

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL α - Bi_2O_3 , CON EL
METODO DE ENLACE FUERTE - HÜCKEL
EXTENDIDO.**

**TESIS
MAESTRIA EN CIENCIAS**

JOSE CUAUHEMOC SAMANIEGO REYNA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO.

MAYO DE 1997.

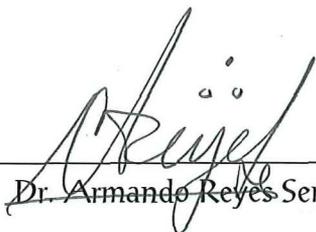
TESIS DEFENDIDA POR
JOSÉ CUAUHTÉMOC SAMANIEGO REYNA

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE



Dr. Donald Homero Galván Martínez

Director del Comité



Dr. Armando Reyes Serrato

Miembro del Comité



Dr. Enrique Gómez Treviño

Miembro del Comité



Dr. Ernesto Cota Araiza

*Jefe del Departamento de Física de
Materiales*



M.C. Alberto Amador Buenrostro

*Encargado del Despacho de la
Dirección de Estudios de Posgrado*

23 de mayo de 1997

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL $\alpha - Bi_2O_3$ CON EL
MÉTODO DE ENLACE FUERTE - HÜCKEL EXTENDIDO.

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado
de MAESTRO EN CIENCIAS presenta:

JOSÉ CUAUITÉMOC SAMANIEGO REYNA

Ensenada, Baja California, Mayo de 1997.

RESUMEN de la Tesis que presenta JOSÉ CUAUHTÉMOC SAMANIEGO REYNA, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Mayo de 1997.

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL $\alpha - Bi_2O_3$ CON EL MÉTODO DE ENLACE FUERTE - HÜCKEL EXTENDIDO.

Resumen aprobado por:



Dr. Homero Donald Galván.

Director de Tesis.

El $\alpha - Bi_2O_3$ es un material importante en la fabricación de catalizadores de Bi-Mo-O. No se han encontrado estudios sobre la estructura electrónica de tal material en la literatura científica. Se presenta un estudio de la estructura electrónica del $\alpha - Bi_2O_3$ utilizando el método semiempírico de Enlace Fuerte - Hückel Extendido. Nuestros resultados incluyen estructura de bandas, densidades de estados y población de traslape. Se ha encontrado un gap de energía de 3.48 eV en el punto Gamma, así mismo, de la topología de bandas de energía se observa la ausencia de un gap semiconductor. Presenta estados ocupados en la banda de conducción en los orbitales tipo p, s del Bismuto y orbitales tipo p del Oxígeno contribuyendo a la conductividad eléctrica del material. Se discute también el papel de los enlaces Bi-O y Bi-Bi en la estabilización de tal estructura.

ABSTRACT of the thesis that presents JOSÉ CUAUHTÉMOC SAMANIEGO REYNA, as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCES degree in Material Physics. Ensenada, Baja California, México. May 1997.

ELECTRONIC STRUCTURE IN $\alpha - Bi_2O_3$ WITH TIGHT BINDING-EXTENDED HÜCKEL

The $\alpha - Bi_2O_3$ simple cubic phase is an important material in the construction of catalytic materials of Bi-Mo-O. There are no studies about the electronic structure of such materials in the scientific literature. We present a study of electronic structure of $\alpha - Bi_2O_3$ with semiempirical tight binding - extended Hückel method. Our results include band structures, densities of states and overlap population. We find that there is a gap energy of 3.48 eV in the point Gamma, in same way, the topology of band structures do not present a semiconductor gap. There are occupation states in the conduction band for type p, s Bismuth orbitals and type p Oxygen orbitals that contribute to the electrical conductivity. The role of Bi-O and Bi-Bi bonding in the stabilization of such structure is also discussed.

DEDICATORIA

A mis padres,
Rosalinda y José

A mis Hermanos,
Rosa Gabriela y Alejandro

A mi esposa,
Karla Paola

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Homero Donald Galván, por la dirección de esta tesis, sus consejos, comprensión, paciencia y apoyo brindados durante mi estancia.

A los miembros del comité por sus consejos y comentarios.

A todos mis compañeros del Laboratorio Ensenada del IF-UNAM y del CICESE, por brindarme su amistad durante estos años.

A todo el personal académico, administrativo y diverso que labora en Laboratorio Ensenada y CICESE, por su amistad y gran desempeño en su trabajo, por la gran ayuda brindada a todos los estudiantes, facilitándonos el trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios.

Al CICESE por todo el apoyo brindado.

CONTENIDO

I	INTRODUCCIÓN	1
	I.1 Objetivo y estructura del trabajo	1
II	TEORÍA	4
	II.1 El problema de N cuerpos en fase sólida	1
	II.2 Aproximación para partículas independientes	10
	II.3 Aproximación Born-Oppenheimer	12
	II.4 Ecuación Electrónica	11
	II.5 Potencial Efectivo con Simetría Traslacional	17
	II.6 Enlace Fuerte - Hückel Extendido	20
III	MATERIALES Y MÉTODOS	28
	III.1 ¿Qué es YAchimOP?	28
	III.1.1 Programa bind	29

III.1.2 Programa viewkel	30
III.2 Inicio a los cálculos	30
III.3 Archivo de entrada	32
III.4 Análisis de Simetría	43
III.5 Programas de Interpolación y Suavizado	44
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
IV.1 Información para el cálculo	46
IV.2 Estructura Electrónica	53
IV.2.1 Bandas de Energía	53
IV.2.2 Densidad de Estados	58
IV.2.3 Población de Traslape	63
IV.3 Archivo de Datos del cristal α - Bi_2O_3	66
V CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	78

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructura cristalina cubica simple del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.	48
2	Zona de Brillouin para la estructura cristalina cubica simple.	52
3	Comportamiento de Estructura de bandas de energía para diferentes orbitales atómicos y configuraciones espaciales de una cadena linea periódica de átomos idénticos. La estructura de bandas son gráficas de Energía (eV) contra vector de onda $k(1/\text{Å})$.	54
4	Estructura de bandas de energía de la estructura cristalina cubica simple del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Parámetro de red $a = 5.523 \text{ Å}$. La línea punteada indica la energía de Fermi.	56
5	Gráfica de densidad de estados (DOS) total porcentual (1-100 por ciento) contra Energía (eV) para la estructura cristalina cubica simple del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.	60
6	Suma de proyecciones de densidad de	61

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

- estados de la contribuciones de los orbitales
tipo d del Bismuto.
- 7 Suma de proyecciones de densidad de 61
estados de la contribuciones de los orbitales
tipo p del Bismuto.
- 8 Suma de proyecciones de densidad de 62
estados de la contribuciones de los orbitales
tipo s del Bismuto.
- 9 Suma de proyecciones de densidad de 62
estados de la contribuciones de los orbitales
tipo p del Oxígeno.
- 10 Relación entre las gráficas de estructura de 64
bandas de energía, densidad de estados total
y población de traslape.
- 11 Gráfica de población de traslape (unidades 65
arbitrarias) contra energía (eV). Se muestra
la población de traslape (COOP) para los
átomos Bi1 - O5, Bi2 - O8 en la celda unitaria,
y Bi1 en la celda unitaria-Bi11 en la celda

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

adyacente en la dirección de B11.

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Análisis de estructura de banda de la estructura cristalina cubica simple del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	56
II Valores teóricos y experimentales del gap de energía para algunos óxidos reportados en la literatura científica.	57

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

I.1 Objetivo y estructura del trabajo

Quizas la abundancia de oxígeno en nuestro planeta ha llevado consigo de manera natural a un intenso estudio de sistemas conformados por óxidos.

Sólidos cristalinos formados por óxidos poseen un amplio espectro en lo referente a su conductividad eléctrica, desde aislantes hasta superconductores. Así mismo, la actividad catalítica presenta interesantes comportamientos.

La importancia de la estructura electrónica, precisamente se encuentra en su íntima relación con las propiedades físicas y químicas macroscópicas del sistema bajo estudio.

En el presente trabajo se presenta un estudio de la estructura electrónica de sólidos cristalinos conformados por óxidos. Particularmente el sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en fase cubica

simple.

Lo que motivo a realizar el presente trabajo fue lo siguiente:

El óxido Bi_2O_3 es un material básico que se utiliza en la fabricación de catalizadores de Bi-Mo-O (Galván et.al, 1993, 1995), útiles en la conversión de oxidación-reducción del monóxido de carbono (CO) al dióxido de carbono (CO_2) (Avalos et.al, 1996). Las teorías modernas de catálisis heterogénea demandan un mejor conocimiento y comprensión de las propiedades electrónicas de los materiales catalizadores con la finalidad de correlacionar actividad catalítica con la estructura electrónica del material, para lo cual existe poco estudio.

De igual manera, no existe estudio de las propiedades electrónicas del $\alpha-Bi_2O_3$ en la literatura científica, esto también lo hace un problema nuevo y atractivo.

Los objetivos que se persiguen son los siguientes:

Bajo la máxima que el entendimiento de las propiedades de sistemas simples nos puede llevar de manera natural a entender las mismas en los sistemas más complejos, se hace un estudio de las propiedades electrónicas en los óxidos primarios como el $\alpha-Bi_2O_3$ en los que uno se basa para producir compuestos terciarios o más complejos, lo anterior es primordial, por ejemplo el sistema terciario Bi_2MoO_6 contiene del rango de 130 átomos por celda unitaria lo que hace que el estudio sea casi imposible, no así el del óxido primario el cual provea experiencia que sirva cuando se ataca el proyecto final de compuestos más complejos. Dicho objetivo se llevarán a cabo haciendo un estudio de las bandas de energía, densidades de estado y población de

traslape de orbitales cristalinos(Crystal Orbital Overlap Population).

El entendimiento de la teoría general del problema de N cuerpos y su reducción a través de aproximaciones hacia el método de enlace fuerte - Hückel extendido es por sí solo importante, desde el punto de vista teórico (Ascroft and Mermin, 1976).

El ambientarse con un método cualitativamente simple y cuantitativamente poderoso a través del programa YAeHMOP¹ (Landrum, 1995) lo hace atractivo, ya que además de trabajar con sólidos también se gana experiencia en problemas moleculares de los cuales se originó el método (Hoffmann, 1963).

El trabajo se compone de : El capítulo II contiene el planteamiento general del problema de N cuerpos y una serie de aproximaciones hasta la obtención y descripción del método enlace fuerte-Hückel extendido. El capítulo III contiene la descripción del paquete de programación YAeHMOP basado en el método descrito en el anterior capítulo, y conforma nuestro laboratorio computacional al fusionarse con el "hardware" o estaciones de trabajo SiliconGraphics. En el capítulo IV se presenta el estudio del sólido cristalino α - Bi_2O_3 en fase sólida cubica simple. En el capítulo V se presentaran las conclusiones del presente trabajo.

¹Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package

Capítulo II

TEORÍA

II.1 El problema de N cuerpos en fase sólida

Sujeto a un intervalo adecuado de presión y temperatura, existe una región donde la materia se encuentra en estado sólido estable, generalmente bajas temperaturas y altas presiones.

Pruebas experimentales de difracción de radiación electromagnética y partículas subatómicas con longitud de onda del orden de unidades atómicas han revelado la existencia y estructura de los componentes de la materia.

En estado sólido las posiciones espaciales relativas promedio de los componentes son bien determinadas, con cierto orden o correlación.

Nuestra visión mecánica de la materia nos lleva a relacionar el principio causa-efecto entre los componentes de la materia, enfocándonos a un mundo de fuerzas o

interacciones entre los mismos, dando lugar al problema de N cuerpos en el mundo microscópico.

La ecuación de Schrödinger será nuestro punto de arranque para los cálculos cuantitativos de las propiedades del estado sólido. La enorme complejidad matemática intrínseca de nuestro sistema de estudio nos direcciona a una serie de aproximaciones.

Nuestros cálculos serán hechos en estado estacionario o independiente del tiempo y $T = 0$ Kelvin.

El sólido se conforma de dos grupos de componentes, los electrones de valencia y los iones atómicos, estos últimos están conformados por el núcleo atómico más electrones fuertemente enlazados al mismo. De lo anterior se supone que el sólido es eléctricamente neutro (Madelung, 1978).

La ecuación de Schrödinger en estado estacionario, la cual no posee efectos relativistas de manera intrínseca es:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

El operador Hamiltoniano contiene la energía mecánica total del sistema, es decir la energía cinética de todos los componentes del sistema y la energía potencial o de interacción a distancia entre los componentes y entre estos y el medio externo.

