

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE CIENCIAS

CÁLCULO DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y
TOPOLÓGICAS DEL Al_2TiO_5 USANDO
DFT.

TESIS PRESENTADA POR DANIEL DUARTE RUIZ
PARA OBTENER EL GRADO DE MAGÍSTER EN FÍSICA APLICADA

DIRIGIDA POR DR. JORGE L. DAVID C. - MSc. MARIO E. VÉLEZ R.

2015

Departamento de Ciencias Físicas

Índice general

1. Introducción	7
2. Marco teórico	9
2.1. Estructura cristalina de la fase Cmc ₂ m	9
2.2. Teoría de los funcionales de densidad DFT	10
2.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.4. Ecuaciones de Kohn-Sham	14
2.5. Aproximación del Gradiente Generalizado GGA	18
2.6. Funcional de intercambio de Becke de 1998 (Becke88)	19
2.7. El funcional de correlación de Lee-Yang-Parr	20
2.8. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	20
2.8.1. Topología de la densidad electrónica	21
2.8.2. Propiedades de enlace	23
3. Detalles Computacionales	25

4. Estructura Cmc_m	27
4.1. Estructura Cristalina	27
4.2. Energía de Cohesión	29
4.3. Propiedades Topológicas	30
4.4. Propiedades Electrónicas	32
5. Estructura P222	34
5.1. Estructura Cristalina	34
5.2. Energía de Cohesión	36
5.3. Propiedades Topológicas	36
5.4. Propiedades Electrónicas	37
6. Estructuras Cmm₂, F222 y P1	40
6.1. Estructura Cristalina	40
6.2. Energía de Cohesión	42
6.3. Propiedades Topológicas	42
6.4. Propiedades Electrónicas	44
7. Conclusiones	52
Bibliografía	54

Índice de figuras

2.1. Celda unitaria de la fase ortorrómbica reportada por Morison y Lynch . . .	10
4.1. Celda unitaria de la estructura Cmc _m del Al_2TiO_5	28
4.2. Contornos de densidad electrónica de la estructura Cmc _m del Al_2TiO_5 . . .	30
4.3. Super celda de la estructura Cmc _m del Al_2TiO_5	31
4.4. Relación de dispersión calculada para la estructura ortorrómbica Cmc _m . .	32
4.5. Relación de dispersión y DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica Cmc _m	33
5.1. Celda unitaria de la estructura P222 del Al_2TiO_5	35
5.2. Contornos de densidad electrónica de la estructura P222 del Al_2TiO_5	36
5.3. Relación de dispersión calculada para la estructura ortorrómbica P222. . .	38
5.4. DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica P222. . .	39
6.1. Celdas unitarias de Cmm2, F222 y P1.	41
6.2. Contornos de densidad electrónica de la estructura Cmm2 del Al_2TiO_5 . . .	44

6.3. Contornos de densidad electrónica de la estructura F222 del Al_2TiO_5	45
6.4. Contornos de densidad electrónica de la estructura P1 del Al_2TiO_5	45
6.5. Relación de dispersión calculada para la estructura ortorrómbica F222. . .	47
6.6. DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica F222. . .	47
6.7. Relación de dispersión para la estructura triclinica P1.	48
6.8. DOS proyectados en sitio y total para la estructura triclinica P1.	49
6.9. Relación de dispersión para la estructura ortorrómbica Cmm2.	50
6.10. DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica Cmm2. .	51

Índice de tablas

4.1. Posiciones atómicas y propiedades de la estructura Cmc _m	28
4.2. Resultados de este trabajo versus resultados experimentales reportados. . .	29
4.3. Redes de Bravais y energías para los cristales de Al_2TiO_5	30
4.4. Propiedades topológicas de la estructura Cmc _m	31
5.1. Posiciones atómicas y propiedades de la estructura P222.	35
5.2. Propiedades topológicas de la estructura P222.	37
6.1. Redes de Bravais y parámetros de red para las fases Cmm2, F222 y P1 del Al_2TiO_5	42
6.2. Posiciones atómicas y propiedades de las estructuras Cmm2, F222 y P1. . .	43
6.3. Redes de Bravais y energías para las estructuras Cmm2, F222 y P1 del Al_2TiO_5	43
6.4. Propiedades topológicas de las estructuras Cmm2, F222 y P1.	46

Capítulo 1

Introducción

El titanato de aluminio Al_2TiO_5 es conocido como un excelente material resistente a choques térmicos, resultado de su combinación única de baja expansión térmica, baja conductividad térmica, y bajo módulo de Young, lo cual convierte a este material en uno adecuado para aplicaciones como material aislante en motores tales como alineadores de puerto, cabezas de pistones, y turbocargadores [1–5]. Es uno de los materiales que es isomorfo con el mineral pseudobrookita (Fe_2TiO_5) [6], presentando sólo pequeñas diferencias en posiciones atómicas [7, 8].

La combinación de alúmina Al_2O_3 y titania TiO_2 lleva a la formación del titanato de aluminio [9–11], incluso el Al_2TiO_5 puro tiende a descomponerse en Al_2O_3 y TiO_2 a temperaturas en el rango entre 800 °C y 1300 °C durante el enfriamiento como resultado de reacciones eutécticas [12]. Aunque las estructuras electrónicas de Al_2O_3 y TiO_2 han sido previamente estudiadas, las propiedades electrónicas del Al_2TiO_5 son aún desconocidas [13], y por esto es necesario estudios teóricos de fases cristalinas de esta estequiometría con sus respectivas estructuras electrónicas.

Este trabajo propone una búsqueda de posibles fases cristalinas de estequiometría Al_2TiO_5 mediante cálculos computacionales basados en la teoría de los funcionales de densidad DFT. Adicionalmente a este objetivo principal, el trabajo busca caracterizar estructuralmente estos nuevos materiales, determinar la estructura electrónica a partir del cálculo

de propiedades electrónicas tales como: estructura de bandas electrónicas, densidad de estados y mapas de densidad de carga e identificar los enlaces presentes en las estructuras a partir de un estudio topológico de la densidad electrónica para determinar la estabilidad del cristal.

Para cumplir los objetivos se diseñó un plan estratégico. Primero, un estado del arte descrito en el capítulo II acerca de la DFT y teoría cuántica de átomos en moléculas QTAIM para comprender las ventajas o desventajas del cálculo computacional usando estas teorías. Además es necesario diseñar una estrategia de cómputo basada en los programas computacionales disponibles, lo cual será descrito en el capítulo III. Los capítulos IV, V y VI describirán los resultados encontrados, su análisis y conclusiones parciales al respecto. Y finalmente, el capítulo VII hará una descripción general de las conclusiones.

Capítulo 2

Marco teórico

Estudios experimentales previos [8, 14] reportan en detalle una fase cristalina de estequiometría Al_2TiO_5 la cual es descrita a continuación. Posteriormente se hace un resumen del método planteado para hacer la exploración propuesta.

2.1. Estructura cristalina de la fase Cmc_m

La estructura cristalina del titanato de aluminio ha sido ampliamente estudiada experimentalmente, Austin y Schwartz en 1953 en sus estudios pioneros, encontraron su isomorfismo con la pseudobrookita (Fe_2TiO_5) [7, 8], con algunas diferencias en las posiciones atómicas. Debido a estas diferencias los átomos de aluminio tienden a formar coordinación tetraédrica más que los de hierro en la pseudobrookita [6]. En esta estructura, cada catión Al^{3+} o Ti^{4+} está rodeado por seis iones de oxígeno formando octaedros distorsionados con el oxígeno. Estos octaedros de AlO_6 o TiO_6 forman cadenas dobles con orientación (001) débilmente enlazadas por bordes compartidos [5, 14].

Al_2TiO_5 cristaliza como celda unitaria ortorrómbica del grupo espacial Cmc_m (No. 63) (usando una celda unitaria centrada en la base, ver Figura 2.1) con parámetros de red $a = 3.557 \text{ \AA}$, $b = 9.436 \text{ \AA}$, y $c = 9.648 \text{ \AA}$ [8, 14]. La estructura del Al_2TiO_5 consiste de

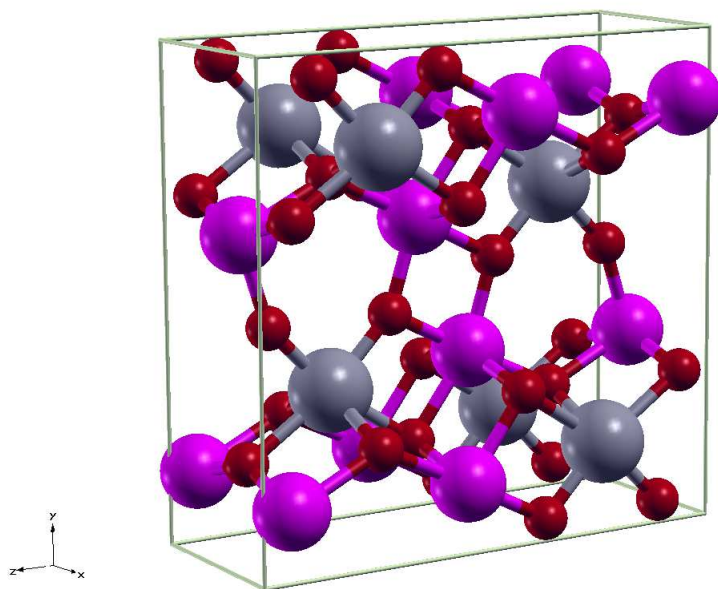


Figura 2.1: Celda unitaria de la fase ortorrómbica reportada por Morosin y Lynch [8]. Átomos morados: Al, átomos grises: Ti, átomos rojos: O. Eje $X = a$, eje $Y = b$, eje $Z = c$.

octaedros distorsionados con ejes compartidos de átomos de oxígeno rodeados por átomos de metales *Al* y *Ti*, los cuales tienen un número de coordinación de 6 [14]. Los átomos de metal existen en cuatro (4c) posiciones de simetría y los átomos de oxígeno en ocho (8f) posiciones de simetría. El octaedro distorsionado se ve claramente conectado a los ejes compartidos en las direcciones de la red b y c y compartiendo vértice en la dirección a [14].

2.2. Teoría de los funcionales de densidad DFT

La descripción teórica de los sistemas de muchos cuerpos tales como los sólidos ha sido un área de interés contemporáneo de la física. Es posible encontrar soluciones analíticas y/o exactas de la ecuación de Schrödinger para sistemas simples, generalmente en los cuales sólo hay un pequeño número de partículas interactuando.

El interés por describir la estructura electrónica de los sólidos, yace en la importancia de predecir propiedades físicas y químicas de éstos. La DFT utiliza la densidad electrónica como una cantidad física relevante para calcular y describir propiedades estructurales y electrónicas de una gran cantidad de sistemas, desde átomos hasta estructuras sólidas complejas. Es por esto que los cálculos DFT se han convertido en una herramienta muy usada en estudios computacionales [15, 16], para predecir propiedades en la física de la materia condensada, ya que han mostrado superioridad frente a otros métodos computacionales [17].

2.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría formal de la DFT nació en 1964 cuando aparecieron publicados los teoremas de Hohenberg-Kohn [18]. Estos teoremas representan el mayor pilar de la teoría moderna de las funcionales de densidad.

Teorema: *El potencial externo $V_{ext}(r)$ es una funcional única de la densidad electrónica $\rho(r)$ y a su vez $V_{ext}(r)$ fija el hamiltoniano \hat{H} , concluyéndose que el estado basal completo es una funcional única de $\rho(r)$.*

Es decir, dos hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' que sólo difieran en el potencial externo, obviamente que pertenecen a dos diferentes estados basales ψ y ψ' y sus correspondientes energías E_0 y E'_0 , donde $E_0 \neq E'_0$, no pueden generar la misma densidad electrónica $\rho_0(r) \neq \rho'_0(r)$. O en otras palabras, únicamente la densidad del estado basal especifica el potencial externo $V_{ext}(r)$. El potencial externo está completamente definido por la atracción debido al núcleo, entonces $V_{ext} = V_{Ne}$. De esta forma el potencial externo se convierte en una restricción para elegir las densidades.

El primer teorema convierte la densidad electrónica del estado basal $\rho_0(r)$ como la propiedad que contiene la información del sistema: N, Z_A, R_A y puede resumirse así:

$$\rho_0(r) \Rightarrow N, Z_A, R_A \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0. \quad (2.1)$$

Donde N es el número de electrones, Z_A es la carga nuclear y R_A son las coordenadas del núcleo. Por lo tanto, la energía del estado basal E_0 es una funcional de la densidad electrónica del estado basal $\rho_0(r)$, la cual en términos de sus componentes puede ser escrita como:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0], \quad (2.2)$$

en donde $E_{Ne}[\rho_0]$ es la energía debido al potencial externo V_{ext} . En la ecuación (2.2) se observa que la energía del potencial externo debido a la atracción nuclear $E_{Ne}[\rho_0]$ depende del sistema (tiene dependencia con N , Z_A y R_A), mientras que las funcionales de energía cinética $T[\rho_0]$ y de energía de interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho_0]$ no dependen del sistema y por lo tanto pueden ser consideradas como funcionales universales.

