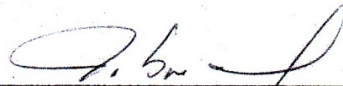
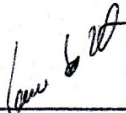


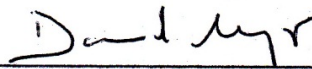
TESIS DEFENDIDA POR
CARLOS CRUZ MALDONADO MENDOZA
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



Dra. María Guadalupe Moreno Armenta
Directora del Comité



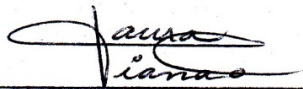
Dr. Gerardo Soto Herrera
Miembro del Comité



Dr. David Salazar Miranda
Miembro del Comité



Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi
Miembro del Comité



Dra. Laura Viana Castrillón
*Coordinador del programa de posgrado
en FÍSICA DE MATERIALES*



Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
Director de Estudios de Posgrado

Septiembre de 2011

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



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

**DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL NITRURO DE RUTENIO
USANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD**

TESIS

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

Presenta:

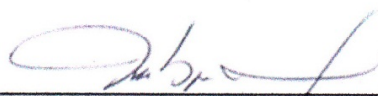
CARLOS CRUZ MALDONADO MENDOZA

Ensenada, Baja California, México, SEPTIEMBRE DE 2011

RESUMEN de la tesis de **CARLOS CRUZ MALDONADO MENDOZA**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Septiembre de 2011

**DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL NITRURO DE RUTENIO
USANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD**

Resumen aprobado por:



DRA. MARIA GUADALUPE MORENO ARMENTA

En este trabajo se lleva a cabo un estudio comparativo de cinco estructuras cristalinas con el propósito de determinar cuál de ellas es la más apropiada para ser asignada al compuesto *Nitruro de Rutenio*. Los criterios de comparación son: estabilidad estructural, energías de celdas unitarias, energías de cohesión, similitudes de los espectros de densidad de estados (DOS) y difracción de rayos X calculados y experimentales.

De cada estructura se calcularon las propiedades electrónicas y mecánicas utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por Density Functional Theory) en la forma como se encuentra implementada en el paquete computacional *WIEN2k*. A fin de calcular la energía mínima de algunas de las celdas, se determinó la dependencia de la energía de la celda unitaria con respecto a la posición del nitrógeno base en la misma. Los potenciales de correlación e intercambio se calcularon usando la aproximación del gradiente generalizado, GGA (Generalized Gradient Approximation) en la forma establecida por Perdew [Perdew, 1996]. Los resultados experimentales disponibles, junto con los cálculos realizados, permiten establecer cuál, entre las estructuras analizadas, es la más probable para el nitruro de rutenio.

Palabras Clave: Nitruro de rutenio, ab initio, DFT, metales de transición.

ABSTRACT of the thesis presented by **CARLOS CRUZ MALDONADO MENDOZA** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in MATERIALS PHYSICS. Ensenada, Baja California, México, September 2011.

DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF RUTHENIUM NITRIDE USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

In this work we develop a comparative study of five crystalline structures with the purpose of determine which one of them has the best characteristics in order to be assigned to Ruthenium nitride. The comparative factors are structural stability, unit cells energies, cohesive energies, similitude of density of states and X rays diffraction spectra calculated and experimentally measured.

In all structures, the mentioned electronic and mechanics characteristics were calculated using Density Functional Theory (DFT) as implemented in the computational package Wien2k, For some cells, we calculate the dependence of the energy with respect the position of basic nitrogen in the cell. The correlation and exchange potentials were calculated using the GGA (Generalized Gradient Approximation) in the form established by Perdew. The experimental result available in conjunction with the calculations performed permit us to establish which one of the analyzed structures is the most appropriate one to be assigned to Ruthenium Nitride.

Key words: ruthenium nitride, ab initio, DFT, transition metals.

Dedicatorias

Con cariño para toda mi familia.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a la Dra. Guadalupe Moreno Armenta por todo el apoyo proporcionado a lo largo de todo este tiempo, por su guía invaluable, por su paciencia y por su trato siempre amable.

También agradezco de una manera muy especial a la Dra. Laura Viana Castrillón por toda la ayuda proporcionada.

Agradezco a todos los miembros de mi comité de tesis, los Dres. Gerardo Soto Herrera, Gregorio Hernández Cocoltzi, David Miranda Salazar y Noboru Takeuchi Tan. Todos ellos contribuyeron en forma importante al mejoramiento de este trabajo. A todos ellos, muchas gracias.

Quiero también expresar mi agradecimiento a las siguientes personas del CNYN: al LCC Juan Antonio Peralta, la LCC Margot Sáenz Romero, la MC Eloísa Aparicio Ceja y al LCC Daniel Gradilla de la UABC por el apoyo recibido en el área de informática.

En forma muy especial agradezco a todo el personal administrativo y académico del CNYN por la oportunidad de realizar en este Centro mi maestría.

Agradezco a todo el personal del CICESE por toda la ayuda que amablemente me proporcionaron.

Igualmente agradezco el apoyo económico recibido por parte del proyecto IN108908 DGAPA –UNAM.

Agradezco el apoyo recibido del Centro de Supercómputo DGSCA-UNAM

Finalmente, debo expresar mi agradecimiento al CONACYT quien hizo posible mi dedicación de tiempo completo al estudio de esta maestría (CVU: 160556).

CONTENIDO

	Pág.
Resumen en español.....	i
Resumen en inglés.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Contenido.....	v
Lista de figuras.....	vi
Lista de tablas.....	vii
CAPÍTULO I. Introducción.....	1
CAPÍTULO II. Metodología.....	5
CAPÍTULO III. Estructuras cristalinas propuestas.....	7
CAPÍTULO IV. Marco Teórico.....	13
CAPÍTULO V. Programa WIEN2k.....	56
CAPÍTULO VI. Resultados Obtenidos.....	60
VI.1 Determinación de k óptimo.....	60
VI.2 Comparación LDA y GGA.....	62
VI.3 Optimización de posición del N.....	63
VI.4 Optimización de parámetros de red.....	67
VI.5 Estabilidad mecánica.....	72
VI.6 Energías de cohesión.....	81
VI.7 Densidad de estados.....	82
VI.8 Rayos X.....	91
VI.9 Bandas.....	96
CAPÍTULO VII. Conclusiones.....	102
CAPÍTULO VIII. Bibliografía.....	103

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>	D E S C R I P C I Ó N	Página
1	Celda unitaria, grupo espacial 58.....	8
2	Celda unitaria, grupo espacial 136.....	9
3	Celda unitaria, grupo espacial 198.....	10
4	Celda unitaria, grupo espacial 205.....	11
5	Celda unitaria, grupo espacial 225.....	12
6	Diagrama de flujo del método de Hartree-Fock.....	22
7	Etapas en la solución de ecuaciones de Khon-Sham.....	31
8	Regiones de celda unitaria en el método LAPW.....	35
9	Densidad de estados.....	39
10	Bandas de orbitales moleculares.....	41
11	Diagrama de bandas s y p.....	42
12	Generación de Rayos X.....	45
13	Diagrama de fotoemisión en XPS.....	47
14	Ejemplo de espectro usando XPS.....	48
15	Diagrama de módulos en Wien2k.....	59
16	Energía vs. no. de puntos k, RuN ₂ (225).....	61
17	Energía vs. Posición de N base para RuN ₂ (136).....	64
18	Energía vs. Posición de N base para RuN ₂ (198).....	65
19	Energía vs. Posición de N base para RuN ₂ (205).....	66
20	Energía vs. Volumen para RuN ₂ (58) y RuN ₂ (136).....	70
21	Energía vs. Volumen para RuN ₂ (198) y RuN ₂ (205).....	71
22	Energía de deformación romboedral para RuN ₂ (198).....	73
23	Energía de deformación tetragonal para RuN ₂ (198).....	74
24	Energía de deformación volumétrica para RuN ₂ (198).....	75
25	Energía de deformación romboedral para RuN ₂ (205).....	76
26	Energía de def. tetraedral y volumétrica para RuN ₂ (205)...	77

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>	D E S C R I P C I Ó N	Página
27	Energía de deformación romboedral para RuN ₂ (225).....	78
28	Energía de deformación tetragonal para RuN ₂ (225).....	79
29	Energía de deformación volumétrica para RuN ₂ (225).....	80
30	DOS del rutenio metálico sin y con polarización.....	83
31	DOS del RuN ₂ (58) sin y con polarización.....	84
32	DOS del RuN ₂ (136) sin y con polarización.....	85
33	DOS del RuN ₂ (198) sin y con polarización.....	86
34	DOS del RuN ₂ (205) sin y con polarización.....	87
35	DOS comparativo calculado vs. Experimental.....	89
36	Difracción de rayos X, RuN ₂ (58), calc. vs. Experimental.....	92
37	Difracción de rayos X, RuN ₂ (136), calc. vs. exp.....	93
38	Difracción de rayos X, RuN ₂ (198), calc. vs. exp.....	94
39	Difracción de rayos X, RuN ₂ (205), calc. vs. exp.....	95
40	Estructura de bandas RuN ₂ (58)	98
41	Estructura de bandas RuN ₂ (136)	99
42	Estructura de bandas RuN ₂ (198)	100
43	Estructura de bandas RuN ₂ (205)	101

LISTA DE TABLAS

Tabla	CONTENIDO	Página
I	Estructuras estudiadas en este trabajo.....	7
II	Parámetros de celda y posiciones para el RuN ₂ (58).....	8
III	Parámetros de celda y posiciones para el RuN ₂ (136).....	9
IV	Parámetros de celda y posiciones para el RuN ₂ (198).....	10
V	Parámetros de celda y posiciones para el RuN ₂ (205).....	11
VI	Parámetros de celda y posiciones para el RuN ₂ (225).....	12
VII	Número de integrales en el método de HF.....	22
VIII	Sistemas Cristalinos.....	53
IX	Comparación de potenciales LDA y GGA, RuN ₂ (225).....	62
X	Parámetros de celda de estructuras prototipo.....	69
XI	Parámetros de red, módulos de dureza y energías.....	69
XII	Constantes elásticas calculadas.....	72
XIII	Energías de cohesión calculadas.....	81

Capítulo I INTRODUCCIÓN

I.1 OBJETIVO

El objetivo principal del trabajo que se reporta en esta tesis fue el realizar un estudio comparativo, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, de cinco estructuras cristalinas con el propósito de determinar cuál de ellas es la más apropiada para ser asignada al compuesto *Nitruro de Rutenio*. Los criterios de comparación son: estabilidad estructural, energías de celdas unitarias, energías de cohesión, similitudes de los espectros de densidad de estados (DOS) y difracción de rayos X calculados y experimentales.

I.2 MECÁNICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL

El campo de la mecánica cuántica computacional ocupa en la actualidad un lugar importante en la investigación experimental y teórica y en el desarrollo de nuevos productos. Los cálculos de muchas propiedades de materiales muestran una concordancia notable con las mediciones experimentales. El disponer de resultados teóricos de una determinada propiedad investigada añade un elemento adicional en las consideraciones que se realizan en muchas investigaciones. La confianza que se deposita en la mecánica cuántica computacional es de un grado tal que en muchos casos se espera que las investigaciones experimentales estén acompañadas por los cálculos teóricos correspondientes. Esta capacidad que actualmente tiene este campo de estudio se debe fundamentalmente a dos razones. Primero, se dispone en muchos casos, de algoritmos de resolución numérica notablemente eficientes de las complejas ecuaciones que realizan el modelado molecular y, segundo, las computadoras, aparte de su amplia disponibilidad actual, cuentan con capacidades de cómputo y de almacenamiento de información que no se consideraban posibles hace pocas décadas. Sin dejar de reconocer las limitaciones existentes y los formidables retos aún por vencer, la

importancia de esta área de la ciencia es incuestionable y requiere de toda nuestra atención y participación.

La mecánica cuántica nos permite construir el modelo matemático apropiado que toma en consideración todas las fuerzas que operan entre los constituyentes de cualquier molécula sin importar el número de átomos de que conste. Sin embargo, se observa inmediatamente que solamente es posible resolver este modelo matemático en forma analítica cerrada para el caso del átomo de hidrógeno o para átomos hidrogenoides. Para el resto de las sustancias, se requiere la aplicación de métodos numéricos para resolver la ecuación diferencial correspondiente y así aproximar la solución lo eficientemente posible a el sistema real. Este enfoque de solución numérico, aunque en principio nos ofrece la factibilidad de obtener la solución requerida, tiene siempre la desventaja de que nos obliga a realizar un enorme número de operaciones de cálculo aritmético. Es por esto que debe realizarse una cuidadosa evaluación de la disyuntiva entre precisión y costo computacional. La precisión puede casi siempre ser mejorada incrementando el costo computacional. Cada avance computacional que se alcanza y las mejoras en los métodos de resolución de los modelos matemáticos acrecientan el tamaño y la complejidad de las moléculas y sistemas que pueden modelarse con éxito. El avance vertiginoso en las capacidades de las computadoras que tenemos en la actualidad propicia que sea cada vez más probable realizar el modelado y resolución de sistemas que antes parecían imposibles de estudiar en forma teórica. Con la participación de especialistas de las áreas de la química, física, matemática y computación es cada vez más una realidad que podamos desarrollar algoritmos y software para predecir exitosamente propiedades atómicas y moleculares de compuestos más y más complejos.

I.3 TRABAJO DESARROLLADO

Se realizó un estudio comparativo de cinco posibles estructuras cristalinas para el nitruro de rutenio, todas ellas en relación estequiométrica Ru:N de 1 a 2. Se calculó un mismo conjunto de propiedades de cada estructura propuesta. Los resultados obtenidos permitieron establecer una base para la comparación de cada una de estas posibles estructuras.

Los cálculos se realizaron utilizando la teoría del funcional de la densidad usando el paquete de software WIEN2k [Blaha et al., 1991]. Este paquete computacional funciona bajo el sistema operativo LINUX, está programado en Fortran y es una de las herramientas de física computacional más precisas para el cálculo de propiedades electrónicas de materiales cristalinos. Está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), y utiliza el método *LAPW* (Linearized Augmented Plane Wave) + orbitas locales (lo). Para el cálculo de los potenciales de correlación e intercambio, puede utilizarse la aproximación de densidad local (*LDA*) o la aproximación del gradiente generalizado (*GGA*).

El rutenio es un metal de transición. El estudio de estos elementos es particularmente interesante porque un gran número de ellos forman compuestos que son de gran importancia económica por la gran variedad de aplicaciones tecnológicas en las que participan.

En particular, los nitruros de elementos de transición han presentado una gran variedad de aplicaciones de importancia. Algunos de ellos son materiales duros y ultra incompresibles por lo que son útiles en una variedad de aplicaciones industriales y tecnológicas tales como en la fabricación de abrasivos, herramientas de corte, recubrimientos de materiales, en la obtención materiales magnéticos de grabación, en aplicaciones optoelectrónicas, en la fabricación de catalizadores y más. Se ha reconocido [Kaner, 2005], que el diseño y fabricación de estos materiales se basa fundamentalmente en combinar metales de transición, que poseen altas densidades de electrones de valencia y altos módulos de bulto, con átomos pequeños capaces de formar enlaces covalentes

sp, tales como el boro, carbono, nitrógeno y oxígeno. Lo anterior ha propiciado que en la actualidad se realicen grandes esfuerzos de investigación tanto teórica como experimental con el objeto de conocer mejor a estas sustancias y con ello potenciar aún más sus aplicaciones.

El interés especial sobre el nitruro de rutenio surge a raíz de su síntesis que se realizó por vez primera en el año 2007 por parte de investigadores de este Centro, [Soto, 2004; Moreno-Armenta et al. 2007]. Posteriormente se han publicado trabajos tanto experimentales como teóricos del nitruro de rutenio, donde se muestra el interés que se ha suscitado en otros centros de investigación por conocer las propiedades electrónicas y estructurales de este compuesto, así como sus posibles aplicaciones. [Ortega-López et al, 2008; Sawkar-Mathur, 2008; Yi-Huang et al, 2009; Bannikov et al 2009; Bannikov et al, 2010; Patil, 2006]. Una vez que quedó demostrada la factibilidad de su formación, es necesario enseguida determinar cuál es la estructura cristalina que le corresponde.

I.4 APLICACIONES DEL NITRURO DE RUTENIO

Recientemente se han señalado las siguientes posibilidades de aplicación para este compuesto:

- El nitruro de Rutenio tiene aplicaciones potenciales en electrónica, por ejemplo, podría ser adecuado para la construcción de diodos Schotky con el GaN y también películas de Ru_xN_y que pueden ser utilizadas como barreras para la difusión y el transporte del Cu [Ortega-López C. et al, 2008].
- Liao Y. et al, 2009 propone la fabricación de membranas usadas como sensores electroquímicos de pH. Se señala que las capacidades sensoras de estas membranas superan las de TiN y del Si_3N_4 y se mantienen estables en un rango de pH de 1 a 13 con una sensibilidad de 58.03 mV/pH.
- Myoung-Gyun [Ko M. et al, 2009] señala que la baja resistividad eléctrica y reactividad química del nitruro de rutenio, conjuntadas con su gran estabilidad térmica y dureza pueden ser aprovechadas para la construcción de bases de RuN

para circuitos electrónicos ultra delgados. Esto es importante por la creciente miniaturización de estos dispositivos

Capítulo II METODOLOGÍA

Primero se realizó una optimización de los parámetros de red disponibles en la literatura correspondientes a cada estructura estudiada en su adaptación particular al nitruro de rutenio. Esto nos permitió contar también con el volumen mínimo de su celda unitaria y su correspondiente energía así como también el módulo de dureza B.

Se realizó enseguida una serie de optimizaciones con el propósito de determinar el valor óptimo para el número de puntos k. El número de puntos k determina en forma importante la magnitud del avance en la convergencia numérica de aproximación al valor correcto de la propiedad calculada (ver capítulo III). Tiene por tanto un efecto importante en los tiempos de proceso. De aquí que sea necesario realizar pruebas para determinar el valor óptimo de este parámetro que concilie grado de precisión con tiempos de proceso aceptables, para cada una de las estructuras analizadas.

La variabilidad que puede tener la posición del átomo de nitrógeno en algunas celdas unitarias manteniéndose aún dentro de un mismo grupo espacial, hace necesario determinar la posición que produce la energía potencial mínima y por lo mismo, la máxima estabilidad de la celda. Se hizo una serie de cálculos de energía con respecto a la posición del nitrógeno dentro del rango que permitía cada estructura.

Una vez que se logró la optimización del número de puntos k, de los parámetros de red y de la posición del nitrógeno en la celda unitaria, se pasó al cálculo de las siguientes propiedades: energía de cohesión, estabilidad estructural, densidad de estados y espectro de difracción de rayos X. Esto dio oportunidad de realizar una comparación entre resultados calculados y experimentales. Con todos los

resultados se tuvo al final información suficiente para seleccionar la estructura más adecuada para el nitruro de rutenio.

Se calcularon enseguida propiedades electrónicas y estructurales de las diferentes celdas unitarias analizadas y se hizo una comparación de los resultados a fin de seleccionar la estructura que presentara la mayor estabilidad estructural y los resultados más acordes con los valores experimentales disponibles.

Los cálculos realizados son los siguientes:

- Determinación del valor más adecuado para el número de puntos k
- Optimización de parámetros de red, Energía vs. Volumen
- Cálculo de la posición óptima del N en las celdas con grupos espaciales 136, 198 y 205.
- Comparación de potenciales LDA y GGA
- Cálculo de las energías de cohesión
- Cálculo de la estabilidad mecánica de las estructuras cúbicas
- Cálculo de densidades de estados (DOS)
- Cálculo de estructuras de bandas
- Obtención de gráficas de difracción de rayos X

Capítulo III ESTRUCTURAS CRISTALINAS PROPUESTAS

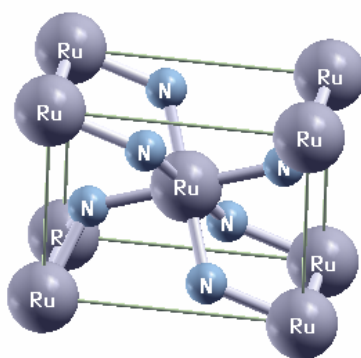
Las estructuras analizadas en este trabajo fueron seleccionadas por su adecuación a una estequiometría 1 a 2, además porque se trató de buscar estructuras que tuviesen alguna relación con el rutenio y el nitrógeno, ya sea por pertenecer a la misma familia o por ser metales nobles. En la tabla 1 se presenta información cristalográfica de estas estructuras. La última columna muestra las estructuras prototipo utilizadas. En las figuras 1, 2, 3 y 4 se muestran la configuración espacial de las celdas unitarias de las estructuras 58, 136, 198, 205 y 225 respectivamente. En las tablas 2, 3, 4, 5 y 6 se proporciona para cada una de las estructuras analizadas el número de operaciones de simetría, parámetros de celda, coordenadas de los átomos básicos y posiciones de Ru y N.

Tabla I. Estructuras estudiadas en este trabajo.

NÚMERO DE GRUPO ESPACIAL	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO PUNTUAL	GRUPO ESPACIAL	ESTRUCTURA PROTOTIPO
58	<i>Ortorrómbico</i>	<i>mmm</i>	Pnnm	<i>RuP₂</i>
136	<i>Tetragonal</i>	<i>4/mmm</i>	P4 ₂ /mnm	<i>PdF₂</i>
198	<i>Cúbica</i>	<i>23</i>	P2 ₁ 3	<i>PtP₂</i>
205	<i>Cúbica</i>	<i>m3</i>	<i>Pa3̄</i>	<i>PtP₂</i>
225	<i>Cúbica</i>	<i>m3m</i>	<i>Fm3̄m</i>	<i>CdF₂</i>

Tabla II. Datos de RuN₂, grupo espacial 58 (2 átomos no equivalentes)

GRUPO ESPACIAL: 58 _ P 42 / nmm			
NÚMERO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA:		12	
ESTRUCTURA CRISTALINA		ORTORRÓMBICO, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ TRES EJES MUTUAMENTE ORTOGONALES DOS EJES C2	
PARÁMETROS DE CELDA, Å (tomados de la estructura prototipo RuP2)		a = 4.2574, b = 5.2901, c = 2.7210	
COORDENADAS DE ÁTOMOS DE LA BASE		Ru (0, 0, 0); N (0.838, 0.627, 0)	
ÁTOMO	POSICIONES		
	X	Y	Z
Ru	0	0	0
	0.500	0.500	0.5
N	0.838	0.627	0.0
	0.162	0.373	0.0
	0.662	0.127	0.5
	0.338	0.873	0.5

Figura 1. Celda unitaria de estructura RuN₂, grupo espacial 58.