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{ele-ion} + \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{L.S} \quad (2)$$

La energía mecánica total de los electrones \hat{H}_{ele} .

$$\hat{H}_{ele} = H_{ele}^k + H_{ele-ele} \quad (3)$$

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + K \sum_k \sum_{k', k' \neq k} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|} \quad (4)$$

En el término $H_{ele-ele}$ se obtiene la interacción electrostática sobre el electrón en posición r_k debido al ambiente de los demás electrones en posiciones $r_{k'}$. De la forma explícita de tal término se observa que la constante K deberá contener valores apropiados del sistema de unidades de medición y conteos de pares de partículas.

La energía mecánica total de los iones \hat{H}_{ion} .

$$\hat{H}_{ion} = H_{ion}^i + H_{ion-ion} \quad (5)$$

$$\hat{H}_{ion} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i' \neq i} V_{ion}(R_i - R_{i'}) \quad (6)$$

La energía de interacción electrón-ion $\hat{H}_{ele-ion}$.

$$\hat{H}_{ele-ion} = \sum_k \sum_i V_{ion}(r_k - R_i) \quad (7)$$

La energía de interacción externa H_{ext} la cual puede contener campos vectoriales (eléctrico, magnéticos, etc.) y campos escalares (gradientes de temperatura, etc.)

La energía del término de acoplamiento spin-órbita $\hat{H}_{L.S}$ la cual genera el desdoblamiento de niveles electrónicos, es muy importante para sólidos compuestos de átomos pesados (número atómico mayor que veinte), así como para materiales ferromagnéticos.

En el término $\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i \neq i'} V_{ion}(R_i - R_{i'})$ su forma funcional explícita permanece abierta, pero se ha hecho la aproximación de que éste puede describirse como la suma de interacciones de pares de iones.

En el término $\sum_k \sum_i V_{ion}(r_k - R_i)$ existe la posibilidad de poseer simetría espacial, dando lugar al sólido cristalino donde los electrones interactúan con potenciales periódicos creados por la disposición espacial regular de los iones.

Los dos términos anteriores pueden ser desarrollados en serie de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio, y eliminando términos de orden superior en las coordenadas espaciales obtenemos la aproximación de vibraciones armónicas.

La cantidad de energía de un oscilador armónico cuántico esta dada por $E_n = (n + 1/2)h\omega$, $n= 0,1,2,\dots$, a $T=0$ Kelvin. Lo anterior es muy importante, ya que nos hace un llamado a tomar en cuenta las vibraciones de nuestro sistema, aún en tales condiciones de temperatura, rompiendo con las teorías clásicas.

Para cada observable de un sistema descrito por una función de onda Ψ existe un operador lineal hermitiano asociado a la misma, por ejemplo para la energía mecánica total del sistema tenemos al operador Hamiltoniano H

$$\text{Linealidad: } \hat{H}(f + g) = \hat{H}f + \hat{H}g, \hat{H}(af) = a\hat{H}f.$$

$$\text{Hermitiano: } \int \Psi^* \hat{H} \Phi d\tau = \int \Phi \hat{H}^* \Psi^* d\tau$$

Después de haber analizado el operador hamiltoniano, vayamos al análisis de la función de onda.

La función de onda Ψ la cual describe el estado de un sistema de N cuerpos es función de todas las coordenadas de las partículas, en nuestro caso de los electrones e iones.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_k; R_1, R_2, \dots, R_i), \quad k + i = N \quad (8)$$

El sentido físico de la función de onda, está dado por la densidad de probabilidad $\Psi\Psi^*$ que al integrarse sobre todas las coordenadas obtenemos la probabilidad para el estado del sistema

$$\int \Psi\Psi^* d\tau \quad (9)$$

Como toda densidad de probabilidad, al ser integrada sobre todo el espacio de coordenadas su valor debe ser la unidad, condición conocida como normalización

$$\int_0^\infty \Psi\Psi^* d\tau = 1 \quad (10)$$

Ahora conjuntemos la función de onda y el operador Hamiltoniano, idealmente tendríamos que para cada observable o propiedad medible del sistema le asociamos un operador lineal hermitiano, por ejemplo a la energía mecánica H asociamos \hat{H} ,

el sistema tendrá un conjunto de estados disponibles s , y cada uno de ellos tendrá asociada una función de onda Ψ_s , sobre las cuales opera, redundando, el operador \hat{H} . Al tomar una serie de mediciones de la observable o propiedad física H lo que obtendremos es un conjunto de valores de H , cada uno de estos representando un estado H_s y asociando una función Ψ_s , al volver a repetir la misma serie de mediciones de la observable un número grande de veces, obtendríamos siempre el mismo conjunto de valores de H , es decir, el conjunto H_s . Que es precisamente lo que nos indica la ecuación de Schrödinger.

$$\hat{H}\Psi_s = H_s\Psi_s \quad (11)$$

Lo anterior esta prácticamente fuera de los experimentos reales, de ahí la importancia de obtener valores promedio para las observables o propiedades físicas del sistema.

Integrando los conceptos anteriores, dado un operador \hat{H} y un conjunto de idénticos sistemas caracterizados por alguna Ψ , mediciones de la propiedad u observable asociada con \hat{H} no darán la misma respuesta en todo momento. De lo anterior, se obtendrá una distribución de resultados para la observable, y su valor promedio es:

$$\langle H_s \rangle = \frac{\int \Psi_s \hat{H} \Psi_s d\tau}{\int \Psi_s \Psi_s^* d\tau} \quad (12)$$

Se han dado los elementos esenciales de nuestro problema, pero tratemos de

imaginar como atacar los términos increíblemente acoplados del Hamiltoniano de N cuerpos, el enorme número de términos involucrados aún para sistemas de pocos cuerpos, a pesar de apelar a aproximaciones y computadoras de alta velocidad de procesamiento, la obtención de Ψ_N y E_N es una tarea de extrema dificultad. Tomando un sistema de 6 iones y 16 electrones tendríamos 48 términos de energía cinética de los electrones, 96 términos de atracción electrón-ion, 120 términos de repulsión electrón-electrón, y dejemos por un momento los términos de interacción ion-ion.

Como hemos mencionado, la dificultad de nuestro problema es extrema, así que demos paso a una serie de aproximaciones que nos facilitaran nuestro análisis.

II.2 Aproximación para partículas independientes

La función de onda Ψ que describe el estado de un sistema de N cuerpos, es función de todas las coordenadas de las partículas, en nuestro caso, de los electrones e iones

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_k; R_1, R_2, \dots, R_i), k + i = N. \quad (13)$$

Haciendo

$$\Psi = \Phi(r_1, r_2, \dots, r_k)\varphi(R_1, R_2, \dots, R_i), \quad (14)$$

a la función Φ le corresponde el eigenvalor E_Φ y a la función φ el eigenvalor E_φ .

Además, como $\hat{H} = \hat{H}_\Phi + \hat{H}_\varphi$, tenemos

$$\hat{H}\Psi = E_\Psi\Psi \quad (15)$$

y

$$[\hat{H}_\Phi + \hat{H}_\varphi]\Psi = (E_\Phi + E_\varphi)\Phi\varphi, \quad (16)$$

donde $E_\Psi = E_\Phi + E_\varphi$.

El sistema de N cuerpos lo hemos reducido a 2 subsistemas de partículas que no interactúan.

De manera similar podemos continuar aplicando lo anterior para cada subsistema.

Sea :

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_k) = \phi(r_1)\phi(r_2)\dots\phi(r_k), \quad (17)$$

donde para la función $\phi(r_1)$ le cooresponde el eigenvalor $E_{\phi(r_1)}$, para la función $\phi(r_2)$ el eigenvalor $E_{\phi(r_2)}$, y para la función $\phi(r_k)$ le corresponde el eigenvalor $E_{\phi(r_k)}$.

Además, siendo $\hat{H} = \hat{H}_{\phi(r_1)} + \dots + \hat{H}_{\phi(r_k)}$, tenemos

$$\hat{H}\Phi = E_\Phi\Phi \quad (18)$$

$$[\hat{H}_{\phi(r_1)} + \dots + \hat{H}_{\phi(r_k)}]\Phi = [E_{\phi(r_1)} + \dots + E_{\phi(r_k)}]\phi(r_1)\dots\phi(r_k) \quad (19)$$

donde $E_\Phi = E_{\phi(r_1)} + \dots + E_{\phi(r_k)}$.

Obteniendo que el subsistema que originalmente es un problema de N cuerpos, lo hemos reducido al problema de un cuerpo N veces, no existiendo interacción entre las partículas.

II.3 Aproximación Born-Oppenheimer

Supongamos que en el sistema de N cuerpos conformado por los electrones y los iones, estos últimos se encuentran semiestáticos, desplazándose alrededor de puntos de equilibrio. La ecuación de Schrödinger de N cuerpos en ausencia de campos externos y acoplamiento espín-orbita $S \cdot L$ es

$$\left(-\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_{ef}(r, R^0) - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2\right) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (20)$$

$$V_{ef}(r, R^0) = K \sum_k \sum_{k', k''} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i''} V_{ion}(R_i^0 - R_{i'}^0) + \sum_k \sum_i V_{ele-ion}(r_k - R_i^0) \quad (21)$$

$r = (r_1, r_2, \dots, r_k)$ conjunto de coordenadas electrónicas.

$R = (R_1, R_2, \dots, R_i)$ conjunto de coordenadas de los iones.

$R^0 = (R_1^0, R_2^0, \dots, R_i^0)$ conjunto de coordenadas de configuración de equilibrio de los iones.

Observamos que las coordenadas de los iones en la configuración de equilibrio

aparecen como un parámetro del sistema, de hecho el término de potencial efectivo $V_{ef}(r, R^0)$ sólo depende de las coordenadas electrónicas.

De lo anterior podemos desacoplar el sistema utilizando la aproximación para partículas independientes. Sea

$$\Psi(r, R) = \Phi(r, R^0)\varphi(R). \quad (22)$$

Utilizando el hecho de que cuando se considera a los iones realmente estáticos, donde su energía cinética es nula, la ecuación que representa al sistema es

$$\left(-\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_{ef}(r, R^0)\right)\Phi(r, R^0) = E_{ef}^0 \Phi(r, R^0) \quad (23)$$

la cual es conocida como la ecuación electrónica.

Haciendo uso de los dos argumentos anteriores tenemos para nuestra ecuación inicial.

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 + E_{ef}^0\right)\Phi(r, R^0)\varphi(R) = E\Phi(r, R^0)\varphi(R). \quad (24)$$

Si la función de onda electrónica $\Phi(r, R^0)$ varía muy poco respecto al cambio de las coordenadas de los iones, tenemos la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer

$$\nabla_i^2[\Phi(r, R^0)\varphi(R)] = \Phi(r, R^0)\nabla_i^2\varphi(R). \quad (25)$$

Obtendiendo

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 + E_{ef}^0\right)\varphi(R) = E\varphi(R). \quad (26)$$

La cual es conocida como la ecuación iónica, explícitamente independiente del movimiento electrónico, pero intrínsecamente su efecto aparece en el término E_{ef}^0 el cual actúa como la energía potencial del movimiento iónico.

El desarrollo anterior ha proporcionado una ventaja muy útil en los cálculos de la energía electrónica del sistema de N cuerpos, habiendo dado las aproximaciones necesarias para el desacople de los movimientos electrónicos e iónicos.

II.4 Ecuación Electrónica

Los cálculos de estructura electrónica del estado sólido, generalmente comienzan partiendo de la ecuación electrónica obtenida en la sección anterior. Pero el término de interacción electrón-electrón es muy complicado de tratar por su dependencia no lineal, así como por su antisimetría traslacional, unido a esto el gran número de cálculos generados por pares de electrones. De lo anterior una manera de reducir lo laborioso del problema es recurrir a la aproximación para partículas independientes eliminando tal término del potencial efectivo.

La ecuación electrónica eliminando el término de interacción electrón-electrón, para una configuración o geometría dada es

$$\left(-\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_{ef}(r, R^0)\right) \Phi(r, R^0) = E_{ef}^0 \Phi(r, R^0), \quad (27)$$

donde

$$V_{ef}(r, R^0) = +\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i' \neq i} V_{ion}(R_i^0 - R_{i'}^0) + \sum_k \sum_i V_{ele-ion}(r_k - R_i^0). \quad (28)$$

Reconociendo al operador hamiltoniano para un electrón o partícula como

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_{ef,k}(r_k, R^0) \quad (29)$$

donde el potencial efectivo para un electrón es

$$V_{ef,k}(r_k, R^0) = +\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i' \neq i} V_{ion}(R_i^0 - R_{i'}^0) + \sum_k \sum_i V_{ele-ion}(r_k - R_i^0), \quad (30)$$

entonces nuestra ecuación electrónica se transforma en

$$\sum_k H_k \Phi(r) = E_{ef}^0 \Phi(r) \quad (31)$$

Donde $\Phi(r, R^0) = \Phi(r)$ y el potencial efectivo de un - electrón $V_{ef,k}(r_k, R^0) = V_{ef,k}(r_k)$, ya que R_0 es un parámetro en nuestra ecuación.