Definiendo una nueva funcional de densidad que dependa solamente de la parte universal, $F_{HK}[\rho_0]$, como:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0], \quad (2.3)$$

llamada funcional de Hohenberg-Kohn. Para una densidad electrónica arbitraria $\rho(r)$ la F_{HK} , puede ser escrita como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (2.4)$$

La forma explícita de estas funcionales de energía desafortunadamente no se conoce. Sin embargo, de la funcional de la densidad de energía $E_{ee}[\rho]$ se puede extraer el término clásico de interacción coulombica $J[\rho]$, el cual es conocido:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.5)$$

$$= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho], \quad (2.6)$$

donde $E_{ncI}[\rho]$ es la contribución no-clásica a la interacción electrón-electrón, que contiene todos los efectos de corrección de autointeracción, intercambio y de correlación coulombica. De esta forma las funcionales de densidad $T[\rho]$ y $E_{ncI}[\rho]$ representan la mayor investigación en la teoría de las funcionales de densidad.

Se tiene establecido que la densidad electrónica del estado basal es en principio, la variable suficiente para obtener todas las propiedades de interés. Pero, se debe tener la capacidad de establecer que cierta densidad sea realmente la verdadera densidad electrónica del estado basal. Una forma de resolver este asunto es el uso del segundo teorema de Hohenberg-Kohn, el cual establece que:

Teorema: Para una densidad cualquiera $\rho(r)$, que satisface las condiciones: $\rho'(r) \geq 0$ y $\int \rho'(r)dr = N$, se cumple la siguiente desigualdad:

$$E_0 \leq E_{\nu(r)}[\rho'], \quad (2.7)$$

donde $E_{\nu(r)}[\rho']$ es la funcional de energía calculada como:

$$E_{\nu(r)}[\rho'] = \int \rho'(r)\nu(r)dr + F_{HK}[\rho']. \quad (2.8)$$

Esta ecuación es un principio variacional aplicado a la funcional de energía $E_{\nu(r)}[\rho']$, que requiere que la densidad del estado basal satisfaga el principio estacionario:

$$\frac{\delta}{\delta\rho'} E_{\nu(r)}[\rho'] - \mu \left(\int \rho'(r)\nu(r)dr - N \right) = 0, \quad (2.9)$$

el cual genera la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta}{\delta\rho'} E_{\nu(r)}[\rho'] \quad (2.10)$$

$$= \nu(r) + \frac{\delta}{\delta\rho'} F_{HK}[\rho'], \quad (2.11)$$

y donde la cantidad μ es el multiplicador de Lagrange.

2.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

En el método de Hartree-Fock, el determinante de Slater Φ_{SD} es una función de onda de un sistema de N-electrones no interactuantes (Φ_{SD} presenta problemas de correlación entre espines antiparalelos), los cuales son fermiones no cargados (se eliminan efectos de carga) y además no interactúan unos con otros vía una repulsión coulombica, moviéndose en un potencial efectivo $v_{HF}(r)$. Por lo tanto, usando este tipo de determinante, la energía cinética puede ser expresada exactamente en unidades atómicas como:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle. \quad (2.12)$$

donde χ_i son los orbitales de espín (elementos del determinante de Slater), escogidos de tal forma que el valor esperado de la energía total del sistema de N-electrones E_{HF} sea mínima bajo la condición de ortonormalidad de los orbitales de espín, es decir,

$$E_{HF} = \min \langle \Phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{SD} \rangle, \quad (2.13)$$

$\Phi_{SD} \rightarrow N$ y con la condición de ortogonalidad:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.14)$$

Lo importante de este modelo de fermiones no interactuantes, es que se explora una expresión para la energía cinética, la cual es exacta para éstos y de esta forma se logra en

mayor parte la verdadera energía cinética de un sistema real o interactuante. El hamiltoniano para un sistema de N -electrones no interactuantes, sometidos a un potencial externo efectivo $v_s(r)$ es:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right). \quad (2.15)$$

La buena modelación que hace el sistema artificial (sistema de N -electrones no interactuantes) del sistema real se debe a la buena elección del potencial efectivo $v_s(r)$, tal que éste genere una densidad electrónica $\rho_s(r)$ que sea igual a la densidad electrónica del estado basal $\rho_0(r)$, entonces:

$$\begin{aligned} \rho_s(r) &= \sum_{i=1}^N \sum_s |\chi_i(r, s)|^2 \\ &= \rho_0(r). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Según la sección (2.3), el problema que se debe resolver es encontrar la mejor forma para determinar la energía cinética. Según las ideas de Kohn-Sham, se sugiere obtener una energía cinética exacta de un sistema de referencia de electrones no interactuante usando la ecuación (2.12), dando como resultado una densidad exactamente igual a la del sistema real:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle. \quad (2.17)$$

Pero, la energía cinética del sistema de referencia no interactuante T_s no es igual a la energía verdadera del sistema interactuante (sistema real) T , es decir, $T_s = T$. Kohn y Sham definen la funcional universal como:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)], \quad (2.18)$$

donde $E_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de correlación e intercambio definida como:

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(r)] &= T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)] \\ &= T_c[\rho(r)] + E_{ncl}[\rho(r)], \end{aligned} \quad (2.19)$$

en donde $T_c[\rho(r)]$ es la energía cinética que no cubre la energía del sistema no interactuante T_s y es simplemente añadida al término no clásico $E_{ncl}[\rho(r)]$. En otras palabras la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho(r)]$ contiene todo lo desconocido. Ahora, para encontrar un potencial efectivo externo $v_s(r)$ tal que con el determinante de Slater de una densidad real del sistema interactuante se procede de la siguiente manera. Escribamos la expresión de la energía total del sistema interactuante (sistema real) en términos de las componentes de la funcional universal de Kohn-Sham, ecuación (2.18):

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + E_{Ne}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} &= T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \\ &\quad + \int v(r)\rho(r)dr \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int |\chi_i(r_i)|^2 \frac{1}{r_{12}} | \\ &\quad \times \chi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{r_{1A}} |\chi_i(r_1)|^2 dr_1. \end{aligned} \quad (2.22)$$

La última ecuación no tiene la forma explícita de la energía de intercambio y correlación, es desconocida. Aplicando el principio variacional con respecto a los orbitales de espín, bajo la condición de ortonormalización, ecuación (2.14), se obtiene:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad (2.23)$$

definiendo un potencial efectivo como:

$$v_{eff}(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.24)$$

la ecuación (2.23) puede ser escrita como:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r_1) \right) \chi_i = \varepsilon_i \chi_i. \quad (2.25)$$

La anterior ecuación indica que se genera un conjunto de ecuaciones, conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham. Si se compara la ecuación (2.25) con la ecuación del electrón del sistema de referencia no interactuante, ecuación (2.15), se obtiene la equivalencia:

$$v_s(r) = v_{eff}(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.26)$$

y de esta forma se obtiene un conjunto de valores para $v_s(r)$, los cuales serán insertados en las ecuaciones de una partícula, la cual determinará los orbitales χ_i , la densidad del estado basal usando la ecuación (2.16) y la energía del estado basal empleando la ecuación (2.21). Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven iterativamente.

Aunque no se conoce la forma explícita del potencial de intercambio y de correlación $v_{xc}(r)$ ni la forma explícita de su correspondiente energía E_{xc} , es posible expresar v_{xc} como la derivada funcional de E_{xc} con respecto a $\rho(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta \rho(r)}. \quad (2.27)$$

En principio, las ecuaciones de Kohn-Sham son exactas, la aproximación sólo comienza cuando se tiene que decidir por una forma explícita de la funcional desconocida E_{xc} y su correspondiente potencial v_{xc} . El objetivo central de la teoría moderna de las funcionales de densidad, es encontrar la mejor aproximación de estas dos cantidades.

2.5. Aproximación del Gradiente Generalizado GGA

Un camino que ha mostrado resultados satisfactorios es extender el funcional de intercambio y de correlación con términos que contengan información sobre los cambios en la densidad electrónica. Tales métodos son conocidos como métodos de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [19]. Estos métodos algunas veces son referidos como métodos no locales, en donde en un punto dado los funcionales dependen de la densidad y sus derivadas.

La aproximación del gradiente generalizado da una descripción semilocal de la correlación e intercambio mediante la inclusión del gradiente de la densidad. La GGA puede escribirse como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.28)$$

A pesar de la sofisticación añadida, la GGA no logra la exactitud química. En años recientes, los funcionales de intercambio han sido mezcladas con las de intercambio de Fock generando métodos híbridos. Las parametrizaciones de dichos funcionales han sido usadas para especificar rangos intermedios y mediante la liberación de condiciones que deben cumplir los funcionales de densidad y el incremento de parametrizaciones, puede ser posible la obtención de funcionales de alto valor práctico. Los funcionales de intercambio más usados son los de Becke y Lee-Yang-Parr.

En la teoría de las funcionales de densidad, es común separar la funcional de energía de intercambio y correlación en las contribuciones de correlación e intercambio:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)]. \quad (2.29)$$

Una de las funcionales más exacta de correlación es la LYP, debido a Lee, Yang y Parr [20], denotada como E_c y una de las funcionales de intercambio es la de Becke (B88) [21], E_x^B y sus combinaciones son comúnmente denotadas como B-LYP, la cual fue introducida en 1992:

$$E_{xc}^{B-LYP}[\rho] = E_x^{B88}[\rho] + E_c^{LYP}[\rho]. \quad (2.30)$$

2.6. Funcional de intercambio de Becke de 1998 (Becke88)

Basado en el comportamiento asintótico de la densidad, Becke [21] propuso una funcional del gradiente corregida para la energía de intercambio E_x^{B88} :

$$E_x^{B88}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] - \beta \int \frac{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(r) \chi_\sigma^2}{1 + 6\beta \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr, \quad (2.31)$$

donde $E_x[\rho(r)]$ está dada por:

$$E_x[\rho(r)] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3}(r) dr. \quad (2.32)$$

En la ecuación (2.31) se observa que para bajos gradientes ($\chi_\sigma \ll 1$) $\sinh^{-1} \chi_\sigma \sim \chi_\sigma$, y por tanto E_x^{B88} en la ecuación (2.31) se transforma en la llamada funcional semiempírica SE E_x^{SE} :

$$E_x^{SE}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] - \beta \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) \frac{\chi^2}{1 + \gamma\chi^2} dr. \quad (2.33)$$

Además, es de observar que esta nueva funcional solamente depende de un parámetro, β . Becke encuentra que con $\beta = 0.0042$ a.u. se generan desviaciones de la energía de intercambio solamente del 0.11 %.

2.7. El funcional de correlación de Lee-Yang-Parr

En 1988 Lee, Yang y Parr [20] abandonaron el modelo generalizado del gas uniforme de electrones, para usar un funcional de la densidad electrónica en términos de ρ y $\nabla\rho$, $E_c^{LYP}[\rho]$:

$$E_c^{LYP}[\rho] = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/a}} - \frac{11b}{24}\rho^2 |\nabla\rho|^2 + b \left[\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/a} \times \rho^{8/a} + |\nabla\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \frac{7\delta}{72} \right) \right] a\rho^2 dr. \quad (2.34)$$

$E_c^{LYP}[\rho]$ es uno de los funcionales más exactos en la actualidad, usado en conjunto con $E_x^B[\rho]$. Sin embargo B-LYP tiende a sobreestimar longitudes de enlace, aún así el cálculo de energías de atomización, de ionización, afinidades electrónicas y protónicas están en un alto grado de concordancia con resultados experimentales.

2.8. Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

La teoría cuántica de átomos en moléculas (quantum theory of atoms in molecules QTAIM [22]) es usada para analizar los tipos de enlace presentes entre los átomos en cada uno de los cristales. A pesar de que su nombre involucra la palabra “Molécula”, la QTAIM incluye sistemas extendidos tales como polímeros, complejos moleculares débilmente enlazados y

crisales. Una breve descripción de los tópicos más relevantes de la QTAIM es descrita a continuación.

2.8.1. Topología de la densidad electrónica

La topología de la densidad electrónica (ρ) es gobernada por las fuerzas atractivas del núcleo con un máximo local apreciable al centro de cada uno. Una consecuencia del dominio nuclear es la asociación de un átomo con una región del espacio delimitada por la suma de las fuerzas que los núcleos cercanos ejercen sobre los electrones.

Un punto crítico de densidad electrónica CP es un punto del espacio en el cual el gradiente de la densidad se anula, esto es:

$$\nabla\rho = \hat{i}\frac{d\rho}{dx} + \hat{j}\frac{d\rho}{dy} + \hat{k}\frac{d\rho}{dz} = 0 \quad (2.35)$$

A pesar de que el máximo en una posición nuclear es un tipo de CP (Punto crítico nuclear NCP), este no es relevante en la mayoría de cálculos y por ende es frecuentemente depreciado en cálculos de mecánica cuántica computacional [22].

