translaciones.

Podemos encontrar distribuciones de electrones que no son periódicas. Aún cuando la densidad de carga en un cristal es periódica, ya que se repite exactamente en cada celda unitaria, la función de onda por lo general no se multiplica por un factor de fase (la fase de Bloch,  $\exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}_i]$ ) en translación. Por lo que podemos definir una nueva función en términos de la función de onda que es completamente periódica, por

lo que tenemos

$$U(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_i) = U(\vec{k}, \vec{r})$$

donde la función  $U(\vec{k}, \vec{r})$  se conoce como la función de celda periódica.

### III.5. Estructura de Bandas

El teorema de Bloch introduce un vector de onda  $\vec{k}$ , el cual termina jugando el mismo papel fundamental en el problema general de movimiento en un potencial periódico, que el vector de onda del electrón libre en la teoría de Sommerfeld. Note que cuando el vector de onda del electrón libre es simplemente  $\vec{p}/\hbar$ , donde  $\vec{p}$  es el momento electrónico. Esto es claro en bases generales, ya que el Hamiltoniano no tiene invariancia translacional completa en presencia de un potencial no constante, y por lo tanto sus eigenestados no serán eigenestados simultáneos del operador de momento. Esta conclusión se confirma por el hecho de que el operador de momento  $\vec{p} = (\hbar/i) \vec{\nabla}$ , cuando actúa sobre  $\psi_{nk}$  nos da:

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi_{nk} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \left( e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_{nk}(\vec{r}) \right) = \hbar \vec{k} \psi_{nk} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} U_{nk}(\vec{r}) \quad (41)$$

La cual no es, en general, solo en tiempos constantes  $\psi_{nk}$ ; es decir,  $\psi_{nk}$  no es un eigenestado del momento.

Sin embargo, en muchas maneras  $\hbar \vec{k}$  es una extensión natural de  $\vec{p}$  al caso de un potencial periódico. Se conoce como el momento cristalino del electrón, para enfatizar esta similitud, pero no debemos dejarnos llevar por el nombre y pensar que  $\hbar \vec{k}$  es un momento porque no lo es. Un entendimiento intuitivo de la significancia dinámica del vector de onda  $\vec{k}$  sólo puede ser adquirida cuando consideramos la respuesta de los electrones de Bloch a campos electromagnéticos externos. Sólo entonces el parecido

de  $\vec{p}/\hbar$  aparece.

El vector de onda  $\vec{k}$  que aparece en el teorema de Bloch siempre puede ser confinado a la primera zona de Brillouin (o a cualquier otra celda primitiva conveniente de la red recíproca).

Esto se debe a que cualquier  $\vec{k}'$  que no se encuentre en la primera zona de Brillouin puede escribirse como:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}, \quad (42)$$

donde  $\vec{k}$  es un vector de la red recíproca y  $\vec{K}$  se encuentra en la primera zona. Ya que  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$  para cualquier vector de la red recíproca,  $\vec{k}'$  cumple con la ecuación (40), por lo tanto también se cumplirá para  $\vec{k}$ .

El índice  $n$  aparece en el teorema de Bloch debido a que para una  $\vec{k}$  dada existen muchas soluciones a la ecuación de Schrödinger.

Busquemos soluciones a la ecuación de onda que tienen la forma (40).

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{r}), \quad (43)$$

donde  $\vec{k}$  se encuentra fijo y  $u$  tiene la periodicidad de la red recíproca. Sustituyendo esto en la ecuación de Schrödinger, encontramos que  $u$  se determina por el problema de eigenvalores

$$H_k u_k(\vec{r}) = \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + U(\vec{r}) \right] u_k(\vec{r}) = \varepsilon_k u_k(\vec{r}), \quad (44)$$

con la condición de frontera  $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$ .

Debido a que la condición de frontera es periódica, podemos considerar a (44) como un problema de eigenvalores hermitianos restringido a una celda primitiva sencilla

del cristal. Debido que el problema de eigenvalores se observa en un volumen finito fijo, esperamos en términos generales encontrar una familia infinita de soluciones con eigenvalores espaciados discretamente, que referimos con el índice  $n$ .

