

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**Propiedades estructurales y electrónicas del
carburo de níquel-zinc**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Fabian Herrera Rodríguez

Ensenada, Baja California, México
2014

Tesis defendida por
Fabian Herrera Rodríguez

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta
Director del Comité

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Miembro del Comité

Dr. Gerardo Soto Herrera
Miembro del Comité

Dr. Javier Camacho González
Miembro del Comité

Dr. Leonel S. Cota Araiza
Coordinador del Posgrado en Física de
materiales

Dr. Jesús Favela Vara
Director de Estudios de Posgrado

Diciembre, 2014

Resumen de la tesis que presenta Fabian Herrera Rodríguez como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Propiedades estructurales y electrónicas del carburo de níquel-zinc

Resumen elaborado por:

Fabian Herrera Rodríguez

El carburo de níquel-zinc (Ni_3ZnC) fue sintetizado por primera vez por Stadelmaier en 1959, sin embargo en años posteriores el estudio de dicho compuesto se rezagó. No obstante la fase metálica Ni-Zn se siguió estudiando y aplicando, sobre todo como recubrimiento para disminuir la corrosión. El interés por el estudio del Ni_3ZnC surge en el 2004 para tratar de explicar la superconductividad del carburo de níquel-magnesio (Ni_3MgC) reportada en 2001, sin embargo, a pesar que ambos carburos poseen la misma estructura e incluso el Mg y Zn poseen la misma carga ($2+$) el carburo de níquel-zinc no presenta tal propiedad, lo que abrió interrogantes respecto a su estructura y al compuesto en general. Por otra parte el Ni_3ZnC también ha sido estudiado y aplicado en áreas diferentes tales como electroquímica y catálisis, además de ser utilizado en la soldadura por inducción. En este trabajo se empleó el software WIEN2k, que se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT), para estudiar las propiedades estructurales y electrónicas del carburo de níquel-zinc, mediante la modificación de su composición química y su estructura, y de esta forma determinar su fase más estable, dentro de las estudiadas, además de su estequiometría óptima. También se determinaron las relaciones entre las propiedades electrónicas del Ni_3ZnC y su actividad catalítica.

Palabras clave: **Carburo, WIEN2k, teoría del funcional de la densidad, propiedades electrónicas, propiedades estructurales.**

Abstract of the thesis presented by Fabian Herrera Rodríguez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Physics of Materials.

Structural and electronic properties of nickel-zinc carbide

Abstract by:

Fabian Herrera Rodríguez

The nickel-zinc carbide (Ni_3ZnC) was first synthesized by Stadelmaier in 1959, but in following years the study of this compound did not progress. However the Ni-Zn metallic phase has continued to be studied and applied, especially as a coating to reduce corrosion. The interest in the study of Ni_3ZnC arose in 2004 trying to explain the superconductivity of nickel-magnesium carbide (Ni_3MgC) which was reported in 2001, eventhough both carbides have the same structure and furthermore the Mg and Zn have the same charge (2+) the nickel-zinc carbide does not have such property, wich opens questions regarding their structure and the compound in general. Moreover the Ni_3ZnC also have been studied and applied in different areas such as catalysis and electrochemical, and has being used in induction brazing. In this work the WIEN2k software, which is based on the density functional theory (DFT), was used to study the structural and electronic properties of the nickel-zinc carbide, by modifying their chemical composition and structure, and thus determine its structure more stable within our analized compounds, in addition to its optimum stoichiometry. Relations between the electronic properties of Ni_3ZnC and its catalytic activity is also determined.

Keywords: **Carbide, WIEN2k, density functional theory, electronic properties structural properties.**

Dedicatoria

*A mi querida familia y
a las personas que me han
brindado su apoyo durante
todo este tiempo...*

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por brindarme su apoyo y comprensión durante todos estos años, sin ustedes no hubiera llegado a donde estoy.

A H'Linh H'Mok, Nuyeli Izaguirre Espinoza, Dalia Chávez García, Espiridión Martínez Aguilar, Omar Perez Valdovinos, Ricardo Valdez Castro, Rolando Ramirez Garza, Juan Francisco del Rosario Estrada Cruz, por el apoyo vital que me brindaron durante mis estudios de posgrado.

A mis compañeros y amigos del Posgrado en Física de Materiales y Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

A MC. Eloisa Aparicio, por su apoyo en el uso de la base de datos de difracción de rayos X.

A Fis. Aldo Rodríguez, por su apoyo técnico en cómputo.

A mis profesores, por compartir sus conocimientos y su apoyo brindado.

A los miembros de mi comité de tesis: Dra. María Guadalupe Moreno Armenta (directora) Juan Manuel Quintana Melgoza (sinodal) Dr. Gerardo Soto Herrera (sinodal) y Dr. Javier Camacho González (sinodal) cuya guía y observaciones ayudaron a mejorar éste trabajo.

Al CICESE y CNYN-UNAM por permitirme realizar mis estudios de posgrado.

A CONACyT por el apoyo económico proporcionado durante mis estudios de maestría.

Al proyecto DGAPA-UNAM IN102717 por el apoyo económico proporcionado.

Al proyecto CONACyT CB-2010-01-151551 por el apoyo económico proporcionado.

A Supercómputo DGCTIC-UNAM proyecto SC14-1-I-48

Tabla de contenido

Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de Figuras	ix
Lista de Tablas	x
Siglas y Símbolos	xi
1 Introducción y motivación	1
1.1 Carburos de metales de transición	2
1.1.1 Estructura cristalina de los TMC	3
1.1.2 Enlaces presentes en los TMC	9
1.1.3 Propiedades y aplicaciones de los TMC	11
1.2 Carburo de níquel-zinc (Ni_3ZnC)	12
1.3 Hipótesis	16
1.4 Objetivo general	16
1.5 Objetivos específicos	16
2 Método	17
2.1 Descripción del método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	19
2.1.1 Primeras Aproximaciones	20
2.1.2 Establecimiento de la Teoría del Funcional de la Densidad	21
2.1.3 Metodología de campo autoconsistente propuesto por Kohn–Sham	23
2.2 Funcional de correlación e intercambio	24
2.2.1 Aproximación de la densidad local (LDA) y aproximación de la densidad local de spin (LSDA)	25
2.2.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA)	26
2.3 Método FP-LAPW	27
2.3.1 Descripción del programa WIEN2k	30

3 Resultados y discusión	33
3.1 Modelo de cálculo	33
3.2 Propiedades estructurales	37
3.2.1 Optimización de volumen	37
3.2.2 Energía de formación	40
3.3 Propiedades electrónicas	42
3.3.1 Densidad de estados fase Ni-Zn	42
3.3.2 Densidad de estados fase carburo	43
3.3.3 Estructura de bandas fase Ni-Zn	46
3.3.4 Estructura de bandas fase carburo	48
4 Conclusiones	53
Lista de referencias	55

Lista de Figuras

1	Tabla periódica que muestra los diversos elementos que pueden formar carburos y su clasificación correspondiente.	1
2	Puntos de fusión de carburos y nitruros de metales de transición.	3
3	Espacios intersticiales en red cristalina bidimensional.	4
4	Espacios intersticiales dentro de las celdas hex, hcp y fcc.	4
5	Espacios intersticiales que existen en una celda bcc.	6
6	Afinidad de los metales de transición con el carbono y el tipo de estructura que adoptan al formar un TMC.	7
7	Punto de fusión de elementos y compuestos.	9
8	Información experimental y teórica de la estabilidad de los TMC 3d.	10
9	Diagrama que muestra la interacción entre C y un metal de transición.	11
10	Celdas de los compuestos Ni ₃ MgC y Ni ₃ ZnC.	13
11	Celdas de los compuestos Ni ₃ ZnC y Ni ₃ ZnN.	15
12	Descripción gráfica del comportamiento de una onda plana dentro de una esfera de <i>muffin-tin</i> (S_{α}) y en la región intersticial.	27
13	División de la celda unitaria en esferas atómicas y región intersticial.	31
14	Diagrama de flujo del programa WIEN2k.	32
15	Celda unitaria de la fase NiZn.	34
16	Celda unitaria de la fase NiZn ₂	34
17	Celda unitaria de la fase NiZn ₃	34
18	Celda unitaria de la fase Ni ₂ Zn.	35
19	Celda unitaria de la fase Ni ₃ Zn.	35
20	Celda unitaria de la fase Ni ₃ ZnC.	35
21	Celda unitaria de la fase Ni ₃ ZnC ₂	36
22	Celda unitaria de la fase Ni ₃ ZnC ₄	36
23	Celda unitaria de la fase Ni ₃ ZnC ₈	36
24	Celda unitaria de la fase Ni ₃ ZnC ₉	37
25	Optimización de volumen de la celda unitaria del Ni ₃ ZnC.	38
26	Energía de formación de la fase metálica Ni-Zn.	40

27	Energía de formación de la fase Ni_3Zn variando la cantidad de C.	41
28	Densidad de estados del compuesto Ni_3Zn	43
29	Densidad de estados del compuesto Ni_3ZnC	44
30	Comparación de las densidades de estado entre la fase (a) Ni_3Zn y el carburo (b) Ni_3ZnC	45
31	Primera zona de brillouin de la celda cúbica simple.	46
32	Estructura de bandas de la fase (a) Ni_3Zn y (b) NiZn_3	47
33	Estructura de bandas los compuestos Ni_3Zn , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2	48
34	Estructura de bandas de la fase Ni_3Zn y Ni_3ZnC	49
35	Estructura de bandas del Ni_3ZnC y Ni_3ZnC_9	50
36	Estructura de bandas total y parcial del Ni_3ZnC	51

Lista de Tablas

1	Microdureza y Temperatura de fusión o descomposición de diversos carburos y nitruros de metales de transición.	2
2	Estructura cristalina del metal de transición antes y después de formar el TMC o TMN correspondiente.	5
3	Posiciones atómicas de la fase metálica NiZn, grupo espacial 225.	34
4	Posiciones atómicas de la fase metálica NiZn ₂ , grupo espacial 225.	34
5	Posiciones atómicas de la fase metálica NiZn ₃ , grupo espacial 221.	34
6	Posiciones atómicas de la fase metálica Ni ₂ Zn, grupo espacial 225.	35
7	Posiciones atómicas de la fase metálica Ni ₃ Zn, grupo espacial 221.	35
8	Posiciones atómicas de la fase Ni ₃ ZnC, grupo espacial 221.	35
9	Posiciones atómicas de la fase Ni ₃ ZnC ₂ , grupo espacial 221.	36
10	Posiciones atómicas de la fase Ni ₃ ZnC ₄ , grupo espacial 221.	36
11	Posiciones atómicas de la fase Ni ₃ ZnC ₈ , grupo espacial 221.	36
12	Posiciones atómicas de la fase Ni ₃ ZnC ₉ , grupo espacial 221.	37
13	Resumen de propiedades estructurales de todos los compuestos analizados, así como su energía de formación correspondiente.	39

Siglas y Símbolos

APW	Ondas planas aumentadas	LAPW	Ondas planas aumentadas linealmente
bcc	Cubica centrada en el cuerpo	LDA	Aproximación de la densidad local
C	Carbono	LSDA	Aproximación de la densidad local de espín
DFT	Teoría del funcional de la densidad	N	Nitrógeno
e⁻	Electrón	S_α	Esfera de muffin-tin
fcc	Cubica centrada en las caras	TMC	Carburo de metales de transición
FP-LAPW	Ondas planas aumentadas de potencial completo	TMN	Nitruro de metales de transición
hcp	Hexagonal compacta	ρ	Densidad
hex	Hexagonal simple		

Capítulo 1. Introducción y motivación

Los carburos son compuestos que se forman a partir de la interacción de átomos de carbono con átomos de otro elemento bajo ciertas condiciones. En éste tipo de compuestos el carbono suele ser el elemento más electronegativo, sin embargo hay excepciones, por ejemplo el CCl_4 donde el cloro es el elemento más electronegativo. El Carbono puede combinarse con la mayoría de los elementos de la tabla periódica (Kirk-Othmer, 1992) y los carburos resultantes se pueden dividir en salinos, metálicos, tipo diamante(covalentes) y volátiles (figura 1). Dicha clasificación se origina mediante la diferencia de electronegatividad que existe entre los elementos que forman al carburo y su estructura resultante.

	1													13	14	15	16	17	18
1	H_2C_2	2													M_xC_{60} Ti_8C_{12}			H_4C H_3C_3	He
2	Li_2C_2	BeC_2												B_4C	C	$(\text{NC})_2$	OC O_2C	F_4C	Ne
3	NaC_8	Na_2C_2	MgC_2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al_4C_3	SiC	P_2C_6	S_2C	Cl_4C	Ar
4	KC_8	K_2C_2	CaC_2	Sc_2C_3	TiC	VC	Cr_7C_3	Mn_3C	Fe_3C	Co_3C	Ni_3C	Cu_2C_2	ZnC_2	Ga	Ge	As_2C_6	Se_2C	Br_4C	Kr
5	RbC_8	Rb_2C_2	SrC_2	YC_2	ZrC_{15}	NbC	Mo_2C	TcC (?)	RuC (?)	Rh	Pd	Ag_2C_2	CdC_2	In	Sn	Sb	Te_2C	I_4C	Xe
6	CsC_8	Cs_2C_2	BaC_2	LaC_2	Hf_{15}C	TaC	WC	ReC	OsC (?)	Ir	Pt	Au_2C_2	HgC_2	Tl	Pb	Bi	Po (?)	At (?)	Rn
7	Fr (?)	Ra (?)	Ac (?)																

CeC_2	PrC_2	NdC_2	PmC_2	SmC_2	EuC_2	GdC_2	TbC_2	DyC_2	HoC_2	ErC_2	TmC_2	YbC_2	LuC_2
ThC_2	PaC_2	Uc_2	NpC_2	PuC_2	Am (?)	Cm (?)	Bk (?)	Cf (?)	Es (?)	Fm (?)	Md (?)	No (?)	Lr (?)

<input type="checkbox"/>	No forman Carburos	1c	Metal-grafito (Salino)	2a	Carburo metálico Grupo 4-6	3	Carburo Tipo diamante
1a	Carburo Salino	1d	Fulerenos	2b	Carburo metálico Grupo 7-10	4	Carburo Volátil
1b	Acetiluro (Salino)	1e	Carbohedrenos Metálicos	2c	Carburo metálico Grupo 15	(?)	Possible formador de carburo

Figura 1. Tabla periódica que muestra los diversos elementos que pueden formar carburos y su clasificación correspondiente.

Existe un interés tanto científico como tecnológico en el estudio de los carburos metálicos formados con metales de transición (TMC por su sigla en inglés) debido a sus propiedades y aplicaciones, a continuación se describirán de forma más detallada.

1.1. Carburos de metales de transición

L. E. Toth publicó en 1971 las propiedades generales de los carburos y nitruros binarios de metales de transición. En dicho trabajo Toth dio a conocer la similitud de las propiedades entre carburos y nitruros de metales de transición (TMC y TMN respectivamente), como resultado de las semejanzas en la estructura electrónica, electronegatividad y el tamaño de los átomos de carbono y nitrógeno. Sin embargo esto solo aplica para algunos metales de transición que forman carburos y nitruros.

Una de las propiedades más importantes de los TMC y TMN es su alta dureza. Algunos carburos binarios de metales de transición poseen una microdureza que oscila entre 2000 y 3000 Kg/mm² como se muestra en la tabla 1, valores que corresponden entre Al₂O₃ y el diamante (Toth, 1971) conocidos como algunos de los materiales más duros.

Tabla 1. Microdureza y Temperatura de fusión o descomposición de diversos carburos y nitruros de metales de transición.

Compuesto	Microdureza Kg/mm ²	Temp. de fusión o descomposición en °C	Compuesto	Microdureza Kg/mm ²	Temp. de fusión o descomposición en °C
TiC	2900	3067	TiN	2000	2949
ZrC	2600	3420	ZrN	1500	2982
HfC	2700	3928	HfN	1600	3387
VC	2900	2648	VN	1500	2177
NbC	2400	3600	NbN	1400	2204
TaC	2500	3983	TaN	1000	3093
Cr ₃ C ₂	1300	1810	CrN	1100	1500
Mo ₃ C	1500	—	MoN	—	—
WC	2100	2776	WN	—	—

Los TMC y TMN también poseen un elevado punto de fusión. Diversos TMC y TMN se descomponen o se fusionan a temperaturas superiores a los 3000°C (fig. 2) de hecho el TaC posee un p. f. de 3983°C (Toth, 1971) uno de los más elevados para los materiales que se conocen. El carbono incrementa de forma considerable el punto de fusión cuando forma un carburo, comparado con el nitrógeno al momento de formar nitruros.

4	5	6	4	5	6	4	5	6
 Ti 1677	 V 1917	 Cr 1900	 TiC 3067	 VC 2648	 Cr ₃ C ₂ 1810	 TiN 2949	 VN 2177	 Cr ₂ N ~1500
 Zr 1852	 Nb 2487	 Mo 2610	 ZrC 3420	 NbC 3600	 MoC 2600	 ZrN 2982	 NbN 2204	 MoN D
 Hf 2222	 Ta 2997	 W 3380	 HfC 3928	 TaC 3983	 WC 2776	 HfN 3387	 TaN 3093	 WN D
Elementos			Carburos			Nitruros		

Figura 2. Puntos de fusión de carburos y nitruros de metales de transición. El tamaño del círculo es proporcional al punto de fusión. La letra D indica que el punto de fusión o descomposición se da a temperaturas menores de 800°C.

Toth menciona en su trabajo que quizá la propiedad más interesante que presentan los TMC y TMN es su imperfección estructural. La presencia de defectos estructurales en los TMC y TMN, tales como las vacancias o el desorden atómico los aleja de la estequiometría ideal para este tipo de compuestos, sin embargo, la concentración de vacancias, el orden o desorden atómico modifica de forma sustancial las propiedades termodinámicas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, superconductoras, etc. que presentan los TMC y TMN. Por lo que diferentes métodos de obtención producen diferentes tipos de defectos y por ende diferentes propiedades.

1.1.1. Estructura cristalina de los TMC

El átomo de carbono o nitrógeno es más pequeño que el átomo de cualquier elemento de transición. A raíz de esto, los átomos de carbono o nitrógeno ocupan huecos intersticiales (espacios vacantes entre átomos) en la red cristalina del metal de transición con el que estén formando el TMC o TMN correspondiente (fig. 3). Por consecuencia los TMC y TMN también son conocidos como compuestos intersticiales (Oyama, 1996), lo que adicionalmente implica que se alejen de una estequiometría ideal.

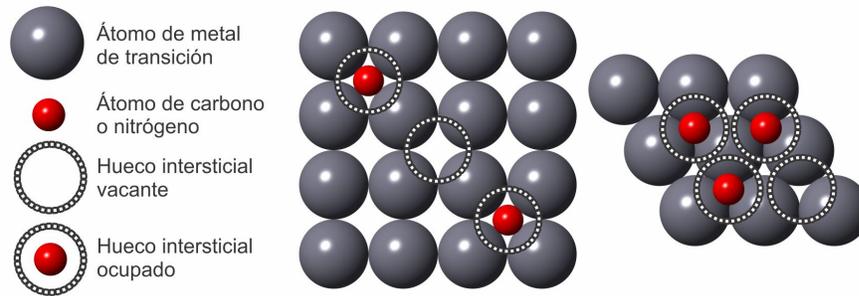


Figura 3. Espacios intersticiales en red cristalina bidimensional.

Una característica importante en los TMC y TMN es la interacción no metal-metal además de la geometría de sus sitios intersticiales, que en éste tipo de compuestos, suele ser prisma trigonal u octaédrica, como se aprecia en la figura 4.