Es posible diferenciar un mínimo local, un máximo local o un punto de silla a partir de la segunda derivada de $\rho(r)$, los elementos de la llamada “Matriz Hessiana”, la cual evaluada en un CP localizado en r_c se escribe como:

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{d^2\rho}{dx^2} & \frac{d^2\rho}{dxdy} & \frac{d^2\rho}{dxdz} \\ \frac{d^2\rho}{dydx} & \frac{d^2\rho}{dy^2} & \frac{d^2\rho}{dydz} \\ \frac{d^2\rho}{dzdx} & \frac{d^2\rho}{dzdy} & \frac{d^2\rho}{dz^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} \quad (2.36)$$

La transformación unitaria $U^{-1}AU = \Lambda$ transforma la matriz Hessiana en su forma diagonal:

$$\Lambda = \left(\begin{array}{ccc} \frac{d^2\rho}{dx'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d^2\rho}{dy'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d^2\rho}{dz'^2} \end{array} \right)_{r'=r_c} = \left(\begin{array}{ccc} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{array} \right), \quad (2.37)$$

Esta diagonalización de $A(r_c)$ es equivalente a una rotación del sistema coordenado, con x' , y' , z' como los nuevos ejes. λ_1 , λ_2 y λ_3 son las curvaturas de la densidad respecto a estos nuevos ejes principales x' , y' , z' .

La traza de Λ se conoce como el Laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho(r)$), y está dada por la expresión:

$$\nabla^2\rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = \frac{d^2\rho}{dx^2} + \frac{d^2\rho}{dy^2} + \frac{d^2\rho}{dz^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.38)$$

Los CPs se clasifican acorde al número de curvaturas diferentes de cero (orden ω) y a la suma algebraica de los signos de las curvaturas (clase σ), éstas se simbolizan por ω, σ . Existen cuatro tipos de CPs con tres autovalores diferentes de cero:

1. Punto crítico de caja (Cage Critical Point CCP) (3,+3) Tres curvaturas positivas: ρ es un mínimo local.
2. Punto crítico de anillo (Ring Critical Point RCP) (3,+1) Dos curvaturas positivas: ρ es un máximo a lo largo del eje perpendicular al plano definido por los correspondientes autovectores y es un mínimo en ese plano.
3. Punto crítico nuclear (Nuclear Critical Point NCP) (3,-3) Tres curvaturas negativas: ρ es un máximo local.
4. Punto crítico de enlace (Bond Critical Point BCP) (3,-1) Dos curvaturas negativas: ρ es un mínimo a lo largo del eje perpendicular al plano definido por los correspondientes autovectores y es un máximo en ese plano.

El número de CPs que pueden coexistir en un cristal infinito se dá por la relación:

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 0, \quad (2.39)$$

donde n es el número de tipos de CP indicados por el subíndice.

El conjunto $(n_{NCP}, n_{BCP}, n_{RCP}, n_{CCP})$ es conocido como el conjunto característico de un sistema dado [22].

2.8.2. Propiedades de enlace

Las interacciones químicas de enlace se clasifican a partir de las densidades electrónicas y de energía en el BCP, debido a que hay un BCP entre cada par de átomos que están enlazados. Comúnmente las propiedades de las densidades electrónicas y de energía se conocen como propiedades de enlace.

Densidad electrónica en el BCP: El orden de enlace (bond order BO) es la intensidad de un enlace químico y se calcula con la densidad electrónica en el BCP ρ_B como:

$$BO = \exp[A(\rho_B - B)], \quad (2.40)$$

donde A y B son constantes que dependen de los átomos involucrados en el enlace. Normalmente, un valor de $\rho_B < 0,10$ indica una interacción de capa-cerrada, esto es un enlace iónico o de van der Waals; y un valor de $\rho_B > 0,20$ indica un enlace covalente [22].

Radio de enlace (r_B) y Longitud del camino de enlace (Bond Path Length BPL): El r_B se determina por la distancia entre un BCP y un núcleo A y se denota como $r_B(A)$. El r_B es siempre igual o menor que la BPL debido a que BPL puede ser curvo, es decir químicamente deformado [22].

Laplaciano de la Densidad Electrónica en el BCP ($\nabla\rho_B$): Como fue mencionado previamente, $\nabla\rho_B$ es la suma de las curvaturas de la densidad en el CP (Equación 2.38). Las curvaturas negativas (λ_1 y λ_2) miden la región donde la densidad se concentra, mientras

que la curvatura positiva (λ_3) se concentra en átomos individuales y ésta mide la extensión en la cual la densidad disminuye en la superficie interatómica [22].

Las curvaturas negativas son dominadas por enlaces covalentes, lo cual implica que $\nabla^2 \rho_B < 0$, mientras que en interacciones de capa-cerrada como las interacciones iónicas $\nabla^2 \rho_B > 0$, caracterizado por una reducción de la densidad en la región de contacto de los átomos enlazados.

Elipticidad del enlace (ε): Mide la región donde la densidad se acumula en un plano dado que contenga un BCP. La elipticidad es también una medida del carácter- π del enlace [22]. ε se define como:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.41)$$

Capítulo 3

Detalles Computacionales

El software CRYSTAL09 [23, 24] se utilizó para optimizar y caracterizar las estructuras cristalinas, encontradas en primer lugar por medio de algoritmos evolutivos del programa USPEX [25]. Se realizó una optimización de la geometría usando gradientes analíticos de la energía con respecto a las coordenadas atómicas y los parámetros de celda para todas las estructuras cristalinas resultantes. Los cálculos DFT se realizaron usando conjuntos base de combinaciones lineales de orbitales atómicos (Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO) combinado con funcionales híbridos DFT-HF de intercambio y correlación de Becke Lee-Yang-Parr de tres parámetros (B3LYP) [20, 21, 26] como está implementado dentro del código CRYSTAL09 [23, 24].

Todos los cálculos *ab-initio* se realizaron usando conjuntos base de funciones Gaussianas de Miker Towler [27]. Se emplearon los conjuntos de funciones base 86-11G, 86-411D3 y 8-51G [28] para el aluminio, titanio y oxígeno respectivamente. Además se añadió un exponencial difuso s para el aluminio ($\alpha = 2,034$) para así garantizar una buena correlación con los resultados experimentales reportados por Skala et al [14]. La integración de la zona de Brillouin fue realizada empleando el método de muestreo de k-points para las mallas de Monkhorst-Pack 12x12x12- k -mesh, este número se escogió debido al gran acuerdo entre los resultados calculados y experimentales para la estructura ortorrómbica Cmc21 del Al_2TiO_5 : El error calculado es de $\sim 1.8\%$ (para unos parámetros de red $a = 3,557 \text{ \AA}$, $b = 9,436 \text{ \AA}$, y $c = 9,648$)[14].

El cálculo de la estructura de bandas (en la proximidad del nivel de Fermi) de las cinco estructuras consideradas fue realizado, escogiendo un camino de los k -vectores de acuerdo a los estudios de Setyawan [29]. Además fue usada la base de datos Bilbao Crystallographic Database [30] para obtener las representaciones irreducibles para cada k -vector y sus respectivas relaciones de compatibilidad.

Para el cálculo de las propiedades topológicas se utilizó el paquete TOPOND [31] que hace parte del software CRYSTAL09, con las rutinas de este código se encontraron puntos críticos de enlace para cada estructura analizada, además el gradiente y Laplaciano de la densidad electrónica en planos específicos de la celda unitaria de los cristales.

Capítulo 4

Estructura Cmc_m

En la sección previa fue descrito el procedimiento de cálculo para encontrar las nuevas estructuras cristalinas, entre ellas la estructura Cmc_m es la de menor energía de cohesión. En este trabajo se encontró que las propiedades de esta estructura están en gran acuerdo con las reportadas por Morosin y Lynch [8].

4.1. Estructura Cristalina

Esta fase tiene una estructura cristalina ortorrómbica que pertenece al grupo espacial no simórfico Cmc_m, con parámetros de red $a = 3,6041 \text{ \AA}$, $b = 9,3879 \text{ \AA}$ y $c = 9,6409 \text{ \AA}$. En esta estructura los iones de aluminio están localizados en la posición de Wyckoff 4c con un grupo puntual de simetría SSG (site symmetry group) $C_{2v}(y)$, los iones de titanio están localizados en la posición de Wyckoff 8f con SSG $C_s(x)$ y hay tres iones irreducibles de oxígeno localizados en las posiciones de Wyckoff 4c, 8f y 8f, y SSG $C_{2v}(y)$, $C_s(x)$ y $C_s(x)$ respectivamente. Cada anión de aluminio y titanio está coordinado por seis iones de oxígeno con distancias interatómicas $Al-O$ (DI_{Al-O}) de 1.9632 \AA , y distancia interatómica $Ti-O$ (DI_{Ti-O}) de 1.9208 \AA . La tabla 4.1 muestra las posiciones de Wyckoff, las distancias interatómicas de los iones de oxígeno y titanio al ion de oxígeno más cercano. La celda unitaria de la estructura Cmc_m puede ser observada en la Figura 4.1.

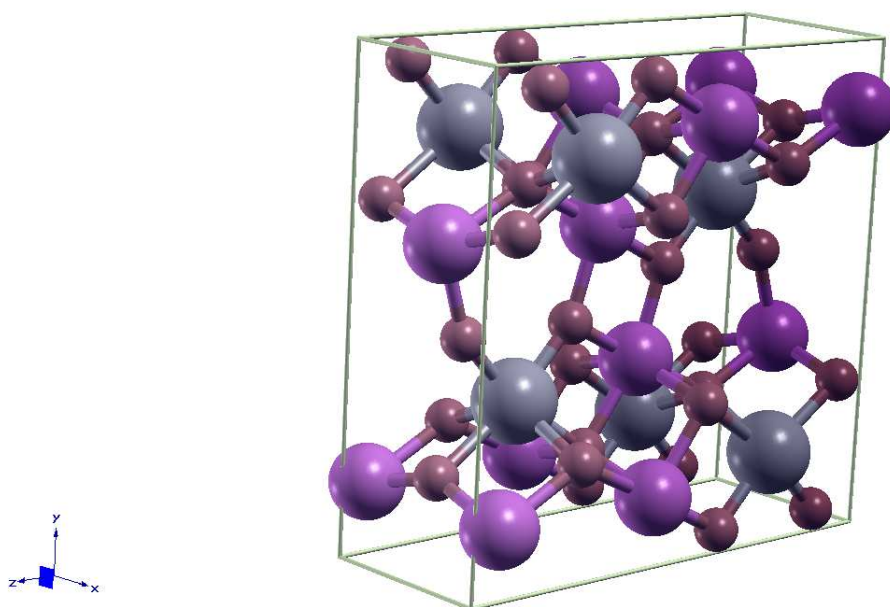


Figura 4.1: Celda unitaria de la estructura Cmc_m del Al_2TiO_5 . Esferas moradas: átomos de Al, Gris: átomos de Ti, Rojas: átomos de O.

Tabla 4.1: Valores reportados. SG: Space Group, AC: Átomos por celda unitaria, CO: Coordinación, WP: Wyckoff Position, AP: Atomic Position, AD_{Al-O} : Distancia interatómica $Al - O$, SSG: Site symmetry group, SN: Schoenflies notation

SG	AC	CO	WP	AP	AD_{Al-O}	AD_{Ti-O}	SSG	SN
Cmc _m	5	6	4c	Al(0,0.185,0.250)	1.963		m2m	$C_{2v}(y)$
		6	8f	Ti(0,0.140,-0.441)		1.921	m..	$C_s(x)$
		3	4c	O(0,-0.234,0.250)		m2m	$C_{2v}(y)$	
		3	8f	O(0,0.046,0.117)		m..	$C_s(x)$	
		3	8f	O(0.5,-0.191,0.067)		m..	$C_s(x)$	

Tabla 4.2: Posiciones atómicas para la estructura Cmc a partir de cálculos ab initio reportados en este trabajo y, experimentales de Morosin y Lynch [8] y Skala et al [14].

Átomo	Este estudio			Morosin y Lynch			Skala et al		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Al	0	0.1848	0.25	0	0.1854	0.25	0	0.1883	0.25
Ti	0	0.1404	0.5592	0	0.1348	0.5615	0	0.1373	0.5645
O1	0	0.0465	0.1173	0	0.0485	0.1167	0	0.0359	0.1063
O2	0	0.3085	0.0670	0	0.3125	0.0721	0	0.3142	0.0681
O3	0	0.7655	0.25	0	0.7577	0.25	0	0.7618	0.25

De acuerdo con la estructura Cmc reportada en la literatura [8, 14] los resultados de parámetros de red y posiciones de Wyckoff concuerdan, con una pequeña diferencia de $\sim 1.8\%$. En la tabla 4.2 se observa la gran correlación entre los resultados experimentales previos y los resultados reportados en este trabajo, por ejemplo para las posiciones atómicas del ion de Al se obtuvo una coordenada $y = 0,1848$ mientras la reportada por Morosin y Lynch fue de $y = 0,1854$ y la reportada por Skala et al fue de $y = 0,1883$; esto es una diferencia de 0.32% y 1.86% respectivamente.