GRUPO ESPACIAL: 136 _ P42 / mnm			
NÚMERO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA:		16	
ESTRUCTURA CRISTALINA		TETRAGONAL, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ EJE DE ROTACIÓN C4	
PARÁMETROS DE CELDA, Å (tomados de la estructura prototipo PdF2)		a = b = 4.6931, c = 2.9843	
COORDENADAS DE ÁTOMOS DE LA BASE		Ru (0, 0, 0); N (0.31, 0.31, 0)	
ÁTOMO	POSICIONES		
	X	Y	Z
Ru	0	0	0
	0.50	0.50	0.5
N	0.31	0.31	0
	0.69	0.69	0
	0.19	0.81	0.5
	0.81	0.19	0.5

Tabla III. Datos de RuN₂, grupo espacial 136, (2 átomos no equivalentes)

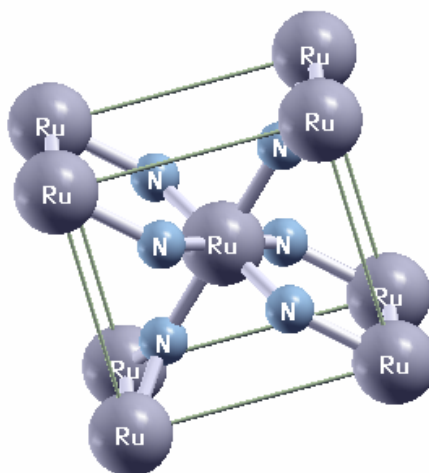


Figura 2. Celda unitaria de estructura RuN₂, grupo espacial 136

GRUPO ESPACIAL: 198_ $P2_13$			
NÚMERO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA:	12		
ESTRUCTURA CRISTALINA	CÚBICO, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
PARÁMETROS DE CELDA, Å (tomados de la estructura prototipo PtP2)	$a = b = c = 4.9150$		
COORDENADAS DE ÁTOMOS DE LA BASE	Ru (0, 0, 0); N1 (0.42, 0.42, 0.42), N2(0.58, 0.58, 0.58)		
ÁTOMO	POSICIONES		
	X	Y	Z
Ru	0	0	0
	0.5	0	0.5
	0.5	0.5	0
	0	0.5	0.5
N	0.42	0.42	0.42
	0.08	0.58	0.92
	0.92	0.08	0.58
	0.58	0.92	0.08
	0.58	0.58	0.58
	0.92	0.42	0.08
	0.08	0.92	0.42
	0.42	0.08	0.92

Tabla IV. Datos de RuN_2 , grupo espacial 198, (3 átomos no equivalentes)

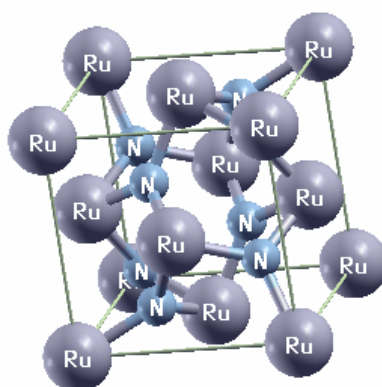


Figura 3. Celda unitaria del RuN_2 , grupo espacial 198

GRUPO ESPACIAL: 205 _ <i>Pa</i> _ 3			
NÚMERO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA:	24		
ESTRUCTURA CRISTALINA	CÚBICO, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
PARÁMETROS DE CELDA, Å (tomados de la estructura prototipo PtP2)	$a = b = c = 4.8408$		
COORDENADAS DE ÁTOMOS DE LA BASE	Ru (0, 0, 0); N (0.42, 0.42, 0.42)		
ÁTOMO	POSICIONES		
	X	Y	Z
Ru	0	0	0
	0.5	0	0.5
	0.5	0.5	0
	0	0.5	0.5
N	0.42	0.42	0.42
	0.58	0.58	0.58
	0.08	0.58	0.92
	0.92	0.42	0.08
	0.92	0.08	0.58
	0.08	0.92	0.42
	0.58	0.92	0.08
	0.42	0.08	0.92

Tabla V. Posiciones RuN₂, grupo espacial 205 (2 átomos no equivalentes)

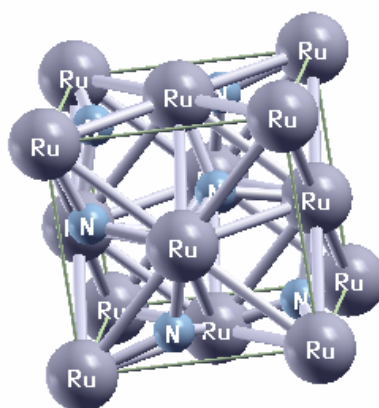


Figura 4. Celda unitaria de estructura del RuN₂, grupo espacial 205

GRUPO ESPACIAL: 225_Fm_3m			
NÚMERO DE OPERACIONES DE SIMETRÍA:	48		
ESTRUCTURA CRISTALINA	CÚBICO, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
PARÁMETROS DE CELDA, Å (tomados de la estructura prototipo CdF ₂)	$a = b = c = 4.8440$		
COORDENADAS DE ÁTOMOS DE LA BASE	Ru (0, 0, 0); N (0.25, 0.25, 0.25)		
ÁTOMO	POSICIONES		
	X	Y	Z
Ru	0	0	0
N	0.25	0.25	0.25
	0.75	0.75	0.75

Tabla VI. Posiciones RuN₂, grupo espacial 225, (2 átomos no equivalentes)

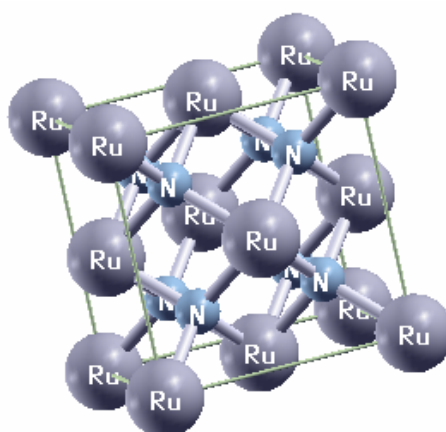


Figura 5. Celda unitaria de estructura RuN₂, grupo espacial 225

Capítulo IV MARCO TEÓRICO

IV.1 SISTEMAS MULTIELECTRÓNICOS [Cottenier, 2002]

IV.1.1 RESOLUCIÓN DE ECUACIONES

La determinación de la estructura de las bandas de energía de los sólidos es un problema de muchos cuerpos de resolución muy complicada ya que se requiere resolver la ecuación de Schrödinger para un número enorme de núcleos y electrones. Aun cuando fuera posible resolverlo y determinar la función de onda completa correspondiente, todavía se tendría que resolver el complicado problema de cómo podría ser aplicada esta función para calcular los valores de los observables físicos del sistema. Tenemos entonces que obtener una solución exacta es prácticamente imposible.

Dado lo anterior, deben buscarse soluciones aproximadas mediante alguna técnica numérica. Sin embargo, un método numérico casi siempre obliga a realizar una gran cantidad de cálculos aritméticos por lo que aún con las capacidades de las computadoras actuales puede esto representar un verdadero obstáculo. Debe tenerse entonces gran cuidado en elegir algoritmos eficientes que permitan obtener tiempos de proceso aceptables. De cualquier forma, las velocidades y capacidades de almacenamiento de las computadoras, siempre incrementándose a un ritmo impresionante, permiten ampliar continuamente el rango de aplicación de los métodos numéricos de solución.

IV.1.2 HAMILTONIANO DEL SISTEMA

Un sólido es un conjunto estructurado de partículas de carga positiva que constituyen los núcleos los cuales contienen la mayor proporción de masa, y por partículas de carga negativa, los electrones, de masa mucho menor. Si se tienen N núcleos, entonces el sistema (neutro) estará constituido por $N+Z_N$ partículas

electromagnéticas interactuantes, siendo Z el número atómico. Este es un problema de varios cuerpos y, debido al tamaño de los mismos, es un problema cuántico de varios cuerpos. El hamiltoniano exacto para este sistema es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \mathbf{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \mathbf{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1)$$

La masa de los núcleos en la posición $\mathbf{R}_i$ es M_i , los electrones tienen masa m_e y se encuentran en $\mathbf{r}_i$. El primer término del lado derecho de esta ecuación es el operador de la energía cinética de los núcleos y el segundo corresponde a la energía cinética de los electrones. Los últimos tres términos corresponden a la interacción coulombiana entre los electrones y núcleos, entre los electrones y otros electrones y entre los núcleos y otros núcleos, respectivamente.

Con el operador hamiltoniano así expresado debemos enseguida resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Es posible disminuir la complejidad de esta ecuación realizando algunas aproximaciones. La primera de ellas es la siguiente.

IV.1.3 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

Debido a que los núcleos son mucho más pesados y lentos que los electrones, puede considerarse que los primeros se encuentran fijos en determinadas posiciones y asumir que los electrones se encuentran en equilibrio instantáneo con los núcleos. Éstos se consideran sólo como proveedores de un potencial de carga positiva en el cual se mueven los electrones.

Los núcleos son considerados como externos al conjunto de electrones. Se tiene así, un sistema de NZ partículas negativas interactuantes moviéndose en el potencial positivo generado por los núcleos.

Esto tiene como consecuencia inmediata que en la ecuación (1) el primer término desaparezca y el último se convierta en una constante. El hamiltoniano se podrá escribir entonces:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (3)$$

es decir, el hamiltoniano de la energía se expresa como la suma de la energía cinética de los electrones, de la interacción coulombiana de los electrones y los núcleos y del potencial externo producido por los núcleos. Los dos primeros términos toman sólo en consideración a los electrones pero no a los núcleos.

Aun cuando la simplificación obtenida con la aproximación de Born-Oppenheimer es importante, el grado de complejidad de la ecuación resultante es todavía demasiado grande. Existen varios métodos para reducir la ecuación (1) a una forma más manejable aunque desde luego esto tiene como consecuencia inevitable un modelo matemático que representa en forma menos precisa al problema real, [Cottenier, 2004].

IV.2 MÉTODO DE HARTREE-FOCK [Nemoshkalenko, 1998]

IV.2.1 GENERALIDADES

El método de Hartree-Fock es fundamental en la teoría de la estructura electrónica. Es la base para la teoría de los orbitales moleculares. Postula que el movimiento de cada electrón puede ser descrito mediante una función (orbital) monoelectrónica la cual no depende explícitamente del movimiento instantáneo de los demás electrones. Estas funciones son eigenfunciones exactas del hamiltoniano completo solamente para el átomo de hidrógeno y para los átomos hidrogenoides. Para el resto de los orbitales son solo aproximaciones a las

eigenfunciones reales. En la medida que sea satisfactorio considerar que las moléculas se encuentran en las cercanías de su equilibrio geométrico, el método de Hartree-Fock proporciona resultados en muchos casos suficientemente precisos y, donde no resulta satisfactorio su desempeño, se le considera como un buen punto de partida hacia otros métodos más elaborados que logran mejores aproximaciones a la ecuación electrónica de Schrödinger.

El método de Hartree-Fock se utiliza para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger habiendo ya aplicado en ésta la aproximación de Born-Oppenheimer. En unidades atómicas y usando $\mathbf{r}$ para denotar la ubicación de los electrones, y $\mathbf{R}$ para las coordenadas de los núcleos, esta ecuación queda como:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (4)$$

o, en notación más compacta:

$$\left[\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (5)$$

La función de onda electrónica $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ como sabemos puede ser utilizada para calcular mucha información sobre la molécula.

La idea básica del método de Hartree-Fock es la siguiente. Sabemos cómo resolver la ecuación de Schrödinger para el caso del átomo de hidrógeno ya que posee un solo electrón. Si se añade otro electrón al átomo de hidrógeno para obtener H^- y se supone, como una aproximación, que los dos electrones no interactúan entre sí, es decir, que $V_{ee}=0$, entonces el hamiltoniano es separable y la función de onda total $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ describe el movimiento de los dos electrones y es igual al producto de dos funciones de onda de hidrógeno $\Psi(\mathbf{r}_1)\Psi(\mathbf{r}_2)$

Obviamente, el suponer que los electrones pueden no interactuar entre sí es una aproximación poco realista. Sin embargo, debemos iniciar de alguna manera, por lo que se propone, como primera posibilidad, una función de onda de la forma general

$$\Psi_{HP}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \Lambda, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \Lambda \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (6)$$

la cual se conoce como *producto de Hartree*.

Aun cuando esta función es en principio aceptable, tiene al menos un serio inconveniente: no satisface el principio de antisimetría el cual establece que una función de onda que describa fermiones debe ser antisimétrica (debe invertir su signo si intercambiamos las coordenadas de dos electrones) con respecto al intercambio de cualquier conjunto de coordenadas de espines. Por coordenadas de espín se quiere indicar que los fermiones poseen no solamente tres grados de libertad espaciales sino que también poseen una coordenada intrínseca de espín a la que denotaremos por α o β . Usaremos ω para una coordenada genérica de espín (α o β) y $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ para las coordenadas espaciales y de espín reunidas. Se cambiará también la notación para orbitales, de $\phi(\mathbf{r})$ con una coordenada espacial solamente, a $\chi(\mathbf{x})$, llamado orbital de espín. En la mayoría de los casos el orbital de espín es justamente el producto de un orbital espacial y una función de espín α o β , por ejemplo, $\chi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\alpha$.

Con mayor propiedad entonces, con el conjunto completo de coordenadas, el producto de Hartree es:

$$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \Lambda, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \Lambda \chi_N(\mathbf{x}_N) \quad (7)$$

Esta función de onda no satisface el principio de antisimetría para fermiones. Puede observarse esto analizando el caso más simple de dos electrones

$$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \quad (8)$$

Al intercambiar de posición los dos electrones no se obtiene una simple inversión en el signo de Ψ_{HP} ya que, en general,

$$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \chi_1(\mathbf{x}_2) \chi_2(\mathbf{x}_1) \neq -\Psi_{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

Lo mismo ocurre para cualquier número de electrones que se consideren. Tenemos entonces que el producto de Hartree no tiene la propiedad de antisimetría.

IV.2.2 DETERMINANTE DE SLATER

Una función de onda para dos electrones que sí satisface el principio de antisimetría es

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)] \quad (9)$$

En efecto, tenemos que

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) - \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)] = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)] \\ &= -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \end{aligned}$$

Nótese que la ecuación (9) puede escribirse en términos de un determinante:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (10)$$

Esta manera de representar la función de onda tiene además la característica importante siguiente: si ponemos $\chi_1 = \chi_2$ (lo que se interpretaría como intentar poner dos electrones con iguales coordenadas espaciales e igual espín en un mismo orbital) el valor del determinante sería cero y por tanto, se anula la función de onda y la probabilidad de que físicamente pudiera esto realizarse sería cero. Esto es precisamente el principio de exclusión de Pauli. Se tiene entonces que la definición (9) para la función de onda está de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli el cual requiere que electrones idénticos se encuentren en orbitales asimétricos

La generalización para N electrones es:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \Lambda, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \Lambda & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \Lambda & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{O} & \mathbf{M} \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \Lambda & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (11)$$

Esta función es claramente antisimétrica para el intercambio de dos electrones $\mathbf{x}_i \leftrightarrow \mathbf{x}_j$ si recordamos que el signo de un determinante se invierte si intercambiamos dos líneas cualesquiera. También, dos líneas iguales del determinante provocan su anulación, hecho que corresponde a dos electrones descritos por el mismo espín-orbital con la función de onda Ψ en consecuencia igual a cero.

Un determinante de orbitales como el anterior se denomina *determinante de Slater*, por John Slater. A efectos de simplificar la notación, si conocemos la lista de los orbitales ocupados podríamos en realidad reconstruir el determinante, así que, una manera más compacta de escribir la función de onda es en la forma de un ket $|\chi_i \chi_j \Lambda \chi_k\rangle$ o, más simple aún, $|i j \Lambda k\rangle$. El factor de normalización $1/\sqrt{N}$ se ha suprimido porque para esta discusión no se requiere que la función esté normalizada. El uso del determinante como generador de la función de ondas garantiza la antisimetría con respecto al intercambio de partículas así como la imposibilidad de que dos partículas estén en el mismo estado cuántico, cuestión que es necesaria cuando las partículas en cuestión son electrones. En otros métodos se llegan a utilizar combinaciones lineales de determinantes de Slater para obtener expresiones más precisas para la función de onda.

Se puede demostrar que la forma anterior para la función de onda (forma de producto antisimetrizado) es equivalente a suponer que cada electrón se mueve en el campo promedio generado por los demás electrones no siendo necesario considerar las interacciones individuales entre ellos, eliminándose con esto la principal fuente de complejidad del modelo. Sin embargo, sí debe considerarse una interacción nueva que experimenta el electrón y que tiene su origen, como se explica adelante, en la propiedad de antisimetría de la función de onda. Por esta razón, la teoría de Hartree-Fock se conoce como *modelo de la partícula independiente* o *teoría del campo promedio*.

IV.2.3 FORMA SIMPLIFICADA PARA EL HAMILTONIANO

Se define el operador h de un electrón de la manera siguiente

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (12)$$

y un operador de dos electrones $v(i, j)$ como

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (13)$$

El hamiltoniano que aparece en (4) puede expresarse ahora de una manera mucho más simple, el hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{el} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} v(i, j) + V_{NN} \quad (14)$$

Debido a que V_{NN} (el tercer término en el corchete de (4)) es una constante debido a las posiciones fijas de los núcleos, podemos ignorar por el momento este potencial (no cambian las eigenfunciones que se buscan, sólo recorre los eigenvalores que se determinen).

IV.2.4 EXPRESIÓN PARA LA ENERGÍA

La energía se expresa en la forma usual mediante una función de onda Ψ normalizada.

$$E_{el} = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle \quad (15)$$

Puede emplearse enseguida el método variacional para encontrar un mejor valor para la energía. De aquí puede obtenerse una mejor aproximación a la función de onda Ψ . Los orbitales más adecuados son aquellos que minimizan la energía electrónica E_{el} . Los orbitales moleculares pueden obtenerse numéricamente realizando una integración sobre un enrejado o usando una combinación lineal de un conjunto de funciones base (los llamados orbitales atómicos los cuales suelen ser funciones gaussianas centradas en átomos).

Sustituyendo la ecuación (14) (con $V_{NN} = 0$) en la ecuación (15) puede realizarse el cálculo de la energía. La expresión resultante utiliza una combinación de

integrales mono y bielectrónicas, cuyo conjunto de coeficientes $\{c_{\mu i}\}$ determinan los orbitales moleculares y la función de onda y de ésta, las propiedades del sistema. Los coeficientes referidos se obtienen usando el método variacional con lo que se minimiza la energía del sistema. La solución requiere resolver la ecuación matricial:

$$[F_{\mu i}][C_{\mu i}] = E[C_{\mu i}][S_{\mu i}] \quad (16)$$

Donde $[C_{\mu i}]$ es la matriz de coeficientes, $[S_{\mu i}]$ es la matriz de traslape, E la energía dada por la diagonal de la matriz de coeficientes y $[F_{\mu i}]$ es la matriz de Fock que depende de las integrales mono y bielectrónicas así como de los coeficientes. El procedimiento de solución se conoce también como SCF (de Self Consistent Field, campo autoconsistente). En la figura 6 se muestra un diagrama del procedimiento de desarrollo del método Hartree-Fock.

La solución del problema es compleja debido a que el número de integrales monoelectrónicas y bielectrónicas que se requieren para la construcción de la matriz de Fock crece rápidamente con el número de funciones auxiliares. Se puede calcular el número de integrales según las siguientes relaciones:

Número de integrales monoelectrónicas $= n_f^2 / 2$, Número de integrales bielectrónicas: $n_f^4 / 8$, siendo n_f el número total de funciones base. Para ilustrar, considérese el caso de las moléculas de metano (CH_4), benceno (C_6H_6), tetracloruro de carbono (CCl_4) y la ftalocianina ($C_{32}H_{18}N_8$) considerando una función auxiliar (base mínima) por cada orbital atómico (1s) de hidrógeno, cinco por cada átomo de carbono (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) y nueve por cada átomo de cloro (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z), el número de integrales se muestra en la tabla 7.

Tabla VII. Número de integrales que se realizan en el método de Hartree-Fock para algunas estructuras

Molécula/ átomo	No. de electrones	nf (base mínima)	No. total de integrales monoelectrónicas	No. total de integrales bielectrónicas	No. total de integrales
CH ₄	10	9	41	820	861
C ₆ H ₆	42	36	648	209 952	210 600
CCl ₄	74	41	841	353 220	354 061
Pt:[Xe]4f145d96s1	78	40	800	320 000	320 800
Ftalocianina	266	218	23762	282 316 322	282 340 084

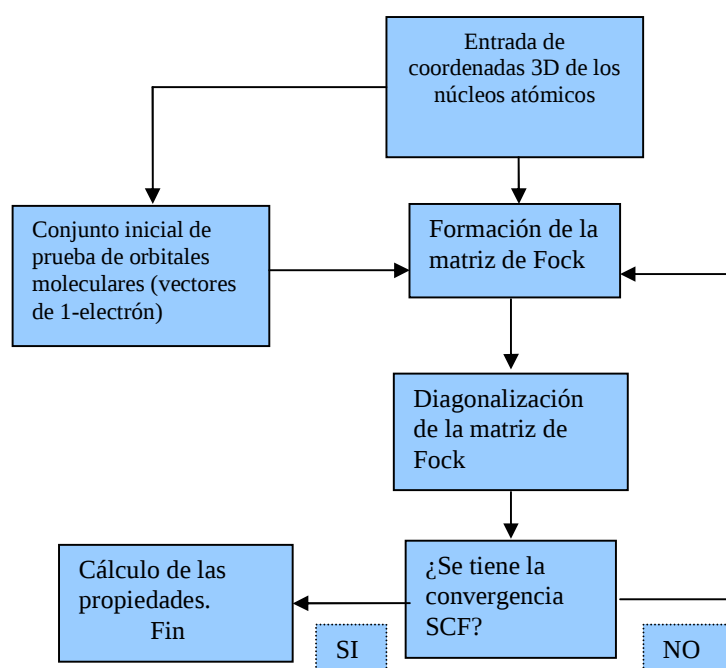


Figura 6. Diagrama de flujo simplificado del método de Hartree-Fock

IV.3 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD, [Arias, 2004].

IV.3.1 DENSIDAD ELECTRÓNICA

Hohenberg y Khon demostraron en 1964 [Hohenberg, 1964] que la energía total de un sistema descrito por leyes de la Mecánica Cuántica puede ser calculada a través del conocimiento de la distribución espacial de los electrones (*densidad electrónica*). Esto lleva a que la cuestión principal sería solamente determinar cómo depende la energía de la densidad electrónica. El mismo Kohn [Kohn, 1998] dio un importante indicio basado en que la dependencia energía-densidad es semejante a la existente en un sistema imaginario con electrones libres; de hecho, estos planteamientos han dado lugar a innumerables investigaciones hasta llegar a ecuaciones suficientemente exactas que han permitido estudios de sistemas moleculares grandes.

Presenta esta teoría una manera distinta de resolver la ecuación de Schrödinger en donde la distribución de densidad electrónica desempeña el papel central, en lugar de la función de onda. En la actualidad es uno de los métodos de mayor uso, principalmente en cálculos con cristales, en donde permite obtener los mejores resultados.

La DFT utiliza el funcional de la densidad electrónica para llegar a los mismos resultados que el enfoque tradicional basado en la función de onda. La diferencia más importante radica en que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular. La función de onda de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema.

El movimiento de los electrones en un medio condensado es altamente correlacionado por lo que puede decirse que es imposible describirlo correctamente mediante un modelo para partículas libres. Sin embargo, puede utilizarse otro modelo, el de un sistema de partículas no interaccionantes, en el cual la energía total E y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se ajustan a funciones similares que el sistema real y todos los efectos de la interacción entre los electrones se describen mediante un campo externo. Esta es la esencia de DFT.

La base teórica para la DFT se plasma en dos teoremas que básicamente demuestran que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional.

IV.3.2 TEOREMA DE EXISTENCIA DE HOHENBERG-KHON

Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de estado basal $\rho(\mathbf{r})$ del sistema de muchos electrones (átomos, moléculas, sólidos) y el potencial externo V_{ext} :

$$\rho(\mathbf{r}) \Leftrightarrow V_{ext} \quad (17)$$

Tenemos entonces que la función de densidad $\rho(\mathbf{r})$ determina el valor esperado (en su estado basal) de cualquier observable que sea posible expresarlo como un funcional de la densidad electrónica del estado base:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (18)$$

Es decir, la propiedad física del sistema a la que se refiere el operador $\hat{O}$, depende funcionalmente y en forma unívoca de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Esto significa que al igual que la función de onda, la densidad electrónica determina los valores que puede asumir la propiedad. Tenemos entonces que la densidad electrónica realiza un papel similar a la función de onda. Esto resulta realmente

sorprendente ya que la densidad electrónica es una función de 3 variables espaciales y la función de onda depende de $3N$ variables, (N = número de electrones).

IV.3.3 SEGUNDO TEOREMA DE HOHENBERG-KHON:

El primer teorema de Hohenberg-Khon establece la existencia de una relación uno a uno entre un potencial 'externo' y una densidad electrónica. Sin embargo, no dice cómo establecer esta relación y así predecir la densidad del sistema. El segundo teorema justamente posibilita esto postulando que la densidad electrónica obedece un principio variacional.

Si $\hat{O}$ es el operador hamiltoniano $\hat{H}$, el funcional de la energía de estado basal, $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$ es de la forma:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (19)$$

El primer término del lado derecho de (19) es el funcional de la densidad de Hohenberg-Khon. $E_{V_{ext}}[\rho]$ alcanza su mínimo valor (igual a la energía total de estado basal del sistema) *en la densidad de estado basal correspondiente a V_{ext}* .

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (20)$$

siendo que $F_{HK}(\mathbf{r})$ es universal para muchos sistemas de muchos electrones. $E_{V_{ext}}[\rho]$ alcanza su valor mínimo (igual a la energía total de estado base) para la densidad de estado base correspondiente a V_{ext} , [Cottenier, 2004].

El método que se aplicará en el presente trabajo está basado en primeros principios a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT). El método de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn [Hohenberg, 1964], cuando probaron que en principio es posible calcular todas las propiedades estructurales y electrónicas exactamente sólo conociendo la densidad electrónica. Kohn y Sham presentaron una aproximación ingeniosa al funcional de la energía cinética, lo que mejoró sensiblemente la precisión de la DFT. Sin embargo, este

paso adelante se hizo a costa de reintroducir el método de ondas planas y linealizadas. Así pues, la DFT de Kohn-Sham ya no está únicamente construida a partir de funcionales de densidad explícitos, aunque tiene el beneficio de ser una teoría exacta en principio. El principal problema con la teoría DFT es que no se conocen los funcionales exactos de intercambio y correlación, salvo para el gas de electrones libres. Sin embargo, existen aproximaciones que permiten el cálculo de ciertas cantidades físicas con precisión. La aproximación más comúnmente usada es la de densidad electrónica local, según la cual el funcional sólo depende de la densidad electrónica en las coordenadas en las que se evalúa el funcional. La aproximación de gradiente generalizado que emplearemos en este trabajo también es local, pero tiene en cuenta el gradiente de la densidad electrónica en las coordenadas en las que se evalúa el funcional. Con esta última aproximación se han logrado resultados muy buenos para geometrías moleculares y energías del estado fundamental.

En el hamiltoniano de un sistema polielectrónico existen tres grupos de interacciones electrostáticas que debemos considerar: interacciones núcleos con núcleos, interacciones de electrones con núcleos e interacciones de electrones con electrones. La ley de Coulomb permite calcular el potencial que producen las cargas q_1 y q_2

$$U = [K_c] \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

donde k_c es la constante de Coulomb.

La energía potencial total proveniente de la interacción de todos los núcleos es igual a la suma de las interacciones de todos los pares de núcleos:

$$U_{nuc-nuc} = \frac{1}{2} [k_c] e^2 \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (21)$$

donde e es la carga del electrón, R_{IJ} es la separación entre los núcleos I y J, Z_I son los números atómicos y $1/2$ es un factor de corrección que evita considerar doblemente la interacción de cada par de núcleos.