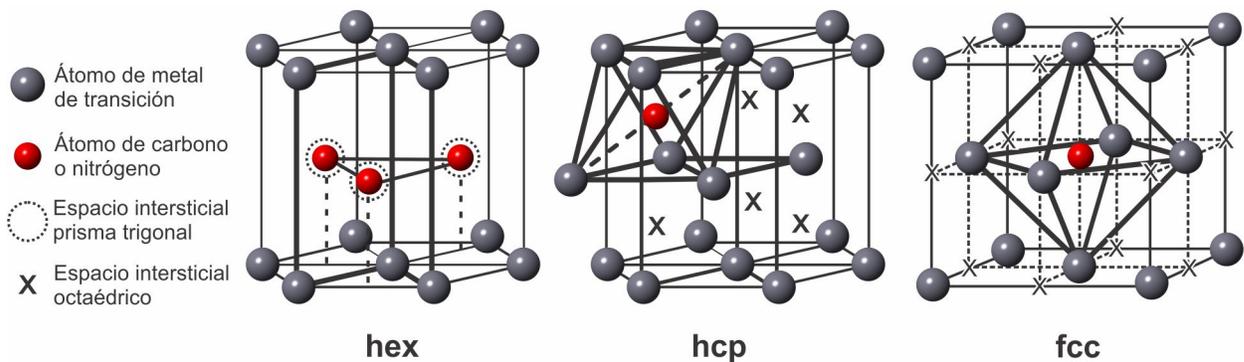


Figura 4. Espacios intersticiales dentro de las celdas hex, hcp y fcc. La región resaltada en cada estructura representa un poliedro de coordinación con geometría correspondiente al espacio intersticial existente.

Dichos sitios son ocupados por el carbono o nitrógeno. Los átomos intersticiales (C o N) junto con los átomos metálicos más próximos (primeros vecinos) en la red cristalina conforman una unidad estructural llamada poliedro de coordinación, la cual puede convenientemente reproducir toda una estructura cristalina. Por lo tanto podemos considerar a una compuesto cristalino como una red cristalina con sitios intersticiales ocupados, o como una estructura cristalina formada principalmente por poliedros de coordinación. Cuando el compuesto cristalino tiene una estructura sencilla, se aplica el modelo intersticial, y cuando el compuesto tiene una estructura compleja se aplica el modelo del poliedro de coordinación, sin embargo, dicho modelo también se utiliza en estructuras sencillas.

El primero en sistematizar la tendencia en el arreglo cristalino de un TMC o TMN fue Hagg en 1931 por medio de la razón de radios $r = r_X/r_{Me}$; donde r_X y r_{Me} son los radios atómicos del no metal y metal respectivamente. Cuando r es menor a 0.59 los TMC y TMN forman estructuras simples del tipo cúbico centrado en las caras (fcc), hexagonal compacta (hcp) o hexagonal simple (hex). Cuando la razón r es mayor de 0.59 la red cristalina se deforma para dar lugar a los átomos no metálicos y para preservar las interacciones metal-metal.

Sin embargo la estructura cristalina de los TMC y TMN es completamente diferente de la estructura cristalina del metal de transición del que proceden. Andrews y Hughes observaron una correlación inusual entre la estructura cristalina del metal de transición y la estructura del TMC o TMN correspondiente.

Tabla 2. Estructura cristalina del metal de transición antes y después de formar el TMC o TMN correspondiente. La letra E representa la existencia de la fase en la estructura designada. – significa que la fase no existe.

Grupo	Elemento	Estructura cristalina		Estructura cúbica para átomos metálicos en TMC y TMN	Estructura hexagonal para átomos metálicos en TMC y TMN
		bcc	hcp		
4	Ti	E	E	E	—
	Zr	E	E	E	—
	Hf	E	E	E	—
5	V	E	—	E	E
	Nb	E	—	E	E
	Ta	E	—	E	E
6	Cr	E	—	E	E
	Mo	E	—	E	E
	W	E	—	E	E

La estructura cristalina del metal cambia al momento de formar un determinado compuesto intersticial. Es decir si el metal tiene una estructura hcp el TMC o TMN resultante no tendrá una estructura hexagonal, si el elemento tiene una estructura fcc el TMC o TMN resultante no tendrá una estructura cúbica, si el metal tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y ningún alótropo de empaquetamiento compacto, el TMC o TMN resultante poseerá la estructura del tipo hexagonal y fcc, como se muestra en la tabla 2.

En una estructura tipo bcc existen dos tipos de sitios intersticiales, el tetraedral (de mayor tamaño) y el octaedral distorsionado (de menor tamaño) (fig. 5). Los átomos intersticiales (carbono o nitrógeno) ocupan preferentemente los sitios octaédricos y como se les dificulta ocupar esa posición en una estructura tipo bcc, la estructura cristalina del metal se modifica para formar una estructura tipo fcc o hcp, donde los sitios intersticiales octaédricos proveen un mayor espacio para los átomos de nitrógeno o carbono.

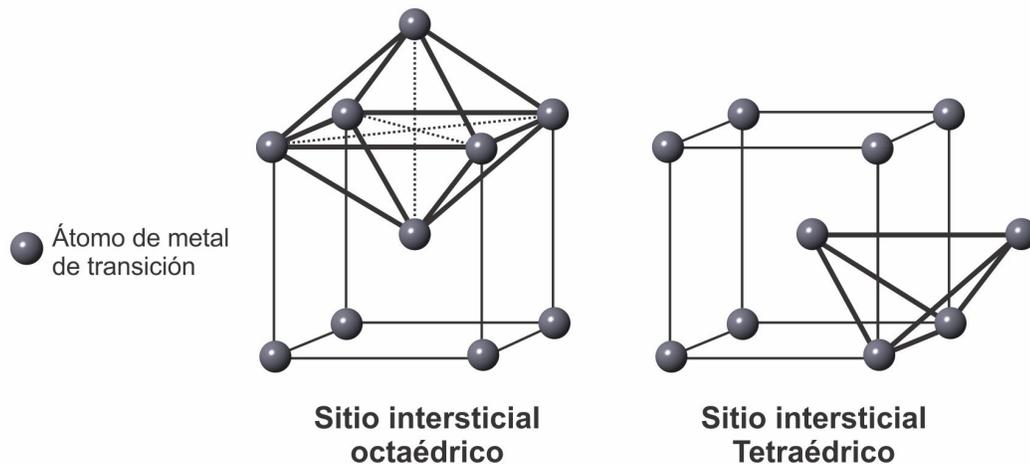


Figura 5. Espacios intersticiales que existen en una celda bcc. Las zonas resaltadas representan los poliedros de coordinación que corresponden a cada sitio intersticial.

Dicho comportamiento puede explicarse cuantitativamente mediante la teoría de Engel-Brewer (Hume-Rothery, 1968) la cual menciona que la estructura de un metal depende de la cantidad de electrones de valencia sp por átomo (e/a). Cuando $e/a=1-1.5$ se forma la fase bcc, cuando $e/a= 1.7-2.1$ se gesta la fase hcp y cuando $e/a= 2.5-3$ se genera la fase fcc. En el caso de los TMC y TMN existe una hibridación de orbitales sp del no metal con los orbitales spd del metal de transición, dando como resultado el incremento de la densidad electrónica sp en el compuesto, lo que genera el cambio de fase entre $bcc \rightarrow hex \rightarrow fcc$.

El cambio de fase en un compuesto cristalino implica un cambio en su estequiometría. Los metales de transición de los grupos 3 al 6 forman TMC y TMN binarios de estructura sencilla donde prevalece la estequiometría MX y M_2X ($X= C$ o N), en grupos posteriores la estructura se hace más compleja y la estequiometría cambia a M_3X y M_4X (fig. 6).

El incremento de la relación M/X con forme se avanza hacia la derecha en la tabla periódica genera una disminución de la afinidad carbono-metal y nitrógeno-metal, dicho fenómeno se ve reflejado en el decremento de la estabilidad de los TMC y TMN.

Una consecuencia de la disminución de la afinidad entre el C o N y el metal es la dificultad para poder formar estructuras cristalinas. A medida que se va recorriendo a la derecha en la tabla periódica, los radios atómicos de los elementos van disminuyendo, lo que provoca que cada vez haya menos espacio para los átomos intersticiales (C o N) en la red cristalina que a su vez tiende a mantener un empaquetamiento compacto o muy próximo a él. De ésta manera es como se originan las estructuras complejas, por ejemplo, Mn_8C_3 es triclínico y Mn_4C es tetragonal, mientras que Mn_3C , Fe_3C , y Co_3C son ortorrómbicos (Kirk-Othmer, 1992), dicha tendencia se puede apreciar en la figura 6.

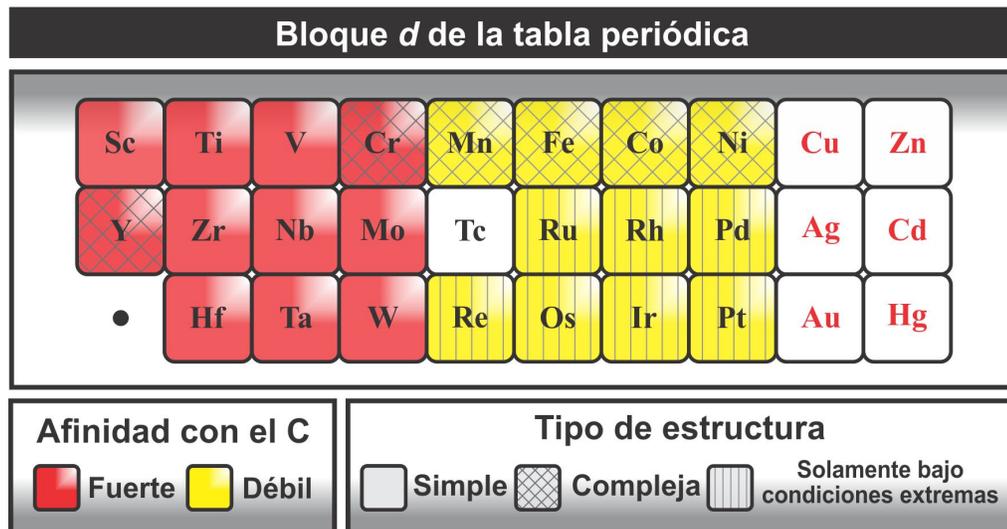


Figura 6. Afinidad de los metales de transición con el carbono y el tipo de estructura que adoptan al formar un TMC. Los elementos que no forman carburos aparecen con fondo blanco.

Continuando con el recorrido de la tabla periódica, en la figura 6 observamos que las familias del cobre y zinc están clasificadas como no formadores de carburos, sin embargo, en la figura 1 dichos elementos si aparecen formando compuestos con el C. Ésto se debe a que los compuestos no se encuentran en fase cristalina. Tales compuestos se consideran como acetiluros metaestables, los cuales provienen de una reacción en solución acuosa que contiene amonio (NH_3), acetileno (C_2H_2) y las sales de donde provienen

los metales correspondientes (Kirk-Othmer, 1992). Por ello es dudoso si se puede considerar al acetiluro como un compuesto donde solo existe la interacción entre el metal y el carbono, y por consecuencia ser descrito como carburo, ya que el acetiluro se encuentra en solución y existe la interacción química con otras especies.

Respecto a los elementos Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt en la figura 1 se consideran como elementos que no forman compuestos con el carbono o nitrógeno, mientras que en la figura 5 si lo hacen, solo que se requieren condiciones extremas para que puedan formar los TMC o TMN correspondientes. La explicación es que anteriormente se creía que los elementos Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt eran inertes al estar en contacto con carbono o nitrógeno y que la obtención de TMC y TMN era imposible (Toth, 1971) (Oyama, 1996) (Kirk-Othmer, 1992), sin embargo estudios más recientes tanto teóricos como experimentales indican que es posible obtener dichos compuestos aunque bajo condiciones extremas de presión y temperatura (Gregoryanz et al., 2004) (Young et al., 2006) (Bannikov et al., 2010) además de ser capaces de formar carburos ternarios (Suetin et al., 2010).

Para TMC o TMN con más de un elemento de transición o con otro elemento, tanto su estructura como la estequiometría correspondiente se vuelve más compleja. Se conoce un gran número de estructuras cristalinas de carburos ternarios de metales de transición, tal es el caso de la estructura tipo perovskita a la cual corresponden los compuestos Ti_3AlC y Ni_3MgC . Otra fase conocida de carburos ternarios de metales de transición es la tipo MAX cuya composición es del tipo $M_{n+1}AC_n$ ($n = 1, 2, 3$) donde M es un elemento de transición "inicial" y A típicamente es un elemento de los grupos 13 o 14. Otro ejemplo son los κ -carburos (por ejemplo $W_9Co_3C_4$) y los η -carburos cuya fórmula general es M_3Me_3C o Me_4M_2C donde M y Me es un elemento de transición inicial y final respectivamente (Jansson and Lewin, 2013).

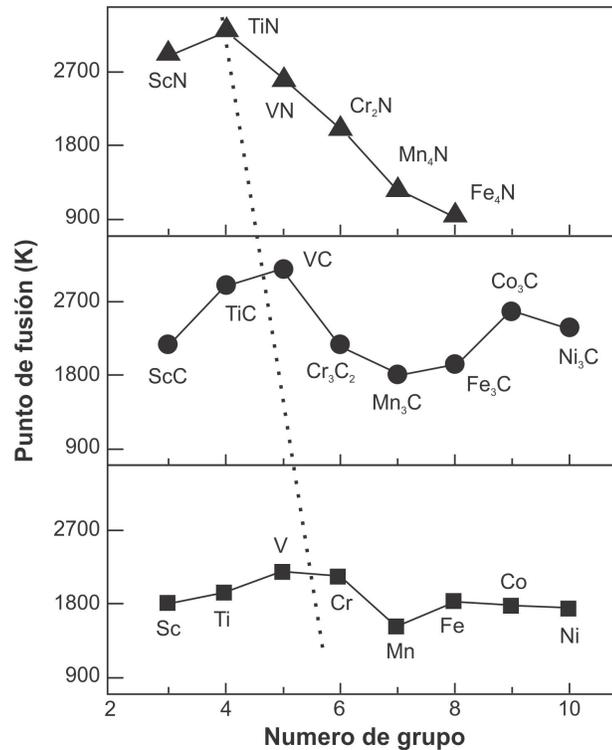


Figura 7. Punto de fusión de elementos y compuestos (Oyama, 1996).

Otra consecuencia del decremento de la estabilidad en los TMC y TMN se puede apreciar en el decaimiento de los puntos de fusión de dichos compuestos, ya que ésta propiedad es una medida de su fuerza de cohesión (Oyama, 1996). Tal como se puede apreciar en la figura 7, el punto de fusión máximo para los metales se encuentra en el grupo 5, mientras que para los TMC y TMN se encuentran en el grupo 5 y 4 respectivamente. Los puntos de fusión máximos en los metales se relacionan con el llenado de las porciones de enlace y anti enlace en las bandas metálicas de los elementos en cuestión (Oyama, 1996). En el caso de los TMC y TMN nuevamente se relaciona con el número de electrones de valencia en el carbono y nitrógeno, éste da indicios de un mayor grado de llenado de bandas en los TMC y TMN (Oyama, 1996).

1.1.2. Enlaces presentes en los TMC

Un factor importante en los enlaces presentes en los TMC es la afinidad entre el carbono y el metal de transición. Se conoce que la fuerza de enlace entre el metal y el carbono depende del número de electrones *d* del metal (Jansson and Lewin, 2013). De

forma típica los primeros elementos de transición como el Ti, Zr y V forman enlaces fuertes con el carbono, lo que resulta en una alta dureza (Lowther, 2005), mientras que los elementos finales del bloque *d* como Fe, Cu y Ni forman enlaces más débiles (ver fig. 8).

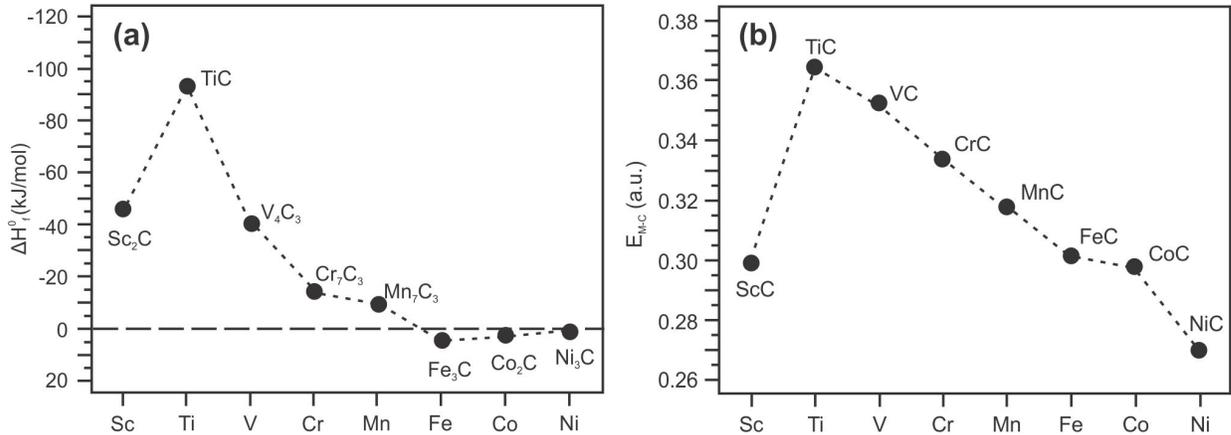


Figura 8. Información esperimental y teórica de la estabilidad de los TMC 3d. (a) Entalpía de formación experimental de ciertos TMC (Meschel and O.J. Kleppa, 1997). (b) Cálculos de la variación de la energía de enlace entre el metal y carbono de los elementos de la serie 3d en la estructura NaCl (Zhang et al., 2002).

Las ideas acerca de la naturaleza de los enlaces presentes en los TMC ha variado a lo largo del tiempo. Los primeros modelos consideraban que los enlaces se originaban a partir de la resonancia entre diferentes estructuras canónicas. La dureza y fragilidad de los TMC fue atribuida a la existencia de enlaces covalentes en los TMC, y la conductividad eléctrica se le atribuyó a sus estructuras resonantes. Otro punto de vista basado en la alta electronegatividad del carbono comparada con la de los metales de transición, considera que los átomos de los elementos que forman al TMC se mantienen unidos mediante enlaces iónicos. Lo que explica la naturaleza refractaria y la estructura tipo NaCl de varios TMC, pero no explica la inestabilidad para carburos más allá del grupo 6. Dicha inestabilidad se explica mediante los modelos de estructura de bandas, que sugieren que en los TMC formados por metales de transición posteriores al grupo 6, provocan el llenado gradual de la porción de antienlace de las bandas de los orbitales *d* (fig. 9), dicho comportamiento es coherente con la donación de electrones del carbono al metal.

