

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
Dr. Antonio Núñez Jiménez
Facultad Metalurgia-Electromecánica

Determinación de propiedades electrónicas y mecánicas de óxidos de metales de transición: un estudio mecánico cuántico

Tesis en Opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Roger Diéguez Pérez

Firma: _____

Tutor: Prof. Aux. Jorge Arce Molina, MsC.

Firma: _____

Moa -2017

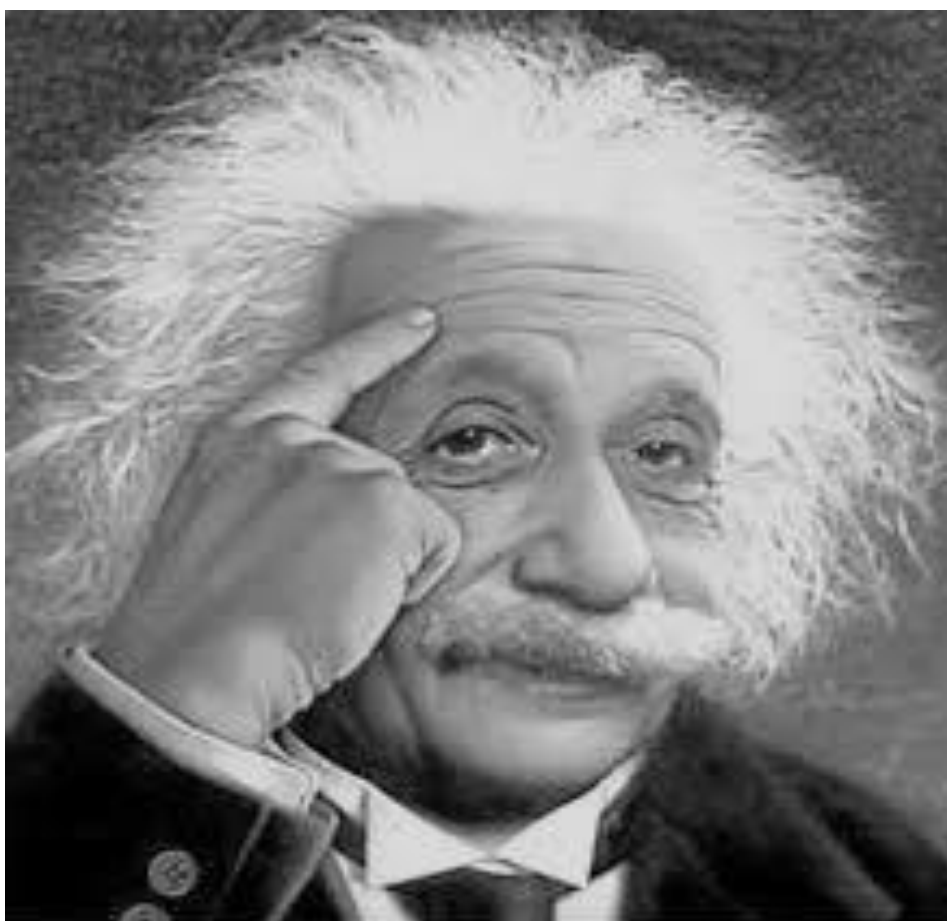
“Año 59 de la Revolución”

Declaración de autoridad

Los autores de éste trabajo de Diploma certificamos su propiedad intelectual a favor del **Instituto Superior Minero Metalúrgico Doctor “Antonio Núñez Jiménez”**, el cual podrá hacer uso del mismo con la finalidad que estime conveniente.

Roger Diéguez Pérez
(Diplomante)

Ms. C. Jorge Arce Molina
(Tutor)



Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber...

Albert Einstein

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado en especial a mis padres, Roger Diéguez Mastra y Nancy Pérez Guerra, quienes han consagrado mi educación, han sabido guiarme, y darme todo el amor que se le puede dar a un hijo, de ahí que es el premio a su esfuerzo y mi sueño en forjarme como profesional. Al resto de mi familia que es lo más bonito que tengo, a mi novia Yeline Espinosa por brindarme su apoyo, a mis amigos, en fin a todas aquellas personas que de una u otra forma aportaron su granito de arena para culminar satisfactoriamente los estudios de mi carrera.

Resumen

La correlación del conocimiento de la microestructura, las propiedades y las aplicaciones de la materia, ha constituido objeto de investigación por investigadores de las ramas de la física, la química y la ciencia de los materiales en todo el mundo. En la investigación se han podido calcular las propiedades electrónicas y elásticas del óxido de Manganeso (II) y óxido de Níquel (II) utilizando el código Crystal14 con diferentes funcionales, en los cuales se ha obtenido una correspondencia significativa en el funcional PBE mostrando un valor cercano de la constante de red con el valor experimental y por ende, la obtención valores más precisos en las propiedades elásticas. Existe cercanía entre los valores calculados y los reportados en la literatura como experimentales de dichas constantes elásticas. Para realizar este trabajo de investigación se utilizó la infraestructura computacional a través del soporte de un proyecto con Bélgica, con la Universidad de Oriente (acceso a la Computación de Alto Rendimiento HPC) y con la licencia del uso los paquetes de software para realizar los cálculos.

Abstract

The correlation of knowledge of microstructure, properties and applications of matter has been the object of research by researchers from the branches of physics, chemistry and materials science around the world. In the research the electronic and elastic properties of Manganese (II) oxide and Nickel (II) oxide using the code Crystal14 with different functionalities, in which a significant correspondence was obtained in the functional PBE showing a value Near the net constant with the experimental value and therefore, obtaining more precise values in the elastic properties. There is closeness between the values calculated and those reported in the literature as experimental of these elastic constants. In order to carry out this research work, the computational infrastructure was used through the support of a project with Belgium, with the Universidad de Oriente (access to High Performance Computing HPC) and with the license to use the software packages to perform the calculations.

TABLA DE CONTENIDO	pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
MARCO TEÓRICO	5
1. Marco teorico conceptual.....	5
1.1. La Teoría del Funcional Densidad (DFT).....	5
1.1.1. Los Teoremas de Hohenberg-Kohn	6
1.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	7
1.2. El Funcional de Intercambio-Correlación	12
1.3. Aproximación de Gradiente Generalizado GGA	12
1.3.1. Aproximación de Densidad Local LDA+U	13
CAPÍTULO II	
METODOLOGÍA DE CÁLCULO.....	14
2.1. Proceso de cálculo mediante CRYSTAL14	14
2.1.1. Ciclo de inicialización	14
2.1.2. Ciclo de autoconsistencia (SCF CYCLE).....	16
2.2. Estructura Cristalina.....	17
CAPÍTULO III	
ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	21
3.1. Metodología de trabajo	21
3.2. Estabilidad Estructural	22
3.2.1. Propiedades Electrónicas	23
3.2.2. Estructura de Bandas y Densidades de Estados (DOS) para la Fase Fm-3m	23
3.2.3. Estructura de Bandas y Densidades de Estados para la Fase I4m	25
3.3. Resultados de propiedades elásticas	27
3.4. Representación gráfica de propiedades elásticas.....	28
CONCLUSIONES	35
RECOMENDACIONES	36
BIBLIOGRAFÍA	37

INTRODUCCIÓN

Recientemente los óxidos de metales de transición han despertado un interés especial por parte de la comunidad científica que busca materiales funcionales que poseen aplicaciones potenciales en un amplio rango tecnológico. Los metales que forman estos óxidos están localizados en la tabla periódica entre los grupos 2A y 3A. Se definen como elementos cuyos átomos correspondientes no poseen un orbital “d” más energético totalmente completo o que son capaces de formar cationes con orbital “d” incompleto.

Esta clase de elementos se subdivide en dos: la de los metales de transición externa (constituyendo el bloque d) y la de los metales de transición interna (constituyendo el bloque f). El primer metal de transición (siguiendo orden de número atómico) de la tabla es el Escandio (ver Fig. 1.1).

[illegible]

Figura.1.1. Tabla periódica.

Los óxidos de metales de transición de la primera fila están entre las series de materiales más interesantes, exhibiendo amplias variaciones en la estructura cristalina, el enlace, la valencia, los estados de carga y defectos estructurales, el magnetismo y la reactividad química. Como resultado, han sido objeto de extensos estudios experimentales y teóricos, especialmente de sus estructuras electrónicas, por Cox and Hanson (1992) donde encontraron que el óxido de manganeso y óxido de níquel eran aislantes, aunque con huecos de banda muy subestimados. Los cálculos más recientes por Svane and Gunnarsson (1990) se basan en un modelo iónico de estos materiales publicados por Catlow, Mackrodt (1979) y Stoneham, Sangster (1981).

Para abordar estas y otras cuestiones se ha llevado a cabo la metodología *ab initio* basada en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) utilizando conjuntos de base extendida a partir de los cuales se obtienen los resultados de la carga, la valencia, el defecto y los estados magnéticos en los óxidos estudiados. En parte, el uso de la metodología *ab initio* LCAO por Becke (1993) se debe al hecho de que a pesar del volumen de literatura sobre los estudios relacionados con la estructura electrónica de los óxidos de metales de transición basados en la aproximación de densidad local, donde se abordan y se encuentran en Pickett (1989) y Singh y Pickett (1991), mientras que las modificaciones *ab initio* recientes como la aproximación de la densidad local LDA muestran de las características estructurales de los átomos.

Cabe señalar que la teoría del funcional de la densidad Becke (1993) se ha aplicado previamente a los óxidos de níquel y de manganeso por Jaffe, Pandey (1991) y Kunz (1981) donde se han incluido en este estudio como un sistema de referencia útil, para el cual hay poca controversia en cuanto a su estructura electrónica. La metodología incorporada en el programa informático Crystal14 por Pisani, Dovesi (1988) y Dovesi, Roetti (1992), se ha utilizado previamente para examinar una serie de otros óxidos por Dovesi (1985, 1991) y Causa (1987).

Los óxidos de metales de transición Anisimov (1993), tienen diversas aplicaciones. Los crecientes avances en el campo de la fabricación con óxidos de metales de transición ha incrementado la posibilidad de emplear estos materiales para almacenamiento de datos de alta densidad, sensores

espintrónicos y nuevas aplicaciones de diseño lógico. El éxito de los nuevos sensores espintrónicos ha revivido el interés en la estructura cristalina y las propiedades de los óxidos de metales de transición. El uso exitoso de materiales ferromagnéticos para varias aplicaciones ha servido para explorar nuevos materiales.

Lo anterior indica que es posible, a partir de conocer las diferentes herramientas teóricas que brinda la mecánica cuántica y sus posibilidades, estimar con determinado grado de exactitud las propiedades de los materiales. Teniendo en cuenta lo anterior es que se declara la siguiente situación problémica, relativa a las propiedades elásticas de los óxidos estudiados en este trabajo.

Situación Problemática

La necesidad de establecer la relación estructura-propiedad de óxidos de metales de transición para predecir materiales con posibles aplicaciones.

Problema

Escasa disponibilidad de datos de propiedades elásticas y electrónicas de óxidos de metales de transición.