Note que en términos del problema de eigenvalores, especificado en las dos últimas ecuaciones, el vector de onda  $\vec{k}$  aparece sólo como un parametro en el hamiltoniano  $H_k$ . Por lo tanto cada uno de los estados de energías para  $\vec{k}$  dado, varia continuamente como varia  $\vec{k}$ . De esta manera llegamos a la descripción de los niveles de un electrón en un potencial periódico en términos de una familia de funciones continuas en  $\varepsilon(\vec{k})$ .

Aún cuando un conjunto completo de estados puede ser descrito con  $\vec{k}$  restringido a una celda primitiva sencilla. Debido que el conjunto de todas las funciones de onda y niveles de energía para dos valores de  $\vec{k}$ , los cuales difieren por un vector de red reciproco deben ser idénticos, podemos asignar los índices  $n$  a los niveles de tal manera que para una  $n$  dada los eigenestados y eigenvalores sean funciones periódicas de  $\vec{k}$  en la red recíproca:

$$\begin{aligned}\psi_{n, \vec{k} + \vec{K}}(\vec{r}) &= \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}), \\ \varepsilon_{n, \vec{k} + \vec{K}} &= \varepsilon_{n, \vec{k}}.\end{aligned}\tag{45}$$

Esto nos lleva a la descripción de los estados de energía de un electrón en un potencial periódico, en términos de una familia de funciones continuas  $\varepsilon_{n, \vec{k}}$  ó  $\varepsilon_n(\vec{k})$ , cada uno con la periodicidad de la red recíproca. La información contenida en estas funciones se conoce como la *estructura de bandas* del sólido.

Para cada  $n$ , el conjunto de estados electrónicos especificados por  $\varepsilon_n(\vec{k})$ , es

llamada banda de energía. Notese que debido a que cada  $\varepsilon_n(\vec{k})$  es periódica y continua en  $\vec{k}$ , tendrá los límites superior e inferior, de tal manera que todos los estados  $\varepsilon_n(\vec{k})$  se encuentren en la banda de energía encontrada entre estos límites.

### III.6. Densidad de Estados

Es común que se tengan que calcular cantidades que sean sumas con peso sobre niveles electrónicos con diversas propiedades. Estas propiedades son de la forma<sup>5</sup>:

$$Q = 2 \sum_{n, \vec{k}} Q_n(\vec{k}), \quad (46)$$

donde por cada  $n$  la suma es sobre todas las  $\vec{k}$  permitidas dándole niveles físicamente distintos, es decir, todos los  $\vec{k}$  de la forma:

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad (47)$$

que se encuentran en una celda primitiva sencilla.

En el límite de un cristal grande, los valores permitidos de  $\vec{k}$  (47) se encuentran muy cerca, y la suma puede ser remplazada con una integral. Ya que el volumen de un espacio-k por  $\vec{k}$  permitido tiene el mismo valor con en el caso del electrón libre.

Encontramos que:

$$q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} Q_n(\vec{k}), \quad (48)$$

donde la integral es sobre la celda primitiva.

Como es común  $Q_n(\vec{k})$  depende de  $n$  y  $\vec{k}$  sólo a través de la energía  $\varepsilon_n(\vec{k})$ , luego en una analogía al caso del electrón libre, podemos definir la densidad de estados

---

<sup>5</sup>El factor 2 es debido a que cada nivel especificado por  $n$  y  $\vec{k}$  puedan acomodar dos electrones de espín opuesto. Asumimos que  $Q_n(\vec{k})$  no depende en el espín del electrón  $s$ . Si no tendríamos que reemplazar el factor de 2 por una suma sobre  $s$ .

por unidad de volumen (o densidad de estados para simplificar)  $g(\varepsilon)$  de tal manera que  $q$  tiene la siguiente forma:

$$q = \int d\varepsilon g(\varepsilon) Q(\varepsilon). \quad (49)$$

Comparando (48) con (49) encontramos que

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon), \quad (50)$$

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

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})\right), \quad (51)$$

donde la integral es sobre la celda primitiva.

#### IV. PROGRAMA CRYSTAL

Dada la composición química y la estructura cristalina de un sistema periódico, el objetivo de los métodos de primeros principios es calcular sus propiedades físicas y químicas tan preciso como sea posible, dentro de un costo de tiempo computacional razonable. Haciendo uso de unas cuantas constantes físicas y sin parámetros ajustables.

El programa CRYSTAL permite el cálculo de funciones de onda y propiedades de sistemas cristalinos, con la aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos de Hartree-Fock.

