

**ESTUDIO DE LA PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL
COMPUESTO $ZrTi_2$ A ALTA PRESIÓN POR MEDIO DE MÉTODOS
COMPUTACIONALES USANDO EL SOFTWARE USPEX**

YHOJAN EDUARDO DIAZ RUEDA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

**ESTUDIO DE LA PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL
COMPUESTO $ZrTi_2$ A ALTA PRESIÓN POR MEDIO DE MÉTODOS
COMPUTACIONALES USANDO EL SOFTWARE USPEX**

YHOJAN EDUARDO DIAZ RUEDA

Proyecto de investigación para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ph.D. ANDRES GIOVANNI GONZALEZ HERNANDEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

Dedico este triunfo a mi mamá Alicia y mi hermana Leidy, quienes me han apoyado de manera incondicional y son lo más importante en mi vida.

A los profesores y todas las personas que me acompañaron en esta etapa de estudios universitarios.

Yhojan Diaz

AGRADECIMIENTOS

El autor Yhojan Eduardo Diaz Rueda agradece a:

El profesor Andrés Giovanni González Hernández, por su orientación y apoyo brindado para la realización de este trabajo.

A Carlos Jaime Barrios Hernández, PhD. y director de la unidad de Supercomputación y Cálculo Científico UIS (SC3), por su ayuda para poder utilizar el clúster Guane.

A Gilberto Javier Diaz Toro, MSc. y Jefe de Operaciones y Soporte de la unidad de Supercomputación y Cálculo Científico UIS (SC3), por la atención brindada ante las inquietudes y solicitudes para la asignación de trabajos en el clúster Guane ubicado en el parque tecnológico de Guatiguará.

A la División de Servicios de Información de la UIS, por la gestión en los trámites de la licencia de Matlab para toda la Universidad, lo cual facilitó la instalación del software para este estudio.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS.....	16
1.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. ANTECEDENTES.....	17
3. MARCO TEÓRICO	18
3.1 ESTABILIDAD EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS	18
3.1.1. Principios de Laves.....	18
3.1.2. Energía libre y entalpía de formación	18
3.2 ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO	20
3.2.1. Ecuación de Schrödinger.....	20
3.2.2. Teoría del funcional de la densidad	20
3.2.3. Pseudopotenciales	20
3.3 SOFTWARE PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO.....	21
3.3.1. Métodos ab-initio.....	21
3.3.2. Algoritmo evolutivo.....	21
3.3.3. USPEX.....	21
3.3.3.1. Archivo de Entrada o "INPUT"	23
3.3.3.2. Códigos externos	23

3.3.3.3. Operadores de variación.....	23
3.3.3.4. Archivos "Submission.....	25
3.3.4. VASP	25
3.3.4.1 POTCAR.....	26
3.3.4.2. INCAR.....	26
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
4.1 INSTALACIÓN Y PRIMERA EJECUCIÓN.....	28
4.2 ESTUDIO DEL SISTEMA Zn-O	29
4.3 ESTUDIO DEL COMPUESTO ZrTi ₂	31
4.3.1. Propuesta metodológica	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
5.1 SISTEMA Zn-O	34
5.2 COMPUESTO ZrTi ₂	39
6. CONCLUSIONES	46
7. RECOMENDACIONES.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	50

LISTA DE TABLA

	Pág.
Tabla 1. Grupos espaciales de las mejores estructuras obtenidas en los ensayos de composición fija del $ZrTi_2$	40
Tabla 2. Matrices de constantes elásticas.	42

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Procedimiento de generación y selección de estructuras cristalinas realizado por el software USPEX.....	22
Figura 2. Ejemplo del funcionamiento del operador de herencia.	24
Figura 3. Ejemplo del funcionamiento de los operadores de mutación y permutación.	25
Figura 4. Metodología experimental.....	27
Figura 5. Estructuras más estables obtenidas a partir de los ensayos de composición variable del sistema Zn-O, a diferentes presiones.	35
Figura 6. Entalpías de formación por unidad de fórmula, al aumentar la presión, para las mejores estructuras del compuesto ZnO.....	36
Figura 7. Entalpías de formación por unidad de fórmula, al aumentar la presión, para las mejores estructuras del compuesto ZnO ₂	38
Figura 8. Volumen sobre el número de átomos de la celda unidad de las mejores estructuras obtenidas en el estudio del sistema Zn-O, a diferentes presiones.	39
Figura 9. Entalpías de formación por unidad de fórmula, al aumentar la presión, para las mejores estructuras del compuesto ZrTi ₂	41
Figura 10. Volumen sobre el número de átomos de la celda unidad de las mejores estructuras obtenidas en el estudio del compuesto ZrTi ₂ , a diferentes presiones.	44

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Software utilizado.	51
Anexo B. Grupos espaciales y sistemas cristalinos.	52
Anexo C. Resultados del sistema Zn-O.	54
Anexo D. Estructuras más estables del ZnO ₂ y ZnO a 50 GPa.	56
Anexo E. Resultados del compuesto ZrTi ₂	58
Anexo F. Estructuras más estables del compuesto ZrTi ₂ a diferentes presiones. .	60
Anexo G. Otros resultados del compuesto ZrTi ₂	65

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL COMPUESTO $ZrTi_2$ A ALTA PRESIÓN POR MEDIO DE MÉTODOS COMPUTACIONALES USANDO EL SOFTWARE USPEX.*

AUTOR: Yhojan Eduardo Diaz Rueda**

PALABRAS CLAVES: USPEX, ab initio, teoría funcional de densidad, operadores de variación.

DESCRIPCIÓN:

El alto costo para el estudio y creación de nuevos materiales a nivel experimental ha hecho que el modelado y simulación haya adquirido una mayor importancia en los últimos años. Gracias al desarrollo, optimización y evolución de paquetes computacionales aplicados al estudio de los materiales a escala atómica utilizando la teoría funcional de densidad (DFT), se ha logrado implementar nuevas tecnologías en el diseño, síntesis, procesamiento y caracterización de materiales y sistemas químicos a escala nanométrica, superficial y en volumen. De esta forma, el presente trabajo se estudió el sistema Zn-O y el compuesto $ZrTi_2$ por medio del software USPEX (predictor universal de estructuras: cristalografía evolutiva) y con la ayuda del código externo VASP el cual se ejecutó de manera remota en el clúster Guane de la UIS. El sistema Zn-O fue estudiado con el fin de implementar una metodología de ejecución que permitiera obtener estructuras estables, esto fue realizado teniendo en cuenta los estudios anteriores como criterios de referencia para el análisis y selección de resultados coherentes. Se obtuvieron estructuras estables para el compuesto ZnO_2 de los grupos espaciales $Pa-3$ (205), $P3_121$ (152), $P3_221$ (154) y estructuras del grupo espacial $Fm-3m$ (225) para el compuesto ZnO. Por otro lado, fue estudiado el compuesto $ZrTi_2$ a 0, 25, 50 y 100 GPa y los ensayos realizados dieron como resultado estructuras estables con simetrías $P6/mmm$ (191), $P6_3/mmc$ (194) y $P-3m1$ (164) en el rango de 0 a 100 GPa. Además, se calcularon las constantes de elasticidad para algunas estructuras encontradas a 0 GPa, las cuales permitieron ratificar la estabilidad de dichas estructuras. Para el resto de las estructuras, la estabilidad se determinó por medio del cálculo de las entalpías de formación.

* Proyecto de investigación.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Ph.D. Andrés Giovanni González Hernández.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE PREDICTION OF CRYSTALLINE STRUCTURES OF THE $ZrTi_2$ COMPOUND AT HIGH PRESSURE THROUGH COMPUTATIONAL METHODS USING THE USPEX SOFTWARE.*

AUTHOR: Yhojan Eduardo Diaz Rueda**

KEYWORDS: USPEX, ab initio, density functional theory, variation operators.

DESCRIPTION:

The high cost for the study and creation of new materials at an experimental level has made modeling and simulation more important in recent years. Thanks to the development, optimization and evolution of computational packages applied to the study of materials at the atomic scale using functional density theory (DFT), new technologies have been implemented in the design, synthesis, processing and characterization of materials and chemical systems at the nanometric, surface and volume scales. In this way, the present work was studied the Zn-O system and the $ZrTi_2$ compound using the USPEX software (universal predictor of structures: evolutionary crystallography) together with the VASP code which was executed remotely in the cluster Guane of the UIS. The Zn-O system was studied in order to implement an execution methodology that would allow obtaining stable structures, this was done taking into account the previous studies as reference criteria for the analysis and selection of coherent results. Stable structures were obtained for the compound ZnO_2 of the space groups $Pa-3$ (205), $P3_121$ (152), $P3_221$ (154) and structures of the space group Fm-3m (225) for the compound ZnO. On the other hand, the compound $ZrTi_2$ was studied using USPEX. The tests carried out with USPEX showed stable structures with symmetries $P6/mmm$ (191), $P6_3/mmc$ (194) and $P-3m1$ (164) for 0 to 100 GPa. In addition, elasticity constants were calculated for some structures found at 0 GPa, which allowed to confirm the stability of these structures. For the rest of the structures, stability was determined by calculating the enthalpies of formation.

* Research project.

** Faculty Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Adviser: Ph.D. Andrés Giovanni González Hernández.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de herramientas de simulación a nivel industrial en el área de la ciencia e ingeniería de materiales implica una disminución en los costos de investigación, mayores avances en el descubrimiento de nuevos materiales y en la mejora de sus propiedades¹. En el estudio de los materiales, el problema de la predicción estructural ha estado presente desde hace mucho tiempo. Es por esto que USPEX es un programa desarrollado por Artem Oganov, el cual ha demostrado que sus predicciones de estructuras cristalinas tienen una alta tasa de éxito, ya que han sido demostradas experimentalmente². Gracias a este software, se han realizado numerosos descubrimientos de nuevos materiales tales como las formas transparentes de sodio y las nuevas fases del cloruro de sodio, entre los más importantes. La simulación enfocada en el área de los materiales demanda una gran capacidad computacional y la predicción de estructuras cristalinas no es la excepción, sin embargo, el aumento constante de las capacidades de hardware como las supercomputadoras y el desarrollo de software, permite abarcar problemas de mayor complejidad, con más exactitud y al alcance de todos³.

De acuerdo a lo anterior, se plantea como alcance de este proyecto, implementar el uso del software USPEX en el estudio de materiales y predicción de estructuras cristalinas, aprovechando las capacidades computacionales con las que cuenta la Universidad Industrial de Santander con el clúster Guane. Para ello, se estudió el sistema Zn-O presente en la literatura con estudios previos en USPEX, con el fin

¹ VILLEGAS PULGARÍN, Edward Yesid, et al. Diseño de nuevos materiales duros por métodos ab initio. Tesis de Maestría. Universidad EAFIT. Colombia, 2013.

² OGANOV, ARTEM R. with sections by ZHU Q., RAKITIN M.S. and QIAN G.-R. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual, Version 9.4.4., 2015.

³ CRABTREE, G., GLOTZER, S. MCCURDY, B. and ROBERTO, J., Computational Materials Science and Chemistry. 1st ed., Washington, D.C.: United States. Dept. of Energy. Office of Basic Energy Sciences, 2010.

de afianzar el potencial del software en la predicción estructural y la efectividad metodológica planteada.

Finalmente se realizó un primer estudio al compuesto $ZrTi_2$ con USPEX, desarrollando una metodología en base a los conocimientos adquiridos. Se decidió utilizar el compuesto $ZrTi_2$ debido a la importancia tecnológica de las aleaciones de titanio y zirconio, principalmente en la industria aeroespacial, nuclear y en aplicaciones de biocompatibilidad.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la predicción de estructuras cristalinas del compuesto $ZrTi_2$ a partir su composición elemental usando el software USPEX.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar la efectividad del programa USPEX para predecir las estructuras cristalinas de un sistema conocido encontrado en la literatura como el sistema binario Zn-O.
- Desarrollar e implementar una metodología para el uso de las herramientas de algoritmo evolutivo (ab initio) que permita llevar a cabo cálculos necesarios para la obtención de estructuras cristalinas estables del compuesto $ZrTi_2$.
- Realizar análisis de los resultados de las estructuras cristalinas obtenidas con los métodos computacionales basados en la literatura publicada.

2. ANTECEDENTES

La predicción estructural de los materiales es de gran importancia para determinar las propiedades físicas y químicas que pueden presentar los materiales. Gracias al desarrollo constante de herramientas de software se ha logrado obtener buenos resultados en la predicción de estructuras cristalinas estables de sólidos cristalinos a partir de su composición química.

Los estudios realizados en la predicción de fases estructurales estables por medio del software USPEX, han permitido el hallazgo de nuevos materiales, algunos de estos han sido: nuevas fases de NaCl (Na_3Cl , Na_2Cl , Na_3Cl_2 , NaCl_3 , NaCl_7), estabilidad de óxidos de xenón, la forma alotrópica más densa del carbono, estabilidad de estructura en un material de alta densidad energética ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$), entre los más importantes. El éxito de los ensayos realizados para la obtención de las nuevas fases descubiertas, le han aportado al software USPEX, alta fiabilidad, importancia y aceptación en la ciencia de los materiales, siendo una herramienta con gran potencial en el estudio de los materiales^{4, 5}.

⁴ *Ibíd.*

⁵ GLASS, COLIN W., OGANOV, ARTEM R. and HANSEN, NIKOLAUS, 2006, USPEX— Evolutionary crystal structure prediction, *Computer Physics Communications*, 2006, Vol. 175, no. 11-12, pp. 713-720.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 ESTABILIDAD EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS

La cristalografía de un compuesto deriva de su composición química y si su estructura cristalina es estable, su energía libre debe ser mínima. A continuación, se describen algunos conceptos importantes para el estudio de la estabilidad de las estructuras cristalinas, estudio de materiales a nivel atómico y software para el estudio de materiales.