En forma similar, la interacción electrostática entre un electrón, en la posición $\mathbf{x}$, y un núcleo es

$$V_{nuc}(\mathbf{x}) = -[k_c]e^2 \sum_i \frac{Z_I}{R_I} \quad (22)$$

donde R_I es la distancia entre el punto $\mathbf{x}$ al núcleo I. Si la densidad electrónica (electrones por unidad de volumen) es $n(\mathbf{x})$ entonces el número de electrones en el elemento de volumen dV en las cercanías de $\mathbf{x}$ es $n(\mathbf{x})dV$ y la energía potencial total de los electrones interactuando con el núcleo es

$$U_{el-nuc} = \int V_{nuc}(\mathbf{x})n(\mathbf{x})dV \quad (23)$$

donde la integral se realiza para todo el espacio.

Finalmente, deben considerarse las interacciones electrón – electrón. De la ley de Coulomb, la energía potencial que experimenta un solo electrón ubicado en el punto $\mathbf{x}$, proveniente de los electrones ubicados en el punto $\mathbf{x}'$ es $[k_c]e^2 n(\mathbf{x}')dV'/|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ donde $|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ es la distancia entre los puntos $\mathbf{x}$ y $\mathbf{x}'$. El potencial total entonces para un único electrón en el punto $\mathbf{x}'$ es:

$$\phi(\mathbf{x}) = [k_c]e^2 \int \frac{n(\mathbf{x}')dV'}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$$

La resolución de esta integral equivale a resolver la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{x}) = -4\pi[k_c]e^2 n(\mathbf{x}) \quad (24)$$

Una vez que se tiene $\phi(\mathbf{x})$, la energía potencial de los electrones interactuando con ellos mismos sigue la misma lógica que (23) pero con el factor de corrección $1/2$: que evita considerar la interacción de cada par de electrones dos veces:

$$U_{el-el} = \frac{1}{2} \int \phi(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) dV \quad (25)$$

Teniendo definidos los potenciales debe enseguida calcularse la densidad electrónica $n(\mathbf{x})$ y también la energía cinética de los electrones. La teoría del funcional de la densidad nos permite obtener estas dos cantidades.

Si utilizamos $\psi_i(\mathbf{x})$ para referirnos a los orbitales electrónicos entonces la densidad electrónica se calcula mediante la ecuación

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (26)$$

donde f_i representa al número de electrones asociados con el orbital. La energía cinética de los electrones T_{el} es igual a la suma sobre los orbitales de las energías cinéticas de los electrones:

$$T_{el} = \sum_i f_i \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) \right) dV \quad (27)$$

La mecánica cuántica sin embargo señala que la densidad electrónica definida en (26) es solamente un promedio. En realidad esta cantidad está fluctuando continuamente y provoca pequeños pero importantes errores en la ecuación (25). Estas variaciones se denominan errores de correlación y deben ser corregidas de alguna manera, aunque realizarlo en la práctica resulta casi siempre bastante difícil. Una aproximación muy buena a esta corrección de intercambio y correlación, es la aproximación de la densidad local (LDA):

$$E_{xc} = \int f_{xc}(n(\mathbf{x})) dV \quad (28)$$

Más adelante se explica la manera de calcular $f_{xc}(n(\mathbf{x}))$.

IV.3.4 PRINCIPIO VARIACIONAL

Reuniendo todos los resultados anteriores se obtiene:

$$E[\{\psi(\mathbf{x})\}] = \sum_i f_i \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) \right) dV + \int V_{nuc}(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) dV + \frac{1}{2} \int \phi(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) dV + \int f_{xc}(n(\mathbf{x}')) dV + U_{nuc-nuc} \quad (29)$$

siendo f_{xc} cierta función conocida, $V_{nuc}(\mathbf{x})$ es la energía potencial del campo creado por los núcleos, $U_{nuc-nuc}$ es la interacción electrostática entre los núcleos y f_i es el número de electrones en el orbital i . Debe además cumplirse la condición de que los orbitales satisfagan

$$\psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) dV = \delta_{ij} \quad (30)$$

Esta ecuación hace notorio el hecho de que a cada conjunto de orbitales electrónicos $\{\psi_i(\mathbf{x})\}$ le corresponde un valor único de la energía del sistema, es decir, la energía total, es un *funcional* de los orbitales $\psi_i(\mathbf{x})$. Los orbitales que deben usarse son los que producen la energía mínima.

IV.3.5 ECUACIONES DE KHON-SHAM

Usando multiplicadores de Lagrange para incorporar la condición (31) en una sola ecuación, la minimización del funcional de la ecuación (30) produce:

$$0 = \frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{x})} \left(T_{el} + U_{el-nuc} + U_{el-el} + E_{ex} + U_{nuc-nuc} - \sum_i \lambda_i \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}) dV \right)$$

realizando las derivadas indicadas se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) + [V_{nuc}(\mathbf{x}) + \phi(\mathbf{x}) + f'_{xc}(n(\mathbf{x}))] \psi_i(\mathbf{x}) = \frac{\lambda_i}{f_i} \psi_i(\mathbf{x})$$

Si se define el potencial

$$V(\mathbf{x}) \equiv V_{nuc}(\mathbf{x}) + \phi(\mathbf{x}) + f'_{xc}(n(\mathbf{x})) \quad (31)$$

y $\epsilon_i \equiv \frac{\lambda_i}{f_i}$ se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{x}) \quad (32)$$

que tiene la forma estándar de la ecuación de Schrödinger. El término $f'_{xc}(n(\mathbf{x}))$ es el llamado potencial de intercambio y correlación, $V_{xc}(\mathbf{x})$. Los términos ε_i tendrían entonces una interpretación de la energía de cada orbital.

IV.3.6 SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES

Resolviendo el sistema de ecuaciones presentadas se tiene ya la posibilidad de encontrar la energía total E . Para evaluar los diferentes términos de la ecuación (32) se requieren los orbitales $\psi_i(\mathbf{x})$ correctos los cuales pueden ser obtenidos de $V(\mathbf{x})$ resolviendo la ecuación tipo Schrödinger (32). Para encontrar $V(\mathbf{x})$ de acuerdo a (31), se necesita el potencial nuclear, que se obtiene de (22), el potencial de los electrones obtenido de (24) usando una rutina para resolver una ecuación tipo Poisson para una $n(\mathbf{x})$ dada y finalmente, una rutina para calcular $f'_{xc}(\cdot)$ para los valores de $n(\mathbf{x})$.

El mínimo de E se obtiene únicamente cuando todas las ecuaciones anteriores se satisfacen simultáneamente. En particular, la densidad debe ser autoconsistente: la densidad $n_{in}(\mathbf{x})$ que se da como entrada debe conducir a un potencial $V(\mathbf{x})$ el cual da a su vez lugar a un conjunto de orbitales $\{\psi_i(\mathbf{x})\}$ que producen una densidad final $n_{out}(\mathbf{x})$ igual a la densidad de entrada. En la figura 7 se muestran las etapas en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

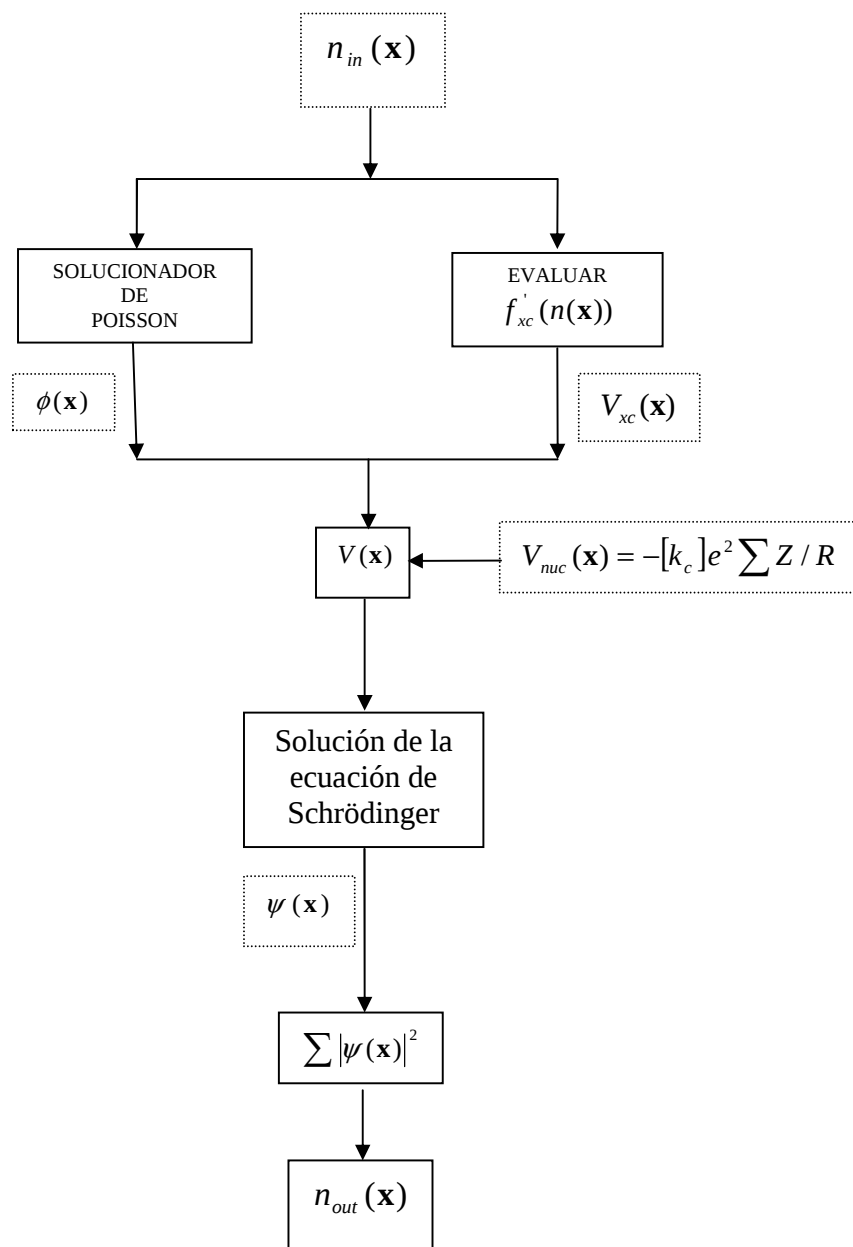


Figura 7. Etapas en la solución de las ecuaciones de Khon-Sham

IV.4 TEOREMA DE BLOCH [Joshua, 1991]

En los cristales tenemos el caso de un potencial que se repite con regularidad. En este caso las soluciones de la ecuación de Schrödinger son tales que aparecen *bandas* de energías permitidas y bandas de energías no permitidas. Las anchuras de bandas no permitidas (gaps) determinan las propiedades físicas de los materiales en cuestión. Determinan por ejemplo si el material es conductor, aislante o semiconductor.

Para encontrar el comportamiento de los electrones en un potencial periódico, debemos encontrar la función de onda que tome en cuenta este potencial y que resuelva la ecuación de Schrödinger. Veremos que una función de estas características tiene como consecuencia que los electrones pueden tener energías dentro de ciertas bandas de energía pero no fuera de ellas, es decir, hay bandas de energía permitidas y bandas prohibidas para el movimiento del electrón en un potencial periódico. Veremos que la ecuación de onda para un potencial periódico tiene la forma de un producto de una onda plana multiplicada por una función $u(\mathbf{r})$ la cual tiene la periodicidad de la red cristalina.

Para un electrón libre con energía potencial E_p constante la función de onda es una onda plana que puede escribirse:

$$\chi(x) = e^{\pm ikx} \quad (33)$$

Si el espaciamiento entre iones en la red es d , la energía potencial a una distancia x del origen será igual a la energía potencial a una distancia $x+d$, $x+2d$, etc. Así que:

$$E_p(x) = E_p(x + d) \quad (34)$$

A esto se le llama *potencial periódico*. El teorema de Bloch indica que, para una partícula que se mueve en un potencial periódico, la función de onda $\chi(x)$ es de la forma:

$$\chi(x) = u_k(x)e^{\pm ikx} \quad (35)$$

con

$$u_k(x) = u_k(x + d) \quad (36)$$

La función $u_k(x)$ modula entonces a la función $e^{\pm ikx}$ y tiene la misma periodicidad que el potencial. Debido a (36), esperamos que la probabilidad de encontrar a la partícula en un punto x dado sea la misma que la probabilidad de encontrarla en un punto $x + d$. Esto está asegurado con (35) y puede verse a partir de las expresiones de la densidad de probabilidad $|\chi(x)|^2$

$$\chi^*(x)\chi(x) = u_k^*(x)e^{-ikx}u_k(x)e^{ikx} = u_k^*(x)u_k(x) \quad (36)$$

De esta forma si

$$u_k(x) = u_k(x + d) \quad (37)$$

tenemos

$$\chi^*(x)\chi(x) = \chi^*(x + d)\chi(x + d) \quad (38)$$

La forma específica de la función $u_k(x)$ dependerá de la forma del potencial $E_p(x)$.

IV. 5 POTENCIALES

La energía total puede expresarse de la siguiente manera:

$$E_{tot}^{KS} = T_s + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} + E_{xc} \quad (39)$$

dónde:

T_s es la energía cinética de los electrones.

V_{ee} es la energía coulombiana de repulsión entre los electrones.

V_{en} es la energía coulombiana de atracción entre electrones y núcleos

V_{nn} es la energía coulombiana de repulsión entre los núcleos

$E_{xc} = E_x + E_c$ son las energías de intercambio y correlación. Estas energías corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y la segunda debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana. La forma exacta de un funcional $E_{xc}[\rho]$ no se conoce por lo que se tienen que proponer aproximaciones para estas energías. Los potenciales más utilizados son:

- La aproximación local de la densidad (LDA)
- La aproximación del gradiente generalizado (GGA)

IV.6 MÉTODO LAPW [Cottenier, 2002]

En el método de ondas linealizadas aumentadas (LAPW, Linearized Augmented Plane Wave por sus siglas en inglés), la celda unitaria del cristal se divide en dos tipos diferentes de regiones. La primera de ellas, llamada la región “muffin-tin” (α, β) consiste de esferas centradas alrededor de los átomos. La segunda región, llamada la región intersticial, (I), consiste de la parte remanente de la celda unitaria, como se representa en la figura 8. En las esferas “muffin tin” las bases que se utilizan son funciones de tipo atómicas para dar cuenta de los rápidos cambios que afectan a la función de onda en esta región, mientras que en la región intersticial las funciones base son ondas planas, ya que la función de onda cambia lentamente a partir de cierta distancia sobre los sitios atómicos.

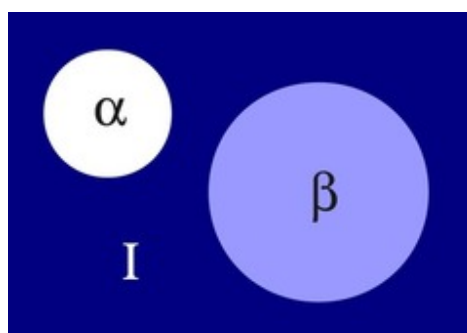


Figura 8. Regiones en que se dividen las celdas unitarias en el método LAPW

El conjunto básico de ondas tipo utilizadas en LAPW está especialmente diseñado para describir la función de onda de todos los electrones en el potencial completo de un sólido periódico, por lo que este es un método altamente preciso y además permite realizar investigación en la región del central (core).

IV.7 CONSTANTES ELÁSTICAS [Harrison, 1989]

Considérese un medio elástico arbitrario que se encuentra en reposo y está sujeto a la acción de fuerzas de carga externas de manera que en su interior existen fuerzas internas. El vector de compresión que atraviesa un elemento de superficie ΔS en el interior del cuerpo en un punto P está definido por el límite $\Delta F / \Delta S$ conforme $\Delta S \rightarrow 0$, donde ΔF denota la resultante de las fuerzas internas distribuida sobre la superficie del elemento ΔS . Más precisamente, considérese un pequeño cubo del material elástico cuyas aristas son paralelas a los ejes coordenados. Las caras del cubo cuyas normales son $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ son denotadas respectivamente por S_1, S_2 y S_3 . Sea $\mathbf{F}_{(k)}$ la fuerza de compresión sobre $S_{(k)}$ ($k=1,2,3$). Cada uno de estos vectores puede ser descompuesto en sus componentes de acuerdo con

$$\mathbf{F}_{(k)} = \tau_{k1} \mathbf{e}_1 + \tau_{k2} \mathbf{e}_2 + \tau_{k3} \mathbf{e}_3 \quad (40)$$

donde τ_{ki} representa la j -ésima componente ($j = 1, 2$ y 3) de la fuerza de compresión sobre la cara S_k . Las cantidades τ_{ki} se llaman *componentes del tensor de esfuerzo*, especifican completamente las fuerzas internas del medio elástico en cada punto.

Debe ser enfatizado que esta descripción depende de un sistema de nueve componentes τ_{ki} . (las cuales no son en general independientes sino que satisfacen la condición de simetría $\tau_{kj} = \tau_{jk}$ habida cuenta de que ciertas condiciones se satisfagan, pero este fenómeno no es relevante en esta discusión.) Como resultado de las fuerzas que actúan sobre el cuerpo, se presenta una deformación del medio. Un punto P del medio, cuyas coordenadas iniciales son (x^1, x^2, x^3) , será transferido a una posición con coordenadas (y^1, y^2, y^3) . Se define $u^j = y^j - x^j$, $j=1, 2, 3$. Si se asume que u^j es una función de posición continuamente diferenciable, pueden definirse las cantidades

El tensor de las constantes elásticas C_{ij} se representa por medio de una matriz cuadrada C de 6×6 , que contiene las 36 constantes elásticas correspondientes a cada estructura cristalina particular. El tensor de tensiones se relaciona con el tensor de deformación de acuerdo con la relación

$$\sigma = C \varepsilon \quad (41)$$

Donde σ es la matriz de tensiones y ε es una matriz columna de deformaciones pequeñas. Debido a la simetría del tensor ($C_{ij} = C_{ji}$), el número máximo de componentes independientes se reduce a 21, lo cual es aplicable al caso de cristales triclinicos, cuya única operación de simetría es la identidad. Para otros cristales de mayor simetría, el número de constantes independientes se reduce aún más. Para el caso extremo de cristales altamente simétricos, con simetría cúbica (es el caso de las estructuras estudiadas 198, 205 y 225), el número de constantes independientes se reduce a sólo tres: C_{11} , C_{12} , C_{44} .

Las constantes elásticas para estructuras cristalinas cúbicas estables deben cumplir con las condiciones Born-Huang [15]:

$$c_{44} > 0, c_{11} > c_{12}, c_{11} + 2c_{12} > 0$$

$$s_{jk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^j}{\partial x^k} + \frac{\partial u^k}{\partial x^j} \right), \quad (42)$$

para representar las componentes del tensor de deformación. Una de las suposiciones físicas básicas de la teoría está contenida en la llamada Ley Generalizada de Hooke, la cual establece que existe una dependencia lineal entre

las componentes de la compresión y las componentes de la deformación. Esto se expresa en la forma

$$\tau_{jk} = \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^3 c_{jklm} s_{lm} \quad , (i, k = 1, 2, 3)$$

Un cristal tiene estabilidad mecánica cuando la energía de deformación es positiva. Se realizó el cálculo del tensor de deformación para estructuras cúbicas. Se aplica una deformación pequeña a la red cristalina en equilibrio y se determina el cambio resultante en la energía total. De este cambio pueden deducirse las constantes elásticas del material.

IV.8 DENSIDAD DE ESTADOS [Parr, 1989]

El número de niveles de energía que presentan un determinado valor de energía se denomina *densidad de estados*, y se suele representar como $N(E)$ o ρ . La variación de energía de una banda se puede representar en función de la densidad de estados, tal como aparece en la Figura 9 por ejemplo, para las bandas s y p. Como los niveles de energía se empaquetan más en determinados valores de energía que, la densidad de estados no es uniforme a lo largo de toda la banda. Esto tiene como consecuencia que la banda s, por ejemplo, presente una mayor densidad de estados en el centro y una menor densidad de estados en los extremos de la banda. Esto se explica por la forma en que se realizan las combinaciones lineales que originan los orbitales moleculares que constituyen la banda s. Existe una única combinación lineal que conduce al orbital molecular más enlazante (el límite inferior de la banda) y otra que conduce al más antienlazante (el límite energético superior de la banda). Sin embargo hay varias combinaciones posibles, degeneradas en energía, que dan lugar a los orbitales moleculares que forman la parte media de la banda s.

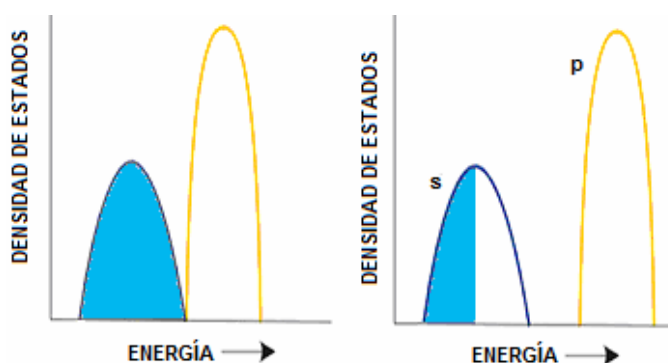


Figura 9. Densidad de estados típica de un metal (izquierda) y de un semimetal (derecha).

Entre dos bandas separadas por un espaciamiento energético, la densidad de estados en el mismo es cero, pues no hay niveles energéticos en dicha separación. En algunos casos especiales puede ocurrir que la separación entre la banda de valencia y la de conducción sea nula, aunque la densidad de estados en el punto de conjunción de ambas bandas sea cero. Esta es la estructura de bandas típica de un semimetal. Sólo algunos electrones pueden pasar de la banda llena a la banda vacía de forma que estos materiales poseen conductividades eléctricas bajas.

IV.9 COMPORTAMIENTO METÁLICO [Rosenberg, 1988]

El solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías y que forman lo que se conoce como una banda. Las bandas se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no les corresponde ningún orbital molecular (Figura 10).



Figura 10. Bandas de orbitales moleculares

Si la banda se forma por el solapamiento de orbitales tipo s la banda se denomina banda s. Si en los átomos existen orbitales de tipo p disponibles, éstos pueden solapar originando una banda p. Como los orbitales p poseen mayor energía que los orbitales s de la misma capa, se observa a menudo la separación entre la banda s y la banda p. Pero si las bandas son anchas y las energías de los orbitales s y p de la misma capa no difieren mucho entonces ambas bandas se

solapan (figura 11a). Este solapamiento es el responsable de que los elementos del grupo 2 de la Tabla Periódica tengan un comportamiento metálico. De la misma forma, la banda d está formada por el solapamiento de orbitales atómicos

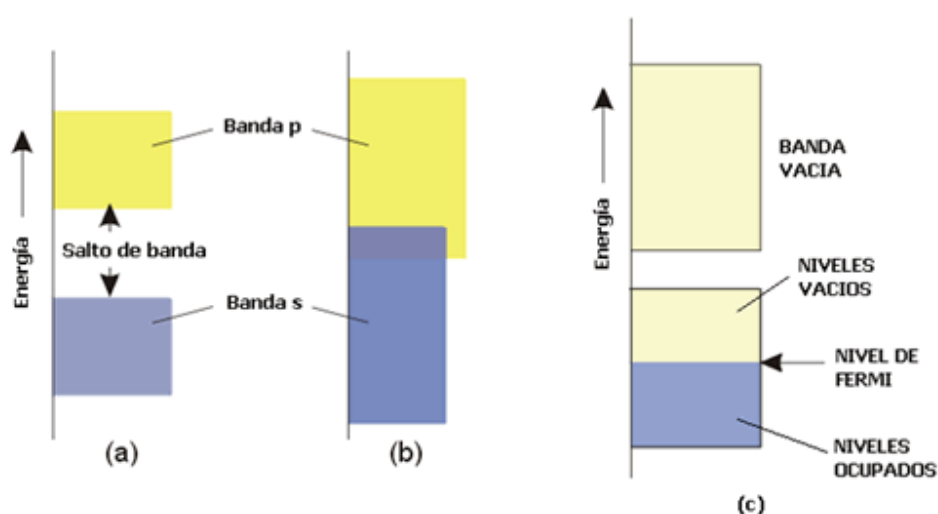


Figura 11 (a) y (b). Bandas s y p, que pueden solapar o no, dependiendo de la anchura. (c) Niveles ocupados y nivel de Fermi a 0 K.

EL NIVEL DE FERMI

A la temperatura $T = 0 \text{ K}$ los electrones ocupan los orbitales moleculares que forman la banda. Si cada átomo del modelo (distribución lineal de átomos) contribuye a la banda s con 1 electrón entonces, a $T = 0 \text{ K}$ la mitad de los orbitales que forman la banda ($1/2 N$) estarán ocupados. El orbital molecular de mayor energía que se encuentra ocupado se conoce como el nivel de Fermi y, en este caso, estará situado en el centro de la banda. La banda de menor energía que se encuentra ocupada o semiocupada se conoce como banda de valencia. La banda

de menor energía que se encuentra vacía se conoce como la banda de conducción.

A una temperatura superior a 0 K, la población de los orbitales moleculares que forman la banda, P, viene dada por la distribución de Fermi-Dirac, que es una versión de la distribución de Boltzmann que tiene en cuenta que cada nivel de energía de la banda sólo puede estar ocupado por 2 electrones como máximo. Esta distribución P tiene la siguiente forma:

$$P = 1/(e^{(E-\mu)/kT} + 1) \quad (43)$$

donde μ es el potencial químico o energía del nivel para el cual $P = 1/2$. Cuando la banda no está completamente ocupada los electrones que se encuentran próximos al nivel de Fermi pueden, fácilmente, promocionarse a niveles vacíos que se encuentran inmediatamente por encima de éste. Como resultado, los electrones poseen movilidad y pueden moverse libremente a través del sólido. Este fenómeno origina que la sustancia sea un buen conductor eléctrico. En un metal la conductividad eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura; este hecho se debe a las interferencias (los electrones se pueden describir como ondas) que se producen entre los electrones que se mueven por el sólido y las vibraciones de la red cristalinas, provocadas por el movimiento de los átomos, vibraciones que aumentan al hacerle la temperatura.