4.2. Energía de Cohesión

Para cada una de las estructuras encontradas se calculó la energía de cohesión E_{coh} , ésta es la energía necesaria para romper los enlaces dentro de un sólido y separarlo en átomos o iones individuales. Se encontró que el cristal con menor E_{coh} es la estructura Cmc, lo cual era previsible debido a su existencia experimental, ya que la E_{coh} es un indicio en la estabilidad de un enlace. La E_{coh} calculada para la estructura Cmc es de $-5815,85eV/cell$ y la diferencia entre este valor y los calculados para las demás estructuras se pueden observar en la tabla 4.3. Estas pequeñas diferencias en el valor de la E_{coh} es el primer indicio de la similitud de los enlaces químicos presentes en las estructuras encontradas.

Tabla 4.3: Redes de Bravais y energías para los cristales de Al_2TiO_5 . ΔE : energía relativa con respecto a la estructura con más baja E_{coh} . Todas las energías están corregidas con el punto de energía cero en DFT (DFT Zero Point Energy ZPE).

Cristal	Grupo espacial	ΔE (eV/cell)
1	Cmc	0.00
2	P1	1.09
3	Cmm2	1.20
4	P222	1.40
5	F222	1.50

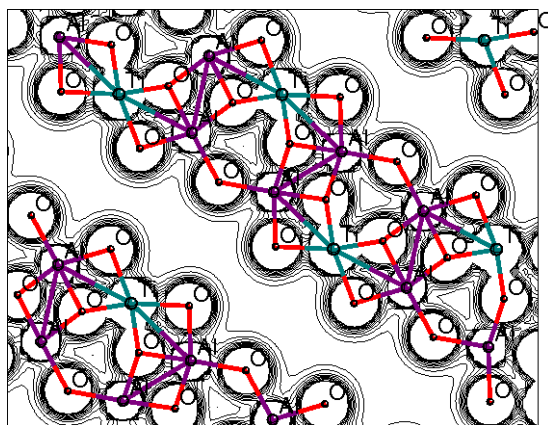


Figura 4.2: Contornos de densidad electrónica de la estructura Cmc del Al_2TiO_5 . Mapas de trayectorias del Laplaciano.

4.3. Propiedades Topológicas

Para la estructura Cmc, los mapas de densidad electrónica y los puntos críticos de enlace BCP se muestran en la Figura 4.2 y la tabla 4.4 resume las propiedades topológicas de esta estructura. Se puede observar el carácter iónico de los enlaces presentes en esta estructura a partir de los datos presentados en la tabla 4.4 donde para todos los BCP $\rho_b < 0,10$ y también $\nabla^2 \rho_b > 0$ ya que la curvatura positiva λ_3 es dominante como se observa en los resultados. La Figura 4.2 muestra las corazas esféricas en los átomos, confirmando la ionicidad de los enlaces del cristal, la concentración de densidad electrónica entre dos átomos representa un BCP, el cual se observa en la Figura 4.3 como un punto verde.

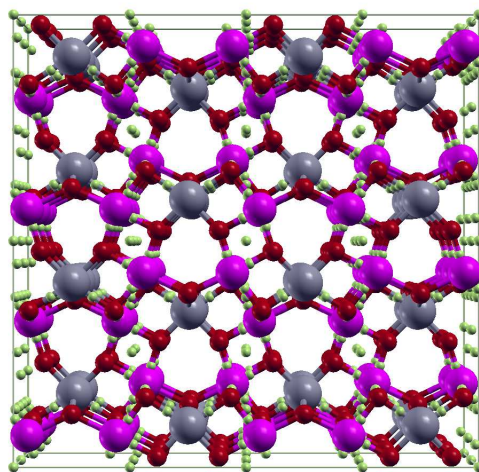


Figura 4.3: Super celda de la estructura Cmc m del Al_2TiO_5 mostrando los punto críticos de enlace BCP: Esferas púrpura Ti, grises Al, rojas O y verdes BCP.

Además, se encontró que para cada enlace en este cristal la distancia interatómica R_{AB} es aproximadamente igual a la longitud del camino de enlace BPL , lo cual muestra la inexistencia de algún esfuerzo químico.

Tabla 4.4: Propiedades topológicas de la estructura Cmc m .

Cristal	AB	R_{AB}	BPL	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
Cmc m	O-O	2.4246	2.4247	0.0381	0.1411	-0.0308	-0.0131	0.1850	1.3499
	O-O ²	2.4749	2.4750	0.0383	0.1264	-0.0315	-0.0141	0.1720	1.2272
	Al-O	1.9169	1.9169	0.0544	0.3886	-0.0764	-0.0756	0.5406	0.0108
	Al-O ²	1.8420	1.8421	0.0630	0.4893	-0.0987	-0.0986	0.6865	0.0008
	Al-O ³	1.8662	1.8662	0.0614	0.4615	-0.0936	-0.0928	0.6479	0.0091
	Al-O ⁴	1.9930	1.9931	0.0472	0.3119	-0.0589	-0.0563	0.4272	0.04563
	Ti-O	2.1122	2.1127	0.0698	0.3066	-0.1004	-0.0991	0.5062	0.0127

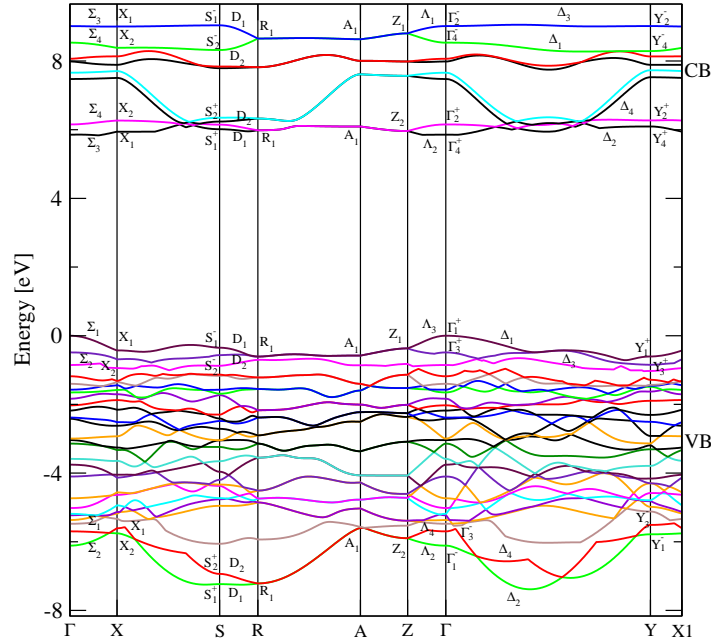


Figura 4.4: Relación de dispersión calculada para la estructura ortorrómbica Cmcm.

4.4. Propiedades Electrónicas

Para el cálculo de la relación de dispersión y de densidad de estados, en todas las estructuras a excepción de la estructura P222 se seleccionó el punto de referencia de la energía (0 eV) como el punto más alto de la banda de valencia. Además del estudio de estas dos propiedades, se calculó la hibridización de los *estados* d de los átomos de titanio para observar los efectos de la densidad de espín.

En la Figura 4.4 se puede observar la naturaleza semiconductor de la estructura Cmcm, debido a su ancho de banda directo ($E_{\gamma_1^+} - E_{\gamma_4^+}$) de ~ 5 eV, ambos puntos (mínimo y máximo del ancho de banda) con puntos de simetría D_{2h} . El espesor de la banda de valencia VB ($E_{\gamma_1^+} - E_{S_1^+}$) es $\sim 4,5$ eV, S_1^+ tiene un punto de simetría C_{2h} y la banda de conducción CB tiene un ancho ($E_{\gamma_2^-} - E_{\gamma_4^+}$) de ~ 4 eV.

En esta estructura los átomos de *Ti* tienen una simetría angular con dos BCP localizados en posiciones de Wyckoff C_S . A partir de un análisis de la población de Mulliken se

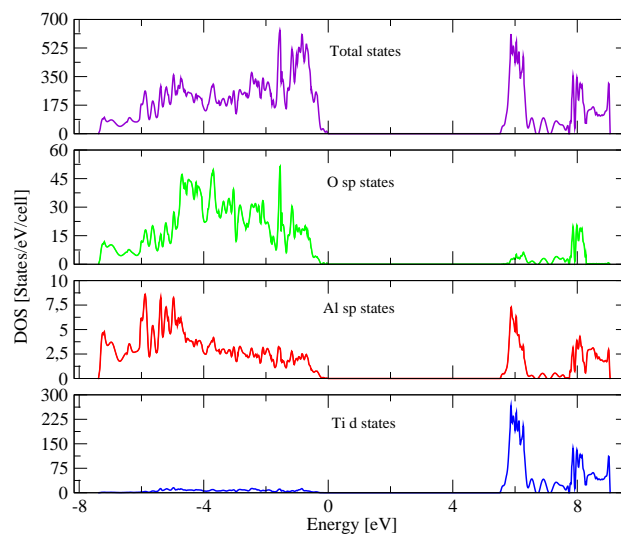


Figura 4.5: Relación de dispersión y DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica $Cmcm$. DOS proyectados para el O, Ti y Al respectivamente.

encontró una configuración electrónica $A'^{1,5}A''^0$ y una hibridización de los *estados* $-d$ del *Ti* en *estados* $-sd$, mostrando que esta estructura es un sistema de capa cerrada. Sin embargo, puede ser observado en la Figura 4.5 que los estados más energéticos y por lo tanto los que más contribuyen al enlace son los *estados* $-sp$ del átomo de oxígeno

Capítulo 5

Estructura P222

Como fue descrito en el capítulo anterior (Capítulo IV), la estructura Cmc_m muestra un comportamiento semiconductor debido a su ancho de banda indirecto de ~ 5 eV, similar ocurre con los anchos de banda encontrados para las estructuras F222, Cmm2 y P1, las cuales serán descritas en el Capítulo VI. Pero, contrario a estas estructuras se encontró un comportamiento diferente para la estructura P222, la cual será descrita a continuación.

5.1. Estructura Cristalina

Este cristal tiene una estructura ortorrómbica, la cual pertenece al grupo espacial simórfico P222, con cuatro átomos por celda unitaria y parámetros de red $a = 2,9320\text{Å}$, $b = 4,7348\text{Å}$ y $c = 9,4691\text{Å}$. En este cristal los iones de *Al* están localizados en la posición de Wyckoff 2r con grupo puntual $C_2(z)$, los iones de *Ti* están localizados en la posición de Wyckoff 1g, grupo puntual $C_2(x, y, z)$ y hay dos iones irreducibles de *O* localizados en las posiciones de Wyckoff 4u y 1f con grupo puntual C_1 y $C_2(x, y, z)$ respectivamente. Cada anión de *Al* está coordinado por cinco iones de *O* con una distancia inter-atómica entre los iones de *Al* y *O* (AD_{Al-O}) de 1.9052Å , mientras cada anión de *Ti* está coordinado por cuatro iones de *O* con una distancia interatómica entre los iones de *Ti* y *O* (AD_{Ti-O}) de 1.9568Å . La celda unitaria de la estructura P222 se puede observar en la Figura 5.1 y la

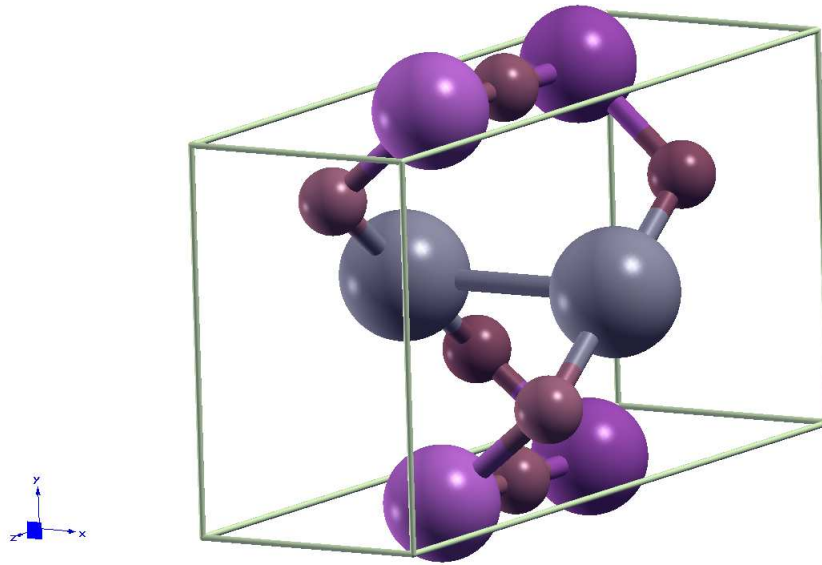


Figura 5.1: Celda unitaria de la estructura P222 del Al_2TiO_5 . Púrpuras: Átomos de Al, Grises: Átomos de TI, Rojas: Átomos de O.

tabla 5.1 muestra las posiciones de Wyckoff y las distancias interatómicas desde los iones de Al y Ti al ion de O más cercano.