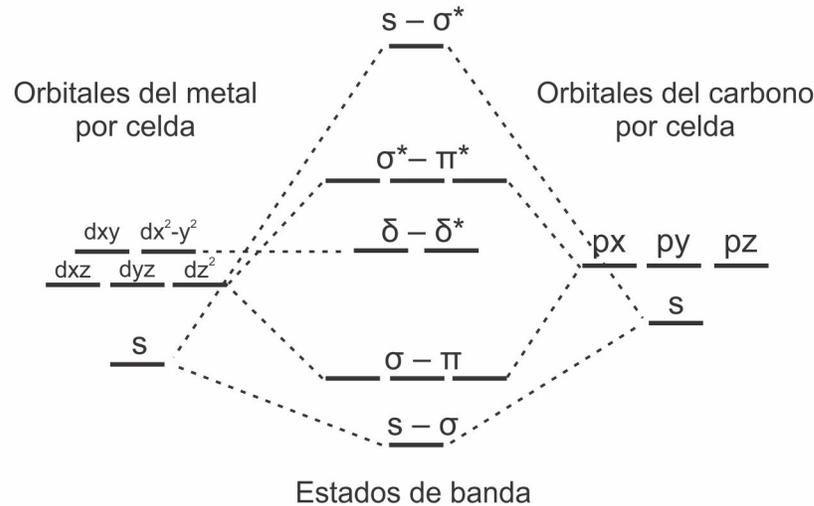


Figura 9. Diagrama que muestra la interacción entre C y un metal de transición. Los orbitales que se muestran son respecto a un plano arbitrario. Los orbitales *d* forman dos grupos, uno de ellos es capaz de combinarse con los orbitales *p* del carbono para formar enlaces a través de un plano arbitrario mientras que los orbitales *d* restantes pueden formar solamente enlaces débiles del tipo δ a través de los planos (Oyama, 1996).

La dirección de la transferencia de electrones (e^-) ha sido controversial desde el punto de vista experimental y teórico. Los modelos *rigid-band* y *tight-binding* sugieren que la transferencia de e^- es del carbono al metal. Dicha transferencia es apoyada por el comportamiento químico conocido de los TMC y las similitudes en la forma de las bandas de valencia. Sin embargo el método de ondas planas aumentadas (APW) y cálculos relacionados sugieren que la donación de e^- es en el sentido del metal al carbono, y esto se confirma experimentalmente vía *X-ray photoelectron spectroscopy*. Las dificultades en la dirección de la transferencia de e^- se pueden resolver por la consideración del estrechamiento de las bandas *d* en los modelos teóricos. A medida que se van formando los TMC con elementos posteriores al grupo 6, resulta una mayor ocupación de bandas *d*, lo cual se deduce químicamente por la inestabilidad al formar los carburos con los elementos correspondientes (fig. 8) y de forma simultánea físicamente se puede notar la transferencia de electrones del metal al no metal vía *X-ray photoelectron spectroscopy*.

1.1.3. Propiedades y aplicaciones de los TMC

La estructura cristalina de un TMC y los defectos contenidos en ella, así como la naturaleza de los enlaces presentes en el TMC, determinan el tipo de propiedades que posee dicho compuesto y por ende sus aplicaciones. L. E. Toth mediante su trabajo publica-

do en 1971 dio a conocer las propiedades generales de los TMC, los cuales son duros pero frágiles, poseen un punto de fusión muy elevado, presentan buena conductividad térmica y eléctrica, además de ser resistentes al desgaste. Tal es el caso del ZrC y HfC que debido a sus propiedades son utilizados en aplicaciones de ultra alta temperatura, por ejemplo en herramientas de corte, disipadores termofotovoltaicos e incluso se emplean en reactores nucleares (Sacks et al., 2004). También el ZrN junto con el TiC han sido objeto de estudio como materiales biocompatibles para ser utilizados en implantes (Cotrut et al., 2007). Mientras que el Ni_3MgC es material superconductor (He et al., 2001).

Otra propiedad interesante que presentan algunos TMC es la actividad catalítica. Levy y Boudart reportaron por primera vez la actividad catalítica del WC la cual se asemeja a la que presentan los catalizadores hechos a partir de metales nobles, como por ejemplo el platino (Levy and Boudart, 1973), desde ese año se han reportado diversos trabajos donde se reporta actividad catalítica de los TMC tales como Ni_3ZnC (Tang et al., 2010), Mo_2C (Rebrov et al., 2007) y WC aplicado en celdas de combustible (Ham and Lee, 2009).

1.2. Carburo de níquel-zinc (Ni_3ZnC)

El Ni_3ZnC es un carburo ternario de metales de transición, con una estructura cristalina tipo antiperovskita (fig. 10) fue sintetizado por primera vez en 1959 por Stadelmaier. En dicho trabajo se reporta la composición química del Ni_3ZnC y se indica que no es un material ferromagnético (Stadelmaier and Huetter, 1959), en años posteriores el interés por dicho compuesto se rezagó. Sin embargo la fase metálica Ni–Zn se siguió estudiando (Anantatmula and Masson, 1974) (Miranda et al., 1996) (Chang et al., 2009) (Che et al., 2009) (Hammami et al., 2009) (Hegde et al., 2010) (Xiong et al., 2011), sobre todo por sus aplicaciones como recubrimiento para disminuir la corrosión. Además el Ni/Zn se utiliza en baterías como recubrimiento de electrodos (Chang and Lim, 1997).

El interés por el estudio del Ni_3ZnC surgió en el 2004, al evaluar los efectos en la superconductividad del Ni_3MgC que se producían al momento de sustituir totalmente los átomos de Mg por átomos de Zn en su estructura. En el año 2001 se reportó el

Ni_3MgC como material superconductor (He et al., 2001) lo que produjo un nuevo interés por los carburos de metales de transición. En dicho trabajo se concluyó que la cantidad de C presente en el compuesto es fundamental para la presencia de la propiedad superconductor. Durante el experimento se varió la cantidad de carbono Ni_3MgC_x (donde $x = 1.5, 1.25, 1.1, 1.0$ y 0.9). Se determinó que la cantidad de C que favorece la superconductividad es $x = 1$, mientras que la superconductividad desaparece de forma abrupta cuando x toma los valores entre 0.96 y 0.9 . La razón aún es desconocida (He et al., 2001).

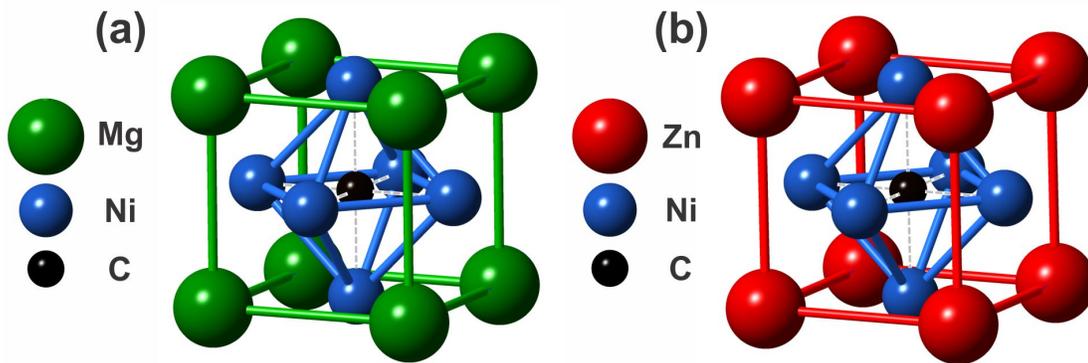


Figura 10. Celdas de los compuestos Ni_3MgC y Ni_3ZnC . (a) celda unitaria del Ni_3MgC (b) celda unitaria del Ni_3ZnC

Para tratar de explicar la propiedad superconductor del Ni_3MgC se realizaron trabajos tanto experimentales como teóricos, principalmente variando la composición del Ni_3MgC para ver que efecto producían tales modificaciones. Uno de los primeros intentos fue sustituir parcialmente los átomos de Ni por átomos de Co o Cu, sin embargo se observó que tales sustituciones disminuyen o hacen que desaparezca la temperatura crítica (T_c), la cual está relacionada directamente con la superconductividad, por tal motivo se dedujo que el Ni juega un papel importante en la propiedad superconductor del Ni_3MgC , en especial sus orbitales $3d_{xy}$ y $3d_{yz}$ (Rosner et al., 2002). Mientras tanto en otros trabajos se sustituyeron los átomos de Mg por átomos de Ga, Al o Mn (Sieberer et al., 2007) (Medkour et al., 2012). Por otra parte, también se trató de explicar el origen de la superconductividad del Ni_3MgC modificando la longitud de enlace entre C y Ni mediante presión química (Uehara et al., 2006) o dopando el Ni_3MgC con Zn, dando la fórmula del compuesto $\text{Ni}_3\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{C}_y$ (Uehara et al., 2007). Sin embargo el tema del origen de la superconductividad en Ni_3MgC aún está abierto a discusión.

En el 2004 se sintetizó el Ni_3ZnC (Park et al., 2004) bajo condiciones diferentes a las originales (Stadelmaier and Huetter, 1959) para evaluar el efecto que sufría la superconductividad del Ni_3MgC al sustituir por completo los átomos de Mg por átomos de Zn en su estructura. Dado que Ni_3MgC y Ni_3ZnC poseen la misma estructura (Fig. 10) e incluso Mg y Zn tienen la misma carga (2+) se esperaría que el Ni_3ZnC también fuera superconductor, sin embargo, el Ni_3ZnC no mostró dicho comportamiento (Park et al., 2004).

Para tratar de explicar la ausencia de superconductividad en el Ni_3ZnC Johannes y Pickett realizaron un trabajo teórico, en el cual aluden a cambios isoestructurales presentes en Ni_3MgC . Cuando la cantidad de carbono en Ni_3MgC_x es $x < 1$ existen cambios isoestructurales que lo llevan a una fase α de menor volumen, la cual no presenta superconductividad. Como datos iniciales en los cálculos teóricos realizados por Johannes y Pickett tomaron los parámetros de red experimentales de Ni_3MgC ($a = 3.81 \text{ \AA}$) (He et al., 2001) y Ni_3ZnC ($a = 3.66 \text{ \AA}$) (Park et al., 2004). Los resultados obtenidos por Johannes y Pickett mostraron una gran discrepancia entre el parámetro de red experimental ($a = 3.66 \text{ \AA}$) y teórico ($a = 3.74 \text{ \AA}$) del compuesto Ni_3ZnC . Tal diferencia se la atribuyen a la deficiencia de C en la estructura cristalina, y haciendo una analogía con los cambios isoestructurales que sufre el Ni_3MgC se podría conferir la presencia de una fase α en el Ni_3ZnC , lo que podría explicar un menor volumen y la ausencia de la propiedad superconductora en dicho compuesto (Johannes and Pickett, 2004).

Como se ha mencionado previamente el Ni_3ZnC no presenta superconductividad, sin embargo su nitruro correspondiente Ni_3ZnN si lo hace. Existen trabajos experimentales y teóricos que respaldan la propiedad superconductora del Ni_3ZnN (fig. 11), el cual puede considerarse como Ni_3ZnC dopado con un electrón (Shein et al., 2010). El parámetro de red experimental del Ni_3ZnN $a=3.756 \text{ \AA}$ (Uehara et al., 2009) corresponde con el parámetro de red teórico del Ni_3ZnC $a=3.74 \text{ \AA}$ (Johannes and Pickett, 2004) considerando que el radio covalente entre el C y N son aproximadamente iguales. La comparación entre los parámetros de red experimentales del Ni_3ZnC (3.66 \AA) y Ni_3ZnN (3.756 \AA) con el

parámetro de red teórico del Ni_3ZnC (3.74 Å), sugiere que existe una deficiencia de C en el Ni_3ZnC , lo que origina un parámetro de red menor al esperado, tal como lo mencionó Johannes y Pickett.

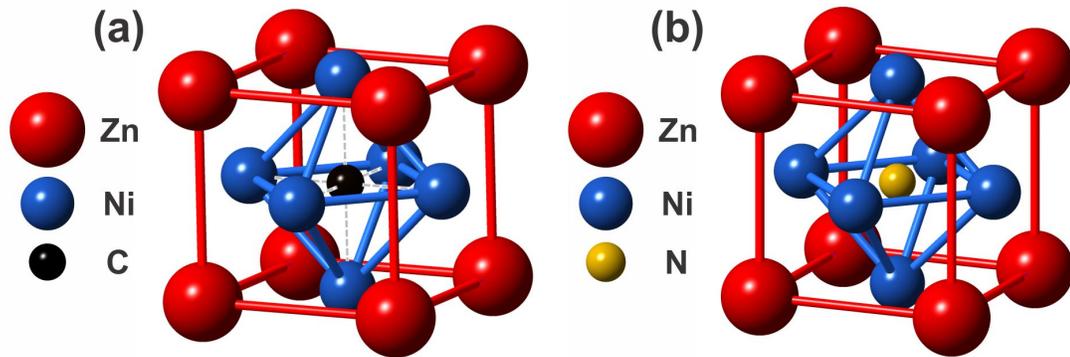


Figura 11. Celdas de los compuestos Ni_3ZnC y Ni_3ZnN . (a) celda unitaria del Ni_3ZnC (b) celda unitaria del Ni_3ZnN

El Ni_3ZnN también resultó ser un material interesante debido a que es el primer TMN con estructura antiperovskita que presenta superconductividad (Uehara et al., 2009). La discrepancia entre Ni_3ZnN y Ni_3ZnC respecto a la superconductividad originó la comparación entre ellos desde el punto de vista teórico (Okoye, 2010). Además las propiedades del Ni_3ZnN motivaron la investigación de TMN análogos (Uehara et al., 2010).

Resumiendo, las líneas de investigación del Ni_3ZnC se orientaron en un principio para determinar el origen de la superconductividad del Ni_3MgC , poco después se trató de explicar la ausencia de superconductividad en el Ni_3ZnC , ya que todo parecía indicar que debería presentar esa misma propiedad al igual que el Ni_3MgC . Por otra parte, el Ni_3ZnC también ha sido aplicado y estudiado en áreas diferentes, tales como electroquímica (Tang et al., 2010) y catálisis (Flores, 2010) además de ser utilizado en la soldadura por inducción (Zhang et al., 2008). En el trabajo realizado por Flores Sánchez (2010) se propuso un nuevo método para sintetizar el Ni_3ZnC además de aplicar el TMC como catalizador en la reducción de NO con CO y propeno. En éste trabajo se analizará el Ni_3ZnC mediante cálculos de primeros principios para determinar qué propiedad influye en la actividad catalítica del Ni_3ZnC , además de investigar si existe una fase estructural más estable comparada con la que se ha reportado previamente (Park et al., 2004).

1.3. Hipótesis

Se establecerá la fase más estable del carburo de níquel–zinc mediante cálculos *ab initio*, así como sus propiedades electrónicas y su relación con sus propiedades catalíticas mostradas.

1.4. Objetivo general

Se modificará teóricamente la composición química y la estructura del carburo de níquel–zinc (Ni_3ZnC) y mediante la comparación de los modelos obtenidos se determinará si existe una estructura más estable, así como su composición química óptima, además se buscará la relación entre las propiedades catalíticas mostradas por el carburo de níquel–zinc (Ni_3ZnC) y sus propiedades electrónicas.

1.5. Objetivos específicos

- Determinar la fase más estable del carburo de níquel–zinc mediante la comparación de los modelos teóricos analizados.
- Optimizar la geometría de la fase más estable del carburo de níquel–zinc mediante la optimización del parámetro de red de la celda correspondiente.
- Calcular la estructura de bandas de la fase más estable del carburo de níquel–zinc.
- Calcular la densidad de estados de la fase más estable del carburo de níquel–zinc.
- Buscar la relación entre las propiedades electrónicas del carburo de níquel–zinc (Ni_3ZnC) y su propiedad catalítica mediante la comparación de las propiedades electrónicas de otros catalizadores.

Capítulo 2. Método

En la física del estado sólido es de suma importancia el poder entender y predecir características de un sistema de muchas partículas que se puedan medir en un laboratorio, tales como el ancho de la banda prohibida, parámetros de red, constantes elásticas, espectros de rayos X, etc. Sin embargo, para poder analizar dichas propiedades en un sistema de muchas partículas se requiere emplear las leyes de la mecánica cuántica, lo que conlleva un problema, ya que se requiere la solución de una ecuación diferencial de $3N$ variables espaciales (ecuación de Schrödinger) donde N es el número de partículas del sistema. Para un sólido cristalino N es del orden de 10^{23} . Debido a la magnitud en la cantidad de partículas que pueden estar presentes en un sistema, es notorio que el problema no se puede resolver sin llevar a cabo aproximaciones.

El punto de partida de toda la descripción cuántica de un sistema cualquiera está en la solución de la ecuación de Schrödinger, cuya expresión en su forma independiente del tiempo es:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Donde E es el término corresponde a la energía del sistema, y Ψ es la función de onda del sistema. El término H corresponde a un operador diferencial, específicamente, conocido como operador hamiltoniano. Teóricamente, en la solución Ψ de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se encuentra contenida toda la información acerca del sistema, en nuestro caso, un sólido cristalino (Payne et al., 1992). Sin embargo el reto está en resolver dicha ecuación.

Para un sistema arbitrario constituido por N núcleos y n electrones su descripción completa no relativista esta dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2)$$

Donde:

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^N \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hat{\nabla}_A^2}{M_A} \quad (3)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{P}_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_i^2 \quad (4)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{ee} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{NN} = - \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

Donde \hat{T}_N es el operador de la energía cinética de los núcleos. \hat{T}_e es el operador de la energía cinética de los electrones. \hat{V}_{Ne} , \hat{V}_{ee} y \hat{V}_{NN} son los operadores de energía potencial de atracción núcleo-electrón, repulsión electrón-electrón y repulsión núcleo-núcleo respectivamente. \hat{P}_A y \hat{P}_i son los operadores diferenciales del momento de los núcleos y de electrones respectivamente. Z_A es la carga nuclear del núcleo A . R_{iA} es la distancia entre el electrón i y el núcleo A . R_{AB} es la distancia entre el núcleo A y el núcleo B . Mientras que r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j .

Con el fin de simplificar la ecuación (2), se realiza una primera aproximación que consiste en asumir que la ecuación de Schrödinger puede ser separada de forma paramétrica en una parte electrónica y otra nuclear. Dicha simplificación es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual analiza el movimiento relativo entre el núcleo y los electrones. Dado que el núcleo es cientos de veces más pesado que un electrón y por lo tanto más lento, se puede asumir que el núcleo se encuentra fijo en cierta posición dentro del cristal; esto hace que la densidad electrónica dependa de la posición del núcleo y

no de su velocidad. Se tiene ahora un conjunto de electrones moviéndose dentro de un potencial externo generado por los núcleos atómicos y con ello la energía cinética de los núcleos y sus interacciones son consistentes. Sin embargo, aunque se aplique la simplificación mencionada anteriormente a la ecuación de Schrödinger, solo se puede resolver de forma exacta para sistemas monoeléctricos.

La solución exacta para sistemas multielectricos está asociada al término de las repulsiones dadas entre los electrones. Si realmente el término de repulsión electrónica pudiera subdividirse en términos de sus componentes monoeléctricos, la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema de $2n$ electrones estaría dada por una serie de ecuaciones, las cuales corresponderían una para cada electrón. Sin embargo resulta imposible dividir el término de interacción electrón-electrón, porque acopla todas las coordenadas electrónicas.

2.1. Descripción del método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

El Hamiltoniano (ec. 1) depende solamente de las posiciones atómicas, del número atómico del núcleo y del número total de electrones (Cramer, 2004). La dependencia del número de electrones que requiere el Hamiltoniano, sugiere el uso de la densidad electrónica ρ como una magnitud para ser considerada como referencia, ya que integra sobre todo el espacio y da como resultado el número total de electrones.

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

Además, como los núcleos son cargas puntuales efectivas, resulta obvio que en su posición corresponderá un máximo en la densidad electrónica. El último punto que requiere el Hamiltoniano para ser definido de forma clara es: el número atómico. Tal información también puede obtenerse a partir de la densidad. Puesto que para cada núcleo A , ubicado en un máximo en la densidad electrónica r_A se tiene que:

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(\mathbf{r}_A)}{r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(\mathbf{r}_A) \quad (9)$$

Donde Z es el número atómico de A , r_A es la distancia radial desde A y $\bar{\rho}$ es la densidad esférica promedio.