IV.10 RAXOS X, XPS Y POWDERCELL

IV.10.1 PRINCIPIOS ELEMENTALES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS - X.

La cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio, figura 12. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (44)$$

en donde d es el espaciamiento entre planos, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X y n es un entero.

Midiendo las direcciones de la difracción y sus correspondientes intensidades, puede obtenerse información relativa a la estructura del cristal. Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para analizar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy confiable.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unitaria puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una determinación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

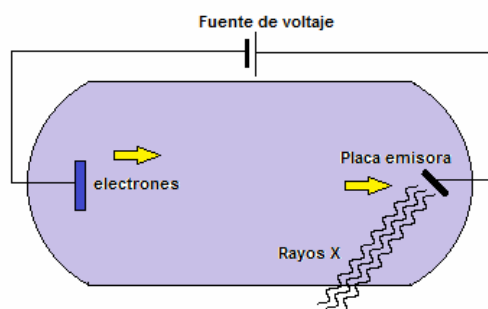


Figura 12. Generación de rayos X

Para medir la difracción de los rayos X, se monta el cristal en un goniómetro y se rota éste gradualmente mientras es bombardeado por los rayos X produciéndose así un patrón de difracción regularmente espaciado. Estas imágenes de dos dimensiones tomadas en diferentes rotaciones se convierten en un modelo tridimensional de la densidad de electrones utilizando el método matemático de transformadas de Fourier combinado con los datos químicos conocidos de la muestra.

IV.10.2 PRINCIPIOS ELEMENTALES DE DIFRACCIÓN DE XPS

La espectroscopía (XPS) es una técnica cuantitativa que permite medir la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y estado electrónico, de los elementos presentes en la superficie de un cierto material. Este tipo de espectros se obtiene irradiando un material con un haz de rayos X y midiendo la energía cinética y el número de electrones Auger (ver adelante) que escapan desde la superficie hasta 10 nm de profundidad en el material que está siendo analizado. XPS requiere condiciones de vacío ultra alto (UHV) y permite analizar la *superficie química* de un material tal y como se encuentra o después de realizarle algún tratamiento como fracturado, corte, rayado al aire o al UHV, ablación con un haz de iones para limpiar la superficie de contaminantes, exposición al calor para

estudiar los cambios debidos al cambio en la temperatura, exposición a reactivos o gases, exposición a luz ultravioleta, por ejemplo.

- XPS es también conocida como ESCA, de Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.
- XPS detecta todos los elementos con número atómico $Z > 2$, es decir, a partir del Litio.
- Los límites de detección para la mayoría de los elementos está en el rango de partes por mil. Pueden lograrse límites en partes por millón pero bajo condiciones muy especiales: altas concentraciones en la superficie o tiempos de recolección relativamente grandes (varias horas).
- XPS es de uso rutinario para analizar compuestos inorgánicos, semiconductores, polímeros, catalizadores, vidrios, cerámicas y muchos más.

XPS es usado para medir:

- Composición elemental de la superficie (1-10 nm usualmente)
- Fórmula empírica de materiales puros
- Elementos contaminantes de una superficie
- Estado químico o electrónico de cada elemento en la superficie
- Uniformidad de la composición elemental a lo largo de la superficie

En la XPS se usa un haz monocromático de alto enfoque, de 20 a 200 micrómetros, con base en aluminio. También es común que se utilice un haz ancho, de 10 a 30 mm, no monocromático (acromático o policromático) en base a magnesio. XPS más especializados permiten analizar líquidos volátiles y gases, materiales a muy baja o muy alta temperatura o materiales que se encuentran bajo una presión en los alrededores de un torr.

FÍSICA DEL XPS

Como se conoce la energía de los rayos X incidentes puede entonces determinarse la energía de atadura de los electrones emitidos, la ecuación que aplica es:

$$E_{\text{atadura}} = E_{\text{fotón}} - E_{\text{cinética}} - \Phi \quad (45)$$

donde E_{atadura} es la energía del electrón emitido desde un determinado nivel electrónico dentro del átomo, $E_{\text{fotón}}$ es la energía del haz de rayos X utilizado, $E_{\text{cinética}}$ es la energía cinética de los electrones emitidos y que es medida por el instrumento y Φ es la función de trabajo de el espectrómetro (no del material). En la figura 13 se ilustra la salida de un electrón.

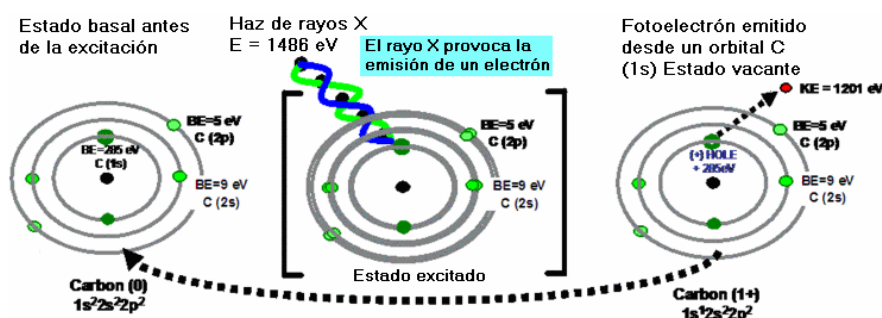


Figura 13. Diagrama elemental que muestra cómo un fotón induce la emisión (fotoemisión) de un electrón en XPS.

Un espectro típico XPS (ver figura 14) es una gráfica del número de electrones detectados (eje Y) versus la energía de atadura de estos electrones (eje X). Cada elemento produce un conjunto característico de picos XPS en los valores de energía de atadura. Esto permite identificar cada elemento presente en la superficie del material que se está analizando. Estos picos corresponden a la configuración electrónica de los electrones dentro de los átomos, a los orbitales 1s, 2s, 3s, etc. La cantidad de electrones detectada en cada uno de los picos está

directamente relacionada con la cantidad presente del elemento dentro del área (volumen) irradiada. Para obtener los porcentajes de cada átomo, cada señal debe ser corregida dividiendo su intensidad (número de electrones detectados) entre un factor de sensibilidad relativa y luego normalizar sobre todos los elementos detectados.

Para contabilizar todos los electrones para cada valor de la energía cinética dentro de un error mínimo, XPS debe ser realizada bajo condiciones de muy alto vacío (UHV) debido a que los detectores de electrones se encuentran a una distancia considerable (típicamente alrededor de 1 m) de la muestra irradiada.

Es importante notar que un XPS detecta solo aquellos electrones que han escapado hacia el vacío del instrumento desde la superficie de la muestra y hasta una profundidad unos 10 a 12 nm. Todos aquellos electrones que se generan desde capas más profundas del material son recapturados por el mismo material. Para la mayoría de las aplicaciones, esto no provoca destrucción de la muestra.

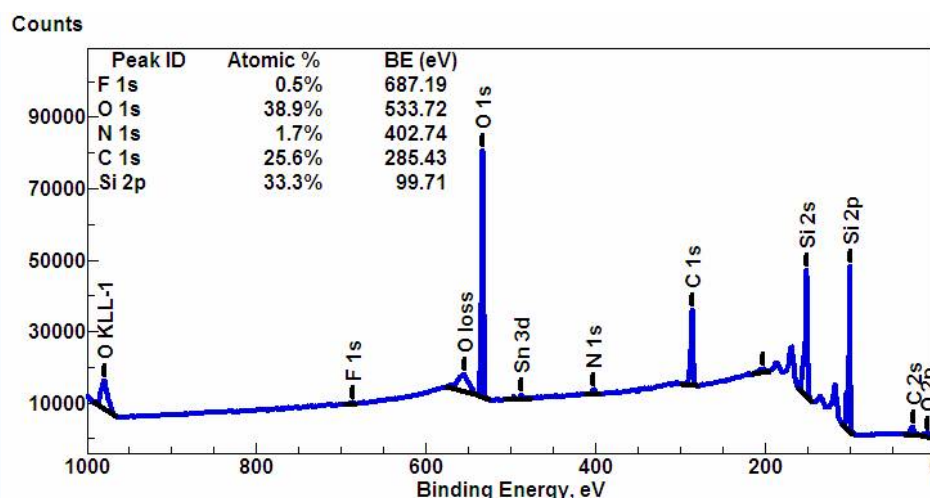


Figura 14. Ejemplo de un espectro de rango amplio obtenido usando XPS. Permite determinar qué elementos están presentes en la muestra.

IV.10.3 PROGRAMA POWDERCELL

Powdercell es un paquete computacional que produce el difractograma correspondiente a un experimento de difracción de un material cristalino. También realiza la visualización de la estructura cristalina del material.

Permite además cambiar algunos de los parámetros que describen las estructuras cristalinas para analizar cómo se modifica el difractograma correspondiente. Por ejemplo se pueden modificar los parámetros de celda elemental, el grupo espacial de simetría o las coordenadas de los átomos constituyentes, la disposición espacial o la naturaleza química de los átomos seleccionados en la estructura. Hechos estos cambios se pueden analizar enseguida los cambios que se provocan en el diagrama de difracción PowderCell. Por tanto, es muy útil para analizar de forma sencilla la relación que existe entre la estructura interna de un material cristalino y el diagrama de difracción (de rayos X o de neutrones).

Este programa requiere para funcionar que le proporcionemos:

- Parámetros de la celda elemental de la sustancia cristalina.
- Grupo espacial de simetría.
- Coordenadas de los átomos de la celda primitiva.
- Factores de ocupación de los átomos en su posición, sólo en el caso de que sean distintos de 1.0 (100%).

Powdercell puede importar la información cristalográfica de una estructura almacenada en bases de datos.

PowderCell permite realizar un estudio de un modelo, ya que calcula los parámetros geométricos generales de la estructura (distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión interatómicos, etc.) o de los átomos individuales de la estructura.

IV.11 PRINCIPIOS ELEMENTALES DE CRISTALOGRAFÍA

IV.11.1 GRUPOS ESPACIALES, [Kittel, 1986]

Los átomos que conforman un sólido pueden estar dispuestos en el espacio en una forma ordenada o en forma desordenada [Borchard-Ott, 1993]. Esto produce los cristales y los sólidos amorfos respectivamente. Un cristal o estructura cristalina puede adoptar diferentes tipos de estructuras según la geometría que caracterice a los átomos de este ordenamiento. La descripción sistematizada de estas estructuras es importante porque las propiedades de un sólido por lo general están relacionadas con el tipo de estructura cristalina que le corresponda. La primera consideración que se hace en la búsqueda de esta descripción es sustituir la estructura cristalina del sólido por un conjunto de puntos geométricos que posee idéntica simetría que la estructura cristalina del sólido real. A este conjunto geométrico se le denomina patrón cristalino, red cristalina o simplemente red y está formado por el conjunto mínimo de puntos el cual permanece invariante cuando es afectado por las mismas operaciones de simetría que la estructura cristalina del sólido real.

La característica más notable de un cristal es su periodicidad, esto es, un cristal es un arreglo ordenado de átomos en donde es identificable un conjunto de ellos (un solo átomo, un grupo de átomos, una molécula o un grupo de moléculas) que se repite indefinidamente como un patrón periódico. Este conjunto de átomos que constituyen la unidad de repetición se denomina celda unitaria. Esto también se describe diciendo que un cristal posee simetría traslacional, lo cual significa que existen en la red pares de puntos, llamados puntos equivalentes, tales que si el cristal completo es trasladado por cualquier vector que una estos dos puntos, el cristal tendrá exactamente la misma apariencia que tenía antes de la traslación. Esto mismo se expresa diciendo que el cristal presenta invariancia traslacional producida por lo que se llama un vector de red.

La consideración anterior da lugar a dos tipos de redes: las llamadas redes de Bravais y las redes no de Bravais. En una red de Bravais, todos los puntos de la red son equivalentes (y por tanto corresponden por necesidad a estructuras formadas por átomos de una misma especie). En cambio en una red no de Bravais, algunos de sus puntos no son equivalentes. Significa entonces, que dentro de una celda unitaria pueden identificarse un cierto conjunto de puntos, los puntos no equivalentes. Este conjunto de puntos dentro de una celda unitaria constituye lo que se denomina base. Ocurre que si una base es añadida a una red de Bravais se logra entonces una descripción correcta de la red bajo estudio. Entonces puede decirse que una red que no sea de Bravais puede ser considerada como una red de Bravais a la que se le ha añadido una base. Una red que no sea de Bravais puede considerarse también como la combinación de dos o más redes de Bravais interpenetradas con una determinada orientación fija. Esto conduce a que la descripción de una red cristalina en general puede lograrse atendiendo sólo a las redes de Bravais teniendo presente que cuando estemos ante una red que no sea de Bravais sólo hay que considerar la adición y descripción de la base en un punto determinado de cada celda unitaria.

La distribución espacial ordenada de los puntos de una red de Bravais puede describirse matemáticamente mediante tres vectores no coplanares $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}$, llamados vectores unitarios, en la forma de una combinación lineal entera:

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad (46)$$

siendo n_1, n_2, n_3 números enteros y representan las coordenadas del n-ésimo átomo. Los vectores unitarios pueden ubicarse usando cualquier punto de la red como origen. Físicamente lo anterior equivale a decir que la red se observa idéntica desde cualquier punto de la misma que escogiéramos para observarla.

Los vectores anteriores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}$ forman lo que se llama una base de la red y para una red determinada existen muchas bases posibles. Tenemos entonces que una celda unitaria está determinada por una base. La celda unitaria de volumen mínimo se llama celda primitiva y los vectores base correspondientes, vectores

primitivos. Una red de Bravais puede tener muchas celdas primitivas, sin embargo, todas tienen el mismo volumen y contienen uno solo punto de red. Consideraciones de mayor simetría o facilidad de interpretación conducen a preferir el uso de una cierta celda primitiva sobre las demás. Ocurre que una celda unitaria siempre posee un área que es un múltiplo integral del área de una celda primitiva.

El conjunto de todas las operaciones de simetría correspondiente a un determinado patrón cristalino forma un grupo (en el sentido matemático) y se le llama grupo espacial del cristal. Están incluidas en él las operaciones de simetría del llamado grupo puntual, que son aquellas operaciones de simetría que dejan de la red al menos un punto inalterado (rotación propia, reflexión, inversión, rotación impropia) y también las operaciones que son una combinación de rotación o reflexión con una traslación.

El hecho de que mediante traslaciones de la celda primitiva debe generarse sin solapamientos e íntegramente el espacio completo de la red, conduce a que solamente existan 14 redes de Bravais distintas. Si se toman en consideración también las redes no de Bravais y todas las operaciones de simetría del grupo espacial, el número posible de estructuras cristalinas distintas que se producen es mucho mayor (230). Las 14 tipos de redes de Bravais pueden agruparse en 7 sistemas cristalinos cada uno con una forma y simetría específicas.

LOS SIETE SISTEMAS CRISTALINOS DIVIDIDOS EN 14 REDES DE BRAVAIS			
SISTEMA	RED DE BRAVAIS	CARACT. DE CELDA UNIT	ELEMENTOS DE SIMETRIA
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	ninguno
Monoclínico	Simple	$a \neq b \neq c$	Eje de rotación C2
	Centrado en la base	$\alpha = \beta = 90^0 \neq \gamma$	
Ortorrómbico	Simple	$a \neq b \neq c$	Tres ejes mutuamente
	Centrado en la base	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ortogonales
	Centrado en el cuerpo		Dos ejes C2
	Centrado en las caras		
Tetragonal	Simple	$a = b \neq c$	Eje de rotación C4
	Centrado en el cuerpo	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Cúbico	Simple	$a = b = c$	Cuatro eje de rotación C3 (a lo largo de las diagonales)
	Centrado en el cuerpo	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
	Centrado en las caras		
Trigonal (Romboedral)	Simple	$a = b = c$	Un eje de rotación C3
		$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$	Un eje de rotación C3
		$\alpha = \beta = 90^0$	
		$\gamma = 120^0$	

Tabla VIII. Sistemas Cristalinos

Cada uno de estos 230 tipos de estructuras cristalográficas está descrito en manuales de cristalografía en lo referente a las longitudes y ángulos de los distintos puntos de red que contienen y también en lo que corresponde a las operaciones de simetría presentes en cada una de ellas.

IV.11.2 OPERACIONES DE SIMETRÍA Y ELEMENTOS DE SIMETRÍA [C. Pisani, 1996]

Para entender la naturaleza periódica y ordenada de los cristales es necesario considerar todas las operaciones, aparte de la traslación, por medio de las cuales puede lograrse la repetición del motivo base de la estructura bajo estudio. Dados dos objetos idénticos, colocados en posiciones y orientaciones arbitrarias, se debe conocer qué operaciones deben realizarse con el objeto de colocar un objeto exactamente sobre el otro. La existencia de estructuras enantioméricas (estructuras idénticas excepto por el hecho de que una es la imagen en el espejo de la otra, estructuras de *quiralidad* opuesta) también requiere que sepamos cómo sobreponer dos objetos que presentan este tipo de relación conformacional. Dos objetos se dice que son *congruentes* si cada punto en uno de los objetos se corresponde exactamente con un punto del otro objeto y si la distancia entre dos puntos en un objeto es igual a la distancia entre los dos puntos correspondientes en el otro objeto. En consecuencia, los ángulos formados por tres puntos relacionados (en uno y otro objeto) serán iguales en valor absoluto y a esta correspondencia se le llama *isométrica*. La congruencia puede ser directa u opuesta dependiendo de si estos ángulos tienen signos iguales u opuestos.

Para congruencia directa, los movimientos por medio de los cuales dos objetos se llevan a una coincidencia son los siguientes:

- Traslaciones,
- rotaciones de $2\pi/n$ alrededor de un eje (eje de orden n)
- Una rototranslación puede ser considerado como la combinación (producto) de una rotación alrededor de un eje y de una traslación a lo largo de la dirección axial.

Para congruencia opuesta la coincidencia de dos objetos enantiomórficos puede lograrse mediante:

- Una inversión respecto de un punto,
- Una reflexión respecto un plano,
- Una rotoinversión, es decir, el producto de una rotación alrededor de un eje y de una inversión con respecto a un punto de este eje (un eje $\bar{n}$),
- el producto de una reflexión por una traslación paralela al plano de reflexión.
- Una rotoreflexión, el producto de una rotación por una reflexión con respecto a un plano perpendicular al eje.

Como es bien sabido, la descripción de las propiedades físicas y químicas de las moléculas se simplifica enormemente cuando son tomados en cuenta todos estos elementos de simetría.

Capítulo V PROGRAMA WIEN2k [Blaha, 2001]

El paquete de programas WIEN2k [Blaha, 2001] es una de las herramientas de física computacional más precisas para el cálculo de propiedades electrónicas de materiales cristalinos. Está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), y utiliza el método *LAPW* (Linearized Augmented Plane Wave) + orbitas locales (lo). Es uno de los esquemas más seguros de cálculo de estructura de bandas. En DFT, puede utilizarse la aproximación de densidad local (espín) (*LDA*) o la versión mejorada de la aproximación del gradiente generalizada (*GGA*).

WIEN2k está formado por varios programas independientes los cuales son ejecutados secuencialmente en un ciclo autoconsistente. Los programas, con todos sus subprogramas, se comunican mediante archivos, lográndose de esta manera un esquema que proporciona una gran flexibilidad en lo que corresponde a la modificación o sustitución de sus partes.

El código de este programa está escrito en el lenguaje Fortran 90 y se requiere un sistema operativo *UNIX* (*LINUX*) para su ejecución. Con la ayuda de este paquete se pueden calcular propiedades de cristales, como la densidad de estados del sólido, la densidad electrónica, la estructura de bandas de energía y el espectro de rayos X, entre otras.

Los programas utilizados se dividen en programas de inicialización, programas de cálculo del campo autoconsistente y programas de cálculo de propiedades.

En la figura 15 se muestran los módulos principales que participan en este paquete.

Lapw0

Este programa genera el potencial de una densidad de carga.

Lapw1

Este programa calcula los eigenvalores y los eigenvectores.

Lapw2

Calcula la densidad de carga de los eigenvectores.

StrucGen

Este programa se usa introducir al programa los datos del sólido tales como el número de átomos diferentes en la celda unitaria, tipo de red o grupo espacial, parámetros de red, tipo de átomo y su posición. De igual forma se debe especificar el radio de la esfera de Muffin Tin (RMT) aplicable a cada átomo (en caso de existir varios átomos distintos en la celda unitaria se puede asignar un valor RMT para cada uno. Genera un archivo de salida tipo case.struct

nn

Este programa calcula las distancias de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria partiendo de los datos introducidos en el archivo case.struct generado en el programa anterior y verifica que las esferas de muffin tin determinadas no se traslapen. Si esto último ocurre, el programa genera un mensaje de error. Los autores recomiendan escoger el radio para la esfera atómica de tal forma que se reduzca el espacio entre éstas, y con ello el tiempo de ejecución del ciclo SCF se minimiza. Al analizar la salida de este programa se puede decidir si los datos introducidos anteriormente son correctos.

sgroup

El programa sgroup determina el grupo espacial y grupo puntual de los sitios no equivalentes para la estructura dada. Utiliza la carga nuclear Z de cada átomo (case.struct) para distinguir entre átomos diferentes.

symmetry

Si en el archivo case.struct el número de operaciones de simetría es cero el programa symmetry genera las operaciones de simetría del grupo puntual. En el caso de ser mayor que cero, hace una comparación entre las operaciones de

simetría calculadas y las determinadas anteriormente. Es posible que la estructura en el archivo `case.struct_st` no sea compatible con las operaciones de simetría del grupo espacial encontrado, con lo que el programa ofrece un nuevo archivo `case.struct_st` para este grupo. El usuario puede elegir entre el archivo original y el creado por el programa.

lstart

Este programa genera las densidades atómicas necesarias para formar una densidad inicial para efectuar los cálculos SCF. Determina la forma en la cual se deben tratar los orbitales en los cálculos de estructura de bandas de energía, es decir, si son estados de “core” o de valencia y si son orbitales localizados o no localizados. Al inicializar el programa se debe elegir el potencial de interacción e intercambio que se desea aplicar y la energía de corte, la cual separará los estados de core de los de valencia. Los potenciales que soporta el paquete son: *LSDA* (Perdew-Wang, 1992), *GGA* (Perdew et al, 1992) y *GGA* (Perdew et al, 1996). Los autores recomiendan elegir un potencial *GGA* (Perdew et al. 1996) con una energía de corte igual a -6 Ry.

El programa genera la densidad de carga para espín *<up>* y espín *<down>* para futuros cálculos de espín polarizado.

Archivos Generados

Dentro de los programas de inicialización existen cuatro programas que sirven para verificar algunos datos referentes a los cálculos realizados anteriormente y hacer cambios dentro de los archivos de salida.

kgen

Este programa genera una malla o arreglo de vectores *k* en la zona de Brillouin. Se debe introducir al programa el número de puntos que deberá generar el programa.

dstart

El programa *dstart* calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa *lstart*. El

programa utiliza los valores de la expansión de los armónicos de la red y los coeficientes de Fourier de la densidad de carga en la región intersticial obtenidos en edit_case.ini1 y edit_case.in2.

En este punto, el paquete nos permite elegir si se desea hacer cálculos con espín polarizado. Para ello, se debe ejecutar el programa par electrones α (spin-up) y β (spin-dn) tomando las densidades correspondientes del programa lstart.

Cálculos de campo Autoconsistente (Self Consistent Field, SCF) (Figura 10)

Al finalizar los cálculos de inicialización se comienza el ciclo SCF. El paquete incluye un formato donde se eligen las opciones que debe considerar el programa para efectuar los cálculos. Éstas incluyen la elección de cálculos para espín polarizado, el criterio de convergencia para la energía y/o la carga entre otras.

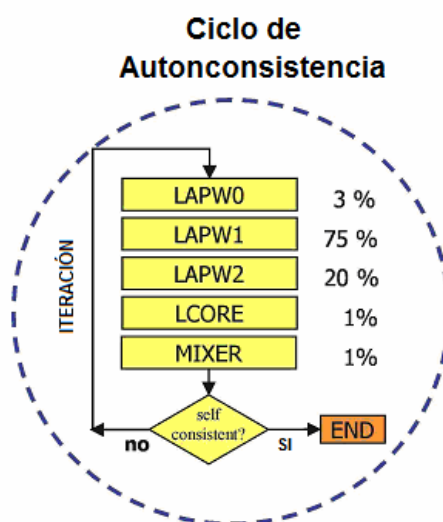


Figura 15. Ciclo básico de programas del paquete WIEN2k

Capítulo VI RESULTADOS OBTENIDOS

VI.1 DETERMINACIÓN DE K-ÓPTIMO

Este cálculo es uno de los primeros que debe realizarse ya que el número de puntos k determina en forma importante la magnitud del avance en la convergencia numérica de aproximación al valor correcto de la propiedad calculada. Tiene por tanto un efecto importante en los tiempos de proceso. De aquí que sea necesario realizar pruebas para determinar el valor óptimo de este parámetro que concilie grado de precisión con tiempos de proceso aceptables, para cada una de las estructuras analizadas.

