



PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELECTRÓNICAS EN CRISTALES DE
MoC BASADOS EN DFT.

TESIS PRESENTADA POR HERNANDO ENRIQUE PÉREZ RAVE.
PARA OBTENER EL GRADO DE MAGISTER EN FÍSICA APLICADA

Orientador:
Jorge David

Departamento de Ciencias Físicas

Agradecimientos

En el presente trabajo deseo agradecer a mis padres Hernando Pérez Pérez y Consuelo del Socorro Rave Tapias por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida y sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

Le agradezco la confianza, apoyo y dedicación de tiempo a mis profesores: Jorge David Caro, Mario Elkin Vélez. Por haber compartido conmigo sus conocimientos y instruirme en este pos-grado; también a mis compañeros de la maestría Cristian Marín y Guillermo Angarita por apoyarme y hacer parte de este proceso de conocimiento.

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera educativa y laboral, así como por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Índice general

Agradecimientos	2
1. Introducción	7
2. Objetivos	9
2.1. Objetivo general	9
2.2. Objetivos específicos	9
3. Marco Teórico	11
3.1. Teoría de los funcionales de densidad DFT	11
3.2. Intercambio y correlación	13
3.3. Aproximación del Gradiente Generalizado	13
4. Detalles Computacionales	16
4.1. Pre-procesamiento, Análisis y Post-procesamiento.	17
5. Resultados y discusiones	22
5.1. Generalidades	25
5.2. Estructuras cristalinas	26
5.3. Posiciones de Wyckoff de los cristales reportados	27
5.4. Posiciones de Wyckoff de las nuevas fases cristalinas	30
5.5. Propiedades Electrónicas	35
5.6. BANDS-DOSS para los cristales reportados.	36
5.7. BANDS-DOSS para las nuevas fases cristalinas.	41
5.8. Topología	53

6. Trabajo Futuro	56
7. Conclusiones	57
Bibliografía	59

Índice de figuras

4.1. Fases de investigación MoC.	16
4.2. Etapa 1 de generación de estructuras candidatas y primer optimización - MoC; R.A.F: rutina de acoplamiento en FORTRAN.	19
4.3. Etapa 2 - MoC; optimización con conjunto de funciones base que representativo para el compuesto.	20
4.4. Etapa 3 de Segunda optimización y análisis de estabilidad dinámica - MoC.	21
5.1. Proceso y Resultados de la metodología de investigación implementada.	24
5.2. Estructuras cristalinas reportadas de MoC.	27
5.3. Nuevas fases cristalinas MoC.	28
5.4. BANDS y DOSS α -MoC	37
5.5. BANDS y DOSS γ -MoC	38
5.6. BANDS y DOSS γ' -MoC	39
5.7. BANDS y DOSS η -MoC	41
5.8. BANDS y DOSS Crystal - 1	43
5.9. BANDS y DOSS Crystal - 2	44
5.10. BANDS y DOSS Crystal - 3	46
5.11. BANDS y DOSS Crystal - 4	47
5.12. BANDS and DOSS Crystal - 5	48
5.13. BANDS y DOSS Crystal - 6	50
5.14. BANDS and DOSS Crystal - 7	51
5.15. BANDS y DOSS Crystal - 8	52

Índice de tablas

5.1. Fases cristalinas generadas	23
5.2. Fases cristalinas reportadas y reproducidas	25
5.3. Fases cristalinas nuevas.	26
5.4. Valores y especificaciones para los cristales reportados de MoC; Z: Número de átomos por celda, C.O: Número de Coordinación, Posición de Wyckoff en la unidad asimétrica, Coordenadas, Posiciones atómi- cas, S.S.G: simetría de sitio de grupo, S.N : Notación de Schoenflies	28
5.5. Valores y especificaciones para los cristales generados de MoC; Z: Número de átomos por celda, C.O: Número de Coordinación, Posición de Wyckoff en la unidad asimétrica, Coordenadas o Posiciones atómi- cas, S.S.G: simetría de sitio de grupo, S.N : Notación de Schoenflies	31
5.6. Propiedades topológicas	55

Capítulo 1

Introducción

Los carburos basados en metales de transición (TMCs) poseen un amplio estudio en el ámbito experimental y teórico-computacional; esto en base a sus propiedades, y aplicaciones de tipo industrial y tecnológicas [1, 2].

En las últimas décadas, se han realizado trabajos enfocados a las propiedades estructurales, electrónicas y mecánicas, así como densidades de estado (DOSS) y diagrama de bandas de energía (BANDS) en carburos aleados con metales de transición, en particular se han realizado estudios con especial interés en el carburo de molibdeno (MoC) por sus propiedades catalíticas [1, 3], su dureza [4], resistencia al desgaste [4] y superconductividad [5–9].

Diferentes técnicas experimentales se han utilizado para la síntesis y caracterización de los carburos de MoC [5, 10], mientras que a nivel computacional se encuentran estudios en la parte estructural y propiedades electrónicas [1, 2, 4, 10–13]. Jose Dos Santos et al [2] analizaron la estructura del δ -MoC y su densidad de estado DOSS. F. Viñes et al [10] realizan el análisis estructural y el cálculo de la energía de cohesión para la fase fcc del MoC usando las funcionales PW91, RPBE y LDA. YangZhen Liu et al [4] realizan estudios de parámetros red de los cristales α -MoC, β -MoC, γ -MoC así como las respectivas DOSS totales y parciales (PDOSS). Krasnenko et al [11] realizan su aporte en la temática estructural de (TMCs) para el MoC en la fase $Fm\bar{3}m$ además de utilizar diferentes funcionales, en lo que se refiere a las pro-

propiedades electrónicas es de resaltar que se muestra un análisis correspondiente a las bandas de energía.

La estructura cristalina del Carburo de Molibdeno se encuentra reportada en estudios experimentales como se expuso anteriormente; los estudios teórico-computacionales mas recientes nos acercan a la reproducción y predicción de cristales como el realizado por YangZhen [4] y sus colaboradores mediante el cual analizaron propiedades elásticas y electrónicas del MoC en sus diferentes fases cristalinas utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y para el cual el Funcional de intercambio y correlación fue el Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [14, 15]. Por su parte José Roberto dos Santos Politi [2] y sus colaboradores realizaron una análisis sobre las fases cristalinas del MoC y sus superficies-índices de Miller utilizando también el hamiltoniano PBE además de obtener resultados de tipo estructural y electrónico acordes con lo reportado experimentalmente con el 5% de error entre estos valores.

Para el análisis de propiedades catalíticas así como el cálculo de energía de adsorción Ping Liu [1] y José A Rodriguez emplean el RPBE una versión revisada del funcional ya mencionado anteriormente.

Sin embargo es pertinente resaltar que la información en lo que concierne a los grupos espaciales de las estructuras, posiciones atómicas en el cristal, la energía de cohesión, DOSS, BANDS y propiedades topológicas es muy poca para determinados sistemas.

Dado este panorama en el cual se evidencia que las publicaciones de las últimas décadas han sido enfocadas al estudio estructural en específico o de algunas determinadas propiedades, el presente trabajo desea mostrar un análisis comparativo de las estructuras reportadas en la literatura y reproducidas por nosotros bajo nuestra metodología en la cual se emplea el funcional PBE0 [14–16], además de el uso de algoritmos evolutivos en la búsqueda de nuevas fases cristalinas para el MoC desde sus parámetros de red, posiciones atómicas, también su energía de cohesión, además de un análisis de las propiedades electrónicas de las mismas por medio de DOSS, y BANDS.

Capítulo 2

Objetivos

En la propuesta de investigación de tesis se plantearon y aprobaron los siguientes objetivos:

2.1. Objetivo general

Diseñar diferentes configuraciones cristalinas basadas en combinaciones binarias de la especie atómica de Carbono dopado con Molibdeno (MoC), determinando sus propiedades estructurales y electrónicas mediante el uso de técnicas computacionales ab-initio.

2.2. Objetivos específicos

1. Diseñar todas las posibles configuraciones cristalinas binarias óptimas de MoC mediante metodologías estocásticas y de algoritmos evolutivos (genéticos).
2. Determinar los conjuntos de funciones base óptimas para reproducir los parámetros de red de la celda cristalina experimental.
3. Optimizar las estructuras cristalinas candidatas con el conjunto de funciones base seleccionado anteriormente, mediante el uso de métodos computacionales al nivel ab-Initio.

4. Determinar y analizar las energías de cohesión, entalpías de formación, DOSS y BANDS para las estructuras cristalinas reportadas en la literatura y nuevas configuraciones.

Capítulo 3

Marco Teórico

A continuación se describen los aspectos teóricos - computacionales más relevantes que constituirán la base necesaria para la implementación y finalización de los objetivos propuestos.

La materia cristaliza en siete sistemas cristalinos, los cuales a su vez derivan en catorce redes de bravais y estas mediante operaciones de simetría, rotación y traslación permiten establecer doscientos treinta grupos cristalográficos o espaciales. Por su parte el MoC posee cuatro tipo de estructuras cristalinas reportadas en la literatura [1, 17] de los 230 grupos espaciales; de las diferentes fases cristalinas se encuentran una fase cubica con la estructura cristalina propia del NaCl y tres fases de tipo hexagonal, dos de ellas con la misma simetría $P6_3/mmc$, el presente trabajo busca realizar una descripción teórico-computacional de los sistemas mencionados; para esto es posible encontrar soluciones de tipo analíticas o exactas de la ecuación $\hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi$; teniendo esto en cuenta nuestro de partida en el trabajo de investigación es utilizar DFT para \hat{H} la cual se encuentra descrita en un ámbito general así:

3.1. Teoría de los funcionales de densidad DFT

El estudio y descripción de partículas y de sistemas de muchas partículas a nivel atómico es uno de los objetivos de desarrollo más importante de la física en los

últimos dos siglos; para esto se busca encontrar soluciones analíticas y/o exactas de la ecuación Schrödinger para sistemas simples, generalmente en los cuales solo hay un pequeño número de partículas interactuando; entre sus intereses se encuentra el describir la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos, y especialmente el predecir propiedades físicas y químicas de éstos sistemas; para llegar a soluciones de sistemas de mayor grado o complejidad, son necesarios los métodos teórico-computacionales; entre las técnicas mas utilizadas se encuentra la DFT, una técnica desarrollada a finales de 1920 pero solo hasta 1960 se encontró con un importante fundamento teórico y solo implementada en los paquetes computacionales en los últimos 30 años.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) nació formalmente en 1964 cuando Hohenberg y Kohn publicaron sus respectivos teoremas [18, 19]; estos se configuran como aquellos pilares para 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 $\rho(r)$.*

La DFT es un modelo computacional de la mecánica cuántica utilizado en química, física, ciencia de los materiales, con fines de investigación en sistemas de muchos cuerpos ya sean átomos (fases cristalinas) o moléculas, en particular su estructura electrónica y principalmente su estado basal; esta teoría utiliza la densidad electrónica como una cantidad física relevante para calcular y describir propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas mencionados y las cuales pueden ser determinadas a través de funcionales que para nuestra investigación serán de tipo espacialmente dependientes de la densidad electrónica; por tanto el nombre DFT proviene del uso de las densidades de los electrones, como funcionales, es así como los cálculos DFT se han convertido en una herramienta predilecta en cálculos ab-initio, usada para predecir propiedades de sistemas moleculares y en la física de la materia condensada.

Los observables en el contexto de la mecánica cuántica son todas aquellas cantidades

físicas medibles y que son calculados a partir de la representación de las partículas del sistema como la función de onda de muchos cuerpos; entre los métodos de medición se encuentra la DFT y esta se fundamenta en la solución de la ecuación:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (3.1)$$

Como ya hemos mencionado; esta técnica no estaba dotada de una precisión considerable si no a partir de 1990, cuando las aproximaciones teóricas ya realizadas refinaron los funcionales a un modelo de interacciones de intercambio y correlación.

3.2. Intercambio y correlación

Los planteamientos previos para la teoría de los funcionales fueron dados por Hohenberg y Kohn [18] en 1964 y por Kohn y Sham [19] en 1965; si bien estos aportes han dado un gran aporte, en los últimos 20 años el funcional de intercambio y correlación exacto E_{xc} es desconocido por tanto son necesarias aproximaciones a este funcional. En la literatura se encuentran varias aproximaciones, las cuales están clasificadas en el trabajo realizado en el 2005 denominado la escalera de Jacob por John. P. Perdew [20]; entre estas se encuentra la aproximación de Densidad Local (LDA); también se encuentran aproximaciones más sofisticadas y mejoradas para el funcional de intercambio y correlación, las cuales son semi-locales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. A este tipo de aproximaciones se les denomina de Gradiente Generalizado (GGA).

3.3. Aproximación del Gradiente Generalizado

La aproximación de densidad local (LDA), en la cual se asume conocer la densidad en cualquier punto siendo ésta uniforme, ahora en aquellos sistemas físicos que no poseen una homogeneidad la función densidad varía. Por esto era necesario realizar un mejoramiento del LDA en el espacio y esta variación se ve reflejada en el funcional de energía. De los primeros acercamientos utilizados para describir esta desviación esta aquel en que se puede expresar en términos del gradiente y derivadas más altas la densidad electrónica. Es por esto que Becke [21] propone la aproximación de

Gradiente Generalizado (GGA), la cual es extender el funcional de intercambio y de correlación, con términos que contengan información sobre los cambios en la densidad electrónica. Este método es referido como método no local, en donde en un punto dado los funcionales dependen de la densidad y sus derivadas.

La aproximación del gradiente generalizado da una descripción semi-local de la correlación e intercambio mediante la inclusión del gradiente de la densidad. Este funcional GGA puede escribirse como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\mathbf{GGA}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

A pesar de la añadida sofisticación, la GGA no logra la exactitud química. En recientes años, los funcionales de intercambio han sido mezcladas con los de correlación de Fock generando métodos alternativos denominados híbridos. Estas 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 populares son los de PBE0, BEPW, Becke y Lee-Yang-Parr; dado este entorno es pertinente determinar un funcional acorde con los trabajos previamente analizados lo cual permitirá una buena representación del carburo de molibdeno y consecuentemente sus propiedades electrónicas y estructurales; en nuestra investigación el funcional sera de tipo híbrido definido como:

$$E_{xc}^{GH} = (1 - A) E_x^{DFA} + A E_x^{HF} + E_c^{DFA} \quad (3.3)$$

En el cual se incluye una fracción constante de intercambio HF denominada (A) para los potenciales de intercambio y su respectivo término para el potencial de correlación todos estos términos son funcionales de la densidad aproximados.

En este caso se tomara entonces como un ejemplo representativo de esta aproximación es el funcional reportado por Perdew, Burke y Ernzerhof [14], el cual ha motivado a varias revisiones y mejoras. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan

mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial. Aún con esta aproximación, no se conoce la forma del funcional para las energías de correlación electrónicas y energía de intercambio (también llamado interacción de canje). Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana y la segunda debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín. Una solución a este problema es el desarrollo de métodos híbridos como el PBE0 Adamo, pero existen otros métodos dentro de la propia teoría del funcional de la densidad.

El PBE0 es como ya se mencionó un funcional de tipo global híbrido el cual es una combinación de un potencial de intercambio y correlación PBE con un potencial de intercambio Hartree-Fock.

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4}E_x^{PBE} + \frac{1}{4}E_x^{HF} + E_c^{PBE} \quad (3.4)$$

El funcional PBE0 se realiza en una mezcla de 75 % PBE intercambio y correlación junto con un 25 % de intercambio HF. Una serie de funcionales más sofisticados puede obtenerse al suponer que la energía de intercambio y correlación depende explícitamente de los orbitales de Kohn-Sham. El más común de estos funcionales es el de intercambio Exacto (E_{xx}), que incluye de manera completa la energía de intercambio electrónico y que puede derivarse desde primeros principios. El problema de este tipo de funcionales es que computacionalmente son mas costosos de implementar y en consecuencia de operar.

Capítulo 4

Detalles Computacionales

En nuestra investigación se utilizaron diferentes etapas y diversos paquetes computacionales que se aprecian en el esquema de la figura 4.1.