3.1.1. Principios de Laves. Hay 3 principios básicos a considerar cuando se analiza la estabilidad en sistemas cristalinos. (1) Empaquetado compacto: principio en el cual los átomos tienden a ocupar eficientemente los espacios disponibles en una estructura cristalina, (2) Simetría: los átomos buscan la simetría más alta posible en su distribución en la red, (3) Interacción: este principio indica que los átomos buscan interactuar con el mayor número de átomos vecinos, es decir, un número de coordinación alto, el cual favorece la estabilidad estructural⁶.

3.1.2. Energía libre y entalpía de formación. El equilibrio termodinámico en un material se obtiene cuando éste tiene la estructura con la menor energía libre. La energía libre o energía libre de Gibbs permite establecer la condición de equilibrio que presenta un material con una determinada estructura y se calcula por medio de la ecuación (1)

$$G = U + PV - TS \quad (1)$$

⁶ KORNIENKO, NICK, Principles of Laves, Materials & Solid State Chemistry. Chemistry 253 A & B & C. 2016.

Donde G , U , P , V , T y S son la energía libre, energía interna, presión, volumen, temperatura y entropía, respectivamente.

De la ecuación (1) se observa que la presión contribuye al aumento de la energía libre lo que puede ser significativo al estudiar sistemas con altas presiones, sin embargo, el factor más influyente en el valor de la energía libre es la energía interna U .

En los cálculos para establecer la estructura cristalina más estable, USPEX ignora la magnitud de la entropía, principalmente por el gran ahorro de recursos computacionales al no involucrar la temperatura. El objetivo fundamental del software no es hallar la energía libre absoluta sino las diferencias entre las energías para determinar la más estable, especialmente a 0 K y de esta manera el cálculo de la energía libre se reduce al cálculo de la entalpía H , dada por la ecuación (2)⁸.

$$H = U + PV \quad (2)$$

Para determinar la estabilidad termodinámica de compuestos se calcula la entalpía de formación de dicho compuesto, esta involucra la entalpía de reacción (entalpía del compuesto) y la entalpía de las especies elementales que lo componen, como se observa en la ecuación (3):

$$H_f = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3)$$

Donde H_f , E_{AB} , E_A y E_B son las entalpias de formación, compuesto AB, elemento A y elemento B, respectivamente⁹.

⁷ OGANOV, ARTEM R. Modern methods of crystal structure prediction, Weinheim: Wiley-VCH., 2011, pp. 35-56.

⁸ *Ibíd.*

⁹ BOUIBES, Amine. Exploration de matériaux avancés pour des applications en génie civil. Lille: Université Lille1, 2014, pp. 31.

3.2 ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO

3.2.1. Ecuación de Schrödinger. Es una de las ecuaciones más importantes de la mecánica cuántica y fundamental para el estudio de materiales a nivel atómico, sin embargo, la imposibilidad de resolverla por los medios computacionales actuales debido a su gran complejidad ha hecho que sea reformulada en diferentes teoremas para permitir su solución por medio de aproximaciones, entre los que se involucra la teoría funcional de densidad conocida por sus siglas en inglés como DFT (Density Functional Theory)¹⁰.

3.2.2. Teoría del funcional de la densidad. Es el método más común para abordar sistemas a nivel molecular se basa en la teoría funcional de densidad. Esta teoría de mecánica cuántica fue formulada por Hohenberg, Kohn y Sham en 1960 y establece que el potencial externo aplicado en un sistema es determinado por su densidad electrónica. Se formula como un sistema de N-ecuaciones, donde N es el número de electrones en su estado fundamental, y como resultado se obtiene una densidad de electrones que es idéntica a la densidad electrónica del sistema. El formalismo DFT simplifica los problemas cuánticos multi-cuerpo a problemas de un único cuerpo, logrando una reducción significativa de las variables y de tal manera llegar a una solución matemática^{11, 12}

3.2.3. Pseudopotenciales. Los electrones se encuentran en 2 regiones: (1) regiones centrales, donde son químicamente inertes y (2) región exterior o de valencia, los cuales contribuyen a la formación de enlaces. Se denomina pseudopotencial al potencial de los átomos donde solo se consideran los electrones de valencia, es decir, los químicamente activos. Esto significa que las

¹⁰ Ibíd.

¹¹ IWAMOTO, N., YUEN, M., FAN, H., Molecular modeling and multiscale issues for electronic material applications, 1st Ed. New York: Springer, 2012, pp. 5-7.

¹² MORALES, Á., Química cuántica de polimorfos inducidos por presión, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2014, pp. 15-17.

oscilaciones de la función de onda de electrones dentro de la región central son eliminadas, favoreciendo así los cálculos matemáticos¹³.

3.3 SOFTWARE PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES A NIVEL ATÓMICO

3.3.1. Métodos ab-initio. Basados en la química cuántica, son métodos utilizados en el cálculo de propiedades elementales, como por ejemplo la estimación de la energía libre en un sistema. Su principio de funcionamiento se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger por medio de métodos Hartree-Fock, los cuales son básicamente aproximaciones para la determinación de funciones de onda y energía en sistemas cuánticos multicuerpo en estado estacionario^{14, 15}.

3.3.2. Algoritmo evolutivo. El nombre de algoritmo evolutivo se debe a la imitación de la evolución darwiniana, el cual emplea mecanismos de búsqueda de estructuras basados en la evolución biológica (reproducción o herencia, mutación, recombinación o permutación y selección), estos mecanismos son llamados operadores de variación. Lo que se busca con este tipo de algoritmo es la optimización de estructuras a partir de una población inicial aleatoria, con el fin de obtener la estructura más estable¹⁶.

3.3.3. USPEX. Sus siglas significan “Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography” o “Predictor universal de estructuras: cristalografía evolutiva”. Desarrollado en el laboratorio de Artem R. Oganov, es un software de código

¹³ BOUIBES, Amine. Exploration de matériaux avancés pour des applications en génie civil. Lille: Université Lille1, 2014, pp. 31.

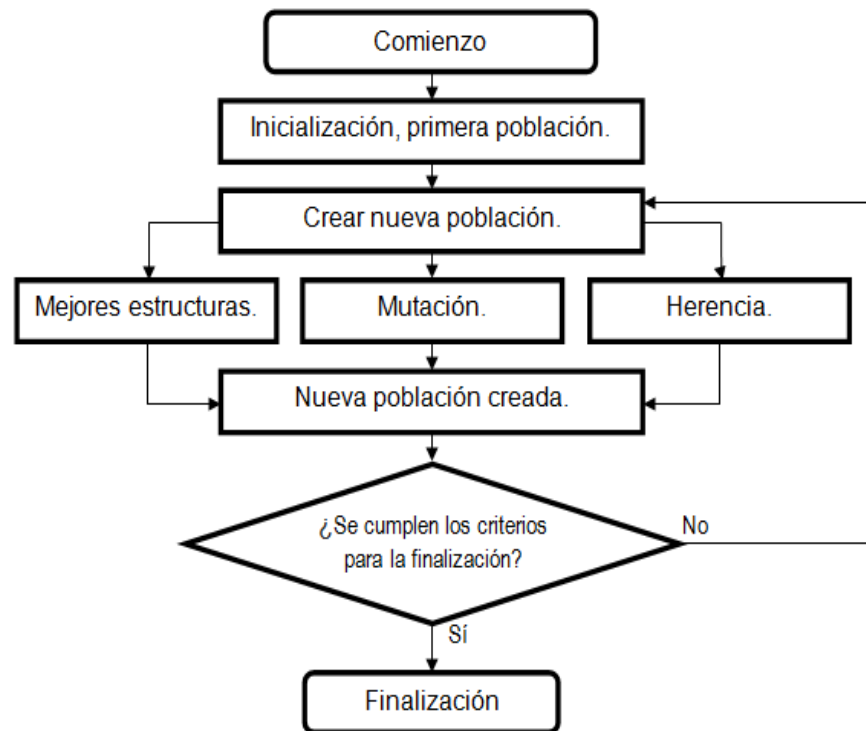
¹⁴ GLASS, COLIN W., OGANOV, ARTEM R. and HANSEN, NIKOLAUS, 2006, USPEX—Evolutionary crystal structure prediction, Computer Physics Communications, 2006, Vol. 175, no. 11-12, pp. 713-720.

¹⁵ IWAMOTO, N., YUEN, M., FAN, H., Molecular modeling and multiscaling issues for electronic material applications, 1st Ed. New York: Springer, 2012, pp. 5-7.

¹⁶ OGANOV, ARTEM R, Modern methods of crystal structure prediction, Weinheim: Wiley-VCH., 2011, pp. 35-56.

abierto, pionero en la predicción de estructuras estables y metaestables, además de contar con otras características para el estudio de materiales a escala atómica. En la Fig. 1, se observa el procedimiento realizado por USPEX para la búsqueda de las estructuras cristalinas más estables, donde esto se logra mediante la creación de una población inicial al azar que se ajusta a los criterios establecidos en el archivo de entrada "INPUT" y posteriormente son seleccionadas las más aptas a través de una función de aptitud o "fitness function".

Figura 1. Procedimiento de generación y selección de estructuras cristalinas realizado por el software USPEX.



Fuente: LYAKHOV A., OGANOV A., STOKES H. and Zhu Q., "New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX", Computer Physics Communications, vol. 184, 2013.

Las funciones de aptitud descartan un número establecido de estructuras bajo ciertos criterios de dichas funciones (en el caso de la búsqueda de las estructuras

más estables, se descartan las de mayor entalpía). Las estructuras son optimizadas de manera local haciendo uso de códigos externos (por ejemplo, VASP, GULP, CASTEC) y posteriormente por medio de los operadores de variación dan como resultado nuevas estructuras que serán utilizadas en un nuevo proceso optimización local y selección de estructuras. La búsqueda de la estructura más estable termina cuando se llega a una convergencia en el valor de la energía libre, en la propiedad de interés por medio de los denominados “halting criteria” o generalmente cuando se alcanza un número total de generaciones definido en el archivo de entrada “INPUT”^{17,18}. Hay que tener que cuenta que para realizar los cálculos en USPEX es necesaria la instalación de MATLAB o su equivalente gratuito, OCTAVE.

3.3.3.1. Archivo de Entrada o “INPUT”. Es el archivo de parámetros fundamental para la ejecución de USPEX. En él se almacenan los datos de las especies de interés para el estudio como: número de átomos por celda, operadores de variación, utilización de códigos externos, entre otros.

3.3.3.2. Códigos externos. El software USPEX proporciona códigos para la generación de estructuras cristalinas por medio de los algoritmos evolutivos, sin embargo, los cálculos para la optimización local, que son necesarios para poder encontrar la estructura más apta, no son realizados por USPEX. Dado lo anterior, se requiere el uso de paquetes externos (ab-initio) que complementan el funcionamiento del software en la búsqueda de estructuras cristalinas estables.

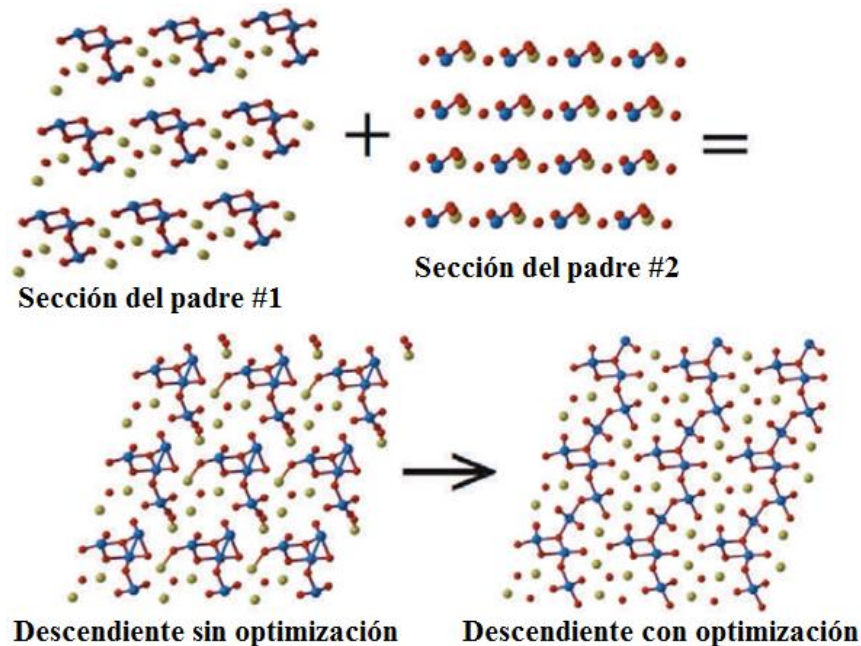
3.3.3.3. Operadores de variación. El funcionamiento de los operadores de variación se basa en la producción de estructuras secundarias (nueva generación) a partir de estructuras “padres” (estructuras de la actual generación). En las

¹⁷ OGANOV, ARTEM R. with sections by ZHU Q., RAKITIN M.S. and QIAN G.-R. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual, Version 9.4.4., 2015.

¹⁸ ZHU, Q., OGANOV, ARTEM R. and ZHOU X., "Crystal Structure Prediction and Its Application in Earth and Materials Sciences", Topics in Current Chemistry, 2014.

Figuras 2 y 3 se observa el funcionamiento de algunos operadores de variación, en estos procesos el número de átomos de cada especie se ajusta de modo que se asegura la conservación de la composición¹⁹.