El programa Kgen de WIEN2k genera una malla de puntos k en la zona de Brillouin para realizar el cálculo de la energía. Se reemplazan las integrales sobre la zona de Brillouin por una suma fina de puntos k . La densidad electrónica se aproxima mediante expresiones del tipo siguiente:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \int_{E_n < E_F} \psi_{k,n}^* \psi_{k,n} d^3k = \sum_{k,n} w_{k,n} \psi_k^* \psi_k$$

Los pesos $w_{k,n}$ dependen de k y del nivel de ocupación de la banda y hay una serie de recomendaciones sobre qué pesos utilizar dependiendo de una serie de características de la celda.

La gráfica siguiente, figura 16, muestra, como un ejemplo de una celda, la variación de la energía calculada de celdas unitarias para distintos valores de k .

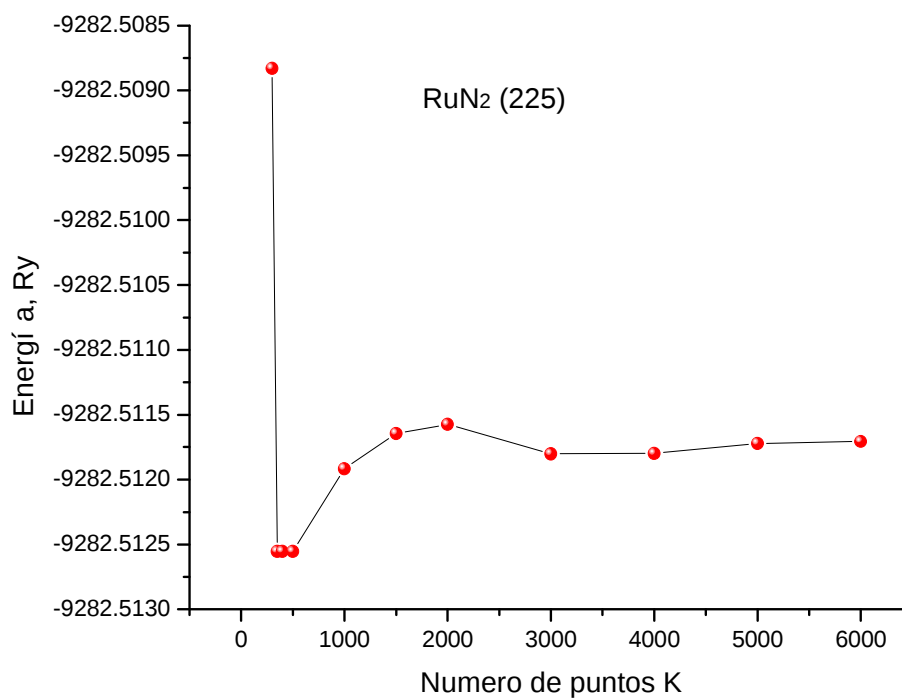


Fig. 16 Energía vs. k . Se observa que aproximadamente para $k > 2000$ los valores de la energía se estabilizan.

Para el caso de las demás estructuras se encontró que también un valor de $k > 2000$ produce estabilización en el cálculo de la energía por lo que se decidió usar este valor para k en todos los cálculos.

VI.2 COMPARACIÓN DE POTENCIALES LDA y GGA

En este trabajo se hicieron cálculos con funcionales LDA y GGA para comparar su desempeño en el cálculo de las energías de correlación e intercambio. En este caso se encontró que el potencial GGA-PBE produce el valor mínimo para la energía de la celda.

Los resultados obtenidos para la estructura RuN₂(225) se muestran en la tabla siguiente.

Tabla IX. Comparación de potenciales LDA y GGA para RuN₂(225)

POTENCIAL	V ₀ , ua ³	B, GPa	BP	E ₀ , Ry
GGA-PBE (1000k)	192.4952	304.5131	4.3828	-9,282.5152
GGA-PBE (500k)	192.2447	306.7682	4.5280	-9,282.5120
GGA-WC06	187.3723	333.3963	4.3505	-9,280.8806
LDA (500k)	182.9299	356.4800	4.8733	-9,272.2260
LDA (1000k)	182.8623	360.2757	4.7588	-9,272.2273

Observando el desempeño de estos dos potenciales en otros trabajos publicados se encuentra que el potencial GGA en general produce mejores aproximaciones a los valores reales que el potencial LDA. Por esta razón, en este trabajo trabajamos exclusivamente con potencial GGA, en la versión PBE (Perdew et al, 1996).

VI.3 OPTIMIZACIÓN DE LA POSICIÓN DEL NITRÓGENO

Un grupo espacial está completamente caracterizado por los elementos de simetría que posee. Esto significa que para algunos grupos espaciales es posible modificar ligeramente las posiciones relativas de algunos de los átomos integrantes de cada celda unitaria sin perder el grupo espacial que originalmente se tenía. Significa esto que los átomos de nitrógeno de cada celda presentan una cierta variabilidad en su posición. Ocurre que cada posición para el nitrógeno lleva asociada un nivel de energía para la celda diferente. Se requiere entonces determinar, de entre todas las posiciones posibles para los átomos de nitrógeno, la configuración de mayor estabilidad la cual coincidirá con la de menor energía potencial.

VI.3.1 GRUPO ESPACIAL 136

Se realizó un desplazamiento del nitrógeno base desde la posición (0.27, 0.27, 0) hasta la posición (0.33, 0.33, 0) todas correspondientes a la posición de Wyckoff 4f, dentro del grupo puntual $m\bar{2}m$. Se hizo el cálculo de la energía potencial en cada caso. Las coordenadas se ubican sobre los ejes cristalográficos, con distancias unitarias iguales a los parámetros de red proporcionados, ver tabla 1. Es suficiente con indicar las coordenadas de uno de los átomos, por consideraciones de simetría el programa determina las coordenadas de los otros tres átomos. Este rango de variación está determinado por las dimensiones de los átomos mismos y las magnitudes de las energías potenciales muy altas que se generan cuando los átomos se ubican muy próximos entre sí. La gráfica de energía potencial calculada con respecto a la ubicación espacial de los átomos de nitrógeno presenta un mínimo, ver figura 17. En la trayectoria seguida, de (0.27, 0.27, 0) a (0.33, 0.33, 0) se presenta un mínimo en 0.30, de aquí que la posición (0.30, 0.30, 0) es la de mayor estabilidad para este grupo espacial. Las coordenadas correspondientes a este mínimo se toman como las de la

configuración más probable y se asumen como base para todos los demás cálculos que se realizan.

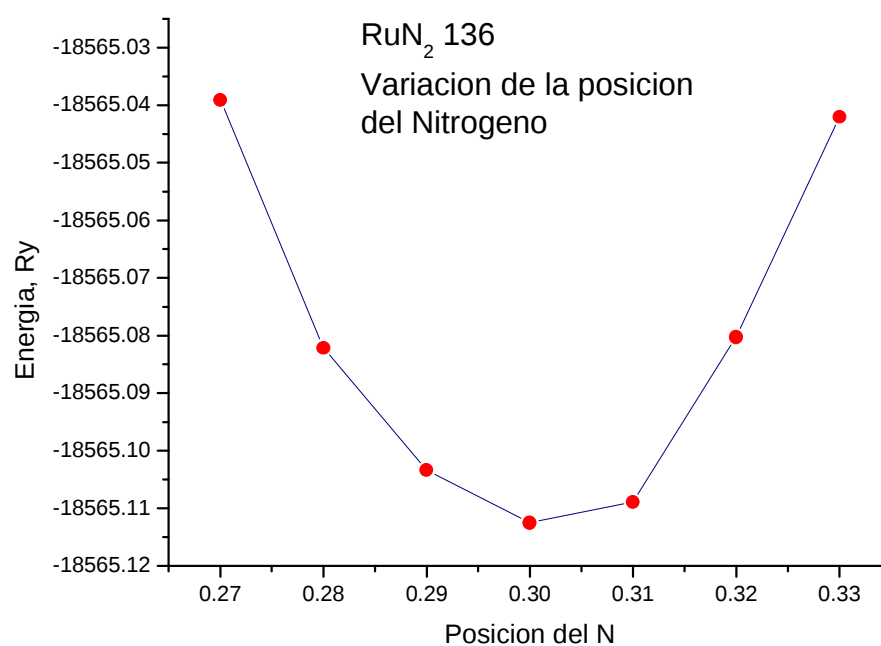


Figura 17. Variación de la energía respecto a posición del N en la celda unitaria para la estructura RuN₂(136)

VI.3.2 GRUPO ESPACIAL 198

Se calcularon energías mínimas para distintas ubicaciones, todas correspondientes a la posición de Wyckoff 8dc, dentro del grupo puntual .3. del nitrógeno dentro de la celda unitaria para esta estructura.. En la figura 18 se muestran los valores de energía correspondientes a diferentes posiciones del nitrógeno dentro de la celda unitaria. Puede observarse que también aquí el nitrógeno en 0.42 provoca que la energía tome su valor mínimo

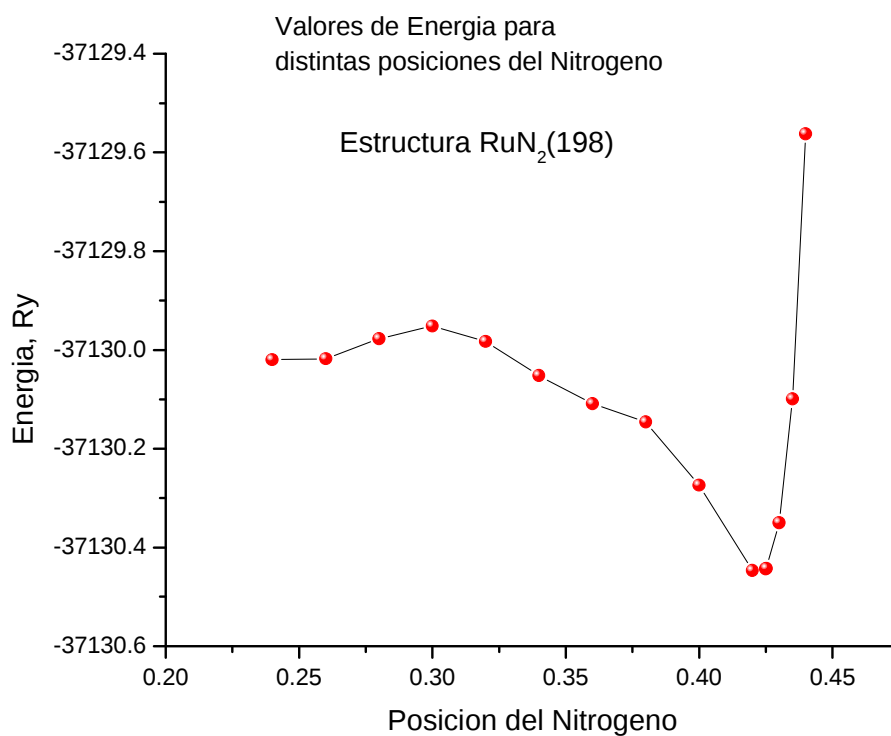


Figura 18. Variación de la energía respecto a posición del N en la celda unitaria para la estructura $\text{RuN}_2(198)$.

VI.3.3 GRUPO ESPACIAL 205

Se calcularon energías mínimas para distintas ubicaciones del nitrógeno dentro de la celda unitaria para esta estructura. Ver figura 19. Igualmente puede observarse que para una posición del nitrógeno de 0.42 la energía toma su valor mínimo.

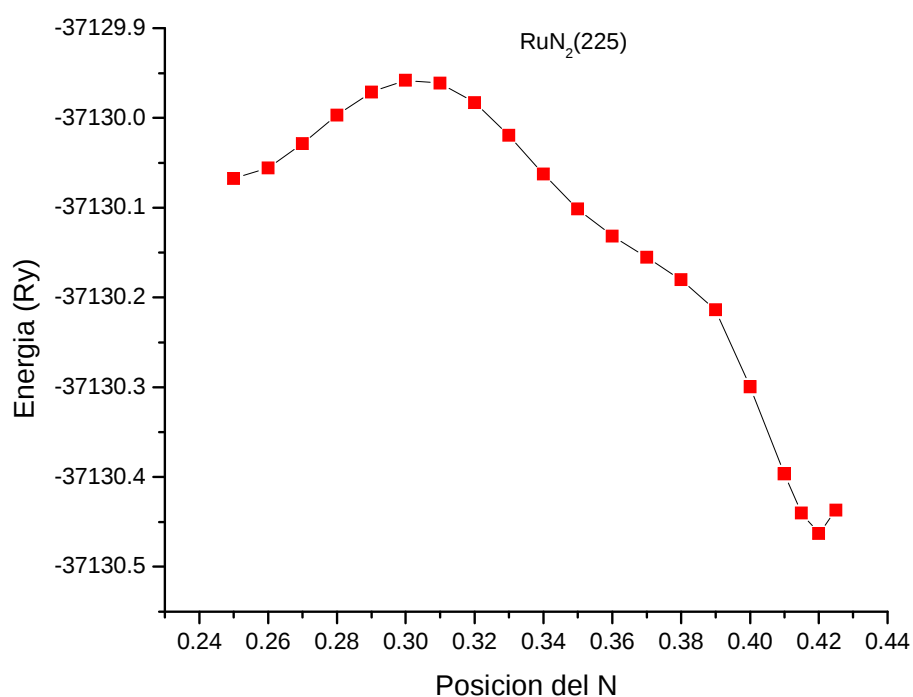


Figura 19. Variación de la energía respecto a posición del N en la celda unitaria para la estructura RuN₂(205).

VI.4 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE RED

VI.4.1 Parámetros de celda

Los valores de los parámetros de red encontrados en las tablas de datos cristalográficos (International Tables for Crystallography) de las cinco estructuras prototipo analizadas fueron usados como datos de entrada para el programa WienK. Este programa realiza una serie de cálculos de energía vs. Volumen modificando ligeramente los parámetros de red por encima e inferiormente. Enseguida hace uso de la ecuación de Birch-Murnaghan como curva de ajuste para obtener una relación continua $E = E(V)$. Esta función, cuando la estructura es estable, presenta un mínimo. Del volumen de energía mínima se determinaron enseguida los parámetros optimizados.

En las figuras 20 y 21 se presentan las curvas de Energía vs. Volumen para las estructuras 58, 136, 198 y 205. Se observa que todas ellas presentan una energía mínima para un determinado volumen. De este volumen podemos determinar los parámetros de red correspondientes y, comparando los mínimos de las distintas estructuras, podemos deducir cuál de ellas corresponde a la de mayor estabilidad para el nitruro de rutenio.

Hay que considerar además que las estructuras estudiadas pertenecen a tres sistemas cristalográficos distintos (ver tabla 2) y ello provoca que realmente el procedimiento completo de optimización requiera de consideraciones adicionales tal y como se explica a continuación.

Para una celda cúbica $V = a^3$, de manera que el cálculo de a es simplemente la raíz cúbica del volumen. Para la estructura 58 (ortorrómbica), $V = V(a,b,c)$, por lo que hay que realizar optimizaciones adicionales sobre los parámetros de celda a, b y c . Para la estructura 136 (tetragonal) $V = V(a,c)$ hay que calcular a y c óptimas. Enseguida se detalla lo anterior.

El cálculo de los parámetros optimizados puede realizarse bajo el supuesto de tres posibilidades:

- i) Optimización de V vs. E , manteniendo $a:b:c$ constantes,

- ii) Optimización de c/a vs E , manteniendo el volumen y b/a constantes,
- iii) Optimización de b/a vs E , manteniendo el volumen y c/a constantes.

VI.4.2 Estructuras cúbicas: RuN₂(198), RuN₂(205), RuN₂(225)

Aquí tenemos que $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma$ de manera que sólo es necesario realizar el primer tipo de optimización. Se tiene que:

$$a_{\min} = \sqrt[3]{4V_{\min}}$$

El factor 4 se debe a que el volumen calculado por el programa corresponde a la celda primitiva y no el de la celda unitaria convencional que es una de Bravais más base.

VI.3.3 Estructura Tetragonal, RuN₂(136)

Aquí tenemos $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Sean a_0, b_0 y c_0 los parámetros de red iniciales obtenidos de la literatura. Deben calcularse los parámetros de red optimizados a_1, b_1 y c_1 . Se realizó primero una optimización tipo (i). Sea V_1 el volumen proporcionado por el programa correspondiente al mínimo de energía.

Tenemos que $V_1 = a_1^2 c_1$ y como $c_1 / a_1 = c_0 / a_0 = k$, una constante, entonces $a_1 = \sqrt[3]{V_0 / k}$ y $c_1 = k a_1$. Después de esto se realiza una optimización tipo (ii): para un volumen (el determinado por las constantes recién calculadas) y b/a constantes, se calcula el valor óptimo (de energía más baja) en función de la relación (c/a) . El programa WIEN2k proporciona $\% \Delta(c/a)_m$ [porcentaje de variación de c/a correspondiente a energía potencial mínima, leído de una gráfica de E vs. (c/a)]. Se usarán subíndices 1 para los valores iniciales (los conocidos de la optimización anterior) y subíndices 2 para los valores óptimos nuevos (a calcular). Tenemos entonces que:

$$\% \Delta(c/a)_m = \frac{1}{100} \frac{(c/a)_2 - (c/a)_1}{(c/a)_1}$$

De aquí que:

$$(c/a)_2 = [0.001(\% \Delta(c/a)_m + 1)](c/a)_1 = F(c/a)_1$$

siendo F el factor entre corchetes.

Como el volumen se mantiene constante: $a_2^2 c_2 = a_1^2 c_1$

Entonces

$$a_2 = a_1 F^{(-1/3)} \text{ y } c_2 = a_2 \frac{c_1}{a_1} F$$

Se tienen así calculados los parámetros de red correspondientes a esta segunda optimización. De una manera similar se procede para la optimización de los parámetros de red de la celda ortorrómbica.

En la tabla X se presentan los valores iniciales para los parámetros de red de todas las estructuras analizadas.

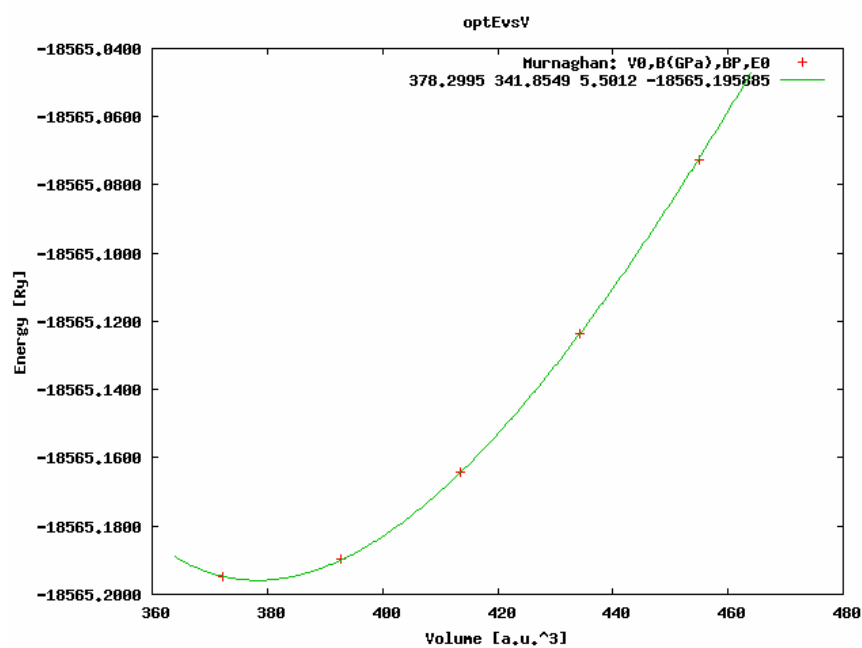
Tabla X. Parámetros de celda de las estructuras estudiadas tomados de las estructuras prototipo.

ESTRUCTURA	PARÁMETROS DE CELDA, Å		
	a	b	c
RuN2(58)	4.1283	5.1343	2.6424
RuN2(136)	4.6858	4.6858	2.9947
RuN2(198)	4.8551	4.8551	4.8551
RuN2(205)	4.8436	4.8436	4.8436
RuN2(225)	4.8497	4.8497	4.8497

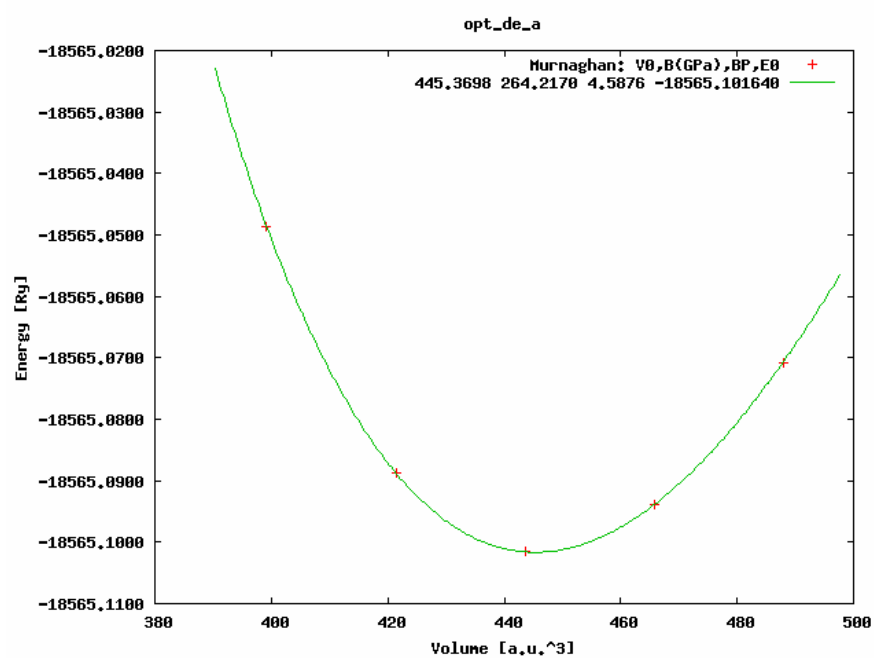
En la tabla XI se presentan los valores optimizados para los parámetros de red de todas las estructuras analizadas.

Tabla XI. Parámetros de celda, módulos de dureza y energías mínimas optimizados de las estructuras estudiadas.

ESTRUCTURA	PARÁMETROS DE CELDA, Å			B, GPa	B'	ENERGÍA MÍNIMA, Ry
	a	b	c			
RuN2(58)	4.1283	5.1343	2.6424	341.8549	5.5012	-18,565.1959
RuN2(136)	4.6858	4.6858	2.9947	264.2170	4.5876	-18,565.1016
RuN2(198)	4.8551	4.8551	4.8551	287.2877	4.9525	-37,130.4593
RuN2(205)	4.8436	4.8436	4.8436	287.3552	4.4339	-37,130.4636
RuN2(225)	4.8497	4.8497	4.8497	*	*	*

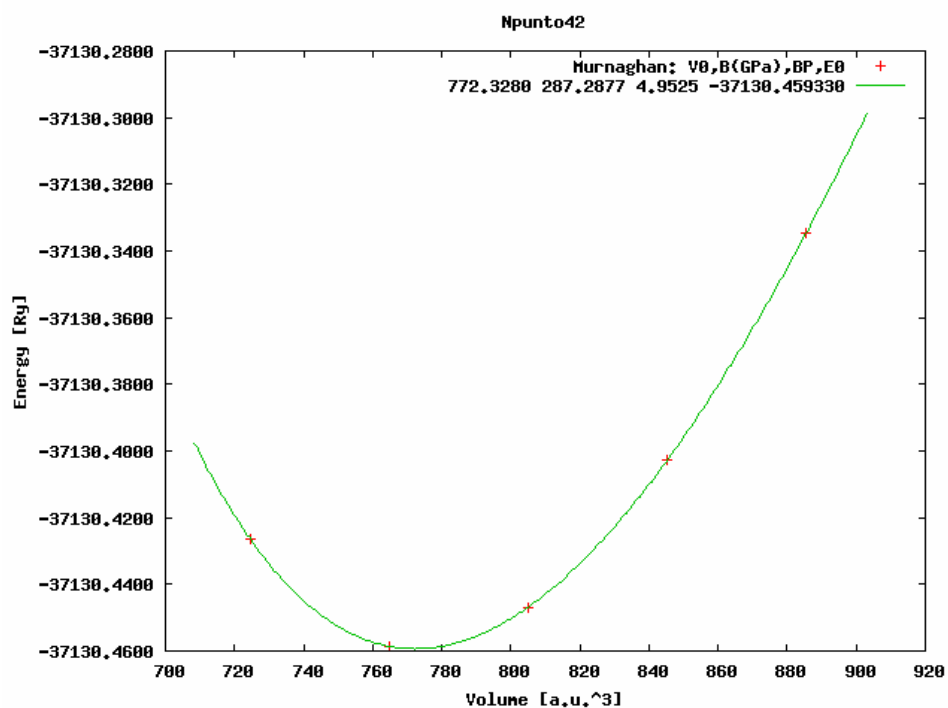


(a)

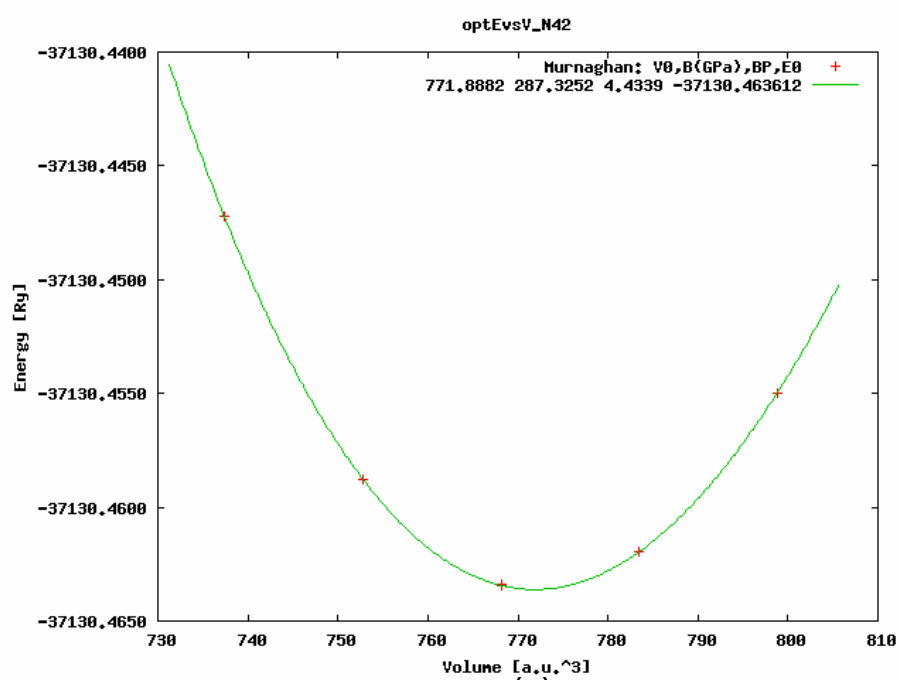


(b)

Figura 20. Energía total vs. Volumen de nitruro de rutenio, (a) RuN₂(58)



(a)



(a)

Figura 21. Energía total vs. Volumen de nitruro de rutenio, (a) RuN₂(198) y (b) RuN₂(205). Se ajustó a la ecuación de Birch-Murnaghan.