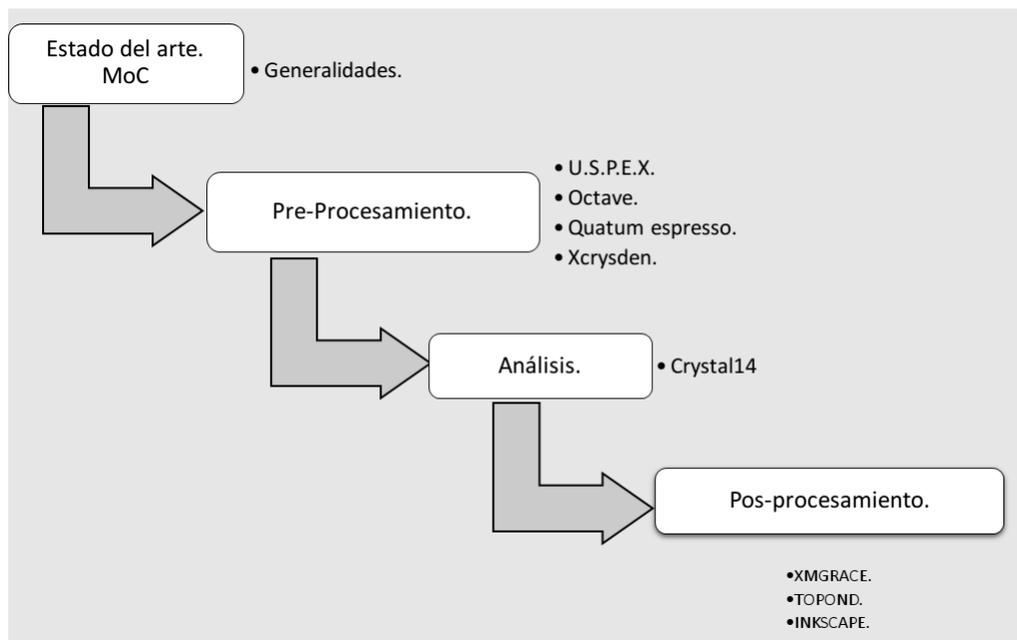


Figura 4.1: Fases de investigación MoC.

- **Generalidades:** La primera etapa se encuentra descrita como un establecimiento del estado del arte de la estequiometría seleccionada como es en nuestro

caso el *MoC*, con el fin de reconocer las diferentes características y propiedades a estudiar y analizar del compuesto que se encuentran en la literatura, y los aportes a la misma que se realizan en el presente proyecto de investigación.

4.1. Pre-procesamiento, Análisis y Post-procesamiento.

Con respecto a las etapas en cuestión se tiene que para cada una de ellas se utilizaron varios paquetes computacionales que se describen a continuación:

- USPEX [22–24] enlazado con Quantum Espresso [25] y Octave [26] con el fin de hacer una búsqueda de estructuras cristalinas candidatas mediante el uso de algoritmos evolutivos que se encuentran implementados en el mismo.
- CRYSTAL14 [27, 28] se utilizó para realizar una optimización a las geometrías de las estructuras cristalinas candidatas teniendo como parámetros de convergencia analíticos el gradiente máximo y su valor RMS, así también como para su desplazamiento con respecto a las posiciones atómicas y los parámetros de celda. Los cálculos electrónicos *ab-initio* basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [29–31] fueron realizados utilizando un conjunto de funciones base de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) con funciones de onda gaussianas del tipo 6-21G* para el carbono [32–34], y para el molibdeno un pseudo-potencial y funciones base HAYWSC-311-31G [35, 36], estos en conjunto con un funcional de intercambio y correlación DFT-HF Perdew-Burke-Ernzerhof [14–16] que se encuentra implementado en el software.

Todos los cálculos *ab-initio* realizados muestran que el operador hamiltoniano y las funciones de onda seleccionadas representan adecuadamente las estructuras cristalinas reportadas experimentalmente en la literatura con un $\sim 2\%$ de error con respecto a los parámetros de red así como la energía de cohesión en el caso de estructura α -*MoC* que se aprecia en la figura 1. El análisis de integración de la primera zona de Brillouin fue realizado empleando un muestreo de los k-points para las mallas de Monkhorst-Pack 12x12x12 k-mesh, se empleó este tipo de mallado debido a la consistencia entre los resultados experimentales y

nuestros cálculos con la reproducción de los cristales encontrados en la literatura. Los cálculos de bandas de energía (BANDS) fue realizado bajo la guía de Wahyu y sus colaboradores [37] en la selección de recorrido de los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin (K-path). La energía de cohesión fue calculada bajo la siguiente expresión

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}(MoC) - nE_{iso}Mo - mE_{iso}(C)}{n + m} \quad (4.1)$$

En donde n y m representan el número de átomos de Mo y C respectivamente. $E_{tot}(MoC)$ es la energía total de cada estructura cristalina en sus diferentes grupos espaciales; $E_{iso}(Mo)$ es la energía total de un átomo aislado de Mo y $E_{iso}(C)$ es la energía total de un átomo aislado de C.

El paquete TOPON, implementado en el código CRYSTAL14 fue utilizado para estimar los valores de los puntos críticos de enlace de cada estructura cristalina generada; esta información nos permite determinar formalmente los enlaces para cada sistema cristalinas; la visualización de los cristales fue lograda mediante el paquete XCRYSDEN [38].

La investigación realizada con el fin de dar cumplimiento a los objetivos planteados en el capítulo 2; permiten establecer que bajo las fases descritas en la figura 4.1 se establecieron tres etapas consecutivas en el curso de la investigación, las cuales se encuentran descritas en las figuras 4.2, 4.3, 4.4:

- La figura 4.2 presenta en detalle el procedimiento establecido para la generación de estructuras cristalinas candidatas, así también como mediante un conjunto de funciones base primario en este caso STO-3G [39, 40] con el fin de realizar un mejoramiento organizacional de las posiciones atómicas y de los parámetros de celda de las estructuras candidatas generadas; en esta etapa es necesario utilizar unas rutinas de adecuación de los archivos de texto plano generados en pro de un acoplamiento de archivos de salida y de entrada entre los paquetes computacionales USPEX y CRYSTAL-14, estas rutinas de adecuación se realizaron utilizando el lenguaje de programación FORTRAN.

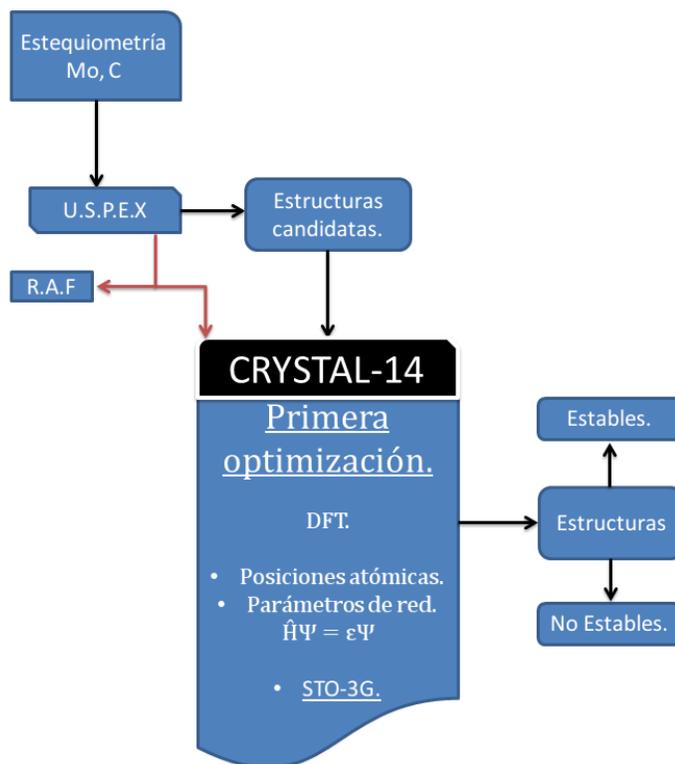


Figura 4.2: Etapa 1 de generación de estructuras candidatas y primer optimización - MoC; R.A.F: rutina de acoplamiento en FORTRAN.

- En la segunda etapa la cual se aprecia en la figura 4.3 se presenta como las estructuras estables discriminadas por el filtro de la etapa 1 son sometidas a la implementación de un conjunto de funciones base representativo para la estequiometría *MoC*.
- Con el grupo de estructuras cristalinas filtradas bajo las anteriores etapas se procederá a garantizar la estabilidad dinámica de cada una de las estructuras filtradas, para un posterior análisis de las propiedades electrónicas en el que se encuentra sus correspondientes diagramas de densidades de estados totales y bandas de energía, así como un análisis topológico de las mismas en función de caracterizar más puntualmente cada una de ellas; esto proceso se puede apreciar en la figura 4.4.

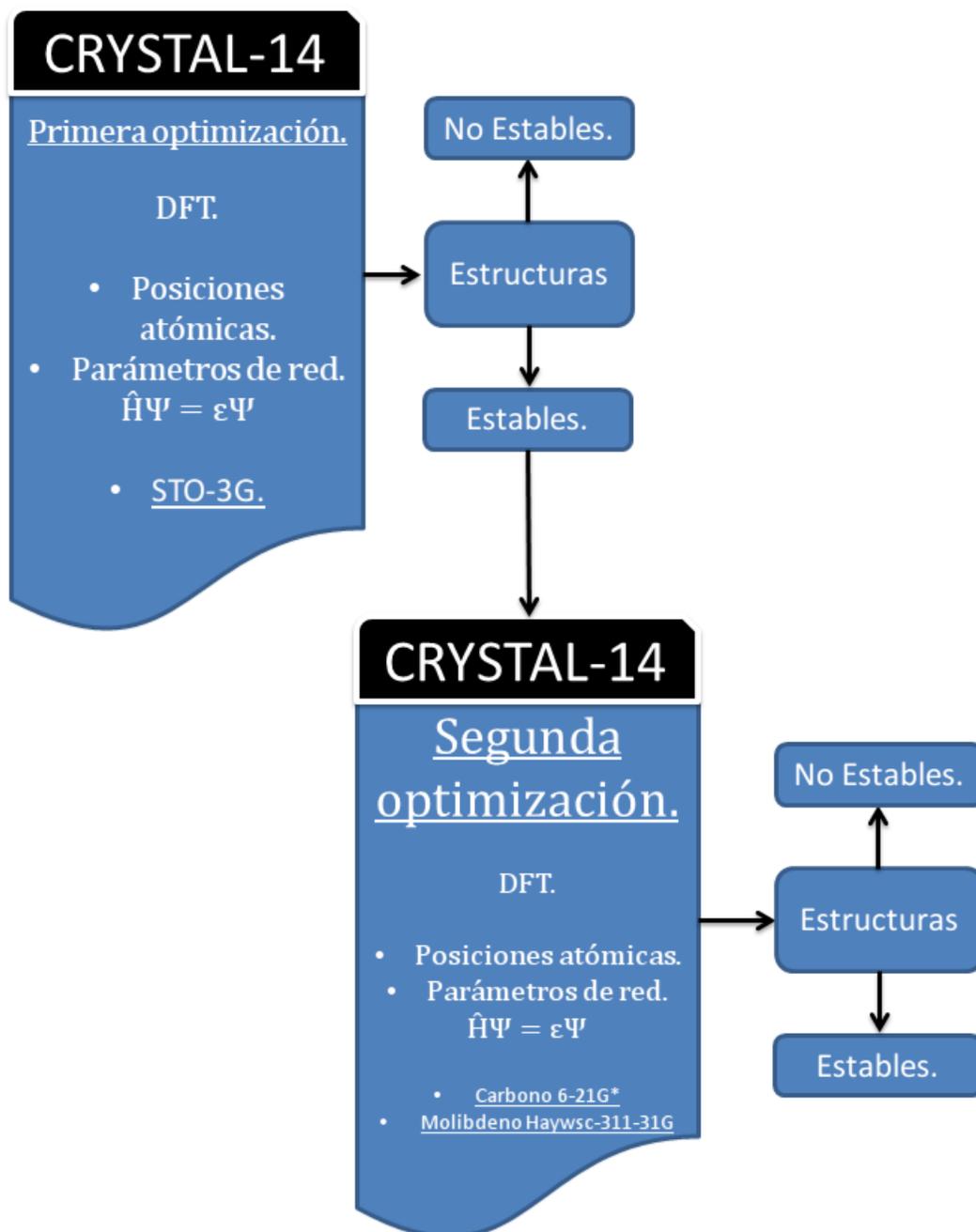


Figura 4.3: Etapa 2 - MoC; optimización con conjunto de funciones base que representativo para el compuesto.

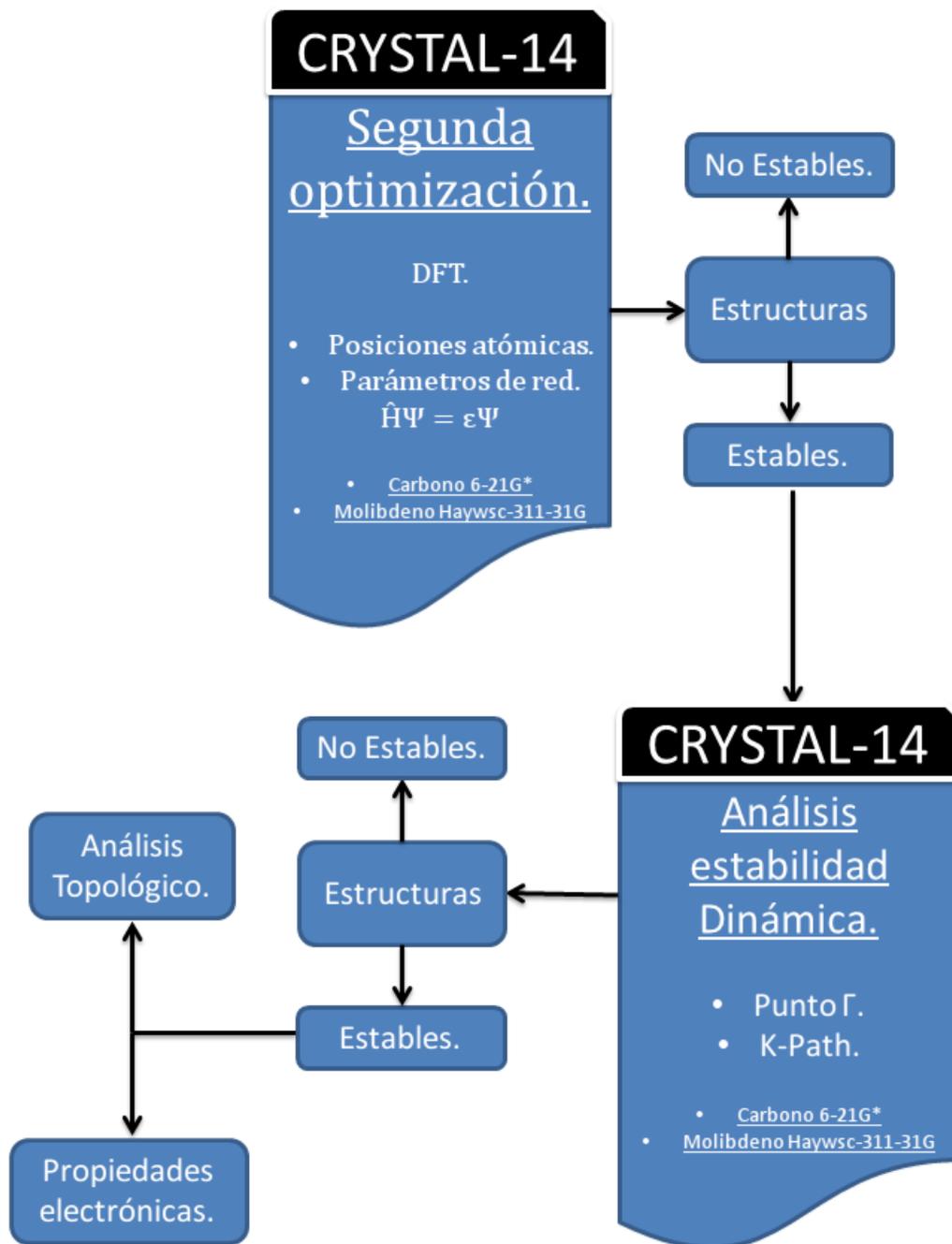


Figura 4.4: Etapa 3 de Segunda optimización y análisis de estabilidad dinámica - MoC.

Capítulo 5

Resultados y discusiones

La metodología presentada anteriormente permite establecer que, mediante los métodos computacionales ab-initio se reprodujeron una estructura cristalográfica cúbica y tres hexagonales reportadas en la literatura con sus respectivos parámetros de red en equilibrio, además de sus respectivas simetrías (grupo espacial correspondiente) y Z (Número de átomos por celda).

Se generaron ocho nuevas fases cristalinas en las cuales se encuentran dos ortorrómbicas, dos tetragonales, una hexagonal y tres cúbicas; el proceso realizado y los paquetes computacionales empleados en cada fase de la investigación se aprecia en la figura 4.1.

Para generar un número de estructuras cristalinas mediante algoritmos evolutivos se utilizaron los paquetes computacionales USPEX, Octave, y Quantum Espresso. A partir de estos se realizaron varias generaciones de estructuras cristalinas de la estequiometría en estudio y su clasificación se encuentra en la tabla 5.1.

Estas son la materia prima de nuestra investigación, y se encuentra una alta concentración de estructuras del sistema cristalino triclinico que corresponden a un 73.17 % del total de las estructuras generadas, así como un intervalo desde 3.02 % \rightarrow 6.13 % de estructuras en los otros siete sistemas cristalinos existentes.

Dichas estructuras son candidatas a someter a filtros de estabilidad energética y

dinámica con el fin de poder encontrar nuevas fases cristalinas.