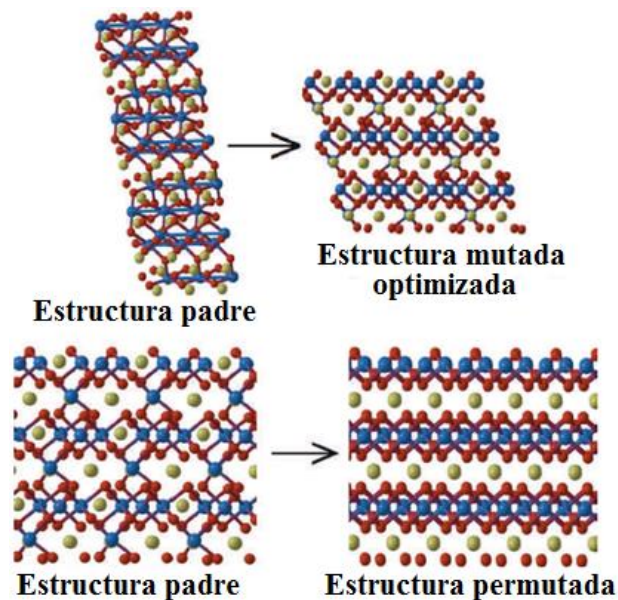
Figura 2. Ejemplo del funcionamiento del operador de herencia.



Fuente: OGANOV, A. R., MA, Y., LYAKHOV, A. O., VALLE, M. and GATTI, C., 2010, Evolutionary Crystal Structure Prediction as a Method for the Discovery of Minerals and Materials. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2010.

¹⁹ OGANOV, A. R., MA, Y., LYAKHOV, A. O., VALLE, M. and GATTI, C., 2010, Evolutionary Crystal Structure Prediction as a Method for the Discovery of Minerals and Materials, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2010, Vol. 71, no. 1, pp. 271-298.

Figura 3. Ejemplo del funcionamiento de los operadores de mutación y permutación.



Fuente: OGANOV, A. R., MA, Y., LYAKHOV, A. O., VALLE, M. and GATTI, C., 2010, Evolutionary Crystal Structure Prediction as a Method for the Discovery of Minerals and Materials. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2010.

3.3.3.4. Archivos “Submission”. Son los encargados de realizar el enlace de los trabajos *USPEX* - *Código externo*. Proporcionan los códigos necesarios para la asignación de trabajos local y remota (clúster). Estos archivos están elaborados en el lenguaje de programación de MATLAB.

3.3.4. VASP. Por sus siglas en inglés conocido como, “*Vienna Ab initio Simulation Package*”. Es un paquete de dinámica molecular cuántica (metadinámica), muy utilizado actualmente para la investigación en el área de estudio de la materia. VASP cuenta con su propia librería de pseudopotenciales, los cuales tienen una eficacia demostrada en diversas aplicaciones en la investigación de materiales. El software hace uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y otros formalismos más, permitiendo desarrollar cálculos por diferentes métodos.

3.3.4.1 POTCAR. Son los archivos que contienen la información de los pseudopotenciales de los elementos químicos. Pueden presentar variaciones para un mismo elemento de acuerdo al método de aplicación.

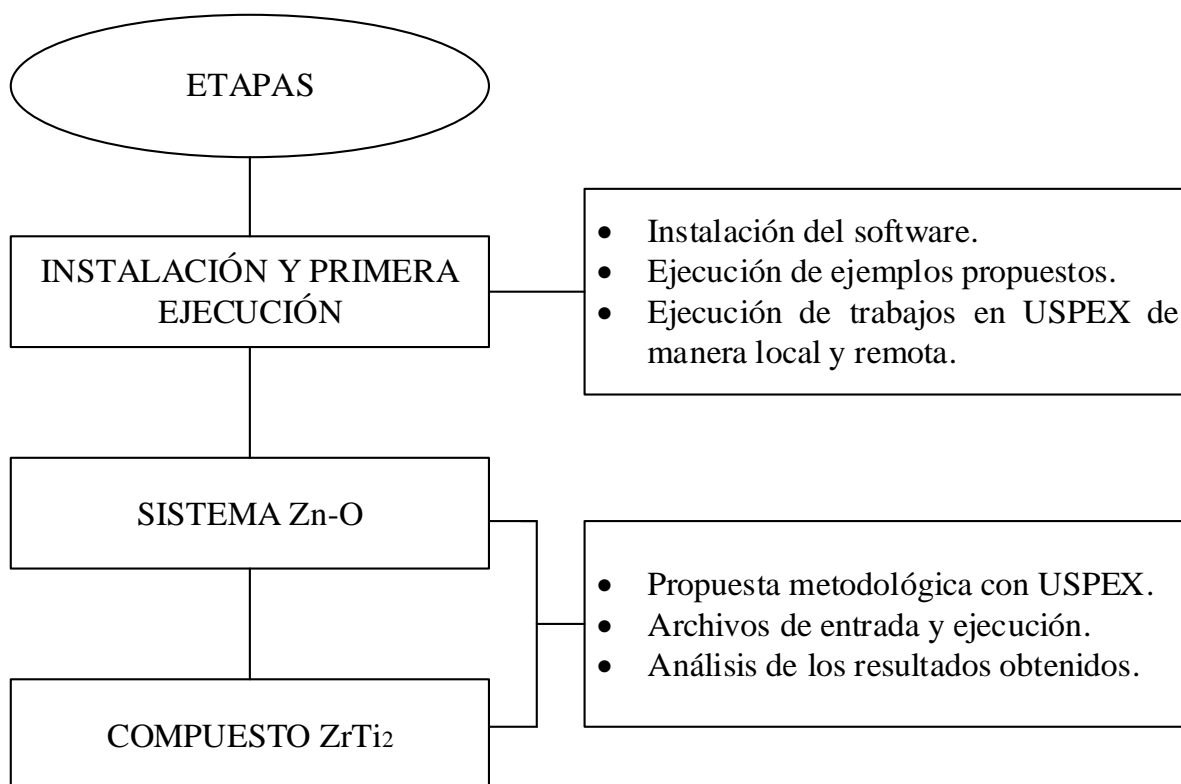
3.3.4.2. INCAR. Son archivos fundamentales en la ejecución de los trabajos, ya que proporcionan los parámetros de los cálculos en VASP que determinan la exactitud de los resultados. Una mala configuración de los archivos INCAR puede provocar gastos computacionales excesivos o en algunos casos la no convergencia de los resultados²⁰.

²⁰ Ibíd.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental llevado a cabo en el proyecto se divide principalmente en 3 etapas según se muestra en la Figura 4. Todas las etapas se realizaron con apoyo constante de las fuentes bibliográficas.

Figura 4. Metodología experimental.



Para la primera etapa del trabajo se siguió con la siguiente metodología para instalar el programa y poder cumplir con el primer objetivo del trabajo.

4.1 INSTALACIÓN Y PRIMERA EJECUCIÓN

La lista completa de programas instalados y utilizados para el desarrollo del proyecto se encuentra en el Anexo A. Se utilizó como sistema base Linux Ubuntu, debido a la disponibilidad del software USPEX en dicho sistema. En algunos procedimientos de instalación fue necesaria la instalación adicional de librerías, por ejemplo, las librerías Fortran para la ejecución del programa “*General Utility Lattice Program*” (GULP). Las librerías mencionadas fueron instaladas de forma libre mediante la terminal de comandos del sistema operativo. Se ejecutaron diversos ejemplos para comprobar la correcta instalación y el buen funcionamiento de los programas. En el caso de USPEX, el paquete de instalación incluye una carpeta de ejemplos destinada a la familiarización con el programa, incluyendo además los resultados que se esperan obtener y de los cuales fueron realizados los ejemplos que incluían el uso de los códigos externos GULP y VASP²¹. Como objetivo de afianzar el manejo del software con ayuda de códigos externos alojados en la misma máquina, se ejecutaron los ejemplos EX02 (MgAl₂O₄) y EX12 (MoB) haciendo uso del software GULP, obteniendo finalmente los resultados esperados según lo expuesto en los resultados guía.

Todos los trabajos remotos se corrieron con ayuda del software ab-initio VASP, el cual se encuentra instalado en el clúster Guane de la Universidad Industrial de Santander. Se le llama clúster al conjunto de computadores de alto rendimiento denominados “nodos”, los cuales están conectados entre sí por redes de alta velocidad. El clúster Guane tiene 16 nodos, cada uno cuenta con 104 GB de memoria RAM, 8 GPU Tesla M2075 o Tesla S2050, discos duros SAS de alta velocidad y 2 procesadores Intel Xeon E5645 o E5640 de 12 y 8 núcleos respectivamente. En cuanto al sistema operativo del clúster, tiene instalado Debian Linux y hace uso del planificador de tareas Slurm, para el manejo del clúster por parte de los usuarios. Para la asignación de trabajos, cada usuario

²¹ Ibíd.

puede hacer uso de 4 nodos como máximo y 2 trabajos simultáneamente²². Dicho lo anterior, es notable la diferencia en capacidades de hardware entre el supercomputador Guane y un computador de uso personal convencional. La supercomputadora Guane es comparada con la velocidad de aproximadamente 35000 computadores funcionando en simultáneo. Por tal motivo, el uso del clúster supone una mejora notable en los tiempos de ejecución de trabajos con VASP, no solamente por las capacidades de hardware, sino además porque VASP hace uso de la herramienta MPI (interfaz de paso de mensajes), la cual permite aprovechar al máximo dichas capacidades.

Para poder ejecutar los trabajos de manera remota fue necesaria la modificación de los archivos *Submission*, esto abarcó la mayor parte del tiempo de la primera etapa (1 mes), logrando resultados óptimos en cuanto a la comunicación computador - cluster. Esta comunicación es necesaria ya que el software Matlab (plataforma usada por USPEX) no se encontraba instalada en el cluster. Los archivos de entrada obtenidos en la primera etapa fueron la base para el desarrollo de los trabajos en el estudio del sistema Zn-O y el compuesto ZrTi₂ que se presentan a continuación.

4.2 ESTUDIO DEL SISTEMA Zn-O

Para el estudio del sistema Zn-O se tuvieron en cuenta algunas recomendaciones encontradas en la literatura^{23, 24}. Se propuso inicialmente realizar ensayos de composición variable “convex_hull”, para las presiones 50, 100, 150 y 200 GPa,

²² DIAZ, GILBERTO, CORTÉS, SERGIO, DIAZ, GILBERTO, DIAZ, GILBERTO, DIAZ, GILBERTO and CORTÉS, SERGIO, SC3 UIS – Supercomputación y Cálculo Científico – UIS. sc3.uis.edu.co, 2018.

²³ BOUIBES, Amine, Exploration de matériaux avancés pour des applications en génie civil. Lille: Université Lille1, 2014, pp. 31.

²⁴ GUANG-LIN, Sun, HONG-MEI, Huang and YAN-LING, Li. The Stable or Metastable Phases in Compressed Zn-O Systems, Chinese Physics Letters, 2016, Vol. 33, no. 2, pp. 026104.

cada ensayo es ejecutado de manera independiente para cada presión. Para todos los casos se especifica un rango de átomos de 8 a 16 y porcentajes fijos en los operadores de variación. Tras hallar las estructuras más estables por composición variable para cada presión, se sugirió someter dichas estructuras a ensayos de composición fija para afianzar los resultados obtenidos. Finalmente, los resultados son analizados teniendo en cuenta los estudios previos encontrados en las fuentes bibliográficas.

Para esta etapa de la tesis, se utilizaron los archivos INCAR y *Submission* obtenidos de la primera etapa, por otra parte, los pseudopotenciales de las especies Zn y O fueron tomados de las librerías del software VASP. Los archivos INPUT se modificaron de acuerdo a las condiciones propuestas en el apartado 3.2.1. En los ensayos de composición variable, al comienzo se trabajó con un número de población inicial menor a 50, sin obtener buenos resultados, por tal motivo, fue necesario aumentar a 100 la población inicial para obtener resultados consistentes. En resumen, los ensayos se realizaron con 100 estructuras de población inicial, 20 estructuras en cada una de las siguientes generaciones (generadas por los operadores de variación), 3 relajaciones por estructura y un total de 5 generaciones. Esto arroja un total de 180 estructuras evaluadas con un total de 540 trabajos. La Ecuación (4) nos muestra el cálculo de los números de trabajos utilizados en cada ensayo, es decir, a cada presión.

$$\# \text{ de Trabajos} = (P_i + P * (n - 1)) * r = (100 + 20 * (5 - 1)) * 3 = 540 \quad (4)$$

Donde P_i , P , n y r son la población inicial, población, número de generaciones y número de relajaciones, respectivamente.

Según la teoría, lo más recomendable es realizar los ensayos con el mayor número de generaciones posible, al igual que el mayor número de estructuras, principalmente en la generación inicial. Debido al límite de ejecución de trabajos

en forma simultánea en el clúster Guane (sólo 2 trabajos por usuario), se evitó extender el número de generaciones o de población, dado que la duración de los trabajos en las condiciones establecidas fue de hasta 5 días de trabajo en la supercomputadora, para cada ensayo de composición variable.

Los ensayos de composición fija fueron realizados con poblaciones iniciales bajas, entre 10 y 20 estructuras. Para estos ensayos se tuvieron en cuenta las composiciones y grupos espaciales de las estructuras obtenidas por composición variable (ZnO y ZnO₂). Con el fin de determinar la entalpía de formación, la cual no es hallada por USPEX en los ensayos de composición fija, se realizaron ensayos de manera independiente para las especies Zn y O a 50, 100, 150 y 200GPa, permitiendo establecer la entalpía por átomo para cada especie y finalmente con estos datos poder calcular las entalpías de formación para cada compuesto del sistema Zn-O a diferentes presiones, tal como se describe en la Ecuación (3).