Utilizando la aproximación para partículas independientes, en acuerdo con la eliminación del término de interacción electrón - electrón es

$$\Phi(r) = \phi(r_1)\phi(r_2)\dots\phi(r_k), \quad (32)$$

tenemos

$$H_k \phi_k(r_k) = E_k \phi_k(r_k) \quad (33)$$

y

$$E_{ef}^0 = \sum_k E_k \quad (34)$$

El problema de N cuerpos lo hemos reducido al problema de 1 cuerpo N veces, donde ahora tenemos ecuaciones que describen un electrón en la localización r_k en el potencial efectivo V_{ef} de los iones, y la suma de las energías de un electrón E_k nos dan la energía total electrónica.

Un requisito que debe poseer la ecuación de onda total Φ es su apego con el principio de antisimetría de Pauli, el cual versa sobre el efecto relativista del espín o momento angular magnético intrínseco de las partículas subatómicas. Para los electrones que poseen espín fraccionario impide que dos fermiones posean números cuánticos idénticos, al menos deben diferir en su valor de spin $\pm \frac{1}{2}h$ para fermiones. Otra forma de decir lo anterior es que la función de onda cambia de signo ante el intercambio de electrones en sus coordenadas espaciales y de espín, lo anterior es reflejado en el determinante de Slater¹

¹Debemos mencionar que la función de onda depende las coordenadas espaciales (r_k) y de espín (s), es decir $\Phi(r_k, s) = \Phi(q_i)$

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) \dots \phi_N(q_1) \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \phi_1(q_N) \dots \phi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (35)$$

II.5 Potencial Efectivo con Simetría Traslacional

En la sección anterior hemos eliminado el término de interacción electrón-electrón en la ecuación electrónica; se observa que la estructura de niveles de energía de los electrones se verá afectada principalmente por el potencial efectivo conformado por la configuración espacial de los iones. Estamos ante un punto crucial de nuestro análisis teórico. El caso para un potencial efectivo no nulo con simetría traslacional nos lleva al corazón del estado sólido, el estudio de sistemas cristalinos (Kronig y Penney, 1931).

La ecuación de Schrödinger de un electrón para un sólido cristalino sujeta a las aproximaciones realizadas anteriormente es

$$\hat{H}_k \phi_k(r_k) = E_k \phi_k(r_k) \quad (36)$$

donde

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_{ef,k}(r_k, R^0) \quad (37)$$

y el potencial efectivo para un electrón $V_{ef,k}(r_k, R^0)$ el cual posee simetría traslacional, siendo r_n un vector de traslación en el espacio real esta representado por:

$$V_{ef,k}(r_k) = V_{ef,k}(r_k + r_n) \quad (38)$$

$$r_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3; \quad n_1, n_2, n_3 \in Z \quad (39)$$

Se ha omitido R_i^0 , ya que sólo funge como un parámetro.

Para el problema anterior Bloch (1928) demostró que la función de onda solución de la ecuación de Schrödinger sujeta a condiciones a la frontera periódicas posee la siguiente expresión.²

$$\phi_k(r_k) = U_k(r_k) \exp(ik \cdot r_k), \quad (40)$$

donde $U_k(r_k) = U_k(r_k + r_n)$,

se observa que es una onda plana modulada por una función $U_k(r_k)$ que posee la simetría traslacional del potencial efectivo. Las funciones anteriores se conocen como

²El sólido se considera infinito para los cálculos, es decir, se eliminan los efectos de superficie, pero sabemos que el sólido es un sistema finito en la realidad, y la manera que lo hacemos compatible con la periodicidad infinita es hacer uso de las condiciones a la frontera periódicas, $\phi(X + n_1 a_1, Y + n_2 a_2, Z + n_3 a_3) = \phi(X, Y, Z)$ donde n_1, n_2, n_3 son números enteros

funciones de Bloch.

Los valores permitidos para el vector de onda k en la ecuación (40), dependerán del potencial efectivo involucrado así como de las condiciones a la frontera periódicas, dando lugar a un espectro o valores de energía electrónica consistiendo de conjuntos de los mismos formando continuos separados por intervalos finitos (Kronig y Penney, 1931).

Las siguientes propiedades se desprenden de las funciones de Bloch:

I- Las funciones de Bloch cuyos vectores de onda difieren por un vector de la red recíproca G llamado el vector de traslación en el espacio recíproco, son idénticas

$$\phi_{k+G}(r_k) = \phi_k(r_k) \quad (41)$$

II- Los eigenvalores de Energía E_k son una función periódica de los números k o vectores de onda de las funciones de Bloch o espacio recíproco

$$E_k = E_{k+G} \quad (42)$$

III- Las funciones de onda $\phi_k(r_k)$ y los eigenvalores de energía $E(k)$ son periódicas en el espacio recíproco, de tal forma que sólo se necesita conocer estas funciones para los valores de k permitidos en la primera zona de Brillouin³.

IV- Los estados de energía de un-electrón en un potencial periódico pueden ser

³Región formada por la celda unitaria en el espacio recíproco

representados por superficies de energía $E = E(k)$ que son una función periódica del vector de onda en el espacio recíproco, estas superficies de energía forman la estructura de bandas electrónicas del cristal. Intersecciones con planos paralelos en direcciones de alta simetría para la estructura cristalina en el espacio recíproco son las que se gráficán en la literatura científica, de lo anterior se han definido puntos especiales los cuales estan contenidos en los planos de intersección para cada estructura cristalina (Γ , Ω , X , etc.).

II.6 Enlace Fuerte - Hückel Extendido

Imaginemos que los electrones de valencia en el sólido están fuertemente enlazados o ligados a los iones, es decir, localizados; prácticamente perteneciendo a los electrones internos del ion, ocupando niveles energéticos disponibles del ion o átomo al cual se enlaza, pero perturbados por los iones vecinos o del entorno del ion o átomo enlazante.

La ecuación de Schrödinger para un-electrón eliminando cualquier interacción electrón-electrón, espín-orbita y externa, para una configuración o geometría dada es

$$\hat{H}_k \phi_k(r_k) = E_k \phi_k(r_k), \quad (43)$$

donde

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_{ef,k}(r_k, R^0) \quad (44)$$

y

$$V_{ef,k}(r_k, R^0) = +\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i' \neq i} V_{ion}(R_i^0 - R_{i'}^0) + \sum_k \sum_i V_{ele-ion}(r_k - R_i^0) \quad (45)$$

Observemos primero el Hamiltoniano de nuestro problema. El término de interacción electrón-ion $\sum_k \sum_i V_{ele-ion}(r_k - R_i^0)$ es el paso crucial en nuestra aproximación de enlace fuerte.

Imaginemos que el electrón en la posición r_k está localizado al ion o átomo en la posición R_m^0 , entonces tendremos un término de interacción $V_{ele-ion}(r_k - R_m^0)$; los restantes términos $\sum_k \sum_i V_{ele-ion}(r_k - R_i^0)$ para $i \neq m$, pertenecen a los iones o átomos vecinos los cuales también perturban al electrón, Desarrollándolo tenemos:

$$\sum_k \sum_i V_{ele-ion}(r_k - R_i^0) = V_{ele-ion}(r_k - R_m^0) + \sum_k \sum_{i, i \neq m} V_{ele-ion}(r_k - R_i^0) \quad (46)$$

De lo anterior tenemos ahora para nuestro problema

$$[\hat{H}_{atom} + \hat{H}_{pertur}] \phi_k(r_k) = E_k \phi_k(r_k), \quad (47)$$

donde

$$\hat{H}_{atom} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_{ele-ion}(r_k - R_m^0) \quad (48)$$

y

$$\hat{H}_{pertur} = \sum_k \sum_{i, i \neq m} V_{ele-ion}(r_k - R_i^0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i \neq i'} V_{ion}(R_i^0 - R_{i'}^0). \quad (49)$$

El término de interacción ion-ion $\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i', i \neq i'} V_{ion}(R_i^0 - R_{i'}^0)$ podría estar presente en el cálculo si existiera forma de simular la presencia de las repulsiones iónicas dentro de las energías o términos electrónicos (Hoffmann, 1963).

Lo anterior resalta un término atómico más un término adicional proveído por los iones, nos enfrentamos a un típico problema molecular.

Ahora vayamos a la función de onda. De acuerdo con la teoría orbital molecular, la función de onda molecular de un electrón embebido en el ambiente de los iones es una combinación lineal de las funciones de onda atómica (LCAO) de los iones que conforman la molécula⁴.

Para un sólido cristalino, de la forma funcional de las funciones de Bloch, observamos que la función moduladora $U_k(r_k) = U_k(r_k + r_n)$ la cual posee la simetría traslacional del potencial efectivo, por su carácter periódico puede ser expandida en una serie de funciones base apropiadas, es decir una combinación lineal de las mismas. Para nuestro problema, identificando las funciones base a ser las funciones de los orbitales atómicos de los átomos que construyen el sólido cristalino, obtenemos el puente entre las metodologías moleculares y del estado sólido.

Entonces la función de onda $\phi_k(r_k)$ de nuestro problema, la cual suponemos

⁴Debe enfatizarse que no existen aún bases teóricas para proponer tal aproximación (LCAO)

es una función de Bloch, y ésta a su vez una combinación lineal de funciones atómicas $\chi_j(r_k - R_m^0)$, será nuestra función de onda cristalina o del cristal propuesta:

$$\phi_k(r_k) = \sum_{j=1}^n \exp(ik_k) \chi_j(r_k - R_m^0) = \sum_{j=1}^n C_{kj} \chi_j(r_k - R_m^0) \quad (50)$$

Una vez construida nuestra posible función de onda cristalina y nuestro Hamiltoniano con su potencial efectivo para la ecuación de Schrödinger de un-electrón eliminando la interacción electrón-electrón para una configuración ionica determinada, calculamos los estados de energía electrónica E_k del cristal, los cuales son una medida del potencial efectivo sobre un electrón localizado en el k-ésimo orbital cristalino ϕ_k , a través del procedimiento conocido como el principio variacional:

Sea

$$\langle E_k \rangle = \frac{\int \phi_k \hat{H}_k \phi_k d\tau}{\int \phi_k^2 d\tau} \quad (51)$$

entonces

$$\frac{\partial \langle E_k \rangle}{\partial C_{kj}} = 0 \quad (52)$$

El sistema de ecuaciones lineales obtenido es expresado en forma compacta.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [H_{ij} - E_k S_{ij}] C_{ij} = 0, \quad (53)$$

donde

$$H_{ij} = \int \chi^* \hat{H}_k \chi d\tau \quad (54)$$

$$S_{ij} = \int \chi^* \chi d\tau \quad (55)$$

Cuyo determinante asociado se requiere que se anule (ecuaciones linealmente dependientes).

$$|H_{ij} - E_k S_{ij}| = 0 \quad (56)$$

La solución de la ecuación polinomial que resulta de la expansión del determinante proveerá n energías orbitales. La sustitución de las mismas en las ecuaciones lineales y la condición de normalización sobre los orbitales cristalinos⁵

$$\int \phi_k^* \phi_k d\tau = \sum_j^n C_{ki} S_{ij} C_{kj} = 1 \quad (57)$$

nos permiten determinar los coeficientes C_{kj} , donde la magnitud de los mismos esta relacionada con el peso del orbital atómico en el orbital cristalino.

Al resolver el determinante secular asociado a las ecuaciones lineales, introducimos algunas aproximaciones:

I- Los elementos de la diagonal asociados a H , es decir, los H_{ii} conocidos como integral de Coulomb son tomados a ser igual a la energía de ionización de un electrón en el i -ésimo orbital de valencia atómico del átomo libre en el estado apropiado (Valence State Ionization Potential, VSIP)

⁵ $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$

$$H_{ii} = -VSIP(\chi_j) \quad (58)$$

Este valor puede ser derivado de espectroscopía o de métodos de cálculo *Ab initio*.

II- Los elementos fuera de la diagonal asociados a H, es decir H_{ij} conocidos como integral de enlace son evaluados de acuerdo a la relación de Wolfsberg-Helmholtz donde K_a (Hoffmann, 1963) es un parametro ajustable

$$H_{ij} = K_a S_{ij} \frac{[H_{ii} + H_{jj}]}{2}; K_a = 1.75 \quad (59)$$

III- La energía de interacción entre dos diferentes átomos no está restringida a los centros entre los primeros vecinos, también se incluyen a todos los átomos del sólido dependiendo sobre el valor de la integral de traslape (overlap) S_{ij} de los orbitales atómicos χ_j , la cual depende su valor sobre la identidad de los átomos, la distancia entre los orbitales atómicos y la naturaleza del traslape entre ellos (σ, π, δ).