VI.5 ESTABILIDAD MECÁNICA

VI.5.1 CONSTANTES ELÁSTICAS

Se utilizaron las relaciones del tensor de esfuerzo para las distintas tipos de estructuras analizadas para calcular, por medio del programa wien2k, las constantes elásticas correspondientes a cada estructura. Las constantes elásticas dan información sobre propiedades fundamentales de la estructura del material. Están relacionadas termodinámicamente al calor específico y a la expansión térmica. Determinan la respuesta del cristal a fuerzas aplicadas externamente por lo que definen el módulo *de bulto*, el módulo cortante, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del material.

El programa Wien2k permite realizar el cálculo de las constantes elásticas para estructuras cúbicas. La tabla 12 muestra los resultados del cálculo de estas expresiones para las estructuras cúbicas 198, 205 y 225. Si se toman en consideración las relaciones de estabilidad señaladas por la ecuación (42.5), se tiene entonces que la estructura 225 es inestable, ver figura 28.

Tabla XII. Constantes elásticas calculadas

ESTRUCTURA	C ₁₁ , GPa	C ₁₂ , GPa	C ₄₄ , GPa	C ₁₁ - C ₁₂ , GPa	C ₁₁ + 2C ₁₂ , GPa
RuN ₂ (198)	474.276	220.773	125.62	253.503	476.276
RuN ₂ (205)	541.0628	160.648	5.43177	380.415	862.359
RuN ₂ (225)	241.236	336.082	166.357	-95.846	243.236

En las figuras 22 a 29 se muestran las gráficas de las curvas de deformación calculadas por WIEN2k para las estructuras estudiadas. La presencia de un mínimo en estas curvas es una indicación de que la estructura es estable, cualquier deformación que produzca un desplazamiento de alejamiento de estos mínimos tiende a incrementar la energía de la celda y en consecuencia a disminuir su estabilidad. Las gráficas muestran que todas las estructuras son estables, excepto la correspondiente a RuN₂(225), figura 28 en la que se observa que una deformación tetragonal tiende a desestabilizar la estructura. Se observan dos puntos de estabilidad metaestable para este tipo de deformación.

RuN₂(198)

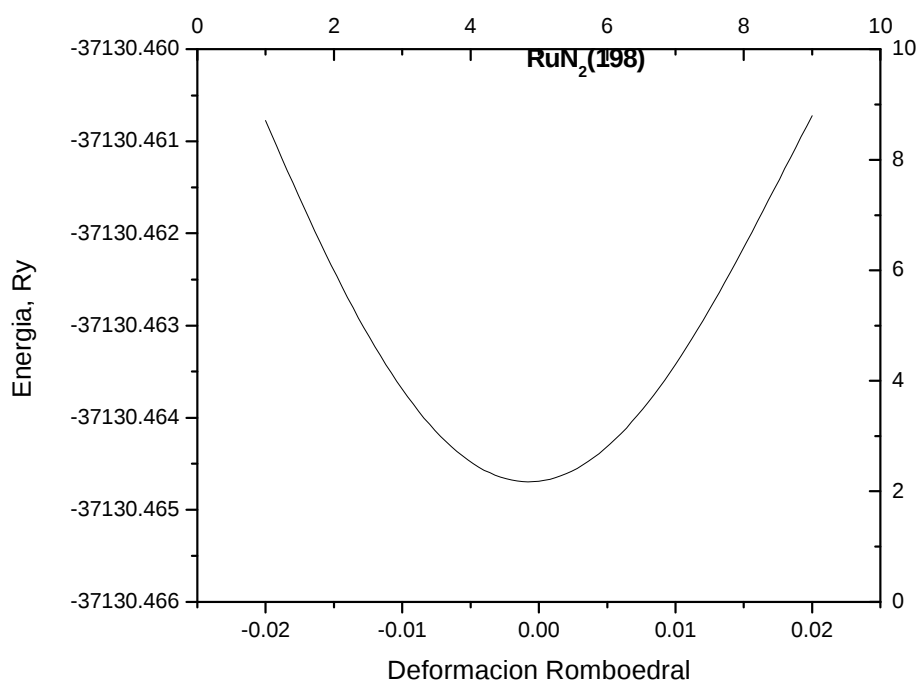


Figura 22. Gráfica de la variación de la energía para la deformación romboedral a que se somete la celda unitaria para la estructura RuN₂(198)

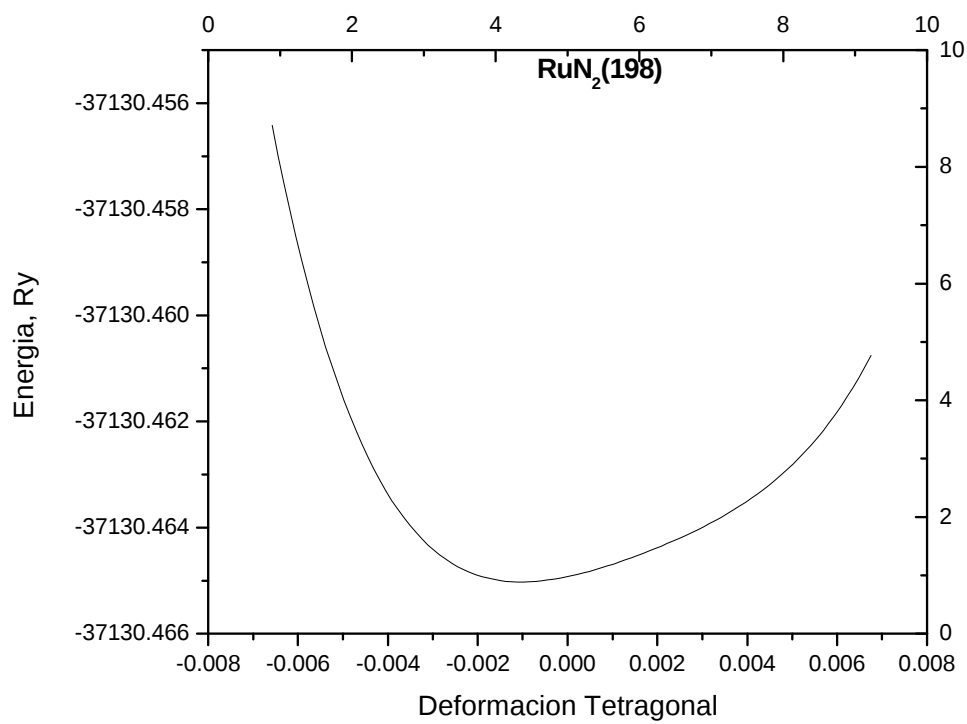
RuN₂(198)

Figura 23. Gráfica de la variación de la energía para la deformación tetragonal a que se somete la celda unitaria para la estructura RuN₂(198).

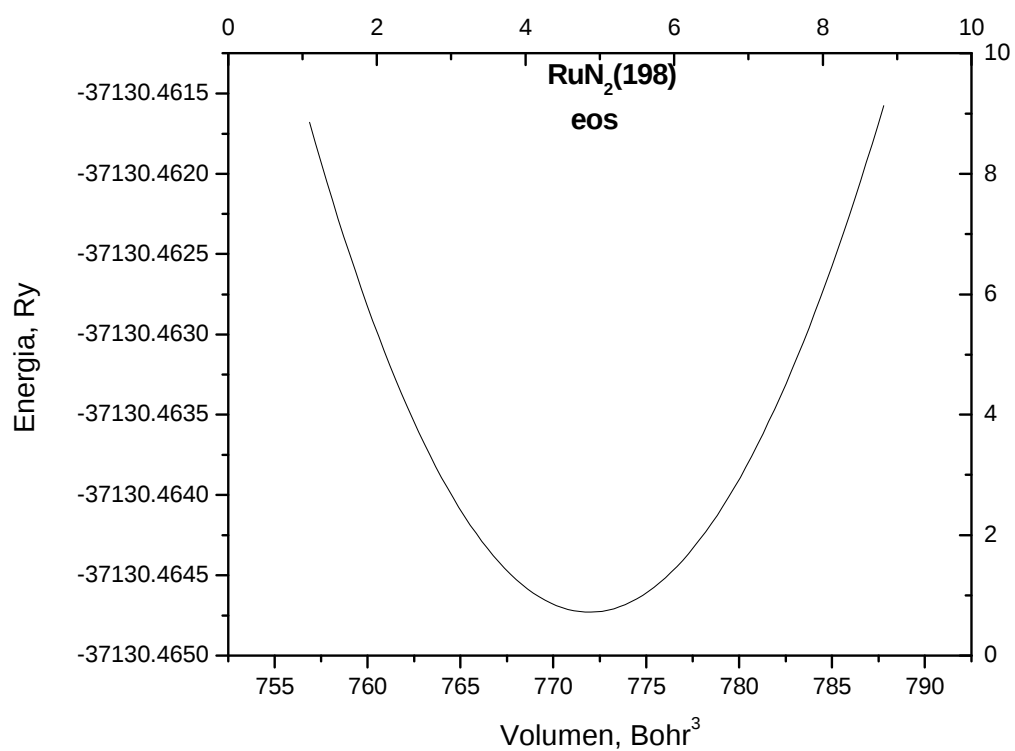
RuN₂(198)

Figura 24. Gráfica de la variación de la energía para la deformación volumétrica a que se somete la celda unitaria para la estructura RuN₂(198).

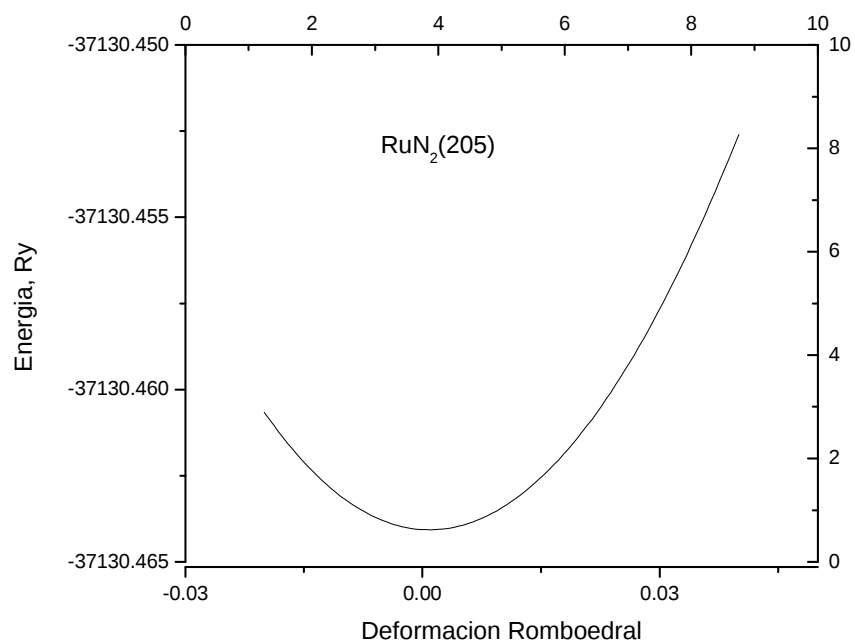
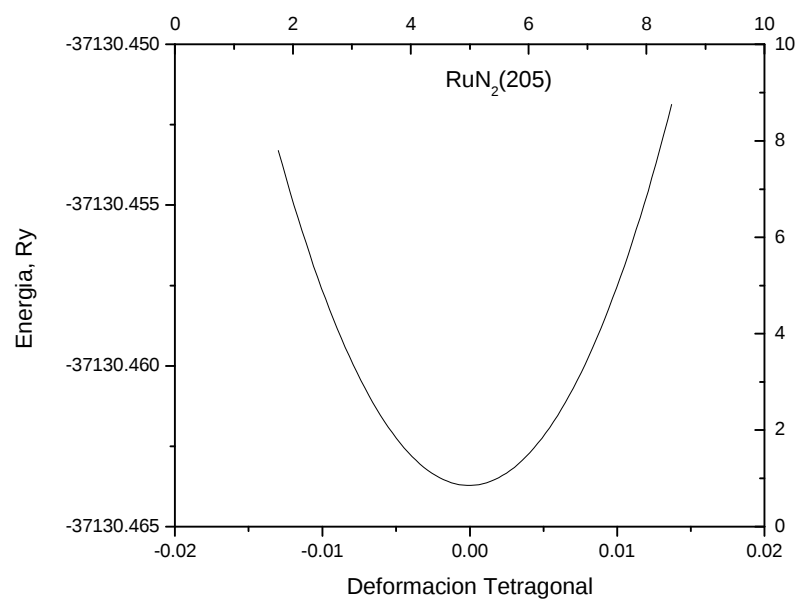
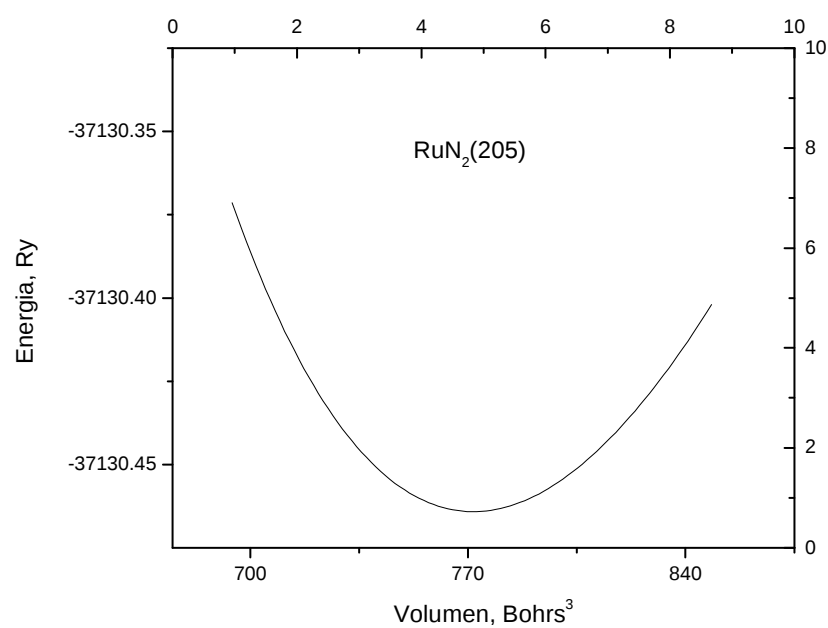


Figura 25. Gráfica de la variación de la energía con la deformación romboedral a que se somete la celda unitaria para la estructura RuN₂(205),

RuN₂(205)



(b)



(c)

Figura 26, continuación. (b) Deformación tetraedral,(c) Deformación volumétrica.

RuN₂(225)

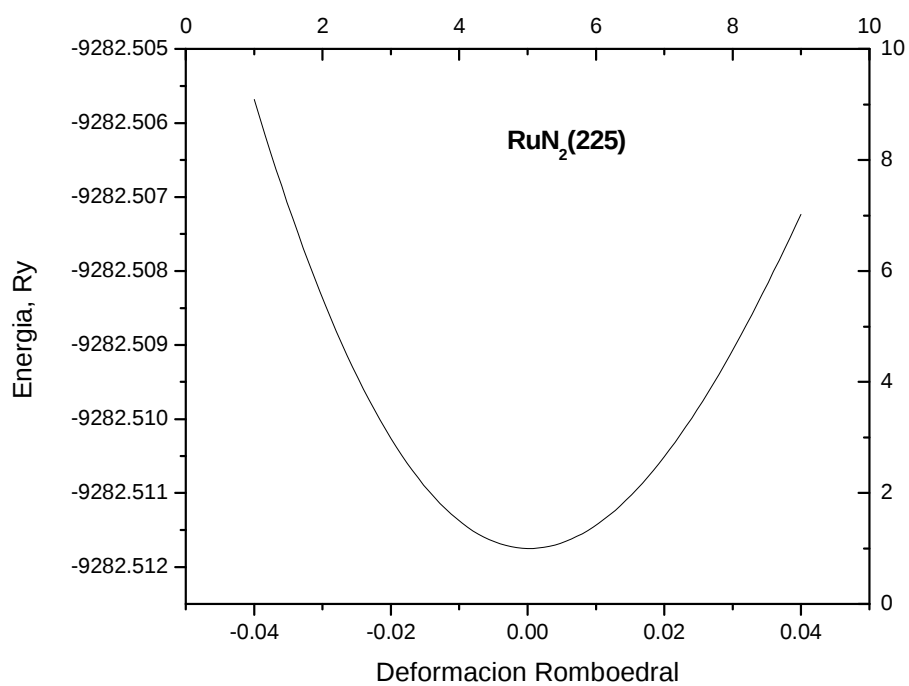


Figura 27. Gráfica de la variación de la energía para deformación romboedral a que se somete la celda unitaria para la estructura RuN₂(225).

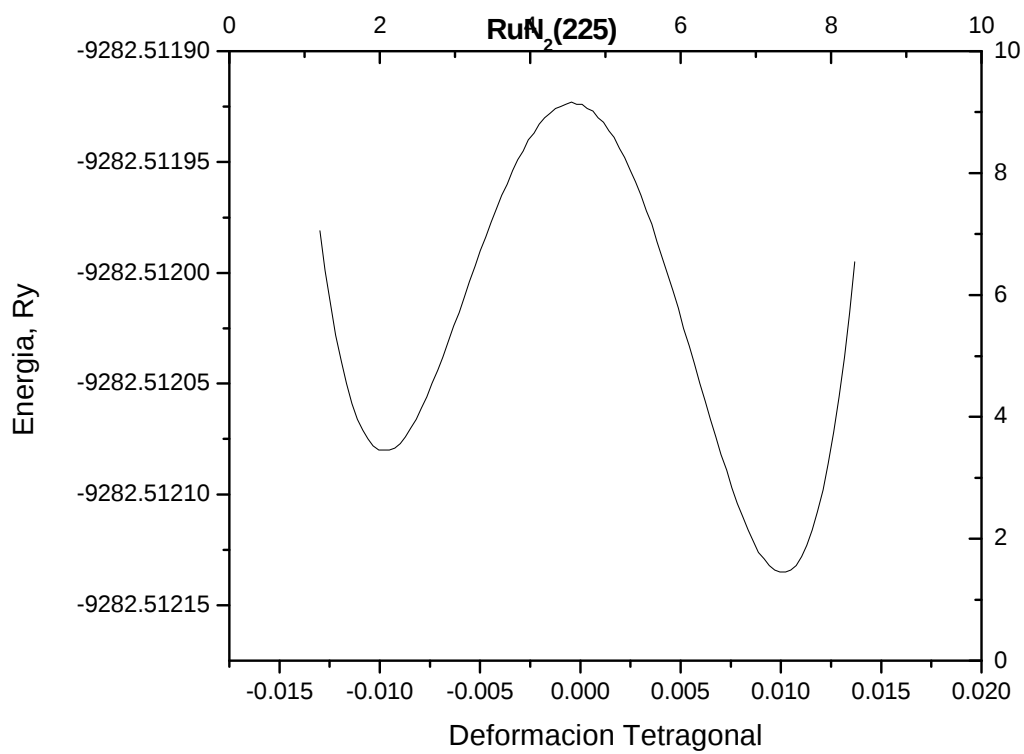


Figura 28. Gráfica de la variación de la energía para deformación tetragonal a que se somete la celda unitaria para la estructura RuN₂(225)

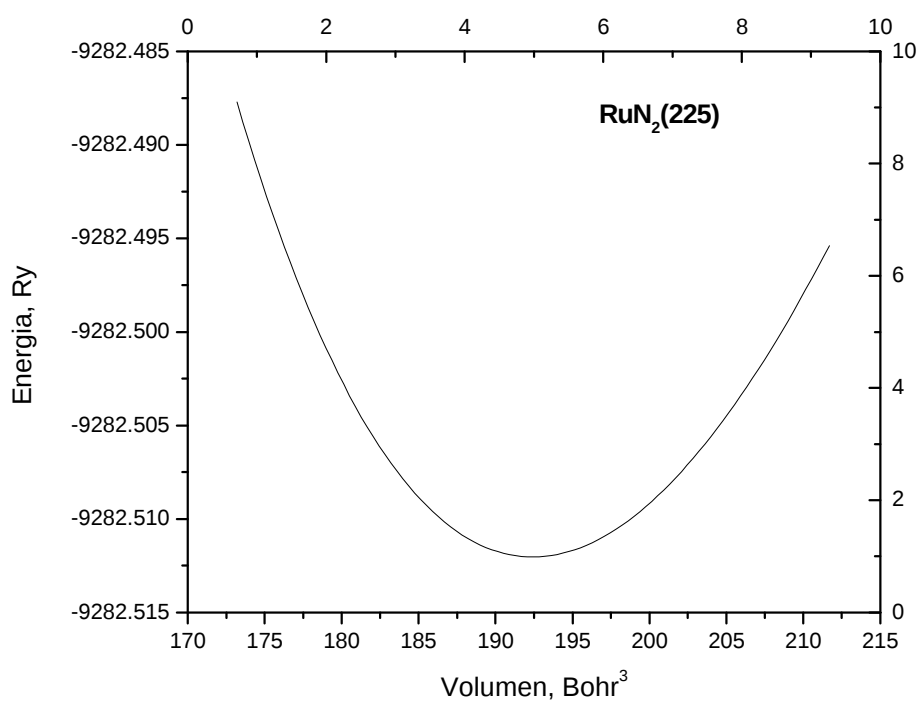


Figura 29. Gráfica de la variación de la energía con la deformación volumétrica a que se somete la celda unitaria para la estructura RuN₂(225).

VI.6 ENERGÍAS DE COHESIÓN

Las energías de cohesión proporcionan una medida de la estabilidad de la molécula o del cristal. Se calculó esta característica para cada estructura valiéndonos del programa Wien2k.

La energía de cohesión es la energía en que disminuye la estructura cuando se reúnen los átomos que forman la celda habiendo estado éstos a una distancia infinita. Esta energía se puede calcular de la siguiente manera [Zhao, 2008]:

$$E_{coh}^{Ru_{n_{Ru}}N_{n_N}} = \left(\frac{1}{n_{Ru} + n_N} \right) (E_0 - n_{Ru}E_{Ru} - n_N E_N)$$

La tabla No. 13 muestra los resultados obtenidos.

Tabla XIII. Energías de cohesión calculadas

ESTRUCTURA	ENERGÍA DE FORMN., E ₀ , Ry	ENERGÍA RU, Ry	ENERGÍA N, Ry	NO. DE RUTENIOS	NO DE NITRÓGENOS	ENERGÍA DE COHESIÓN, Ry
RuN ₂ (58)	-18,565.2147	-9063.1424	-109.1356	2	4	-0.3979
RuN ₂ (136)	-18,565.1016	-9063.1424	-109.1356	2	4	-0.3791
RuN ₂ (198)	-37,130.0693	-9063.1424	-109.1356	4	8	-0.3779
RuN ₂ (205)	-37,130.2120	-9063.1424	-109.1356	4	8	-0.3798
RuN ₂ (225)	-9,282.5120	-9063.1424	-109.1356	1	2	-0.3661

Los valores negativos obtenidos para todas las celdas indican que los átomos encuentran configuraciones de mayor estabilidad cuando forman las diferentes celdas que cuando están separados. La estructura RuN₂(58) es la que presenta en mayor medida esta tendencia.

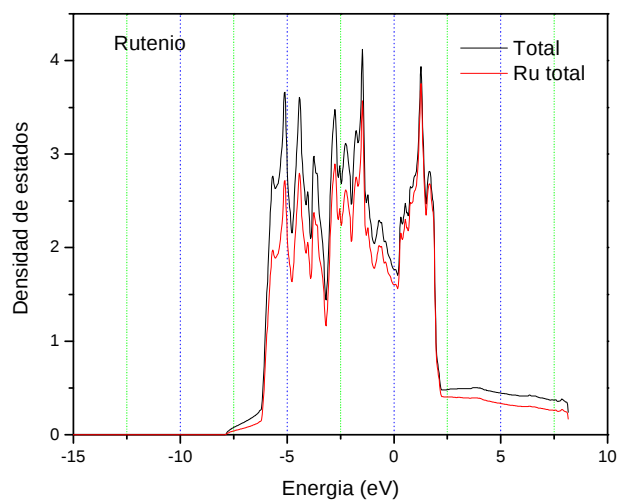
VI.7 CÁLCULO DE DENSIDADES DE ESTADOS

Se obtuvieron gráficas de densidades de estados para todas las estructuras (con excepción del $\text{RuN}_2(225)$ por haberse encontrado como estructura inestable) y se realizó una comparación con los gráficas experimentales disponibles.