Tabla 5.1: Fases cristalinas generadas

Generación	Estructuras	Cubicas	Ortorrómbicas	Hexagonales	Monoclínicas	Romboedrales	Tetraedrales	Triclínicas
1	119	0	5	1	6	2	5	100
2	419	2	6	19	7	10	14	361
3	121	3	8	4	6	0	6	94
4	205	5	3	10	12	8	13	154
5	99	15	12	3	5	4	3	57
6	226	18	5	36	25	12	26	104
Totales	1189	43	39	73	61	36	67	870

Bajo las etapas y filtros en cada una de estas se logró establecer un conjunto de estructuras cristalinas candidatas para realizar una optimización de geometría buscando un equilibrio en sus parámetros de celda. el resultado de el proceso de optimización se presenta en la figura 5.1.

De la cual es importante resaltar que se obtuvo en el proceso de primera optimización un conjunto de estructuras que no sobrepasa el 7% de las estructuras generadas inicialmente, así como después de una segunda optimización se obtuvo menos del 1% de estructuras

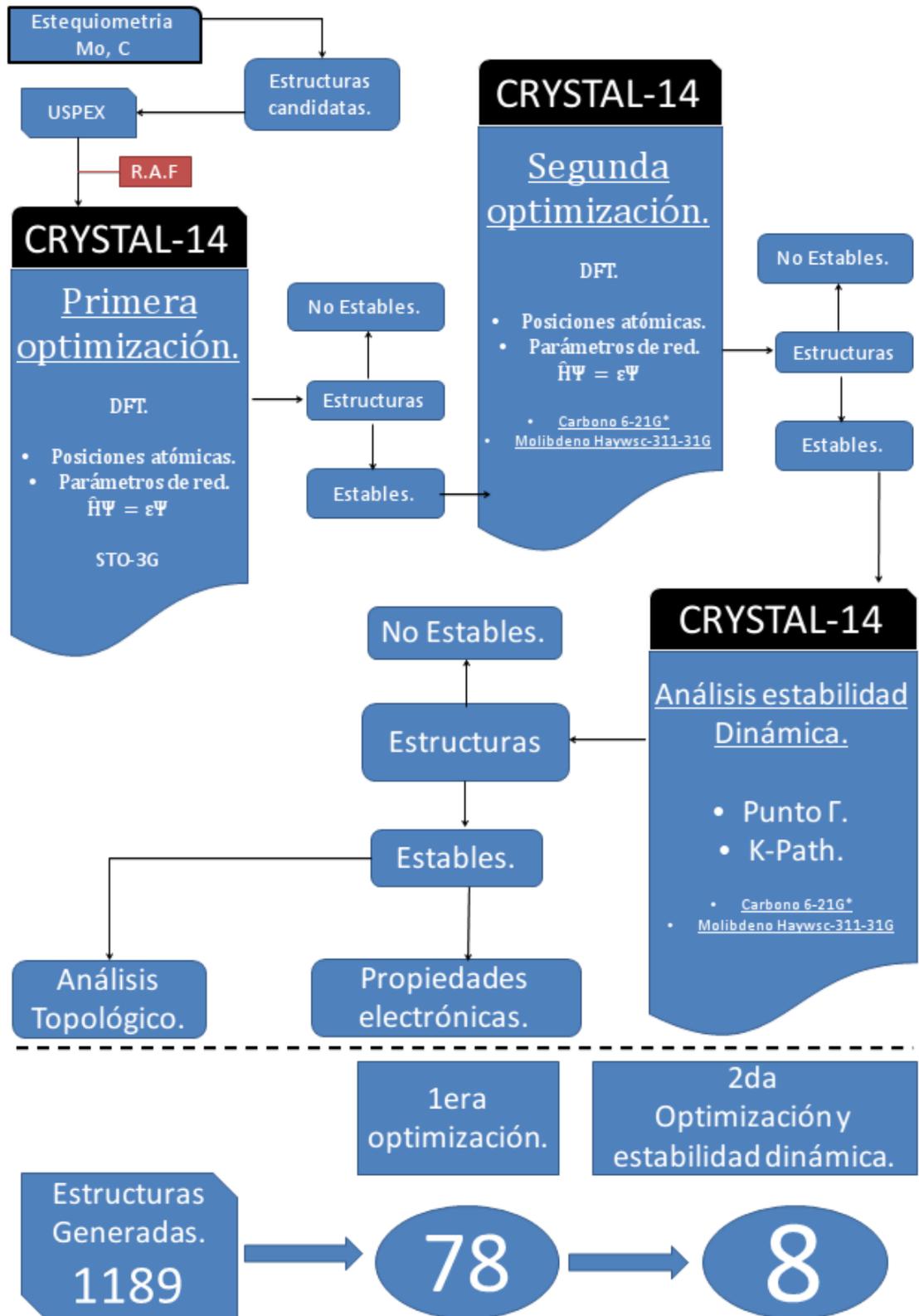


Figura 5.1: Proceso y Resultados de la metodología de investigación implementada.

5.1. Generalidades

Los métodos computacionales ab-initio descritos en la sección anterior nos permiten determinar los parámetros estructurales de los cristales reportados y generados bajo nuestra metodología, las energías de cohesión E_{coh} para cada una de las estructuras reportadas en la literatura, estos valores se encuentran en la tabla 5.2 y tabla 5.3.

Tabla 5.2: Fases cristalinas reportadas y reproducidas

Sistema	Z	Grupo espacial		a/Å	c/Å	E_{cohe}/eV
α -MoC	1	Fm $\bar{3}$ m	Calc.	4.317		14.930
	4		Exp. ^{[5], [6]}	4,2777 ± 5		14,45 ± 0,19 ^[10]
		Exp. ^{[17], [41]}	4.27			
		Fm $\bar{3}$ m	Exp. ^[42]	4.280		
		Fm $\bar{3}$ m	Exp. ^[43]	4.2480(1)		
		Exp. ^[44]	4.281			
		Exp. ^[45]	4.246(2)			
	Exp. ^[46]	4.281				
γ -MoC	1	P-6m2	Calc.	2.878	2.812	15.446
	1		Exp. ^{[17], [47]}	2.898	2.809	
		P-6m2	Exp. ^[48]	2.903	2.787	
		P-6m2	Exp. ^[49]	2.897	2.814	
			Exp. ^[50]	2.901	2.786	
			Exp. ^[41]	2.900	2.820	
γ' -MoC	4	P6 ₃ /mmc	Calc.	2.937	10.847	15.107
	4		Exp. ^{[17], [47]}	2.932	10.97	
η -MoC	6	P6 ₃ /mmc	Calc.	3.028	15.197	15.064
	6		Exp. ^[17]	3.00	14.58	
			Exp. ^[41]	3.00	14.52	
			Exp. ^[1]	3.046	14.793	
	Exp. ^[51]	3.010	14.610			

La energía de cohesión para la fase α -MoC reportada experimentalmente [10] con simetría $Fm\bar{3}m$ está en acorde con el valor calculado con un error del $\sim 1.7\%$. La Tabla 5.2 muestra los valores de la energía de cohesión correspondientes a las fases

Tabla 5.3: Fases cristalinas nuevas.

Cristal	S.G.N	Z	a/Å	b/Å	c/Å	E_{cohe}/eV
1	$Cmcm$	2	3.510	6.080	4.272	14.984
2	$Pm\bar{3}m$	1	2.686			14.597
3	$Cmcm$	2	2.827	12.434	2.478	14.419
4	$F\bar{4}3m$	1	4.574			14.404
5	$P\bar{4}2_1m$	4	3.858		5.715	14.381
6	$P\bar{4}3m$	4	4.468			14.113
7	$P4_2/mnm$	4	5.690		2.901	14.021
8	$P6mm$	2	3.898		3.879	13.009

γ -MoC, γ' -MoC, y η -MoC. Los valores más negativos de E_{coh} nos permite establecer para las estructuras mencionadas una secuencia de estabilidad dada por : γ -MoC > γ' -MoC > η -MoC > α -MoC.

5.2. Estructuras cristalinas

Los resultados obtenidos para los parámetros de red sobre las estructuras reportadas experimentalmente se encuentran consignados en la Tabla 5.2, en la cual se puede apreciar que el porcentaje de error para nuestros cálculos son menores de $\sim 1\%$, excepto en el parámetro de red del cristal η -MoC que es del $\sim 4.7\%$; así como también los sistemas cristalinos pueden ser observados en la Fig 5.2. En la Figura 5.3 podemos apreciar las estructuras cristalinas de los nuevos cristales (Crystal 1-8).

Las posiciones de Wickoff, el tipo de simetría y coordenadas de cada átomo mostrado en las figuras anteriores se encuentran en las tablas 5.4 y 5.5 esta información se obtuvo mediante la base de datos cristalografica *Bilbao Crystallographic Server* [52], para el correspondiente análisis de los cristales se realizó por grupos dados por cristales reportados y nuevos cristales:

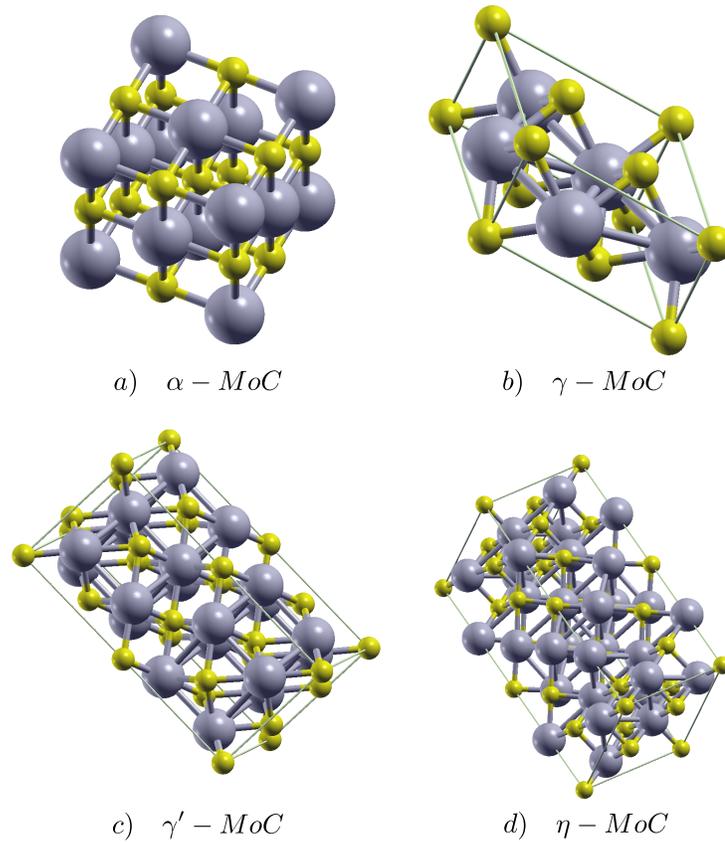


Figura 5.2: Estructuras cristalinas reportadas de MoC.

5.3. Posiciones de Wyckoff de los cristales reportados

En la Tabla 5.4, se encuentra la información pertinente a la parte estructural de cada uno de los cristales reportados así:

- La primera estructura reportada α -MoC de tipo fcc que posee simetría $Fm\bar{3}m$; el átomo de Mo se encuentra en las coordenadas $(0, 0, 0)$ y posee una posición de Wyckoff 4a, así como seis átomos en sus entorno como sus vecinos mas cercanos. Para el átomo de C su posición de Wyckoff es 4b y esta ubicado en las coordenadas $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, y también posee en mismo número de átomos a su alrededor; ambos átomos poseen simetría de sitio de grupo $m\bar{3}m$, así como grupo cristalográfico puntual O_h y la menor distancia entre los átomos de

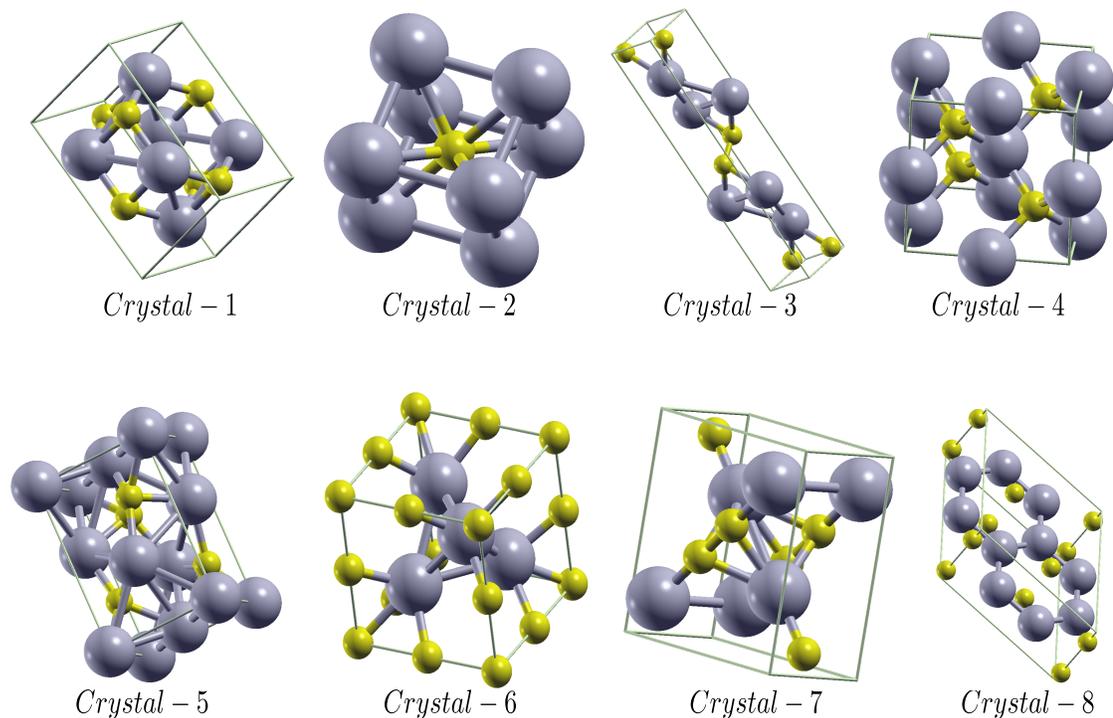


Figura 5.3: Nuevas fases cristalinas MoC.

Tabla 5.4: Valores y especificaciones para los cristales reportados de MoC; Z: Número de átomos por celda, C.O: Número de Coordinación, Posición de Wyckoff en la unidad asimétrica, Coordenadas, Posiciones atómicas, S.S.G: simetría de sitio de grupo, S.N : Notación de Schoenflies .

Sistema	Z	Grupo espacial	Mo				C			
			Coordenadas	Wyckoff posición	C.O	S.S.G/(S.N)	Coordenadas	Wyckoff posición	C.O	S.S.G/(S.N)
α -MoC	1	$Fm\bar{3}m$	(0,0,0)	4a	6	$m\bar{3}m/(O_h)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	4b	6	$m\bar{3}m/(O_h)$
γ -MoC	1	$P\bar{6}m2$	$(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{2})$	1d	6	$\bar{6}m2/(D_{3h})$	(0,0,0)	1a	6	$\bar{6}m2/(D_{3h})$
γ' -MoC	4	$P6_3/mmc$	$(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{18913}{50006})$	4f	3	$3m/(C_{3v})$	$(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ (0,0,0)	2c 2a	6 6	$\bar{6}m2/(D_{3h})$ $\bar{3}m/(D_{3d})$
η -MoC	6	$P6_3/mmc$	$(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{4249}{10006})$ (0,0, $\frac{1}{4}$)	4f 2b	3 6	$3m/(C_{3v})$ $\bar{6}m2/(D_{3h})$	$(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{104}{625})$ (0,0,0)	4f 2a	6 6	$3m/(C_{3v})$ $\bar{3}m/(D_{3d})$

molibdeno y carbono es de 2.159Å.

Para este cristal el Mo tiene una hibridación de tipo $sp^3 d^2$, la cual es consistente con el tipo de geometría de la estructura cristalina.

- La fase cristalina γ -MoC reportada en la literatura con grupo espacial $P\bar{6}m2$, tiene para el Mo y el C simetría de sitio de grupo $\bar{6}m2$ y grupo cristalográfico

puntual D_{3h} ; cada átomo de Mo tiene posición de Wyckoff 1d y se encuentra ubicado en las coordenadas $(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{2})$; alrededor de el posee seis átomos de C como sus primeros vecinos. y la menor distancia es 2.178Å ; En el caso del Carbono su posición de Wyckoff es 1a con coordenadas $(0, 0, 0)$ y también seis átomos de Mo alrededor de el como los mas cercanos; la menor distancia entre átomos de Mo es de 2.878Å . En el caso de la segunda estructura reportada el átomo de molibdeno forma en el compuesto una hibridación de tipo spd^4 , la cual corresponde a un prisma trigonal.