Objeto de Investigación

Las estructuras de los óxidos de manganeso (II) y óxido de níquel (II).

Campo de Acción:

Cálculo mecánico cuántico de las propiedades electrónicas y elásticas de óxidos de metales de transición.

Hipótesis:

Si se determinan las propiedades electrónicas y elásticas de óxidos de metales de transición se podrán predecir materiales con aplicaciones diversas.

Objetivo general

Calcular a través de las herramientas de la mecánica cuántica, las propiedades electrónicas y elásticas de los óxidos de metales de transición.

Objetivos específicos

- Relacionar los antecedentes del estudio de las propiedades de óxidos de metales de transición de la primera serie.
- Buscar la información cristalográfica de los óxidos metálicos a estudiar (CIF) Cristology Information File
- Seleccionar las bases a utilizar en el fichero de entrada al programa Crystal 14
- Usar el tutorial para entrenarse en el uso de programación profesional para cálculos ab initio (Cristal 14)
- La obtención de las propiedades electrónicas de los óxidos de transición a estudiar
- La obtención de las propiedades elásticas de los óxidos de transición a estudiar

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1. Marco teorico conceptual

En este capítulo se realiza un análisis sobre los distintos aspectos que se encuentran relacionados con los temas debatidos en la bibliografía consultada, sobre las generalidades de los metales de transición. Se determinó la estructura y las propiedades elásticas utilizando la teoría del funcional de la Densidad con los funcionales (LDA, B₃LyP, GGA, PBE) para diferentes óxidos de metales de transición: (MnO, NiO_{ferroma}, NiO_{antiferroma}).

1.1. La Teoría del Funcional Densidad (DFT)

Historia

La DFT era muy popular para cálculos de física del estado sólido desde los años 1970. Sin embargo, se consideraba que no era lo bastante precisa para la química cuántica hasta los años 1990, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones usadas en la teoría. Ahora la DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica en ambos campos.

Hay muchos campos de las ciencias físicas y la ingeniería, donde la clave para el progreso científico y tecnológico es la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala de átomos y moléculas individuales.

La Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica.

1.1.1. Los Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas que se enuncian a continuación, expresan la base para la teoría del funcional de la densidad.

Teorema I: Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base de un sistema de muchos electrones y el potencial externo que se genera al suponer la aproximación de Born - Oppenheimer.

Corolario: Dado que la densidad electrónica determina el potencial, entonces, también determina la función de onda del estado base. Como consecuencia inmediata se tiene que el valor esperado del estado base de cualquier observable, es un único funcional de la densidad electrónica exacta del estado base.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (1.1)$$

Para un sistema de muchos electrones con un potencial externo, existe una única función de onda del sistema definida por la ecuación de Schrödinger. A partir de esta función de onda se obtiene una densidad electrónica que contiene la misma información que la función de onda exacta. Así, los observables del sistema se pueden recuperar a partir de la densidad electrónica como funcionales de la misma.

Teorema II: Dada la densidad electrónica de prueba $\rho'(r)$, tal que representa el número correcto de electrones, $\int \rho'(r) dr = N$ entonces:

$$E[\rho'(r)] \geq E_0 \quad (1.2)$$

De aquí se puede decir que cada observable para el estado base del sistema electrónico en estado estacionario se puede calcular de forma exacta a partir de la densidad electrónica, es decir que cada observable se puede describir como funcional de la densidad y la densidad del estado base puede ser calculada, usando argumentos variacionales. Esta densidad se obtiene utilizando el principio variacional de Rayleigh - Ritz. La energía entonces, se puede escribir como la suma de la energía cinética, el potencial de interacción electrón-electrón y el potencial externo respectivamente como:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (1.3)$$

Donde $F[\rho(r)]$ es el funcional de energía para las contribuciones cinética y de interacción electrón-electrón. La densidad electrónica que minimiza a $E[\rho(r)]$ es la densidad del estado base que corresponde al potencial externo V_{ext} . Para solucionar el sistema entonces solo faltaría conocer en términos de la densidad electrónica la forma explícita de $T[\rho(r)]$ y $V_{\text{ee}}[\rho(r)]$.

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.4)$$

Aquí $F_{\text{HK}}[\rho]$, es el funcional de la densidad (Englisch and Englisch 1983) el cual es útil para cualquier sistema de muchos electrones, y alcanza su valor mínimo para la densidad del estado base que corresponde al potencial externo. Hasta ahora no se conoce una expresión para tal funcional pero éste es universal para cualquier sistema electrónico ya que no contiene información específica acerca del sistema (especies de átomos). Hasta aquí solo se tiene la respuesta que constituye el primer paso en la base formal de la Teoría del funcional de la densidad (DFT).

1.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham en 1965 facilitaron el uso práctico de la teoría, la cual conlleva a cambiarla complicada función de onda de los electrones ψ y la ecuación de Schrödinger asociada a esta por la densidad electrónica $\rho(r)$ y su esquema de cálculo, es decir, su principal premisa consiste en que la energía de las moléculas puede ser determinada a partir de la densidad electrónica en lugar de la función de onda. Ellos desarrollaron una teoría para el Hamiltoniano del sistema de muchas partículas a partir de los estudios realizados por Hartree y Fock, la cual consistió en aproximar el sistema de electrones interactuantes a un sistema en el cual los electrones no interactúan directamente entre ellos, y en lugar de eso cada partícula está sometida a un potencial generado por las demás partículas, mientras se mantienen las densidades del estado base. El funcional de energía queda expresado entonces como:

$$E_{\text{KS}}[\rho(r)] = T_{\text{o}}[\rho(r)] + E_{\text{H}}[\rho(r)] + E_{\text{ext}}[\sigma(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (1.5)$$

Este funcional se interpreta como el presente en un gas de electrones clásico sujeto a dos potenciales externos, uno generado por el efecto de los núcleos, y

el otro es debido a los efectos de intercambio y correlación. En el formalismo del DFT es necesario contar con un conjunto de ecuaciones de onda que logren minimizar el funcional de Kohn-Sham. Estas funciones se encuentran a continuación:

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (1.6)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_H(r) + V_{ext}(r) \right] \Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (1.7)$$

Donde $\psi_i(r)$ son las N soluciones de menor energía de las ecuaciones de Kohn-Sham.

A partir de las funciones de onda se puede obtener la densidad electrónica del estado base usando la siguiente ecuación:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (1.8)$$

En la ecuación (1.7), los potenciales V_{xc} y V_H son de la forma:

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.9)$$

$$V_H[\rho(r)] = \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.10)$$

Debido a que estos potenciales dependen de la densidad electrónica y ésta depende de las funciones de onda $\psi_i(r)$ que se quiere encontrar, se presenta un problema de autoconsistencia. Este problema se resuelve usando una densidad inicial con la cual se encuentran los potenciales V_{xc} y V_H , utilizando estos se solucionan los orbitales de Kohn-Sham y con éste se recalcula nuevamente la densidad electrónica. Si se obtiene una densidad $\rho(r)$ que es acorde con la densidad inicial, está minimiza el funcional de energía y por lo tanto se obtiene la energía propia del sistema.

De todos los términos presentes en el funcional de Kohn-Sham, $E_{xc}[\rho(r)]$ es el único que no se conoce exactamente; debido a esto se realizan aproximaciones que permitan expresar el funcional de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica.

De las aproximaciones utilizadas para calcular el funcional de intercambio y correlación las más relevantes son: Aproximación de Densidad Local (LDA):

La energía de correlación e intercambio se puede tomar en forma aproximada como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int dx \rho(r) E_{unif}[\rho(r)] \quad (1.11)$$

Donde $E_{unif}[\rho(r)]$ es la energía de un gas de electrones con densidad $\rho(r)$. Esta aproximación dice que la energía de intercambio y correlación en un punto r es la misma que en otro gas de electrones con la misma densidad en el mismo punto r . Aproximación de Densidad Local de Spin (LSDA): Esta es una aproximación más general que la Aproximación de la Densidad Local LDA, ya que se tiene en cuenta la polarización de spin para tener una mejor aproximación cuando se necesita una distinción entre los electrones up y down. El término de Exc se toma como:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] = \int dr [\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] E_{unif}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] \quad (1.12)$$

Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA): Esta aproximación es más sofisticada que las dos anteriores, ya que toma las contribuciones de cada volumen, dependientes de la densidad local, de la dependencia con las densidades de los volúmenes más próximos. Así, se trata la desviación de las densidades electrónicas no uniformes a partir del gradiente y derivadas superiores de la densidad total de carga. Así, Exc se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\Delta\rho|] = \int dr \rho(r) F_{xc}[\rho, |\Delta\rho|] \quad (1.13)$$

Donde el término $F_{xc}[\rho, |\Delta\rho|]$ se puede tratar a partir de algunas parametrizaciones. A partir de algunas de las aproximaciones anteriores mencionadas, se puede encontrar el funcional de energía total para un determinado sistema de electrones. Sin embargo, se necesita escoger una base para los orbitales de Kohn -Sham para resolver la ecuación (1.7).

$$E_{HF} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (1.14)$$

En las expresiones anteriores T es el funcional de energía cinética de los electrones, V el funcional de interacción entre ellos, T_0 es el funcional de energía cinética de un gas de electrones no interactuantes, V_H es la contribución Hartree y V_X la contribución de intercambio, así que de acuerdo a la definición de la energía de correlación ($V_C = E_e - E_{HF}$) se encuentra que:

$$V_C = T - T_0 \quad (1.15)$$

Por otro lado el potencial de intercambio V_X , se define como la diferencia entre la energía Hartree-Fock E_{HF} y Hartree E_H , donde:

$$E_H = T_0 + V_H \quad (1.16)$$

entonces el potencial de intercambio será:

$$V_X = E_{HF} - E_H = T_0 + V - (T_0 + V_H) \quad (1.17)$$

$$V_X = V - V_H \quad (1.18)$$

de esta manera teniendo en cuenta las expresiones (1.16 y 1.18), el funcional Hohenberg-Kohn, puede escribirse en la forma:

$$F_{HK} = T_0 + V_H + V_{XC} \quad (1.19)$$

donde:

$V_{XC} = V_C + V_X$, es el funcional de intercambio-correlación, el cual no es conocido pero hay aproximaciones para determinarlo las cuales se estudiarán posteriormente. No obstante, asumiendo que se conoce, el funcional de energía total puede escribirse en términos de éste como:

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.20)$$

de acuerdo con el primer teorema de Hohenberg-Kohn, el valor mínimo del funcional (1.20) representa la energía total del estado base y la densidad que conduce a este valor mínimo para la energía es la densidad del estado base que corresponde a este funcional. Por lo tanto primero se debe determinar la densidad del estado base del sistema, y con esta el funcional de energía total.