El código fue creado inicialmente por el grupo de química teórica de la *Universidad de Torino* al final de los años 70s y lo han ido mejorando permanentemente hasta la fecha.

Este programa realiza cálculos *ab initio* de la energía del estado base, funciones de onda electrónicas y propiedades de sistemas periódicos. La aproximación fundamental es el desarrollo de la función de onda de una partícula simple como una combinación lineal de orbitales atómicos centrada en los átomos (LCAO) basada en las funciones Gausseanas (GTF).

LCAO en el presente caso quiere decir que cada orbital cristalino (el equivalente del orbital molecular) es una combinación lineal de las funciones Bloch definidas en términos de funciones locales (de aquí en adelante llamados orbitales atómicos, AOs).

Las funciones locales son en sí combinaciones de funciones Gaussianas (GTF) cuyos exponentes y coeficientes se encuentran definidos por los datos de entrada.

Pueden utilizarse los orbitales tipo s, p (en el orden  $x, y, z$ ) y d (en el orden  $2z^2 - x^2 - y^2, xz, yz, x^2 - y^2, xy$ ) de GTF. También se tienen disponibles orbitales sp (orbitales s y p compartiendo el mismo conjunto de exponentes). El uso de estos orbitales nos puede ahorrar mucho tiempo de CPU.

El programa puede automáticamente manejar cualquier simetría espacial: se encuentran disponibles 230 grupos espaciales, 80 grupos planares, 99 grupos lineales y 45 grupos puntuales.

#### IV.1. Subprogramas de CRYSTAL

CRYSTAL es un conjunto de tres programas denominados: **integrals**, **SCF**, y **properties**.

##### **Integrals.**

Contiene la rutina de entrada (geometría, conjunto base, parámetros computacionales); generando la red infinita, ejecuta análisis de simetría y la selección de interacciones no despreciables; evalúa las integrales bielectrónicas y monoeléctricas.

La salida de esta primera parte consiste en información general del sistema, índices de simetría, e integrales.

##### **SCF.**

Está dedicado a cálculos de autconsistencia (ver en la figura 4); los cuatro pasos  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  son ejecutadas en cada ciclo: en  $\alpha$ , la matriz de densidad del espacio directo se combina con las integrales (guardadas en el disco) para dar la matriz 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 se usan para determinar la superficie de Fermi y los eigenvectores para calcular la matriz de densidad de la red directa.

### **Properties.**

Se calculan las propiedades del estado base, partiendo de la convergencia obtenida anteriormente.

Se puede utilizar un conjunto base para describir todos los electrones del sistema y también es posible sólo para los electrones de valencia, cuando se utilizan pseudopotenciales para describir los electrones internos.

La estructura del código del programa sigue detalladamente la teoría. En la figura 4, las características peculiares del método *Hartree-Fock* se pueden observar.

### **IV.2. Costo del cálculo de la función de onda**

El costo computacional de los cálculos depende de muchos factores, algunos de ellos puede ser controlados ajustando los parámetros computacionales de acuerdo a la precisión requerida en los resultados al número de integrales que serán exactamente evaluadas y va depender de los siguientes parámetros:

- Número de funciones base en la celda unitaria.

En un conjunto base, el número de integrales de 2 electrones a ser evaluadas, depende casi linealmente del tamaño de la celda, mientras que el número de integrales monoeléctricas tienen una dependencia cuadrática.

- Simetría del sistema.

En sistemas de alta simetría sólo una fracción pequeña de integrales se evalúan, las demás son generadas por transformaciones de simetría

- Exponentes de Gaussianas de valencia.

Los criterios de selección de las integrales a ser calculadas está basado en el traslape de los exponentes de las gaussianas. Se recomienda evitar funciones muy difusas.

- Tipos de funciones base.

Los orbitales  $d$  emplean mayor tiempo de computadora que los orbitales  $s$  y  $p$ ; capas  $sp$  ocupan menos tiempo de computadora que individualmente  $s$  y  $p$ .