4.3 ESTUDIO DEL COMPUESTO ZrTi₂

4.3.1. Propuesta metodológica. En el estudio del compuesto ZrTi₂ se planteó realizar ensayos de composición fija con 2 átomos de zirconio y 4 de titanio, la composición atómica fue establecida basada en la literatura y en reducir los gastos computacionales²⁵. Los ensayos se realizaron a presiones de 0, 50 y 100 GPa. De acuerdo a la experiencia obtenida en los ensayos del sistema Zn-O, se tomó una población inicial de 100 estructuras, para las siguientes generaciones una población de 20 y 10 las generaciones realizadas. Hay que tener en cuenta, que a pesar de que los ensayos no son de composición variable, el número inicial de estructuras debe ser lo suficientemente grande, esto se debe a que en los ensayos de composición fija se tuvieron en cuenta todos los grupos espaciales. El

²⁵ YUAN, Xiao-Li; XUE, Mi-An; CHEN, Wen and AN, Tian-Qing, A first-principle study on the phase transition, electronic structure, and mechanical properties of three-phase ZrTi₂ alloy under high pressure*. The European Physical Journal B, 2016, Vol. Springer Nature.

objetivo fue hallar las estructuras con los grupos espaciales más estables, para luego minimizar las estructuras de interés.

Al realizar los ensayos mencionados anteriormente y de acuerdo a la literatura, se observó que la mayor parte de las estructuras eran de grupos espaciales del sistema hexagonal, por lo tanto, se realizaron 3 nuevos ensayos limitando las simetrías de la población inicial entre los grupos cristalinos 168 a 230 (Ver Anexo B), es decir, los sistemas hexagonal y cúbico. El número de la población inicial pudo ser menor debido a la reducción en los grupos espaciales en la primera generación, sin embargo, no fue modificado para poder obtener mejores resultados. Finalmente, se evaluaron específicamente la estabilidad de estructuras con los grupos espaciales P6/mmm, P6₃/mmc y P6 mm, todas de sistema hexagonal.

El siguiente paso fue someter las 3 estructuras hexagonales obtenidas en los ensayos anteriores a nuevos ensayos de composición fija, estableciendo el grupo espacial específico para cada caso y con poblaciones iniciales de 10 a 20 estructuras, poblaciones de 5 a 10 y un máximo de 5 generaciones y variando la presión a 0, 25, 50, 75 y 100 GPa. Para estos ensayos, se estableció una distancia iónica Zr-Ti de 1.2 angstrom, debido a errores observados en los primeros ensayos realizados, a causa de las distancias iónicas calculadas automáticamente por el software.

Como paso adicional, se seleccionaron algunas estructuras de las mencionadas en el párrafo anterior con el fin de observar su comportamiento con^{26,27} y^{28, 29}

²⁶ VILLEGAS PULGARÍN, Edward Yesid, et al. Diseño de nuevos materiales duros por métodos ab initio. Tesis de Maestría. Universidad EAFIT. Colombia, 2013.

²⁷ OGANOV, Artem R. with sections by ZHU Q., RAKITIN M.S. and QIAN G.-R. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual, Version 9.4.4., 2015.

²⁸ CRABTREE, G.; GLOTZER, S. Mccurdy, B. and ROBERTO, J., Computational Materials Science and Chemistry. 1st ed., Washington, D.C.: United States. Dept. of Energy. Office of Basic Energy Sciences, 2010.

átomos de zirconio y de titanio, respectivamente. Finalmente, los resultados son analizados teniendo en cuenta la experiencia adquirida a lo largo del proyecto y los estudios previos del compuesto $ZrTi_2$, los cuales no han sido realizados por medio de USPEX.

²⁹ KORNIENKO, Nick. Principles of Laves, Materials & Solid State Chemistry. Chemistry 253 A & B & C. 2016.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del trabajo están divididos a dos partes: la primera relacionada con estudio del sistema Zn-O y la segunda parte relacionada con el estudio del compuesto $ZrTi_2$ usando el software USPEX.

5.1 SISTEMA Zn-O

En la Figura 5 se presentan los resultados de los 4 ensayos de composición variable del sistema Zn-O a 50, 100, 150 y 200 GPa. Se puede observar la estabilidad termodinámica del compuesto ZnO a 50, 100 y 150 GPa y a su vez, la estabilidad del nuevo compuesto ZnO_2 (0.667 en la relación O/(Zn+O)) a 150 GPa y 200 GPa, el cual ya es fue reportado en la literatura^{30, 31}.

Las estabilidades del ZnO_7 a 100 GPa o del Zn_2O_{10} a 200 GPa según se muestran en las curvas (Figura 5), son menores en comparación a las de los compuestos más estables ZnO y ZnO_2 , por lo tanto, no son tenidos en cuenta.

Por otro lado, la desaparición del ZnO en la curva a 200 GPa (Ver Figura 5), a pesar de ser estable en las otras presiones, pudo deberse a factores del azar de la primera generación, favoreciendo la creación de estructuras de diferentes composiciones y sistemas cristalinos no estables. De esta forma al no encontrar estructuras del ZnO favorables termodinámicamente a 200 GPa, la curva se cierra con la estabilidad termodinámica del Zn_5O_4 , sin embargo, la literatura^{32, 33},

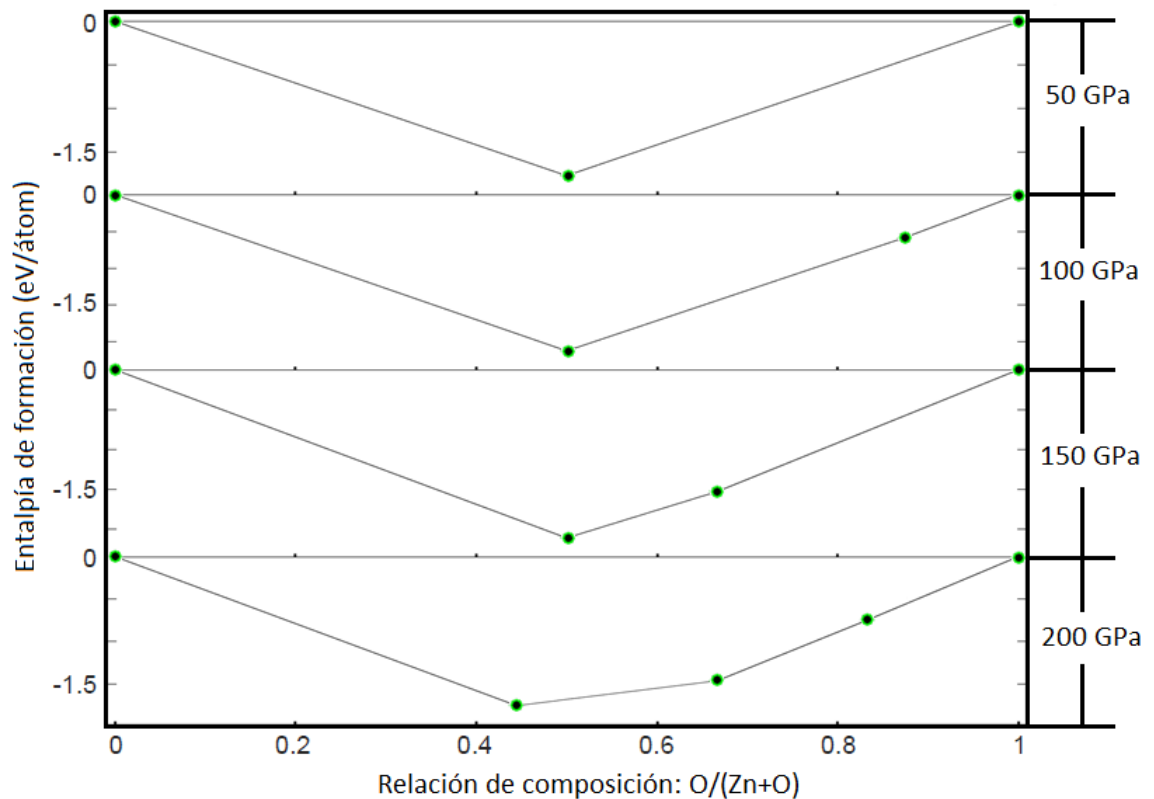
³⁰ BOUIBES, Amine. Exploration de matériaux avancés pour des applications en génie civil. Lille: Université Lille1, 2014, pp. 31.

³¹ DIAZ, Gilberto; et al. SC3 UIS – Supercomputación y Cálculo Científico – UIS. sc3.uis.edu.co, 2018.

³² BOUIBES, Amine. Exploration de matériaux avancés pour des applications en génie civil. Op. Cit.

muestra y corrobora la estabilidad del compuesto ZnO a dichas condiciones de presión. El ensayo de composición variable a 200 GPa pudo repetirse para confirmar lo dicho en la literatura citada, pero debido a la larga duración de este tipo de ensayos (aproximadamente 15 días de cálculo), los valores de entalpía del ZnO a 200 GPa se calcularon por medio de ensayos de composición fija.

Figura 5. Estructuras más estables obtenidas a partir de los ensayos de composición variable del sistema Zn-O, a diferentes presiones.

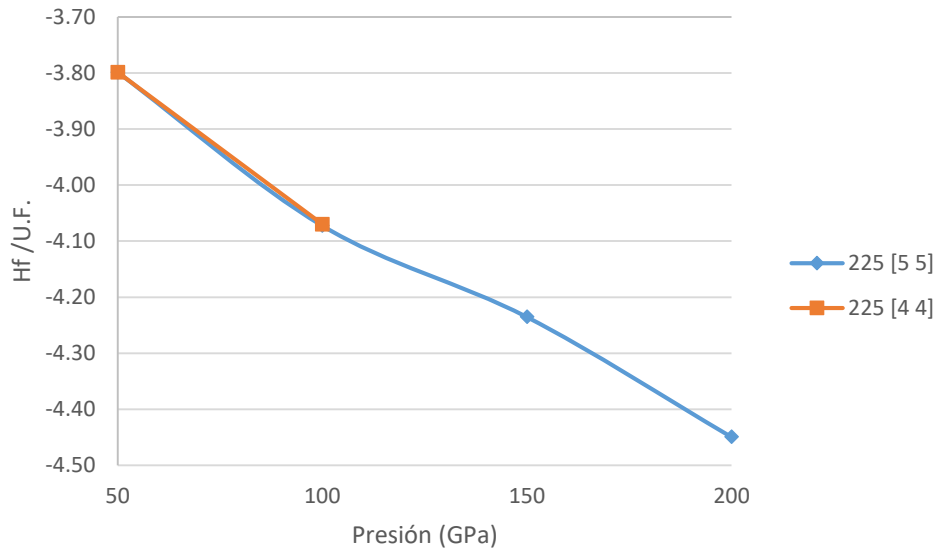


Dicho lo anterior, los resultados fueron muy similares para los 2 tipos de ensayos (composición fija y variable) a 50, 100 y 150 GPa, aportando validez a lo obtenido

³³ GUANG-LIN, Sun; HONG-MEI, Huang and YAN-LING, Li, The Stable or Metastable Phases in Compressed Zn-O Systems, Chinese Physics Letters, 2016, Vol. 33, no. 2, pp. 026104.

a 200 GPa por medio de composición fija. En la Figura 6 se muestran las entalpías de formación por unidad de fórmula del compuesto ZnO, donde se observa que la estructura de simetría 225 es estable en el rango de presiones de 50 a 200 GPa, tanto para 4 como para 5 átomos de Zn y O. Se puede observar también, que las estructuras son más estables a medida que aumenta la presión, ya que la entalpía de formación disminuye.

Figura 6. Entalpías de formación por unidad de fórmula, al aumentar la presión, para las mejores estructuras del compuesto ZnO.



Las entalpías fueron calculadas a partir de lo obtenido en los ensayos de composición fija (Ver Anexo C) y con ayuda de la Ecuación (3), como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
 H_f(\text{ZnO}) = & (\# \text{ átomos}_{\text{ZnO}}) * E_{\text{ZnO}} \left(\frac{\text{eV}}{\text{átomo}} \right) - (\# \text{ átomos}_{\text{Zn}}) * E_{\text{Zn}} \left(\frac{\text{eV}}{\text{átomo}} \right) \\
 & - (\# \text{ átomos}_{\text{O}}) * E_{\text{O}} \left(\frac{\text{eV}}{\text{átomo}} \right)
 \end{aligned} \quad (5)$$

A partir de la Ecuación (5), se calcula la entalpía de formación para el compuesto ZnO [5 5] a 50 GPa:

$$H_f(\text{ZnO}) = (10 \text{ átomos}_{\text{ZnO}}) * (-1,4567) \left(\frac{\text{eV}}{\text{átomo}}\right) - (5 \text{ átomos}_{\text{Zn}}) * 2,7985 \left(\frac{\text{eV}}{\text{átomo}}\right) - (5 \text{ átomos}_{\text{Zn}}) * (-1,9134) \left(\frac{\text{eV}}{\text{átomo}}\right) = -18,9925 \text{ eV} \quad (6)$$

La entalpía de formación por U.F. (unidad de fórmula), expuesta en la Figura 6 se obtiene dividiendo el valor calculado en la Ecuación (6) por U.F. La unidad de fórmula, es un valor que depende de la composición atómica del compuesto estudiado respecto a su fórmula simplificada, es decir, para el ZnO: Zn₅O₅ la U.F. sería 5 o para el caso del ZnO₂: Zn₃O₆, la U.F. sería 3. De esta manera se obtienen las entalpías de formación por unidad de fórmula de los compuestos, permitiendo realizar un estudio comparativo cuando se tiene diferente número de átomos para una misma composición química.