El punto de vista de Kohn-Sham fue interpretar este funcional de energía como aquel que describe el problema de un sistema de muchos electrones independientes sujeto a dos potenciales externos; debido a los núcleos y el otro debido a los efectos de intercambio y correlación. Mediante el uso del principio variacional clásico se demuestra que es posible describir este problema usando ecuaciones autoconsistentes de un electrón, reduciendo el problema de

muchos electrones a un sistema de ecuaciones de unipartícula, donde el hamiltoniano correspondiente llamado el hamiltoniano de Kohn-Sham es:

$$\hat{H}_{KS} = \frac{-1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (1.21)$$

y la interacción Hartree entre los electrones se puede escribir en función de la densidad como:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.22)$$

también se encuentra que el funcional de intercambio-correlación está dado por la derivada funcional.

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.23)$$

Con este hamiltoniano el teorema de Kohn-Sham puede formularse y con esto completar el conjunto de ecuaciones de Kohn-Sham así:

La densidad exacta para el estado base $\rho(\vec{r})$ de un sistema de N electrones es

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.24)$$

donde las funciones de onda de unipartícula $\psi_i(\vec{r})$ (o también llamadas orbitales de Kohn-Sham) son las N soluciones correspondientes a los valores de energía más bajos de la ecuación (1.25).

$$\hat{H}_{KS} \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.25)$$

Nótese que si los términos del hamiltoniano (1.21) dependen de la densidad electrónica (1.24) y a la vez ésta depende de las soluciones $\psi_i(\vec{r})$ en (1.25), estaríamos partiendo de lo que buscamos resolver para solucionar el problema, lo cual indica que se trata de un problema autoconsistente. Por esto, inicialmente es necesario establecer una densidad de prueba para arrancar el ciclo de autoconsistencia, con la cual se determinan los términos del hamiltoniano (1.21), para luego encontrar las soluciones $\psi_i(\vec{r})$, re-calcular una nueva densidad electrónica y así sucesivamente hasta que el ciclo alcance el valor de un parámetro de convergencia, es decir hasta que la diferencia entre la última densidad calculada y la anterior se acerque lo más posible al cero.

1.2. El Funcional de Intercambio-Correlación

En este punto, el objetivo es obtener una buena aproximación en el término de intercambiocorrelación y completar las ecuaciones Kohn-Sham. Para esto existen básicamente tres tipos de aproximaciones:

1.2.1. Aproximación de Densidad Local LDA

Como una aproximación inicial, Dirac propuso una expresión para el funcional de intercambio en el caso de un gas de electrones uniforme, luego partiendo de esta Vosko, Wilk y Nusair (VWN) obtuvieron una representación analítica para el funcional de correlación, y con lo anterior se completó una expresión aproximada para la energía de correlación-intercambio. La combinación de estos dos funcionales dió lugar a la Aproximación de Densidad Local (LDA), en la cual el funcional de intercambio y correlación se expresa como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) E_{unif}(\rho(\vec{r})) \quad (1.26)$$

Donde $E_{unif}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de un gas de electrones de densidad $\rho(\vec{r})$, lo cual se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA). Debido a que el Teorema de Hohenberg-Kohn no provee la forma del funcional de energía total, entonces el éxito de la DFT depende del uso de una aproximación para la energía de intercambio y correlación, el método más sencillo es utilizar la aproximación LDA, la cual consiste en asumir que la energía de correlación-intercambio por electrón en un punto $\vec{r}$ en el gas de electrones es igual a la energía de correlación-intercambio por electrón en un gas electrónico uniforme que tiene la misma densidad que el gas de electrones en ese punto.

1.3. Aproximación de Gradiente Generalizado GGA

Para la LDA, se asume conocer la densidad en cualquier punto siendo ésta uniforme, sin embargo, cualquier sistema físico es inhomogéneo espacialmente. Por tanto la densidad varía en el espacio y esta variación se ve reflejada en el funcional de energía. Un primer acercamiento para describir esta desviación puede expresarse en términos del gradiente y derivadas más altas de la densidad electrónica. Es por esto que Becke propone la

Aproximación de Gradiente Generalizado GGA, la cual consiste básicamente en un refinamiento de la LDA en donde $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ se expresa en la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho|] = \int d\vec{r}\rho(\vec{r})E_{xc}(\rho|\nabla\rho|) \quad (1.27)$$

Nótese que también aparece una dependencia de los gradientes de densidad $|\nabla\rho|$. Para el funcional $E_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$ existen varias parametrizaciones, las cuales se hacen para facilitar los cálculos. La GGA ha demostrado ser más eficiente que la LDA ya que presenta mejores resultados de propiedades de metales de transición 3d, y mejora los resultados para estado base de átomos ligeros, moléculas, clusters y sólidos compuestos de ellos, aunque incrementa los parámetros de red de algunos materiales con elementos pesados.

1.3.1. Aproximación de Densidad Local LDA+U

La llamada aproximación de densidad local más la expresión de Hubbard (LDA+U), tiene como finalidad refinar el potencial LDA e igualmente es útil para la GGA (lo cual se conoce como GGA+U), esto se hace incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital y del espín con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones d o f con spin diferente (aunque puede generalizarse para cualquier orbital). Esto se hace en analogía con el modelo de impureza de Anderson, que fue desarrollado en la década de los 90. Dicho refinamiento es necesario para corregir la contribución del campo medio de la interacción en el sitio $d \longleftrightarrow d$ o $f \longleftrightarrow f$ con una corrección intra-atómica de (electrones en el mismo átomo). Esto debido a que en sistemas fuertemente correlacionados las aproximaciones LDA y GGA tienen fallas al reproducir ciertas características como la estructura de bandas, densidades de estados, energía del estado base, etc. El término fuertemente correlacionado se usa para describir condiciones cuando la repulsión coulombiana entre electrones inhibe fuertemente su movimiento.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

2.1. Proceso de cálculo mediante CRYSTAL14

El código para cálculo de estructura electrónica de sólidos CRYSTAL14 fue desarrollado en la Universidad de Toronto, éste implementa el formalismo de la DFT junto con el método CLAO, el cual se encuentra entre los métodos más exactos para el cálculo de estructura electrónica. En esta sección se presenta un resumen de los procesos que se realizan dentro del software CRYSTAL14 al solucionar las ecuaciones de Bickelhaupt y Baerends (2007). La estructura generada puede visualizarse mediante el código XCrySDen. Luego de haber planteado la estructura para el sistema a estudiar se deben realizar dos procesos básicos, estos son el ciclo de inicialización y el ciclo de autoconsistencia (SCF-Self Consistent Field), los cuales se describirán a continuación.

2.1.1. Ciclo de inicialización

Este ciclo se encarga de calcular la densidad electrónica de la configuración de átomos, como una superposición de las densidades de los átomos aislados. Ésta se toma como densidad de partida para posteriormente iniciar un ciclo de autoconsistencia. Basado en el archivo de estructura se puede ejecutar el ciclo de inicialización, el cual está constituido por un fichero de entrada que se muestran en la (tabla 2.1).

Tabla 2.1. Fichero de entrada del ciclo de inicialización.

Bloque 1	NiO bulk CRYSTAL 0 1 1 225 4.164 2 28 0.0 0.0 0.0 8 0.5 0.5 0.5 END	1. Título del trabajo 2. Dimensionalidad de el sistema. 3. Informaton Crystallográfica 4. Numero del Grupo espacial 5. Parámetros de red 6. Numero de atomos en unidad asimétrica 7.Posición en coordenadas fraccionarias 8. Fin de la sección entrada
Bloque 2	Entrada de la Basis Entrada del set de base estandar END	
Bloque 3	Establecer el Hamiltoniano (defecto: RHF) y SCF control SHRINK Palabra clave END	

En el segundo bloque se sitúan las bases que son gaussianas y para el tercer bloque se declara los Hamiltonianos y se emplea el potencial de intercambio-correlación que se decida a través de palabraz claves (LDA, LSDA o GGA). En el cálculo específico de este trabajo se utilizó la aproximación: HF, GGA, B3LYP y PBE.

Usando el método del tetraedro modificado, el programa CRYSTAL14 genera una grilla de puntos k en la zona irreducible de Brillouin (IBZ), de ésta manera se obtienen los valores de k que se usarán en la expansión de las funciones base para la región intersticial (Ju and Cai 2009). El número de puntos k es seleccionado por el usuario. Al aumentar el número de puntos, la precisión y el tiempo de cálculo es mayor.

Se genera una densidad de carga inicial superponiendo las densidades de carga atómicas calculadas. Una vez generada la densidad electrónica inicial, se da lugar al ciclo de autoconsistencia (SCF Cycle).

2.1.2. Ciclo de autoconsistencia (SCF CYCLE)

En el criterios de convergencia por defecto de Crystal14 las iteraciones de SCF se detienen cuando el cambio en el valor absoluto de la energía total es menor que $1 \cdot 10^{-5}$ hartree, o el número de ciclos excede de 50. En el cálculo de RHF de aisladores la convergencia se alcanza generalmente en 8-15 ciclos. Cuando se realiza la optimización de la geometría, la tolerancia en el cambio total de energía se establece en $1 \cdot 10^{-7}$ hartree por defecto. El mismo valor se sugiere cuando se calculan las funciones de onda de los sistemas polarizados de spin. El error (RMS, siglas en Inglés) sobre los elementos de la matriz de densidad se comprueba e imprime, así como la máxima diferencia entre el valor de un elemento de matriz de densidad en la iteración i e $i-1$. La elección de los criterios de convergencia puede depender del orden de magnitud de la energía total, ya que la precisión numérica del valor energético total no puede superar los 12 dígitos, mientras que la matriz de densidad se normaliza. Se debe prestar atención cuando se aplican herramientas de convergencia (LEVSHIFT, FMIXING): la estabilidad de la energía total puede no corresponder a una buena convergencia del campo.

TOLDEE

El SCF se detiene cuando el valor absoluto de la diferencia de energía es menor que 10-iteraciones.

TOLDEP

Las iteraciones SCF se detiene cuando RMS en la matriz de densidad es inferior a 10 iteraciones.

Cuando se elige un criterio determinado (diferencia de energía o RMS en matriz de densidad), la tolerancia a los otros criterios se establece en un valor muy alto, para garantizar que el SCF finaliza según se solicita.

MAXCYCLE

El SCF se detiene cuando el número de ciclos excede a i_{max}

La precisión sobre cualquiera de éstas variables es criterio del usuario, y el programa se detiene cuando se alcanza éste criterio.

La precisión y la velocidad del cálculo dependen de algunos parámetros iniciales.

Para el análisis de resultados, cálculos de propiedades y optimización de la geometría de las estructuras, existen paquetes adicionales que pueden usarse, los cuales hacen del Crystal14 una herramienta muy útil en el estudio de materiales. Estos paquetes hacen cálculos de factores de estructura, espectros de difracción de rayos X, propiedades ópticas, superficies, entre otros. En el desarrollo de este trabajo se usa el siguiente:

DOSS

Mediante DOSS se calculan las densidades de estados parciales y totales (Pedroza, 2016) y determina las densidades de estados ordenándolas en forma de columnas en función de la energía para luego ser graficadas.