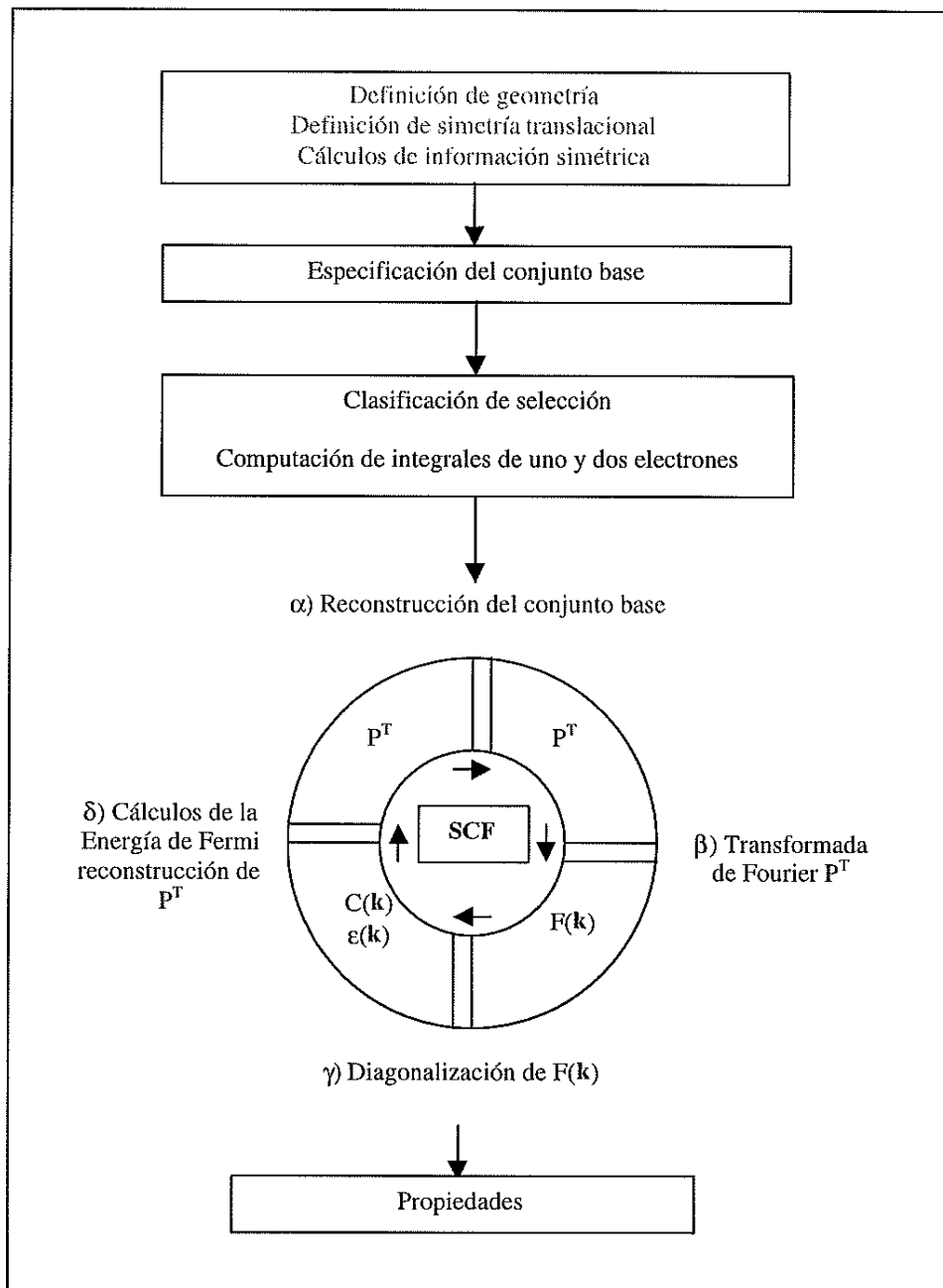


Figura 3: Diagrama de flujo del programa CRYSTAL

## V. RESULTADOS

En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis la interpretación de los mismos, así como algunos problemas que se presentaron en el desarrollo de la misma. Debemos recordar que este trabajo es una primera aproximación para tratar de explicar el comportamiento electrónico del carburo de cromo,  $Cr_3C_2$ , y esperamos que sea una base para futuras investigaciones.

Como se mencionó anteriormente, la herramienta principal para el cálculo de estructuras electrónicas, es el programa CRYSTAL en cualquiera de sus versiones. La versión utilizada para el desarrollo de esta tesis fue CRYSTAL98, que en realidad difiere muy poco de la versión anterior. Lo más importante es que hace cálculos de primeros principios, utiliza el método de campo autoconsistente para resolver las ecuaciones.

Es importante mencionar que los parametros iniciales son los datos que se presentan en la tabla 3.