- El cristal reportado γ' -MoC posee tres átomos los cuales forman la estructura; para el carbono dos átomos, uno de ellos con coordenadas $(0, 0, 0)$ ubicados en las esquinas de la celda, alrededor de este se encuentran seis átomos de Mo a una distancia de 2.149Å , su posición de Wyckoff 2a corresponde a una simetría de sitio de grupo $\bar{3}m$ y un grupo puntual cristalográfico D_{3d} ; en el interior de la celda el segundo átomo de C con coordenadas $(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ su posición de Wyckoff 2c y alrededor de este átomo se encuentran seis átomos de molibdeno como sus vecinos mas cercanos a una distancia de 2.193Å su correspondiente simetría de sitio de grupo es $\bar{6}m2$ y grupo cristalográfico puntual D_{3h} ; para el átomo de molibdeno con coordenadas $(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{18913}{50000})$ al interior de la estructura se encuentran siete átomos a su alrededor de los cuales seis son de C y uno de Mo; solo tres átomos de carbono se encuentran a 2.193Å , los otros tres a 2.149Å y el restante de Mo a 2.783Å ; su posición de Wyckoff 4f corresponde a una simetría de sitio de grupo $3m$ y grupo cristalográfico puntual C_{3v} , para la tercera estructura reportada de grupo espacial 194 el átomo de molibdeno forma en el compuesto una hibridación de tipo pd , esta especie es del tipo de una geometría trigonal piramidal.
- El sistema cristalino reportado η -MoC esta conformada por cuatro átomos dos de carbono y dos de molibdeno; las coordenadas atómicas de los átomos de Mo son $(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{4249}{10000})$ y $(0, 0, \frac{1}{4})$; en el caso del átomo interno este tiene seis átomos de carbono a su alrededor de los cuales tres se encuentran a una distancia de 2.087Å y los otros tres a 2.232Å ; su posición de Wyckoff 4f corresponde a

una simetría de sitio de grupo $3m$ y un grupo cristalográfico puntual C_{3v} ; para el átomo de molybdenum que se encuentra sobre el eje Z su posición de Wyckoff 2b corresponde a un grupo cristalográfico puntual D_{3h} con una simetría de sitio de grupo $\bar{6}m2$; en su entorno se encuentran seis átomos de carbono ubicados a una distancia de 2.161Å ; en un correspondiente análisis de los átomos de C sus coordenadas atómicas son $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{104}{625})$ para el átomo que se encuentra en las esquinas de la celda su posición de Wyckoff es 2a y su grupo cristalográfico puntual es D_{3d} con una simetría de sitio de grupo $\bar{3}m$ a su alrededor se encuentran seis átomos de Mo a una distancia de 2.087Å ; posee una simetría de sitio de grupo $3m$ y un grupo cristalográfico puntual C_{3v} así como una posición de Wyckoff 2b; el átomo interior de carbono tiene también seis átomos en su entorno de Mo de los cuales tres se encuentran a 2.161Å y los restantes a 2.232Å ; tiene un grupo cristalográfico puntual C_{3v} y una simetría de sitio de grupo $3m$ así como una posición de Wyckoff 4f; esta estructura reportada de sistema cristalino hexagonal con grupo espacial 194 esta conformada por cuatro átomos dos de C y dos de Mo, los átomos de molibdeno cada uno forman en el complejo una hibridación distinta así:

Para el átomo de Mo que se encuentra ubicado sobre el eje Z, su geometría es de tipo trigonal prismática lo cual nos permite conocer que se deriva en un tipo de hibridación spd^4 o pd^5 . en el complejo atómico.

En el caso del átomo que se encuentra ubicado internamente en el sistema cristalino mencionado, este presenta un tipo de hibridación pd lo cual corresponde a una geometría de tipo trigonal piramidal.

5.4. Posiciones de Wyckoff de las nuevas fases cristalinas

En la Tabla 5.5 se encuentra la información pertinente a la parte estructural de cada uno de los nuevos cristales así :

Tabla 5.5: Valores y especificaciones para los cristales generados de MoC; Z: Número de átomos por celda, C.O: Número de Coordinación, Posición de Wyckoff en la unidad asimétrica, Coordenadas o Posiciones atómicas, S.S.G: simetría de sitio de grupo, S.N : Notación de Schoenflies .

Crystal	Z	Space Group	Mo				C			
			Coordenadas	Wyckoff posición	C.O	S.S.G/(S.N)	Coordenadas	Wyckoff posición	C.O	S.S.G/(S.N)
1	2	$Cmcm$	$(-\frac{1}{2}, \frac{2083}{12500}, -\frac{1}{4})$	4c	3	$m2m/(C_{2v})$	$(0, -\frac{33}{100}, -\frac{1}{4})$	4c	3	$m2m/(C_{2v})$
2	1	$Pm\bar{3}m$	$(0, 0, 0)$	1a	8	$m\bar{3}m/(O_h)$	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	1b	8	$m\bar{3}m/(O_h)$
3	1	$Cmcm$	$(\frac{1}{2}, \frac{1629}{10000}, \frac{1}{4})$	4c	2	$m2m/(C_{2v})$	$(0, \frac{287}{10000}, \frac{1}{4})$	4c	2	$m2m/(C_{2v})$
4	1	$F43m$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	4b	4	$43m/(T_d)$	$(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$	4d	3	$43m/(T_d)$
5	4	$P42_1m$	$(0, -\frac{1}{2}, -\frac{483}{1250})$	2c	4	$2mm/(C_{2v})$	$(-\frac{11}{80}, \frac{453}{1250}, \frac{1331}{5000})$	4e	1	$m/(C_s)$
6	4	$P43m$	$(-\frac{14219}{50000}, -\frac{14219}{50000}, -\frac{14219}{50000})$	4e	3	$3m/(C_{3v})$	$(0, 0, 0)$ $(-\frac{1}{2}, 0, 0)$	1a 3d	4 4	$43m/(T_d)$ $\bar{4}2m/(D_{2d})$
7	4	$P4_2/mnm$	$(-\frac{5653}{31250}, \frac{5653}{31250}, 0)$	4g	5	$m2m/(C_{2v})$	$(\frac{1029}{25000}, -\frac{1029}{25000}, 0)$	4g	1	$m2m/(C_{2v})$
8	2	$P6mm$	$(\frac{3333}{10000}, -\frac{3333}{10000}, -\frac{2329}{5000})$	2b	3	$3m/(C_{3v})$	$(0, 0, \frac{1321}{6250})$ $(0, 0, -\frac{2877}{20000})$	1a 1a	1 1	$6mm/(C_{6v})$ $6mm/(C_{6v})$

- El cristal 1 este posee átomos de la estequiometría binaria en estudio con las siguientes coordenadas: para el Mo $(-\frac{1}{2}, \frac{2083}{12500}, -\frac{1}{4})$ y para el C $(0, -\frac{33}{100}, -\frac{1}{4})$; su sistema cristalino ortorrómbico de simetría $Cmcm$ nos presenta un solo tipo de grupo cristalográfico puntual determinado como C_{2v} y una simetría de sitio de grupo $m2m$ para ambos elementos; este cristal posee la particularidad que ambos elementos se encuentran rodeados en su entorno por el mismo número de átomos, cinco en específico en el caso del Mo, y esta rodeado por tres átomos de carbono los cuales se encuentran a 2.027Å y los otros dos restantes a 2.136Å y para el C el entorno es el mismo así como las mismas distancias, además de tener ambos elementos la misma posición de wyckoff 4c. El átomo de Mo posee tres ligandos separados entre si a 120° cada uno, lo que da lugar a una geometría de tipo trigonal planar con una hibridación de tipo sp^2 o p^2d .
- El sistema cristalino cúbico presentado en el Crystal 2 posee una simetría $Pm\bar{3}m$; las coordenadas para el átomo de molibdeno se encuentran en los vértices del sistema cristalino y su posición de wyckoff 1a nos indica una simetría de sitio de grupo $m\bar{3}m$ y asociado a este un grupo cristalográfico puntual determinado como O_h .

A su alrededor este átomo existen 12 átomos de los cuales 4 son de molibdeno y 8 de carbono, las distancias a cada uno de ellos son 2.686Å y 2.326Å respectivamente; para el carbono ubicado en el centro de la celda, en su entorno se

encuentra rodeado de 8 átomos de molibdeno los cuales están a la distancia ya mencionada, y con una posición de wyckoff 1b y un grupo cristalográfico puntual y simetría de sitio de grupo iguales al molibdeno. Para este cristal el átomo de Mo tiene ocho ligandos que dan lugar a una geometría antiprismática cuadrada propia del Nitrosonium octafluoroxenate [53].

- El Cristal 3 de tipo ortorrómbico con una simetría $Cmmm$ posee un átomo de Mo en el punto $(\frac{1}{2}, \frac{1629}{10000}, \frac{1}{4})$. Este se encuentra rodeado por siete átomos siendo de estos cinco de Mo y dos de C; respecto a los átomos de Mo cuatro se encuentran a 2.868Å y uno a 2.478Å , y los dos átomos de carbono restantes están separados por 2.187Å este ordenamiento nos presenta un grupo cristalográfico puntual determinado como C_{2v} y una posición de wyckoff 4c. Para el carbono este está ubicado en las coordenadas $(0, \frac{287}{10000}, \frac{1}{4})$ a su alrededor se encuentran cuatro átomos, dos de cada elemento, los de Molibdeno a una distancia 2.187Å y los de carbono a 1.430Å así como una posición de wyckoff 4c y su grupo cristalográfico puntual C_{2v} . Lo cual nos lleva a concluir que posee una hibridación de tipo p^2d^2 o sd^2p lo cual es característico de una geometría de tipo plano-cuadrada; su simetría de sitio de grupo $m2m$ es igual en cada tipo de átomo.

- El cristal 4 de tipo cúbico con una simetría $F\bar{4}3m$ en todo el centro de la celda se tiene un átomo de molibdeno que se encuentra rodeado por cuatro átomos de carbono los cuales se encuentran a 1.981Å . Este ordenamiento nos presenta un grupo cristalográfico puntual determinado como T_d y una posición de wyckoff 4b. Para el carbono este está ubicado en las coordenadas $(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$ y en su entorno se encuentran también cuatro átomos de carbono a la distancia ya mencionada y con una posición de wyckoff 4b, así como un grupo cristalográfico puntual tetraedral. En este cristal el Mo que se encuentra en el centro de la estructura tiene cuatro ligandos que generan una geometría Tetrahedral, lo cual nos lleva a concluir que esta tiene un tipo de hibridación sp^3 . Ambos átomos que generan la estructura cristalina poseen una simetría de sitio de grupo $\bar{4}3m$.

- El sistema cristalino tetragonal presentado en el cristal 5 posee una simetría $P\bar{4}2_1m$. En la coordenada $(0, 0, 0)$ se encuentra un átomo de Mo el cual a su vez esta rodeado por cuatro átomos de carbono a una distancia de 2.134Å . Su posición de wyckoff es 2a y su grupo cristalográfico puntual determinado es S_4 así también como simetría de sitio de grupo $\bar{4}$. Respecto a el átomo de carbono que se encuentra ubicado en $(-\frac{11}{80}, \frac{453}{1250}, \frac{1331}{5000})$ tiene en su entorno cinco átomos de los cuales uno es de carbono y se encuentra a una distancia de 1.501Å . Para los cuatro átomos restantes de molibdeno, las distancias a estos son las siguientes: dos átomos se encuentran a 2.134Å ; el tercero a 2.093Å , y el cuarto a 2.122Å . Su posición de wyckoff es 4e y un grupo cristalográfico puntual C_s y un simetría de sitio de grupo m . El átomo de molibdeno en $(0, -\frac{1}{2}, -\frac{483}{1250})$ esta rodeado por cuatro átomos de carbono dos a 2.122Å y los restantes a 2.093Å . Su posición de wyckoff es 2c y un grupo cristalográfico puntual determinado como C_{2v} así como una simetría de sitio de grupo $2mm$; esta estructura posee varios átomos de Mo que generan la estructura cristalina, para el átomo que se encuentra sobre el eje X tiene cuatro ligandos que generan una geometría Seesaw [54], con una variación ya que los ángulos que se forman son de $107,9^\circ$; esta tiene una hibridación de tipo sp^3d lo cual es característico de la geometría analizada. Por otra parte el otro átomo de Mo que se encuentra en las esquinas del cristal tiene cuatro ligandos que generan una geometría Seesaw, con una variación ya que los ángulos que se forman son de $89,01^\circ$; y un tipo de hibridación sp^3 .
- Para el cristal cúbico determinado en el Cristal 6 posee una simetría $P\bar{4}3m$. En la coordenada $(-\frac{14219}{50000}, -\frac{14219}{50000}, -\frac{14219}{50000})$ esta localizado un átomo de Mo el cual a su vez esta rodeado por siete átomos de los cuales cuatro son de carbono, de estos tres se encuentran a 2.039Å y uno a 2.201Å . Los tres átomos de molibdeno están a 2.725Å . Su posición de wyckoff es 4e y un grupo cristalográfico puntual determinado como C_{3v} incluso una simetría sitio de grupo $3m$. En la estructura se encuentra un átomo de carbono ubicado en $(0, 0, 0)$. Este tiene su posición de Wyckoff 1a y un grupo cristalográfico puntual determinado como T_d y a su alrededor cuatro átomos de Molibdeno a 2.201Å además una simetría sitio de grupo $\bar{4}3m$. El tercer átomo con el que genera la celda es de carbono

y posee las coordenadas de $(-\frac{1}{2}, 0, 0)$ y esta rodeado por cuatro átomos de Molibdeno a 2.039Å . Su posición de wyckoff es 3d y un grupo cristalográfico puntual determinado como D_{2d} así como una simetría sitio de grupo $\bar{4}2m$. En este cristal de grupo espacial 215 su átomo de Mo tiene tres ligandos que generan una geometría Trigonal piramidal, lo cual nos da a concluir que posee una hibridación de tipo pd .

- El sistema cristalino 7 de tipo tetragonal tiene una simetría $P4_2/\bar{m}nm$. En las coordenadas $(-\frac{5653}{31250}, \frac{5653}{31250}, 0)$ de la celda se encuentra un átomo de molibdeno que esta rodeado por cinco átomos de carbono de los cuales cuatro se encuentran a 2.171Å ; el átomo restante se encuentran a 1.869Å . Para el átomo de carbono ubicado en $(\frac{1029}{25000}, -\frac{1029}{25000}, 0)$, este tiene en su entorno seis átomos de los cuales cinco son de molibdeno y uno de carbono. Para el átomo de carbono la distancia al de la misma especie es de 1.397Å . Con respecto a los de Molibdeno, cuatro de estos se encuentran 2.171Å y el restante a 1.869Å . Este ordenamiento nos presenta un grupo cristalográfico puntual C_{2v} y una posición de Wyckoff 4g para ambos átomos, además de una simetría sitio de grupo $m2m$. Para este sistema cristalino se encuentran cuatro ligandos a su átomo de Mo lo cual deriva en una geometría similar a la del XeF_4 es decir de tipo plano-cuadrada lo cual nos lleva a concluir que posee una hibridación de tipo p^2d^2 o sd^2p .
- El cristal 8 de sistema cristalino hexagonal posee una simetría $P6mm$. En la coordenada $(\frac{3333}{10000}, -\frac{3333}{10000}, -\frac{2329}{5000})$ se encuentra ubicado un átomo de Molibdeno. El cual a su vez esta rodeado por tres átomos molibdeno y se se encuentran a 2.251Å . Su posición de wyckoff es 2b y un grupo cristalográfico puntual determinado como C_{3v} y una simetría de sitio de grupo $3m$. Los dos átomos restantes que generan la celda son de carbono y se encuentran ubicados en las coordenadas $(0, 0, \frac{1321}{6250})$; $(0, 0, -\frac{2877}{20000})$. Para el primero de ellos en su alrededor puede observar otro átomo de carbono a 1.378Å . Para el segundo átomo de carbono posee el mismo entorno que el anterior. Su posición de wyckoff es 1a y un grupo cristalográfico puntual determinado como C_{6v} para los átomos ya

mencionados y su correspondiente simetría sitio de grupo $6mm$. Para esta estructura de grupo espacial 189 el Mo esta asociado a tres ligandos con respecto a su átomo de Mo lo cual deriva en una geometría de tipo triangular planar así como se ven sus ángulos por tripletas de 120° , lo cual nos lleva a concluir que posee una hibridación de tipo sp^2 o p^2d .

5.5. Propiedades Electrónicas

En esta sección se realizó un análisis de las propiedades electrónicas de las estructuras reportadas α -MoC, γ -MoC, γ' -MoC, η -MoC así como de las nuevas fases ya mencionadas. Después de realizar una optimización de geometría y un análisis estructural para establecer los parámetros de red en equilibrio, y se procedió a realizar el cálculo de la densidad de estados total (DOSS).

Se puede observar en las Figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 un comportamiento conductor reflejado en la estructura de bandas (BANDS) para los α -MoC, γ -MoC, γ' -MoC, η -MoC; el nivel de Fermi E_F localizado en cero nos muestra el solapamiento de las bandas electrónicas y dado esto definimos un ancho de banda para cada uno de los sistemas cristalinos mencionados así como para las nuevas fases, los estados electrónicos dan muestra de una fuerte dispersión a lo largo de las distintas direcciones del espacio recíproco dando lugar a la característica de un material con alta resistencia térmica así como una importante conductividad eléctrica.