Tabla 5.1: Valores reportados. SG: Space Group, AC: Átomos por celda unitaria, CO: Coordinación, WP: Wyckoff Position, AP: Atomic Position, AD_{Al-O} : Distancia interatómica Al-O, SSG: Site symmetry group, SN: Schoenflies notation

SG	AC	CO	WP	AP	AD_{Al-O}	AD_{Ti-O}	SSG	SN
P222	4	5	2r	Al(-0.5,0,0.322)	1.905	1.957	..2	$C_2(z)$
		4	1g	Ti(0,0.5,0.5)			222	$C_2(x, y, z)$
		3	4u	O(0,0.256,0.333)	1	C_1		
		2	1f	O(-0.5,0,0.5)	222	$C_2(x, y, z)$		

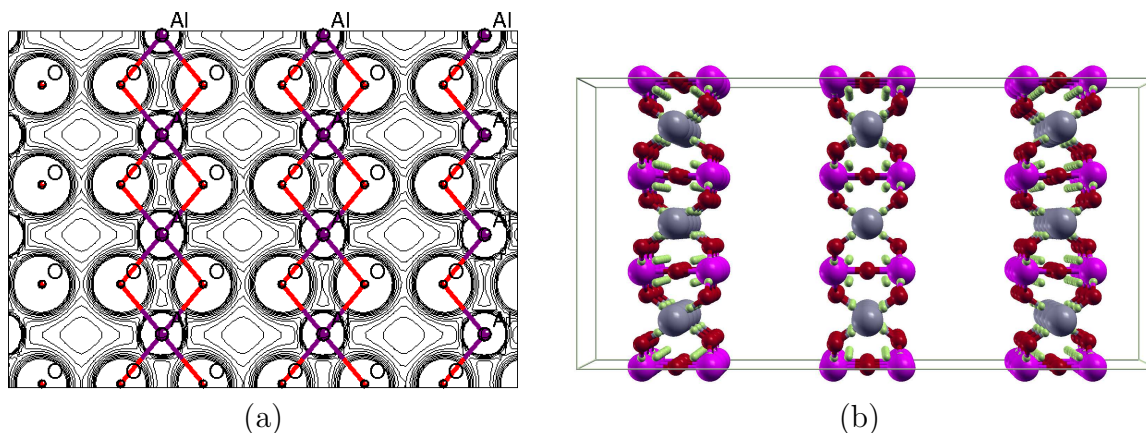


Figura 5.2: Contornos de densidad electrónica de la estructura P222 del Al_2TiO_5 . (a) Mapa de trayectorias del Laplaciano. (b) Supercelda mostrando los puntos críticos de enlace: Esferas púrpuras: Al, Grises: Ti, Rojas: O y Verdes: BCP.

5.2. Energía de Cohesión

La energía de cohesión E_{coh} para esta estructura es $-5814,45 \text{ eV/cell}$ que comparada con la de la estructura Cmcn ($E_{coh} = -5815,85 \text{ eV/cell}$) presenta una pequeña diferencia de $1,4 \text{ eV/cell}$. Sin embargo, esta pequeña diferencia en energía cohesiva es una clave interesante para un futuro desarrollo de una muestra experimental de esta estructura.

5.3. Propiedades Topológicas

Para la estructura P222, los mapas de densidad electrónica y la gráfica de los BCP se muestran en la Figura 5.2 y la tabla 5.2 resume las propiedades topológicas de esta estructura. Así como en la estructura Cmcn, se puede observar de la tabla 5.2 el carácter iónico del enlace entre los átomos de Al y O , y entre Ti y O debido a que en la mayoría de estos enlaces $\rho_b < 0,10$ y además porque en cada enlace $\nabla^2\rho_b > 0$. La Figura 5.2(a) muestra cascarones esféricos encerrando los átomos, confirmando la ionicidad del cristal y la inexistencia de algún esfuerzo químico entre los átomos. La Figura 5.2(b) muestra los BCP entre los enlaces $O - O$, $Al - O$, $Ti - O$ y $Ti - Ti$.

Tabla 5.2: Propiedades topológicas de la estructura P222.

Cristal	AB	R_{AB}	BPL	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
P222	O-O	2.4733	2.5044	0.0378	0.1169	-0.0301	-0.0127	0.1598	1.3611
	O-O ²	2.4725	2.5036	0.0378	0.1171	-0.0302	-0.0128	0.1600	1.3622
	Al-O	1.9047	1.9053	0.0570	0.3967	-0.0782	-0.0770	0.5519	0.0153
	Ti-O	1.9568	1.9575	0.1034	0.4530	-0.1698	-0.1617	0.7845	0.0495
	Ti-Ti	2.9320	2.9320	0.0055	0.0297	-0.0074	-0.0046	0.0418	0.5911

5.4. Propiedades Electrónicas

A excepción de las demás estructuras, para la estructura P222 no fue tomado un punto de referencia para la energía. De la Figura 5.3 puede observarse que la estructura P222 tiene una banda principal que cruza la Energía de Fermi localizada en el punto cero, solapándose las bandas de valencia y conducción VCB, mostrando claramente un comportamiento metálico. La banda tiene un mínimo en el punto U_1 que tiene un grupo puntual D_2 , el punto máximo de la banda está localizado en T_4 con el mismo grupo puntual D_2 . La banda tiene un ancho ($E_{T_4} - E_{U_1}$) de aproximadamente 16 eV. Este resultado computacional muestra la posibilidad de obtener un material conductor a partir de la estequiometría analizada.

En esta estructura el átomo de titanio está localizado en la posición de Wyckoff C_2 con una simetría tetrahédrica irregular debido a cuatro BCP existentes entre los iones de Ti y O como puede ser observado en la Figura 5.2(b), por lo tanto y a partir del análisis de la Población de Mulliken realizado en CRYSTAL09, se encontró que la hibridización de los estados d en este átomo en el cristal es spd^2 , y debido al solapamiento de las bandas de valencia y conducción (Ver Figura 5.3 y 5.4), el sistema tiene una configuración electrónica $B^{1.6}A^0$. De acuerdo con estos resultados el cálculo de esta estructura con una multiplicidad de espín igual a uno ($S = 0$), es decir un cálculo de capa cerrada está totalmente justificado, y no son necesarios cálculos adicionales con diferentes espines.

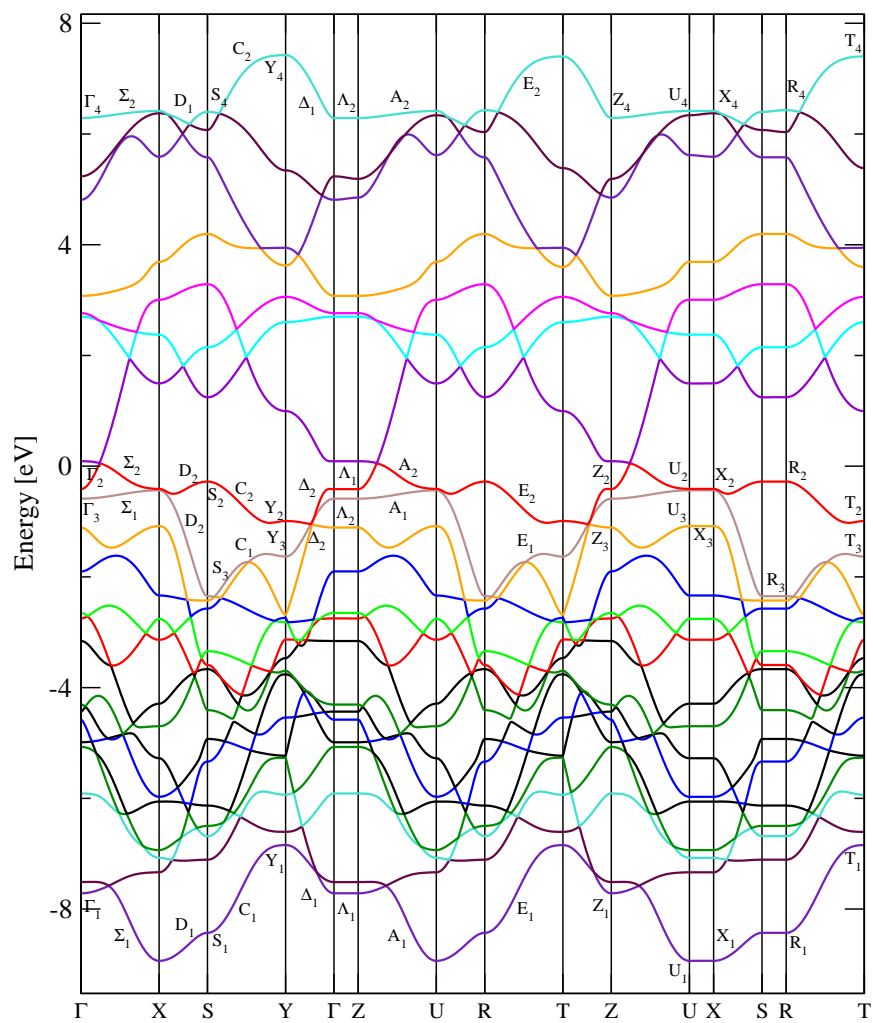


Figura 5.3: Relación de dispersión calculada para la estructura ortorrómbica P222.

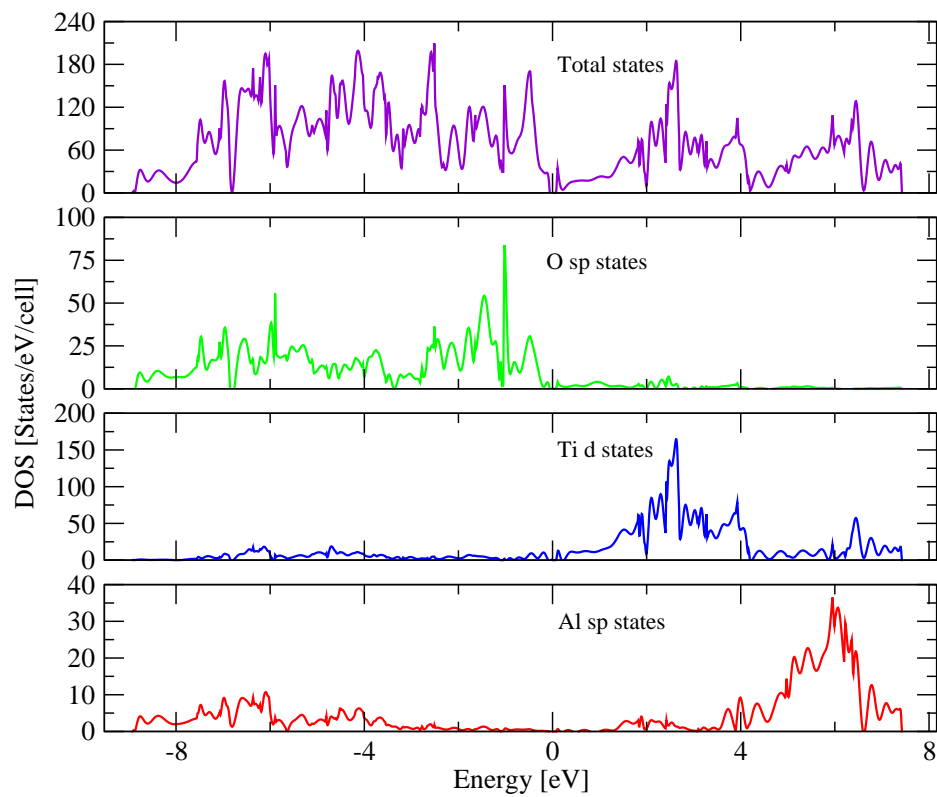


Figura 5.4: DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica P222. DOS proyectados para el O, Ti y Al respectivamente.

Capítulo 6

Estructuras Cmm2, F222 y P1

Adicionalmente a la estructura Cmc, se encontraron otras tres estructuras con características similares, dos de ellas con simetría ortorrómbica y la restante con simetría triclinica. En este capítulo, serán descritas estas estructuras con sus respectivas propiedades electrónicas y topológicas.