2.2. Estructura Cristalina

Los sólidos cristalinos tienen la propiedad que sus átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica a cero Kelvin (0 K). Esta ordenación y periodicidad son la clave para poder describirlos de manera sencilla, centrando el estudio en una porción del sólido, la cual repetida translacionalmente en el espacio reproduce la totalidad del sólido. A nivel atómico, se puede aproximar que el sólido macroscópico es un sólido infinito. La porción de sólido que se repite translacionalmente en el espacio se conoce como celda unidad y está es un modelo adecuado para estudiar las propiedades del interior del sólido (bulk). Esta celda unidad contiene una serie de átomos, llamados base atómica de la celda unidad. El arreglo o patrón periódico se llama red de átomos, llamados base atómica de la celda unidad. El arreglo o patrón periódico se llama red cristalina o red de Bravais (Figura 2.1) Esta última viene definida por los tres vectores ortogonales de la celda unidad

a_i , sobre los que se constituyen el operador translacional T de la siguiente forma:

$$T = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (2.1)$$

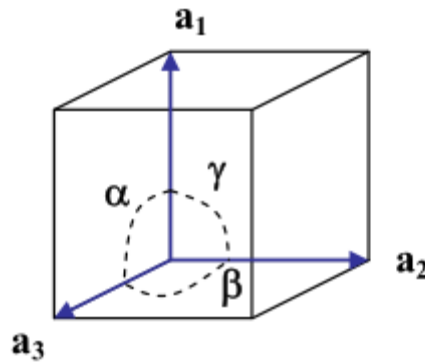


Figura 2.1. Ejemplo de red de Bravais cúbica, con $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

De manera que cualquier punto dentro de la celda unidad se puede ver replicada a bases de translaciones – que han de ser enteras, y que los números n_i han de ser enteros – sobre los vectores de la celda a_i . La combinación de la que tiene que ser replicada translacionalmente en el espacio, con la red cristalina, definida por los vectores de celda de la red de Bravais, forma lo que se llama estructura cristalina ver (Figura 2.2).

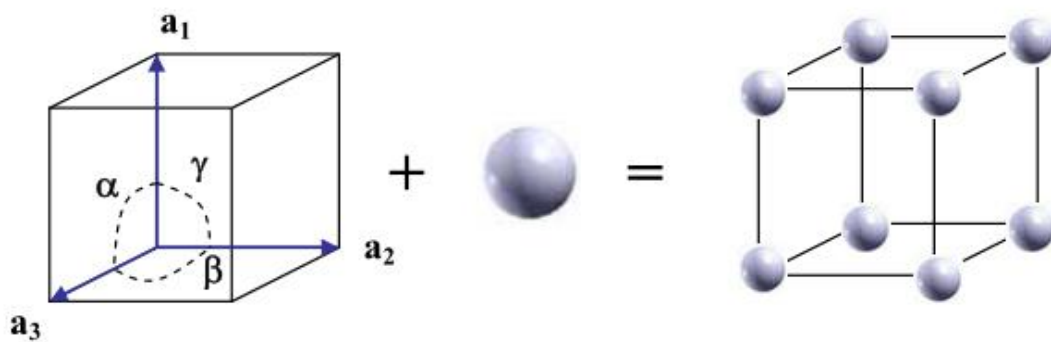


Figura 2.2. Red cristalina cúbica resultante de la celda de Bravais cúbica y un átomo situado en el origen de coordenadas.

Llegados a este punto hay que destacar que pueden ser muchas las maneras o arreglos con los que podemos construir una celda que describa nuestro sólido, pero sólo hay una que sea la celda unidad más pequeña e irreducible, llamada

celda primitiva. El resto de celdas unitarias se pueden construir a partir de la celda primitiva (Figura 2.3).

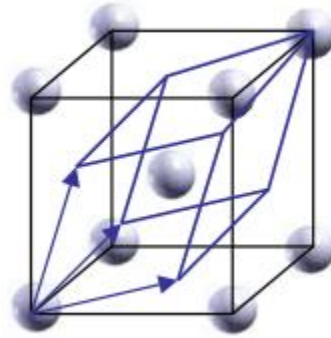


Figura 2.3. Ejemplos de celda unidad (cubo) o la celda primitiva (líneas azules).

Las celdas unitarias más comunes (Figura 2.4 y 2.5) de los sólidos cristalinos metálicos e iónicos son los siguientes:

- Cúbica
- Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)
- Cúbica centrada en las caras (fcc)
- Hexagonal (hcp)

El empaquetamiento del fcc y el hcp es el mayor posible, y se diferencia en que el apilamiento hcp es tipo ABA en cuanto el fcc es ABC (figura 2.6 y 2.7.)

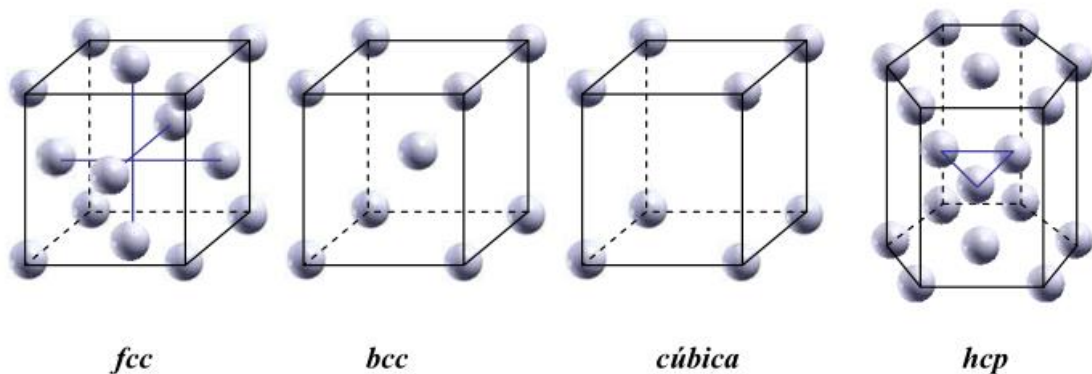


Figura 2.4. Estructuras cristalinas más comunes.

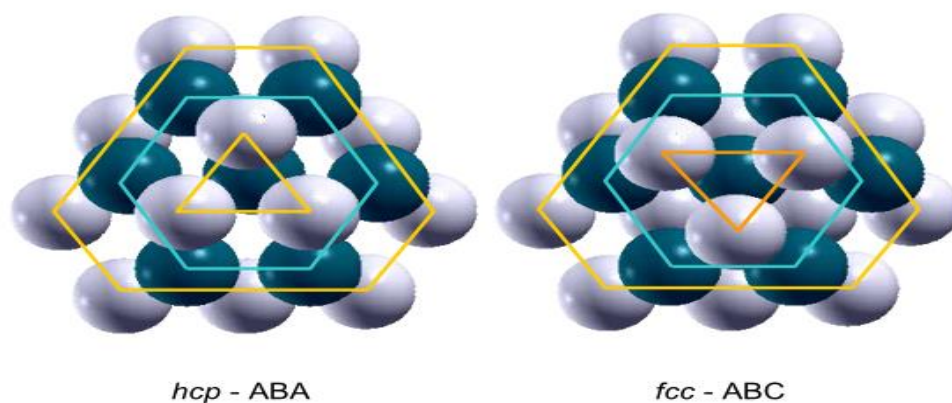


Figura 2.6. Empaquetamiento ABA de la estructura cristalina hcp, y la estructura fcc.

2.3. Constante elásticas

A pesar de la importancia de las constantes elásticas de segundo orden en la comprensión de las propiedades mecánicas de los materiales, se han medido para una muy pequeña fracción de materiales cristalinos conocidos. Esto se debe a la necesidad de cristales individuales y la dificultad en mediciones experimentales precisas. A través de la difusión de Brillouin, en particular en cristales de baja simetría. Esta falta de datos experimentales limita la capacidad de los científicos de materiales para desarrollar nuevos materiales con respuestas mecánicas específicas. Por otra parte, la potencia computacional disponible en las infraestructuras de computación de alto rendimiento (HPC) ha llegado al punto en que es posible hacer predicciones *ab initio* de constantes elásticas a partir de estructuras cristalinas mediante cálculos rutinarios. De hecho, en los últimos años, varios sistemas de química cuántica los paquetes de software han ganado la capacidad de tensores elásticos de segundo orden completos de cristales en un modo. Esto se puede implementar internamente, como parte de el código del propio paquete de software de química cuántica; o a través de un conjunto de scripts de envoltura externos, que generan conjuntos de las entradas, ejecutarlos y analizar la salida, por ejemplo para derivar las curvas tensión-esfuerzo o tensión-deformación, a partir de ellas se determinan las constantes elásticas. Crystal es una herramientas de la química cuántica que permite, entre otras cosas, estudiar los tensores piezoeléctricos y fotoelásticos. Otras herramientas, como el VASP pueden calcular constantes elásticas de segundo orden.

CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

En el presente capítulo se muestran en forma gráfica los resultados obtenidos para la optimización de parámetros estructurales, transiciones de fase, así como los resultados del estudio del comportamiento electrónico de óxido de metales de transición. También se especifican algunos parámetros de cálculo usados en el código Crystal 14, según el marco del método de la DFT. En todos los casos la interacción ión-electrón fue tratada mediante el método de potencial completo (full-potencial), mientras la descripción de la interacción electrón-electrón, y los efectos de intercambio-correlación se trataron con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de (Hammer, Hansen et al. 1999).

3.1. Metodología de trabajo

Para la realización del trabajo se propone una metodología en la cual se evalúan diferentes Hamiltonianos y se optimizan las estructuras, luego se toma la estructura más estable y se calculan las constantes elásticas. En la (Fig. 3.1.) se ha esquematizado los pasos que comprende la misma.

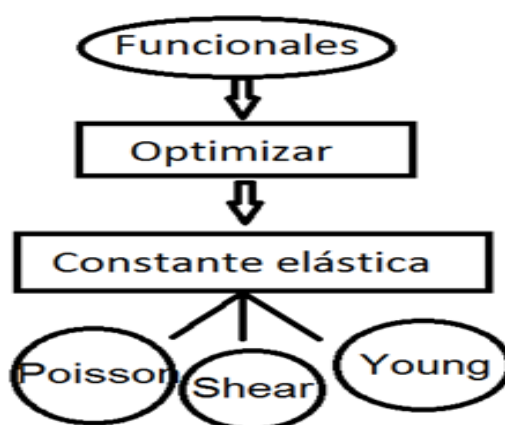


Figura 3.1. Pasos que contiene la metodología de trabajo.

3.2. Estabilidad Estructural

Mediante el formalismo de la DFT se calculó la energía de la estructura para diferentes valores del parámetro de red y se procedió a realizar el ajuste de estos valores a la ecuación de estado de Murnaghan (1967).

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B'_0 \quad (3.1)$$

Donde B_0 es el módulo de volumen a presión $P = 0$ y (B'_0) es la primera derivada respecto a P . Esta ecuación puede ser integrada a temperatura constante, de donde se obtiene una ecuación de estado para la presión como una función del volumen.