Los argumentos que se mencionaron previamente no proveen formalismos simples para encontrar la energía del sistema. Solo indican que dada una densidad conocida, uno puede formar un operador Hamiltoniano, resolver la ecuación de Schrödinger y determinar las funciones de onda, así como los valores propios de energía. No obstante dichos argumentos sugieren que se pueden llevar a cabo algunas simplificaciones.

2.1.1. Primeras Aproximaciones

La energía de un sistema se puede separar en sus componentes potencial y cinética. Si se está analizando la energía de una molécula usando solo la densidad electrónica como una variable, la mejor aproximación es considerar el sistema desde un punto de vista clásico, en cuyo caso los componentes de la energía potencial se determinan directamente. La atracción entre el núcleo y la densidad electrónica se determina mediante:

$$V_{en}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_k^{nucleo} \int \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

Y la repulsión entre electrones de una distribución clásica de cargas es:

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (11)$$

Donde \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 son variables de integración obvias que integran en todo el espacio.

La energía cinética de una distribución de carga continua es menos obvia. Para continuar se debe definir la sustancia ficticia "jellium". Jellium es un sistema formado por un número infinito de electrones moviéndose en un volumen infinito, cuyo espacio se caracteriza por poseer una carga positiva distribuida de manera uniforme. Dicha distribución electrónica también se conoce como un gas uniforme de electrones, que tiene una den-

sidad constante diferente de cero. Thomas y Fermi en 1927 usaron mecánica estadística de fermiones para obtener la energía cinética del gas uniforme de electrones.

$$T_{gve}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Notese que los términos T y V definidos en las ecuaciones (9)–(11) son funciones de la densidad, mientras que la densidad por sí misma es una función de coordenadas espaciales en tres dimensiones. Una función cuyo argumento es también una función, se denomina “funcional” de tal manera que los términos T y V son “funcionales de la densidad”. Las ecuaciones de Thomas–Fermi junto con un principio variacional asumido, representaron el primer intento de definir la teoría del funcional de la densidad (DFT). Sin embargo aunque estas ecuaciones son de interés histórico, las suposiciones subyacentes a las ecuaciones de Thomas–Fermi son inexactas como para ser utilizadas. Por decir, la ecuación (11) no se puede utilizar para calcular las repulsiones interelectrónicas, debido a que no considera los efectos asociados con la correlación e intercambio.

En años posteriores, personalidades como Slater, Bloch y Dirac partieron del modelo propuesto por Thomas–Fermi y aportaron nuevas ideas para mejorarlo (Cramer, 2004). La más relevante fue el agregar la energía de correlación-intercambio que cambia del enfoque clásico propuesto originalmente, por un enfoque cuántico. El modelo final adoptó el nombre de Thomas–Fermi–Dirac. No obstante, dicho modelo sigue siendo inexacto como para usarlo.

2.1.2. Establecimiento de la Teoría del Funcional de la Densidad

Los trabajos que se mencionaron previamente fueron comparados respecto a su simplicidad con las aproximaciones basadas en las funciones de onda (aproximaciones de orbitales moleculares). Como resultado los primeros modelos de DFT fueron utilizados ampliamente en la comunidad de la física de estado sólido, donde el enorme tamaño de los sistemas requerían imitar las propiedades de un sólido con el mayor grado de simplicidad posible. La teoría del funcional de la densidad quedó establecida oficialmente con el trabajo realizado por Hohenberg y Kohn (1964) que mediante dos teoremas estable-

cieron la DFT como una legítima metodología cuántica, la cuál es aprovechada tanto en el mundo de la Física como en el de la Química (Cramer, 2004).

El primer teorema menciona que para un estado fundamental existe una relación directa entre la densidad electrónica y el potencial nuclear $v(\mathbf{r})$ mediante una constante aditiva. Por lo tanto el potencial es un funcional de la densidad electrónica.

En particular Hohenberg y Kohn demostraron que como el potencial determina al Hamiltoniano y por consecuencia a la energía, la densidad electrónica determina la energía. De tal forma que podemos escribir

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (13)$$

Donde $F[\rho]$ es un funcional universal que incluye la energía cinética $T[\rho]$ y la energía de interacción electrónica, $E_H[\rho]$, $E_{xc}[\rho]$ corresponden a el funcional la repulsión coulombiana entre e^- y el funcional de correlación e intercambio respectivamente

$$F[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (14)$$

El funcional $F[\rho]$ también puede ser definido como el valor esperado

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi | \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \quad (15)$$

$F[\rho]$ es un funcional de la densidad debido a que la función de onda *per se* es un funcional de la densidad. Además como la ec. (15) no depende de $v(\mathbf{r})$, el funcional $F[\rho]$ es válido para cualquier potencial y número de partículas.

El segundo teorema Hohenberg y Kohn demuestran que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es muy compleja de manipular, pues para N partículas depende de N variables, mientras que ρ es más fácil de manejar, debido a que depende únicamente de 3 variables espaciales, independientemente del número de partículas. El problema es que no se conoce la forma exacta del funcional de la densidad (ec. 15).

2.1.3. Metodología de campo autoconsistente propuesto por Kohn–Sham

Como se mencionó previamente, la densidad electrónica determina el potencial nuclear (potencial externo), el cual determina el Hamiltoniano, que a su vez determina la función de onda. Y una vez obtenido el Hamiltoniano y la función de onda se puede calcular la energía del sistema. Sin embargo si uno intenta seguir la secuencia de pasos mencionada previamente para calcular la energía del sistema, no se llega a simplificar el procedimiento de ninguna forma, debido a que el paso final para calcular la energía sigue siendo resolver la ecuación de Schrödinger, lo que resulta sumamente difícil e incluso imposible en algunos casos.

La dificultad para resolver la ecuación de Schrödinger proviene del término de interacción electrón–electrón que está incluido en el Hamiltoniano. Kohn y Sham en 1965 se percataron que el procedimiento sería mucho más sencillo si sólo el operador Hamiltoniano fuera para un sistema de electrones no interactuantes (Kohn and Sham, 1965).

El ingenio de Kohn y Sham se vio reflejado al considerar como punto de partida un sistema ficticio de electrones no interactuantes, cuya densidad electrónica al estar en estado basal, corresponde con la densidad electrónica de un sistema real donde los electrones sí interactúan. Para un sistema de electrones no interactuantes en un potencial externo, el funcional de su energía total puede expresarse como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (16)$$

donde $T_s[\rho]$ es el funcional universal de la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes. cuya densidad es ρ .

En el caso de un sistema con electrones interactuantes el funcional $F[\rho]$ se escribe:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (17)$$

Donde aparece el termino $T_s[\rho]$ que corresponde con la definición de la ec. (16). De tal forma que el funcional de energía de un sistema de electrones interactuantes se escribe:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{\text{correcciones}} + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

La ecuación anterior concuerda con la ec. (16), lo que implica que comparten la misma densidad tanto el sistema de electrones interactuantes como no interactuantes. Sin embargo se agregan dos términos en la ecuación que se encargan de corregir la energía de interacción clásica entre electrones, así como la diferencia de energía cinética entre el sistema de electrones no interactuantes y el sistema de electrones interactuantes.

Las aportaciones hechas por Kohn–Sham permiten el cálculo de la mayor parte de la energía cinética $T_s[\rho]$ y de los tres términos que consta el funcional universal $F[\rho]$ (ec. 17) solo resta describir el termino que corresponde a la correlación-intercambio $E_{xc}[\rho]$.

2.2. Funcional de correlación e intercambio

Como se mencionó previamente E_{xc} no solo se relaciona con la diferencia entre la repulsión mecano cuántica y mecano clásica que existe entre electrones, sino también incluye la diferencia en energía cinética presente entre el sistema ficticio no interactuante y el sistema real (Cramer, 2004).

La dependencia de E_{xc} con la densidad electrónica puede representarse mediante

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (19)$$

En la ecuación anterior se involucran dos tipos diferentes de densidades. El primer tipo involucra la densidad electrónica, que se relaciona con la densidad de electrones por por unidad de volumen, mientras que el segundo tipo hace referencia a la densidad de energía, que es la energía relacionada por densidad de partículas.

El funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$ también se puede representar mediante la suma de los términos independientes de la correlación y el intercambio:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (20)$$

Uno de los aportes más importantes del formalismo de Kohn–Sham fue expresar la energía de correlación e intercambio como un funcional de la densidad $E_{xc}[\rho]$, sin embargo, aunque su planteamiento es exacto, el funcional de correlación e intercambio que propone Kohn–Sham puede ser muy complejo, y como consecuencia se requieren aproximaciones para poder calcularlo.

2.2.1. Aproximación de la densidad local (LDA) y aproximación de la densidad local de spin (LSDA)

Kohn y Sham indicaron que los sólidos se pueden considerar como cercanos al límite del gas electrónico homogéneo (Kohn and Sham, 1965). En tales condiciones la aproximación de la densidad local (LDA) supone que en cada punto del sistema la energía de correlación e intercambio depende solo de la densidad presente en el punto de interés. Por otra parte, hasta el momento se ha ignorado el tema del espín. El espín se puede tratar mediante la DFT con cierta facilidad. Para llevar a cabo los cálculos se requieren únicamente los funcionales individuales de las densidades de espín α y β . Estas densidades se expresan de forma típica en términos de la polarización de espín ζ , la cual se muestra a continuación:

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (21)$$

La densidad de espín α es simplemente la mitad del producto de ρ total y $(\zeta + 1)$ mientras que la densidad de espín β es la diferencia entre α y ρ total. En el caso de la aproximación local del espín (LSDA), considera los términos planteados en la ec. (21) para cuantificar el espín total en el sistema de interés, así como sus contribuciones parciales, además de considerar el mismo principio que aplica la LDA. Como LDA no considera la polarización de espín los valores en la ec. (21) se consideran como $\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \rho^\beta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/2$ de donde el funcional $E_{xc}[\alpha, \beta]$ es universal.

El motivo principal para aplicar la LDA y LDSA en un sistema cristalino se debe a que en las densidades típicas de los sólidos, el rango de alcance de los efectos de correlación e intercambio no influye a grandes distancias. Sin embargo tal efecto no se justifica mediante alguna expansión formal en función de algún parámetro, por lo que se debe probar la LDA y LDSA para saber hasta que punto funciona en aplicaciones reales. Aun así LDA y LDSA se han aplicado con éxito en ambientes con las características de un gas inhomogéneo y como consecuencia ha impulsado la creación de nuevas aproximaciones, como es el caso de la aproximación del gradiente generalizado (GGA)

2.2.2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

La densidad electrónica de forma típica está lejos de ser espacialmente uniforme, de tal forma que hay una buena razón para creer que la aproximación LDA tiene limitaciones. Una manera de mejorar el funcional de correlación es no solo hacerlo dependiente de un valor de densidad local, sino también extenderlo a donde la densidad local cambia, es decir el gradiente de la densidad. En la actualidad para referirse a los funcionales que dependen tanto de ρ como de un gradiente de ρ , se utiliza el termino “gradiente corregido”.

En el caso de la aproximación de LDA al incluir una corrección de gradiente de densidad, forma la aproximación de gradiente generalizado (GGA) (Cramer, 2004), muchos de los funcionales de gradiente corregido se originaron de esta manera. El primer funcional de correlación e intercambio que aplicó la GGA en ser reconocido por la mayor parte de la comunidad científica fue desarrollado por Becke, que usualmente se abrevia como “**B**”. Otros funcionales de correlación e intercambio similares al de Becke fueron surgiendo, entre los que se incluyen CAM (Laming, Termath y Handy), FT97 (Filatov y Thiel), PW (Perdew y Wang), etc. Sin embargo surgieron otros funcionales de correlación e intercambio a partir de consideraciones distintas a las hechas por Becke, tal es el caso de los funcionales LG (Lacks y Gordon), PBE (Perdew, Burke y Erzenhof), *m*PBE (Perdew, Burke y Erzenhof), P86 (Perdew) y PW91 (Perdew y Wang 1991). Existe una amplia variedad de funcionales que se pueden aplicar en la DFT, y para que se puedan reproducir los resultados de algún trabajo de interés, se deben usar los mismos funcionales que se aplicaron en el trabajo de referencia.

2.3. Método FP-LAPW

El método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) surge de la modificación del método de ondas planas aumentadas (APW) propuesto por Slater en 1937. En dicho trabajo Slater estableció de forma clara la esencia del método así como su motivación, la cual consiste en que cerca del núcleo atómico el potencial y sus funciones de onda son semejantes al comportamiento de un átomo, es decir, el potencial varía fuertemente mientras que las funciones de onda son aproximadamente esféricas, por otra parte en la región comprendida entre los átomos el potencial es constante y las funciones de onda son ondas planas.

Según el planteamiento hecho por Slater, el espacio en un sistema puede dividirse en dos regiones. En la primera región se encuentran los átomos que pertenecen al sistema, y para cada uno de ellos se les asigna una esfera de radio R_α mejor conocida como esfera de *muffin-tin* (S_α). La segunda región consiste en el espacio intersticial comprendido entre las esferas de *muffin-tin*.

Una forma de visualizar el significado de una APW es pensar en una función oscilante que avanza a través de una celda unitaria (Fig. 12). Cada vez que la APW se encuentre un átomo en su recorrido, su comportamiento oscilante simple, cambia a un comportamiento más complejo dentro de la esfera de *muffin-tin*. No obstante los valores de la función dentro y fuera se acoplan de forma suave.

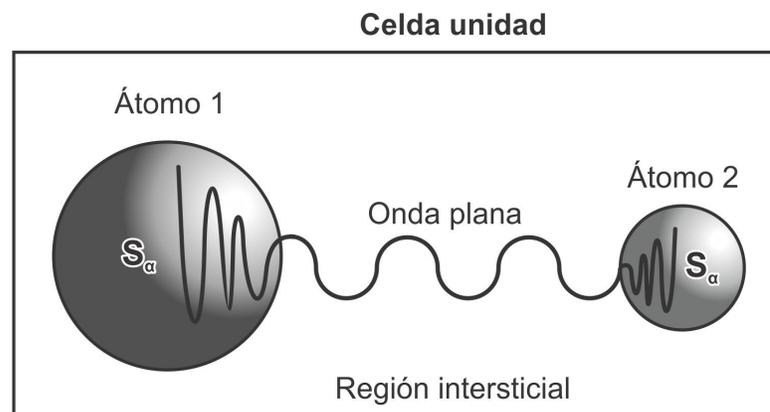


Figura 12. Descripción gráfica del comportamiento de una onda plana dentro de una esfera de *muffin-tin* (S_α) y en la región intersticial.

Por lo tanto, una función base APW consiste en una combinación de ondas planas en la zona intersticial, que se aumenta dentro de cada esfera con otra combinación lineal de las soluciones radiales $u_l^\alpha(r, E)$ de la ecuación de Schrödinger.

Una onda plana aumentada (APW) que se usa en la representación de $\psi_{\mathbf{k}}$ se define:

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{E}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{G}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(r') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \end{cases} \quad (22)$$

Los símbolos \mathbf{k} , \mathbf{G} , \mathbf{r} y V mantienen su significado usual, resulta evidente que la base APW es dependiente de \mathbf{k} . La posición de los átomos se da respecto al centro de cada esfera, mediante $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$. Y_m^l son los armónicos esféricos. $A_{l,m}^{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ son parámetros indeterminados al igual que E , el cual tiene dimensiones de energía. u_l^α son las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schrödinger para el átomo libre α . Para un auténtico átomo libre, la condición de frontera $u_l^\alpha(r, E)$ debe tender a cero cuando $r \rightarrow \infty$, con lo que se limita el número de energías E , para las cuales se puede encontrar una solución u_l^α . Sin embargo como esta condición de frontera no se aplica aquí, se puede encontrar una solución numérica para cualquier E . Como tal, las funciones u_l^α carecen de significado físico, debido a que son únicamente parte de una función base, no de la función propia buscada, pero como son muy parecidas a la verdadera función propia en la región del cristal, funcionan como una base de manera muy eficiente.

La función APW presenta un problema, debido a que solo es la solución a la ecuación de Schrödinger para el valor de energía E_l . Como la APW se define de esa forma, no hay libertad para permitir variaciones en la función de onda cuando una banda de energía se aleja de la referencia E_l . Por lo tanto, E_l debe ser igual a la banda de energía, lo que implica hallar el determinante de la ecuación de Kohn y Sham en función de la banda de energía y calcular las raíces del polinomio característico del sistema, tarea que demanda mucho tiempo de cálculo.

El método LAPW surgió para solucionar el problema que presenta el método APW. LAPW considera dentro de las esferas de *muffin-tin* una base cuyos elementos son una combinación lineal de, no solo las soluciones radiales $u_l^\alpha(r, E)$ sino también de su derivada con respecto de la energía $\dot{u}_l^\alpha(r, E_l)$. Por lo tanto las funciones base para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham con el método LAPW resultan

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{E}) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{G}} u_l^\alpha(r', E_l) + B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{G}} \dot{u}_l^\alpha(r, E_l^\alpha)] Y_m^l(r') & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \end{cases} \quad (23)$$

En el método LAPW las bandas de energía (en un punto \mathbf{k} dado) se obtienen de manera exacta con una sola diagonalización, mientras que en el método APW es necesaria una diagonalización para cada banda. Y aunque el valor óptimo de E_l no se conoce de primera instancia, la flexibilidad surge de u_l permitiendo una solución exacta. Sin embargo existe un costo por la flexibilidad adicional de las bases LAPW, el cual surge del requerimiento de que las funciones base tengan derivadas continuas. Dicho de otra forma, se requieren grandes energías de corte para construir las ondas planas, para lograr de esta forma un nivel dado de convergencia.

La exactitud de la base de ondas planas se determina mediante K_{max} dicho criterio se puede utilizar para las bases APW o LAPW. No obstante existe un mejor criterio para juzgar la exactitud, el cual resulta del producto $S_\alpha^{min} K_{max}$, es decir, el producto entre el radio de menor tamaño de *muffin-tin* y K_{max} . Si se aumenta el radio de *muffin-tin* de menor tamaño, parte de las funciones de onda que se expresaban como ondas planas, dejaran de hacerlo, debido a que ahora interactuarán en mayor medida con el núcleo atómico, lo que provocaría un comportamiento más complejo de la función de onda, comparado con su comportamiento en cualquier otro lugar de la región intersticial. Como consecuencia se necesitarán menos ondas planas para describir las partes restantes de dicha región por lo que K_{max} puede reducirse. La reducción de K_{max} implica la reducción del tamaño de las matrices y debido a que la diagonalización de la matriz es muy costosa computacionalmente, un S_α^{min} más grande puede reducir considerablemente el tiempo de cómputo. Sin embargo la S_α^{min} no puede ser demasiado grande, ya que los armónicos esféricos no se satisfacen para describir las funciones de onda en la región lejana de los núcleos.

Otro punto que se debe considerar al momento de asignar un radio de *muffin-tin* es evitar que las esferas se traslapen. Por lo que se debe asignar un radio adecuado a las esferas de muffin-tin, tanto como para llenar lo más posible del espacio intersticial así como para evitar que las esferas se traslapen.

Finalmente de forma general el metodo LAPW expande el potencial del sólido de la siguiente forma

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_m^l(\hat{r}) & \mathbf{r} \in S_\alpha \\ \sum_{k+G} V_{k+G} e^{i\mathbf{k}+\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (24)$$

y de forma análoga la densidad de carga. A este procedimiento se le conoce frecuentemente como método de potencial completo (FP por su sigla en inglés).