6.1. Estructura Cristalina

El primer cristal tiene una estructura cristalina ortorrómbica que pertenece al grupo espacial simórfico Cmm2 con cinco átomos por celda unitaria. En esta estructura los iones de *Al* están localizados en la posición de Wyckoff 4d con grupo puntual $C_s(y)$, los iones de *Ti* están localizados en la posición de Wyckoff 2a con un grupo puntual $C_{2v}(z)$ y hay tres iones irreducibles de *O* localizados en las posiciones de Wyckoff 4e, 4d y 2a con grupos puntuales $C_s(x)$, $C_s(y)$ y $C_{2v}(z)$ respectivamente. Cada anión de *Al* es coordinado por tres iones de *O* con una distancia interatómica *Al* – *O* (AD_{Al-O}) de 1.7429 Å, mientras cada anión de *Ti* es coordinado por cinco iones de *O* con una distancia interatómica *Ti* – *O* (AD_{Ti-O}) de 1.9116 Å. Las posiciones de Wyckoff para los átomos irreducibles de cada estructura con sus distancias interatómicas desde el *Al* y *Ti* a los iones de *O* más cercanos están resumidas en la tabla 6.2.

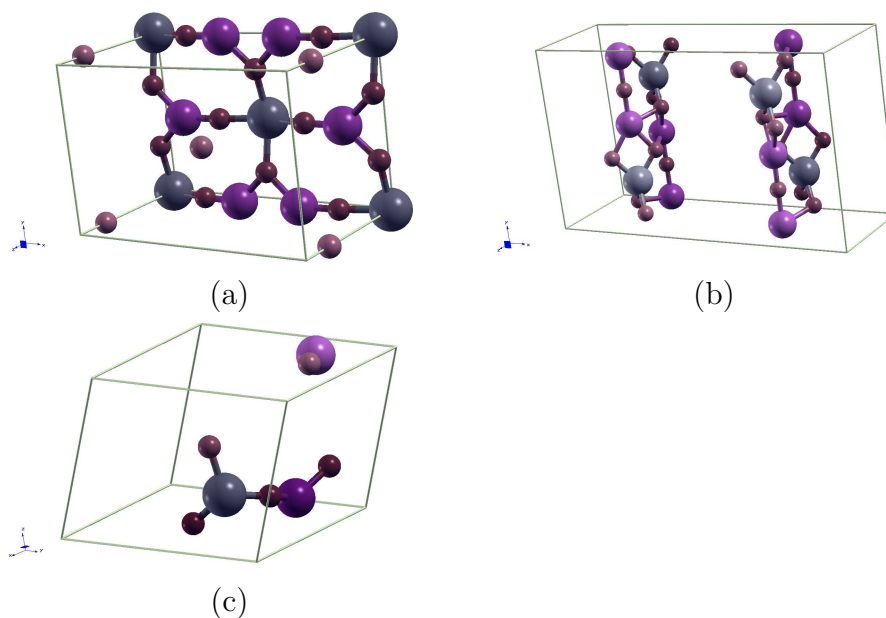


Figura 6.1: Celdas unitarias de Al_2TiO_5 . (a) $Cmm2$, (b) $F222$ y (c) $P1$. Púrpura: Átomos de Al, Grises: Átomos de Ti, Rojas: Átomos de O.

El segundo cristal tiene una estructura cristalina ortorrómbica que pertenece al grupo espacial simórfico $F222$, con cuatro átomos por celda unitaria. En esta estructura los iones de Al están localizados en la posición de Wyckoff 8i con grupo puntual $C_2(y)$, mientras los iones de Ti están localizados en la posición de Wyckoff 4d con grupo puntual $C_2(x, y, z)$, y hay dos iones irreducibles de O localizados en las posiciones de Wyckoff 16k y 4c con grupos puntuales C_1 y $C_2(x, y, z)$ respectivamente. Cada anión de Al es coordinado por cinco iones de O con una distancia interatómica $Al - O$ (AD_{Al-O}) de 1.9456 Å, mientras que cada anión de Ti es coordinado tetraédricamente por cuatro iones de O con una distancia interatómica (AD_{Ti-O}) de 1.8403 Å.

Adicional a las fases ortorrómbicas, los cálculos computacionales también predicen una fase triclinica, la cual pertenece al grupo espacial simórfico $P1$, con ocho átomos por celda unitaria. En este cristal, los iones de Al , Ti y O están localizados en la posición de Wyckoff 1a con grupos puntuales de simetría C_1 . Cada anión de Al es coordinado por tres iones de O con una distancia interatómica (AD_{Al-O}) de 1,7437 Å para el primer anión y de 1,7444 Å para el segundo. Mientras que cada anión de Ti está coordinado por cuatro iones de O

Tabla 6.1: Redes de Bravais y parámetros de red para las fases Cmm2, F222 y P1 del Al_2TiO_5 .

Grupo espacial	Red de Bravais	Parámetros de red (Å)					
		a	b	c	α	β	γ
P1	Triclínica	6.2060	10.7503	6.1999	71.1632	97.2165	79.9415
Cmm2	Ortorrómbica	9.8057	6.3463	5.8417			
F222	Ortorrómbica	16.6447	9.6961	5.3967			

con distancia interatómica (AD_{Ti-O}) de 1,8072 Å.

La celda unitaria de cada una de las estructuras puede ser observada en la Figura 6.1 y sus respectivos parámetros de red están resumidos en la tabla 6.1.

6.2. Energía de Cohesión

Como fue descrito en la sección 4.2 la estructura con la energía de cohesión más cercana a la estructura Cmcu es la P1, la cual tiene una $E_{coh} = -5814,79 \text{ eV/cell}$. La tabla 6.3 muestra la energía de cohesión calculada para las estructuras Cmm2, F222 y P1 y además resume las diferencias en E_{coh} (ΔE_{coh}) de cada una de estas estructuras respecto a la estructura Cmcu.

6.3. Propiedades Topológicas

Para las estructuras Cmm2, F222 y P1, los mapas de densidad electrónica y las gráficas de los BCP se muestran en las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4. La tabla 6.4 resume las propiedades topológicas de estas estructuras. De la tabla 6.4 puede observarse el carácter iónico de los enlaces de estas estructuras, debido en primer lugar a que $\rho_b < 0,10$, excepto para los enlaces $Ti - O$ de las tres estructuras donde $\rho_b < 0,10$, aunque no suficiente para considerar enlaces covalentes donde $\rho_b > 0,20$. Además, en cada enlace presente $\nabla^2 \rho_b > 0$ con λ_3 siendo la medida de curvatura dominante. Así como en la estructura Cmcu las

Tabla 6.2: Valores reportados. SG: Space Group, AC: Átomos por celda unitaria, CO: Coordinación, WP: Wyckoff Position, AP: Atomic Position, AD_{Al-O} : Distancia interatómica Al-O, SSG: Site symmetry group, SN: Schoenflies notation

SG	AC	CO	WP	AP	AD_{Al-O}	AD_{Ti-O}	SSG	SN	
Cmm2	5	3	4d	Al(-0.363,0,0.121)	1.743		.m.	$C_s(y)$	
		5	2a	Ti(0,0,0.029)			1.912	mm2	$C_{2v}(z)$
		3	4e	O(0,-0.309,0.112)				m..	$C_s(x)$
		2	4d	O(0.192,0,0.109)				.m.	$C_s(y)$
		1	2a	O(0,0,-0.251)				mm2	$C_{2v}(z)$
F222	4	5	8i	Al(0.250,-0.065,-0.250)	1.946		.2.	$C_2(y)$	
		4	4d	Ti(-0.25,-0.25,-0.25)			1.840	222	$C_2(x, y, z)$
		3	16k	O(0.2024,-0.1022,0.4055)				1	C_1
		2	4c	O(0.25,-0.25,-0.25)				222	$C_2(x, y, z)$
P1	8	3	1a	Al(0.069,-0.361,-0.080)	1.744		1	C_1	
		3	1a	Al(0.331,-0.196,0.143)	1.744		1	C_1	
		4	1a	Ti(-0.109,-0.278,0.340)			1.807	1	C_1
		2	1a	O(0.283,-0.280,-0.050)				1	C_1
		2	1a	O(0.092,-0.176,0.263)				1	C_1
		2	1a	O(-0.036,-0.364,-0.349)				1	C_1
		2	1a	O(-0.055,-0.381,0.164)				1	C_1
		2	1a	O(-0.400,-0.193,0.246)				1	C_1

Tabla 6.3: Redes de Bravais y energías para las estructuras Cmm2, F222 y P1 del Al_2TiO_5 . ΔE : Energía relativa con respecto a la E_{coh} de la estructura Cmc. Todas las energías están corregidas con el Punto de Energía cero en DFT (DFT Zero Point Energy ZPE).

Grupo Espacial	E_{coh}	ΔE (eV/cell)
Cmc	-5815.85	0.00
P1	-5814.79	1.09
Cmm2	-5814.65	1.20
F222	-5814.39	1.50

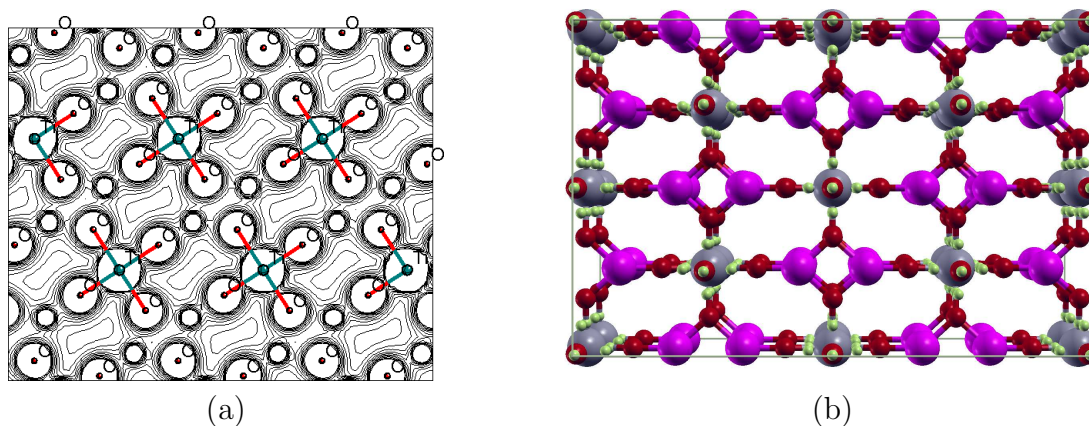


Figura 6.2: Contornos de densidad electrónica de la estructura $Cmm2$ del Al_2TiO_5 . (a) Mapa de trayectorias del Laplaciano, (b) Puntos críticos de enlace: Esferas verdes indican un BCP entre dos átomos.

gráficas de las trayectorias del Laplaciano muestran cascarones esféricos alrededor de los átomos, confirmando la ionicidad de los enlaces en los cristales sin algún esfuerzo químico ya que $R_{AB} \sim BPL$.

6.4. Propiedades Electrónicas

El diagrama de dispersión para las estructuras $Cmm2$, $F222$ y $P1$ se encuentra en las Figuras 6.5, 6.7 y 6.9, donde puede observarse que las bandas de valencia de estas estructuras están construidas por múltiples bandas uni-dimensionales no solapadas. La banda de valencia VB para la fase ortorrómbica $F222$ (Figura 6.5) tiene un ancho ($E_{Z_1} - E_{D_2}$) de aproximadamente 7 eV desde el punto más bajo D_2 el cual tiene una simetría C_2 hasta el punto más alto Z_1 con una simetría C_2 . El ancho de banda es de aproximadamente 4.5 eV desde el punto Z_1 a D_1 ambos con simetría C_2 , un valor que indica la naturaleza semiconductor de este material (con un ancho de banda indirecto) a temperaturas normales. La banda de conducción CB tiene un ancho de aproximadamente 5 eV desde D_1 a D_1 , los cuales tienen también la simetría C_2 .

La banda de valencia VB para la estructura triclinica $P1$ (Figura 6.7) tiene un ancho

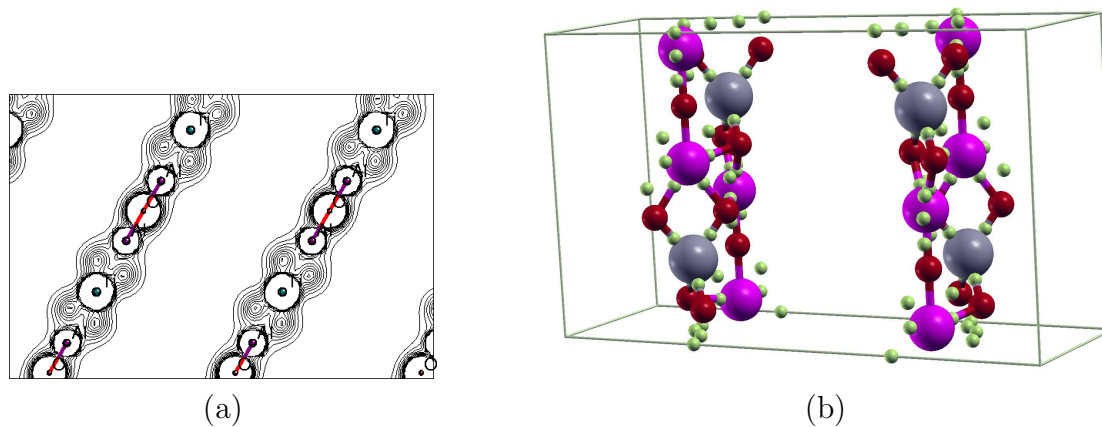


Figura 6.3: Contornos de densidad electrónica de la estructura $F222$ del Al_2TiO_5 . (a) Mapa de trayectorias del Laplaciano, (b) Puntos críticos de enlace: Esferas verdes indican un BCP entre dos átomos.