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.2)$$

De esta manera si se determina experimental o teóricamente la dependencia de P vs V , mediante un ajuste de sus valores es posible determinar las constantes de esta ecuación de estado V_0 , B_0 y B'_0 . Por otro lado, teóricamente se pueden obtener valores para la energía en función del volumen de la estructura y teniendo en cuenta que a temperatura cero la presión puede ser escrita como una función del volumen solamente.

$$P(V) = \frac{-dE(V)}{dV} \quad (3.3)$$

Entonces una relación para la energía en función del volumen $E(V)$ puede ser obtenida integrando (3.3), usando la definición anterior (3.4) y asumiendo B_0 y B'_0 independientes del volumen, de lo cual se obtiene:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] - E_0 \quad (3.4)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de estado de Murnaghan, corresponde al volumen de equilibrio y E_0 la energía de equilibrio de la estructura, cuyos valores se determinan mediante un ajuste de valores de energía en función del volumen. Mediante este procedimiento se realizaron optimizaciones sucesivas de cada fase hasta obtener los parámetros estructurales para los cuales se obtiene la menor energía del sistema.

En el caso específico de la fase cúbica se optimizó el volumen, y se realizó una relajación de las coordenadas internas de la estructura, finalmente se optimizó nuevamente el volumen con el cual se determinó el parámetro de red a . Para las fases tetragonales fue necesario inicialmente realizar la optimización del volumen, con éste se determinó el parámetro de red a , luego con estos valores se calculó la relación c/a y finalmente se volvió a optimizar el volumen y el parámetro de red a , en este caso también se hizo una relajación de los parámetros de red internos.

Los resultados del ajuste de la energía en la ecuación de estado (3.4) se muestran que debido a la energía negativa de las estructuras estudiadas, éstas corresponden a fases estables de óxidos de metales de transición, lo cual está de acuerdo con estudios experimentales, teniendo en cuenta que los sistemas Fm-3m e I4m son principalmente los más reportados por ejemplo en trabajos de (Sosa Correa).

3.2.1. Propiedades Electrónicas

Luego de determinar los parámetros estructurales en el equilibrio para cada una de las estructuras, se tomaron como punto de partida para calcular las relaciones de dispersión y densidades de estados de este material en su estado base. Los parámetros usados para el cálculo en cada caso fueron similares, con el objeto de evitar la influencia de éstos en los resultados. La discusión de lo obtenido se presenta en las siguientes secciones:

3.2.2. Estructura de Bandas y Densidades de Estados (DOS) para la Fase Fm-3m

Para el cálculo de las propiedades electrónicas en esta fase se tomaron 120 vectores k en la zona irreducible y el parámetro $R_{\text{mt}} K_{\text{max}} = 7,00$. Las bandas de energía fueron calculadas a lo largo de los caminos $\Gamma - L - \Gamma - X - W - K$ en la primera zona de Brillouin la cual se muestra en la figura 3.2, éstas junto con las densidades de estados se calcularon considerando las dos orientaciones del espín (up y down). En las (figuras 3.2 y 3.3) están representadas las relaciones de dispersión down y up respectivamente, en el eje coordenado se

representan los valores de energía en eV, mientras que en las abscisas se representan los puntos de alta simetría. En todos los casos el nivel de Fermi corresponde al cero en las gráficas de bandas y densidades de estados.

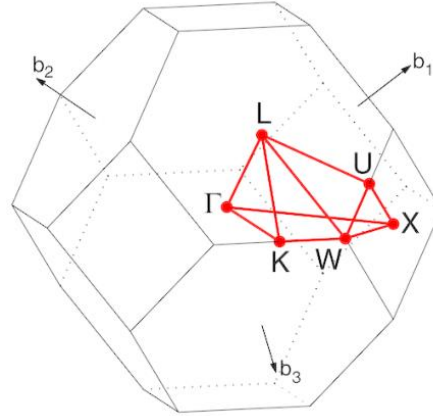


Figura 3.2. Primera zona de Brillouin para una estructura fcc.

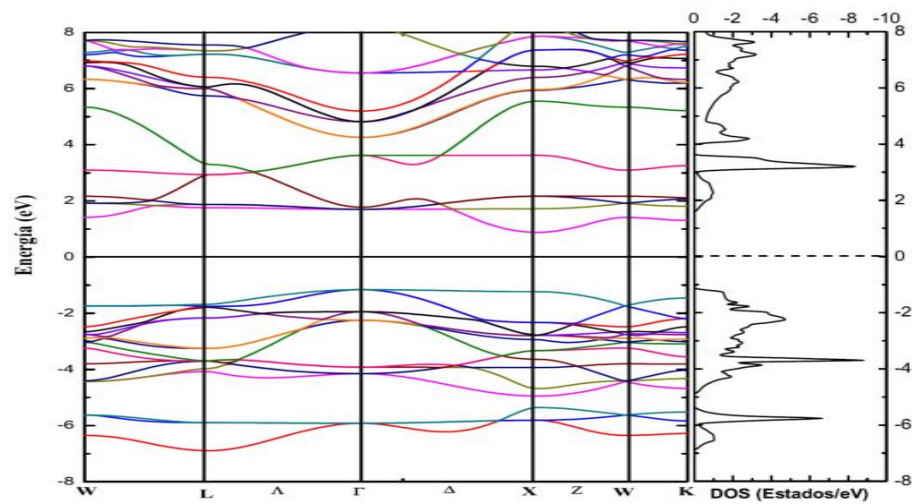


Figura 3.3. Estructura de bandas para la orientación down del espín en la fase cúbica.

Por otro lado, en la (figura.3.4) se muestran las densidades de estados totales (línea negra) para las orientaciones up (ordenada positiva) y down (ordenada negativa) y también las densidades de estados para cada átomo de la estructura, esto con el objetivo de determinar las contribuciones a los estados debidas a cada uno de los elementos en el compuesto. En la gráfica se puede verificar la presencia de estados sobre el nivel de Gillis, Ferm (1978) espín up. Al observar las diferentes contribuciones de cada átomo no hay presencia de estados en valores de energía cercanos al nivel de Fermi, mientras que se tiene una alta presencia de estados del Oxígeno y Manganeso. Comparando

las densidades de estados y las bandas de energía se puede concluir que las bandas observadas para la orientación up son debidas específicamente a los orbitales del Manganeso y el Oxígeno, mientras que para la orientación down se tienen bandas únicamente debidas a la presencia de los estados del Oxígeno.

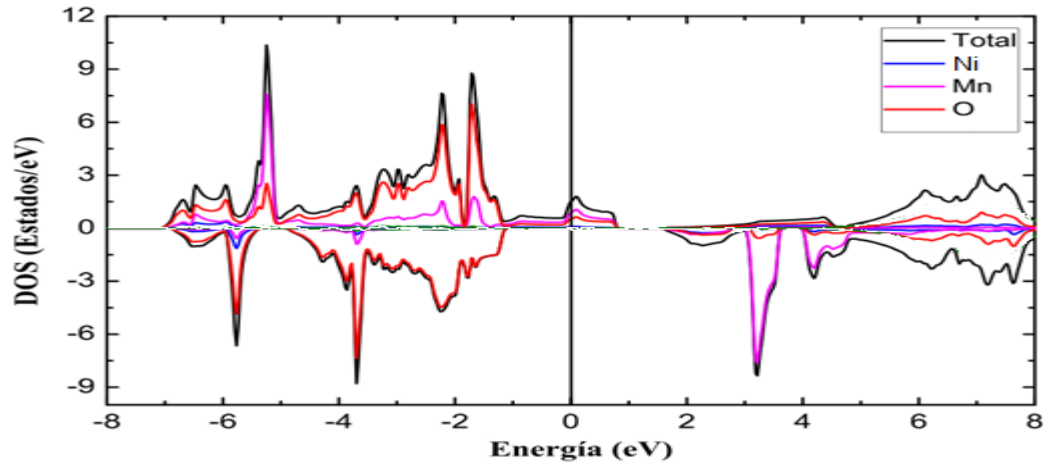


Figura 3.4. Densidades totales por átomo para la fase cúbica.

3.2.3. Estructura de Bandas y Densidades de Estados para la Fase I4m

Los parámetros de cálculo usados en este caso fueron 144 vectores k en la zona irreducible y $R_{\text{mt}} K_{\text{max}} = 7,00$. Las bandas de energía fueron calculadas a lo largo de los caminos $\Gamma - X - Y - \Sigma - \Sigma_1 - Z - Y_1 - P - X \vee N - P - Y$ en la primera zona de Brillouin, la cual se muestra en la (figura 3.2), éstas junto con las densidades de estados se determinaron para las dos orientaciones del espín (up y down) y se muestran en la (figura 3.3) respectivamente. En este caso los resultados para la orientación down muestran un gap de energía de aproximadamente 2,4 eV en el punto X, mientras que se observa la presencia de algunos estados en el nivel de Fermi para la orientación up, manteniéndose el fenómeno Half-Metal aunque en menor medida que en el caso de la fase cúbica.

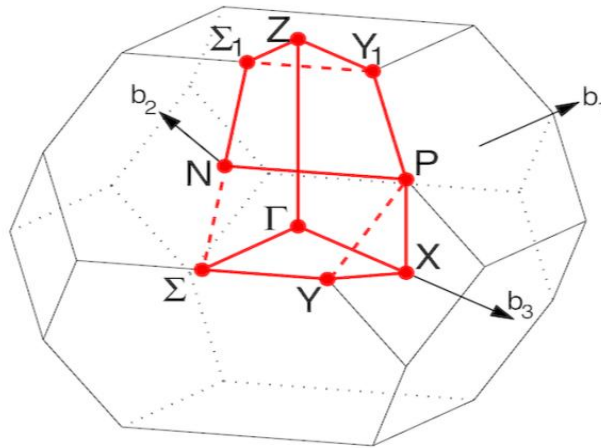


Figura 3.5. Primera zona de Brillouin para una estructura Tetragonal con $c/a > \sqrt{2}$ [2].

La (figura 3.6) muestra la densidad de estados total para la orientación up del espín (graficadas en la ordenada positiva) y la orientación down (ordenada negativa), junto con las densidades de estados correspondientes a cada átomo, las cuales permiten ver de nuevo que la mayor contribución a los estados en el nivel de Fermi es debida al Manganese y al contrario de la fase cúbica la contribución de los Oxígenos en este caso es menor. Por otro lado, la (figura 3.4) muestra las densidades de estados por orbital en cada átomo donde se puede observar que al igual que para la fase Fm-3m los átomos no presentan estados en el intervalo de energías de valencia. Las contribuciones en el nivel de Fermi a la densidad, corresponden principalmente a los orbitales d del Manganese, con la presencia de algunos estados debidos a orbitales p de los oxígenos. En este caso también se tienen bandas de valencia para la orientación up debidas a la presencia de estados del Manganese y el Oxígeno mientras que para la orientación down únicamente se tienen bandas correspondientes a orbitales p del Oxígeno.