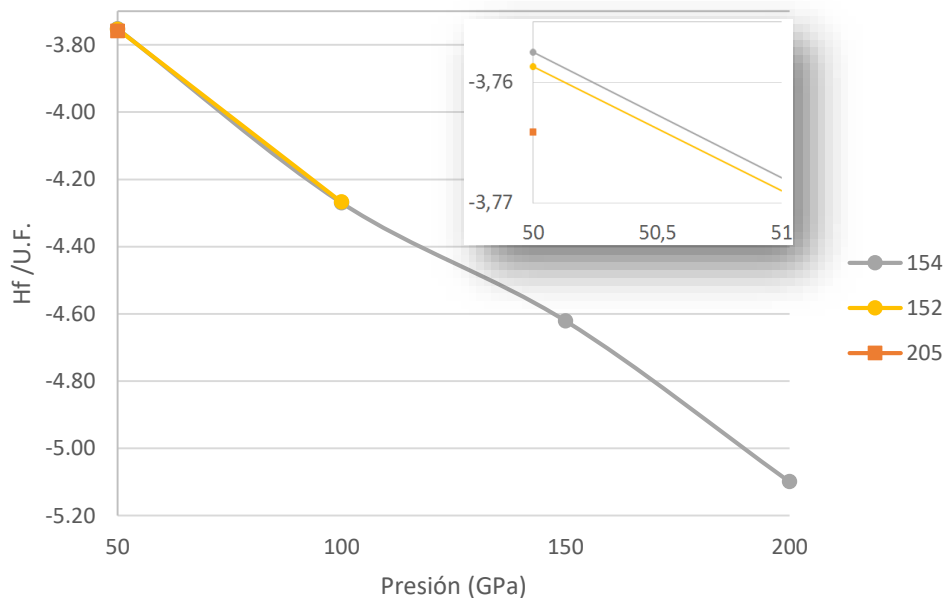
Respecto al compuesto ZnO₂, en la Figura 7 se observa la estabilidad de la estructura *Pa-3* (205) a 50GPa. Desde una presión de 50GPa hasta alrededor de 55GPa, las estructuras *P3₁21* (152) tienen mayor estabilidad, sin embargo, hay que tener en cuenta que esta afirmación se da con ausencia de datos del sistema cristalino 205 en el rango de presiones mencionado. A partir de los 55GPa, las estructuras más estables pertenecen al grupo espacial *P3₂21* (154). Todas las estructuras se muestran gráficamente en el Anexo D.

Las estructuras halladas en el presente estudio coinciden con las encontradas en la literatura³⁴, sin embargo, las estructuras de simetría *I4/mcm* (140), las cuales, según la fuente citada, son levemente más estables que las de simetría *P3₂21*

³⁴ Ibíd.

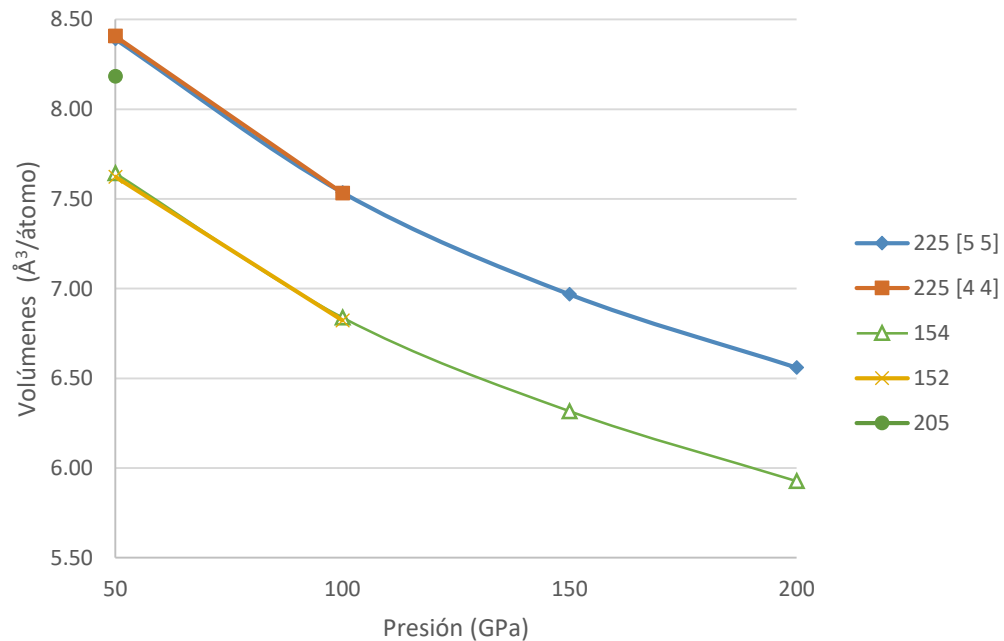
(154) a partir de los 120 GPa, no fueron halladas por USPEX en los ensayos de composición variable realizados.

Figura 7. Entalpías de formación por unidad de fórmula, al aumentar la presión, para las mejores estructuras del compuesto ZnO₂.



En cuando al análisis de los volúmenes de celda arrojados por USPEX, en la Figura 8 se puede ver que las estructuras presentan una disminución del volumen a medida que aumenta la presión. Esto es lo que se espera obtener normalmente como efecto de la presión sobre las estructuras cuando se analizan los resultados a diferentes presiones.

Figura 8. Volumen sobre el número de átomos de la celda unidad de las mejores estructuras obtenidas en el estudio del sistema Zn-O, a diferentes presiones.



5.2 COMPUESTO ZrTi₂

Para encontrar las estructuras con las simetrías más estables, se tuvieron en cuenta los resultados de los ensayos de composición fija, los cuales se muestran en la Tabla 1. El ensayo 1 fueron utilizados todos los sistemas cristalinos, en cambio el ensayo 2 los cálculos se redujeron a encontrar estructuras estables del sistema cristalino hexagonal (168-194) y cúbico (195-230).

Tabla 1. Grupos espaciales de las mejores estructuras obtenidas en los ensayos de composición fija del ZrTi₂.

Ensayos de composición fija [2 4]						
Presión	Ensayo	Grupos espaciales				
0	1	127	191	183	194	63
	2	186	191	164	183	194
50	1	160	166	189	194	139
	2	191	183	194	164	156
100	1	98	160	139	12	7
	2	183	191	194	139	164

Respecto al primer ensayo realizado, se pudo notar cierta dificultad en hallar estructuras estables a 100 GPa, ya que algunas estructuras tuvieron problemas en cuanto a la superposición de los átomos. Esto se asumió como un error causado por no establecer las distancias iónicas previamente, siendo las calculadas automáticamente por USPEX demasiado cercanas y provocando intersecciones de átomos, físicamente irrealistas. Estos errores pueden ocasionarse al trabajar con especies de similares radios atómicos covalentes, como es el caso del Zr (1,75 Å) y Ti (1,6 Å) usados por USPEX.

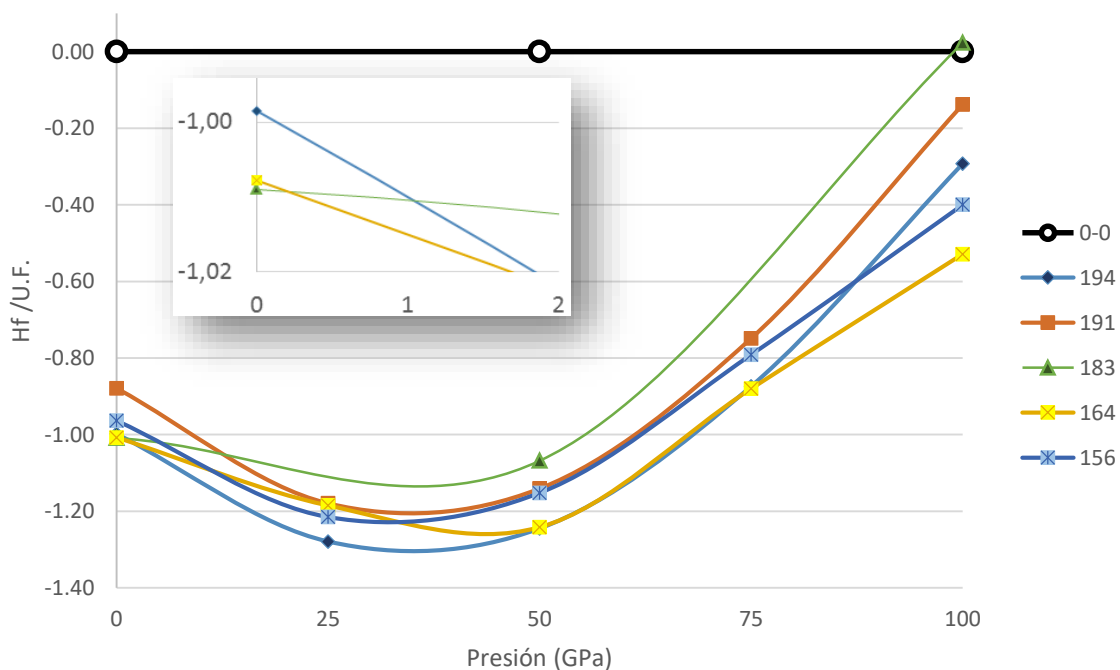
Los resultados del segundo ensayo muestran una consistencia en la estabilidad de las estructuras con simetrías *P6/mmm* (191), *P6₃/mmc* (194) y *P6 mm* (183), todas de sistema hexagonal. Además, se observa la estabilidad en todas las presiones de las estructuras con simetría *P-3m1* (164) del sistema cristalino trigonal. Esto indica que fueron obtenidas por medio de los operadores de variación, debido a que la generación inicial estuvo limitada a los sistemas hexagonal y cúbico.

Las estructuras con simetrías hexagonales 191 y 194 se sometieron a ensayos de composición fija, obteniendo nuevamente por medio de operadores de variación las estructuras con simetrías 183, 164, además de la aparición en todas las

presiones, de estructuras con simetría $P3m1$ (156). Los resultados de los ensayos que se tuvieron en cuenta para la obtención de las curvas de la Figura 9 se encuentran en el Anexo E.

En la Figura 9 se puede observar que los menores valores de entalpía de formación a 0 GPa se presentan en las estructuras con grupos espaciales 183, 164 y 194, siendo esta última la más estable entre 3 y 75 GPa aproximadamente, en donde posteriormente, las estructuras de simetría 164 toman el lugar de mayor estabilidad, desde 75 hasta 100 GPa.

Figura 9. Entalpías de formación por unidad de fórmula, al aumentar la presión, para las mejores estructuras del compuesto $ZrTi_2$.



Para dar mayor validez a los resultados de estabilidad de las estructuras halladas, se recurre al cálculo de las constantes elásticas por medio del software VASP. Los cálculos fueron realizados para las estructuras estables a 0 GPa de los grupos

espaciales 191 y 194. Los resultados se interpretan siguiendo los parámetros de la siguiente matriz³⁵:

$$C_{hexagonal} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & & \\ & & & C_{44} & & & \\ & & & & C_{44} & & \\ & & & & & C_{44} & \\ & & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (7)$$

En donde la estructura es estable si se cumplen los siguientes criterios:

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0; C_{66} > 0 \end{cases} \quad (8)$$

Tabla 2. Matrices de constantes elásticas.

191 [2 4] 0 Gpa						
Módulos elásticos (kBar)						
Dirección	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
XX	1.703,3517	653,2011	464,3335	0,0000	0,0000	0,0000
YY	653,2011	1.703,3521	464,3335	0,0000	0,0000	0,0000
ZZ	464,3335	464,3335	2.164,0911	0,0000	0,0000	0,0000
XY	0,0000	0,0000	0,0000	341,8266	0,0000	0,0000
YZ	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	341,8266	0,0000
ZX	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	525,0754

194 [2 4] 0 Gpa						
Módulos elásticos (kBar)						
Dirección	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
XX	1.857,7776	777,1901	501,4001	0,0000	0,0000	0,0000
YY	777,1901	1.857,7781	501,4002	0,0000	0,0000	0,0000
ZZ	501,4001	501,4002	2.297,4763	0,0000	0,0000	0,0000
XY	0,0000	0,0000	0,0000	424,0885	0,0000	0,0000
YZ	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	424,0885	0,0000
ZX	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	540,2939

³⁵ MOUHAT, F., & COUDERT, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. Physical Review B, 90(22), 2014.