IV- El conjunto base: Los orbitales de valencia atómicos son aproximados con orbitales atómicos tipo Slater(STO) de tipo simple para orbitales s y p, y de tipo doble para orbitales d

$$\chi_{s,p} = r^{n-1} \exp(-\xi r) Y(\theta, \omega) \quad (60)$$

$$\chi_d = r^{n-1} [C_1 \exp(-\xi_1 r) + C_2 \exp(-\xi_2 r)] Y(\theta, \omega) \quad (61)$$

n = número cuántico principal.

r = distancia al electrón desde el núcleo.

$Y(\theta, \omega)$ = Parte angular de la función de onda atómica (da la forma del orbital atómico).

ξ, ξ_1, ξ_2, C_1 y C_2 son constantes compiladas en tablas.⁶

V- La energía total es la suma de las energías de un-electrón, como lo habíamos mencionado anteriormente

$$E_{tot} = E_{ef}^0 = \sum_k E_k \quad (62)$$

Finalmente, a manera de resumen, el primer trabajo de la teoría del Hückel Extendido en el ámbito molecular apareció en el Journal of Chemical Physics en Septiembre de 1963 por Roald Hoffmann, Premio Nobel de Química en 1981. Es el método aproximado más simple elaborado con aproximaciones semiempíricas y específicas. Los orbitales moleculares (o cristalinos) son expresados como una combinación lineal de los orbitales atómicos (LCAO), usándose solo los orbitales de valencia atómicos en cada átomo de la molécula (o cristal), principalmente, 1s, 3p (p_x, p_y, p_z), y 5d ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$), dando lugar a orbitales moleculares (o cristalinos) tipo σ , π y δ , y éste es el hecho del porqué llamarlo Hückel extendido ya que anteriormente sólo

⁶Tablas de parámetros para cálculos extendidos de Hückel, por Santiago Alvarez (Alvarez, 1993), Universidad de Barcelona, España.

se tomaban en cuenta los orbitales de valencia atómicos s y p dando lugar a orbitales moleculares tipo σ y π .

Capítulo III

MATERIALES Y MÉTODOS

III.1 ¿Qué es YAeHMOP?

YAeHMOP es un grupo de programas para realizar cálculos de estructura electrónica con el método de Hückel extendido en sistemas moleculares y extendidos (superficies y cristales), además provee análisis y visualización de resultados. El núcleo del paquete computacional son los programas "bind" y "viewkel"¹.

YAeHMOP es estructurado, escrito y mantenido por Greg Landrum (Landrum, 1995)², el cual forma parte del grupo de trabajo de Roald Hoffmann en el Departamento de Química en Cornell University en EUA.

¹Ambos programas están estructurados para ser fácilmente instalados en sistemas de cómputo con diferentes arquitecturas

²<http://overlap.chem.cornell.edu:8080/landrum>

III.1.1 Programa bind

El programa bind realiza los cálculos del método de Hückel extendido. Este puede ser usado para realizar cálculos en moléculas y sistemas extendidos de 1, 2 ó 3 dimensiones, utilizando la aproximación de enlace fuerte.

bind es un reescrito del antecesor programa new3. Está escrito completamente en lenguaje C. Actualmente no existe restricción sobre el número de átomos, puntos k , u orbitales a ser usados (esto no es completamente cierto ya que existe una limitante, no más de 20 átomos diferentes a ser usados en cada cálculo). La única limitación es la cantidad de memoria que la computadora posea y el tiempo de que se disponga para esperar la finalización de los cálculos.

Los archivos de entrada deben contener palabras claves, las cuales son reconocidas por el programa bind.

A continuación mencionaremos algunas ventajas y desventajas que provee el programa bind relevantes en la realización de nuestros cálculos.

I- Generación automática de puntos k a lo largo de líneas de simetría para cálculos de estructura de bandas.

II- Entrada de coordenadas cartesianas estandar en las posiciones atómicas.

III- Determinación de los elementos de simetría del sistema, independientemente de la orientación del mismo.

IV- Los datos de los cálculos de densidad de estados DOS (Density of states) y

población de traslape de orbitales cristalinos COOP (Crystal Overlap Orbital Population) son distribuidos en formato ASCII, de tal manera que se pueden graficar en cualquier paquete gráfico.

V- No se incluyen orbitales tipo f.

III.1.2 Programa viewkel

El programa viewkel es una ventana tipo X³, para despliegue e impresión visual de los resultados obtenidos con el programa bind, esta ventana tipo X posee un menú con el cual podemos interaccionar para manipular nuestros datos. De relevancia son:

I- Manipulación Interactiva en 3-D de estructuras moleculares.

II- Soporte para sistemas extendidos: crecimiento de cristales de cualquier tamaño.

III- Salida de archivos tipo Postscript.

IV- Disponible para colocar estructuras y gráficas sobre la misma página de despliegue con la finalidad de hacer comparaciones o cualquier uso específico.

III.2 Inicio a los cálculos

La idea de esta sección es informar el proceso que se lleva a cabo cuando nos enfrentamos a realizar algún cálculo con YAeHMOP.

³X Window System es una red transparente de sistemas de ventana desarrollada en Massachusetts Institute of Technology el cual corre sobre un amplio rango de máquinas de cómputo y gráficas con diferentes arquitecturas y sistemas operativos

Imaginemos que el paquete esta adecuada y completamente instalado⁴.

Es importante tener conocimiento del sistema operativo de la computadora.

El primer paso es crear un archivo de entrada, utilizando cualquier editor de textos, el cual contendra palabras claves que son reconocidas por el programa bind para realizar la operaciones adecuadas.

Naturalmente que tales palabras claves proveen especificación de datos de entrada como por ejemplo, coordenadas de los componentes o átomos del sistema, número de electrones del sistema, especificación del tipo de sistema: molecular o extendido, puntos K, etc; información de las operaciones a realizar: Estados de energía, Bandas de energía, Densidad de estados, etc; y opciones de impresión de resultados, aparte de los resultados impresos por definición.

Para la creación del archivo de entrada se utiliza cualquier editor de textos y su extensión debe ser: .bind

La primera línea del archivo de entrada debe ser: Not New3!

Una vez creado el archivo de entrada, con sus palabras claves debemos correrlo utilizando el siguiente comando o instrucción: bind nombre-del-programa.bind

Lo anterior crea dos archivos de salida:

nombre-del-programa.bind.status el cual contiene información del cálculo,

nombre-del-programa.bind.out el cual contiene todos los resultados.

⁴El administrador de sistemas del departamento ha sido capaz de realizar la instalación y adecuaciones correctas para la máquina con especificaciones establecidas

Los datos y resultados obtenidos están a la disposición de ser desplegados visualmente usando viewkel, el cual se invoca sólo con escribir viewkel en cualquier línea de comandos.

III.3 Archivo de entrada

Como hemos mencionado el archivo de entrada está estructurado de palabras claves que seran reconocidas por el programa bind para realizar las tareas específicas. El archivo de entrada estara estructurado con cierta lógica en las instrucciones, aunque se esta trabajado para que el formato lógico no sea muy rígido.

Las palabras claves son reconocidas independientemente sí son mayúsculas o minúsculas, por ejemplo: ELECTRONES, Electrones, electrones, todas trabajan.

Cualquier línea en el archivo de entrada que comience con punto y coma (;) sera ignorada, lo anterior permite hacer comentarios en el mismo archivo.

El número de espacios es ignorado, no hay que preocuparse por poner exactamente los espacios y datos intercalados con ciertos números enteros, para que sean tomados en cuenta por el programa bind.

La primera línea del archivo de entrada debe contener la palabras : Not new3!.

La segunda línea debera contener el título del trabajo.

Las siguientes líneas contendran las palabras claves las cuales proveen información de los datos de entrada, procesos a realizar e impresión de resultados, las cuales

describiremos a continuación.

Es importante mencionar que solo describiremos aquellas palabras claves de las que haremos uso en el presente trabajo.

Geometry

La primera línea después de la palabra clave geometry, contendrá el número de átomos del sistema (molécula o celda unitaria del sistema extendido o cristal).

La segunda línea contendrá las coordenadas atómicas Å distribuidas como se indica a continuación.

Geometry

Número de Átomos

Núm.	Sím.Atóm.	Posición X	Posición Y	Posición Z.
1	H	0.0000	1.5430	3.7777
2	*	0.4444	2.0767	5.9999

Nota: Cuando en lugar del símbolo atómico aparece un asterisco, implica que posteriormente a este átomo se le debará proveer símbolo y parámetros específicos, ya que en nuestro sistema molecular o extendido existen muchos átomos del mismo tipo y con la finalidad de no repetir todos los parámetros para cada uno, sólo lo hacemos para este átomo, identificando el programa con anterioridad que se debe

proveer los mismos parámetros a los átomos de un mismo elemento químico.

Electrons

La siguiente línea después de la palabra clave electrons, deberá contener el número de electrones de valencia en la molécula o celda unitaria del sistema extendido o cristal:

Electrons

Número-de-electrones

Parameters

La palabra clave parameters, siempre debe aparecer después de la palabra clave geometry.

La siguiente línea deberá contener los parámetros de especificación para cada átomo que posea asterístico en Geometry: Símbolo atómico (Símb.), Número Atómico (NA), Número de Electrones de Valencia (NEV), Parámetros de los orbitales atómicos tipo s, p y d.

Parameters

Símb - NA - NEV - $n_s \xi_s IP_s$ - $n_p \xi_p IP_p$ - $n_d \xi_1 \xi_2 IP_d C \xi_1 C \xi_2 C$.

Bi 83 5 6 2.56 -15.19 6 2.07 -7.79 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 .

Los valores numéricos anteriores son los parámetros de los orbitales de valencia

atómicos aproximados con orbitales tipo Slater (STO) los cuales mencionamos en el capítulo anterior. Tales valores numéricos se encuentran en la tabla de parámetros para cálculos extendidos de Hückel compilados por Santiago Alvarez (Alvarez,1993) de la Universidad de Barcelona, España.

Lattice

La palabra clave lattice, solo debe aparecer después de la palabra clave geometry.

Sólo se usa en sistemas extendidos de 1, 2 ó 3 dimensiones. Las siguientes líneas después de esta son:

- I- Número de dimensionalidad del sistema.
- II- Número de traslapes de los orbitales considerados a lo largo de cada dirección.
- III- Los vectores de la red, se especifican de la siguiente manera, del átomo 1 (comienza el vector y se encuentra dentro de la celda unitaria) al átomo 2 (termina el vector y se encuentra fuera de la celda unitaria). Así mismo, los átomos 2 deben ser los más altos numerados en la especificación de la geometría. El número de vectores de la red debe ser igual a la dimensionalidad del cristal.

Lattice

Dimensionalidad.

Número de traslape en cada dirección.

Vectores de la red(Átomo1 - Átomo2).

El número de traslapes en cada dirección específicamente determina cuántas celdas unitarias de la estructura cristalina específica deberá tomar en consideración el programa cuando construye la matriz de traslape en el espacio k o recíproco. La idea es tomar en consideración hasta los traslapes suficientemente alejados con la idea de que la matriz de traslape se anule. Un criterio general es tomar en cuenta traslapes hasta una longitud tal que la longitud del vector de la red real veces el número de traslapes tome valores entre 20 y 30 Å. Lo anterior resulta en un compromiso entre tiempo de cómputo (tomar demasiados traslapes) y llevar a cabo eficientemente el procedimiento de diagonalización de la matriz de traslapes (pocos traslapes falla el procedimiento).

k points

Un conjunto de puntos k se requiere para cálculos de propiedades promedio, las cuales se aplican sólo a cálculos de sistemas extendidos y se explicaran en una sección posterior.

La primera línea después de la palabra clave k points, contiene el número de puntos k .

La segunda línea contiene las coordenadas y pesos para los puntos k . Cada punto k debera ir sobre sus propia línea.

K points

40

a	b	c	peso
0.4555555555555555	0.4555555555555555	0.4555555555555555	1

Un estudio completo de la selección de los puntos K en el espacio recíproco y sus factores de peso en simetrías cristalinas es dado por Rafael Ramírez y Michael C. Bohm (Ramírez y Bohm, 1988).

Band

La palabra clave band, genera la estructura de bandas del sistema extendido.

La primera línea después de esta palabra clave contiene el número de Puntos k a usar a lo largo de cada línea de simetría.

La segunda línea debe contener el número de puntos especiales a ser usados en el espacio recíproco.

La tercera línea debe contener los nombres y localizaciones de los puntos especiales (P.E.).

Band

40

3

P.E. Localización en el espacio recíproco.

Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

X 0.0000 0.5000 0.0000

Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

El programa genera líneas de simetría conectando los puntos especiales en el orden en los cuales ellos fueron definidos. El número de puntos entre cada punto especial con la finalidad de conexión entre los mismos será generado automáticamente. Generalmente el uso de 40 puntos k por línea de simetría, entre puntos especiales, trabaja adecuadamente bien para el siguiente paso de suavizado de propiedades promedio (DOS, COOP) realizado por los programas de interpolación de datos del programa bind, con la finalidad de ser desplegados gráficamente por viewkel.