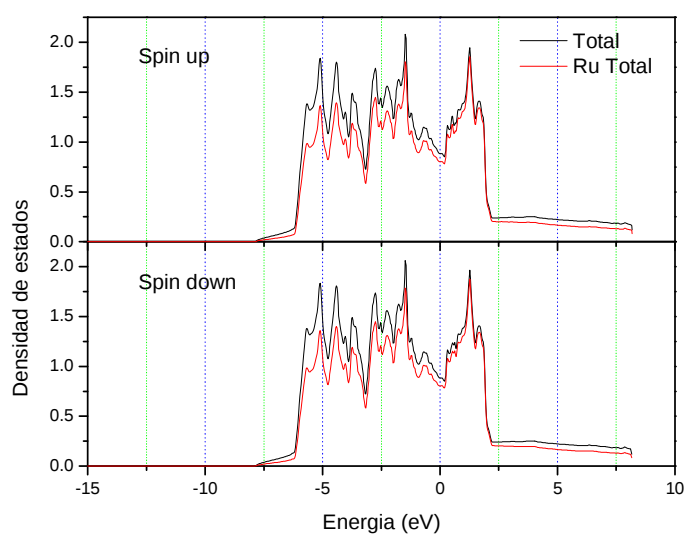
Se obtuvieron diagramas DOS con polarización de espín en primer lugar para el rutenio metálico (ver la figura 30) para disponer de una referencia y poder comparar con los diagramas de las estructuras estudiadas de nitruro de rutenio. También con ellas se consideró la posibilidad de la polarización obteniendo diagramas con espín hacia arriba y diagramas con espín hacia abajo, figuras 31, 32, 33 y 34. En todos los casos los diagramas obtenidos con polarización Up y Down no muestran diferencias significativas, indicando la ausencia de polarización. Este resultado se confirma en mediciones experimentales realizadas por Cox [Cox, 1993] en las cuales se encuentra que el rutenio no presenta propiedades magnéticas.

Las gráficas para los grupos espaciales 58, 136, 198 y 205 muestran valores finitos en la densidad de estados en el nivel de Fermi (ver sección III.11) indicando comportamiento metálico para el nitruro de rutenio en todas estas estructuras. Para la estructura $\text{RuN}_2(58)$ las bandas de valencia se presentan en el intervalo de -7.5 y 0 eV, con la hibridación de orbitales d del rutenio y p del nitrógeno. En el intervalo de -12 y -18 eV se presentan un par de picos correspondientes a orbitales p del nitrógeno. Nótese la gran similitud que existe entre las gráficas DOS de $\text{RuN}_2(198)$ y $\text{RuN}_2(205)$ como consecuencia de la similitud estructural entre las dos celdas. No considerando las bandas mayoritariamente N 2s en -15 eV, se observa en todas las gráficas la presencia muy aproximada de los estados de valencia del Ru (hcp) metálico. Los valores no nulos de la densidad de estados en el nivel de Fermi indican para el $\text{RuN}_2(136)$, gráfica 32, un comportamiento metálico. Los valores distintos de cero en la densidad de estados en el nivel de Fermi para el $\text{RuN}_2(198)$, gráfica 33 y para el $\text{RuN}_2(205)$, gráfica 34 indican comportamiento metálico para el nitruro de rutenio en estas estructuras.

RUTENIO METAL



(a) Sin polarización



(b) Con polarización

Figura 30. DOS del rutenio metálico. Las gráficas con polarización no muestran diferencias significativas, indicando que el rutenio metal no es polarizable. El nivel de Fermi se encuentra en valor de 0 para la energía.

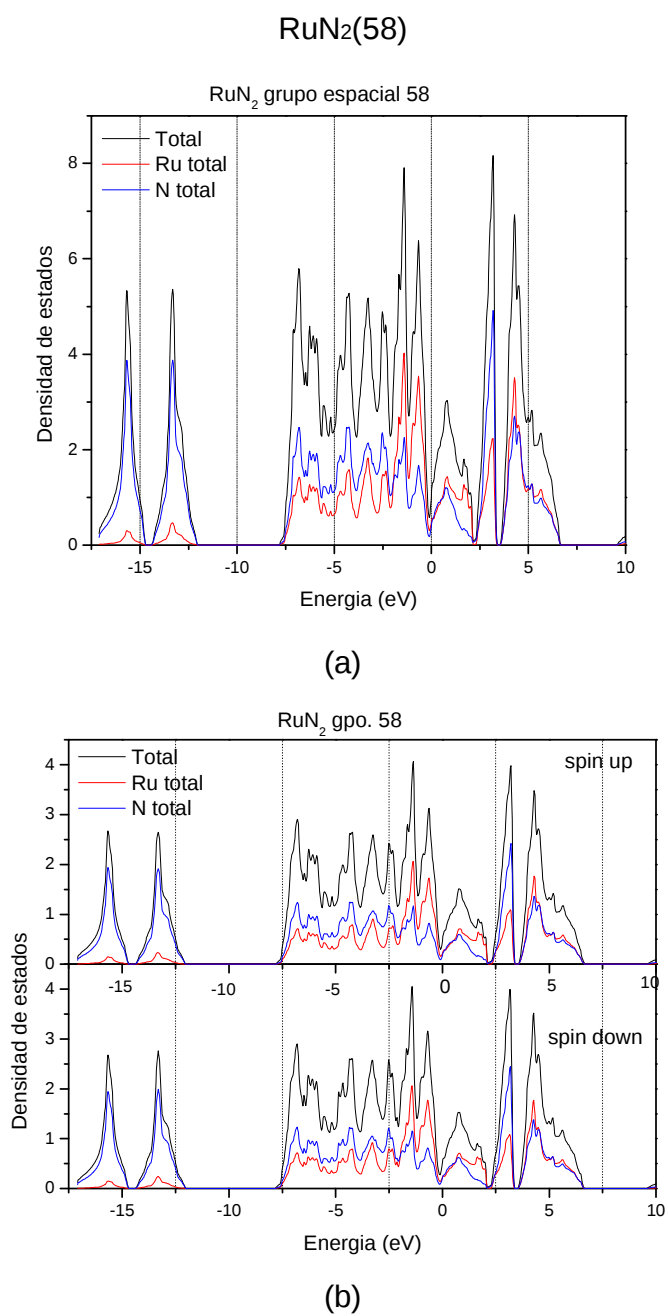


Figura 31. DOS de la estructura RuN₂(58). (a) Sin polarización, (b) Con polarización. El nivel de Fermi se encuentra en valor de 0 para la energía.

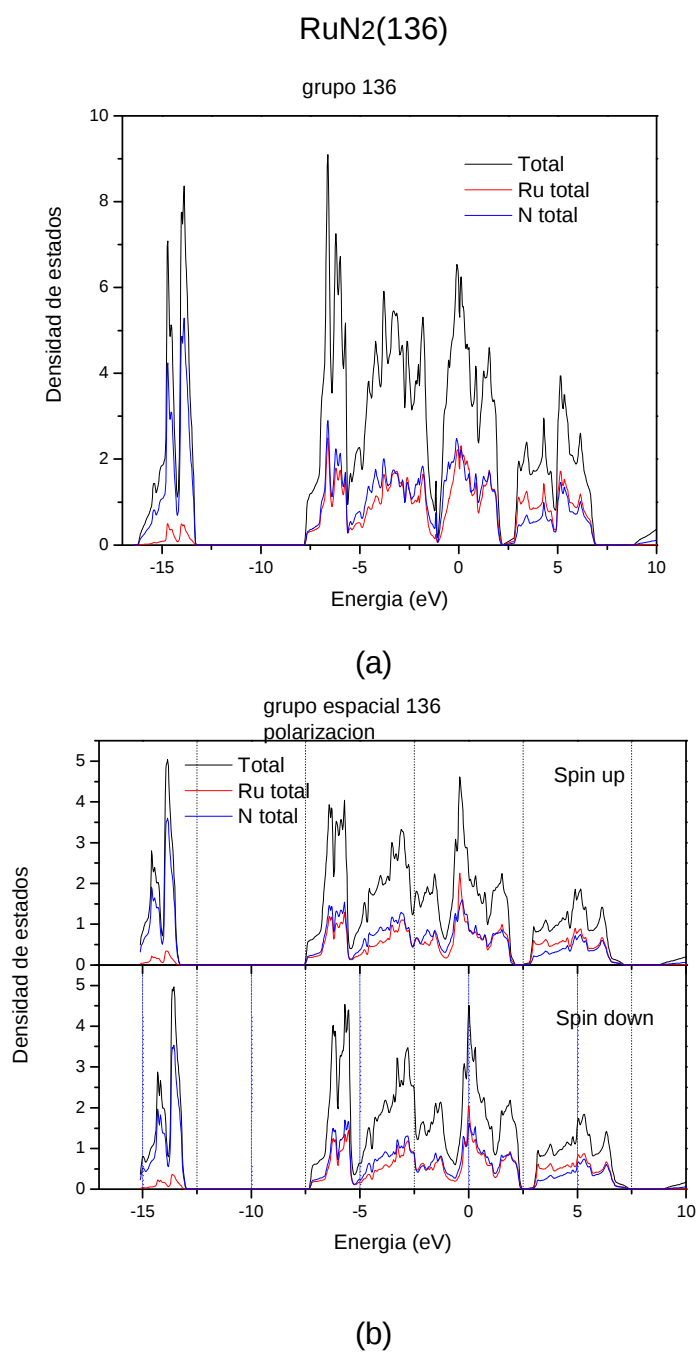
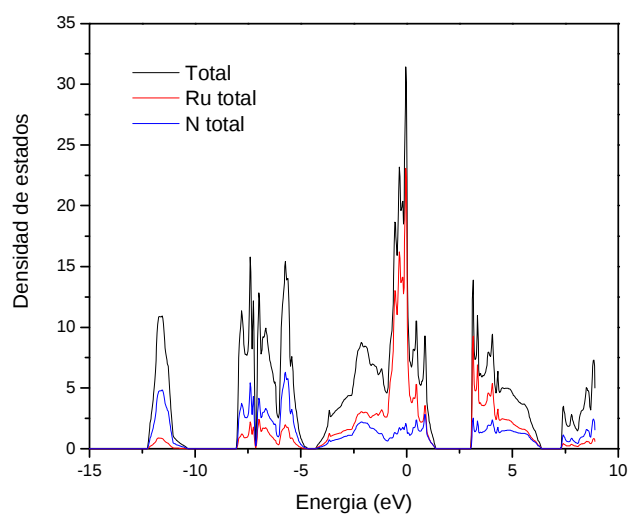
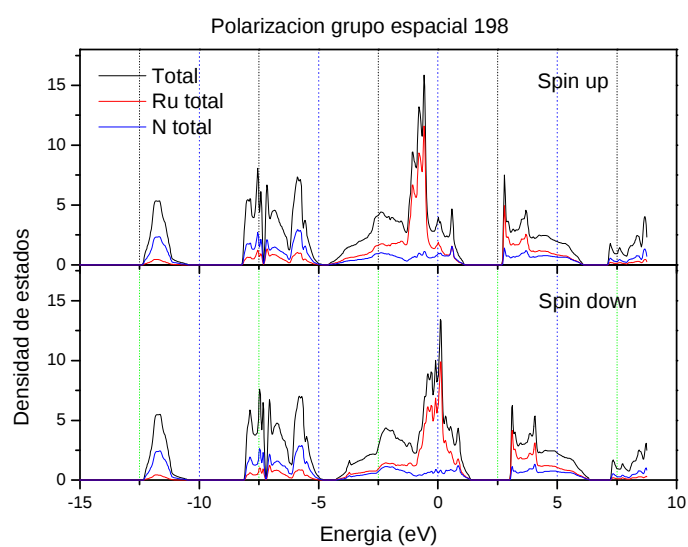


Figura 32. DOS de la estructura RuN₂(136). (a) Sin polarización, (b) Con polarización. El nivel de Fermi se encuentra en valor de 0 para la energía.

RuN₂(198)

(a)



(b)

Figura 33. DOS de la estructura RuN₂(198). (a) Sin polarización, (b) Con polarización. El nivel de Fermi se encuentra en valor de 0 para la energía

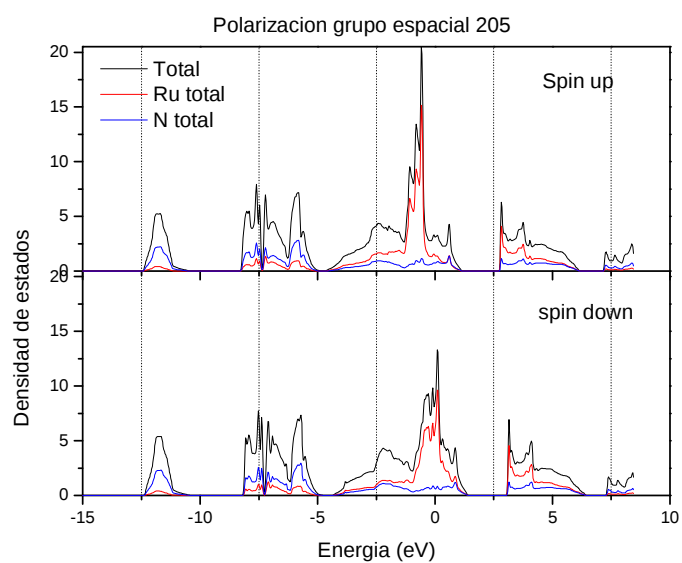
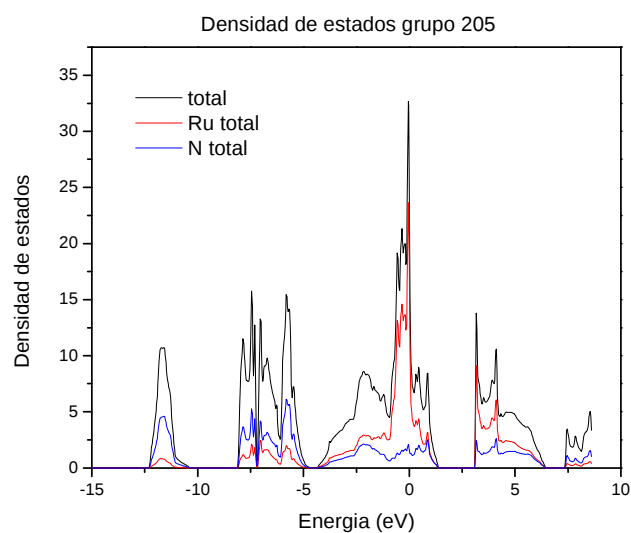
RuN₂(205)

Figura 34. DOS de la estructura RuN₂(205). (a) Sin polarización, (b) Con polarización. El nivel de Fermi se encuentra en valor de 0 para la energía.

COMPARATIVO DE GRÁFICAS DOS CALCULADAS VS. EXPERIMENTAL.

En la figura 35 se realiza una comparación entre las gráficas DOS total calculadas de cuatro de las estructuras estudiadas y una gráfica XPS experimental de una película de nitruro de rutenio tomada en la región de banda de valencia. Las estructuras 58 y 136 presentan bandas separadas en aproximadamente 16 eV debidas principalmente a los electrones 2s del nitrógeno. Las bandas de valencia corresponden a orbitales híbridos $2p$ del nitrógeno y $4d$, $5s$ del rutenio. El carácter metálico de este compuesto se observa por la ausencia de un gap entre las bandas de valencia y conducción. La similitud entre las estructuras 198 y 205 se refleja en la gran semejanza de las gráficas calculadas correspondientes. Si se toma en cuenta que la gráfica tomada con XPS es de baja resolución las estructuras 58 y 136 tendrían las posibilidades mayores de asimilarse a la gráfica experimental.

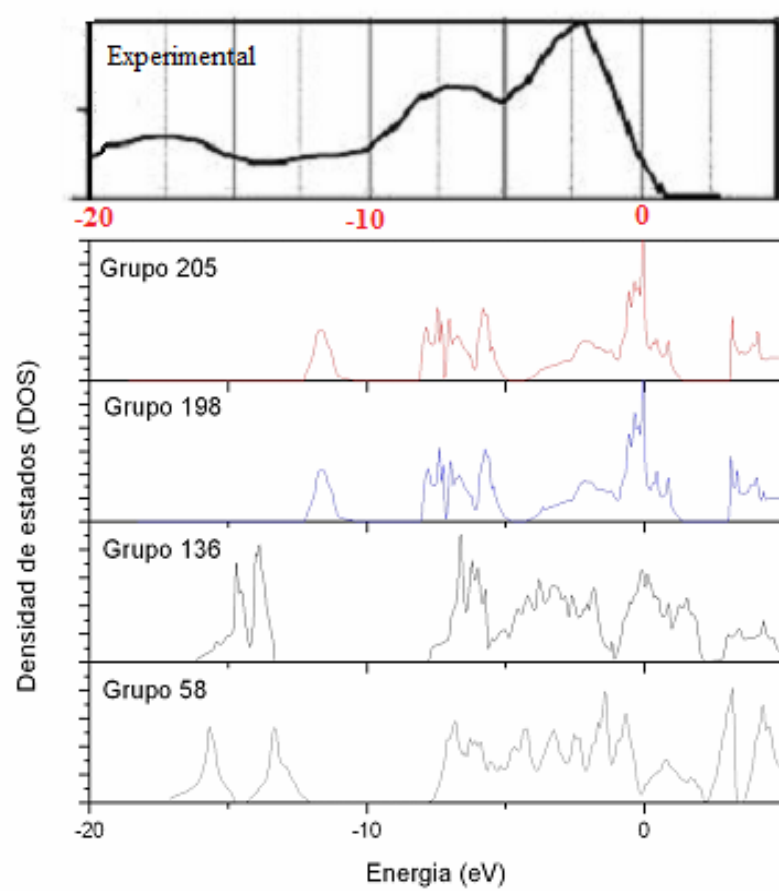


Figura 35. Comparativo de graficas DOS experimental y calculadas.

Las gráficas DOS presentadas nos llevan a las siguientes observaciones:

1. Los valores finitos en DOS en el nivel de Fermi en todas las estructuras estudiadas indican que el nitruro de rutenio debe presentar comportamiento metálico.
2. No considerando las bandas N 2s en -15 eV, se observa en todas las gráficas DOS esencialmente una reconstrucción de los estados de valencia del Ru (hcp) metálico.
3. En todas las estructuras, excepto la RuN₂(58), correspondiendo a los orbitales 4d del Rutenio, se presentan dos grupos de bandas de valencia, entre -8.5 eV y la energía de Fermi, separadas por un pseudogap en -4 eV. La primera banda, de -8.5 a -4 eV, se forma por la hibridación de los orbitales 4d (Ru) y 2p (N) con contribuciones comparables.
4. Si se toma en cuenta que la gráfica tomada con XPS es de baja resolución las estructuras 58 y 136 tendrían las posibilidades mayores de asimilarse a la gráfica experimental.

VI.8 OBTENCIÓN DE GRÁFICAS DE Rx

Se obtuvieron gráficas de simulación de patrones de difracción de rayos X para todas las estructuras, ver figuras 36, 37, 38 y 39 (con excepción del RuN₂(225) por haberse manifestado con anterioridad como inestable) y se realizó una comparación con los gráficas experimentales disponibles.

En el espectro experimental (fig. 36) se observan picos en $2\theta = 34.91, 40.4, 58.6, 69.9$ y 73.5 . Las gráficas simuladas fueron calculadas con el programa PowderCell.

CALCULADO VS. EXPERIMENTAL

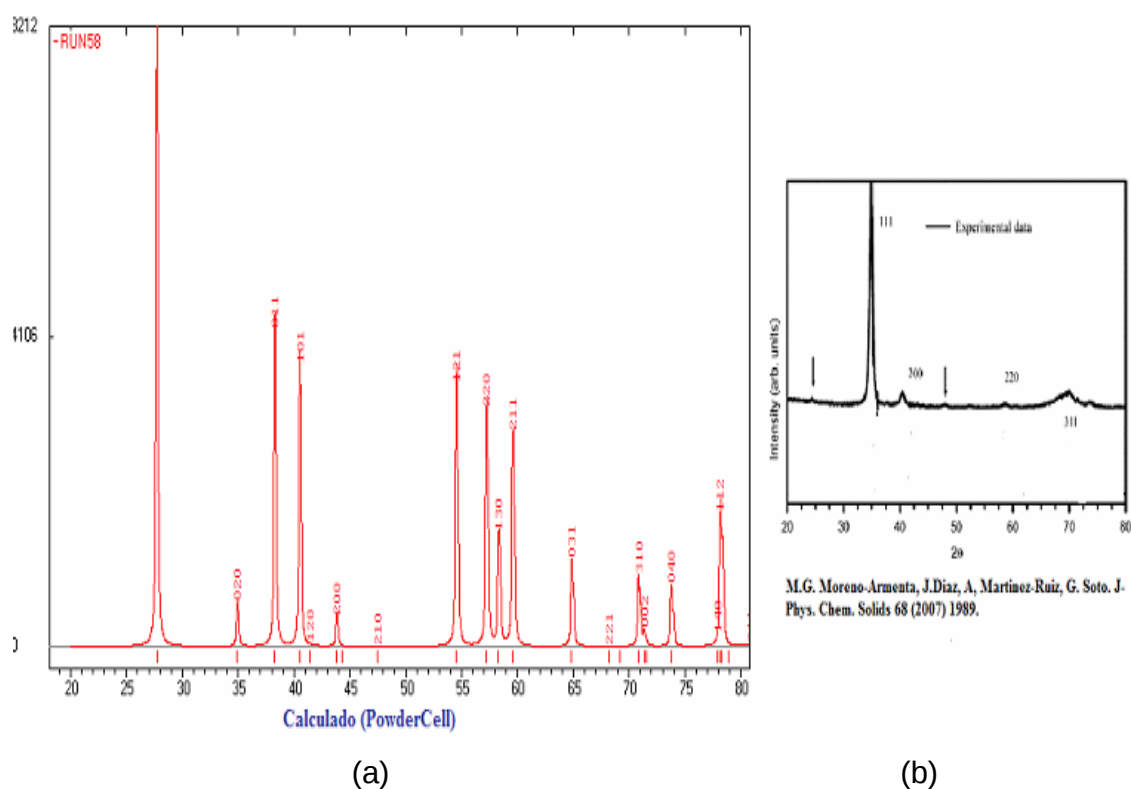


Figura 36. Diagramas de difracción de rayos X para la estructura RuN₂(58), teórico (a) y experimental (b). Los picos del espectro experimental en $2\theta = 34.91, 40.4, 58.6, 69.9$ y 73.5 también se observan en el espectro calculado

DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X CALCULADO VS. EXPERIMENTAL

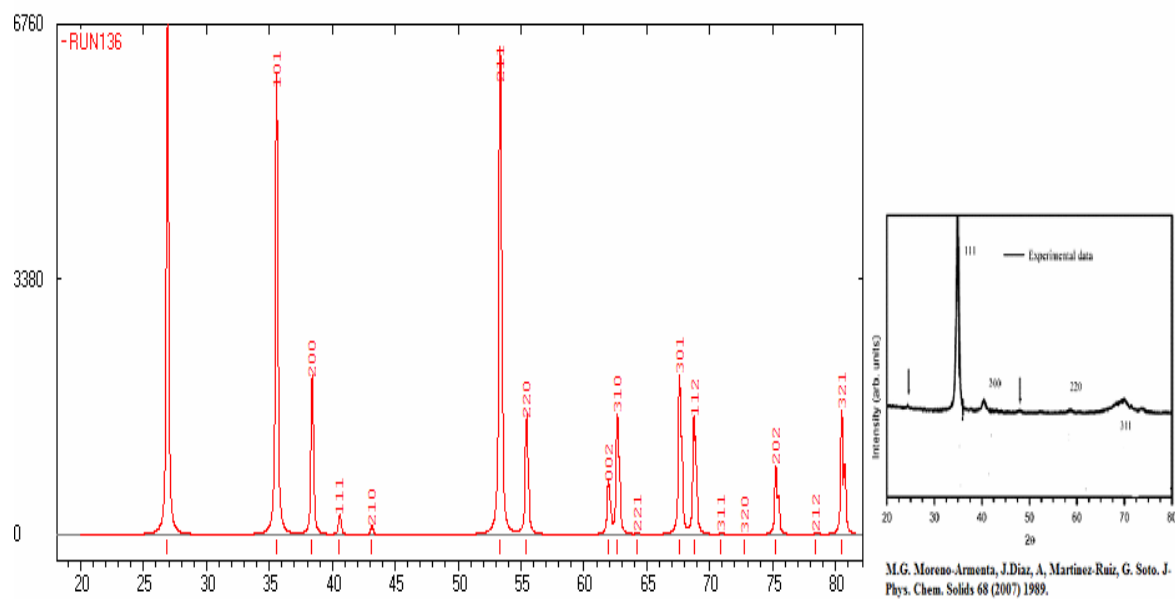


Figura 37. Diagramas de difracción de rayos X para la estructura RuN₂(136), teórico y experimental. Los picos en $2\theta = 34.91$ y 40.4 de la gráfica experimental se observan en el espectro calculado pero no ocurre lo mismo con los picos en $2\theta = 58.6$, 69.9 y 73.5 .