Con los valores de las constantes elásticas presentados en la Tabla 2 y según los criterios para determinar la estabilidad estructuras expuestas anteriormente, se realizan los cálculos para establecer si las estructuras son o no son estables:

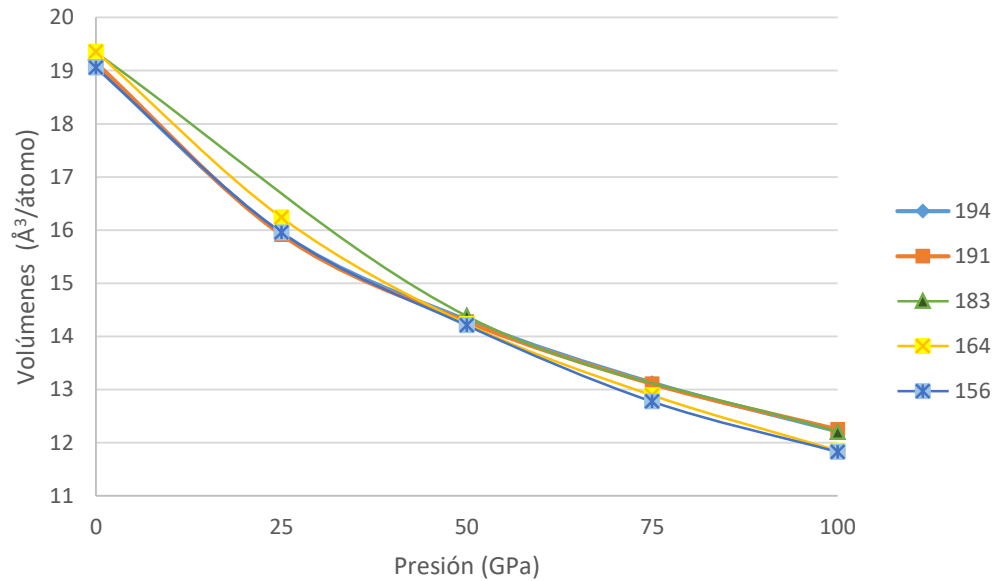
$$191: \begin{cases} 1.703,3517 > |653,2011|; \\ 2(464,3335)^2 < 2.164,0911(2.356,5532) \\ 341,8266 > 0 \\ 525,0754 > 0 \end{cases} \quad (9)$$

$$194: \begin{cases} 1.857,7776 > |777,1901|; \\ 2(501,4001)^2 < 2.297,4763(2.634,9682) \\ 424,0885 > 0 \\ 540,2939 > 0 \end{cases} \quad (10)$$

Al cumplir con los criterios para las simetrías hexagonales, se determina la estabilidad de las estructuras estudiadas. De este modo se intuye la veracidad de los resultados aportados por USPEX en la búsqueda de estructuras estables.

En la Figura 10, al igual que en los resultados obtenidos en el estudio del sistema Zn-O, se obtuvo una disminución del volumen de las celdas a medida que se aumentaba la presión. Los tamaños de las celdas con valores cercanos entre sí para todas las simetrías, es un resultado razonable si se tiene en cuenta que se tienen 2 átomos de zirconio y 4 de titanio para todos los casos.

Figura 10. Volumen sobre el número de átomos de la celda unidad de las mejores estructuras obtenidas en el estudio del compuesto $ZrTi_2$, a diferentes presiones.



Por medio de una observación de las estructuras obtenidas (Ver Anexo F), fueron descartadas las estructuras de simetría 156 como estables, debido a la ubicación irregular de los átomos tras la visualización con el software VESTA, además de no cumplir con la composición Zr_2Ti_4 , a diferencia del resto de estructuras encontradas.

Los resultados presentados en el Anexo G no fueron considerados de importancia para el presente análisis. Respecto al grupo espacial 191, se obtuvieron valores de entalpía de formación por unidad de fórmula similares para ³⁶, ³⁷, ³⁸, ³⁹ átomos de Zr y Ti.

³⁶ VILLEGAS PULGARÍN, Edward Yesid, et al. Diseño de nuevos materiales duros por métodos ab initio. Tesis de Maestría. Universidad EAFIT. Colombia, 2013.

³⁷ OGANOV, Artem R. with sections by ZHU Q., RAKITIN M.S. and QIAN G.-R. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual, Version 9.4.4., 2015.

Tras el análisis de los resultados obtenidos del compuesto $ZrTi_2$, se pudieron hallar las fases α - $ZrTi_2$ de grupo espacial 194 y ω - $ZrTi_2$ de grupo espacial 191, presentes en la literatura, y de acuerdo a la solidez de los resultados en los diferentes ensayos, se determinaron nuevas fases estables de los grupos espaciales 164 y 183, por medio del cálculo de las entalpías de formación. La estructura de simetría cúbica $Im\bar{3}m$ (229), denominada como fase β - $ZrTi_2$ en el estudio previo citado, no pudo ser hallada de ninguna manera en el presente estudio por medio de USPEX, uno de los principales inconvenientes fue la no aceptación de 2 átomos de zirconio y 4 de titanio por parte de dicho grupo espacial, impidiendo realizar ensayos de composición fija limitando las simetrías a la 229. La fase β - $ZrTi_2$ es reportada como inestable mecánicamente a 0 GPa a diferencia de las fases α - $ZrTi_2$ y ω - $ZrTi_2$, pero estable mecánicamente a mayores presiones.

³⁸ CRABTREE, G.; GLOTZER, S. Mccurdy, B. and ROBERTO, J., Computational Materials Science and Chemistry. 1st ed., Washington, D.C.: United States. Dept. of Energy. Office of Basic Energy Sciences, 2010.

³⁹ KORNIENKO, Nick. Principles of Laves, Materials & Solid State Chemistry. Chemistry 253 A & B & C. 2016.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo con el trabajo realizado se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Los resultados obtenidos en el estudio del sistema Zn-O arrojaron la mayor parte de las estructuras estables encontradas en la literatura, demostrando que USPEX es una herramienta con gran potencial para la predicción de estructuras cristalinas estables.
- La metodología planteada para la ejecución de USPEX y VASP, permitió la determinación de estructuras estables para sistema Zn-O y el compuesto $ZrTi_2$, siendo la población inicial y el número de generaciones, algunos de los factores más importantes para lograr una búsqueda exitosa.
- En el estudio del compuesto $ZrTi_2$ se pudieron hallar las fases α - $ZrTi_2$ (194) y ω - $ZrTi_2$ (191), determinando su estabilidad mecánica a 0 GPa por medio del cálculo de las constantes elásticas y estables termodinámicamente según los cálculos de las entalpías de formación en el rango de 0 a 100 GPa. Dichas fases son reportadas en estudios previos, utilizando el formalismo de la DFT.
- Se hallaron por técnicas computacionales nuevas estructuras termodinámicamente estables para el compuesto $ZrTi_2$, con simetrías $P-3m1$ (164) y $P6mm$ (183), esta última no fue estable en todo el rango de presiones estudiado.

7. RECOMENDACIONES

- Se deben analizar las estructuras cristalinas obtenidas de forma gráfica, para observar posibles errores de cálculo, principalmente a causa de las distancias iónicas calculadas por el software USPEX cuando se trabaja con especies de similares radios atómicos covalentes, como sucedió al momento de estudiar el compuesto $ZrTi_2$.
- Para estudios más detallados, se recomienda aumentar los parámetros considerados como críticos (número de generaciones, población inicial) tanto como sea posible y de esta manera, lograr una mayor tasa de éxito disminuyendo el impacto del factor azar, implícito en la búsqueda de estructuras cristalinas estables. Se debe tener en cuenta que a mayor número de generaciones, mayores gastos computacionales.
- Cuando se trabaja con el software USPEX y el código externo VASP en el clúster Guane de la Universidad Industrial de Santander, no se recomienda asignar más de 4 trabajos en simultáneo, debido a errores constantes de asignación en la cola de trabajos. Por otro lado, para ensayos con números bajos de átomos (menores de 10), no es necesario utilizar el máximo de nodos y cores disponibles, ya que no son notorias las variaciones en los tiempos de ejecución cuando se usan más o menos recursos computacionales.

BIBLIOGRAFÍA

BOUIBES, Amine. Exploration de matériaux avancés pour des applications en génie civil. Lille: Université Lille1, 2014, pp. 31.

CRABTREE, G.; GLOTZER, S. Mccurdy, B. and ROBERTO, J. Computational Materials Science and Chemistry. 1st ed., Washington, D.C.: United States. Dept. of Energy. Office of Basic Energy Sciences, 2010.

DIAZ, Gilberto; et al. SC3 UIS – Supercomputación y Cálculo Científico – UIS. sc3.uis.edu.co, 2018.

GLASS, COLIN W., OGANOV, ARTEM R. and HANSEN, NIKOLAUS. USPEX— Evolutionary crystal structure prediction, *Computer Physics Communications*, 2006, Vol. 175, no. 11-12, pp. 713-720.

GUANG-LIN, Sun; HONG-MEI, Huang and YAN-LING, Li. The Stable or Metastable Phases in Compressed Zn-O Systems, *Chinese Physics Letters*, 2016, Vol. 33, no. 2, pp. 026104.

IWAMOTO, N., YUEN, M., FAN, H. Molecular modeling and multiscaling issues for electronic material applications, 1st Ed. New York: Springer, 2012, pp. 5-7.

KORNIENKO, Nick. Principles of Laves, *Materials & Solid State Chemistry. Chemistry 253 A & B & C*. 2016.

MORALES, Á. Química cuántica de polimorfos inducidos por presión, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2014, pp. 15-17.

MOUHAT, F., & COUDERT, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90 (22), 2014.

OGANOV, A. R., MA, Y., LYAKHOV, A. O., VALLE, M. and GATTI, C. Evolutionary Crystal Structure Prediction as a Method for the Discovery of Minerals and Materials, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2010, Vol. 71, no. 1, pp. 271-298.

OGANOV, ARTEM R. Modern methods of crystal structure prediction, Weinheim: Wiley-VCH., 2011, pp. 35-56.

OGANOV, Artem R. with sections by ZHU Q., RAKITIN M.S. and QIAN G.-R. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual, Version 9.4.4., 2015.

ROBERTO, J. Computational Materials Science and Chemistry for Innovation, Interim Report from the ASCR–BES Workshop. U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2010.

VILLEGAS PULGARÍN, Edward Yesid, et al. Diseño de nuevos materiales duros por métodos ab initio. Tesis de Maestría. Universidad EAFIT. Colombia, 2013.

YUAN, Xiao-Li; XUE, Mi-An; CHEN. Wen and AN, Tian-Qing, A first-principle study on the phase transition, electronic structure, and mechanical properties of three-phase $ZrTi_2$ alloy under high pressure*. *The European Physical Journal B*, 2016, Vol. Springer Nature.

ZHU, Q., OGANOV, ARTEM R. and ZHOU X., "Crystal Structure Prediction and Its Application in Earth and Materials Sciences", *Topics in Current Chemistry*, 2014.

ANEXOS

Anexo A. Software utilizado.

PROGRAMA	VERSIÓN - AÑO	TIPO	LICENCIA
LINUX UBUNTU	16.04 - 2016	Sistema operativo	Libre
USPEX	9.4.4 - 2016	Algoritmo evolutivo	Libre para uso académico.
MATLAB	R2015a - 2015	Software matemático, programación	Licenciado por la Universidad Industrial de Santander para uso académico de manera local.
GULP	4.4 - 2016	Simulación de materiales	Libre para uso académico.
VASP	5.4.1 - 2015	Software ab-initio	Licenciado para el uso remoto en el clúster GUANE de la Universidad Industrial de Santander.
VESTA	3.4.0 - 2017	Visualización de estructuras	Libre

Anexo B. Grupos espaciales y sistemas cristalinos.

GRUPOS ESPACIALES									
1	<i>P1</i>	2	<i>P-1</i>	3	<i>P2</i>	4	<i>P2₁</i>	5	<i>C2</i>
6	<i>Pm</i>	7	<i>Pc</i>	8	<i>Cm</i>	9	<i>Cc</i>	10	<i>P2/m</i>
11	<i>P2₁/m</i>	12	<i>C2/m</i>	13	<i>P2/c</i>	14	<i>P2₁/c</i>	15	<i>C2/c</i>
16	<i>P222</i>	17	<i>P222₁</i>	18	<i>P2₁2₁2</i>	19	<i>P2₁2₁2₁</i>	20	<i>C222₁</i>
21	<i>C222</i>	22	<i>F222</i>	23	<i>I222</i>	24	<i>I2₁2₁2₁</i>	25	<i>Pmm2</i>
26	<i>Pmc2₁</i>	27	<i>Pcc2</i>	28	<i>Pma2</i>	29	<i>Pca2₁</i>	30	<i>Pnc2</i>
31	<i>Pmn2₁</i>	32	<i>Pba2</i>	33	<i>Pna2₁</i>	34	<i>Pnn2</i>	35	<i>Cmm2</i>
36	<i>Cmc2₁</i>	37	<i>Ccc2</i>	38	<i>Amm2</i>	39	<i>Abm2</i>	40	<i>Ama2</i>
41	<i>Aba2</i>	42	<i>Fmm2</i>	43	<i>Fdd2</i>	44	<i>Imm2</i>	45	<i>Iba2</i>
46	<i>Ima2</i>	47	<i>Pmmm</i>	48	<i>Pnnn</i>	49	<i>Pccm</i>	50	<i>Pban</i>
51	<i>Pmma</i>	52	<i>Pnna</i>	53	<i>Pmna</i>	54	<i>Pcca</i>	55	<i>Pbam</i>
56	<i>Pccn</i>	57	<i>Pbcm</i>	58	<i>Pnnm</i>	59	<i>Pmmn</i>	60	<i>Pbcn</i>
61	<i>Pbca</i>	62	<i>Pnma</i>	63	<i>Cmcm</i>	64	<i>Cmca</i>	65	<i>Cmmm</i>
66	<i>Cccm</i>	67	<i>Cmma</i>	68	<i>Ccca</i>	69	<i>Fmmm</i>	70	<i>Fddd</i>
71	<i>Immm</i>	72	<i>Ibam</i>	73	<i>Ibca</i>	74	<i>Imma</i>	75	<i>P4</i>
76	<i>P4₁</i>	77	<i>P4₂</i>	78	<i>P4₃</i>	79	<i>I4</i>	80	<i>I4₁</i>
81	<i>P-4</i>	82	<i>I-4</i>	83	<i>P4/m</i>	84	<i>P4₂/m</i>	85	<i>P4/n</i>
86	<i>P4₂/n</i>	87	<i>I4/m</i>	88	<i>I4₁/a</i>	89	<i>P422</i>	90	<i>P42₁2</i>
91	<i>P4₁22</i>	92	<i>P4₁2₁2</i>	93	<i>P4222</i>	94	<i>P422₁2</i>	95	<i>P4322</i>
96	<i>P432₁2</i>	97	<i>I422</i>	98	<i>I4₁22</i>	99	<i>P4mm</i>	100	<i>P4bm</i>
101	<i>P42cm</i>	102	<i>P42nm</i>	103	<i>P4cc</i>	104	<i>P4nc</i>	105	<i>P42mc</i>
106	<i>P42bc</i>	107	<i>I4mm</i>	108	<i>I4cm</i>	109	<i>I4₁md</i>	110	<i>I4₁cd</i>
111	<i>P-42m</i>	112	<i>P-42c</i>	113	<i>P-42₁m</i>	114	<i>P-42₁c</i>	115	<i>P-4m2</i>
116	<i>P-4c2</i>	117	<i>P-4b2</i>	118	<i>P-4n2</i>	119	<i>I-4m2</i>	120	<i>I-4c2</i>
121	<i>I-42m</i>	122	<i>I-42d</i>	123	<i>P4/mmm</i>	124	<i>P4/mcc</i>	125	<i>P4/nbm</i>
126	<i>P4/nnc</i>	127	<i>P4/mbm</i>	128	<i>P4/mnc</i>	129	<i>P4/nmm</i>	130	<i>P4/ncc</i>
131	<i>P42/mmc</i>	132	<i>P42/mcm</i>	133	<i>P42/nbc</i>	134	<i>P42/nnm</i>	135	<i>P42/mbc</i>
136	<i>P42/mnm</i>	137	<i>P42/nmc</i>	138	<i>P42/ncm</i>	139	<i>I4/mmm</i>	140	<i>I4/mcm</i>
141	<i>I4₁/amd</i>	142	<i>I4₁/acd</i>	143	<i>P3</i>	144	<i>P3₁</i>	145	<i>P3₂</i>
146	<i>R3</i>	147	<i>P-3</i>	148	<i>R-3</i>	149	<i>P312</i>	150	<i>P321</i>
151	<i>P3₁12</i>	152	<i>P3₁21</i>	153	<i>P3₂12</i>	154	<i>P3₂21</i>	155	<i>R32</i>
156	<i>P3m1</i>	157	<i>P31m</i>	158	<i>P3c1</i>	159	<i>P31c</i>	160	<i>R3m</i>