2.3.1. Descripción del programa WIEN2k

WIEN2k es un paquete de cómputo que se desarrolló en Viena, Austria en 1990 el cual está basado en teorías del estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos tales como la densidad de estados del sólido, el espectro de rayos X y RMN, entre otras. En la figura 14 se presenta el diagrama de flujo del programa WIEN2k.

WIEN2k aplica la teoría de funcional de densidad (DFT) con la aproximación GGA y LDA, las cuales han demostrado ser uno de los mejores métodos para el cálculo de estructuras electrónicas en sólidos (Blaha et al., 2001). WIEN2k toma como funciones base el método de Ondas Planas Aumentadas Linealmente de Potencial Completo (FP-LAPW) el cual considera la división de la celda unitaria en dos regiones, la primera consiste en esferas de radio R_α , definidas como esferas de *muffin-tin*, las cuáles se designan para cada átomo y además no deben traslaparse entre sí. La segunda consiste en una región intersticial, tal como se muestra en la figura 13. En cada una de las regiones se utilizan diferentes bases, en el caso de las esferas se utilizan las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger, mientras que en la región intersticial se utilizan ondas planas, las cuales son soluciones de la ecuación de Schrödinger en un potencial constante.

El tamaño de las esferas influye directamente en el tiempo de cómputo, por consiguiente debe asignarse un valor de radio óptimo para cada esfera que se encuentre en el sistema que se vaya a analizar.

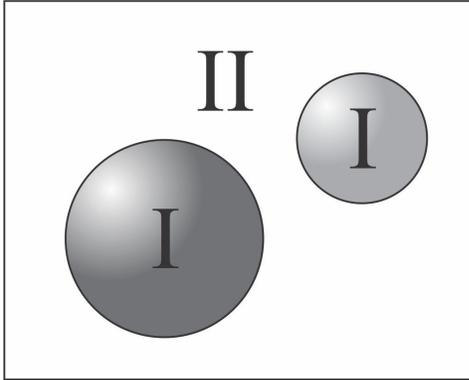


Figura 13. División de la celda unitaria en esferas atómicas (I) y región intersticial (II).

Grosso modo el diagrama que se muestra en la fig. 14 se puede dividir en dos secciones (**a** y **b**). En la sección **a** se preparan los archivos de entrada y se genera una densidad ρ inicial que se utilizan como punto de partida en los ciclos auto-consistentes (SCF). En la sección **b** se realizan los ciclos SCF, los cuales se ejecutan de manera iterativa hasta que el sistema cumple con un criterio de convergencia, el cual garantiza que el sistema ha llegado a un mínimo de energía. Una vez obtenido el sistema con el mínimo de energía, así como su parámetro de red correspondiente, se proceder a calcular las propiedades de interés del sistema que se esté analizando, tales como estructura de bandas, densidad de estados, densidad de carga, etc.

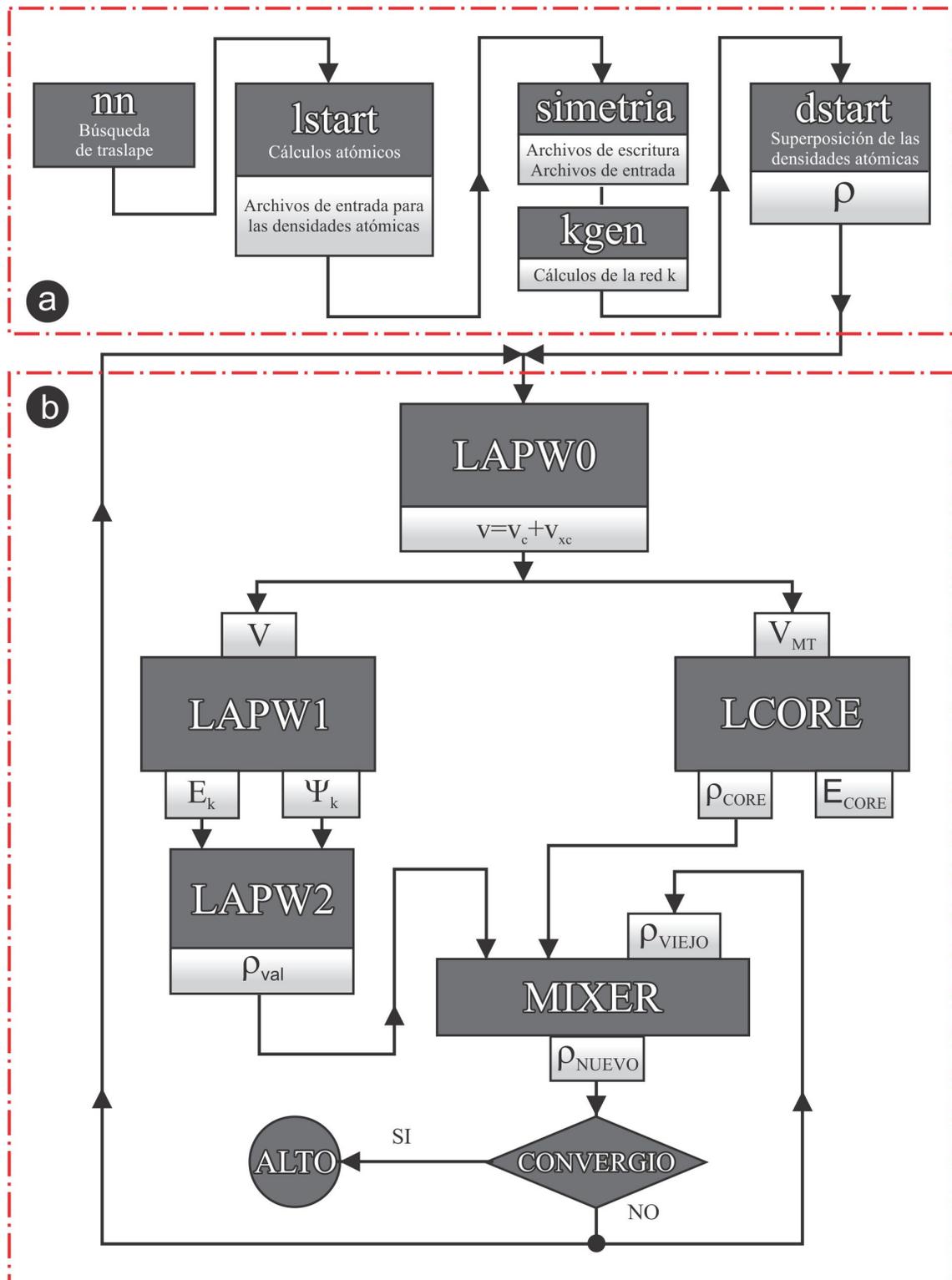


Figura 14. Diagrama de flujo del programa WIEN2k.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de los cálculos de las propiedades estructurales y electrónicas de los siguientes compuestos: NiZn (Fig. 15), NiZn₂ (Fig. 16), NiZn₃ (Fig. 17), Ni₂Zn (Fig. 18), Ni₃Zn (Fig. 19), Ni₃ZnC (Fig. 20), Ni₃ZnC₂ (Fig. 21), Ni₃ZnC₄ (Fig. 22), Ni₃ZnC₈ (Fig. 23) y Ni₃ZnC₉ (Fig. 24). Todos los casos se consideran en una estructura cúbica simple. Las posiciones atómicas y wyckoff (wyck) para cada celda analizada se encuentran en las tablas 3–12.

3.1. Modelo de cálculo

Los cálculos se realizaron empleando la aproximación no relativista FP-LAPW dentro del marco de la teoría del Funcional de la Densidad (DFT), mientras que la energía de correlación e intercambio de los electrones se describe en la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

La disposición de los átomos en cada celda unitaria fue acorde a la estequiometría del compuesto analizado y a las posiciones disponibles dentro de la celda. Los valores del RMT utilizados para los átomos de níquel, zinc y carbono fueron 1.88, 1.88 y 1.46, respectivamente, en todos los casos. El criterio de convergencia seleccionado para los ciclos SCF fue el de energía, con un valor de $\Delta E = 0.1$ mRy. Los cálculos se realizaron con 10000 puntos K para cada compuesto, (resultado de la optimización de puntos k). En todos los casos el el valor de corte $RK_{max} = S_{\alpha}^{min} K_{max} = 7$.

Los únicos compuestos que están reportados previamente son Ni₃Zn (Che et al., 2009) y Ni₃ZnC (Park et al., 2004) cuyos parámetros de red fueron tomados como datos iniciales. Al resto de los compuestos analizados: NiZn, Ni₂Zn, NiZn₂, NiZn₃, Ni₂ZnC, Ni₃ZnC₂, Ni₃ZnC₄, Ni₃ZnC₈ y Ni₃ZnC₉ se les asignó un parámetro de red inicial arbitrario, lo que no representa ningún problema debido a que posteriormente se realizaron cálculos para obtener el volumen óptimo así como el parámetro de red correspondiente para cada compuesto analizado.

Las celdas unitarias de todos los compuestos analizados, así como la posición de los átomos en su celda correspondientes se ilustran a continuación:

Tabla 3. Posiciones atómicas de la fase metálica NiZn, grupo espacial 225.

Átomo	Wyck	x	y	z
Ni	4a	0.0	0.0	0.0
Zn	4b	0.5	0.5	0.5

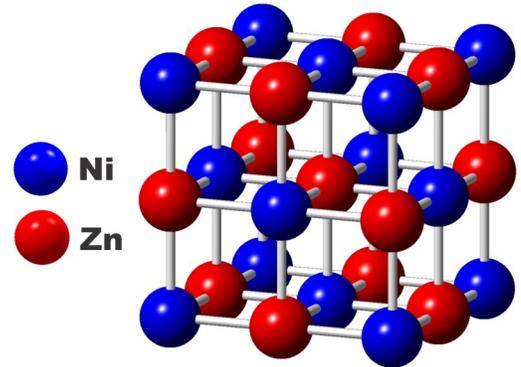


Figura 15. Celda unitaria de la fase NiZn.

Tabla 4. Posiciones atómicas de la fase metálica NiZn₂, grupo espacial 225.

Átomo	Wyck	x	y	z
Ni	4a	0.0	0.0	0.0
Zn	8c	0.25	0.25	0.25

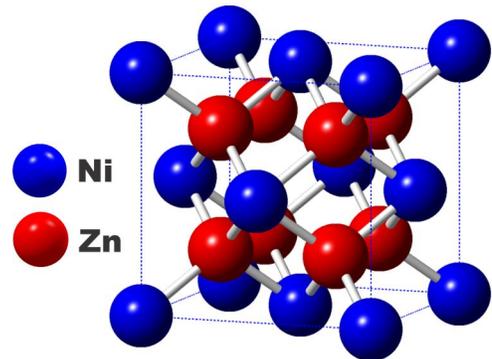


Figura 16. Celda unitaria de la fase NiZn₂.

Tabla 5. Posiciones atómicas de la fase metálica NiZn₃, grupo espacial 221.

Átomo	Wyck	x	y	z
Ni	1a	0.0	0.0	0.0
Zn	3c	0.0	0.5	0.5

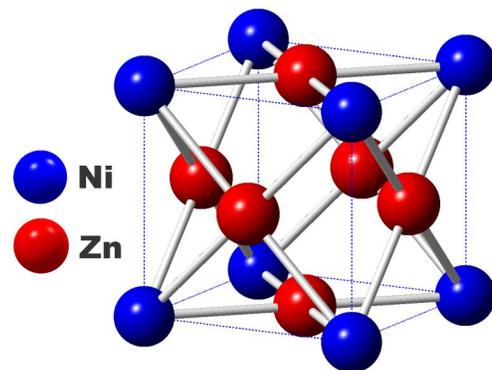


Figura 17. Celda unitaria de la fase NiZn₃.

Tabla 6. Posiciones atómicas de la fase metálica Ni_2Zn , grupo espacial 225.

Átomo	Wyck	x	y	z
Zn	4a	0.0	0.0	0.0
Ni	8c	0.25	0.25	0.25

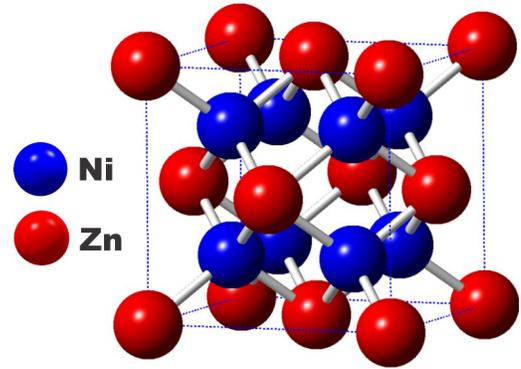


Figura 18. Celda unitaria de la fase Ni_2Zn .

Tabla 7. Posiciones atómicas de la fase metálica Ni_3Zn , grupo espacial 221.

Átomo	Wyck	x	y	z
Zn	1a	0.0	0.0	0.0
Ni	3c	0.0	0.5	0.5

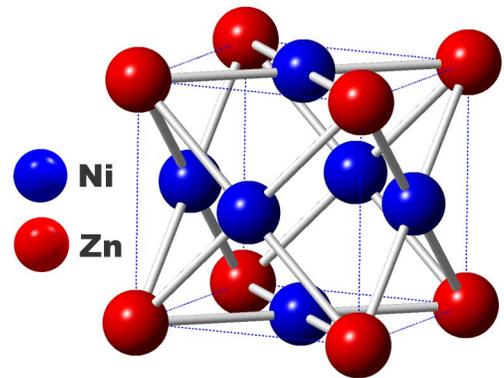


Figura 19. Celda unitaria de la fase Ni_3Zn .

Tabla 8. Posiciones atómicas de la fase Ni_3ZnC , grupo espacial 221.

Átomo	Wyck	x	y	z
Zn	1a	0.0	0.0	0.0
Ni	3c	0.0	0.5	0.5
C	1b	0.5	0.5	0.5

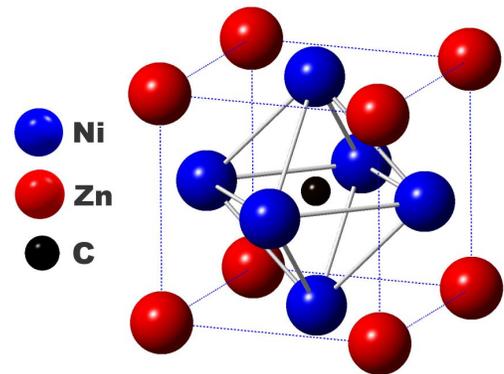


Figura 20. Celda unitaria de la fase Ni_3ZnC .

Tabla 9. Posiciones atómicas de la fase Ni_3ZnC_2 , grupo espacial 221.

Átomo	Wyck	x	y	z
Zn	1a	0.0	0.0	0.0
Ni	3c	0.0	0.5	0.5
C	—	0.25	0.25	0.25
C	—	0.75	0.75	0.75

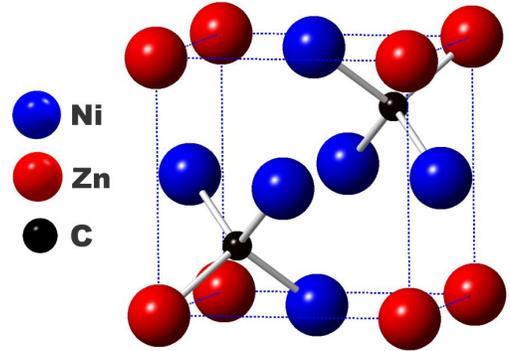


Figura 21. Celda unitaria de la fase Ni_3ZnC_2 .

Tabla 10. Posiciones atómicas de la fase Ni_3ZnC_4 , grupo espacial 221.

Átomo	Wyck	x	y	z
Zn	1a	0.0	0.0	0.0
Ni	3c	0.0	0.5	0.5
C	—	0.25	0.25	0.25
C	—	0.75	0.75	0.25
C	—	0.75	0.25	0.75
C	—	0.25	0.75	0.75

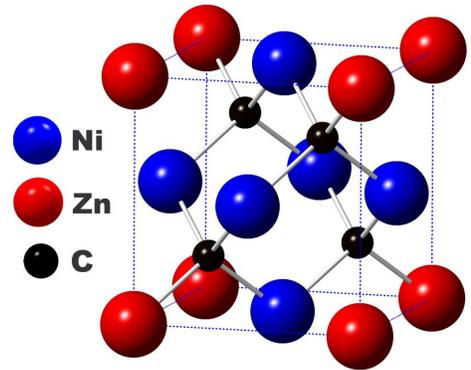


Figura 22. Celda unitaria de la fase Ni_3ZnC_4 .

Tabla 11. Posiciones atómicas de la fase Ni_3ZnC_8 , grupo espacial 221.

Átomo	Wyck	x	y	z
Zn	1a	0.0	0.0	0.0
Ni	3c	0.0	0.5	0.5
C	—	0.25	0.25	0.25
C	—	0.75	0.75	0.75
C	—	0.75	0.25	0.25
C	—	0.25	0.75	0.25
C	—	0.75	0.75	0.25
C	—	0.25	0.25	0.75
C	—	0.75	0.25	0.75
C	—	0.25	0.75	0.75

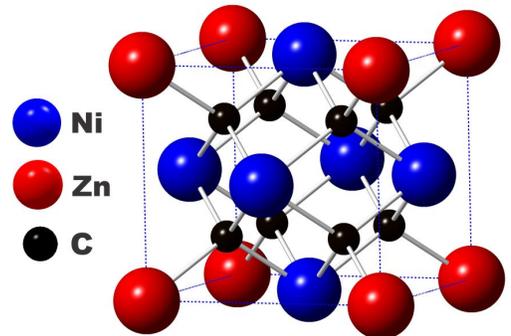


Figura 23. Celda unitaria de la fase Ni_3ZnC_8 .

Tabla 12. Posiciones atómicas de la fase Ni_3ZnC_9 , grupo espacial 221.

Átomo	Wyck	x	y	z
Zn	1a	0.0	0.0	0.0
Ni	3c	0.0	0.5	0.5
C	–	0.25	0.25	0.25
C	–	0.75	0.75	0.75
C	–	0.75	0.25	0.25
C	–	0.25	0.75	0.25
C	–	0.75	0.75	0.25
C	–	0.25	0.25	0.75
C	–	0.75	0.25	0.75
C	–	0.25	0.75	0.75
C	–	0.5	0.5	0.5

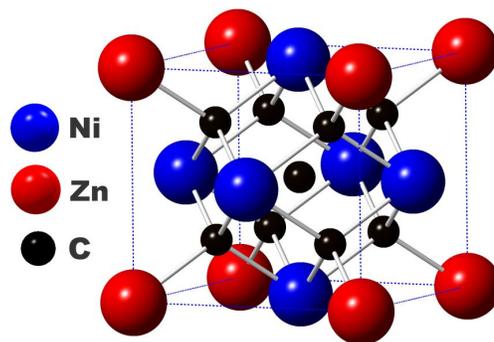


Figura 24. Celda unitaria de la fase Ni_3ZnC_9 .

3.2. Propiedades estructurales

3.2.1. Optimización de volumen

En la tabla 13 se muestra un resumen de las propiedades estructurales de los compuestos analizados. Se incluye el parámetro de red de cada compuesto que corresponde al volumen mínimo (a), el módulo de volumen (B), la energía de cohesión (E_{Coh}) y la energía de formación (E^{F}). Dichas propiedades se obtienen mediante la minimización de la energía total del sistema, por conducto de la optimización del volumen de celda unitaria del compuesto de interés.