La elección de k-points para el gráfico correspondiente a las BANDS fue realizado mediante la guía propuesta por Setyawan et al [37]; estos caminos nos ayudan a realizar un análisis apropiado de cada uno de los OA (Orbitales atómicos) que comprenden la estructura y así determinar si el carbono o el molibdeno son los que dan un mayor aporte en cada una de las fases a la densidad de estados total; Las bandas de energía y DOSS calculadas están de acuerdo con los resultados aportados por [2, 11]

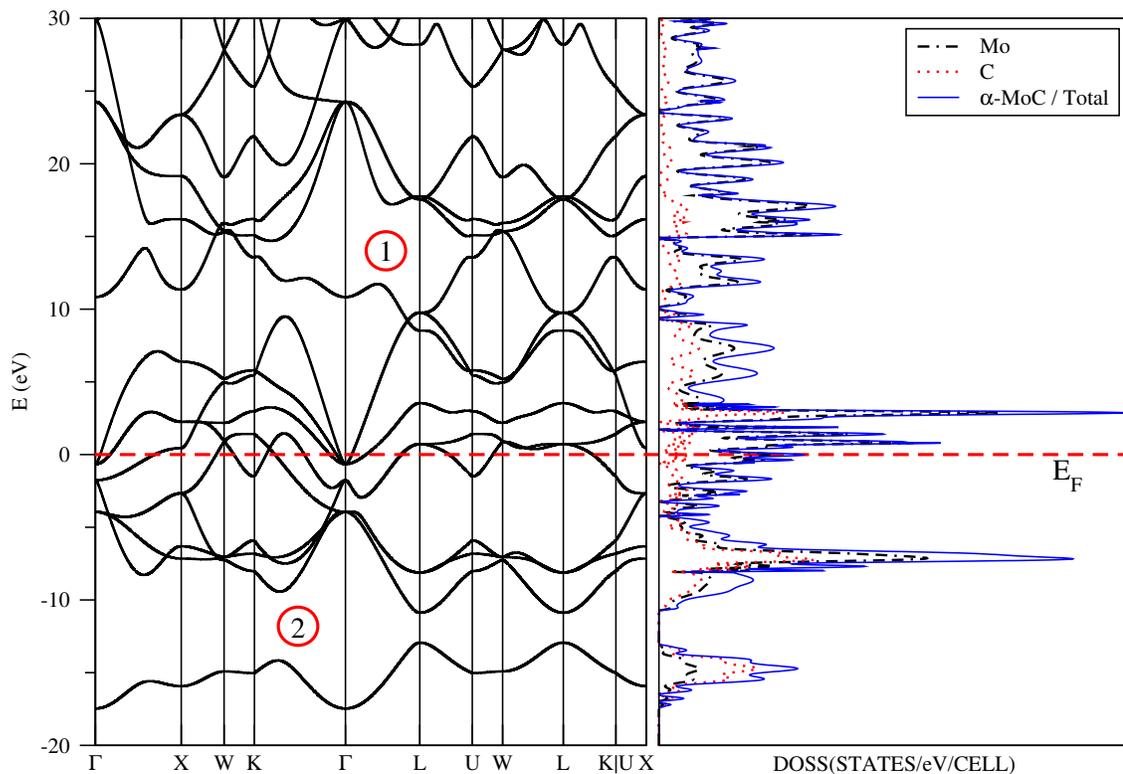
5.6. BANDS-DOSS para los cristales reportados.

La figura 5.4 nos permite apreciar los gráficos correspondientes a el diagrama de bandas de energía (BANDS) en la parte izquierda y de densidad de estados a la derecha para la estructura reportada en la literatura α -MoC de la cual se aprecia su celda convencional en la figura 5.2-a.

El diagrama de bandas nos permite dos regiones de energía a considerar, la primera región se encuentra delimitada desde -11 eV hasta 202 eV, consideraremos esta región en la gráfica solo hasta 30 eV ya que la información relevante de la misma se encuentra en el intervalo ya mencionado; en este se presenta una alta dispersión electrónica alrededor del nivel de fermi E_F , lo cual implica un comportamiento conductor en la estructura cristalina; la presente investigación se encuentra en acuerdo con el trabajo realizado por Krasnenko y sus colaboradores [11]; en la segunda región se exhibe una zona de valores de energía prohibida que se encuentra delimitada entre -11 eV hasta -13 eV.

En la parte derecha de la gráfica se encuentra la densidad de estados (DOSS) correspondiente a la estructura cristalina en análisis la cual permite observar una gran concentración de estados ocupados bajo el nivel de fermi y es de resaltar que en -7.3 eV se encuentra la mas alta concentración. Por lo que se refiere a los estados por encima del nivel de fermi estos se encuentran desocupados, puntualmente en -2.7 eV; esta gráfica también nos presenta la contribución por átomo de carbono o molibdeno a la densidad de estados total por encima y por debajo del nivel de Fermi se observa que el molibdeno es el elemento que mas contribuye a la densidad de estados total.

La figura 5.5 nos permite observar los gráficos correspondientes a el diagrama de bandas de energía (BANDS) y de densidad de estados (DOSS) para el correspondiente análisis electrónico del sistema cristalino hexagonal γ -MoC, dicho sistema se puede apreciar en la figura 5.2-b; el diagrama de bandas de energía posee tres regiones a considerar . La primera desde -9 eV hasta 11 eV, en la cual la dispersión electrónica alrededor del nivel de fermi E_F nos exhibe un comportamiento de tipo conductor; la segunda y tercera región obedecen a regiones de valores de energía prohibidos que se


 Figura 5.4: BANDS y DOSS α -MoC

encuentran por encima y por debajo del nivel de Fermi y se encuentran delimitados desde -11.87 eV a -9.05 eV y 10.74 eV a 11.98 eV respectivamente.

El diagrama DOSS presenta estados totalmente ocupados bajo E_F ; específicamente se puede apreciar un rango de valores donde hay una alta concentración de los mismos desde -1.3 eV hasta -7.3 eV, en este se aprecia la contribución de ambos elementos en la densidad de estados total por átomo de Mo y C a la densidad de estados total, por otra parte por encima del nivel de Fermi se encuentran estados de energía desocupados específicamente en 4.6 eV. La contribución en esta zona a la densidad de estados total esta dada por los átomos de molibdeno.

En la parte derecha de la figura 5.6 observamos el gráfico correspondiente a la densidad de estados para el cristal reportado γ' -MoC, este nos permite determinar las

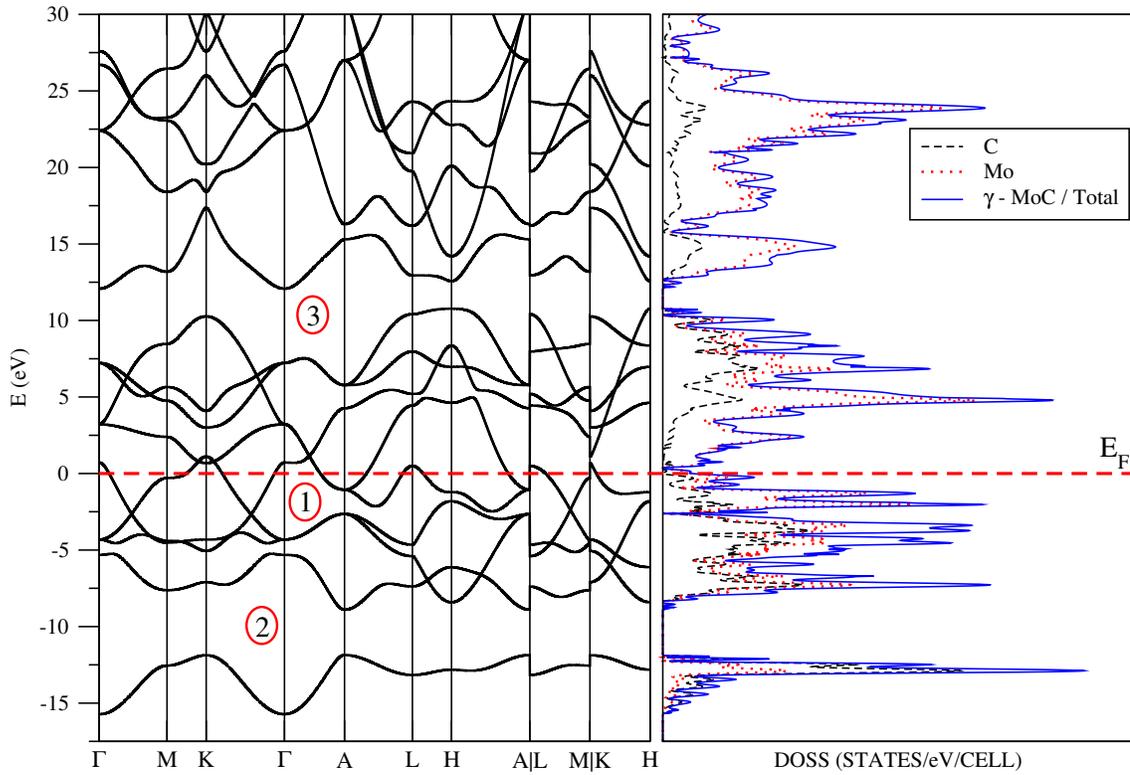


Figura 5.5: BANDS y DOSS γ -MoC

siguientes características :

- Bajo el nivel de fermi se encuentran estados de energía totalmente ocupados puntualmente una gran concentración de los mismos en -2.23 eV, - 3.47 eV, -3.49 eV y -7.38 eV.
- Por encima del nivel de fermi se aprecian estados de energía vacíos y una gran concentración de los mismos se encuentran en 3.46 eV.
- Este sistema cristalino posee cuatro átomos ($Z=4$) en su celda primitiva; en el gráfico solo se observa la densidad de estados total de un átomo de molibdeno (línea punteada) y de un átomo de carbono (línea discontinua), y la densidad de estados total del cristal mencionado (línea continua) resultado de la suma de las amplitudes concernientes a los cuatro átomos que conforman la celda.

- Se pueden apreciar también las contribuciones de los átomos a la densidad de estados total bajo el nivel de fermi por parte de ambos átomos y por encima de este nivel que la mayor contribución esta dada por el molibdeno.

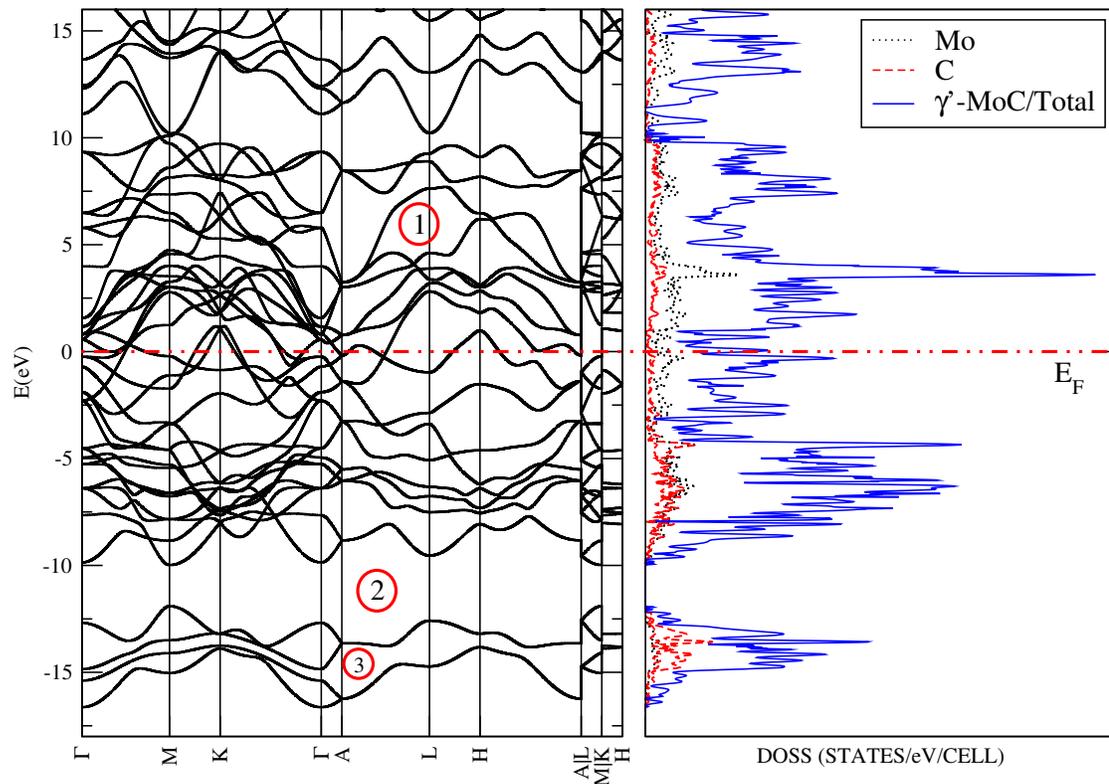


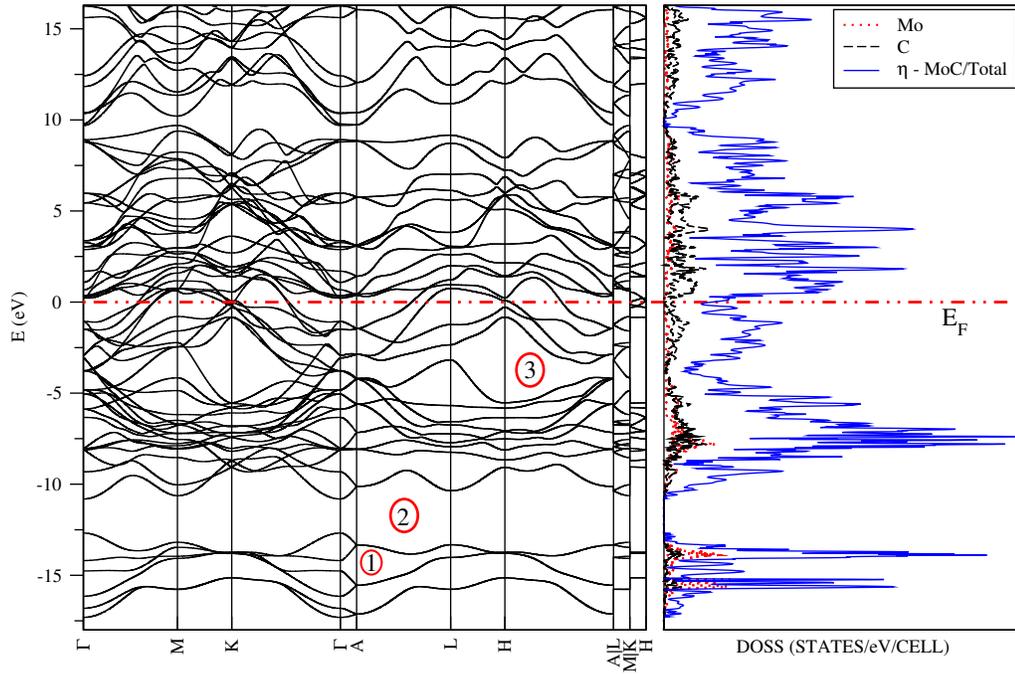
Figura 5.6: BANDS y DOSS γ' -MoC

En lo que concierne al diagrama de bandas de energía que se aprecia al lado izquierdo de el gráfico se pueden identificar tres regiones de bandas de energía a considerar; la primera desde -9.92 eV hasta 16 eV en la cual se observa una alta dispersión electrónica en las vecindades del nivel de fermi E_F lo cual nos permite concluir que la estructura cristalina ilustrada en la figura 5.2-c posee un comportamiento de tipo conductor; la segunda región se encuentra a partir de -12.07 eV hasta -10.04 eV en esta se observa una zona de valores de energía prohibida bajo el nivel de Fermi. La última región se encuentra entre -16.7 eV y -12 eV.

La cuarta estructura cristalina reportada en la literatura η -MoC puede apreciarse su celda convencional en la figura 5.2-d; sus correspondientes diagramas de DOSS and BANDS se observan en la figura 5.7; lo que concierne a el diagrama de bandas de energía y posee 3 zonas de análisis las cuales se encuentran en -17.5 eV a -12.8 eV la primera, la segunda desde -12.73 eV hasta -10.87 eV; esta es una área de valores prohibidos de energía y la última entre -10.87 eV and 18 eV, esta última exhibe un solapamiento de bandas de energía alrededor de el nivel de E_F y nos permite saber que hay una comportamiento de tipo conductor para el cristal reportado.

Con respecto al diagrama de densidad de estados (DOSS) este nos permite establecer las siguientes características :

- Bajo el nivel de fermi hay una alta concentración de estados ocupados, en especifico en el rango que se encuentra desde -7.15 eV hasta -8.24 eV y encima de este se encuentran estados desocupados. Es de notar un gran conjunto de los mismos alrededor 3.9 eV.
- La mayor contribución en estos lugares a la densidad de estados total se encuentra dada por el átomo de molibdeno en lo que respecta a la zona que se encuentra por encima del nivel de fermi E_F y bajo esta la contribución esta dada por el aporte de ambos átomos.
- La estructura cristalográfica posee seis átomos por celda convencional ($Z=6$); en el grafico de DOSS de γ' -MoC solo se encuentra la densidad de estados total de un átomo de molibdeno (línea punteada), de un átomo de carbono (línea discontinua), y la densidad de estados total del cristal mencionado (línea continua) que se encuentra formada por el resultado de la suma de las amplitudes concernientes a los seis átomos que conforman la celda.