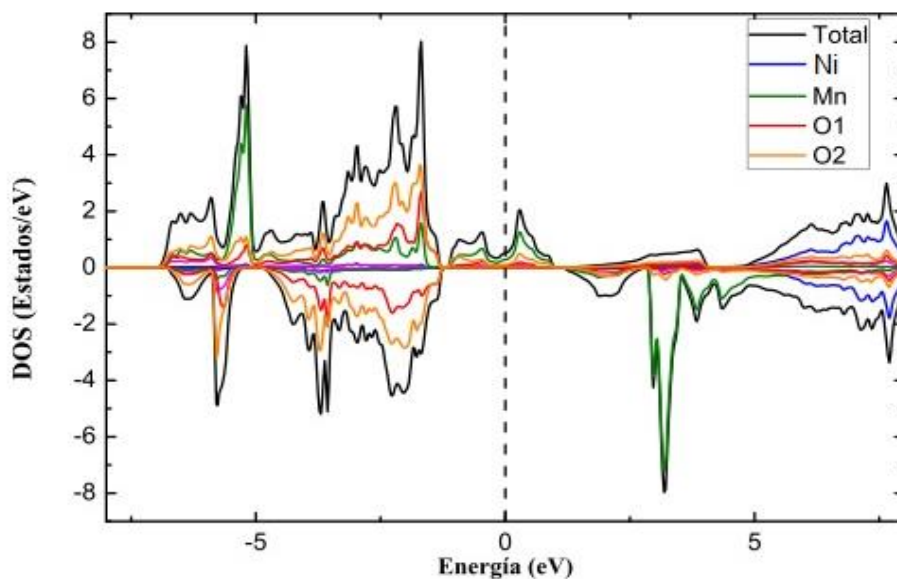


Figura.3.6. Densidades totales por átomo para la fase tetragonal I4m.

3.3. Resultados de propiedades elásticas

En la (tabla 3.1) se muestran los resultados de los parámetros de red determinados para diferentes funcionales y se observa un mejor acercamiento de los funcionales PBE, B3LYP y en menor medida a HF a los valores experimentales.

Tabla 3.1 Resultado estructurales para diferentes funcionales de los óxidos estudiados.

Óxidos de metales de Transición	HF	B3LYP	PBE	Exp
MnO	4,5211	4,4941	4,4533	4,4449 ^a
NiO _{ferromag}	4,2413	4,2031	4,1508	4,1640 ^a
NiO _{antiferromag}	4,2616	4,2338	4,1901	4,1640 ^a

^a ref. (Wyckoff y Wyckoff, 1960)

Tabla 3.2. Resultados de las constantes elásticas (GPa) utilizando el Hamiltoniano PBE. Pedroza (2016).

Óxidos de metales de Transición	Calculados			Experimental		
	C11	C21	C44	C11	C21	C44
MnO	275,780	132,850	97,646	231	119	112
NiO_{ferromag}	239,077	70,258	128,972			
NiO_{antiferro}	433,229	124,242	113,052	211	90	121

Tabla3.3. Módulo de BULK K, Módulo SHEAR G, Módulo YOUNG E y Relación de POISSON V (GPa).

Sustancias	G_V	K_V	K_R	G_R	K_H	G_H	E_H	V_H
MnO	180,50	87,17	180,50	85,17	180,50	86,17	223,02	0,29
NiO_{ferroma}	227,24	129,63	227,24	126,64	227,24	128,13	323,58	0,26
NiO_{antiferroma}	126,53	111,15	126,53	106,48	126,53	108,82	253,72	0,17

En los resultados de las constantes elásticas para los óxidos estudiados se muestra una correspondencia con los valores reoportados experimentalmente. En las (figuras 3.8 - 3.19) se han representan los resultados de las propiedades mecánicas en 3D que se corresponden con tensiones y deformaciones aplicadas al material.

3.4. Representación gráfica de propiedades elásticas

Una vez que se obtuvieron las propiedades elásticas que se muestran en la (tabla 3.2) se utilizó el programa en línea realizado por Romain Gaillac, Pluton Pullumbi y François-Xavier Coudert corresponding paper (*J. Phys. Condens. Matter*, 2016, 28, 275201) que muestra las propiedades mecánicas en 3D, compresibilidad lineal.

En la (Figura 3.7) aparece una representación de las propiedades elásticas estudiadas.

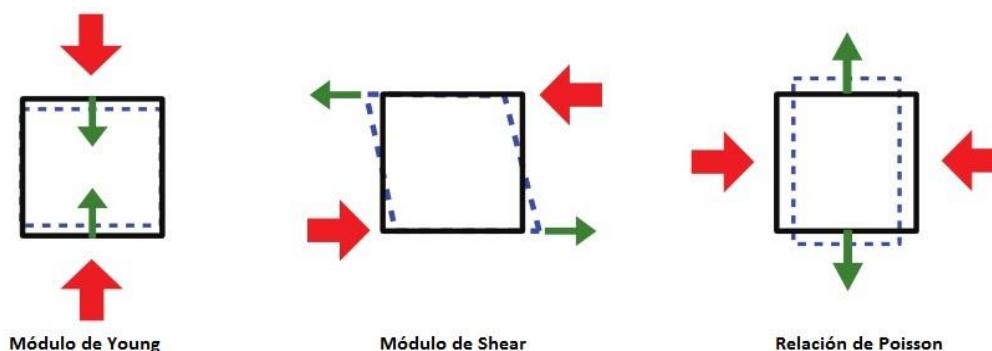


Figura 3.7. Representación esquemática de las propiedades elásticas direccionales de los materiales: módulo de Young, Módulo Shear, y relación de Poisson.

Las flechas rojas representan la dirección de la tensión ejercida, las flechas verdes es la respuesta medida a lo largo del eje.

Mediante el programa en línea realizado por Romain y colaboradores se obtienen los resultados presentados en las tablas siguientes, a partir de suministrarle los valores obtenidos con el cálculo realizado en Crystal para los diferentes óxidos con el funcional PBE el cual dio los mejores resultados de todos los funcionales utilizados.

Tabla 3.4. Propiedades medias para el óxido de níquel.

Esquema de promedio	Módulo de volumen	Módulo de Young	Módulo de corte	Coeficiente de Poisson
Voigt	$K_V = 0,489 \text{ GPa}$	$E_V = 3,531 \text{ GPa}$	$G_V = 5,954 \text{ GPa}$	$\nu_V = -0,7035$
Reuss	$K_R = 0,489 \text{ GPa}$	$E_R = 3,011 \text{ GPa}$	$G_R = 3,174 \text{ GPa}$	$\nu_R = -0,5259$
Hill	$K_H = 0,489 \text{ GPa}$	$E_H = 3,330 \text{ GPa}$	$G_H = 4,564 \text{ GPa}$	$\nu_H = -0,63517$

Tabla 3.5. Variaciones de los módulos elásticos para el óxido de níquel.

	Módulo de Young		Compresibilidad lineal		Módulo de corte		Coeficiente de Poisson	
	$E_{\min}$	$E_{\max}$	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$	$G_{\min}$	$G_{\max}$	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$
Value	2,3083 GPa	3,7749 GPa	681,66 TPa ⁻¹	681,66 TPa ⁻¹	1,6182 GPa	8,8455 GPa	-0,83422	-0,28676
Anisotropy	1,635		10,000		5,466		0,3437	
Axis	10,000	0,5774	0,0000	0,9239	0,7071	0,0000	0,6582	0,0000
	0,0000	0,5774	0,0000	0,0000	-0,0003	0,0000	0,6582	0,0000
	0,0000	0,5773	10,000	0,3827	0,7071	10,000	-0,3654	10,000
Second axis					0,7071	0,7660	-0,7071	0,1736
					-0,0005	0,6428	0,7071	0,9848
					-0,7071	-0,0000	0,0000	-0,0000

Una representación de los valores anteriores en 2D y 3D se muestra a continuación para cada propiedad elástica calculada.

Spatial dependence of Young's modulus

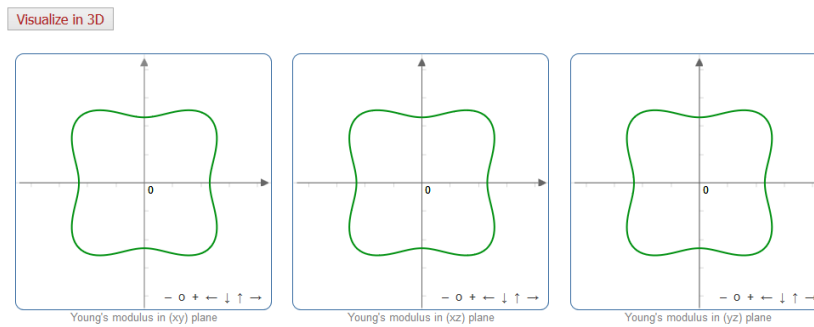


Figura 3.8. Dependencia espacial del módulo de Young.

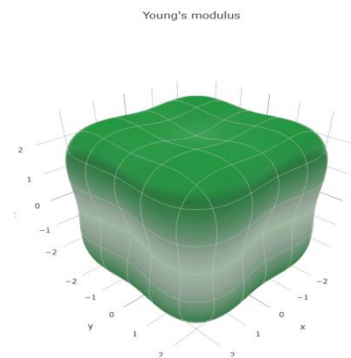


Figura 3.9. Módulo de Young para el óxido de níquel con el funcional PBE.

Spatial dependence of shear modulus

Visualize in 3D

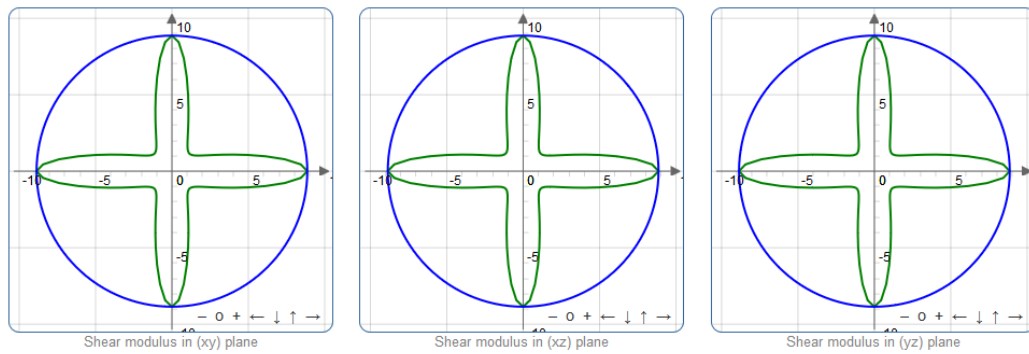


Figura 3.10. Dependencia espacial del módulo de cizalladura.