El volumen de la celda unitaria varía de forma isotrópica, tanto en la expansión como en la compresión, lo que implica que las posiciones atómicas en la celda se mantienen relativas. Los cambios de volumen que sufre la celda se dan en porcentajes respecto a su volumen inicial, por ejemplo $\pm 10\%$ (el % negativo implica una compresión, mientras que un % positivo conlleva una expansión). Además, durante cada variación de volumen de la celda, se evalúa la energía del sistema.

Todos esos datos se ajustan mediante la ecuación de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1944), la cual se muestra a continuación

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0} V \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0} \quad (25)$$

Donde V_0 corresponde al volumen de equilibrio, E_0 es la energía en el volumen de equilibrio de la estructura, B_0 es el módulo de volumen a $P = 0$ y B'_0 es la primera derivada respecto a P . Una vez determinado el volumen mínimo, se puede conocer tanto la energía mínima del sistema como el módulo de volumen del compuesto de interés. Además se puede calcular su parámetro de red correspondiente.

Éste procedimiento se aplicó para los compuestos: NiZn, Ni₂Zn, NiZn₂, NiZn₃, Ni₃ZnC₂, Ni₃ZnC₄, Ni₃ZnC₈ y Ni₃ZnC₉, y los resultados que se obtuvieron se encuentran en la tabla 13. A manera de ejemplo, se muestra la gráfica de optimización de volumen del compuesto Ni₃ZnC. Dicha gráfica proviene de los datos que se obtienen de la ecuación de estado de Murnaghan.

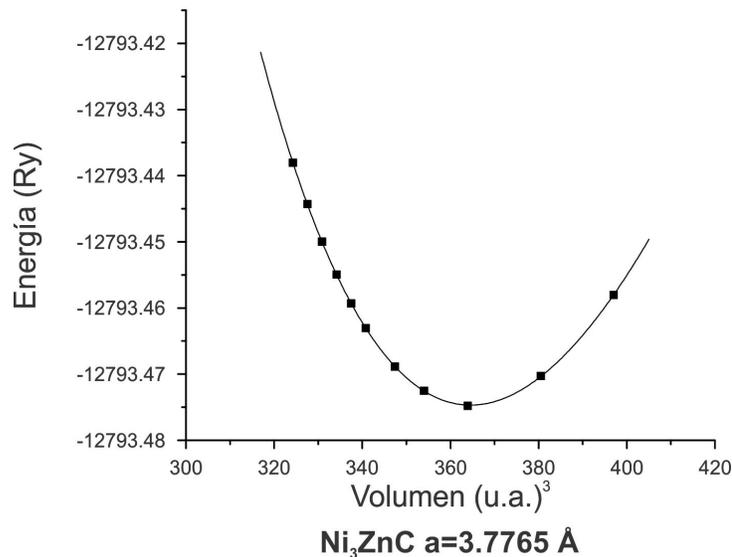


Figura 25. Optimización de volumen de la celda unitaria del Ni₃ZnC.

Tabla 13. Resumen de propiedades estructurales de todos los compuestos analizados, así como su energía de formación correspondiente.

Compuesto	a (Å)	B (GPa)	E_{Coh} (eV)	E^{F} (eV)
Ni_3ZnC_9	4.8443	199.1077	-58.0576	2.3836
Ni_3ZnC_8	4.7284	209.8739	-56.2823	2.0663
Ni_3ZnC_4	4.4309	173.9666	-40.5354	1.0809
Ni_3ZnC_2	4.2322	136.1870	-28.3467	0.8146
Ni_3ZnC	3.7765	191.6511	-26.3459	-0.2166
Ni_3Zn	3.5641	182.8268	-16.5217	0.2052
Ni_2Zn	5.4637	125.0517	-9.83399	0.6653
NiZn	4.8027	115.5921	-5.06721	0.6559
NiZn_2	5.6558	93.2800	-5.7602	0.5150
NiZn_3	3.7278	123.8867	-6.74041	0.3730

El modulo de volumen (**B**) de un compuesto se puede relacionar directamente con la dureza que presenta el material. En el caso de los sistemas analizados, se puede observar en la tabla 14 que **B** no se comporta de manera lineal al modificar la cantidad de átomos de carbono en la celda unitaria. Uno esperaría que a medida que se incrementaran o disminuyeran los átomos de carbono en la celda unitaria **B** tuviera un patrón de comportamiento, sin embargo no sucede así, por ejemplo el Ni_3ZnC tiene un modulo de volumen de 191.6511 GPa, al agregarle 3 átomos más de carbono a la celda unitaria (Ni_3ZnC_4) **B** disminuye a 173.9666 GPa y si agregamos 4 átomos más de carbono (Ni_3ZnC_8) **B** aumenta a 209.8739 GPa. Sin embargo la diferencia entre los módulos de volumen del Ni_3ZnC_8 y Ni_3ZnC resulta solamente de 18.2228 GPa. Por otra parte se puede apreciar que la energía de cohesión del sistema si responde de forma lineal cuando se modifica la cantidad de átomos de carbono en la muestra. En el caso de la fase metálica Ni-Zn se puede observar que tanto el modulo de volumen como la energía de cohesión favorecen al compuesto Ni_3Zn comparado con el NiZn_3 .

3.2.2. Energía de formación

Una vez determinada la energía mínima del sistema, así como la energía que corresponde a cada átomo que forma parte de la celda unitaria, se procede a calcular Tanto la energía de cohesión (E_{Coh}) como la Energía de formación de cada sistema (E^F). El parámetro más importante en nuestro caso es la energía de formación, debido a que nos indica qué compuesto es el que tenderá a formarse con mayor facilidad. A continuación se describe la fórmula que se utilizó en éste trabajo para calcular la E^F

$$E^F = \frac{(E_{\text{comp}}^{\text{tot}} - nE_C^{\text{tot}} - oE_{\text{Ni}}^{\text{tot}} - mE_{\text{Zn}}^{\text{tot}})}{(n + o + m)} \quad (26)$$

Donde E^F es la energía de formación del compuesto, $E_{\text{comp}}^{\text{tot}}$ es la energía mínima del compuesto, E_C^{tot} , $E_{\text{Ni}}^{\text{tot}}$, $E_{\text{Zn}}^{\text{tot}}$ corresponden a la energía total de los átomos C, Ni y Zn respectivamente, mientras que n , o y m corresponden a los coeficientes estequiométricos de cada átomo presentes en la fórmula del compuesto que se esté analizando. En caso de no estar presente el carbono en el compuesto que se esté analizando, sus términos correspondientes simplemente no se consideran.

Energía de formación fase Ni–Zn

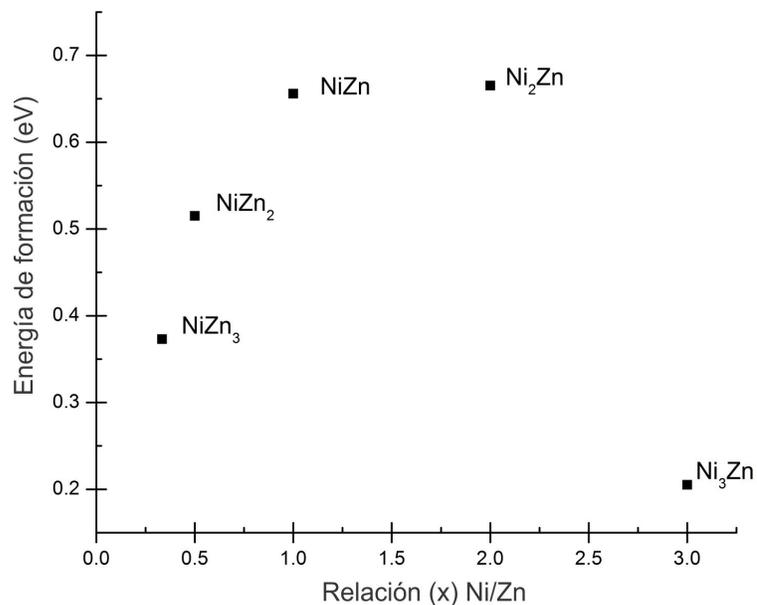


Figura 26. Energía de formación de la fase metálica Ni–Zn.

Para realizar un análisis detallado de la estructura del Ni_3ZnC se analizó la fase metálica Ni–Zn. Se modificó la cantidad de átomos de Ni y de Zn hasta llegar a una proporción 3:1 y de esa forma comparar sus energías de formación para determinar qué fase es la que tiende a formarse con mayor facilidad. Como se puede apreciar en la figura 26 la fase metálica con la menor energía de formación se obtiene cuando existen 3 átomos de Ni por 1 de Zn en la celda unitaria (Ni_3Zn).

Energía de formación fase carburo

Una vez determinada la fase metálica con la menor energía de formación (Ni_3Zn) se procede a introducir átomos de C de forma gradual dentro de su celda unitaria. Como se puede apreciar en la figura 27, el carburo con la menor energía de formación corresponde cuando existe una proporción 3:1:1 de los átomos Ni, Zn y C respectivamente (Ni_3ZnC), el cual ya se ha sintetizado y reportado previamente (Stadelmaier and Huetter, 1959) (Park et al., 2004) (Flores, 2010). También se puede apreciar en la figura 27 que al ir incrementando la cantidad de átomos de C en la celda unitaria de la fase Ni_3Zn de igual forma se incrementa la energía de formación del carburo resultante, lo que se vería reflejado en la dificultad para sintetizar tales compuestos.

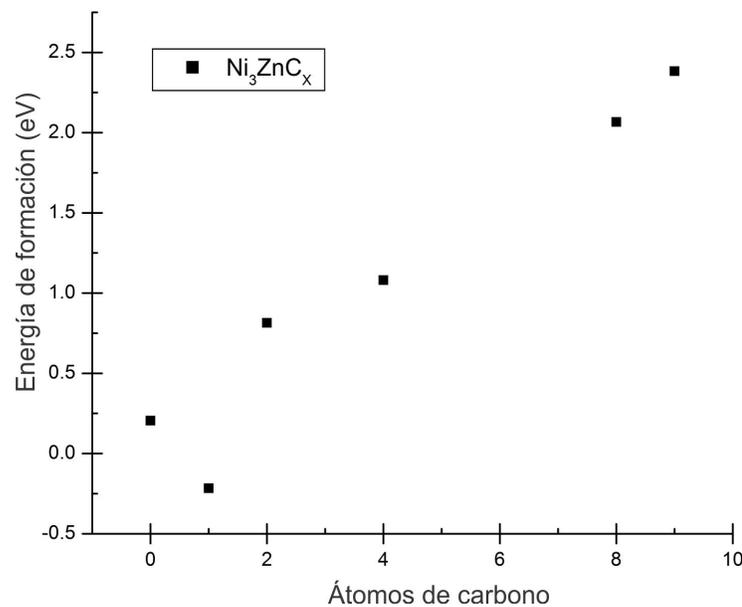


Figura 27. Energía de formación de la fase Ni_3Zn variando la cantidad de C.

3.3. Propiedades electrónicas

3.3.1. Densidad de estados fase Ni-Zn

Los cálculos de densidad de estados se realizaron con polarización de espín, debido a la presencia de átomos de Ni. Conforme se va modificando la proporción de átomos de Ni y de Zn desde 1:1 a 3:1 (NiZn, Ni₂Zn, NiZn₂, NiZn₃, Ni₃Zn) se genera una densidad de estados dominante en regiones diferentes, la cual depende del átomo en mayor proporción ya sea níquel o zinc.

En el caso del incremento gradual en la cantidad de átomos de Zn (NiZn, NiZn₂, NiZn₃) se va generando una densidad de estados dominante en la región comprendida entre los -5 eV y -10 eV que corresponde principalmente a los electrones *d* del Zn. Sin embargo la energía de formación no favorece la síntesis de dichos compuestos.

Cuando se incrementa gradualmente la cantidad de átomos de Ni (NiZn, Ni₂Zn, Ni₃Zn) se va generando una densidad de estados dominante en la región comprendida entre -5 eV y 0 eV que corresponde principalmente a los electrones *d* del Ni. En la figura 28 se muestra la densidad de estados del compuesto Ni₃Zn, en la cual se puede observar la densidad de estados total y parcial de los átomos de Ni y Zn. La densidad de estados que se encuentra próxima a los -7.5 eV corresponden principalmente a los electrones *d* del Zn, en la región comprendida entre -5 eV y 0 eV se encuentra la densidad de estados que corresponde principalmente a los electrones *d* del Ni. En la fig. 28 también se observa la densidad de estados que aporta el *spin up* y *spin down* como resultado de los cálculos hechos con polarización de espín. Debido a la diferencia en la densidad de estados que presenta el *spin up* y *spin down* principalmente en la región comprendida entre los 0 eV y 1.25 eV, la fase Ni₃Zn presenta un momento magnético, resultado que concuerda con lo reportado previamente (Che et al., 2009). A continuación se muestra la densidad de estados de la fase metálica más estable:

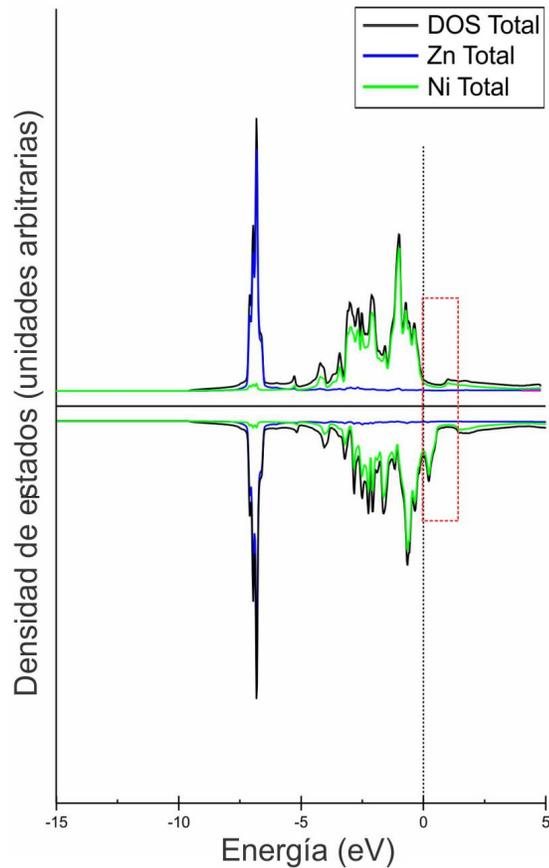


Figura 28. Densidad de estados del compuesto Ni₃Zn.

3.3.2. Densidad de estados fase carburo

En el Ni₃ZnC prevalece la densidad de estados tanto del Ni ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$) como del Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$), mientras que los estados aportados por el C ($1s^2 2s^2 2p^6$) son mínimos (fig. 29). Esto se relaciona con la cantidad de átomos por celda unitaria, su configuración electrónica correspondiente y por consecuencia con la cantidad total de electrones por elemento. Siendo un total de 30 e⁻ por átomo de Zn, 28 e⁻ por átomo de Ni y 6 e⁻ por átomo de C. Como los carburos (Ni₃ZnC, Ni₃ZnC₂, Ni₃ZnC₄, Ni₃ZnC₈ y Ni₃ZnC₉) parten de la celda unitaria de la fase Ni₃Zn, la densidad de estados tanto de Ni como de Zn permanecen en las mismas regiones energéticas. Como consecuencia de agregar el primer átomo de C en la celda del Ni₃Zn (Ni₃ZnC) se generan nuevos estados en nuevas regiones energéticas (fig. 29). Como es de esperarse, cuando existe solo un átomo de C en la celda del Ni₃Zn (Ni₃ZnC) los estados generados por el C son mínimos, sin embargo, conforme se va agregando átomos de C a la celda (Ni₃ZnC₂,

Ni_3ZnC_4 , Ni_3ZnC_8 y Ni_3ZnC_9) los estados generados por el carbono se incrementan como resultado del número total de e^- de C (con un máximo de $54 e^-$ para Ni_3ZnC_9)

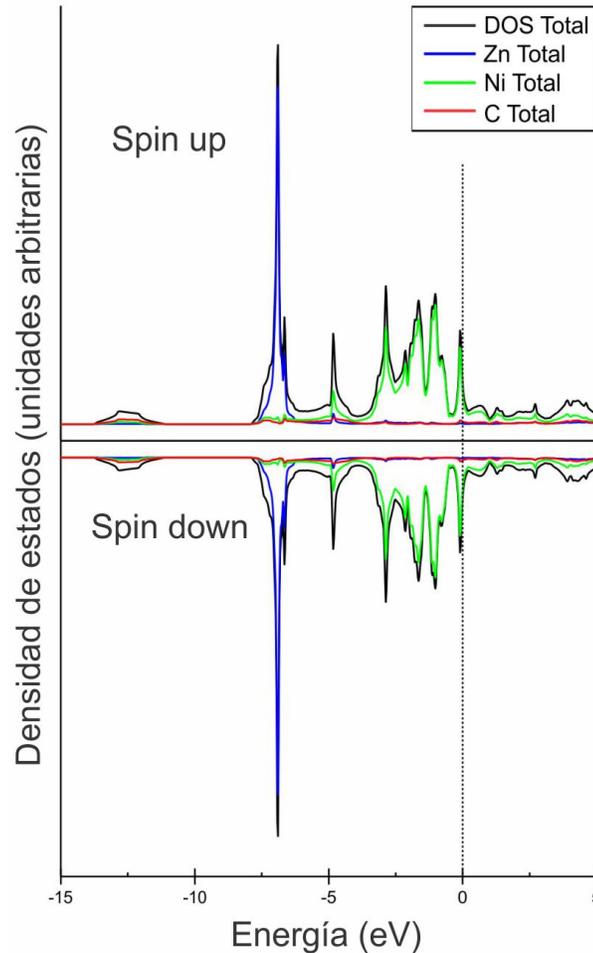


Figura 29. Densidad de estados del compuesto Ni_3ZnC .

Los nuevos estados generados por el incremento de los e^- del C no modifican de forma sustancial los estados que se encuentran próximos o en el nivel de Fermi, lo que en nuestro caso resulta de interés. Por otra parte al agregar el primer átomo de carbono en la celda del Ni_3Zn , ocasiona que la fase metálica pierda su momento magnético tal y como se aprecia en la comparación hecha en la siguiente imagen:

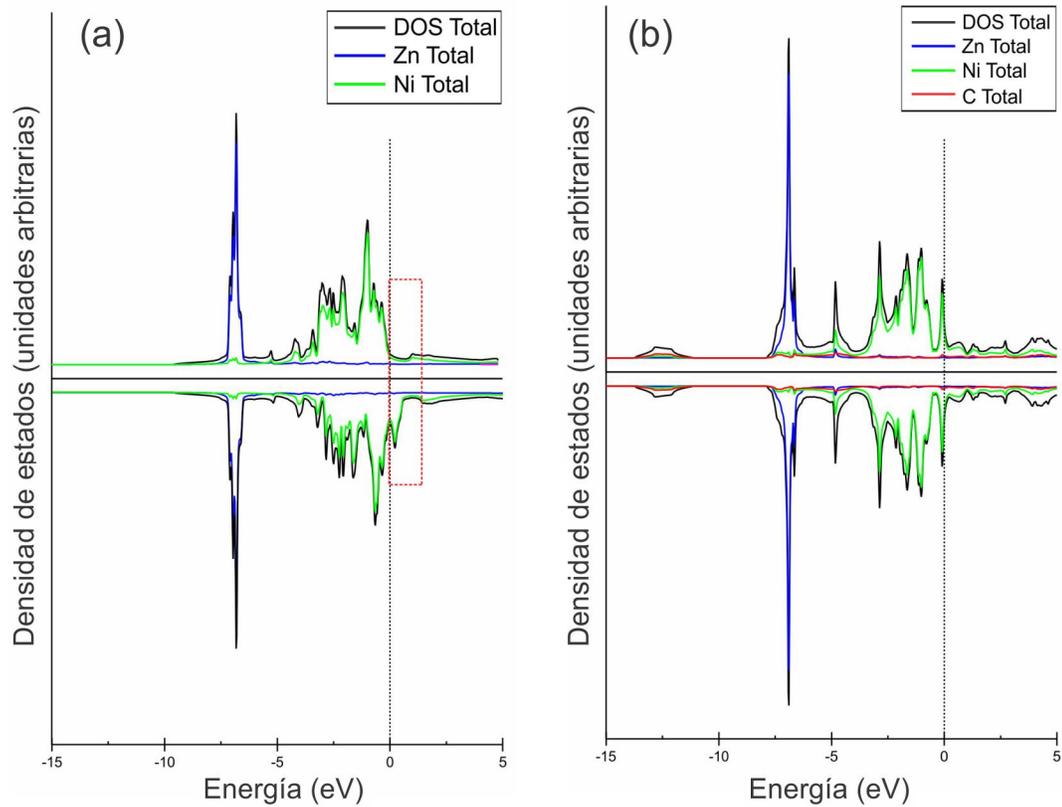


Figura 30. Comparación de las densidades de estado entre la fase (a) Ni₃Zn y el carburo (b) Ni₃ZnC.