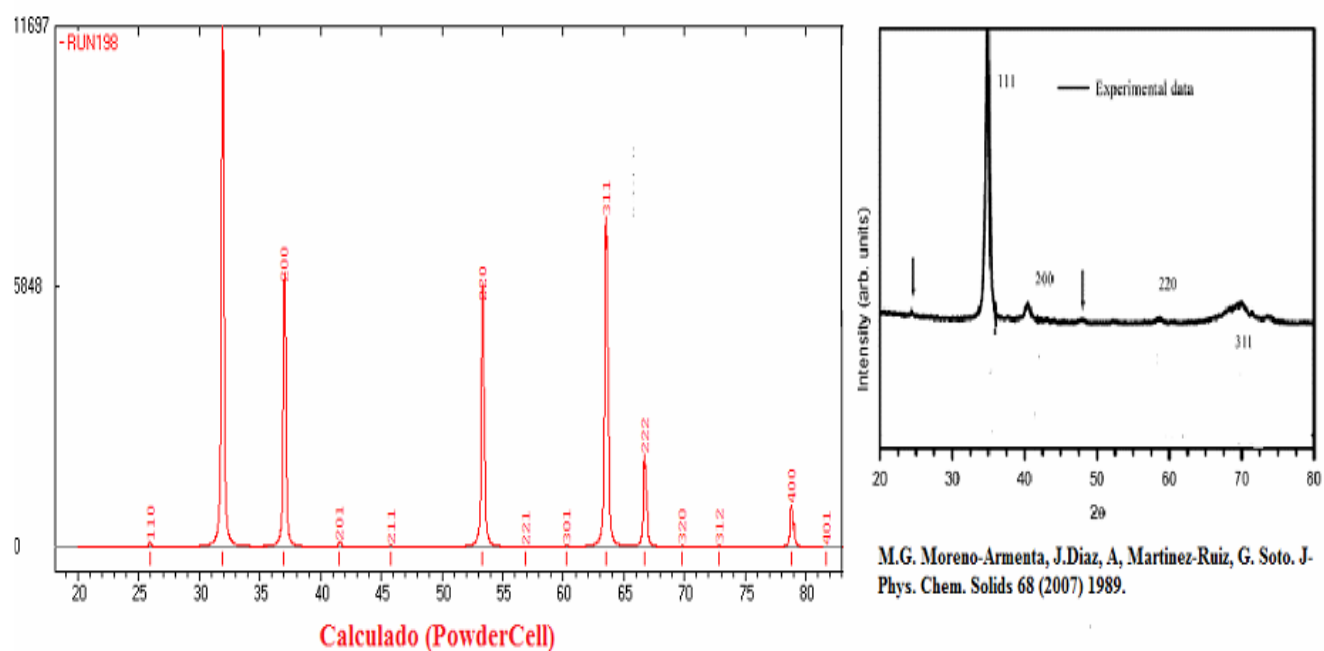


Figura 38. Diagramas de difracción de rayos X para la estructura RuN₂(198), teórico y experimental. Aquí no existe correspondencia alguna entre los espectros experimental y teórico.

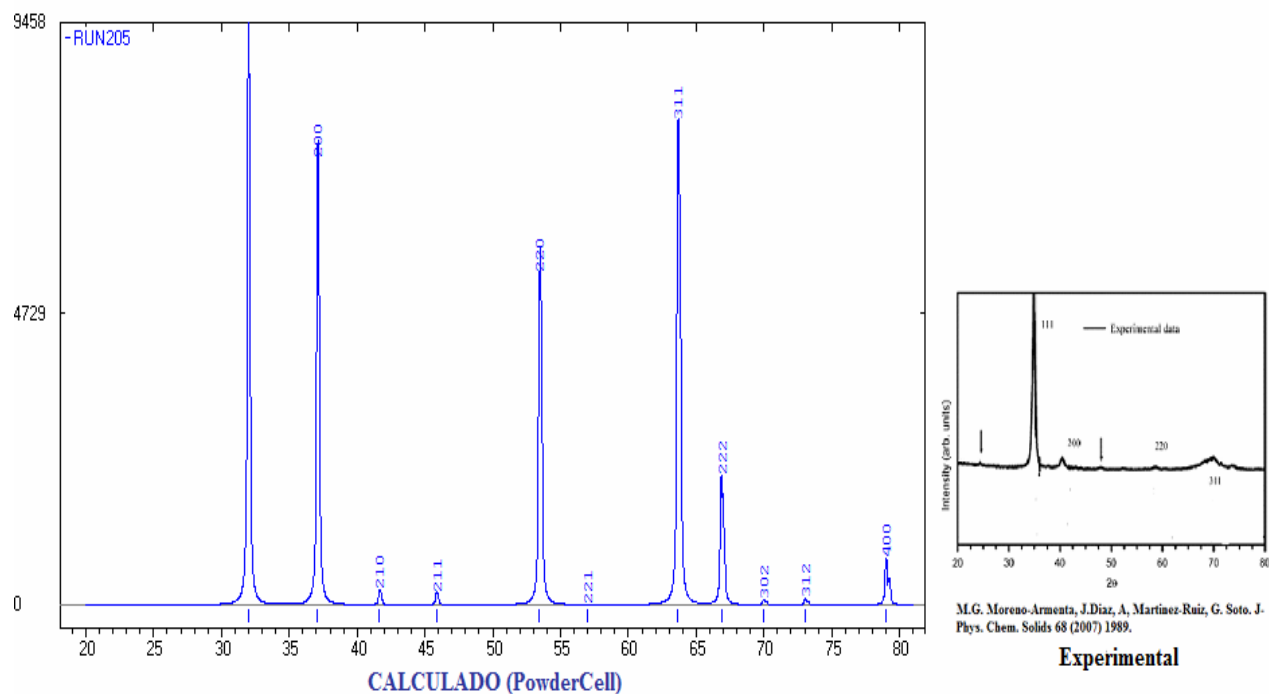


Figura 39. Diagramas de difracción de rayos X para la estructura RuN₂(205), teórico y experimental. No se observa aquí ninguna correspondencia entre ambos espectros.

VI.9 CÁLCULO DE ESTRUCTURAS DE BANDAS

Se realizó el cálculo de bandas para las estructuras, RuN₂(58), RuN₂(136), RuN₂(198) y RuN₂(205). Una gráfica de bandas es una representación de la variación de la energía en función del vector de onda k a lo largo de trayectorias especiales dentro de la 1ra. zona de Brillouin. Debido a la gran cantidad de orbitales que se traslapan, estas bandas son prácticamente continuas y existe una banda por cada orbital. El ancho de la banda está determinado por la magnitud del traslape de orbitales que se produzca en un punto determinado. De igual forma, la ausencia de bandas en un punto o región determinada indica la inexistencia de orbitales. El análisis de la estructura de banda de un determinado material permite determinar si éste tiene carácter metálico o aislante. La importancia de la zona de Brillouin radica en la descripción de las ondas que se propagan en un medio periódico y que pueden ser descritas a partir de ondas de Bloch dentro de la zona de Brillouin.

En la figura 40 se presenta el diagramas de bandas para la estructura RuN₂(58). La presencia de orbitales en el nivel de Fermi indica que el RuN₂ en esta estructura presenta un comportamiento metálico. Debajo del nivel de Fermi se encuentran un bloque de bandas muy bien definido y separado por un gap interbanda de aproximadamente 4.4 eV de las bandas correspondientes al los orbitales s y p del nitrógeno. En el rango de 0 a -8 eV aproximadamente se encuentran los orbitales de valencia constituidos por orbitales p del nitrógeno y d del rutenio con una participación importante de ambos

En la figura 41 se presenta un diagrama de bandas para la estructura RuN₂ (136). También aquí se observa un comportamiento metálico. Debajo del nivel de Fermi se encuentra una gran cantidad de bandas correspondientes a los orbitales de valencia $4d$ del rutenio y $2s$ del nitrógeno.

En la figura 42 se presenta un diagramas de bandas para la estructura RuN₂(198). La presencia de orbitales en el nivel de Fermi indica que el RuN₂ en esta estructura presenta un comportamiento metálico. Debajo del nivel de Fermi se encuentran tres bloques de bandas muy bien definidos, separados el segundo bloque del tercero por un gap interbanda de aproximadamente 2.3 eV. En el rango de 0 a -8 eV aproximadamente se encuentran los orbitales de valencia constituidos por orbitales *p* del nitrógeno y *d* del rutenio con una participación importante de ambos.

La estructura de bandas para el nitruro de rutenio en el grupo espacial 58 a lo largo de direcciones de alta simetría se muestra en la figura 40. Se manifiesta también aquí el carácter metálico por la presencia de bandas que cruzan el nivel de Fermi.

RuN₂(58)

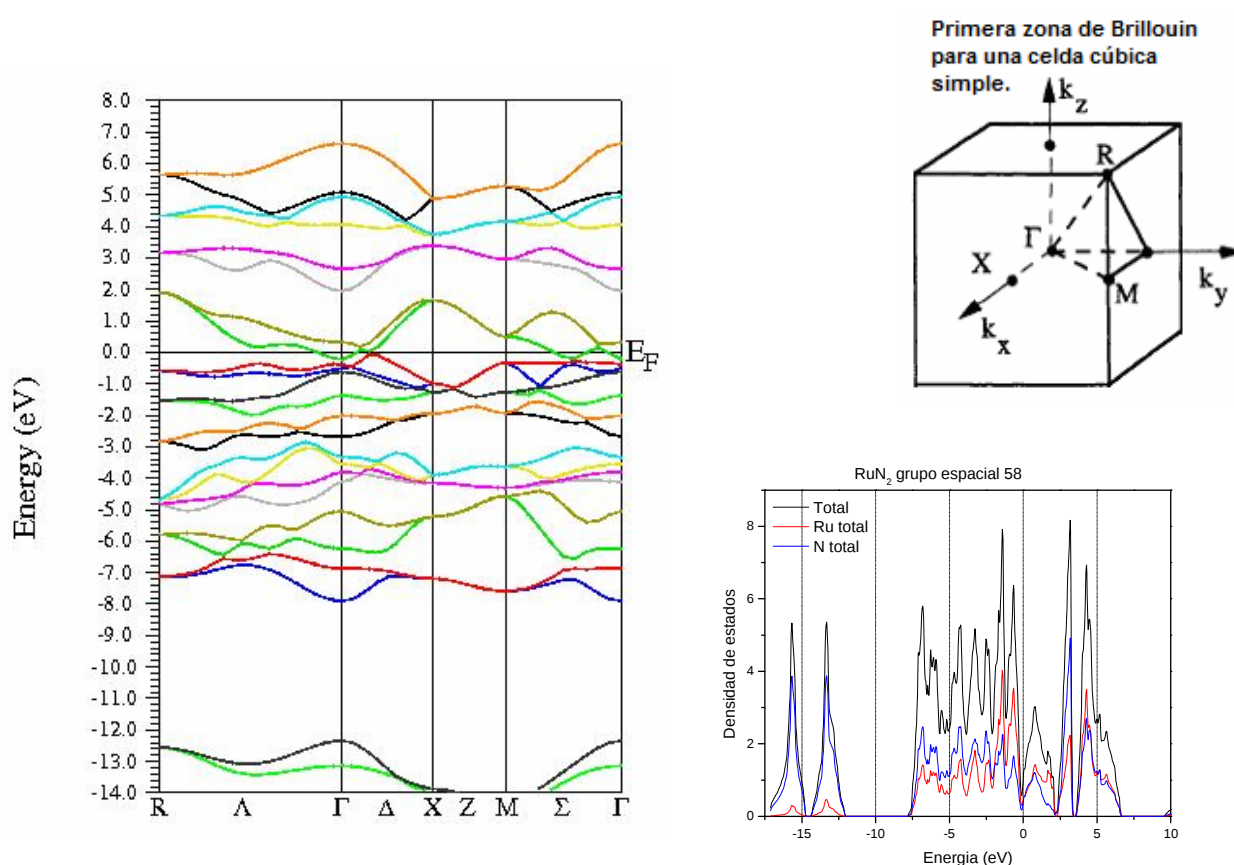


Figura 40. Diagramas de bandas para la estructura RuN₂(58).

RuN₂(136)

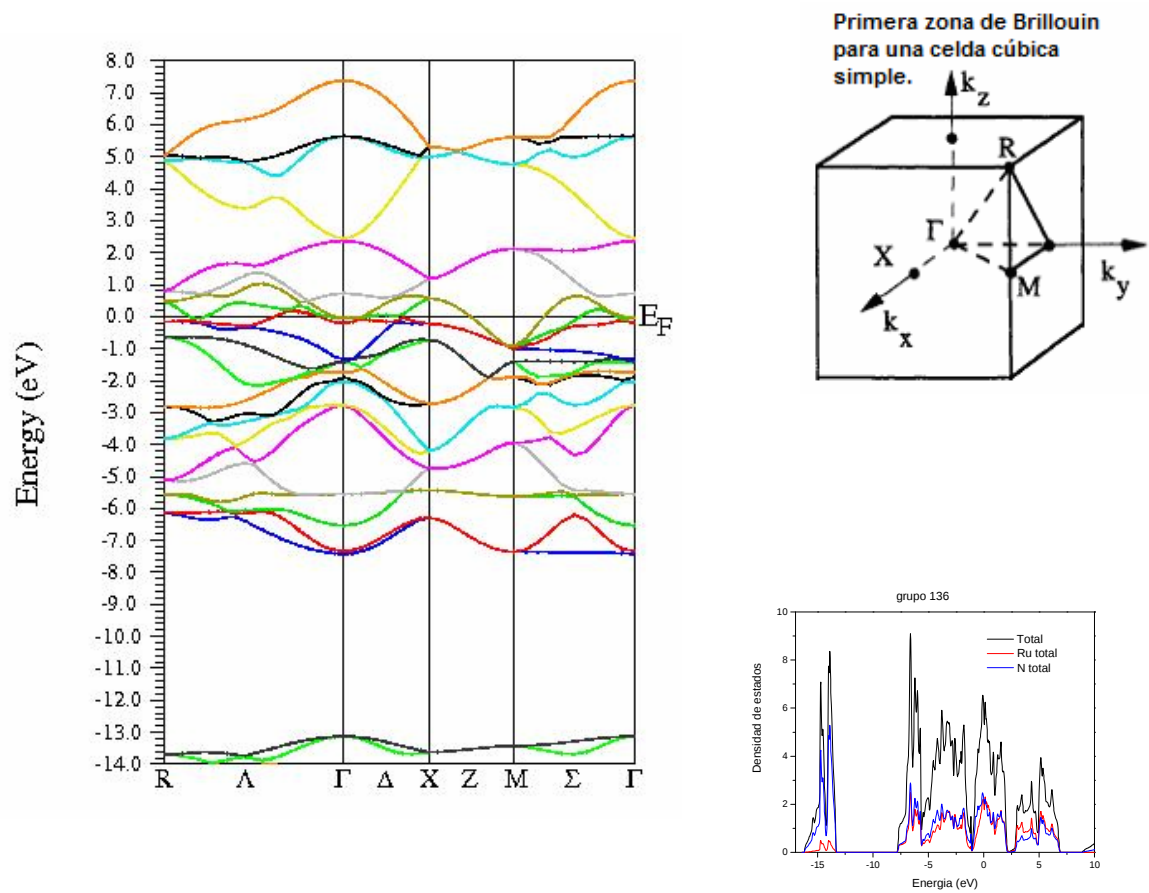
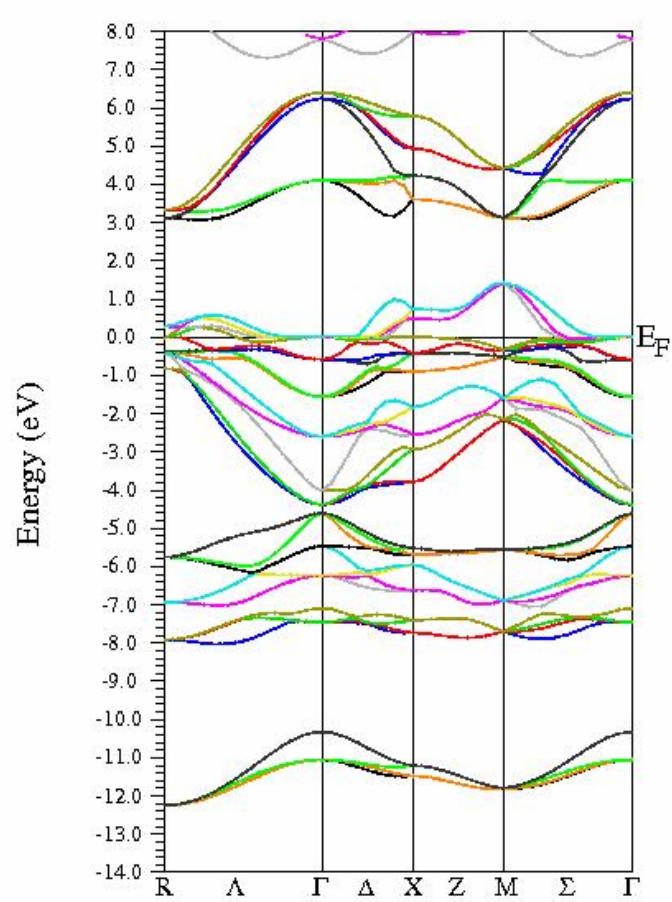


Figura 41. Diagramas de bandas para la estructura RuN₂(136).

RuN₂(198)Figura 42. Diagramas de bandas para la estructura RuN₂(198).

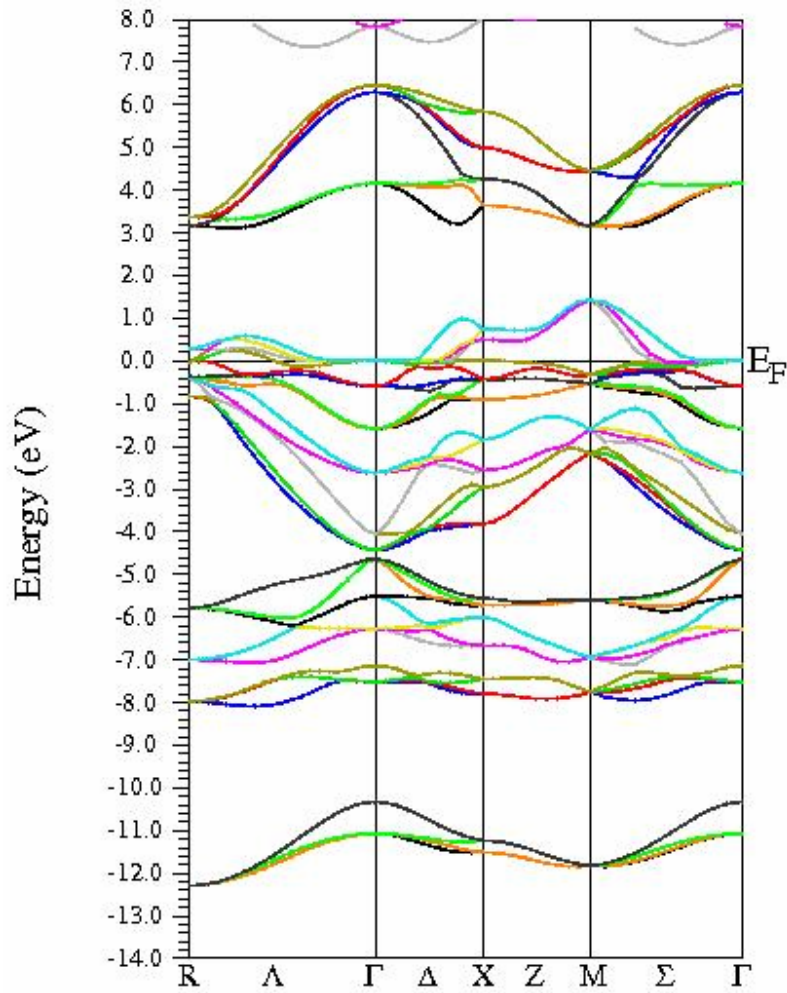
RuN₂(205)

Figura 43. Diagramas de bandas para la estructura RuN₂(205). Se observa una estrecha similitud entre esta gráfica y la correspondiente a la estructura 198.

Capítulo VII CONCLUSIONES

Los distintos resultados obtenidos nos permiten llegar a las siguientes resultados:

- ❖ En relación a la determinación de la estructura para el nitruro de rutenio:
 - -Las estructuras RuN₂(58) y RuN₂(136) presentan la aproximación mayor a resultados experimentales en lo que corresponde a espectros de difracción de rayos X.
 - -La estructura RuN₂(58) obtuvo la energía de cohesión más negativa, significando esto que posee mayor estabilidad estructural.
 - -La estructura RuN₂(58) tiene un espectro XPS que muestra la mayor similitud con respecto al espectro experimental.
- ❖ En relación al método utilizado
 - Es posible, mediante la física computacional, establecer las diferencias en estabilidad de un compuesto en relación a distintas estructuras.
 - Se requiere de una estrategia de análisis diferente para establecer con un mayor margen de seguridad la estructura que le corresponde a un determinado compuesto.

Por lo tanto, en función de la información experimental con que se cuenta actualmente y de los resultados obtenidos en los cálculos realizados, la conclusión que puede darse en este trabajo es que la estructura RuN₂(58) se muestra como la estructura cristalina más probable para el Nitruro de Rutenio, dentro de este estudio comparativo. Como consecuencia de lo anterior es de esperar que el nitruro de rutenio tenga comportamiento metálico, un módulo de dureza de alrededor de 341 GPa, una energía de formación de -18,565 Ry y una energía de cohesión de -0.4 Ry.

Capítulo VIII BIBLIOGRAFÍA

Arias, T. A., (2004), Notes on the *ab initio* theory of molecules and solids: Density functional theory (DFT), Cornell University, Department of Physics, Physics. New York, USA, 480/680.

Bannikov V. V., I. R. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, (2009). The influence of nitrogen vacancies on the magnetic and electronic properties of ruthenium nitride: First-principles study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321 3624-3629.

Bannikov V. V., I. R. Shein, A.L. Ivanovskii, (2010). Stability, structural, elastic and electronic properties of RuN polymorphs from first-principles calculations. Solid State Communications 150 953-956.

Blaħa P., K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, L. Luitz, (2001). Wien2K, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN 3-9501031-1-2.

Borchard-Ott, (1993). Crystallography, Springer-Verlag, ISBN 3-540-56679-1. Berlin, Heidelberg. Germany.

Cottenier S. (2002). Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4. USA.

Cox, A. J., J. G. Louderback, S. E. Apsel and L.A. Bloofield, (1993). Magnetism in 4d-transition metal clusters, Phys. Rev., **49**, New York, USA, 9(17)/12295(4).

Harrison W. A., (1989). Electronic Structure and Properties of Solids, Dover Publications, Inc., New York.

Hogenberg P., W.Khon, (1964). Phys. Rev, 136(3B):B 864. Germany.

Joshua, S. J., (1991). Symmetry Principles and Magnetic Symmetry in Solid State. Physics, Adam Hilger. New York, USA.

Kaner R. B., J. J. Gilman, S.H., Tolbert, (2005). Science 308 1268, New York, USA.

Ko M., Woong-Sun Kim, Tae-Sub Kim, You-Kee Lee, Young-Ki Lee, Jong-Wan Park, (2009). <http://www.science24.com/paper/11491>.

Kohn W., (1998). Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functional Reviews of Modern Physics, 71(5) 1253.

Kittel, C. (1986). Introduction to Solid State Physics, (6th edn), John Wiley, New York, USA.

Liao Yi-Hung y Jung-Chuan Chou, (2009). Fabrication and characterization of a ruthenium nitride membrane for electrochemical pH sensors, Sensors, 9, 2478-2490;doi:10-3390/s09402478.

Moreno-Armenta M.G. et al, (2007), Synthesis of cubic ruthenium nitride by reactive pulsed laser ablation. J. of Physics and Chemistry of Solids, 68 1989-1994.

Nemoshkalenko, V. V., V. N. Antonov, (1998). Computational Methods in Solid State Physics, Gordon and Breach Science Publishers.

Ortega-López César, William López Pérez, Jairo Arbey Rodríguez M, (2008). Cálculos Ab-Initio de la estructura electrónica de los compuestos RuN y Ru₂N, Revista Colombiana de Física, vol. 40, No.1, Abril.

Parr, Robert G., (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Science Publications, New York.

Patil S.K.R. et al, (2006). Mechanical stability of possible structures of PtN investigated using first-principles calculations, Phys. Rev. b 73, 104118.

Perdew J.P., S. Burke, M. Ernzerhof, (1996). Phys. Rev. Lett. 77 3865.

Pisani Cesare, (1996). Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Spring-Verlag.

Sawkar-Mathur Monica and Jane P. Chang, (2008). Material and electrical properties of Hf_xRu_y and Hf_xRu_yN_z metals as gate electrodes for p-metal oxide semiconductor field effect transistor devices, Journal of Applied Physics, 104, 084101.

Rosenberg, H. M., (1988). The Solid State, Third Edition, Oxford University Press.

Soto G., (2004). Synthesis of PtN_x films by reactive laser ablation, Mater. Lett., 58 2178.

Yi-Huang Liao and Jung-Chuang Chou, (2009). Fabrication and Characterization of Ruthenium Nitride Membrane for Electrochemical pH Sensors, *Sensors*, 9, 2478-2490; doi: 10.3390/s90402478.

Zhao Erjun, Zhijian Wu, (2008). Electronic and mechanical properties of 5d transitions metal mononitrides via first principles, *Journal of Solid State Chemistry*, doi:10.1016/j.jssc.2008.07.022.

Zhao Jian, Zhimei Sun, Rajeev Ahuja, (2008). Ab initio study of the phase stability and mechanical properties of 5d transition metal nitrides MN₂, *Journal of Alloys and Compounds*, doi: 10.1010/j.jallcom. 04.086.