### V.1. $Cr_3C_2$

Antes de proceder con la interpretación debemos observar las tres figuras, siguientes, donde las dos primeras son las gráficas de estructura de bandas y densidad de estados, respectivamente, del compuesto  $Cr_3C_2$ , éstas representan los resultados, y la última es la primera zona de Brillouin del mencionado cristal en que se indican los puntos característicos, ( $\Gamma$ ,  $X$ ,  $S$  y  $R$ ), que son los puntos extremos de las líneas de máxima simetría en dicha zona, a lo largo de las cuales se calculan las bandas.

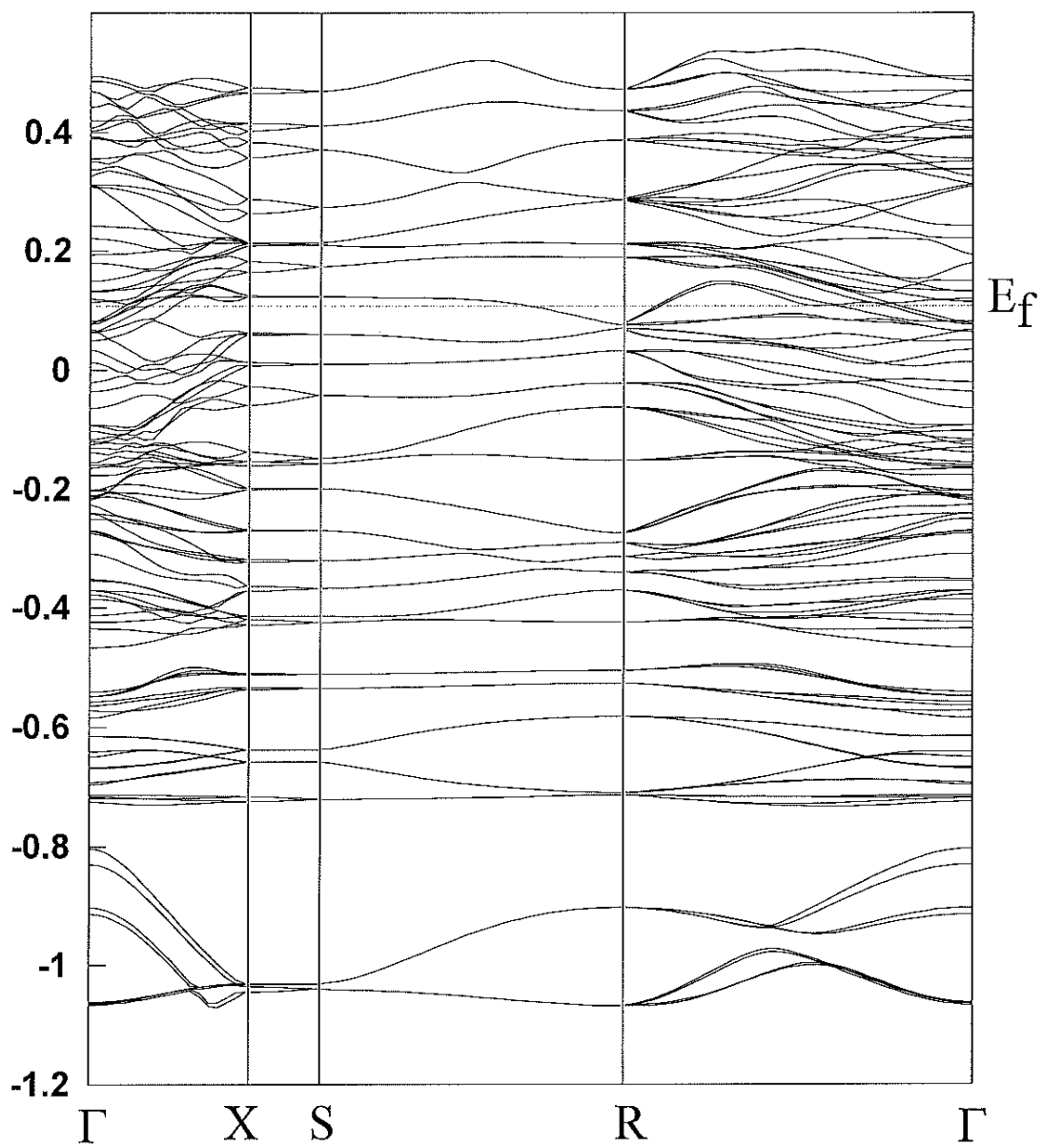


Figura 4: Estructura del Cristal ortorrómbico  $Cr_3C_2$ .