El programa produce un archivo adicional (nombre-del-archivo.bind.band) con la información y resultados necesarios para construir la estructura de bandas utilizando viewkel. La generación de puntos especiales en el espacio recíproco de estructuras cristalinas es dado por Rafael Ramírez y Michael C. Bohm (Ramirez y Bohm, 1986).

El número de Puntos k a ser seleccionados es una pregunta complicada de responder, lo que se toma como guía es que el número de orbitales cristalinos deber ser igual o del orden de 1000, que sería igual al número de orbitales cristalinos en la celda unitaria veces el número de Puntos k. Este criterio debe ser cuidadosamente usado cuando se hacen modelos de interfaces y superficies.

Average Properties

La palabra clave average properties, se aplica solamente a cálculos extendidos.

Para sistemas extendidos debe proveerse de un conjunto de puntos k .

Al hacer un cálculo de propiedades promedio para el sistema, podemos :

I- Generar una curva de densidad de estados total (DOS).

II- Encontrar la energía de Fermi (E_f).

III- Determinación de la población de traslape promedio y las matrices de población de traslape reducida dentro de la celda unitaria.

IV- Encontrar las ocupaciones orbitales promedio y cargas netas.

V- Reportar los valores promedio de cualquier población de traslape de los orbitales cristalinos (COOP).

Projected DOS

Esta subsección contiene la lista de densidades de estado (DOS) que serán proyectadas. Cada densidad de estados está compuesta de múltiples contribuciones (por tipo de orbital) las cuales al ser agregadas forman la total.

La primera línea después de la palabra clave Projected DOS contiene el número de diferentes proyecciones a realizar.

La segunda línea consiste del tipo de orbitales (átomo u orbital) que serán proyec-

tados, contribuciones y su peso, de acuerdo a como se numeraron en la geometría.

TYPE Contrib1 Peso1, Contrib2 Peso2,

Orbitals 6 1 ,15 1

Supongamos que tenemos 2 átomos de Bismuto (Bi) en la celda unitaria, los numeramos como 1 y 2 en el comando geometry, cada Bismuto contiene los siguientes orbitales, los cuales hemos numerado con un superíndice para identificarlos tal y como lo hace el programa.

1 Bismuto: $s^1 p_x^2 p_y^3 p_z^4 d_{x^2-y^2}^5 d_{z^2}^6 d_{xy}^7 d_{xz}^8 d_{yz}^9$

2 Bismuto: $s^{10} p_x^{11} p_y^{12} p_z^{13} d_{x^2-y^2}^{14} d_{z^2}^{15} d_{xy}^{16} d_{xz}^{17} d_{yz}^{18}$

Si queremos proyectar las 2 densidades de estados que provienen de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} de los átomos de Bismuto :

Projected DOS

2

Orbitals 5 1, 14 1

Orbitals 6 1, 15 1

Podemos hacer tantas contribuciones como se quiera, las contribuciones promedio hacen que sus contribuciones individuales al ser sumadas den la unidad.

COOP

La palabra clave COOP, se utiliza para realizar un análisis de población de traslape de orbitales cristalinos.

La primera línea después de la palabra clave COOP especifica el número total de COOP a realizar.

La siguiente línea contiene las definiciones de los COOP

TYPE para indicar si los COOP son entre átomos u orbitales.

WHICH es el número del COOP. Diversos COOP con el mismo valor numérico de la clave WHICH serán promediados.

El COOP reportado es entre contrib1 en la celda unitaria y contrib2 en una celda definida por el vector con componentes (a, b, c).

COOP

1

TIPO CUAL Contrib1 Contrib2 a b c

Atom 1 2 1 0 1 0

El COOP anterior se realiza entre los átomos 1 y 2 en la celda unitaria, donde el átomo 2 se encuentra en la celda unitaria y el átomo 1 en la celda adyacente en la dirección b.

Printing

La palabra clave printing, indicará la información ha ser impresa en el archivo de salida principal. En muchos casos también controla las cosas que el programa actualmente cálcula.

Esta palabra clave es completamente distinta a todas las otras, ya que el programa espera otra lista de palabras claves. Toda palabra clave que sigue de Printing se asume que controlará qué es lo que aparece en el archivo de salida.

Palabras claves después de Printing:

I- Distance: Imprime la matriz de distancia atómica.

II- Overlap Population: Imprime la matriz de población de traslape de Mulliken.

III- Reduce Overlap Population: Imprime la población de traslape de Mulliken reducida.

IV- Charge Matrix: Imprime la matriz de carga.

V- Reduce Charge Matrix: Imprime la matriz de carga reducida.

VI- Wave Functions: Imprime las funciones de onda para la molécula.

VII- Net Charges: Imprime la carga neta sobre los átomos, como se determina usando el análisis poblacional de Mulliken.

VIII- Overlap: Imprime la matriz de traslape.

IX- Electrostatic: Imprime la contribución electrostática a la energía total. Ésto aún está en desarrollo.

X- Fermi: Imprime la energía de Fermi.

Cada una de estas opciones controlan la impresión en cada punto k. Tratar de obtener todas las opciones de impresión puede llevar a errores en el archivo de salida si se tiene demasiados puntos k.

III.4 Análisis de Simetría

El análisis de simetría realizado por bind es más extensivo y flexible que su antecesor New3. A pesar de que el programa no encuentra todos los elementos de simetría poseídos por las moléculas, adquiere muchos de ellos.

Con la finalidad de hacer el análisis de simetría tan flexible como sea posible, la molécula se desplazada al sistema de referencia del centro de masas. Se encuentran los momentos de inercia y la molécula como un todo (cuerpo rígido) se transporta al sistema de ejes principales (identificación con los ángulos de Euler). Esto permite realizar un mejor análisis para aquellas moléculas que no están exactamente localizadas o alineadas con los ejes cartesianos.

La transformación al sistema de ejes principales se controla por la palabra clave Principal Axes. Si esta palabra no se especifica, el análisis de simetría se hará en la orientación especificada en la subsección geometry.

Elementos de simetría:

I- Centros de Inversión

II- Ejes de rotación (de C_2 a C_6) alrededor de los ejes principales.

III- Ejes de rotación no propios (de S_3 a S_6) alrededor de los tres ejes principales.

IV- Planos espejo (perpendiculares a los ejes principales).

Los elementos de simetría encontrados, sus ejes, y átomos, los cuales son equivalentes bajo cada operación son impresos en el archivo de salida principal.

Las características de las funciones de onda con respecto a cada operación son determinadas construyendo la apropiada matriz de transformación para cada operación y transformando el vector de los coeficientes atómicos orbitales para cada orbital molecular. El resultado de este proceso es que la característica actual de la función de onda con respecto a la operación de simetría no es justamente una etiqueta de simetría - antisimetría .

III.5 Programas de Interpolación y Suavizado

En vista de generar visualmente entendibles curvas de densidad de estados y población de traslape de orbitales cristalinos, es necesario usar miles de puntos k en el cálculo, logrando el suavizado gráfico de los datos generados en el programa bind. Por razones obvias, lejos estaríamos de adoptar el uso de tantos puntos k .

Las partes de YAeHMOP que realizan la operación de suavizado son llamados fit dos, fit coop. Ambos toman el nombre del archivo de salida el cual da a bind como extensión.

```
bind Nombre-del-programa.bind
```

```
fit-dos Nombre del programa.bind
```

```
Enter E min:-50
```

```
Enter E max:50
```

```
Enter broadening:10
```

```
Enter Energy Step:0.5
```

El parámetro de ensanchamiento (broadening) el cual da el exponente de la función gaussiana normalizada de suavizamiento es controlado por el usuario. Un valor grande de ensanchamiento da lugar a líneas cortantes en las curvas de DOS y COOP.

Después de este proceso de suavizado, se producen archivos .DOS y .COOP, ahora los datos estan disponibles para desplegarlos visualmente con viewkel.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Información para el cálculo

Estudios cristalográficos del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ han revelado una fase cúbica simple predominante en altas temperaturas (650°C) con las siguientes especificaciones (Gunnar, 1937), ver Figura 1.

La longitud del cubo toma un valor de $5.52 \text{ \AA} \pm 0.0005 \text{ \AA}$, el cual permite 4 bismutos por celda unitaria. Las siguientes posiciones son propuestas:

$$4 \text{ Bi en : } \frac{333}{444}, \frac{311}{444}, \frac{131}{444}, \frac{113}{444}$$

$$6 \text{ O en : } 0\frac{11}{22}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$$

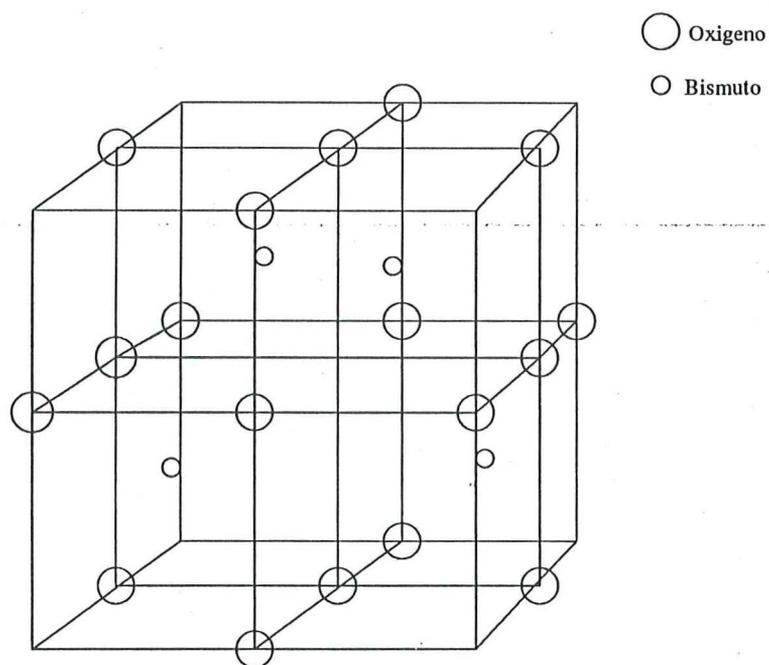
Cada Bi es rodeado por 6 oxígenos a una distancia de 2.40 \AA , la distancia oxígeno-oxígeno es de 2.70 \AA , y éstos forman una red coherente como se observa en

la Figura 1 . La clasificación cristalográfica es O_h^4 .

Lo anterior nos proporciona las siguientes posiciones atómicas del Bismuto y Oxígeno dentro de la unidad asimétrica (el número de átomos no equivalentes que al aplicarles las operaciones de simetría generan la celda cristalina). En adelante se estará haciendo referencia al archivo de datos del $\alpha - Bi_2O_3$ cap. IV.2.4..

Las líneas 9-22 del archivo de entrada contienen información de la especificación de la geometría :

1	Bi	4.14375	4.14375	4.14375
2	Bi	4.14375	1.38125	1.38125
3	Bi	1.38125	4.14375	1.38125
4	Bi	1.38125	1.38125	4.14375
5	O	0.00000	2.76250	2.76250
6	O	2.76250	0.00000	2.76250
7	O	2.76250	2.76250	0.00000
8	O	2.76250	0.00000	0.00000
9	O	0.00000	2.76250	0.00000
10	O	0.00000	0.00000	2.76250



Estructura cristalina Bi_2O_3 cubico simple

Figura 1

Las propiedades electrónicas del Oxígeno y del Bismuto se dan a continuación:

Oxígeno

Número atómico: 8

Configuración Electrónica: $1s^2 2s^2 2p^4$

Electrones de valencia: 2 del orbital atómico 2s

4 del orbital atómico 2p

Total: 6 electrones de valencia.

Bismuto

Número atómico: 83

Configuración Electrónica: $[Xe^{54}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$

Electrones de valencia: 2 del orbital atómico 6s

3 del orbital atómico 6p

10 del orbital atómico 5d

Total: 15 electrones de valencia.

De lo anterior tenemos que el número de electrones de valencia en la celda unitaria del α - Bi_2O_3 cúbico simple debido a 4 Bismutos y 6 Oxígenos es 96 (línea 25).

El conjunto base para los orbitales de valencia atómicos del compuesto son orbitales tipo Slater (STO) mencionados en el capítulo anterior y proporcionados en las tablas de parámetros para cálculos extendidos de Hückel por Santiago Alvarez (Alvarez, 1993) son (líneas 28-29):

Átomo	Orbital	H_{ii}	$\xi_{s,p,d,1}$	C_1	$\xi_{s,p,d,2}$	C_2
Oxígeno(O)	2s	-32.3	2.275			
	2p	-14.3	2.275			
Bismuto(Bi)	6s	-15.9	2.560			
	6p	-7.79	2.072			
Mercurio(Hg)	5d	-17.50	6.436	0.6438	3.032	0.5215

Se han utilizado los valores numéricos para el orbital 5d del Mercurio, ya que es el elemento químico más cercano al Bismuto para el cual existían valores reportados en la Tabla de parámetros para cálculos extendidos de Hückel (Alvarez, 1993).