En la figura anterior se puede apreciar que la densidad de estados del Ni₃Zn que aporta tanto el *spin up* y *spin down* es diferente, debido a eso la fase Ni₃Zn presenta momento magnético. Por otra parte al agregar un átomo de carbono en la celda unitaria de la fase Ni₃Zn el momento magnético desaparece debido a que la aportación de estados de *spin up* y *spin down* es la misma.

A continuación se describe de forma más detallada la densidad de estados del carburo con la menor energía de formación (Ni₃ZnC). La figura 30 corresponde al compuesto Ni₃ZnC en la cual se pueden apreciar tres factores significativos. El primer factor nos señala que la densidad de estados total se modificó con respecto a la densidad de estados que se muestra en la figura 29, esto se debe a la presencia de C en el compuesto, en la región comprendida entre los -4 eV y -5 eV existen estados aportados por los orbitales *p* del C, mientras que los estados que se encuentran entre los -11 eV y -14 eV provienen de los orbitales *s* del C. La región comprendida entre los 0 eV y -4 eV corresponde a los estados aportados por los orbitales 3*d* de los átomos de Ni y la región comprendida entre

-6 eV y -8 eV corresponde principalmente a los estados aportados por los orbitales 3d del Zn, El segundo factor significativo nos muestra que el momento magnético que existe en la fase metálica Ni₃Zn desaparece al momento de incorporar el átomo de C al sistema, lo que se ve reflejado en la misma aportación de estados tanto en *spin up* como en *spin down* del compuesto Ni₃ZnC. El tercer factor significativo nos indica que en la región comprendida entre los 0 y 5 eV existe estados formados por la interacción entre los estados que provienen de los átomos de C, Ni y Zn.

3.3.3. Estructura de bandas fase Ni-Zn

Los cálculos que determinaron la estructura de bandas se realizaron en la primera zona de brillouin en la dirección $R \rightarrow \Lambda \rightarrow \Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow X \rightarrow Z \rightarrow M \rightarrow \Sigma \rightarrow \Gamma$ de la celda unitaria de cada compuesto (fig. 31). La estequiometría de la fase Ni-Zn se modificó de forma gradual hasta llegar a una proporción 3:1 (Ni₃Zn y NiZn₃), dependiendo del átomo que este en mayor proporción, se determina la región energética donde habrá el mayor número de bandas de energía.

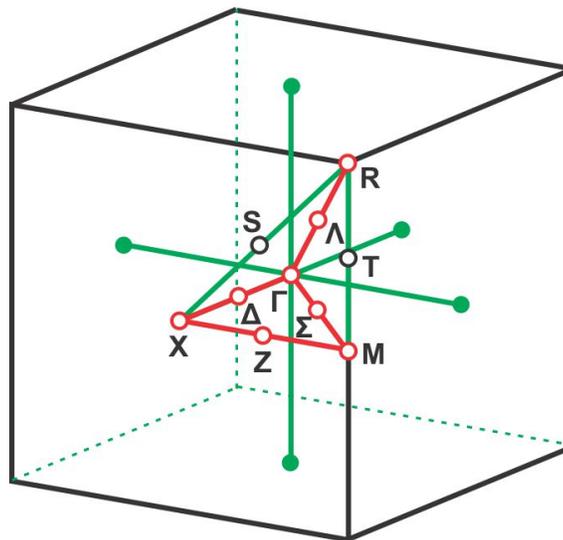


Figura 31. Primera zona de brillouin de la celda cúbica simple.

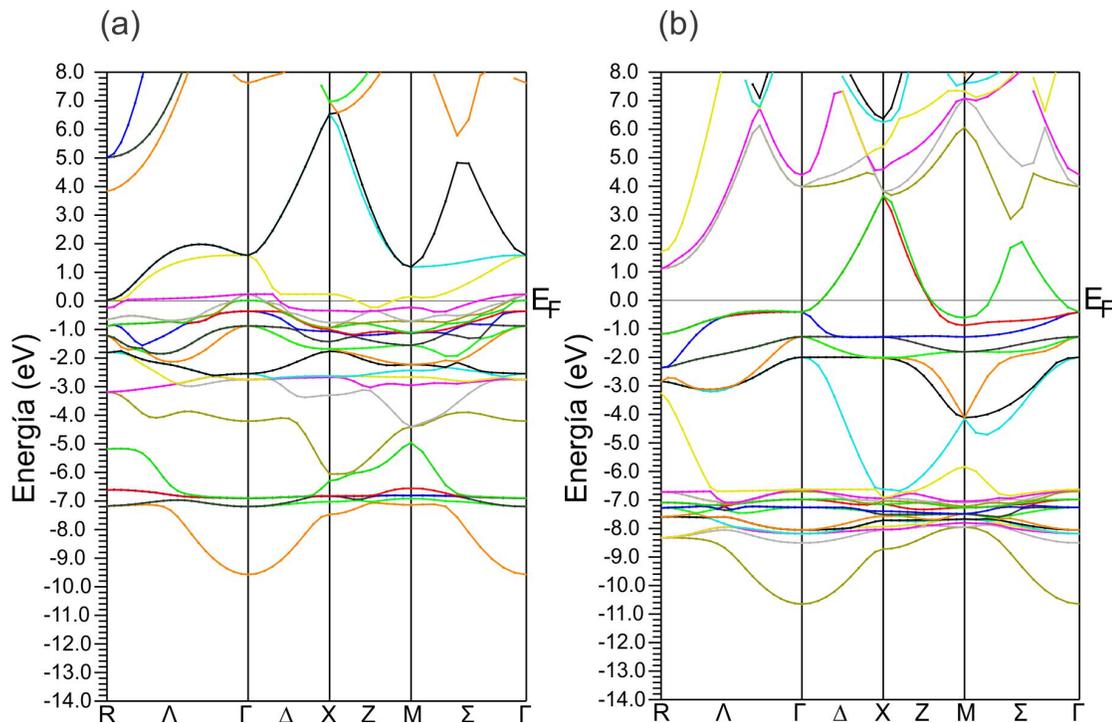


Figura 32. Estructura de bandas de la fase (a) Ni_3Zn y (b) NiZn_3 .

En la figura 32 se observa que cuando existe en mayor proporción el átomo de Ni (Ni_3Zn) la región energética donde existe un mayor número de bandas es entre los -3 eV y 0 eV, las cuales corresponden a los orbitales d del Ni. Cuando el átomo de Zn se encuentra en una mayor proporción (NiZn_3) la región energética donde existe un mayor número de bandas es entre los -6 eV y -8 eV, las cuales corresponden a los orbitales d del Zn. El comportamiento metálico que presenta la fase Ni_3Zn y la cantidad de bandas próximas a su nivel de Fermi (0 eV y -3 eV) se asemejan con la estructura de bandas de los catalizadores $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Labat et al., 2008) y TiO_2 (Perevalova et al., 2007) en dicha región. En el caso del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ las bandas que se muestran son del bulto y en el caso del TiO_2 se muestran las bandas del bulto y una película delgada, en las cuales existe una diferencia marcada, ya que existe una mayor cantidad de bandas en la película delgada tanto del rutilo como en la anatasa comparado con la estructura de bandas del bulto del TiO_2 de la fase correspondiente.

De tal forma que la fase Ni_3Zn , con base en su estructura de bandas, podría presentar actividad catalítica, sin embargo, la energía de formación que posee la fase Ni_3Zn no favorece su obtención.

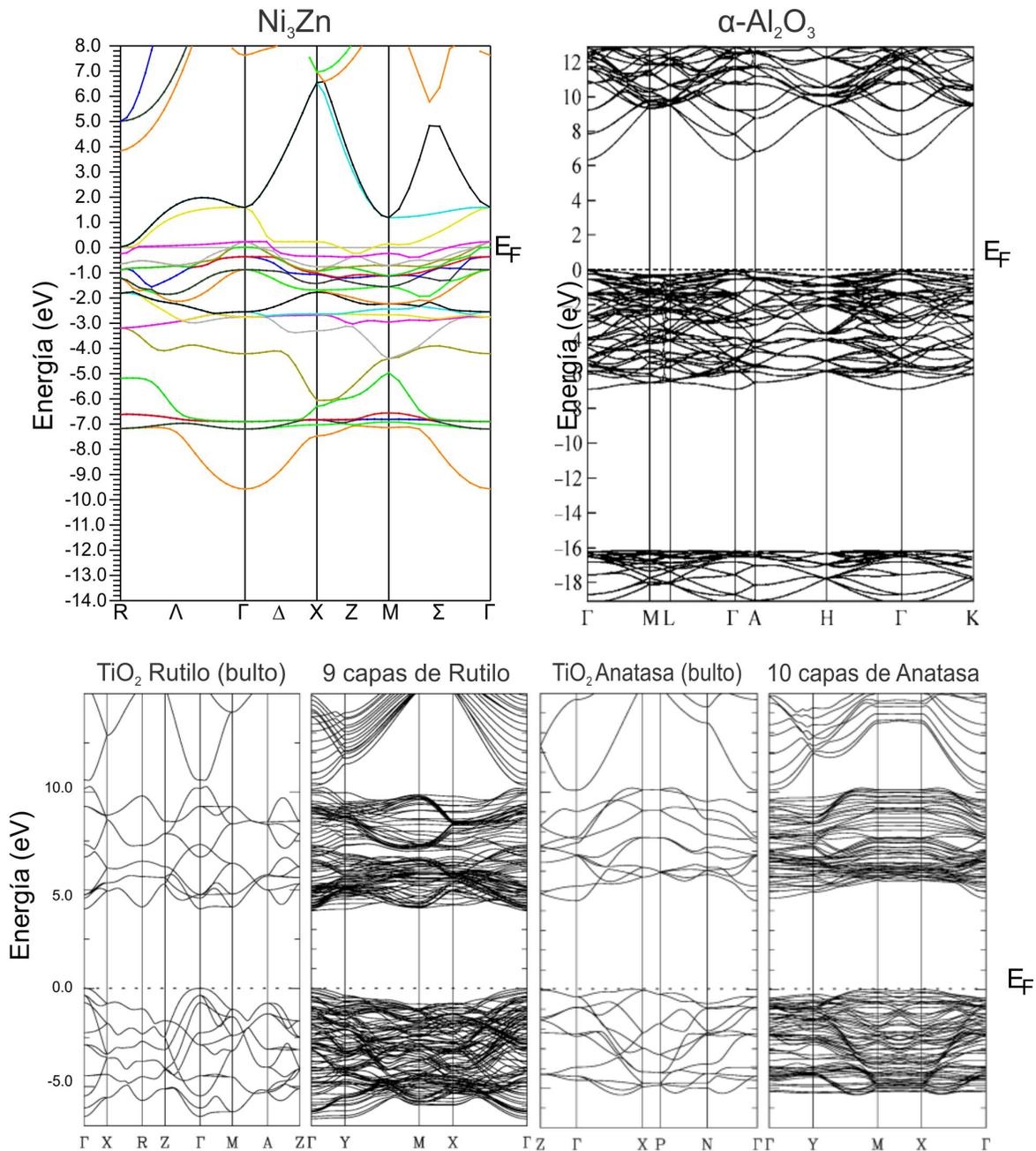


Figura 33. Estructura de bandas los compuestos Ni_3Zn , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 .

3.3.4. Estructura de bandas fase carburo

El agregar un átomo de C a la celda de la fase Ni_3Zn genera un compuesto con una energía de formación menor, también produce bandas de energía en regiones energéticas donde previamente no existían, como es el caso de la banda que se encuentra en la región de -11 eV y -14 eV. El carbono también modifica las bandas que se encuentran próximas el nivel de fermi, lo que ocasiona cambios en sus propiedades. En el caso de

la propiedad catalítica mostrada por el Ni_3ZnC (Flores, 2010) se le puede atribuir a al carácter metálico que presenta en su estructura de bandas (fig. 36), sin embargo la cantidad de bandas próxima a la región de fermi en el Ni_3ZnC es menor, comparada con la estructura de bandas del Ni_3Zn , no obstante, es más factible sintetizar el Ni_3ZnC ya que su energía de formación es menor comparada con la energía de formación del Ni_3Zn .

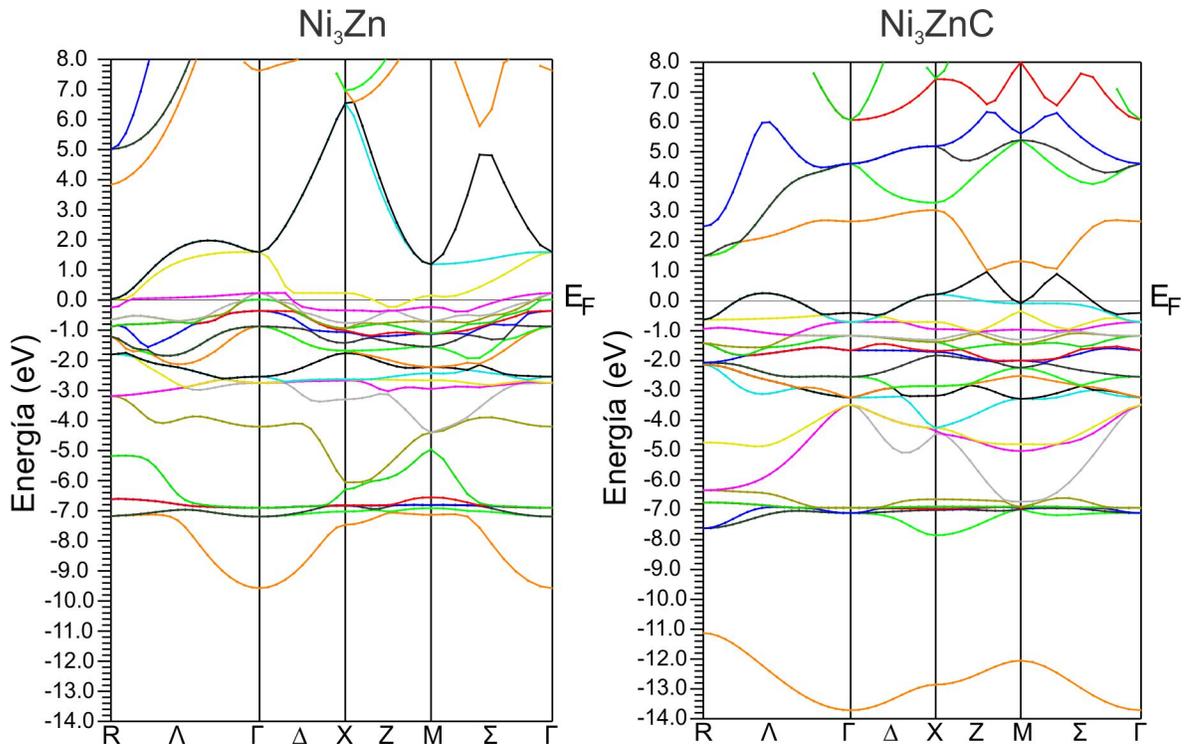


Figura 34. Estructura de bandas de la fase Ni_3Zn y Ni_3ZnC .

Las regiones energéticas donde el carbono aporta bandas de energía son entre los -11 eV y -14 eV, las cuales corresponden a los orbitales s del carbono, entre los -3 eV y -8 eV donde se forman bandas que corresponden a los orbitales p del carbono, las cuales también aparecen en la región comprendida entre los 0 eV y 6eV. Conforme se van agregando átomos de carbono en la celda de la fase Ni_3Zn (Ni_3ZnC_2 , Ni_3ZnC_4 , Ni_3ZnC_8 y Ni_3ZnC_9) las regiones energéticas mencionadas previamente se van saturando gradualmente hasta llegar al diagrama que se muestra en la figura 35, donde a manera de comparación se observa de lado izquierdo el diagrama de estructura de bandas del Ni_3ZnC y de lado derecho el diagrama de bandas del Ni_3ZnC_9 .

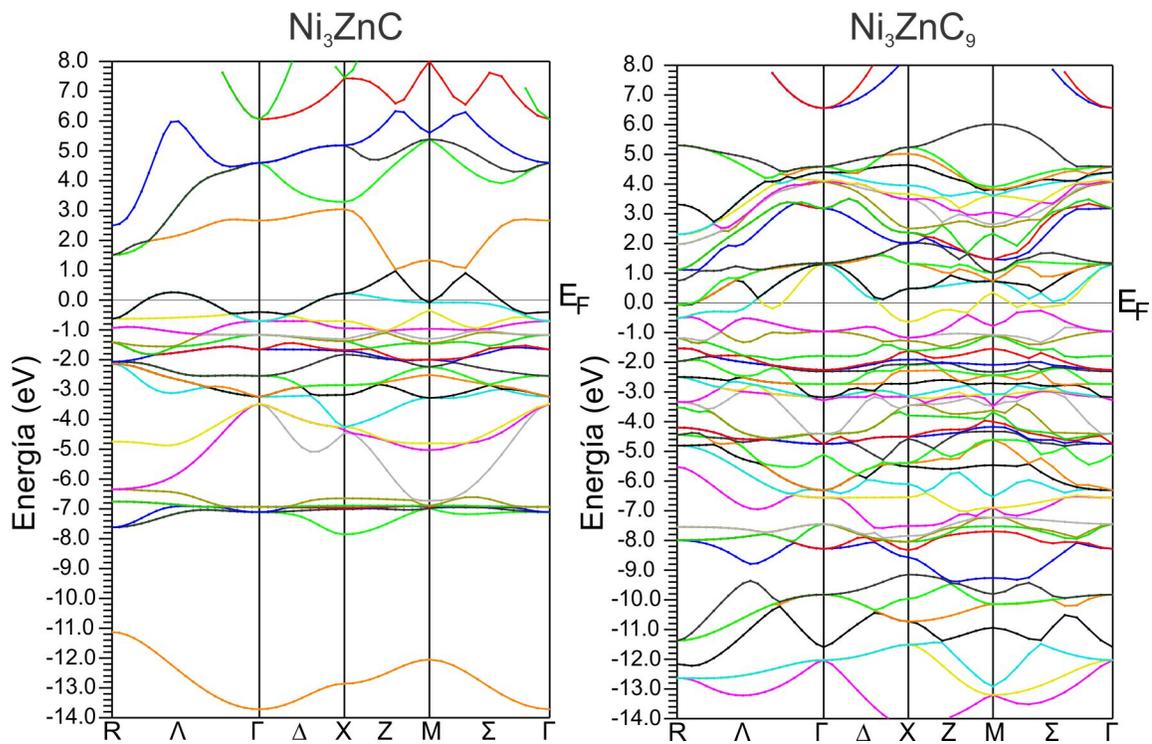


Figura 35. Estructura de bandas del Ni_3ZnC y Ni_3ZnC_9 .