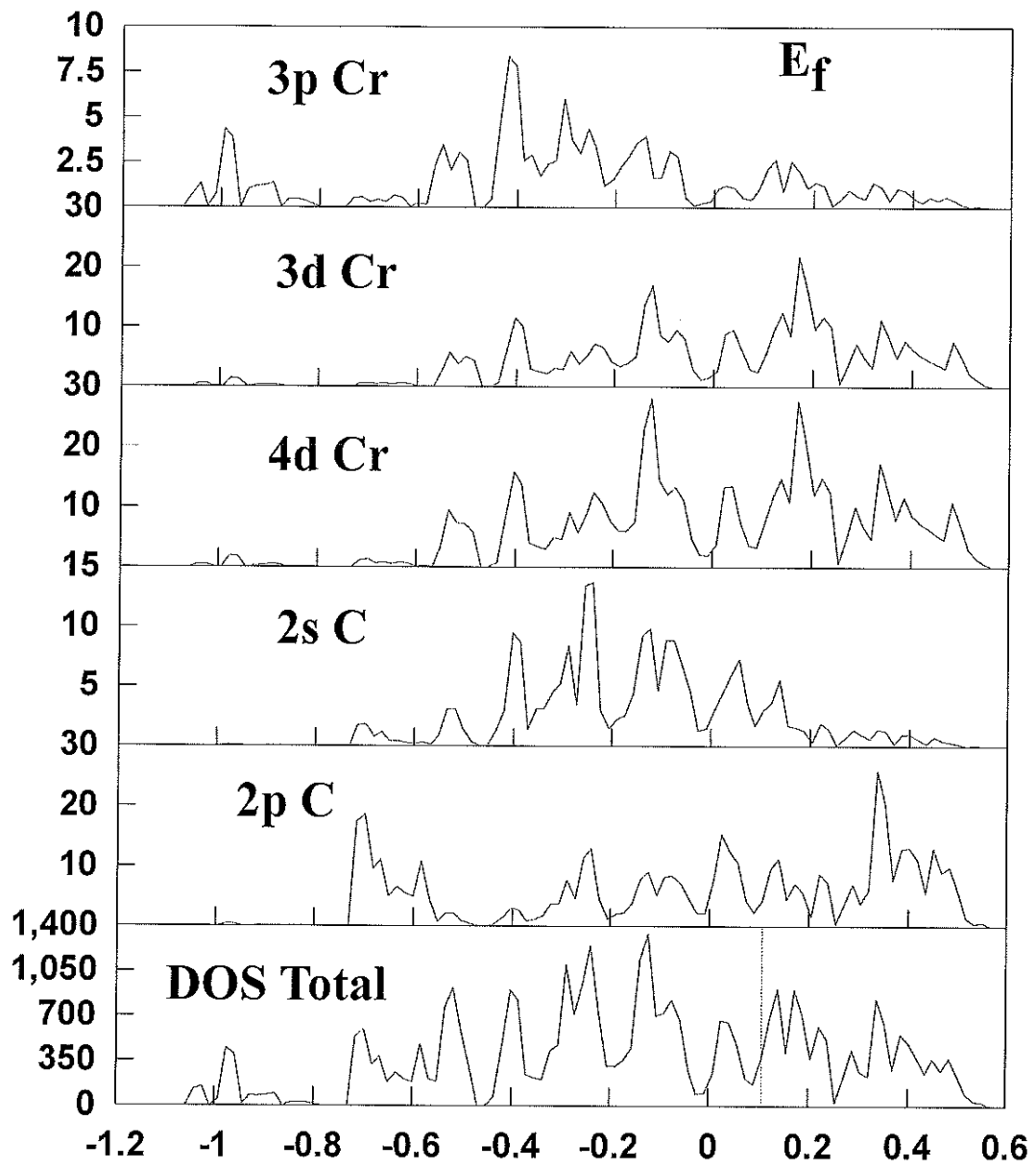


Figura 5: Densidad de estado (DOS) del  $Cr_3C_2$ .