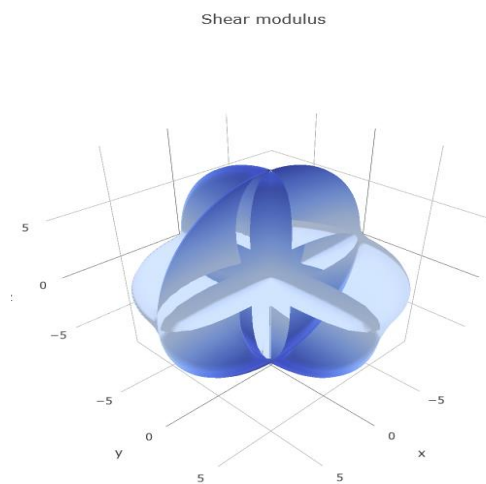


Figura 3.11. Módulo de Shear para óxido de níquel con el funcional PBE.

Spatial dependence of Poisson's ratio

Visualize in 3D

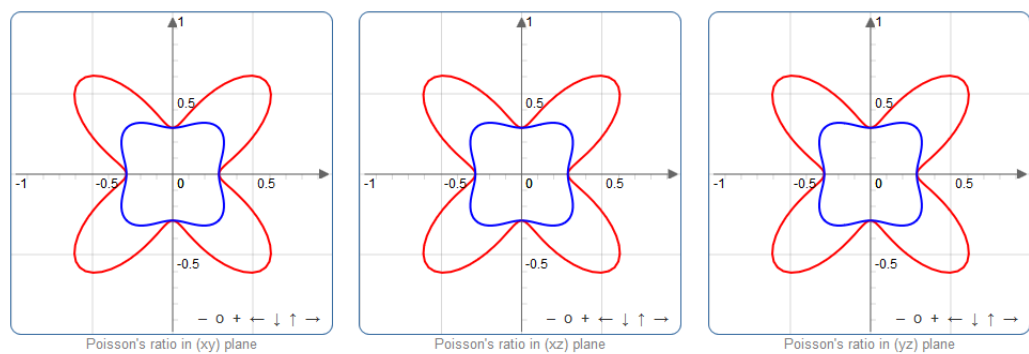


Figura 3.12. Dependencia espacial de la relación de Poisson.

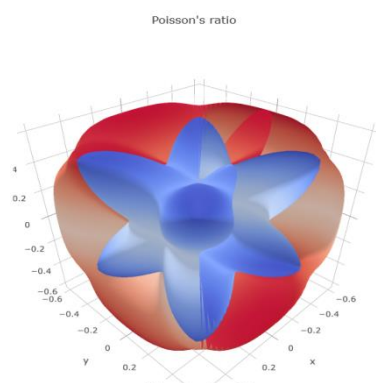


Figura 3.13. Módulo de Poisson para óxido de níquel con el funcional PBE.

Para el óxido de manganeso los resultados obtenidos a partir del mismo procedimiento se relacionan a continuación.

Tabla 3.6. Propiedades medias para el óxido de manganeso.

Esquema de promedio	Módulo de volumen	Módulo de Young	Módulo de corte	Coefficiente de Poisson
Voigt	$K_V = 180,5 \text{ GPa}$	$E_V = 225,26 \text{ GPa}$	$G_V = 87,175 \text{ GPa}$	$\nu_V = 0,292$
Reuss	$K_R = 180,5 \text{ GPa}$	$E_R = 220,78 \text{ GPa}$	$G_R = 85,167 \text{ GPa}$	$\nu_R = 0,29614$
Hill	$K_H = 180,5 \text{ GPa}$	$E_H = 223,02 \text{ GPa}$	$G_H = 86,171 \text{ GPa}$	$\nu_H = 0,29407$

Tabla 3.7. Variaciones de los módulos elásticos para el óxido de manganeso.

	Módulo de Young		Compresibilidad a lineal		Módulo de corte		Coeficiente de Poisson	
	E_{min}	E_{max}	β_{min}	β_{max}	G_{min}	G_{max}	ν_{min}	ν_{max}
Value	189,4 GPa	248,18 GPa	1,8467 TPa ⁻¹	1,8467 TPa ⁻¹	71,468 GPa	97,646 GPa	0,17934	0,39533
Anisotropy	1,31		10,000		1,366		22,044	
Axis	10,000	0,5774	0,2241	0,9914	0,7071	0,0000	0,7071	0,7071
	0,0000	0,5774	0,8365	0,0000	-0,0003	0,0000	-0,0002	-0,0001
	0,0000	0,5773	0,5000	-0,1305	0,7071	10,000	0,7071	0,7071
Second axis					0,7071	0,7660	0,7071	0,0001
					-0,0005	0,6428	-0,0006	10,000
					-0,7071	-0,0000	-0,7071	0,0001

Una representación gráfica 2D y 3D para estas propiedades se muestra a continuación.

Spatial dependence of Young's modulus

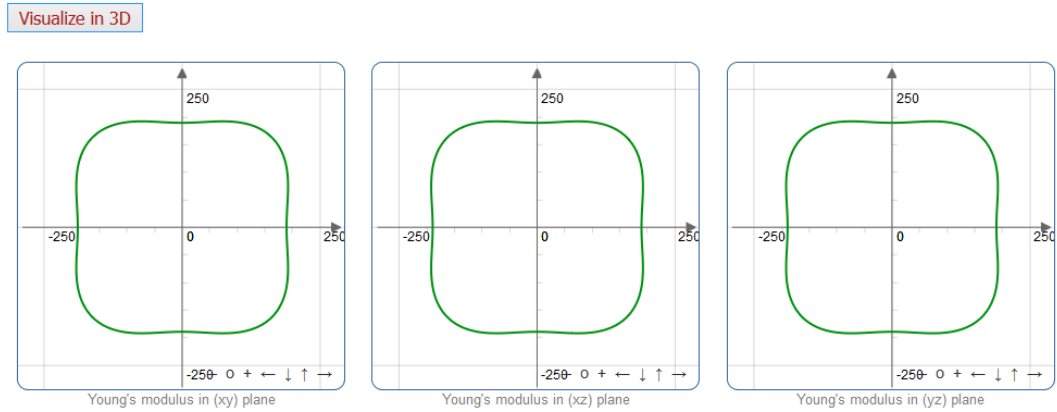


Figura 3.14. Dependencia espacial del módulo de Young.

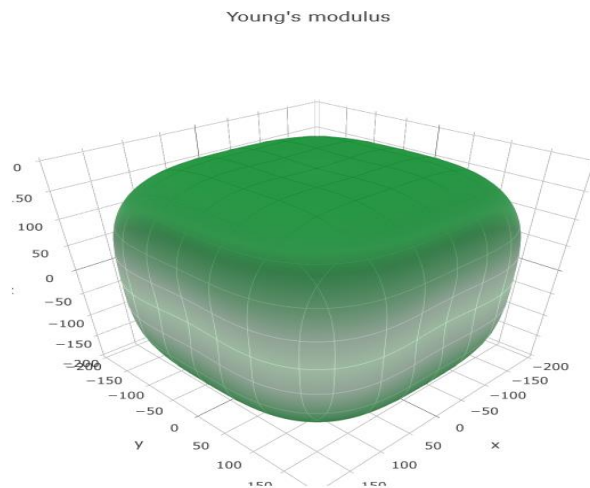


Figura 3.15. Moduló de Young para óxido de manganeso con el funcional PBE.

Spatial dependence of shear modulus

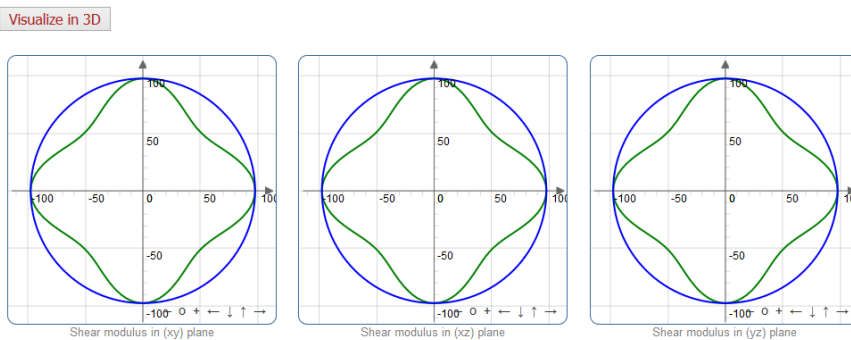


Figura 3.16. Dependencia espacial del módulo de cizalladura.

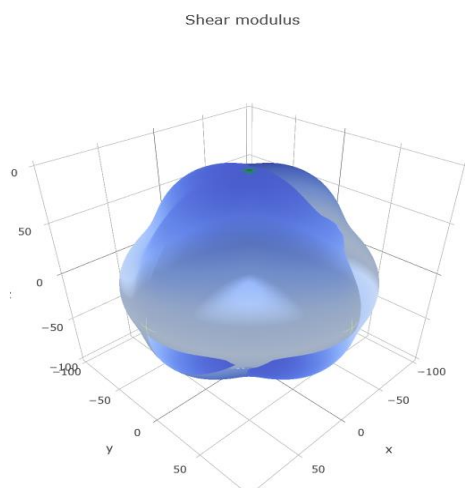


Figura 3.17. Moduló de Shear para óxido de manganeso con el funcional PBE.

Spatial dependence of Poisson's ratio

Visualize in 3D

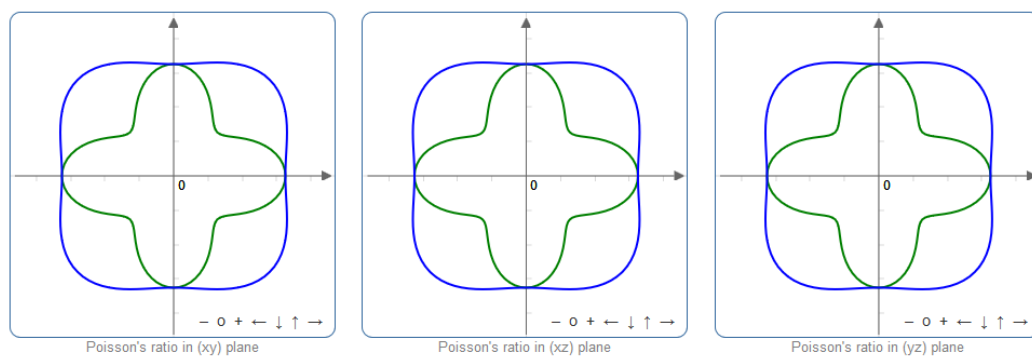


Figura 3.18. Dependencia espacial de la relación de Poisson.

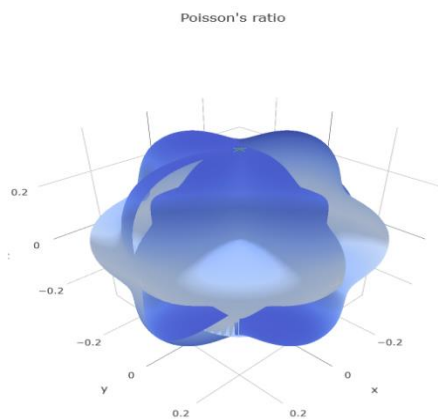


Figura 3.19. Moduló de Poisson para el óxido de manganeso con el funcional PBE.