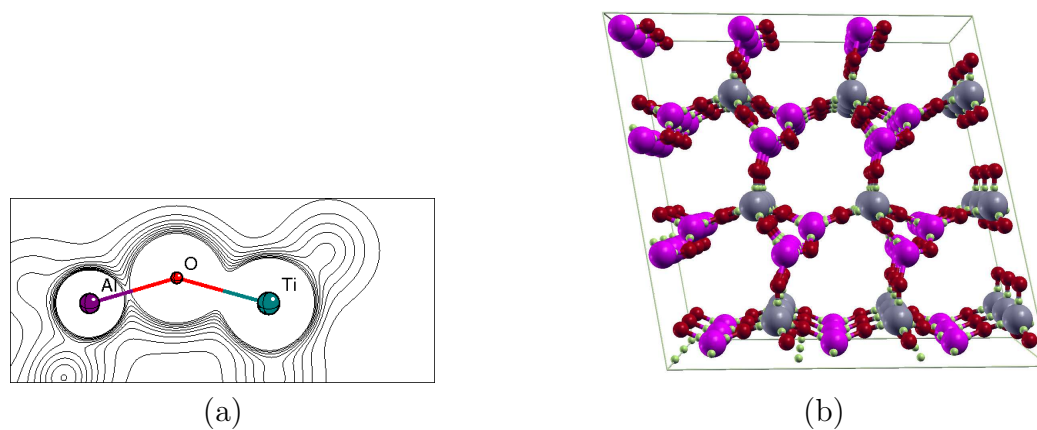


Figura 6.4: Contornos de densidad electrónica de la estructura $P1$ del Al_2TiO_5 . (a) Mapa de trayectorias del Laplaciano, (b) Puntos críticos de enlace: Esferas verdes indican un BCP entre dos átomos.

Tabla 6.4: Propiedades topológicas de las estructuras Cmm2, F222 y P1.

Cristal	AB	R_{AB}	BPL	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
Cmm2	O-O	2.2284	2.2404	0.0447	0.2300	-0.0325	-0.0191	0.2816	0.7021
	O-O ²	2.4776	2.5195	0.0346	0.1067	-0.0249	-0.0146	0.1463	0.7042
	Al-O	1.9891	1.9894	0.0503	0.2913	-0.0596	-0.0588	0.4098	0.0135
	Al-O ²	2.0529	2.0538	0.0426	0.2378	-0.0479	-0.0421	0.3279	0.1384
	Ti-O	1.8403	1.8406	0.1372	0.6312	-0.2506	-0.2267	1.1085	0.1054
F222	O-O	4.1901	4.1911	0.0006	0.0036	-0.0004	-0.0004	0.0043	0.0110
	O-O ²	4.2070	4.2079	0.0006	0.0035	-0.0004	-0.0004	0.0042	0.0026
	Ti-O	1.6378	1.6378	0.2303	1.0722	-0.4453	-0.4437	1.9613	0.0035
	Ti-O ²	1.9438	1.9442	0.0930	0.5280	-0.1522	-0.1420	0.8222	0.0719
	Ti-O ³	2.0164	2.0167	0.0785	0.4323	-0.1288	-0.1148	0.6759	0.1213
P1	Al-O	1.7240	1.7240	0.0846	0.6952	-0.1441	-0.1429	0.9823	0.0084
	Al-O ²	1.7342	1.7345	0.0842	0.6783	-0.1410	-0.1388	0.9581	0.01644
	Al-O ³	1.7545	1.7546	0.0793	0.6257	-0.1298	-0.1278	0.8833	0.01553
	Al-O ⁴	1.7536	1.7537	0.0794	0.6277	-0.1302	-0.1283	0.8862	0.0153
	Al-O ⁵	1.7337	1.7339	0.0843	0.6797	-0.1414	-0.1391	0.9600	0.0166
	Ti-O	1.8068	1.8070	0.1360	0.7665	-0.2278	-0.2250	1.2194	0.0125
	Ti-O ²	1.8074	1.8075	0.1358	0.7650	-0.2274	-0.2247	1.2172	0.0121
	Ti-O ³	1.8060	1.8063	0.1391	0.7482	-0.2409	-0.2337	1.2227	0.0309
	Ti-O ⁴	1.8084	1.8087	0.1382	0.7431	-0.2391	-0.2317	1.2139	0.0318

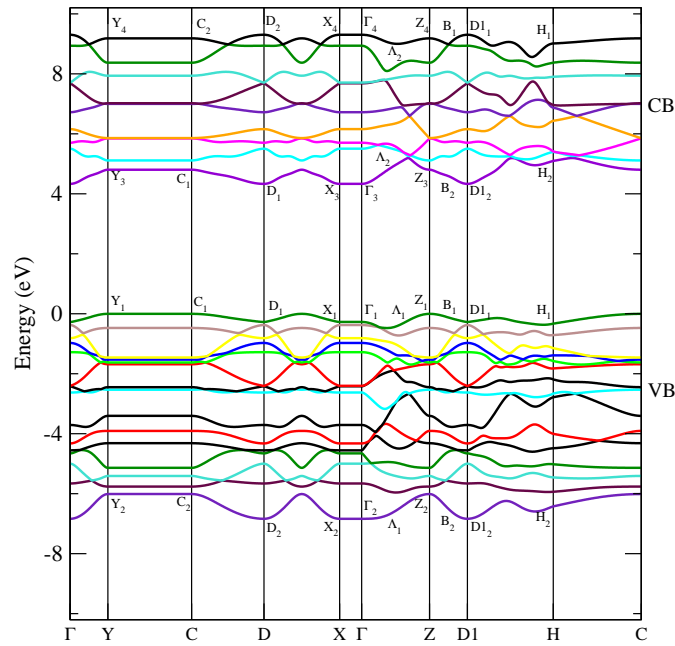


Figura 6.5: Relación de dispersión calculada para la estructura ortorrómbica $F222$.

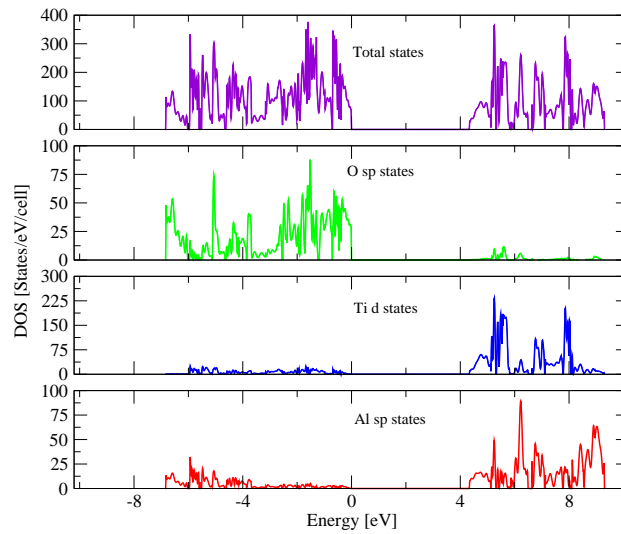


Figura 6.6: DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica $F222$. DOS proyectados para el O, Ti y Al respectivamente.

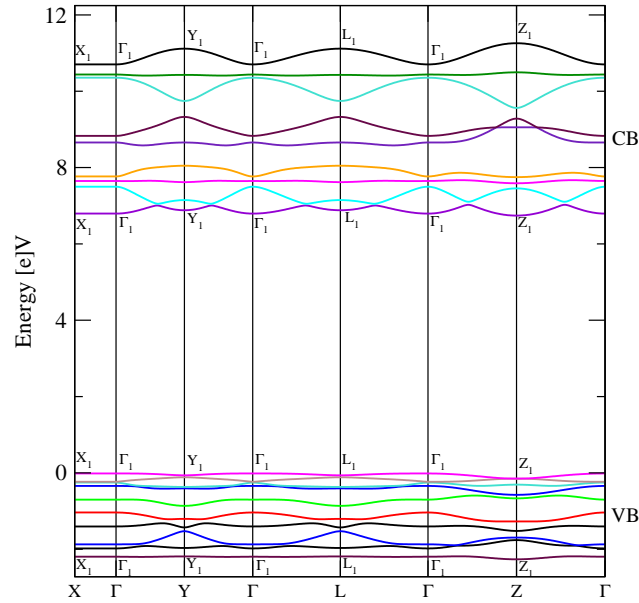


Figura 6.7: Relación de dispersión para la estructura triclinica P1.

de aproximadamente 3 eV desde el punto más bajo Z_1 al punto γ_1 . El ancho de banda es aproximadamente 6.5 eV desde el punto γ_1 al punto Z_1 , un valor mayor que para las estructuras P222 y $Cmm2$, pero aún en el rango de los semiconductores (con un ancho de banda indirecto). La banda de conducción tiene un ancho de aproximadamente 4.5 eV desde el punto Z_1 al punto Z_1 . Todos los puntos tienen simetría puntual C_1 .

En este estudio se encontró una similitud notable entre las últimas dos estructuras ($F222$ y P1) con la estructura P222 en el análisis de la población de Mulliken, ya que al igual que la estructura P222, la $F222$ posee una configuración electrónica $B^{1,7}A^0$ y la P1 una configuración $B^{1,5}A^0$; y una hibridación de los *estados* d del *Ti* en *estados* spd^2 , mostrando una pequeña diferencia en los electrones en el orbital B con respecto a la estructura P222. En estas estructuras, se encontró además la existencia de cuatro BCP rodeando los átomos de *Ti* (Figuras 6.3(b) y 6.4(b)). Las figuras 6.6 y 6.8 muestran esta configuración electrónica en la densidad de estados.

Se prestó atención especial al análisis de la población de Mulliken de la estructura $Cmm2$, debido a que en esta estructura los átomos de titanio tienen una simetría tetragonal-

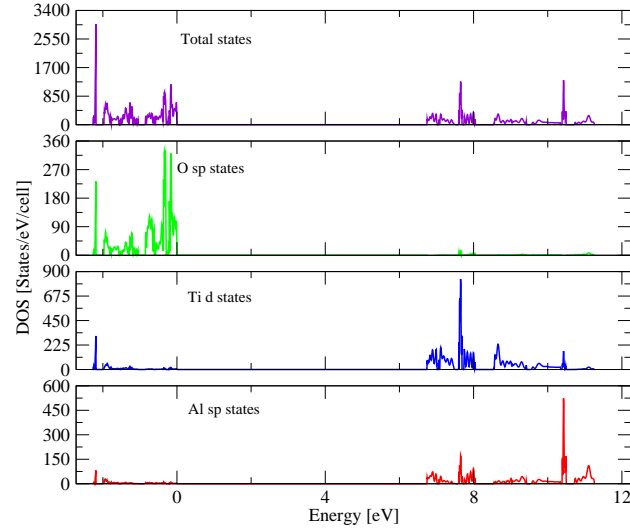


Figura 6.8: DOS proyectados en sitio y total para la estructura triclinica P1. DOS proyectados para el O, Ti y Al respectivamente.

piramidal con cinco BCP localizados en las posiciones de Wyckoff C_{2v} y que rodean los átomos de titanio. Por lo tanto se realizaron dos cálculos diferentes, el primer cálculo con una multiplicidad total de espín igual a dos y el segundo con este valor igual a uno. Los cálculos DFT muestran que para este par de casos la estructura más estable, esto es la que tiene un valor mínimo en la energía, es la estructura con la multiplicidad del espín igual a uno, por lo tanto se asume que los *estados* d del *Ti* para esta estructura tienen una hibridación sp^2d^2 y una configuración electrónica $A_1^{1,7}$ (ver figura 6.10), mostrando una configuración de capa-cerrada.

Como puede observarse en la Figura 6.9, el ancho de banda de la VB ($E_{T_1} - E_{\gamma_4}$) para esta estructura es ~ 7 eV, ambos puntos con simetría C_{2v} . El ancho de banda es ~ 5.5 eV desde el punto T_1 al punto γ_2 el cual tiene también una simetría C_{2v} . Este valor de ancho de banda es un poco más grande que el valor para la estructura $F222$ pero aún así en el rango de los semiconductores (con ancho de banda indirecto). La banda de conducción CB tiene un ancho de aproximadamente 4.5 eV desde el punto γ_2 al punto Z_3 , ambos con simetría puntual $C_{2v}(y)$.