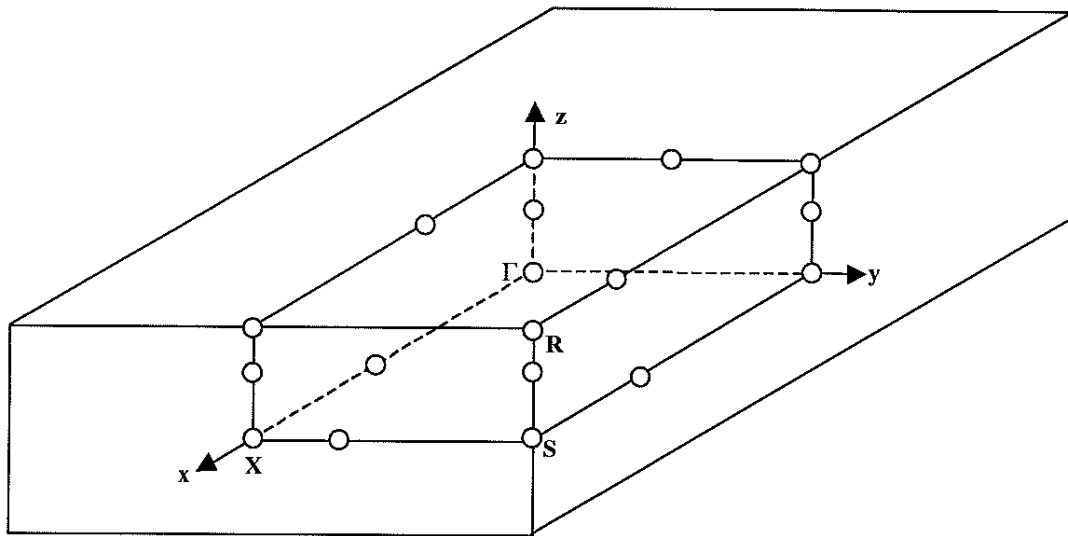


Figura 6: Primera Zona de Brillouin para el  $Cr_3C_2$ .

Observemos la figura 4, como se había mencionado representa la estructura de bandas de  $Cr_3C_2$  en la primera zona de Brillouin. En el eje horizontal está representada la posición a lo largo de las líneas de máxima simetría, y en el eje vertical tenemos a la energía, que se encuentra dada en unidades atómicas (u.a.)<sup>6</sup>. Las líneas de máxima simetría, definidas por los puntos especiales ( $\Gamma$ , X, S, R), limitan la mínima región dentro de la primera zona de Brillouin, necesaria para generar toda la zona mediante las operaciones de simetría correspondientes.

En el intervalo de energía de -1.2 a -0.8 tenemos un conjunto de bandas, que son básicamente la contribución de los orbitales p y d del cromo, esto lo podemos observar en el mismo intervalo, en la Figura 4, al comparar estas gráficas debe quedar claro que en la Figura 5 la energía se encuentra en el eje de las abscisas, y en el vertical tenemos la intensidad, esta gráfica representa la densidad de estados (DOS) del  $Cr_3C_2$ . Regresando a la comparación; en la Figura 5 tenemos pues, que la contribución a la

<sup>6</sup>1. u.a. es equivalente a 27.21 eV

densidad total en el intervalo -1.2 a -0.8 se encuentra dada por los orbitales p y d del cromo. Inmediatamente después de estas bandas podemos observar en ambas gráficas una ausencia de bandas (“gap”) posteriormente tenemos otro conjunto de bandas y después otro “gap”, en este intervalo (-0.8 a -0.6), al observar las contribuciones de los orbitales en la figura 5, podemos ver que esta parte es una participación de orbitales p y d del cromo y de orbitales s y p del carbono, pero, teniendo cuidado con las proporciones, se puede ver que la mayor contribución se encuentra dada por los orbitales p del carbono. Inmediatamente después de este segundo “gap” tenemos un conjunto mucho mayor de bandas, en el intervalo -0.4 a 0.6, y si observamos en la figura 5. podemos ver que contribuyen los orbitales s y p del carbono y los d y p del cromo, pero los que contribuyen más a esta densidad de estados total son los orbitales d del cromo y el orbital p del carbono por lo que podemos decir que esta densidad de estados representa una hibridación del tipo pd. Otro detalle importante es que la energía de Fermi ( $E_f$ ), se localiza entre las bandas dato que se puede observar en ambas gráficas, esto nos indica que el compuesto tendrá un comportamiento metálico, ya que entre las bandas de conducción y de valencia no se presenta ninguna separación.