GRUPOS ESPACIALES									
161	<i>R3c</i>	162	<i>P-31m</i>	163	<i>P-31c</i>	164	<i>P-3m1</i>	165	<i>P-3c1</i>
166	<i>R-3m</i>	167	<i>R-3c</i>	168	<i>P6</i>	169	<i>P6₁</i>	170	<i>P6₅</i>
171	<i>P6₂</i>	172	<i>P6₄</i>	173	<i>P6₃</i>	174	<i>P-6</i>	175	<i>P6/m</i>
176	<i>P6_{3/m}</i>	177	<i>P622</i>	178	<i>P6₁22</i>	179	<i>P6₅22</i>	180	<i>P6₂22</i>
181	<i>P6₄22</i>	182	<i>P6₃22</i>	183	<i>P6mm</i>	184	<i>P6cc</i>	185	<i>P6₃cm</i>
186	<i>P6₃mc</i>	187	<i>P-6m2</i>	188	<i>P-6c2</i>	189	<i>P-62m</i>	190	<i>P-62c</i>
191	<i>P6/mmm</i>	192	<i>P6/mcc</i>	193	<i>P6_{3/mcm}</i>	194	<i>P6_{3/mmc}</i>	195	<i>P23</i>
196	<i>F23</i>	197	<i>I23</i>	198	<i>P2₁3</i>	199	<i>I2₁3</i>	200	<i>Pm-3</i>
201	<i>Pn-3</i>	202	<i>Fm-3</i>	203	<i>Fd-3</i>	204	<i>Im-3</i>	205	<i>Pa-3</i>
206	<i>Ia-3</i>	207	<i>P432</i>	208	<i>P4₂32</i>	209	<i>F432</i>	210	<i>F4₁32</i>
211	<i>I432</i>	212	<i>P4₃32</i>	213	<i>P4₁32</i>	214	<i>I4₁32</i>	215	<i>P-43m</i>
216	<i>F-43m</i>	217	<i>I-43m</i>	218	<i>P-43n</i>	219	<i>F-43c</i>	220	<i>I-43d</i>
221	<i>Pm-3m</i>	222	<i>Pn-3n</i>	223	<i>Pm-3n</i>	224	<i>Pn-3m</i>	225	<i>Fm-3m</i>
226	<i>Fm-3c</i>	227	<i>Fd-3m</i>	228	<i>Fd-3c</i>	229	<i>Im-3m</i>	230	<i>Ia-3d</i>

SISTEMAS CRISTALINOS	GRUPOS ESPACIALES
<i>Triclínico</i>	1 - 2
<i>Monoclínico</i>	3 - 15
<i>Ortorrómbico</i>	16 - 74
<i>Tetragonal</i>	75 - 142
<i>Trigonal</i>	143 - 167
<i>Hexagonal</i>	168 - 194
<i>Cúbico</i>	195 - 230

Anexo C. Resultados del sistema Zn-O.

Mejores estructuras del compuesto ZnO.

ZnO					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(Å ³ /átomo)			
50	[5 5]	-1,4567	8,3914	225	-18,9925	-3,7985
100	[5 5]	1,0212	7,5362	225	-20,3625	-4,0725
150	[5 5]	3,2819	6,9683	225	-21,177	-4,2354
200	[5 5]	5,3921	6,5598	225	-22,248	-4,4496
50	[4 4]	-1,4567	8,4077	225	-15,194	-3,7985
100	[4 4]	1,0225	7,5327	225	-16,2796	-4,0699

Mejores estructuras del compuesto ZnO₂.

ZnO ₂					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(Å ³ /átomo)			
50	[3 6]	-1,5940	7,6240	152	-11,2611	-3,7537
50	[4 8]	-1,5958	8,1841	205	-15,0364	-3,7591
50	[3 6]	-1,5936	7,6424	154	-11,2575	-3,7525
100	[3 6]	0,6541	6,8386	154	-12,8094	-4,2698
100	[3 6]	0,6550	6,8224	152	-12,8013	-4,2671
150	[3 6]	2,7016	6,3165	154	-13,8624	-4,6208
200	[3 6]	4,6101	5,9265	154	-15,2970	-5,0990
200	[4 8]	4,6849	5,9427	140	-19,4984	-4,8746

Resultados obtenidos para las especies Zn y O.

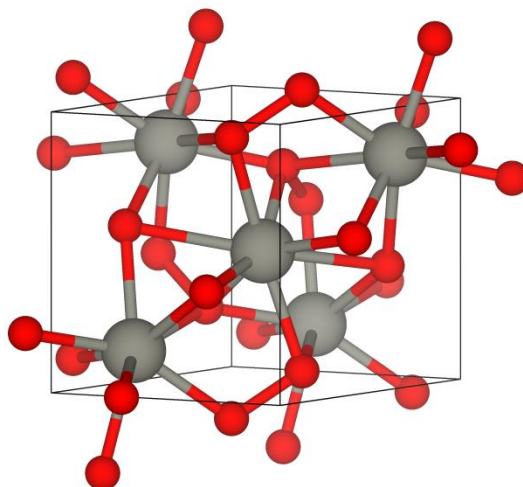
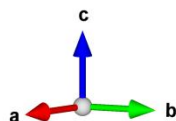
Zn	
Presión	Entalpías
	8 átomos
GPa	(eV/átomo)
50	2,7985
100	5,9977
150	8,8728
200	11,5383

O	
Presión	Entalpías
	11 átomos
GPa	(eV/átomo)
50	-1,9134
100	0,1172
150	1,9264
200	3,6955

Anexo D. Estructuras más estables del ZnO_2 y ZnO a 50 GPa.

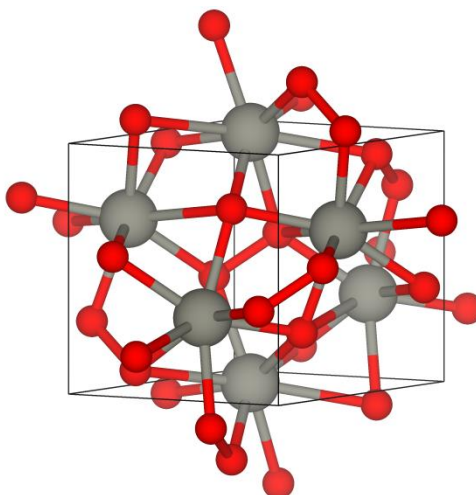
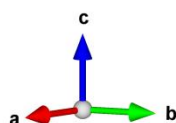
ZnO_2 [3 6]

$P3_121$ (152)



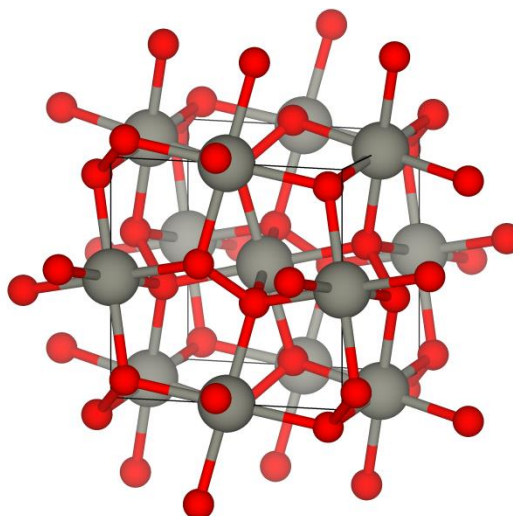
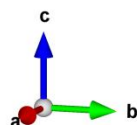
ZnO_2 [3 6]

$P3_221$ (154)

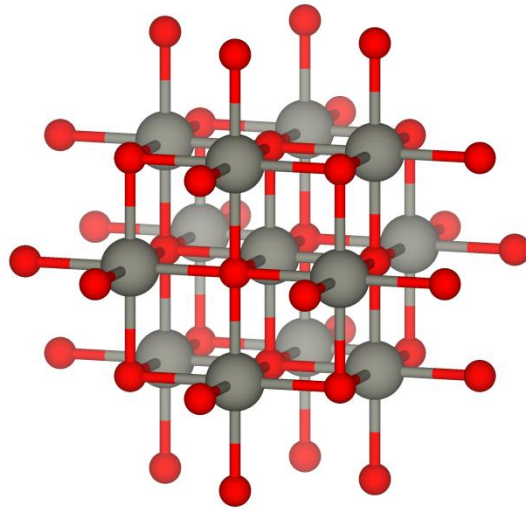
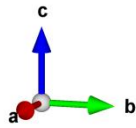


ZnO_2 [4 8]

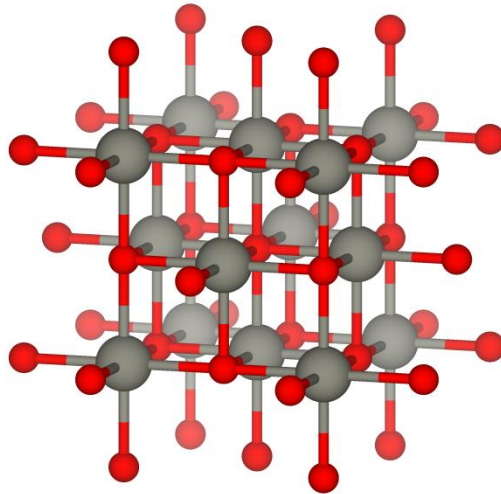
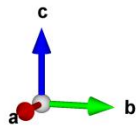
Pa-3 (205)



ZnO [4 4]
Fm-3m (225)



ZnO [5 5]
Fm-3m (225)



Anexo E. Resultados del compuesto ZrTi₂.