Figura 5.7: BANDS y DOSS η -MoC

5.7. BANDS-DOSS para las nuevas fases cristalinas.

Las Figuras 5.8 \rightarrow 5.15 al igual que las estructuras reportadas presentan el correspondiente diagrama de BANDS y DOSS para las nuevas fases cristalinas generados bajo nuestra metodología. Para el primer cristal (ver figura 5.8) se observan las siguientes consideraciones:

- Su diagrama de bandas posee tres regiones de energía, la primera se encuentra desde -13.5 eV to -16.8 eV; la segunda región es una área de valores de energía prohibidos, estos valores se encuentran localizados en un intervalo de -13.5 eV and -9.51 eV; la tercera se encuentra comprendida entre -9.5 eV a 75.5 eV, en esta última región la información relevante se encuentra hasta 23 eV como se aprecia en la figura 5.8. En esta se aprecia una alta dispersión electrónica sobre el nivel de fermi, lo que indica un comportamiento de tipo conductor en la estructura cristalina.

- Por otra parte el diagrama de densidad de estados presenta sobre el nivel de fermi estados desocupados de energía con una alta concentración de los mismos en el rango de 0 a 5 eV, y puntualmente en 3.6 eV
- Por debajo el nivel de fermi se observan estados de energía totalmente ocupados con una alta concentración de los mismos, correspondiente al intervalo de 0 eV a -9.30 eV y con una una concentración máxima en -6.32 eV.
- Adicionalmente las contribuciones a la densidad de estados (DOSS) por parte de los diferentes átomos esta dada así: bajo el nivel de fermi E_F se encuentran que de 0 eV a -5 eV la contribución es mayor por parte del átomo de molibdeno, aunque de -5 eV a -10 eV el aporte es por parte de ambos átomos que conforman la estructura; en el caso de la contribución sobre el nivel se aprecia una mayor contribución por parte del átomo de molibdeno a lo largo de la región superior en la gráfica.
- Esta estructura cristalina posee cuatro ($Z=4$) átomos por celda primitiva como se aprecia en la figura 5.3 (cristal-1) en el gráfico de DOSS del *Cristal – 1* solo se encuentra la densidad de estados total de un átomo de molibdeno (línea punteada) y de un átomo de carbono (línea discontinua), y la densidad de estados total del cristal (línea continua) que se encuentra formada por el resultado de la suma de las amplitudes concernientes a los cuatro átomos que conforman la celda.

En el caso del segundo cristal de tipo cúbico podemos determinar las siguientes consideraciones:

- La figura 5.9 muestra tres regiones de energía a considerar; la primera región ① se encuentra desde -16.96 eV hasta 9.20 eV, la información de estas bandas traslapadas en el nivel de Fermi indica, un comportamiento de tipo conductor en la estructura cristalina.
- La región ② se presenta desde 9.20 eV hasta 10.11 eV; en esta área se encuentran valores de energía prohibida. La tercera región se encuentra desde 10.11 eV hasta 108 eV para nuestro análisis solo es relevante presentar las bandas de energía hasta 20 eV como se aprecia en la figura 5.9.

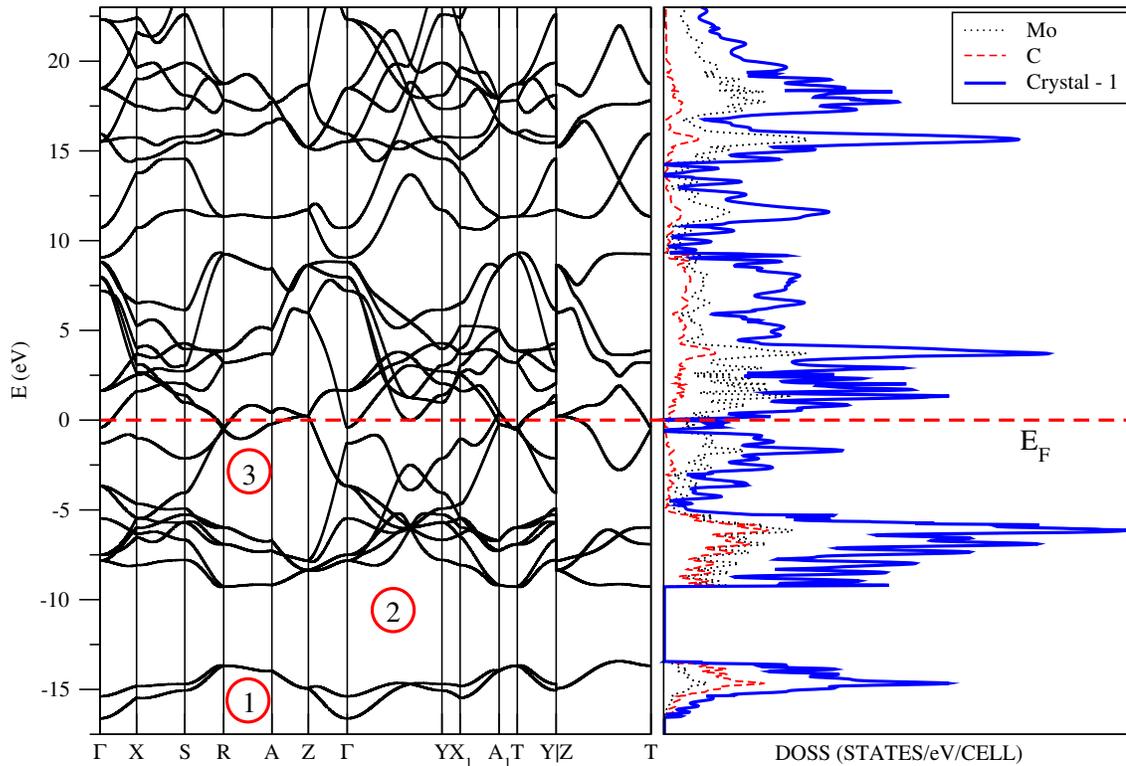


Figura 5.8: BANDS y DOSS Crystal - 1

- En la parte derecha de la figura encontramos el correspondiente gráfico de densidad de estados DOSS. Sobre el nivel de E_F se encuentran estados desocupados y es de resaltar que en 4.98 eV se encuentra una alta concentración.
- Una alta concentración de estados de energía ocupados se encuentran reunidos en -5.45 eV.
- La mayor contribución de estados en las zonas ya mencionadas se encuentra dada de la siguiente forma: por encima del nivel de E_F la mayor contribución está dada por el átomo de molibdeno, bajo este nivel de la contribución está dada por ambos átomos

En el análisis electrónico respectivo a la nueva fase cristalina ortorrómbica 3, se aprecia la siguiente información pertinente de los diagramas de DOSS y BANDS en la figura 5.10

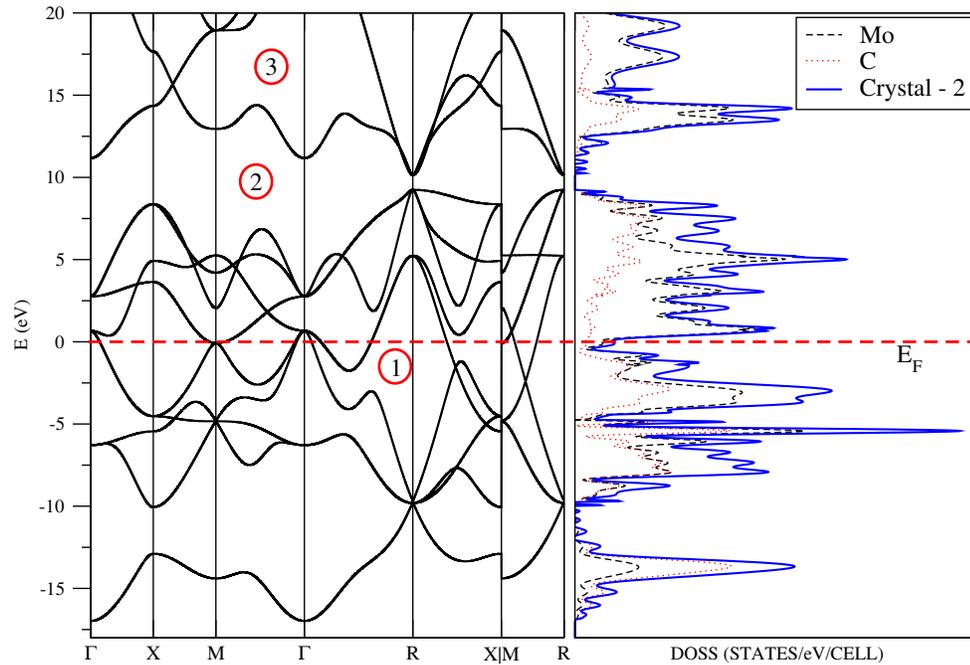


Figura 5.9: BANDS y DOS Crystal - 2

- En la parte derecha de la figura se puede observar que sobre el nivel de Fermi E_F los estados una alta concentración en 3.70 eV y 5.98 eV como puntos mas sobresalientes en dicha región .
- A lo largo de la región por encima del nivel e Fermi se puede apreciar que la contribución de la densidad de estados total por átomo a la densidad de estados total de la estructura cristalina se encuentra distribuida por regiones, des de 0 eV hasta 48 eV el átomo de Mo es el que mas aporta a la densidad de estados total; y desde 48 eV hasta 86.20 eV la contribución esta dada por ambos átomos.
- Bajo el nivel de Fermi se encuentra estados de energía totalmente llenos puntualmente en -3.85 eV; es de resaltar también que en términos de contribución el átomo de molibdeno es el que mas contribuye bajo el nivel mencionado.
- Se encuentra así que en el rango de 7.03 eV a -6.74 eV, es una zona de energía de gran contribución del Mo.

- Este sistema cristalino posee dos 4 átomos en su celda primitiva lo que determina dos formulas por celda ($Z=2$); lo cual implica que como se aprecia en el gráfico de DOSS del *Crystal - 3* solo se encuentra la densidad de estados total de un átomo de molibdeno (línea discontinua) y de un átomo de carbono (línea punteada), y la densidad de estados total del cristal mencionado (línea continua) es el resultado de la suma de las amplitudes concernientes a los cuatro átomos que conforman la celda.
- El diagrama de bandas de energía que corresponde a la sección izquierda de la figura 5.10 posee dos bandas de energía a considerar; la primera se encuentra desde -20.65 eV hasta 85.74 eV; la información de esta banda muestra una alta dispersión electrónica alrededor del nivel de E_F dando lugar a un comportamiento de tipo conductor para el cristal en mención; la segunda region se presenta como una zona de valores prohibidos de energía a partir de 87.4 eV hasta 91.52 eV .

El diagrama de BANDS y DOSS para el sistema cristalino cúbico 4 se aprecia en la figura 5.11.

- El gráfico de bandas de energía (BANDS); una primera banda a tener en consideración es la que se encuentra entre los valores de -8.49 eV a 71.95 eV ; de esta banda solo se analizara hasta 20 eV como se aprecia en la figura 5.11. La cual presenta una dispersión electrónica en alrededor del nivel de fermi dando a lugar a una estructura cristalina con propiedades de tipo conductor.
- A la derecha del la figura se encuentra el correspondiente gráfico de DOSS que nos exhibe una mayor contribución del átomo de molibdeno a la densidad de estados total del sistema cristalino, esto se presenta tanto por encima como por debajo del nivel de fermi.
- Se puede notar que en 1.0 eV, bajo el nivel mencionado se presentan estados de energía totalmente ocupados específicamente en -6.40 eV

Las propiedades electrónicas del sistema tetragonal (cristal-5) se encuentran en la figura 5.12 su correspondiente diagrama de BANDS y DOSS.

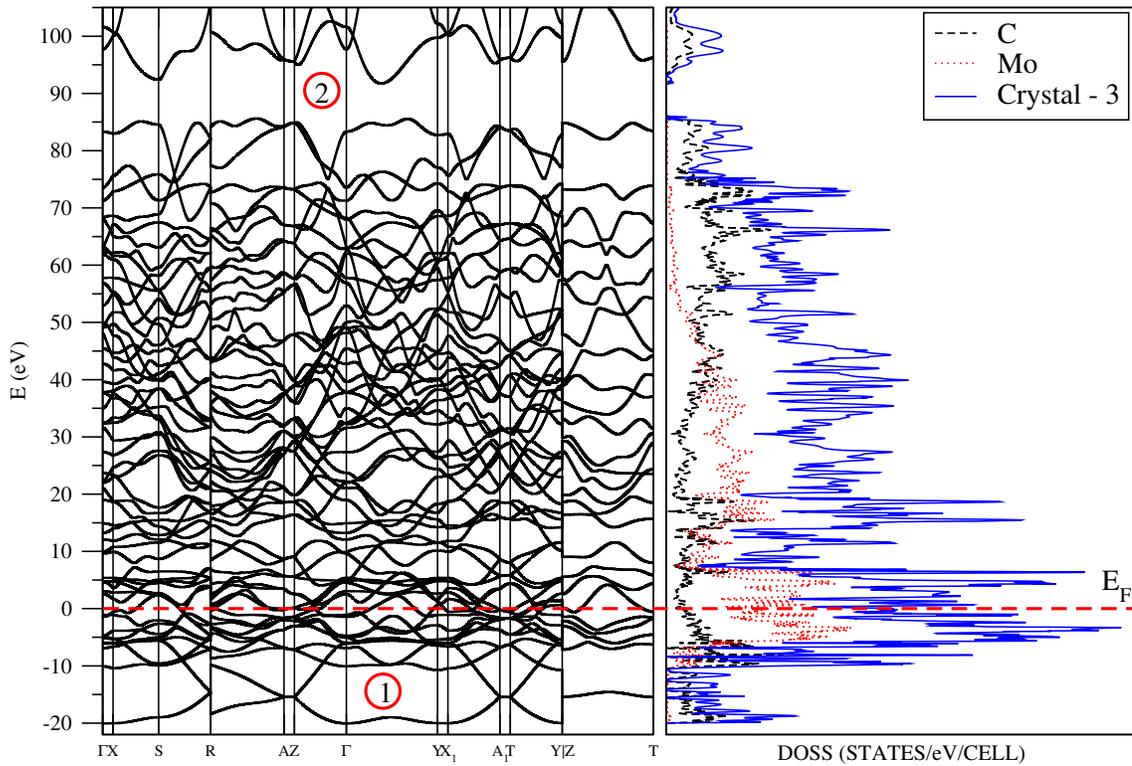


Figura 5.10: BANDS y DOSS Crystal - 3

El análisis de bandas de energía realizado presenta tres regiones de energía a considerar que se encuentran en los intervalos:

- En el correspondiente gráfico de bandas del cristal 5 se aprecia la región ① que corresponde a una área de energía prohibida que se encuentra entre -12.32 eV y -17.43 eV.
- La región ② también corresponde a una zona de valores de prohibidos de energía prohibida que se encuentra delimitada desde -9.59 eV y -10.57 eV.
- La región ③ corresponde desde -9.54 eV 77.97 eV en este intervalo alrededor del nivel E_F se aprecia un solapamiento de las bandas de energía lo cual implica un comportamiento conductor de la estructura cristalina en mención.
- A la derecha del la figura se encuentra el correspondiente gráfico de DOSS que

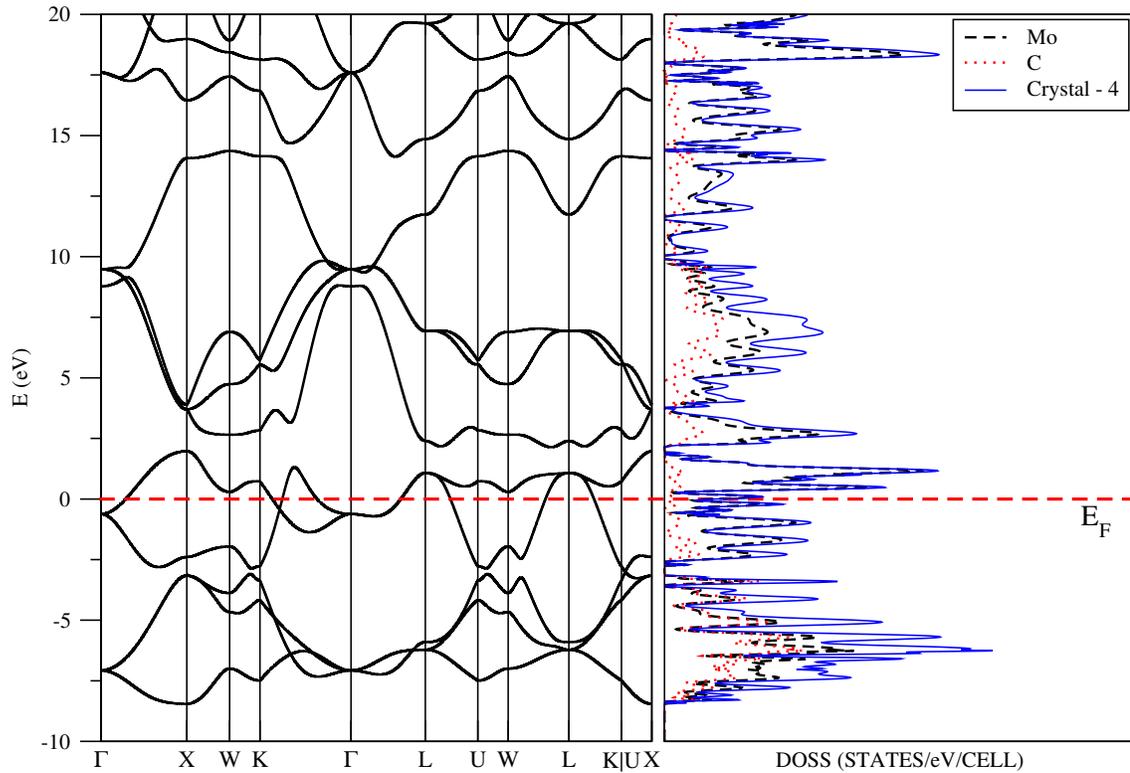


Figura 5.11: BANDS y DOSS Crystal - 4

nos exhibe una concentración de estados disponibles por encima del nivel de Fermi desde 1.40 eV hasta 11.41 eV.