## VI. CONCLUSIONES.

El propósito de este trabajo fue describir la estructura electrónica del  $Cr_3C_2$  utilizando estructura de bandas y densidad de estados. Propósito que se cumplió, ya que al analizar las gráficas de densidad de estados (figura 4) y de estructura de bandas (figura 5) del compuesto, podemos concluir que el material presenta comportamiento metálico pues como se observa en la figura 5 la energía de Fermi característica de un compuesto metálico, está en el interior de las bandas, indicando la ausencia de separación entre las bandas de conducción y de valencia. Podemos observar también, una hibridación de orbitales p y d (figura 4), como esquema dominante para la configuración electrónica de los electrones de conducción característica típica para compuestos con metales de transición. Consideramos que este trabajo es un buen inicio para el estudio de los carburos de metales con orbitales 3d, ya que son sumamente difíciles de estudiar debido al gran número de electrones por celda. Esto no es algo trivial, como se puede ver en las referencias siguientes (Häglund, Grimball 1993; Garba, Jacobs, 1989; Fernández, Grimvall, 1989); se requiere de un gran poder computo necesario para poder realizar los cálculos con métodos de primeros principios. En éstas mismas referencias se puede observar que la mayoría de los resultados obtenidos para este tipo de materiales fueron extrapolados del estudio de compuestos más sencillos.

Es necesario recordar que nuestros resultados fueron hechos con un conjunto base mínimo, pero así mismo es importante mencionar que son los primeros cálculos reportados de bandas y densidad de estados para este compuesto hasta donde se puede saber por la búsqueda bibliográfica realizada. También es importante aclarar que

esta área de investigación debe seguir trabajando, y solamente ayudará el continuo adelanto en la programación y métodos numéricos, así como el mejoramiento de los equipos de cómputo.

## BIBLIOGRAFÍA

- Callaway, Joseph, 1991, Quantum Theory of the Solid State, Segunda Edición, Academic Press, San Diego, 19-20, 27-30 p.
- Kittel, Charles, 1976, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Quinta Edición, New York, 3-19 p
- Ashcroft, Neil, W. Mermin, N. David, 1976, Solid State Physics, W.B. Saunders, New York, 64-75, 86-90 p.
- Huzinaga, S., 1984, Gaussian basis sets for molecular Calculations, Segunda Edición, Elsevier, New York, 1-11 p.
- McQuarrie, Donald A., 1983, Quantum Chemistry, University Science Books, Mill Valley. 290-298, 307-313 p.
- Pisani, C. (Ed), 1994, Quantum-Mechanical ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Materiales de la IV Scuola di Chimica Computazionale, Torino, Parte 3, 9-12 p.
- Reyes Serrato, Armando, 1996, Propiedades Estructurales y Electronicas de los Compuestos  $\beta - C_3N_4$  y  $\beta - Be_3N_2$ . Tesis de doctorado, CICESE-UNAM. Ensenada, 8-27, 28-38 p.
- Atkins, P.W., 1991, Fisicoquímica, tercera edición, Addison-Wesley, México, D.F., 468-473 p.

- Daams, J.L.C., Villars, P., Van Vucht, Van, 1991, Atlas of Crystal Structure Types for intermetallic Phases Vol. 1, Library of Congress Cataloging in Publication Data, USA, 2081-2096 p.
- Kostev, G.F., Space Groups and their Representations, 202 p.
- Hanh, Theo, 1989, International Tables for Crystallography, Vol. 3, Space Groups Symetry, Luwer Academic Publishers, Segunda Edición, Paises Bajos.
- Håglund, J., Fernandez Guillermet, A., Grimbald G., Kōrling, M., 1993, "Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides", Physical Review B, 48 (16), 11685-11691.
- Garba, E. J. D., Jacobs, R. L., 1989, "The electronic structures of  $Fe_3C$  and  $Ni_3B$ ", J. Phys. Chem. Solids, 50 (2), 101-105.
- Fernandez Guillermet, A., Grimvall Gōran, 1989, " Cohesive properties and vibrational entropy of 3d transition-metal compounds:  $MX$  ( $NaCl$ ) compounds ( $X = C, N, O, S$ ), complex carbides, and nitrides", Physical Review B 40 (15), 10582-10592.