Estamos trabajando con un sistema extendido tridimensional (líneas 30-33), e incluimos 3 traslapes en cada dirección (línea 35).

Los vectores de la red son (líneas 37-39):

1 11

1 12

1 13

donde sus posiciones atómicas están dadas por (líneas 20-22):

11 Bi 9.66875 4.14375 4.14375

12 Bi 4.14375 9.66875 4.14375

13 Bi 4.14375 4.14375 9.66875

Los átomos donde terminan los vectores de la red son los más grandes numerados, y se encuentran en la celda unitaria contigua (5.52 \AA), pero fuera de la celda unitaria principal, y en total el número de átomos en la celda unitaria sería de 13 (línea 7).

Como se realizarán cálculos de propiedades promedio como bandas de energía, densidad de estados y población de traslape de orbitales cristalinos, se hará uso de los puntos k , los cuales son generados automáticamente por el programa como se ha

mencionado (líneas 43-85).

La celda unitaria en el espacio recíproco o primera zona de Brillouin para una estructura cristalina cúbico simple está dada en la Figura 2. Observamos los puntos especiales a lo largo de líneas de simetría en el espacio recíproco. Existe la posibilidad de barrer el espacio recíproco de diferentes maneras, seleccionando las trayectorias entre los puntos especiales. El número de puntos k entre líneas de unión de los puntos especiales lo tomaremos igual a 23 (línea 89), y seleccionamos 5 puntos especiales (línea 91) de interés, cuyas coordenadas son (líneas 93-97):

Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

R 0.5000 0.5000 0.5000

X 0.0000 0.5000 0.0000

Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

M 0.5000 0.5000 0.0000

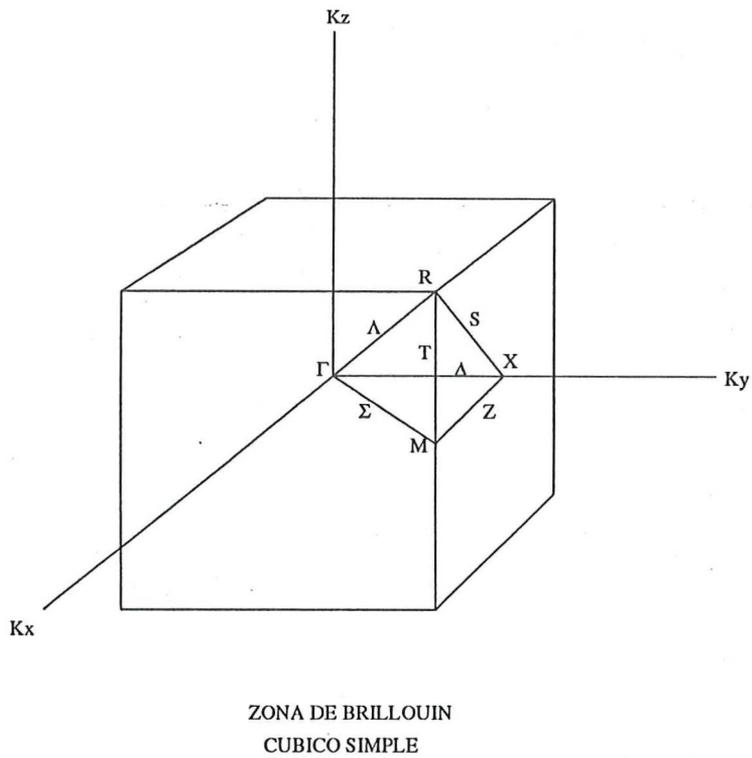


Figura 2

Con lo anterior podemos dar cominezo a nuestro análisis de estructuta electrónica del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Las palabras claves de las propiedades promedio tales como bandas de energía, densidad de estados, y población de traslape de orbitales cristalinos, se explicarán a continuación.

IV.2 Estructura Electrónica

IV.2.1 Bandas de Energía

La información que la estructura de bandas nos proporciona podemos resumirla de la siguiente manera (Hoffmann, 1988):

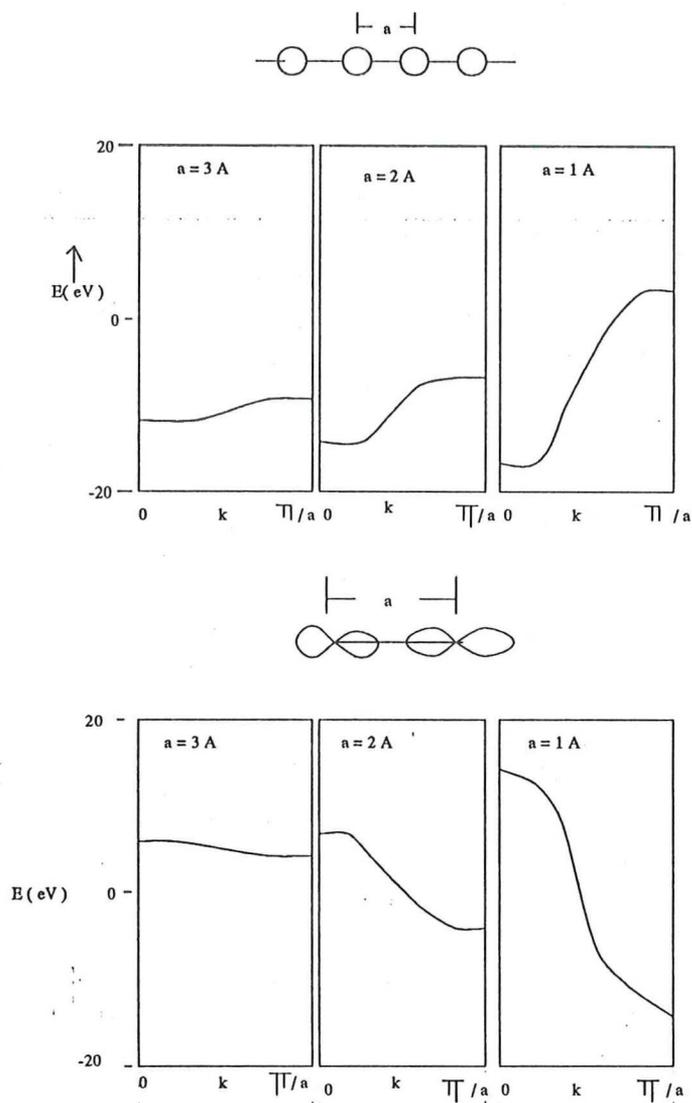
I- La gráfica representa la variación de la energía en función del vector k , a lo largo de direcciones específicas definidas por los puntos especiales en la primera zona de Brillouin.

II- Existen tantas bandas como orbitales atómicos existan en la celda unitaria.

III- La banda se desplaza alrededor de la energía del orbital que le da origen.

IV- Lo muy disperso o plano de las bandas es consecuencia del mucho o poco traslape de los orbitales atómicos (Figura 4).

V- La bandas aumentan o disminuyen su energía a lo largo de ciertas líneas en la zona de Brillouin como consecuencia de la simetría y topología (forma) de los orbitales atómicos interactuantes (Figura 3).



COMPORTAMIENTO DE ESTRUCTURA DE BANDAS PARA DIFERENTES ORBITALES ATOMICOS Y CONFIGURACIONES ESPACIALES.

Figura 3. Comportamiento de Estructura de Bandas para diferentes orbitales atómicos y configuraciones espaciales de una cadena lineal periódica de átomos idénticos. La estructura de bandas son gráficas de energía (eV) contra vector de onda k ($1/\text{Å}$).

La palabra clave que se debe invocar al realizar el cálculo de estructuras de bandas es Band (línea 87), la cual hace uso del conjunto de puntos k , la selección de puntos especiales en la primera zona de Brillouin para la estructura en cuestión (ver Figura 2), y el número de puntos entre líneas de alta simetría que unen los puntos especiales.

La estructura de bandas de energía de la estructura cristalina cubica simple del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, se reporta en la Figura 4.

La banda de más baja energía se ubica aproximadamente entre -34 y -32 eV, posteriormente se observa una región prohibida de 14.3 eV la cual nos lleva a la siguiente banda ubicada aproximadamente entre -18 y -14 eV, la siguiente banda se ubica aproximadamente entre -10.4 y 14 eV, la energía de Fermi (-8.5 eV) se ubica dentro de esta última banda.

La poca dispersión de las curvas de energía en la banda de valencia nos informa de la poca interacción de los orbitales en la celda.

La ausencia de un gap de energía semiconductor en el $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ esta en acuerdo a los resultados obtenidos por Medvedeva (Medvedeva et.al., 1996), pero en contradicción con resultados experimentales para óxidos de Bi_2O_3 con distintas estructuras cristalográficas (Debies et.al., 1977; Dolocan, 1987) y otros óxidos binarios (Kittel, 1986).

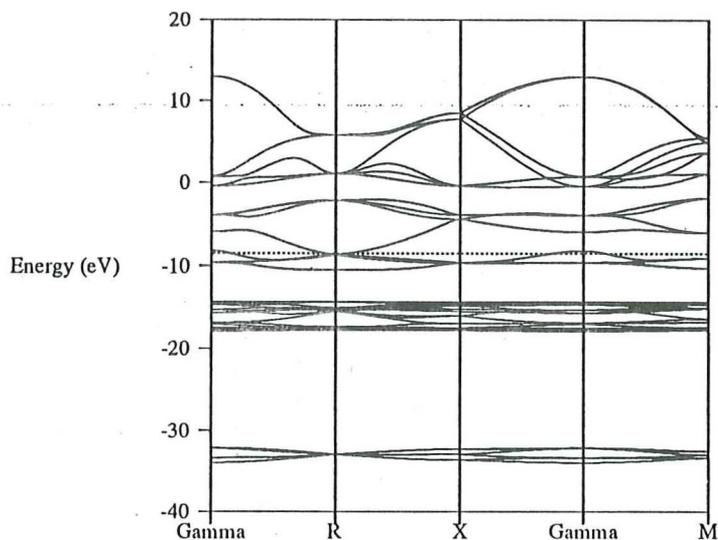


Figura 4. Estructura de bandas de energía de la estructura cristalina cubica simple del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Parámetro de red $a=5.523 \text{ \AA}$. La línea punteada indica la energía de Fermi.

Tabla I. Análisis de estructura de banda del la estructura cristalina cubica simple

del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Energía de Fermi	-8.494779 eV (tesis)
Ancho de la banda de valencia	25.48 eV (tesis)
Ancho de la banda de conducción	21.44 eV (tesis)
Gap de Energía (punto Gamma)	3.48 eV (tesis)

Tabla II. Valores teóricos y experimentales del gap de energía para algunos óxidos reportados en la literatura científica.

α - Bi_2O_3 (monoclínica)	2.5 eV (Exp. Ref. 5)
α - Bi_2O_3 (cubica simple)	3.48 eV (Teó. tesis)
β - Bi_2O_3 (tetragonal)	2.8 eV (Exp. Ref. 6)
δ - Bi_2O_3 (cubica centrada en las caras)	3.95 eV (Teó. Ref. 16)
ZnO	3.4 eV (Teó. Ref. 12)
Cu_2O	2.17 eV (Teó. Ref. 12)
TiO	3.03 eV (Teó. Ref. 12)

Para α - Bi_2O_3 (cubica simple) y α - Bi_2O_3 (cubica centrada en las caras) el gap se encuentra en el punto Gamma.

IV.2.2 Densidad de Estados

En el sólido, visto como una gran molécula uno obtiene un número muy grande de niveles o estados. Si existen n orbitales atómicos en la celda unitaria, estos generan orbitales moleculares, y si nuestro cristal posee M celdas unitarias (M cercano al número de Avogadro), entonces tendremos Mn niveles cristalinos. Muchos de estos estarán ocupados por los electrones, además estarán prácticamente sobrepuestos en el mismo intervalo de energía. La complejidad es tal que no podríamos especificar qué cierto nivel es responsable de la geometría o reactividad (interacciones externas) de nuestro sistema.

Ya que no podemos hablar de un nivel específico, se toman grupos de niveles, y una manera de agruparlos es por intervalos de energía, lo cual da origen al concepto de densidad de estados:

$$\text{DOS}(E)dE = \text{número de niveles entre } E \text{ y } E+dE.$$

Las curvas que resultan de la densidad de estados contabilizan los niveles. La integración de tales curvas cuyo límite superior es el nivel de Fermi nos proporciona el número total de orbitales cristalinos ocupados, donde cada uno alberga dos electrones, dando como resultado el número total de electrones, es decir, las curvas de densidad de estados nos dan la distribución de los electrones en energía.