- Por debajo del nivel de fermi, puntualmente en -1.12 eV y -7.77 eV se aprecian una gran concentración de los estados de energía totalmente ocupados.
- La contribución de las densidades de estados total por átomo a la densidad de estados total de la estructura cristalográfica, esta distribuida de la siguiente forma: por encima del nivel de fermi se aprecia la contribución de ambos átomos a la DOSS total; y por debajo de este mismo nivel se aprecia en el correspondiente diagrama que hasta -6.23 eV es por parte del átomo de molibdeno de este punto en adelante es por ambos átomos.
- Para este sistema cristalino se debe considerar que posee ocho átomos por celda primitiva ($Z=4$) como se aprecia en la figura 5.3 (cristal-5) en el gráfico de

DOSS del *Cristal-5* solo se encuentra la densidad de estados total de un átomo de molibdeno (línea discontinua) y de un átomo de carbono (línea punteada), y la densidad de estados total del cristal mencionado (línea continua) es el resultado de la suma de las amplitudes concernientes a los ocho átomos que conforman la celda.

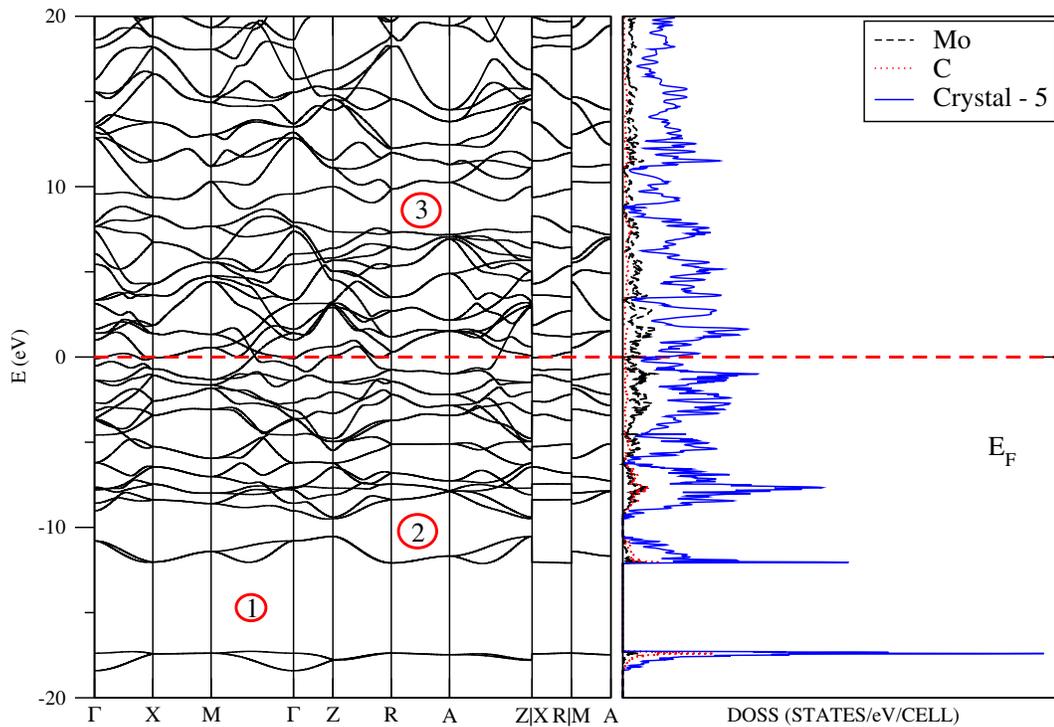


Figura 5.12: BANDS and DOSS Crystal - 5

La figura 5.13 corresponde al diagrama de BANDS and DOSS del sistema cristalino cubico que se presenta en el cristal - 6 en la figura 5.3.

Al igual que la estructura cristalina anterior el cristal-6 presenta un diagrama de bandas de energía que posee tres regiones de energía a considerar que se encuentran en los intervalos:

- En el intervalo establecido desde -9.15 eV hasta -10.69 eV se encuentra la primera región ①, correspondiente a valores de energía prohibidos.

- La segunda región ② a considerar se encuentra a partir de -9.15 eV a 4.05 eV. Esta región permite establecer el tipo de comportamiento de la estructura cristalina dado que la alta dispersión electrónica que se presenta en el nivel de fermi E_F da a lugar a un comportamiento de tipo conductor en el sistema cristalino en consideración.
- En el correspondiente análisis de la zona ③ se aprecian valores de energía prohibida a partir de 4.21 eV hasta 4.29 eV.
- Respecto al gráfico de densidad de estados a la derecha de la figura se puede obtener las siguientes consideraciones: E_F sobre el nivel de fermi se encuentra estados de energía vacíos de los cuales se presenta una alta concentración entre los intervalos 1.7 eV hasta 2.3 eV y 8.13 eV a 6.20 eV.
- Bajo el nivel de fermi se presentan estados de energía completamente ocupados puntualmente en -3.24 eV, 3.41 eV, 5.74 eV y -6.31 eV.
- Las contribuciones de las densidades de estados totales por átomos a la densidad de estados total de la fase cristalina esta distribuida de la siguiente forma: por encima del nivel de fermi hasta 4.21 eV se aprecia un mayor aporte del metal de transición e incrementando la contribución es por parte de ambos átomos. Bajo el nivel de Fermi se encuentra que el aporte de las DOSS totales de los elementos a la DOSS total de la fase cristalina es por parte de ambos átomos.

El sistema cristalino tetragonal correspondiente al cristal-7 que se aprecia en la figura 5.3 posee sus correspondientes gráficos de BANDS y DOSS en la figura 5.14. El diagrama de bandas de energía (BANDS) posee dos zonas delimitadas así:

- Es de resaltar dos áreas de energía correspondientes a desde -11.19 eV hasta -11.42 eV enmarcada como la región ②. En esta zona se presentan valores de energía prohibida; y la region ① a partir de -11.19 eV hasta 78.71 eV, se traslapan las bandas de energía sobre el nivel de fermi E_F dando a lugar un comportamiento de tipo conductor en la estructura cristalina.

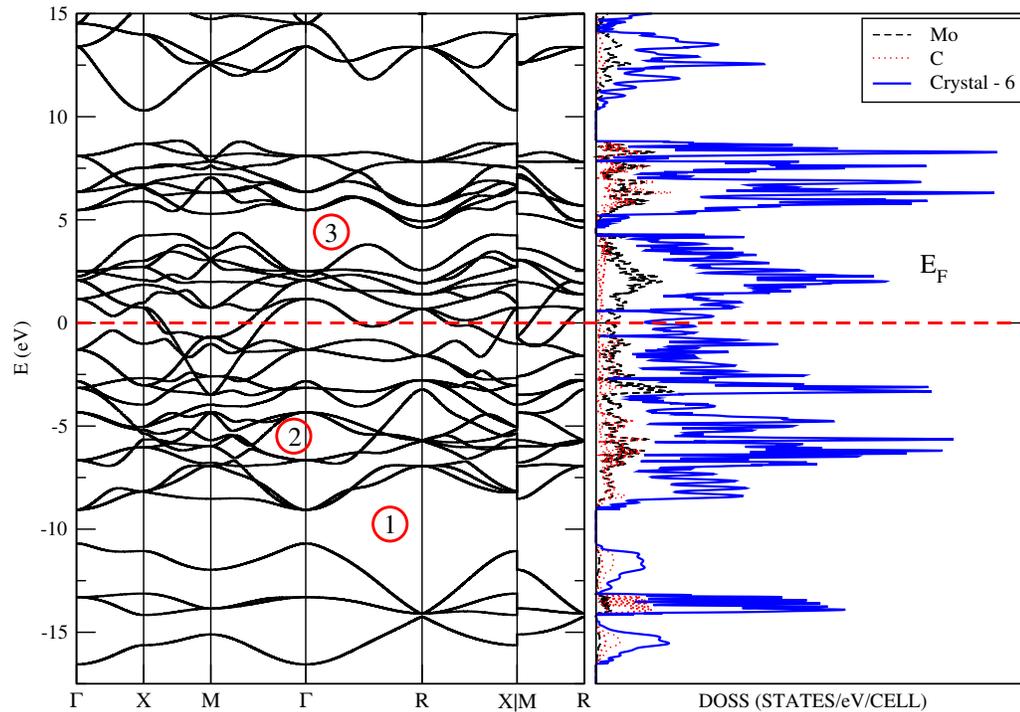


Figura 5.13: BANDS y DOSS Crystal - 6

- En lo que concierne al gráfico de densidad de estados total se tienen las siguientes consideraciones: se presentan estados de energía disponibles por encima del nivel de fermi con una alta concentración de estos en 0.85 eV and 4.09 eV.
- Bajo el nivel de fermi se observan estados de energía totalmente ocupados con un máximo en -5.48 eV, es de resaltar también que alrededor de todo el gráfico se aprecia un mayor aporte del átomo de molibdeno (línea discontinua) y su densidad de estados a la densidad de estados total de la estructura cristalina.
- Este sistema cristalino tetragonal es de considerar que tiene ocho átomos por celda primitiva ($Z=4$) como se aprecia en la figura 5.3 (cristal-7) y en el gráfico de DOSS del *Cristal - 7* solo se encuentra la densidad de estados total de un átomo de molibdeno (línea discontinua) de un átomo de carbono (línea punteada), y la densidad de estados total del cristal mencionado (línea continua). Este es el resultado de la suma de las amplitudes concernientes a los ocho átomos

que conforman la celda.

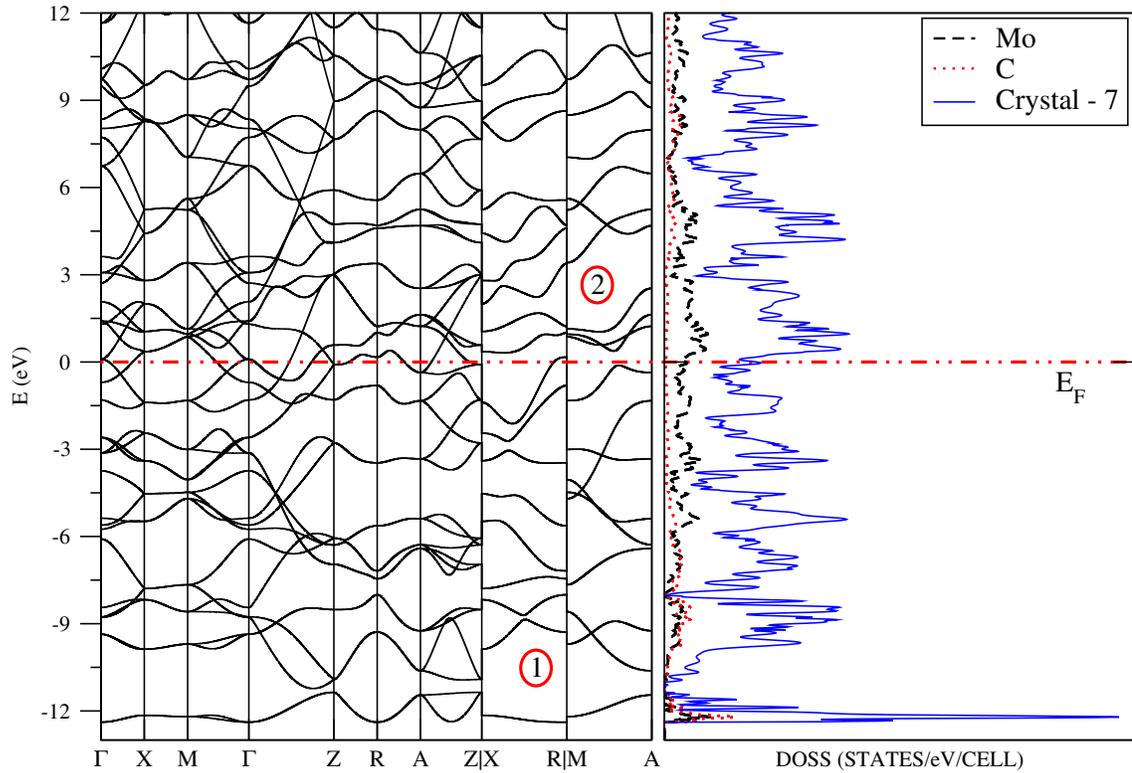


Figura 5.14: BANDS and DOSS Crystal - 7

Por último se presenta la estructura electrónica en los gráficos de BANDS y DOSS para el sistema cristalino hexagonal correspondiente al cristal-8 la figura 5.14.

- Su diagrama de bandas de energía nos presenta dos regiones a considerar; la primera región ① se encuentra desde -12.19 eV hasta 64.61 eV. La información relevante de dicha banda se puede apreciar hasta 20 eV como lo presenta la figura, en ella se logra establecer que alrededor del nivel de fermi E_F se encuentra una alta dispersión electrónica de las bandas de energía lo que implica un comportamiento de tipo conductor para la estructura cristalina.
- La segunda región ② se encuentra a partir de -12.11 eV hasta -16.80 eV en esta zona de la figura 5.15, se presentan valores de energía prohibida.

- En el lado derecho de la gráfica se aprecia el diagrama de densidad de estados de la estructura hexagonal mencionada. En esta se puede ver que por encima del nivel de fermi E_F hay estados de energía desocupados con una alta concentración de los mismos en 4.41 eV y 13.86 eV.
- Bajo el nivel de fermi E_F hay estados de energía totalmente ocupados con una alta concentración de los mismos en -4.06 eV, -6.16 eV y -16.87 eV. La contribución de las DOSS de cada átomo a la DOSS total del cristal en sus aportes es mayor por parte del metal de transición.

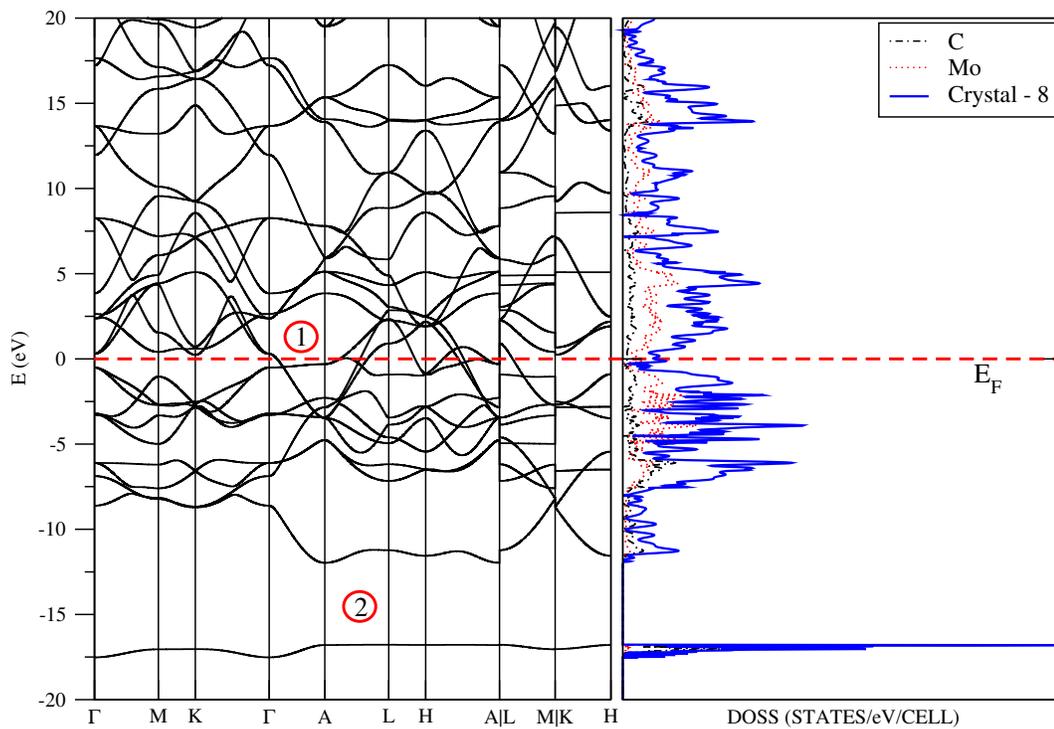


Figura 5.15: BANDS y DOSS Crystal - 8

5.8. Topología

El análisis topológico de las densidades electrónicas nos permite establecer de forma teórica la estabilidad de fase de cada una de las estructuras generadas bajo nuestra metodología así como del concepto de radio atómico; los valores para las principales propiedades topológicas de cada uno de las nuevas fases cristalinas que se encuentran en la figura 5.3 se encuentran reunidos en la tabla 5.6.