En la figura anterior se pueden observar claras diferencias entre ambos diagramas, en especial en la región comprendida entre los -9 eV y -13 eV, ya que en el Ni_3ZnC esa región se encuentra vacante mientras que en el Ni_3ZnC_9 dicha región cuenta con algunas bandas de energía y de forma general cuenta con una cantidad mayor de bandas en el resto del diagrama. El Ni_3ZnC_9 también presenta cambios en el nivel de Fermi, sin embargo son necesarios 9 átomos de carbono para crear dichos cambios, lo que repercute directamente en la energía de formación del compuesto y provocando que sea sumamente complicado el sintetizarlo. No obstante, los cambios que se realizan sobre el nivel de Fermi en el Ni_3ZnC_9 comparados con el Ni_3ZnC no son muy significativos. A continuación se describe de forma detallada el carburo de menor energía de formación:

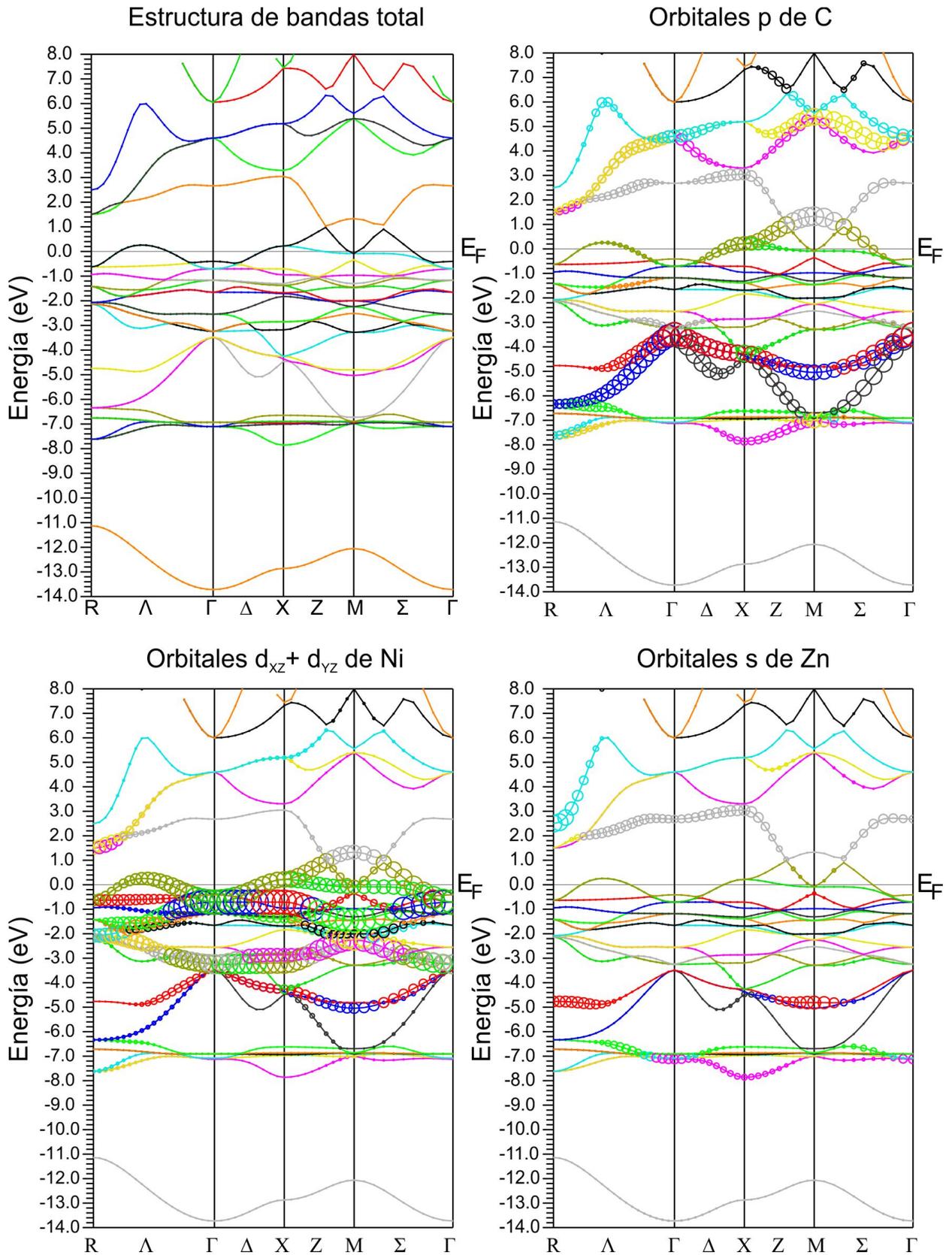


Figura 36. Estructura de bandas total y parcial del Ni_3ZnC .

En la figura 36 se puede observar la estructura de bandas total del compuesto Ni_3ZnC así como la aportación de bandas parciales de los elementos que forman al Ni_3ZnC , tales resultados coinciden con lo reportado por (Okoye, 2010). De acuerdo con la estructura de bandas total el Ni_3ZnC tiene un comportamiento metálico debido a las bandas de energía que cruzan por en nivel de Fermi.

Las bandas que se encuentran próximas al nivel de Fermi corresponden principalmente a las bandas producidas por los orbitales d_{xz} y d_{yz} del Ni. Sin embargo la banda que se forma justo por arriba del nivel de Fermi se produce por la interacción de los orbitales d_{xz} y d_{yz} del Ni con los orbitales p del C, además en dicha banda también existe una aportación del zinc mediante su orbital s . Otra región donde interaccionan de forma importante las bandas de Ni, Zn y C es en la comprendida entre los -4 eV y -6 eV.

La región comprendida entre los -6 eV y -8eV corresponde principalmente a la interacción entre los orbitales p del carbono con s del zinc y de igual forma en la región comprendida entre los 2 eV y 8 eV existen estados aportados por los orbitales p del carbono s del zinc, sin embargo en este caso prevalecen los orbitales del carbono.

Capítulo 4. Conclusiones

Variando la estequiometría de la fase metálica Ni-Zn, y con base en la energía de formación de los compuestos resultantes, se determinó la fase metálica con la menor energía de formación (Ni_3Zn), a su vez se varió la cantidad de átomos de C en la celda unitaria de la fase metálica Ni_3Zn , y con base en la energía de formación se determinó que el compuesto más viable que se puede sintetizar de todos los analizados en éste trabajo es el Ni_3ZnC , con un parámetro de red de 3.7765 Å. Que se aproxima a los valores teóricos reportados $a = 3.74$ Å (Johannes and Pickett, 2004) y $a = 3.77$ Å (Okoye, 2010).

El parámetro de red experimental del Ni_3ZnC se reporta con una magnitud de 3.66 Å (Park et al., 2004), y su discrepancia con los parámetros teóricos mencionados se le atribuye a la deficiencia de C en la muestra a la que se le hicieron las mediciones correspondientes (Johannes and Pickett, 2004), lo que se puede comparar con los resultados que se obtuvieron de nuestros cálculos, ya que el Ni_3Zn presenta un parámetro de red de 3.5641 Å, mientras que el Ni_3ZnC presenta un parámetro de red de 3.7765 Å. Lo que infiere que a medida que se incrementa la cantidad de átomos de C en la fase metálica Ni_3Zn se incrementa el volumen de la celda del sistema.

El incremento del parámetro de red debido al incremento de átomos de C en la celda de la fase metálica Ni_3Zn también se puede corroborar con los valores correspondientes de los sistemas Ni_3ZnC_2 , Ni_3ZnC_4 , Ni_3ZnC_8 y Ni_3ZnC_9 (ver tabla 13). Otro efecto que produce el incremento de átomos de C es la redistribución de estados en el nivel de fermi (comparado con el Ni_3ZnC), sin embargo no existe un incremento considerable de estados en él. Por otra parte al ir agregando más átomos de C se va favoreciendo la interacción entre los orbitales del C, Ni y Zn, lo que se ve reflejado en la energía de cohesión de cada sistema (ver tabla 14). No obstante, a medida que se incrementa la cantidad de átomos de C en la fase metálica Ni_3Zn el valor de la energía de formación correspondiente se va incrementando, lo que se manifiesta en una mayor dificultad de poder sintetizar el compuesto. Con esto se confirma nuevamente que el Ni_3ZnC es el compuesto más viable para poder sintetizarse, ya que es el compuesto con la menor energía de formación.

De acuerdo con el comportamiento que presenta el Ni_3ZnC tanto en su estructura de bandas como en la densidad de estados, se considera que existe una hibridación entre los orbitales $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ con los orbitales p del carbono, lo que representa enlaces covalentes entre dichos átomos. En el caso del Zn al igual que el Mg en el Ni_3MgC se considera con la misma carga formal (+2) además de comportarse como un proveedor de carga (Johannes and Pickett, 2004) (Park et al., 2004).

La fase metálica Ni_3Zn presenta una estructura de bandas semejante a la de los catalizadores $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 , debido a esto, el Ni_3Zn podría presentar actividad catalítica en las reacciones donde se utilizan los compuestos con los que tiene semejanza. Sin embargo la energía de formación del Ni_3Zn indica que no se favorece su síntesis, comparado con la energía de formación del Ni_3ZnC .

La propiedad catalítica mostrada por el Ni_3ZnC (Flores, 2010) se pueden explicar mediante su comportamiento metálico (fig. 36), aunque el carbono provoca que existan menos bandas de energía próximas al nivel de Fermi comparadas con la fase metálica Ni_3Zn , el carbono reduce la energía de formación del compuesto resultante (Ni_3ZnC) con lo que se favorece la síntesis de dicho compuesto. Para mejorar su comportamiento como catalizador, se debe dopar la celda con átomos de elementos que aporten más densidad de estados sobre el nivel de Fermi, lo que incrementaría el carácter metálico del Ni_3ZnC , además de tomar en cuenta otras consideraciones como incrementar el área superficial de las partículas del Ni_3ZnC , material de soporte, morfología de la partícula, entre otras.

Como se observó en la estructura de bandas del TiO_2 (fig. 33), cuando se crean capas del óxido, se ocasionan cambios importantes en el nivel de Fermi, debido a eso, con estudios posteriores en películas delgadas del Ni_3ZnC se podrá determinar si sufre el mismo efecto que el TiO_2 , con lo que se vería beneficiada la actividad catalítica del Ni_3ZnC .

Lista de referencias

- Anantatmula, R. P. and Masson, D. B. (1974). Thermodynamic Properties of Solid Ni-Zn Alloys by Atomic Absorption. *Metallurgical Transactions*, 5:605–613.
- Bannikov, V. V., Shein, I. R., and Ivanovskii, A. L. (2010). Trends in stability, elastic and electronic properties of cubic Rh, Ir, Pd and Pt carbides depending on carbon content: MC versus M₄C from first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71:803–809.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. H., Kvasnicka, D., and Luitz, J. (2001). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. Ed. by K. Schwarz (Vienna Technological University, Vienna, Austria, 2001).
- Chang, H. and Lim, C. (1997). Zinc deposition during charging nickel/zinc batteries. *Journal of Power Sources*, 66:115–119.
- Chang, L. M., Chen, D., Liu, J. H., and Zhang, R. J. (2009). Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 479:489–493.
- Che, X.-L., Li, J.-H., Dai, Y., and Liu, B.-X. (2009). Ab initio Study on the Structural Stability and Magnetism of Metaestable A₃B Phases in Ni-Au (Cu, Zn, Al) Binary Systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(3):34720.
- Cotrut, C. M., Vladescu, A., Antoniac, I., Kiss, A., Zamfir, R., Zoita, C. N., Braic, M., and Braic, V. (2007). Corrosion resistance of the biocompatible nitride and carbide thin films. *European Cells and Materials*, 13:34.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. WILEY, second edition edition.
- Flores, S. L. A. (2010). Síntesis y Caracterización de Carburo-Níquel-Zinc por Piroólisis para la Medición de Actividad en Reducción de NO con CO y Propeno. Master's thesis, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

- Gregoryanz, E., Sanloup, C., Somayazulu, M., Badro, J., Fiquet, G., Mao, H.-K., and Hemley, R. J. (2004). Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride. *nature materials*, 3:294–297.
- Ham, D. J. and Lee, J. S. (2009). Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells. *Energies*, 2:873–899.
- Hammami, O., Dhouibi, L., and Triki, E. (2009). Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. *Surface & Coatings Technology*, 203:2863–2870.
- He, T., Huang, Q., Ramirez, A. P., Wang, Y., Regan, K. A., Rogado, N., Hayward, M. A., Haas, M. K., Slusky, J. S., Inumara, K., Zandbergen, H. W., Ong, N. P., and Cava*, R. J. (2001). Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 . *Nature*, 411:54–56.
- Hegde, A. C., Venkatakrishna, K., and Eliaz, N. (2010). Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys. *Surface & Coatings Technology*, 205:2031–2041.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(B864).
- Hume-Rothery, W. (1968). The Engel-Brewer theories of metals and alloys. *Progress in Materials Science*, 13:229–265.
- Jansson, U. and Lewin, E. (2013). Sputter deposition of transition-metal carbide films —A critical review from a chemical perspective. *Thin Solid Films*, 536:1–24.
- Johannes, M. D. and Pickett, W. E. (2004). Electronic structure of ZnCNi_3 . *Physical Review B*, 70(060507 (R)).
- Kirk-Othmer (1992). *Encyclopedia of Chemical Technology*, volume 4. Wiley, 4 edition.
- Kohn, W. and Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(A1133).
- Labat, F., Baranek, P., and Adamo, C. (2008). Structural and Electronic Properties of Selected Rutile and Anatase TiO_2 Surfaces: An ab Initio Investigation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(2):341–352.

- Levy, R. B. and Boudart, M. (1973). Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science*, 181(4099):547–549.
- Lowther, J. E. (2005). Binary and ternary metal carbides based upon Ti, Zr and Hf. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66:1064–1068.
- Medkour, Y., Roumili, A., Louail, L., Maouche, D., and Saoudi, A. (2012). Structural, elastic, electronic and magnetic properties of Mn_3ZnC and Mn_3GeC . *Computational and Theoretical Chemistry*, 991:161–164.
- Meschel, S. and O.J. Kleppa, J. (1997). Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal carbides by high temperature reaction calorimetry. *Alloys Compounds*, 257(1-2):227.
- Miranda, F. J. F., Barcia, O. E., Diaz, S. L., Mattos, O. R., and Wiart, R. (1996). Electrodeposition of Zn-Ni alloys in Sulfate Electrolytes. *Electrochimica Acta*, 41:1041–1049.
- Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressure. *Proceedings of the Na*, 30(9):244–247.
- Okoye, C. M. I. (2010). Structural, elastic and electronic properties of new antiperovskite-type superconductor $ZnNNi_3$ from first-principles. *Physica B*, 405:1562–1570.
- Oyama, S. T. (1996). *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. Blackie Academic & Professional.
- Park, M.-S., Giim, J., Park, S.-H., Lee, Y. W., Lee, S. I., and Choi, E. J. (2004). Physical Properties of $ZnCNi_3$: comparison with superconducting $MgCNi_3$. *Superconductor Science and Technology*, 17:274–277.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045–1097.
- Perevalova, T. V., Shaposhnikov, A. V., Gritsenko, V. A., Wong, H., Han, J. H., and Kim, C. W. (2007). Electronic Structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Ab Initio Simulations and Comparison with Experiment. *JETP Letters*, 85(3):165–168.

- Rebrov, E. V., Kuznetsov, S. A., de Croon, M. H. J. M., and Schouten, J. C. (2007). Study of the water-gas shift reaction on Mo₂C/Mo catalytic coatings for application in microstructured fuel processors. *Catalysis Today*, 125:88–96.
- Rosner, H., Weht, R., Johannes, M. D., Pickett, W. E., and Tosatti, E. (2002). Superconductivity near Ferromagnetism in MgCNi₃. *Physical Review Letters*, 88(2):27001.
- Sacks, M. D., an Wang, C., Yang, Z., and Jain, A. (2004). Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors. *Journal of Materials Science*, 39:6057–6066.
- Shein, I. R., Bannikov, V. V., and Ivanovskii, A. L. (2010). Elastic and electronic properties of the new perovskite-like superconductor ZnNNi₃ in comparison with MgCNi₃. *Physica Status Solidi B*, 247(1):72–76.
- Sieberer, M., Mohn, P., and Redinger, J. (2007). Role of carbon in AlCNi₃ and GaCNi₃: Adensity funcional theory study. *Physical Review B*, 75:024431.
- Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51:846–851.
- Stadelmaier, H. H. and Huetter, L. J. (1959). Ternary carbides of the transitionmetals nickel, cobalt, iron, manganese, with zinc and tin. *Acta Metallurgica*, 7:415–419.
- Suetin, D., Shein, I. R., and Ivanovskii, A. L. (2010). Structural, elastic, electronic and magnetic properties of perovskite-like Co₃WC, Rh₃WC and Ir₃WC from first principles calculations. *Solid State Sciences*, 12:814–817.
- Tang, X., Pan, Q., and Liu, J. (2010). Enhancing Lithium Storage Capacity of ZnO Anodes Through Ni₃ZnC_{0,7} Incorporation. *Journal of The Electrochemical Society*, 157:A55–A59.
- Toth, L. E. (1971). *Transition Metal Carbides and Nitrides*, volume 7. Academic Press: New York.
- Uehara, M., Amano, T., Takano, S., ^ri, T. K., Yamazaki, T., and Kimishima, Y. (2006). Chemical pressure effect on the superconductor MgCNi₃. *physica C*, 440:6–9.

- Uehara, M., Uehara, A., Kozama, K., and Kimishima, Y. (2009). New Antiperovskite-Type Superconductor ZnN_yNi_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(3):33702.
- Uehara, M., Uehara, A., Kozawa, K., Yamazaki, T., and Kimishima, Y. (2010). New antiperovskite superconductor ZnNNi_3 , and related compounds CdNNi_3 and InNNi_3 . *Physica C*, 470:S688–S690.
- Uehara, M., Yamazaki, T., Kori, T., Kashida, T., Kimishima, Y., and Ohishi, K. (2007). Magnetism on $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{C}_y\text{Ni}_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68:2178–2182.
- Xiong, W., Xu, H., and Du, Y. (2011). Thermodynamic investigation of the galvanizing systems, II: Thermodynamic evaluation of the Ni-Zn system. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35:276–283.
- Young, A. F., Sanloup, C., Gregoryanz, E., Scandolo, S., Hemley, R. J., and Mao, H.-K. (2006). Synthesis of Novel Transition Metal Nitrides IrN_2 and OsN_2 . *Physical Review Letters*, 96(155501).
- Zhang, L. X., Feng, J. C., and Liu, H. B. (2008). High frequency induction brazing of TiC cermets to steel with Ag-Cu-Zn foil. *Materials Science and Technology*, 24(5):623–626.
- Zhang, Y., Li, J., Zhou, L., and Xiang, S. (2002). A theoretical study on the chemical bonding of 3d-transition-metal carbides. *Solid State Communications*, 121(8):411–416.