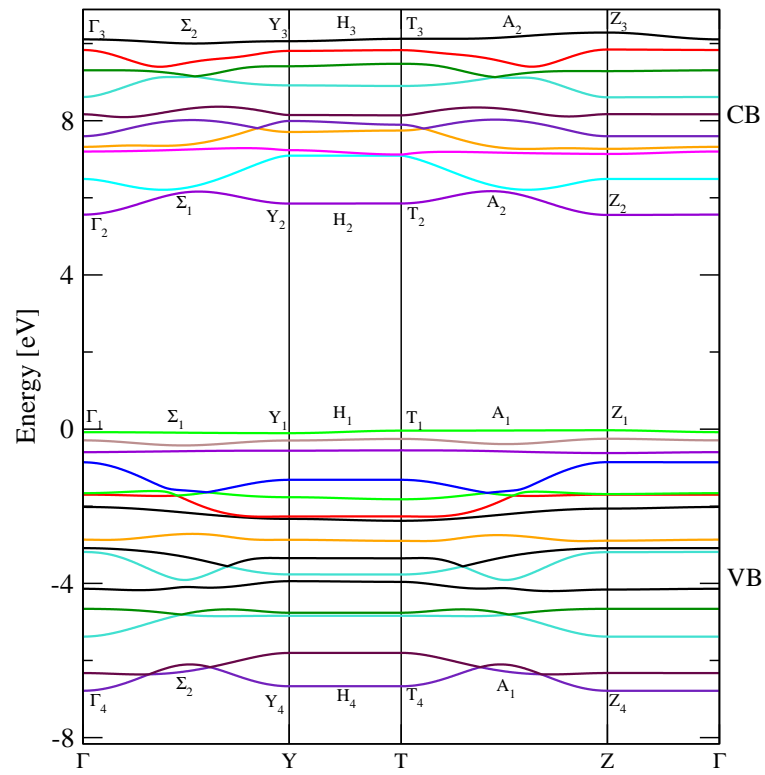


Figura 6.9: Relación de dispersión para la estructura ortorrómbica $Cmm2$.

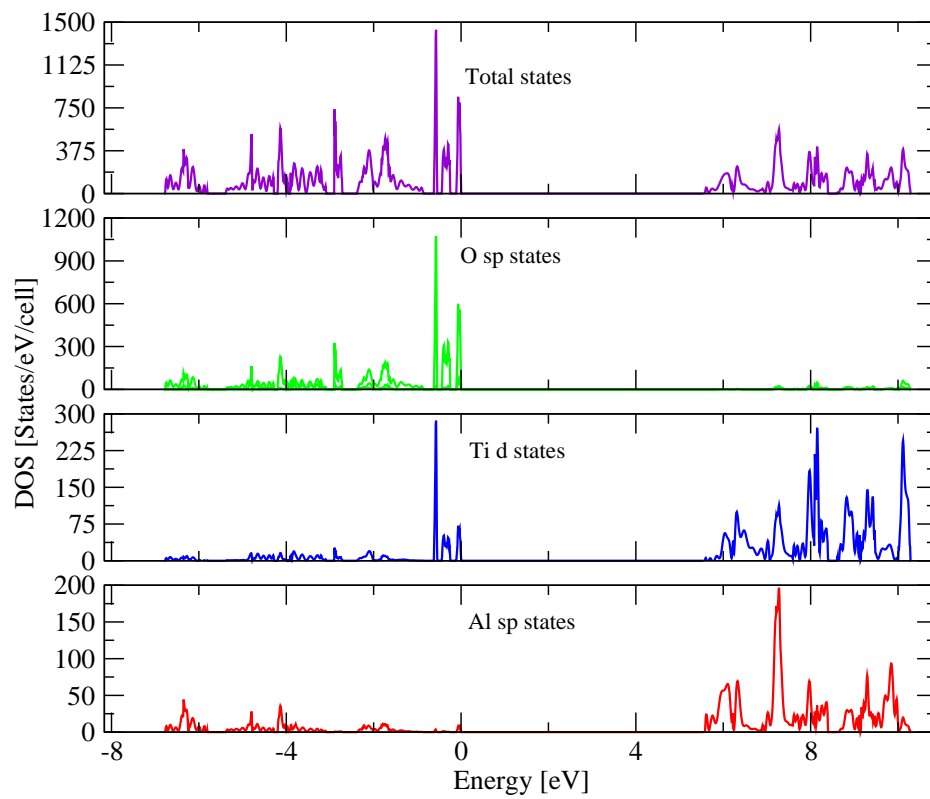


Figura 6.10: DOS proyectados en sitio y total para la estructura ortorrómbica $Cmm2$. DOS proyectados para el O, Ti y Al respectivamente.

Capítulo 7

Conclusiones

El método de cálculo del trabajo se diseñó siguiendo el estado del arte encontrado sobre estudios computacionales usando la teoría de los funcionales de densidad. Sin embargo, la elección del conjunto de funciones base y de funcionales híbridos DFT-HF realizada para el estudio resultó óptima debido al gran acuerdo entre la fase más estable encontrada (Cmcm) y los resultados experimentales disponibles sobre el material Al_2TiO_5 acerca de sus propiedades estructurales como posiciones atómicas en la celda unitaria y las posiciones de Wyckoff.

Los cálculos computacionales hechos en CRYSTAL09 predicen la misma estructura reportada por Morosin y Lynch en 1953 [8] y ampliamente estudiada después [14], con sólo pequeñas diferencias despreciables en las coordenadas atómicas. Esta es una estructura ortorrómbica Cmcm con una energía de cohesión $E_{coh} = -5815,85 eV/cell$ lo cual la hace la más estable entre las estructuras calculadas a partir de un análisis computacional, concordando con su existencia experimental. Esta estructura puede considerarse un material semiconductor con un alto ancho de banda indirecto (~ 5 eV), y es formada por enlaces iónicos entre iones de Al y O con iones de oxígeno respectivamente.

Con características similares a la estructura Cmcm se encontraron dos estructuras ortorrómbicas adicionales (F222 y Cmm2) con propiedades semiconductoras, con anchos de banda de 4.5 eV y 5.5 eV, valores similares a los de la estructura Cmcm. Aún así las

propiedades estructurales son diferentes, ya que las posiciones atómicas varían los átomos por celda unitaria.

El cálculo predice también una estructura ortorrómbica (P222) del titanato de aluminio con propiedades conductoras. A diferencia de la estructura Cmc m , la estructura P222 muestra ser un material conductor con una banda metálica compuesta por el solapamiento de los estados del Al, Ti y O.

El estudio muestra la existencia de una estructura triclinica P1, con mínima simetría, pero con un valor para la energía de cohesión cercano al calculado para la estructura Cmc m , y además con propiedades semiconductoras, ya que se calculó un valor para el ancho de banda de 6.5 eV, aunque mayor que el resto de estructuras está en el rango de los materiales semiconductores.

Las estructuras ortorrómbicas y la estructura triclinica están constituidas por enlaces iónicos, principalmente entre los iones de Al y O, y entre los iones de Ti y O, aunque presentan una hibridación distinta de los *estados* d de los iones de Ti, debido a las posiciones atómicas de los iones de Ti. Los enlaces iónicos producen una concentración de electrones en los caminos entre los iones Ti – O y Al – O generando un gran número de puntos críticos de enlace BCP, pero debido a la simetría se generan en algunas estructuras (como la Cmm2, ver Tabla 6.4) enlaces entre los mismos iones de O, enlace no encontrado en la estructura Cmc m .

En este estudio se reporta entonces, cuatro estructuras ortorrómbicas y una triclinica, formadas por enlaces iónicos entre los átomos de Ti y Al con los de O, con distancias interatómicas de aproximadamente 1,97 Åy con estructuras de bandas electrónicas que predicen un comportamiento semiconductor, a excepción de la estructura P222 que muestra tener un comportamiento metálico.

Bibliografía

- [1] Ik Jin Kim and Guozhong Cao. Low thermal expansion behavior and thermal durability of $zrtio_4al_2tio_5fe_2o_3$ ceramics between 750 and 1400 °c. *J. of the European Ceramic Society*, 22:2627–2632, 2002.
- [2] Ik Jin Kim. Thermal stability of al_2tio_5 ceramics for new diesel particulate filter applications-a literature review. *J. of Ceramic Processing Research*, 11:411–418, 2010.
- [3] Sangram Mazumder Ashish Pokhrel Christos G. Aneziris Ik Jin Kim Naboneeta Sarker, Jung Gyu Park. al_2tio_5 -mullite porous ceramics from particle stabilized wet foam. *Ceramics International*, 41-5:6306–6311, 2015.
- [4] Ali Sayir Marie-Hélène Berger. Directional solidification of $al_2o_3al_2tio_5$ system. *J. of the European Ceramic Society*, 28:2411–2419, 2008.
- [5] I.M. Low and W.K. Pang. In situ diffraction study of self-recovery in vacuum decomposed al_2tio_5 . *J.Aust.Ceram.Soc.*, 49 : 48 – –52, 2013.
- [6] L. Pauling. The crystal structure of pseudobrookite. *Z. Kristallogr*, 73:97–112, 1930.
- [7] A.E. Austin and C.M. Schwartz. The crystal structure of aluminum titanate. *Acta Cryst.*, 6:812–813, 1953.
- [8] B. Morosin and R.W. Lynch. Structure studies on al_2tio_5 at room temperature and at 600 °c. *Acta Cryst.*, B28:1040–1046, 1972.
- [9] Stefan T. Norberg Stefan Hoffman and Masahiro Yoshimura. Structural models for intergrowth structures in the phase system $al_2o_3tio_2$. *J. of the Solid State Chemistry*, 178:2897–2906, 2005.

- [10] W. Sch C.G. Aneziris. Microstructure evaluation of al_2o_3 ceramics with mg-psz -and tio_2 -additions. *J. of the European Ceramic Society*, 27:3191–3199, 2007.
- [11] Masaaki Fukuda Hisato Fukuda Masahide Takahashi, Masahiro Fukuda and Toshinobu Yoko. Microstructure evaluation of al_2o_3 ceramics with mg-psz -and tio_2 - additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(12):3025–3030, 2002.
- [12] G. Bayer. Thermal expansion characteristics and stability of pseudobrookite-type compounds, me_3o_5 . *J. Less Common Met.*, 24(2):129, 1971.
- [13] Vikas Somani and Samar Jyoti Kalita. Synthesis, densification, and phase evolution studies of $al_2o_3al_2tio_5tio_2$ nanocomposites and measurement of their electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(8):2372–2378, 2007.
- [14] D. Li R.D. Skala and I.M. Low. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate. *J. of the European Ceramic Society*, 29:67–75, 2009.
- [15] Christophe Mager-Maury Mathieu Digne Hervé Toulhoat Philippe Sautet Pascal Raybaud, Céline Chizallet. From γ – *aluminatosupportedplatinumnanoclustersinreformingconditions* : 10yearsofdftmodelingandbeyond. *J.ofCatalysis*, 308 : 328 – –340, 2013.
- [16] M. Breyse-H. Toulhoat C. Arrouvel, M. Digne and P. Raybaud. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a dft comparison of anatasetio₂ and γ – *aluminacatalyticsupports*. *J.ofCatalysis*, 222 : 152 – –166, 2004.
- [17] George Maroulis Demetrios Xenides, Agesilaos Hantzis. Comparison of high-level post-hartreefock and dft methods on the calculation of interaction-induced electric properties of krhe. *Chemical Physics*, 382:80–87, 2011.
- [18] Walter Kohn Pierre Hohenberg. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [19] Kieron Burke John P. Perdew and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [20] R.G. Parr. C. Lee, W. Yang. Development of the colic-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.

-
- [21] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648–5652, 1993.
- [22] Russell J. Boyd Chérif F. Matta. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. 2007.
- [23] B. Civalleri-R. Roetti V. R. Saunders R. Dovesi, R. Orlando and C. M. Zicovich-Wilson. Crystal: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Z. Kristallogr.*, 220:571–573, 2005.
- [24] R. Roetti R. Orlando C.M. Zicovich-Wilson F. Pascale B. Civalleri K. Doll N. M. Harrison I. J. Bush P. D’Árco R. Dovesi, V. R. Saunders and M. Llunell. *CRYSTAL09 User’s Manual University of Torino Torino*. 2009.
- [25] Glass C.W. Oganov A.R. Crystal structure prediction using evolutionary algorithms: principles and applications. *J. Chem. Phys.*, 124:244704, 2006.
- [26] Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200–1211, 1980.
- [27] <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>. Accessed: 2014-02-08.
- [28] R. Dovesi M. Causa, C. Pisani and R. Roetti. Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide. *Phys. Rev. B*, 33:1308, 1986.
- [29] Wahyu Setyawana and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49:299–312, 2010.
- [30] G. de la Flor J. M. Perez-Mato M. I. Aroyo, D. Orobengoa and H. Wondratschek. Brillouin-zone databases on the bilbao crystallographic server. *Acta Cryst.*, A70:126–137, 2014.
- [31] C. Gatti.l. *TOPOND:An Electron Density Topological Program for Systems Periodic (N=0-3) Dimensions. Users Manual*. CNR-ISTM, 1999.