La idea principal es determinar la ionicidad o la covalencia de cada una de las fases cristalinas, mediante un análisis de los valores de las densidades electrónicas ρ_b , su laplaciano $\nabla^2\rho_b$ de cada punto crítico. Este análisis se hace mediante la teoría QTAIM [55, 56].

El paquete TOPOND fue utilizado para establecer la ubicación de los puntos críticos así como los valores de su respectiva densidad electrónica ρ_b .

Los valores de ρ_b se encuentran en a.u; mediante los valores de este y de $\nabla^2\rho_b$ podemos determinar la naturaleza de los enlaces en cada estructura cristalina, bajo los siguientes criterios:

- Para un enlace covalente se debe de cumplir que $\rho_b > 0,2$ y también que $\nabla^2\rho_b < 0$.
- Para un enlace iónico, de hidrógeno o de interacciones de van der walls $\nabla^2\rho_b > 0$.
- Si $\varepsilon \rightarrow 0$ el enlace puede asociarse a uno de tipo cilíndrico.
- Si $\varepsilon \rightarrow 0,23$ el enlace se considera de tipo aromático.
- Si $\varepsilon \rightarrow 0,45$ el enlace es formalmente doble.

Los valores de ρ_b y de $\nabla^2\rho_b$ consignados en la tabla 5.6 nos permiten establecer que:

- Con respecto a la primer fase cristalina generada que posee sus tres enlaces carbono-molibdeno de tipo iónico y estos son cilíndricos.

- El segundo cristal obtenido bajo nuestra metodología que posee dos enlaces uno carbono-molibdeno de tipo iónico y el otro molibdeno-molibdeno también de tipo iónico; ambos enlaces son cilíndricos.
- Para el tercer cristal se presentan un enlace carbono-carbono de tipo covalente y de tipo cilíndrico; el enlace entre carbono-molibdeno es de tipo iónico y con un comportamiento de tipo aromático; además se presentan dos enlaces Mo-Mo los cuales son de tipo iónico aunque estos difieren dado que uno es de tipo cilíndrico y el otro es de tipo formalmente doble.
- El cuarto cristal presenta un enlace carbono-molibdeno de tipo iónico y con un comportamiento cilíndrico.
- En lo concerniente al quinto cristal cinco presentan cinco enlaces de los cuales tres son C-Mo de estos dos son de tipo iónico y con un comportamiento de tipo cilíndrico, el tercero es formalmente doble; los enlaces restantes son Mo-Mo el cual es iónico pero con un comportamiento aromático en la red; y uno carbono-carbono el cual es covalente y de tipo cilíndrico.
- Para el cristal seis se pueden clasificar sus cuatro enlaces de la siguiente forma: la estructura posee cuatro enlaces de los cuales dos son carbono-molibdeno y uno de ellos molibdeno-molibdeno, estos enlaces son iónicos y de tipo cilíndrico. El enlace restante es carbono-carbono es también de tipo iónico.
- Para el cristal tetragonal siete este está conformado por tres enlaces de los cuales dos de ellos son carbono-molibdeno, estos enlaces son de tipo iónico aunque uno de esos es de tipo cilíndrico y el otro es formalmente doble. el tercer enlace que está formado por átomos de carbono es covalente y con un comportamiento cilíndrico.
- El último cristal de sistema cristalino hexagonal tiene seis enlaces; se presenta un enlace carbono-carbono de tipo covalente y con un comportamiento cilíndrico. además de tres enlaces carbono-molibdeno que son de tipo iónico de estos se establece que uno de ellos es cilíndrico; así como dos enlaces molibdeno-molibdeno también de tipo iónico y elipticidad cilíndrica.

Tabla 5.6: Propiedades topológicas

Crystal	S.G.N	AB	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
1	Cmcm	C-Mo	0.1361	0.1857	-0.1691	-0.1557	0.5104	0.0861
		C-Mo ₂	0.1370	0.1857	-0.1690	-0.1557	0.5104	0.0858
		C-Mo ₃	0.0995	0.22762	-0.0938	-0.0938	0.41523	0.0003
2	$Pm\bar{3}m$	C-Mo	0.0737	0.1505	-0.0577	-0.0577	0.2660	0.0000
		Mo-Mo	0.0663	0.0465	-0.0512	-0.0512	0.1490	0.0000
3	Cmcm	C-C	0.2952	-0.9650	-0.5407	-0.4804	0.0561	0.1257
		C-Mo	0.0995	0.1650	-0.1213	-0.0932	0.3795	0.3014
		Mo-Mo	0.0931	0.1190	-0.0802	-0.0760	0.2751	0.0560
		Mo-Mo ₂	0.0514	0.0282	-0.0296	-0.0189	0.0766	0.5638
4	$F\bar{4}3m$	C-Mo	0.1401	0.2392	-0.1606	-0.1606	0.5604	0.0000
5	$P\bar{4}2_1m$	C-Mo	0.1081	0.2758	-0.1003	-0.0996	0.47568	0.0067
		C-Mo ₂	0.1060	0.2442	-0.1143	-0.0811	0.43965	0.4088
		C-Mo ₃	0.1072	0.2026	-0.1191	-0.1072	0.4289	0.1108
		Mo-Mo	0.0623	0.0431	-0.0444	-0.0306	0.1181	0.4513
		C-C	0.2396	-0.5895	-0.3749	-0.3299	0.1154	0.1363
6	$P\bar{4}3m$	C-Mo	0.1272	0.2157	-0.1572	-0.1476	0.5205	0.0654
		C-Mo ₂	0.0972	0.1631	-0.0987	-0.0987	0.3605	0.0000
		Mo-Mo	0.0663	0.0320	-0.0426	-0.0391	0.1137	0.0899
		C-C	0.0633	0.1313	-0.0704	-0.0051	0.2067	12.8880
7	$P4_2/mnm$	C-Mo	0.1794	0.2578	-0.2607	-0.2408	0.7591	0.0816
		C-Mo ₂	0.0920	0.2527	-0.0847	-0.0562	0.3936	0.5069
		C-C	0.2913	-0.8092	-0.4179	-0.3934	0.0020	0.0624
8	$P6mm$	C-C	0.3305	-1.1410	-0.5764	-0.5764	0.0119	0.0000
		C-C ₂	0.0332	0.1044	-0.0163	-0.0163	0.1371	0.0000
		PS-C	0.0496	0.0941	-0.0440	-0.0126	0.1507	2.4988
		PS-C ₂	0.0497	0.0944	-0.0442	-0.0126	0.1513	2.4920
		Mo-Mo	0.1423	0.2068	-0.1566	-0.1548	0.5182	0.0113
		PS-PS	0.0043	0.0183	-0.0005	-0.0005	0.0193	0.0000

Capítulo 6

Trabajo Futuro

Bajo los resultados obtenidos en el presente trabajo se presenta a continuación un conjunto de propuestas a seguir en un próximo proyecto:

- Se propone realizar un análisis topológico en el cual se amplíe mediante gráficos de contorno de densidad electrónica, y la clasificación de interacciones a través del laplaciano de las densidades.
- Adicionar a los diagramas de bandas de energía (BANDS), sus correspondientes representaciones irreducibles para así determinar el comportamiento de los diferentes orbitales en los diferentes puntos de alta simetría de la red cristalina; además de las densidades de estados parciales DOSS por átomo.
- Mediante un estudio de propiedades mecánicas en cada una de las estructuras cristalinas poder establecer: constantes elásticas, modulo young, modulo de cizalla y nano-indentación, con el fin de establecer las propiedades tribológicas de cada una de ellas.
- Realizar un análisis de ecuación de estado, en cada una de las estructuras con el fin de establecer los parámetros a los que estos cristales se presentan en diferentes condiciones de presión, volumen y temperatura.

Capítulo 7

Conclusiones

- Se diseñaron diferentes configuraciones de sistemas cristalinos posibles para la estequiometría *MoC* Mediante algoritmos evolutivos lo cual permitió generar nuevas fases cristalinas no reportados en la literatura.
- Se determinaron dos conjuntos de funciones base óptimos para cada uno de los elementos del compuesto, para el carbono se utilizo un un conjunto 6-21G* y para el molibdeno un pseudo-potencial HAYWSC-311(d31)G que representan adecuadamente los parámetros de celda experimental con un porcentaje de error inferior al 5%.
- Estas nuevas fases cristalinas se optimizaron con base en los criterios teórico-computacionales, siguiendo la metodología propuesta en la cual se utilizaron dos conjuntos de funciones base un conjunto del tipo STO-3G con el fin de buscar un ajuste inicial a los parámetros de celda así como a sus posiciones atómicas y en una segunda instancia una optimización con los conjuntos de funciones base que representan adecuadamente las estructuras reportadas experimentalmente y así garantizar su estabilidad estructural y energética.
- El diagrama de DOSS permite establecer que los átomos de molibdeno realizan la mayor contribución a la densidad de estados total de las estructuras cristalinas.
- El diagrama de bandas de energía (BANDS) permite establecer el comporta-

miento de tipo conductor para los cristales de carburo de molibdeno; esto se aprecia en todas las gráficas mostradas tanto para las estructuras reportadas en la literatura, así como para las fases nuevas aportadas en la investigación.

- Mediante el análisis topológico realizado se puede establecer que las fases cristalinas nuevas poseen de uno a cinco enlaces de tipo iónico, además se presenta mayor comportamiento de tipo cilíndrico en los enlaces

Bibliografía

- [1] Ping Liu, José A. Rodríguez, *Catalysis Letters*, December 2003, Volume 91, Issue 3, pp 247-252.
- [2] José Roberto dos Santos Politi, Francesc Viñes, Jose A. Rodríguez and Francesc Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2013,15, 12617-12625.
- [3] Cheng Wan, Yagya N. Regmi, Brian M. Leonard, Volume 126, Issue 25, June 16, 2014, Pages 6525–6528.
- [4] YangZhen Liu, YeHua Jiang, Jing Feng, Rong Zhou, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 419, 15 June 2013, Pages 45-50, ISSN 0921-4526.
- [5] R. H. Willens and E. Buehler, *Appl. Phys. Lett.* 7, 25(1965).
- [6] R. H. Willens, E. Buehler, and B. T. Matthias, *Phys. Rev.* 159, 327 – Published 10 July 1967.
- [7] L.E. Toth, E. Rudy, J. Johnston, E.R. Parker, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Volume 26, Issue 3, March 1965, Pages 517-522.
- [8] L.E. Toth, *Journal of the Less Common Metals*, Volume 13, Issue 1, July 1967, Pages 129-131.
- [9] M. Kavitha, G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 169, 1 February 2016, Pages 71–81.
- [10] F. Viñes, C. Sousa, P. Liu and J. A. Rodríguez, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 174709.
- [11] V. Krasnenko, M.G. Brik, *Solid State Sciences*, Volume 14, Issue 10, October 2012, Pages 1431 – 1444.

-
- [12] A. Zaouia, S. Kacimia, B. Bouhafsa, A. Roulab, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 358, Issues 1–4, 15 April 2005, Pages 63–71.
- [13] Jeffrey C. Grossman, Ari Mizel, Michel Côté, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie, *Phys. Rev. B* 60, 6343 – Published 1 September 1999.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system,” *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 16533-39.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Errata: Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett*, 78 (1997) 1396.
- [16] C. Adamo and V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model,” *J. Chem. Phys*, 110 (1999) 6158-69.
- [17] E. V. Clougherty, K. H. Lothrop, and J. A. Kafalas, *Nature*, 191, 1194 (1961).
- [18] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864
- [19] Kohn W, Sham LJ (1965) *Phys Rev A* 140:133–1138.
- [20] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. *J. Chem. Phys.* 123, 062201 (2005).
- [21] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, (38):3098, 1988.
- [22] A.R. Oganov, C.W. Glass. *J.Chem.Phys.* 124, 244704 (2006).
- [23] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen. *Comp.Phys.Comm.* 175, 713 (2006).
- [24] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle. *Acc. Chem. Res.* 44, 227 (2011).
- [25] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini,

- A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Scლაუzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J.Phys.:Condens.Matter*, 21, 395502 (2009).
- [26] John W. Eaton, GNU Octave Manual, Network Theory Limited, 2002, 0-9541617-2-6
- [27] R. Dovesi, V. R. Saunders, R. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Árco and M. Llunell. CRYSTAL09 User's Manual University of Torino Torino (2009). URL <http://www.crystal.unito.it>
- [28] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, R. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* 220, 571 (2005).
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [31] R. O. Jones and O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [32] M. Catti et al, *Phys. Rev. B*,47, 9189-9198 (1993).
- [33] M. Catti et al, *Phys. Chem Minerals*, 20, 104 (1993).
- [34] R. Dovesi et al, *J. Chem. Phys.* 92, 7402 (1990)
- [35] Cora, F; Patel, A; Harrison, NM; Roetti, C; Catlow, CRA, *J. Mater. Chem.* 7, 959-967 (1997).
- [36] P. J. Hay and W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.* 82:270, 1985.
- [37] Wahyu Setyawana, Stefano Curtarolo, *Computational Materials Science* Volume 49, Issue 2, August 2010, Pages 299-312.
- [38] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling*, 1999, Vol. 17, 176-179.
- [39] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 1. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals," *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657-64.

- [40] J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, and J. A. Pople, “Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 17. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets,” *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 5142-51.
- [41] Gennadi A. Dubitsky, Vladimir D. Blank, Sergei G. Buga, Elena E. Semenova, Nadejda R. Serebryanaya, Vladimir V. Aksenonkov¹, Vyatcheslav M. Prokhorov, Vladimir A. Kul’bachinski, Aleksei V. Krechetov, Vladimir G. Kytin, *Zeitschrift für Naturforschung B*. Volume 61, Issue 12, Pages 1541–1546, ISSN (Online) 1865-7117, ISSN (Print) 0932-0776, June 2014.
- [42] Peter Rogl, Subhash K. Naik, Erwin Rudy, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, November 1977, Volume 108, Issue 6, pp 1325-1337.
- [43] J. P. Hare, W. K. Hsu, H. W. Kroto, A. Lappas,[†] K. Prassides, M. Terrones, and, and D. R. M. Walton*, *Chemistry of Materials* 1996 8 (1), 6-8
- [44] E. K. Storms, “The Refractory carbides,” in Refractory Materials, *A Series of Monographs*, J. L. Margrave, Ed., p. 94, Academic Press, New York, NY, USA, 1967.
- [45] M. Terrones, W.K. Hsu, A. Schilder, H. Terrones, N. Grobert, J.P. Hare, Y.Q. Zhu, M. Schwoerer, K. Prassides, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Applied Physics A*, March 1998, Volume 66, Issue 3, pp 307-317
- [46] E. Rudy, F. Benesovsky: *Planseeber. Pulvermet.* 10, 42 (1962).
- [47] K. Kuo and G. Hägg, A new molybdenum carbide, *Nature*, 170 (1952) 245.
- [48] M. Leia, b, H.Z. Zhaob, H. Yangb, B. Songb, W.H. Tanga, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 28, Issue 8, 2008, Pages 1671–1677.
- [49] M. Leia, b, H.Z. Zhaob, H. Yangb, B. Songb, L.Z. Caob, P.G. Lia, W.H. Tanga, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 460, Issues 1–2, 28 July 2008, Pages 130–137.
- [50] E.V. Perelomaa, K.F. Russellb, M.K. Millerb, I.B. Timokhinac, *Scripta Materialia*, Volume 58, Issue 12, June 2008, Pages 1078–1081

-
- [51] H. Nowotny, E. Parthe, R. Kieffer and F. Benesovsky, *Monatshefte fuer Chem.* 85 (1954) 255.
- [52] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek. *Acta Cryst.* A70, 126 (2014).
- [53] S.W. Peterson; J.H. Holloway; B.A. Coyle; J.M. Williams (september 1971). «Antiprismatic Coordination about Xenon: the Structure of Nitrosonium Octafluoroxenate(VI)». *Science* 173 (4003): 1238-1239
- [54] Klemperer, Walter G.; Krieger, Jeanne K.; McCreary, Michael D.; Muetterties, E. L.; Traficante, Daniel D.; Whitesides, George M. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97: 7023–7030
- [55] V. Luana, M. A. Blanco, A. Costales, P. Mori-Sánchez and A. M. Pendás, *Topology and Properties of the Electron Density in solids. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, WILEY-VCH (2007)
- [56] C. F. Matta, R. J. Boyd. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, WILEY-VCH (2007).