CONCLUSIONES

1. Con la metodología empleada se determinaron las propiedades elásticas del óxido de níquel y de manganeso con buena precisión.
2. Los cálculos ab initio realizados con el funcional PBE de LCAO son un método apropiado y preciso para investigar la estructura electrónica y las propiedades del estado fundamental asociadas de los óxidos de metal de transición de la primera fila.
3. Al probar varios funcionales se observó que HF, LDA Y GGA subestiman las estructuras mientras que el PBE resulta el mejor reproduce las estructuras y con él se obtienen las propiedades elásticas las cuales tienen correspondencia con los valores experimentales.

RECOMENDACIONES

- Extender el estudio con otros funcionales y otras propiedades para verificar que el PBE es el que mejor resultado ofrece.
- Realizar estudios con óxidos similares a los anteriores en cuanto a su estructura para verificar la reproducibilidad del método.
- Utilizar este resultado como guía metodológica para estudiar dichas propiedades.

BIBLIOGRAFÍA

1. Anderson, E., et al. (1990). LAPACK: A portable linear algebra library for high-performance computers. Proceedings of the 1990 ACM/IEEE conference on Supercomputing, IEEE Computer Society Press.
2. Anderson, P. W. (1961). "Localized magnetic states in metals." *Physical Review* 124(1): 41.
3. Anisimov, V., et al. (1990). "Band-structure description of mott insulators (NiO, MnO, FeO, CoO)." *Journal of Physics: Condensed Matter* 2(17): 3973.
4. Anisimov, V. I., et al. (1993). "Density-functional theory and NiO photoemission spectra." *Physical Review B* 48(23): 16929.
5. Anisimov, V. I., et al. (1991). "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I." *Physical Review B* 44(3): 943.
6. Bartolotti, L. J. (1981). "Time-dependent extension of the Hohenberg-Kohn-Levy energy-density functional." *Physical Review A* 24(4): 1661.
7. Baskaran, G., et al. (1987). "The resonating valence bond state and high-Tc superconductivity—A mean field theory." *Solid state communications* 63(11): 973-976.
8. Becke, A. D. (1988). "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical Review A* 38(6): 3098.
9. Becke, A. D. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange." *The Journal of chemical physics* 98(7): 5648-5652.
10. Becke, A. D. (1993). "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories." *The Journal of chemical physics* 98(2): 1372-1377.
11. Bickelhaupt, F. M. and E. J. Baerends (2007). "Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry." *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 15: 1-86.

12. Blaha, P., et al. (2001). "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
13. Blaha, P., et al. (1990). "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems." *Computer Physics Communications* 59(2): 399-415.
14. Blinder, S. (1966). "Theory of atomic hyperfine structure." *Advances in quantum chemistry* 2: 47-91.
15. Catlow, C., et al. (1979). "The basic atomic processes of corrosion II. Defect structures and cation transport in transition-metal oxides." *Philosophical Magazine A* 40(2): 161-172.
16. Causa, M., et al. (1986). "Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide." *Physical Review B* 33(2): 1308.
17. Causa, M., et al. (1987). "A periodic ab initio Hartree-Fock calculation on corundum." *Chemical physics letters* 140(2): 120-123.
18. Cowan, R. and J. Ashkin (1957). "Extension of the Thomas-Fermi-Dirac statistical theory of the atom to finite temperatures." *Physical Review* 105(1): 144.
19. Cox, J. and T. Hanson (1992). "Setting up an electronic current awareness service." *Online* 16(4): 36-43.
20. DI, D. (2000). "Ecuación de Schrodinger para una fibra óptica quiral." *INVESTIGACIÓN* 46(1): 62-66.
21. Dong, J. (2011). "Applications of density matrix in the fractional quantum mechanics: Thomas–Fermi model and Hohenberg–Kohn theorems revisited." *Physics Letters A* 375(30): 2787-2792.
22. Dovesi, R. (1985). "Ab initio Hartree-Fock extended basis set calculation of the electronic structure of crystalline lithium oxide." *Solid state communications* 54(2): 183-185.
23. Dovesi, R., et al. (1992). "Ab initio Hartree-Fock treatment of ionic and semi-ionic compounds: state of the art." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 341(1661): 203-210.
24. Dovesi, R., et al. (1991). "On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study." *Chemical Physics* 156(1): 11-19.

25. Englisch, H. and R. Englisch (1983). "Hohenberg-Kohn theorem and non-V-representable densities." *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 121(1-2): 253-268.
26. Eschrig, M., et al. (2003). "Theory of half-metal/superconductor heterostructures." *Physical Review Letters* 90(13): 137003.
27. Feldman, J. and E. Trubowitz (1991). "The flow of an electron-phonon system to the superconducting state." *Helvetica Physica Acta* 64(3): 213-357.
28. Francis, A., et al. (2016). "Computation of the Cohesive Energies of NaCl, SiO₂ and Al Using Density Functional Theory." *Phys. Sc. Int. Journal* 11(3).
29. Fujimori, A., et al. (1984). "Multielectron satellites and spin polarization in photoemission from Ni compounds." *Physical Review B* 29(9): 5225.
30. Gay, D. M. and R. B. Schnabel (1977). *Solving systems of non-linear equations by Broyden's method with projected updates*, National Bureau of Economic Research Cambridge, Mass., USA.
31. Gill, P. M. (2001). "Obituary: density functional theory (1927–1993)." *Aust. J. Chem* 54(11): 661-662.
32. Gillis, S., et al. (1978). "T cell growth factor: parameters of production and a quantitative microassay for activity." *The Journal of Immunology* 120(6): 2027-2032.
33. Gyorffy, B. (1972). "Coherent-potential approximation for a nonoverlapping-muffin-tin-potential model of random substitutional alloys." *Physical Review B* 5(6): 2382.
34. Hadjisavvas, N. and A. Theophilou (1984). "Rigorous formulation of the Kohn and Sham theory." *Physical Review A* 30(5): 2183.
35. Hammer, B., et al. (1999). "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals." *Physical Review B* 59(11): 7413.
36. Hartree, D. R. (1928). *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press.

37. Hubbard, J. (1963). Electron correlations in narrow energy bands. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society.
38. H fner, S. and T. Riesterer (1986). "Electronic structure of NiO." Physical Review B 33(10): 7267.
39. Jaffe, J., et al. (1991). "Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO." Physical Review B 43(17): 14030.
40. Janssen, G. and W. Nieuwpoort (1988). "On the ab-initio calculation of d-d spectra in transition metal compounds: The importance of relaxed charge transfer states." International Journal of Quantum Chemistry 34(S22): 679-696.
41. Ju, S. and T.-Y. Cai (2009). "Giant optical anisotropy in an infinite-layer iron oxide SrFeO₂: An ab initio investigation." Applied Physics Letters 94(6): 061902.
42. Kan, E.-J., et al. (2007). "Will zigzag graphene nanoribbon turn to half metal under electric field?" Applied Physics Letters 91(24): 243116.
43. Kofstad, P. (1972). Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides, Wiley-Interscience New York.
44. K uppel, H., et al. (1984). "Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation." Advances in Chemical Physics, Volume 57: 59-246.
45. Kunz, A. B. (1981). "Electronic structure of NiO." Journal of Physics C: Solid State Physics 14(16): L455.
46. Lee, C., et al. (1988). "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." Physical Review B 37(2): 785.
47. Liechtenstein, A., et al. (1995). "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators." Physical Review B 52(8): R5467.
48. Mackrodt, W., et al. (1993). "Ab initio Hartree-Fock calculations of CaO, VO, MnO and NiO." Philosophical Magazine A 68(4): 653-666.

49. March, N. and A. Murray (1960). "Relation between Dirac and canonical density matrices, with applications to imperfections in metals." *Physical Review* 120(3): 830.
50. Marks, L. and D. Luke (2008). "Robust mixing for ab initio quantum mechanical calculations." *Physical Review B* 78(7): 075114.
51. Martin, R. M. (2004). *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge university press.
52. Murnaghan, F. D. (1967). "Finite deformation of an elastic solid."
53. Nasu, K. (1983). "Extended Peierls-Hubbard model for one-dimensional N-sites N-electrons system. I. Phase diagram by mean field theory." *Journal of the Physical Society of Japan* 52(11): 3865-3873.
54. Perdew, J. P., et al. (1996). "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations." *The Journal of chemical physics* 105(22): 9982-9985.
55. Perdew, J. P. and A. Zunger (1981). "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems." *Physical Review B* 23(10): 5048.
56. Pickett, W. E. (1989). "Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors." *Reviews of Modern Physics* 61(2): 433.
57. Pisani, C., et al. (1988). *Different Approaches to the Study of the Electronic Properties of Periodic Systems*, Springer.
58. Silva Jr, V. d. and A. M. Carvalho (2013). "An Introduction to Control of Chaos for Quasi-Integrable Hamiltonian Systems." *arXiv preprint arXiv:1312.1209*.
59. Singh, D., et al. (1991). "Gradient-corrected density functionals: Full-potential calculations for iron." *Physical Review B* 43(14): 11628.
60. Sosa Correa, W. O. *Cálculos termodinámicos, electrónicos y magnéticos para el compuesto Sr₂MnSbO₆ mediante DFT*, Universidad Nacional de Colombia.
61. Šponer, J. and P. Hobza (1996). "DNA base amino groups and their role in molecular interactions: Ab initio and preliminary density functional theory calculations." *International Journal of Quantum Chemistry* 57(5): 959-970.

62. Stoneham, A., et al. (1981). "Charge-transfer transitions of transition metal impurities in oxides." *Philosophical Magazine B* 44(5): 603-613.
63. Svane, A. and O. Gunnarsson (1990). "Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism." *Physical Review Letters* 65(9): 1148.
64. Terakura, K., et al. (1984). "Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations." *Physical Review B* 30(8): 4734.
65. Vosko, S. H., et al. (1980). "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis." *Canadian Journal of physics* 58(8): 1200-1211.
66. Wills, J. M., et al. (2010). *Full-potential electronic structure method: energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory*, Springer Science & Business Media.
67. Wills, J. M., et al. (2010). *The full-potential electronic structure problem and RSPt. Full-Potential Electronic Structure Method*, Springer: 47-73.
68. Wood, J. and G. Pratt Jr (1957). "Wave functions and energy levels for Fe as found by the unrestricted Hartree-Fock method." *Physical Review* 107(4): 995.
69. ANISIMOV, V.I.; et. al. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, 1993, 48(23): 16929.
70. BARTOLOTTI, L.J. Time-dependent extension of the Hohenberg-Kohn-Levy energy-density functional. *Physical Review A*, 1981, 24(4): 1661.
71. PAULING, L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*. Cornell university press, 1960.
72. PEDROZA, A.C. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica. *Physicae Organum: Revista dos Estudantes de Física da Universidade de Brasília*, 2016, 2(1).
73. WYCKOFF, R.W.G. y R.W. WYCKOFF. *Crystal structures*. Interscience New York, 1960.
74. BRILLOUIN, Leon. *Wave propagation in periodic structures: electric filters and crystal lattices*. Courier Corporation, 2003.