La densidad de estados es el número de niveles o estados electrónicos en el intervalo

de energía entre E y $E+dE$. La forma de la curva de la densidad de estados se puede predecir de la estructura de bandas, ya que la primera es proporcional al inverso de la pendiente de la curva de la energía contra el vector k . Es decir, entre más plana esté la banda, mayor es la densidad de estados (ver Figura 10).

Después de la palabra clave `average properties` (línea 99) se invoca la palabra clave `Projected DOS` (línea 101) y el número de proyecciones (línea 103). Las proyecciones de las densidades de estados (líneas 105-129) nos proporcionan las contribuciones de los orbitales atómicos a la densidad total, dan información de cuales son los orbitales atómicos que más contribuyen a ciertas bandas específicas y por ende la distribución electrónica en las mismas. Para nuestro cálculo tenemos las siguientes gráficas después de haber utilizado los programas de interpolación y suavizado (`fit`). En las siguientes Figuras 5, 6, 7, 8 y 9, se gráfica la densidad de estados porcentual (número de estados de energía por intervalo de energía) contra energía (eV).

Los orbitales tipo d del Bismuto son los que más contribuyen a los estados de energía de la banda de valencia, le siguen los orbitales tipo p del Oxígeno, finalmente los orbitales tipo s y p del Bismuto.

La interacción entre los orbitales tipo d del Bismuto y tipo p del Oxígeno, dispersan las curvas de energía en la región central (-16 eV) de la banda de valencia.

Los orbitales tipo s del Bismuto son los más cercanos a la energía de Fermi, contribuyendo a los estados de más baja energía en la banda de conducción, en menor importancia los orbitales tipo p del Oxígeno también contribuyen a los mismos

estados. Estos pueden participar en la conductividad electrónica del material.

Los orbitales tipo p del Bismuto son los que contribuyen totalmente a la banda de conducción.

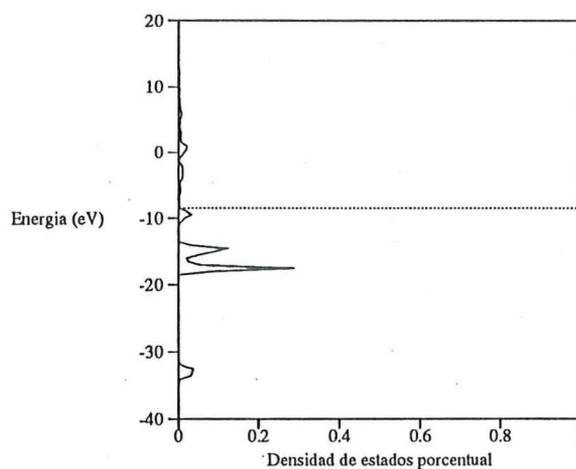


Figura 5. Gráfica de densidad de estados (DOS) total porcentual (1-100 por ciento) contra Energía (eV) para la estructura cristalina cúbica simple del sólido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

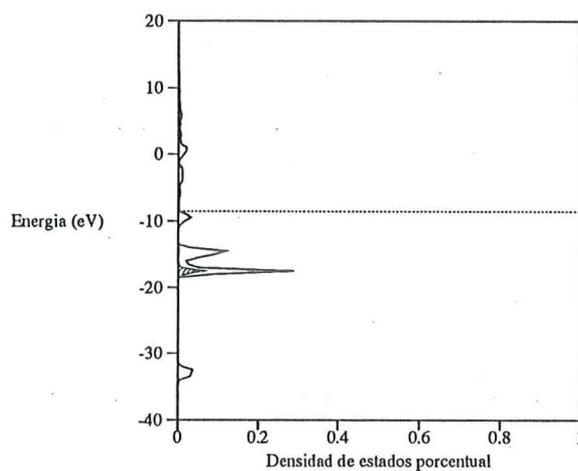


Figura 6. Suma de proyecciones de densidad de estados de la contribuciones de los orbitales tipo d del Bismuto.

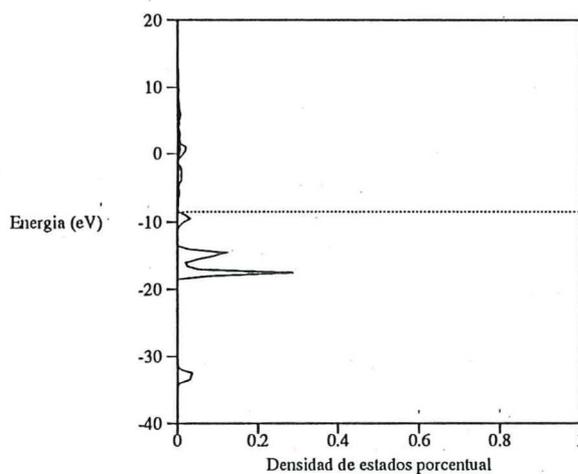


Figura 7. Suma de proyecciones de densidad de estados de la contribuciones de los orbitales tipo p del Bismuto.

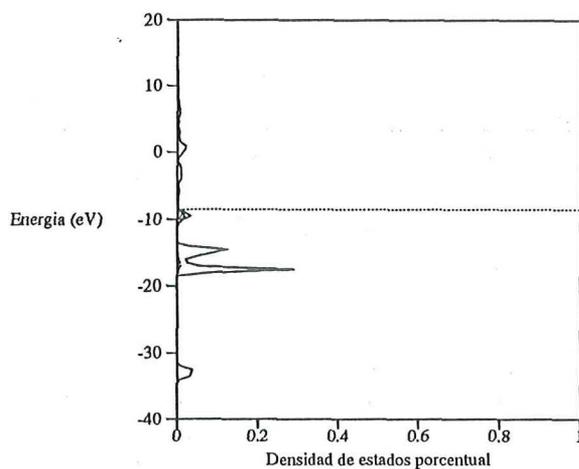


Figura 8. Suma de Proyecciones de densidad de estados de la contribuciones de los orbitales tipo s del Bismuto.

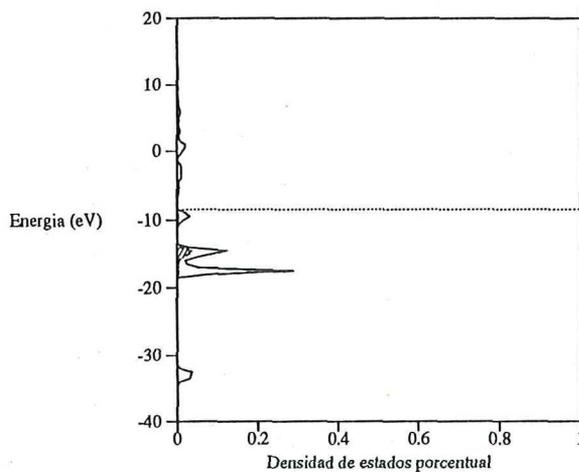


Figura 9. Suma de proyecciones de densidad de estados de la contribuciones de los orbitales tipo p del Oxígeno.

IV.2.3 Población de Traslape

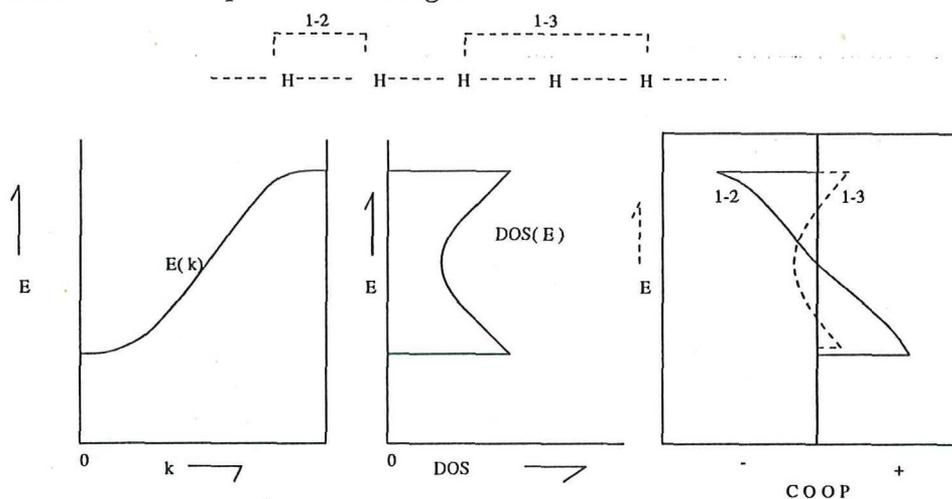
Los electrones en sistemas moleculares y cristalinos no se encuentran localizados del todo en los átomos o iones que conforman el sistema, de hecho los electrones se comparten para poder obtener el enlace del sistema, imaginando como si fuera un pegamento que esta adecuadamente distribuido.

Las poblaciones de traslape precisamente nos dan información de como se distribuyen estos electrones entre los diversos átomos que conforman el sólido para mantenerlo enlazado. Lo anterior es resumido en los análisis de población de Mulliken (Mulliken, 1955). Para el caso de un sólido se tiene el análisis de población de traslape de orbitales cristalinos.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la energía de interacción entre diferentes átomos del sólido no está restringida a los centros entre los primeros vecinos, también se incluyen a todos los átomos del sólido dependiendo sobre el valor de la integral de traslape (overlap) S_{ij} de los orbitales atómicos χ_j , la cual depende su valor sobre la identidad de los átomos, la distancia entre los orbitales atómicos y la naturaleza del traslape entre ellos (σ , π , δ).

La integración de las curvas de población de traslape cuyo límite superior es el nivel de Fermi nos proporciona la población de traslape de los átomos específicos del enlace. En la Figura 10 se muestra una curva de población de traslape de una cadena lineal de átomos idénticos, analizándose precisamante lo anterior. Se gráfica el traslape

entre átomos vecinos 1-2 y entre átomos no vecinos 1-3 en unidades arbitrarias de la población de traslape contra energía.



RELACION DE BANDAS DE ENERGIA, DENSIDAD DE ESTADOS Y COOP.

Figura 10. Relación entre las gráficas de estructura de bandas de energía, densidad de estados total y población de traslape.

Después de la palabra clave average properties, se invoca la palabra clave COOP (línea 132) para el análisis de población de traslape de orbitales cristalinos, posteriormente el número de COOP ha realizar (línea 133) y por último la población de traslape entre dos átomos en una dirección específica (líneas 135-138).

A continuación se muestra la gráfica de población de traslape entre los átomos de Bismuto y Oxígeno para nuestro sistema, una vez realizado la interpolación y suavizado (fit). Ver Figura 11.

La distribución de carga electrónica de traslape, se localiza en el enlace formado por los orbitales tipo s del Bismuto y tipo p del Oxígeno, además de proveer carga

electrónica a la banda de conducción como se menciona en la sección anterior. De igual manera se distribuye carga electrónica de traslape en el enlace entre los orbitales tipo d del Bismuto y los tipo p del Oxígeno. La diferencia entre estos dos enlaces es que el primero es de enlace negativo (valor negativo arbitrario de COOP) y el segundo de antienlace (valor positivo arbitrario de COOP), es decir la competencia de ambos debe estabilizar el sistema.

Los orbitales tipo p del Oxígeno tienen especial importancia en la estabilización de nuestro sistema, ya que contribuyen sustancialmente en el enlace-antienlace, observemos las gráficas de densidad de estados para confirmar comparativamente nuestro análisis.

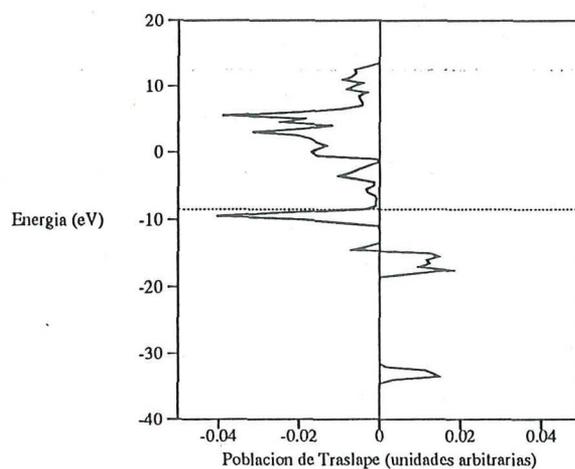


Figura 11. Gráfica de población de traslape (unidades arbitrarias) contra energía (eV). Población de traslape para los átomos Bi1-O5, Bi2-O8 en la celda unitaria, y Bi1 en la celda unitaria - Bi11 en la celda adyacente en la dirección de B11.

IV.3 Archivo de Datos del cristal α - Bi_2O_3

1- Not New3!

2-;TÍTULO DEL TRABAJO

3- Cálculo de Bandas (3D)-a-Bi₂O₃ cubic

4- ;ESPECIFICACIÓN DE LA GEOMETRÍA

5- Geometry

6- ;NÚMERO DE ÁTOMOS EN LA CELDA UNITARIA + DIMENSIONALIDAD (VECTORES DE LA RED)

7- 13

8- ;POSICIONES ATÓMICAS

9- 1 * 4.14375 4.14375 4.14375

10- 2 Bi 4.14375 1.38125 1.38125

11- 3 Bi 1.38125 4.14375 1.38125

12- 4 Bi 1.38125 1.38125 4.14375

13- 5 * 0.00000 2.76250 2.76250

15- 6 O 2.76250 0.00000 2.76250

16- 7 O 2.76250 2.76250 0.00000

17- 8 O 2.76250 0.00000 0.00000

18- 9 O 0.00000 2.76250 0.00000

19- 10 O 0.00000 0.00000 2.76250

20- 11 Bi 9.66875 4.14375 4.14375

21- 12 Bi 4.14375 9.66875 4.14375

22- 13 Bi 4.14375 4.14375 9.66875

23- ;ELECTRONES/CELDA UNITARIA

24- Electrons

25- 96

26- ;PARÁMETROS

27- Parameters

28- Bi 83 5 6 2.56 -15.19 6 2.07 -7.79 5 6.436 -17.50 0.6438 3.032 0.521

29- O 8 6 2 2.28 -32.3 2 2.28 -14.8 0 0.000 0.00 0.0000 0.000 0.000

30- ;RED 3-D

31- Lattice

32- ;DIMENSIONALIDAD

33- 3

34- ;NÚMERO DE TRASLAPES EN CADA DIRECCIÓN

35- 3 3 3

36- ;VECTORES DE LA RED 3-D

37- 1 11

38- 1 12

39- 1 13

40- ;PUNTOS K

41- K points

42- 43

43- 0.458333333333 0.458333333333 0.458333333333 1

44- 0.458333333333 0.458333333333 0.375000000000 1

45- 0.458333333333 0.458333333333 0.208333333333 1

46- 0.458333333333 0.458333333333 0.125000000000 1

47- 0.458333333333 0.458333333333 0.041666666667 1

48- 0.375000000000 0.458333333333 0.291666666667 1

49- 0.375000000000 0.458333333333 0.208333333333 1

50- 0.375000000000 0.458333333333 0.041666666667 1

51- 0.291666666666 0.458333333333 0.291666666667 1

52- 0.291666666666 0.458333333333 0.125000000000 1

53- 0.291666666666 0.458333333333 0.041666666666 1
54- 0.208333333333 0.458333333333 0.208333333333 1
55- 0.208333333333 0.458333333333 0.041666666666 1
56- 0.125000000000 0.458333333333 0.125000000000 1
57- 0.125000000000 0.458333333333 0.041666666666 1
58- 0.375000000000 0.375000000000 0.375000000000 1
59- 0.375000000000 0.375000000000 0.291666666666 1
60- 0.375000000000 0.375000000000 0.208333333333 1
61- 0.375000000000 0.375000000000 0.041666666666 1
62- 0.291666666666 0.375000000000 0.291666666666 1
63- 0.291666666666 0.375000000000 0.208333333333 1
64- 0.291666666666 0.375000000000 0.041666666666 1
65- 0.208333333333 0.375000000000 0.208333333333 1
66- 0.208333333333 0.375000000000 0.125000000000 1
67- 0.125000000000 0.375000000000 0.125000000000 1
68- 0.125000000000 0.375000000000 0.041666666666 1
69- 0.041666666666 0.375000000000 0.041666666666 1

70- 0.291666666666 0.291666666666 0.291666666666 1
71- 0.291666666666 0.291666666666 0.125000000000 1
72- 0.291666666666 0.291666666666 0.041666666666 1
73- 0.208333333333 0.291666666666 0.208333333333 1
74- 0.208333333333 0.291666666666 0.125000000000 1
75- 0.125000000000 0.291666666666 0.125000000000 1
76- 0.125000000000 0.291666666666 0.041666666666 1
77- 0.041666666666 0.291666666666 0.041666666666 1
78- 0.208333333333 0.208333333333 0.125000000000 1
79- 0.208333333333 0.208333333333 0.041666666666 1
80- 0.125000000000 0.208333333333 0.125000000000 1
81- 0.125000000000 0.208333333333 0.041666666666 1
82- 0.125000000000 0.125000000000 0.125000000000 1
83- 0.125000000000 0.125000000000 0.041666666666 1
84- 0.041666666666 0.125000000000 0.041666666666 1
85- 0.041666666666 0.041666666666 0.041666666666 1
86- ;BANDAS

87- Band

88- ;PUNTOS EN LÍNEAS DE SIMETRÍA

89- 23

90- ;NÚMERO DE PUNTOS ESPECIALES

91- 5

92- ;PUNTOS ESPECIALES

93- Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

94- R 0.5000 0.5000 0.5000

95- X 0.0000 0.5000 0.0000

96- Gamma 0.0000 0.0000 0.0000

97- M 0.5000 0.5000 0.0000

98- ;PROPIEDADES PROMEDIO

99- Average properties

100- ;PROYECCIÓN DE DENSIDAD DE ESTADOS (DOS)

101- Projected DOS

102- ;NÚMERO DE DIFERENTES PROYECCIONES DE DOS

103- 12

104- ;type of contrib1 weight1,.....,contribn weightn

105- ;Bi1-Bi4, d-x2-y2

106- ORBITALS 5 1.0,14 1.0,23 1.0,32 1.0

107- ;Bi1-Bi4, d-z2

108- ORBITALS 6 1.0,15 1.0,24 1.0,33 1.0

109- ;Bi1-Bi4, d-xy

110- ORBITALS 7 1.0,16 1.0,25 1.0,34 1.0

111- ;Bi1-Bi4, d-xz

112- ORBITALS 8 1.0,17 1.0,26 1.0,35 1.0

113- ;Bi1-Bi4, d-yz

114- ORBITALS 9 1.0,18 1.0,27 1.0,36 1.0

115- ;Bi1-Bi4, px

116- ORBITALS 2 1.0,11 1.0,20 1.0,29 1.0

117- ;Bi1-Bi4, py

118- ORBITALS 3 1.0,12 1.0,21 1.0,30 1.0

119- ;Bi1-Bi4, pz

120- ORBITALS 4 1.0,13 1.0,22 1.0,31 1.0

121- ;Bi1-Bi4, s

122- ORBITALS 1 1.0,10 1.0,19 1.0,28 1.0

123- ;type of contrib1 weight1,.....,contribn weightn

124- ;O5-O10, px

125- ORBITALS 38 1.0,42 1.0,46 1.0,50 1.0,54 1.0,58 1.0

126- ;O5-O10, py

127- ORBITALS 39 1.0,43 1.0,47 1.0,51 1.0,55 1.0,59 1.0

128- ;O5-O10, pz

129- ORBITALS 40 1.0,44 1.0,48 1.0,52 1.0,56 1.0,60 1.0

130- ;COOP'S

132- COOP

132- ;NÚMERO TOTAL DE LÍNEAS

133- 3

134- ;type which contrib1 contrib2 a b c

135- Atom 1 1 5 0 0 0

136- Atom 1 2 8 0 0 0

137- Atom 1 11 1 1 0 0

138- ;IMPRESIÓN

139- Print

140- Distance

141- Fermi

142- Net Charge

143- End print

Capítulo V

CONCLUSIONES

El análisis de la estructura electrónica del $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a través de su estructura de bandas, densidad de estados, y población de traslape de orbitales cristalinos nos predice que es un material con gap de energía 3.48 eV en el punto Gamma.

Se observa que este valor es muy cercano al gap directo semiconductor obtenido para otros óxidos, ZnO (3.4 eV), Cu_2O (2.172 eV), TiO_2 (3.03 eV)¹(Kittel, 1988), los cuales son catalogados electricamente como semiconductores.

Pero hacemos notar la ausencia de un gap directo semiconductor en el $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, el cual esta en acuerdo a los resultados obtenidos por Medvedeva (Medvedeva et.al., 1996), pero en contradicción con resultados experimentales para óxidos de Bi_2O_3 con diferentes estructuras cristalográficas (Debies et.al., 1977; Dolocan, 1987) y otros óxidos binarios (Kittel, 1986).

¹A temperatura de 0 kelvin

Además el $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ presenta estados ocupados en la banda de conducción en los orbitales tipo s del Bismuto y orbitales tipo p del Oxígeno contribuyendo a la conductividad eléctrica del material.

Nos encontramos frente a un material muy interesante en sus propiedades de conductividad eléctrica, ya que puede poseer características de semiconductor o de un semimetal.

Un análisis cualitativo de densidad de estados y población de traslpe nos informa la importancia de los orbitales tipo p del Oxígeno en la conductividad eléctrica y estabilización de la estructura de nuestro sistema.

Debemos mencionar que en nuestros cálculos se han ignorados los efectos de correlación electrónica y de interacción espín-orbita. Lo anterior es muy importante ya que estamos trabajando con átomos de Bismuto el cual posee 83 electrones. Aún así nuestros cálculos son cualitativamente correctos, como se desprende de la comparación de los gaps de energía.

Hemos obtendio experiencia con un método semiempírico, relativamente simple, pero que nos llevará de manera natural al entendimiento de métodos más completos para el estudio del análisis electrónico en sólidos cristalinos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Alvarez, S., 1993, Tables of parameters for extended Hückel calculations, Universitat de Barcelona, España. p. 8.
- [2] Ashcroft, N. W. and Mermin N. D., 1976, Solid State Physics, Sandverson College Publishing, p. 826.
- [3] Avalos Borja, M., Galván, D. H., Ning X.G., 1996, Electronic irradiation effect on Bi-Mo-O catalysts observed in a hrtem study, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., V. 404, p. 195-197.
- [4] Bloch , 1928, Z. Physik, Vol. 52, p. 555.
- [5] Debies T.P. and Rabalais J.W., 1997, J. Chem. Phys., V. 20, p. 277.
- [6] Dolocan V., 1978, J. Appl. Phys., V. 16.
- [7] Galván, D. H., Fuentes, S., Avalos Borja, M., Cota Araiza, L., Cruz Reyes, J., Early, E. A., Maple, M. B., 1993, Structure and catalytic activity characterization of bismuth molybdate catalysts., Catalysis Letters, 18, p. 273-281.

- [8] Galván, D. H., Avalos Borja, M., Fuentes S., Cota Araiza, L., Cruz Reyes, J., Castellón F.F., Maple, M. B., 1995, CO oxidation by $Bi_2MoO_6-\gamma(H)$ catalyst, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., V.368, p. 265-268.
- [9] Gunnar, S. L., 1937, X-Ray Studies on Bismuth Trioxide., ARKIV FOR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI., BAND 12 A., No. 18, p. 1-15.
- [10] Hoffmann, R., 1963, An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. The Journal of Chemical Physics, V.39, n. 6, p. 1397-1412.
- [11] Hoffmann, R., 1988, Solids and Surface: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures. VCH Publishers Inc., p. 142.
- [12] Kittel C., 1986, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc, p. 185.
- [13] Kroing, R. de L. and Penney, W.G., 1931, Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices. Proc. Roy. Soc., V.A130, p. 296-310.
- [14] Landrum, G., 1995, Yet Another Extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP). User manual version 1.0, p. 42.
- [15] Madelung, O., 1978, Introduction to Solid State Theory, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 341.

- [16] Medvedeva, N.I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., Novikov, D. L. and Klein, B.M, 1996, Electronic Structure and Chemical Bonding in δ - Bi_2O_3 , J. Phys. Chem. Solids., V. 23, n. 2, p. 69-89.
- [17] Mulliken, R. S., 1955, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I., The Journal of Chemical Physics, V.23, n.10, p. 1833-1840.
- [18] Mulliken, R. S., 1955, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies., The Journal of Chemical Physics, V. 23, n. 10, p. 1841-1846.
- [19] Mulliken, R. S., 1955, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III., Effects of hybridization on overlap and Gross AO Populations., The Journal of Chemical Physics, V. 23, n. 12, p. 2338-2342.
- [20] Mulliken, R. S., 1955, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV., Bonding and Antibonding in LCAO and Valance-Bond Theories., The Journal of Chemical Physics, V. 23, n. 12, p. 2343-2346.
- Ramirez, R., Böhm, M. C., 1986, Simple Geometric Generation of Special Points in Brillouin-Zone Integrations. Two-Dimensional Bravais Lattices. International Journal of Quantum Chemistry., V.XXX, p. 391-411.

- [21] Ramirez, R., Böhm, M. C., 1988, The Use of Symmetry in Reciprocal Space Factors for Numerical Integration Procedures in any Crystal Symmetry., International Journal of Quantum Chemistry., V.XXXIV, p. 571-594.