191					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(A ³ /átomo)			
0	[2 4]	-7,9902	19,1443	191	-1,7582	-0,8791
25	[2 4]	-5,2877	15,9142	191	-2,3592	-1,1796
50	[2 4]	-2,9370	14,2740	191	-2,2820	-1,1410
75	[2 4]	-0,7998	13,1048	191	-1,4974	-0,7487
100	[2 4]	1,1811	12,2481	191	-0,2762	-0,1381

194					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(A ³ /átomo)			
0	[2 4]	-8,0300	19,0724	194	-1,9970	-0,9985
25	[2 4]	-5,3210	15,9411	194	-2,5590	-1,2795
50	[2 4]	-2,9718	14,3045	194	-2,4908	-1,2454
75	[2 4]	-0,8416	13,1250	194	-1,7482	-0,8741
100	[2 4]	1,1295	12,2106	194	-0,5858	-0,2929

164					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(A ³ /átomo)			
0	[2 4]	-8,0331	19,3579	164	-2,0156	-1,0078
25	[2 4]	-5,2896	16,2372	164	-2,3706	-1,1853
50	[2 4]	-2,9707	14,2329	164	-2,4842	-1,2421
75	[2 4]	-0,8437	12,8901	164	-1,7608	-0,8804
100	[2 4]	1,0508	11,8479	164	-1,0580	-0,5290

156					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(A ³ /átomo)			
0	[2 4]	-8,0185	19,0597	156	-1,9280	-0,9640
25	[2 4]	-5,2997	15,9577	156	-2,4312	-1,2156
50	[2 4]	-2,9408	14,2078	156	-2,3048	-1,1524
75	[2 4]	-0,8141	12,7745	156	-1,5832	-0,7916
100	[2 4]	1,0938	11,8274	156	-0,8000	-0,4000

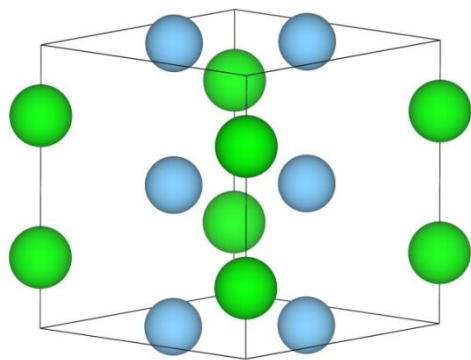
183					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(A ³ /átomo)			
0	[2 4]	-8,0335	19,3403	183	-2,0180	-1,0090
50	[2 4]	-2,9127	14,3830	183	-2,1362	-1,0681
100	[2 4]	1,2349	12,2005	183	0,0466	0,0233

Zr		
Presión	Entalpías	Simetría
GPa	(eV/átomo)	
0	-8,1455	191
25	-4,8195	191
50	-2,0020	191
75	0,1673	191
100	2,4506	191

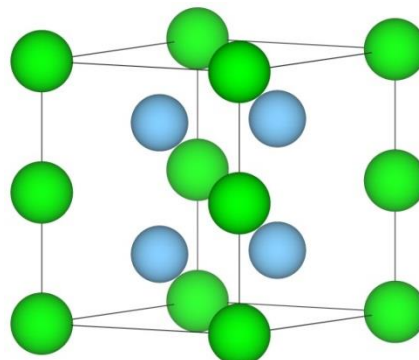
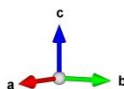
Ti		
Presión	Entalpías	Simetría
GPa	(eV/átomo)	
0	-7,4730	191
25	-4,932	191
50	-2,8340	191
75	-0,909	191
100	0,6154	191

Anexo F. Estructuras más estables del compuesto ZrTi₂ a diferentes presiones.

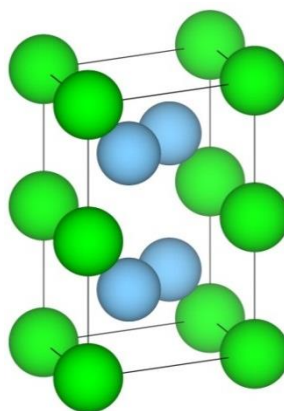
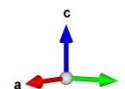
Grupo Espacial 183



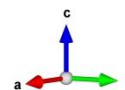
**ZrTi₂ [2 4]
P6mm (183)
0 GPa**



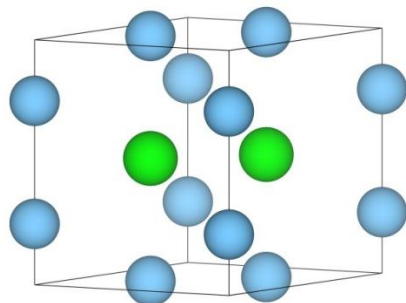
**ZrTi₂ [2 4]
P6mm (183)
50 GPa**



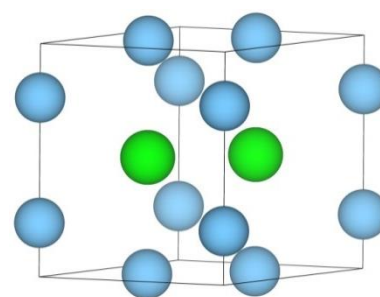
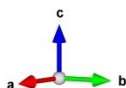
**ZrTi₂ [2 4]
P6mm (183)
100 GPa**



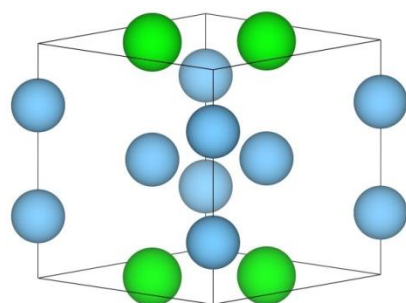
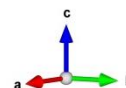
Grupo espacial 191



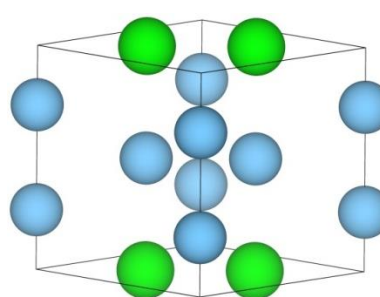
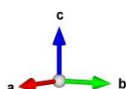
ZrTi₂ [2 4]
P6/mmm (191)
0 GPa



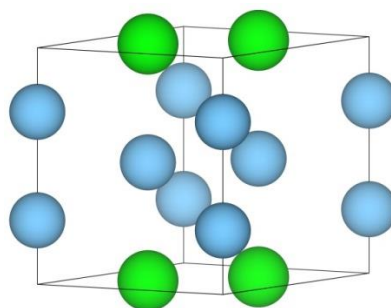
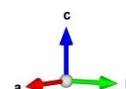
ZrTi₂ [2 4]
P6/mmm (191)
25 GPa



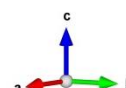
ZrTi₂ [2 4]
P6/mmm (191)
50 GPa



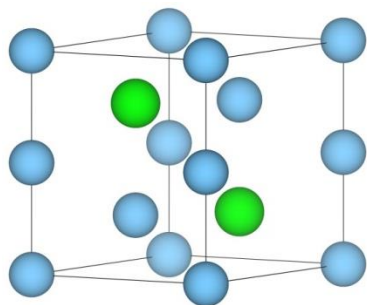
ZrTi₂ [2 4]
P6/mmm (191)
75 GPa



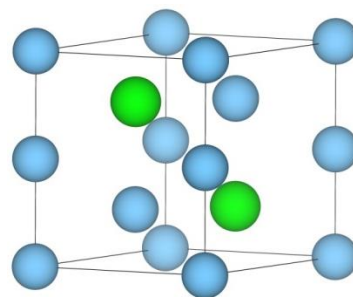
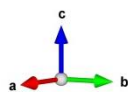
ZrTi₂ [2 4]
P6/mmm (191)
100 GPa



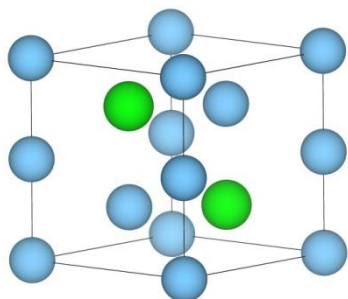
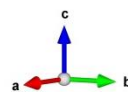
Grupo Espacial 194



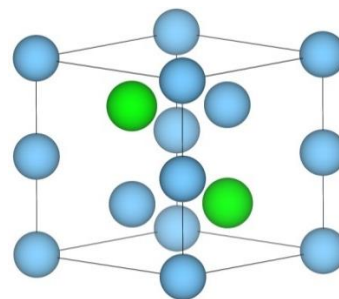
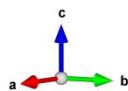
ZrTi₂ [2 4]
P6₃/mmc (194)
0 GPa



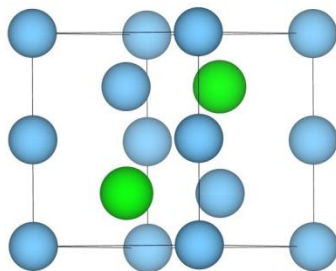
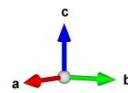
ZrTi₂ [2 4]
P6₃/mmc (194)
25 GPa



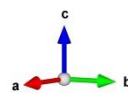
ZrTi₂ [2 4]
P6₃/mmc (194)
50 GPa



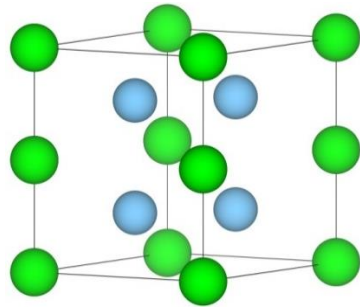
ZrTi₂ [2 4]
P6₃/mmc (194)
75 GPa



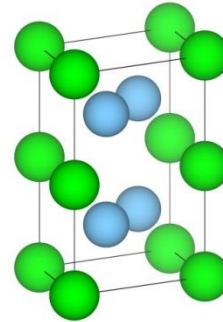
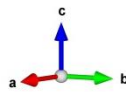
ZrTi₂ [2 4]
P6₃/mmc (194)
100 GPa



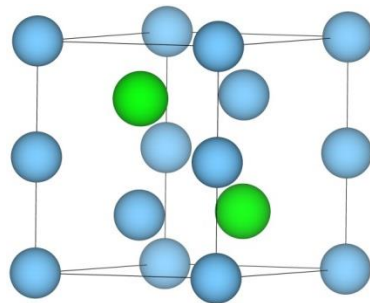
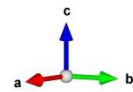
Grupo Espacial 164



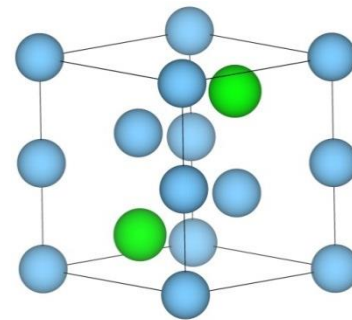
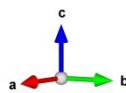
$ZrTi_2$ [2 4]
P-3m1 (164)
0 GPa



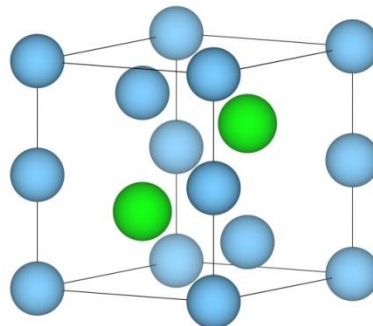
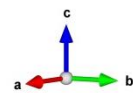
$ZrTi_2$ [2 4]
P-3m1 (164)
25 GPa



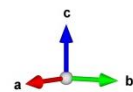
$ZrTi_2$ [2 4]
P-3m1 (164)
50 GPa



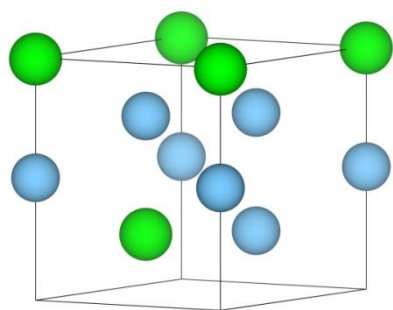
$ZrTi_2$ [2 4]
P-3m1 (164)
75 GPa



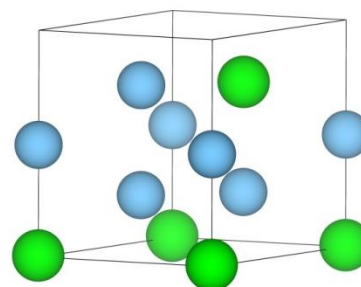
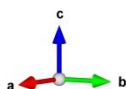
$ZrTi_2$ [2 4]
P-3m1 (164)
0 GPa



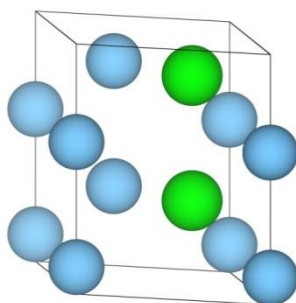
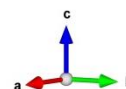
Grupo Espacial 156



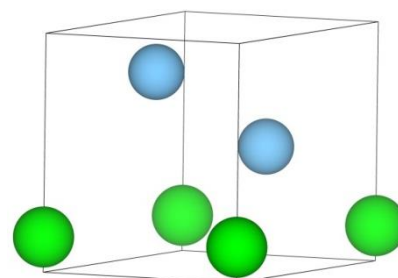
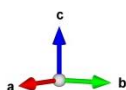
**ZrTi₂ [2 4]
P3m1 (156)
0 GPa**



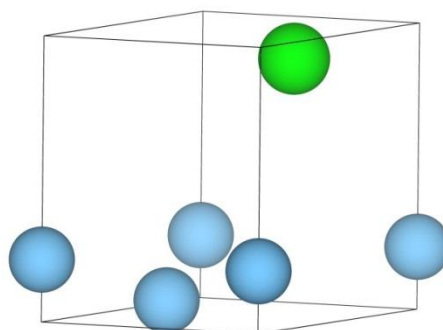
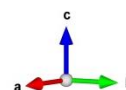
**ZrTi₂ [2 4]
P3m1 (156)
25 GPa**



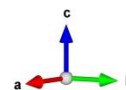
**ZrTi₂ [2 4]
P3m1 (156)
50 GPa**



**ZrTi₂ [2 4]
P3m1 (156)
75 GPa**



**ZrTi₂ [2 4]
P3m1 (156)
100 GPa**



Anexo G. Otros resultados del compuesto ZrTi₂.

229				
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría
GPa		(eV/átomo)	(Å ³ /átomo)	
0	[2 4]	-8,0266	19,3469	5
50	[2 4]	-8,0148	19,3189	2
100	[2 4]	-8,0367	19,3655	191
0	[3 6]	-8,0087	19,1132	1
50	[3 6]	-2,9068	14,1062	2
100	[3 6]	1,0961	11,8321	191

191					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(Å ³ /átomo)			
0	[1 2]	-8,0331	19,3406	191	-1,0078	-1,0078
50	[1 2]	-2,9146	14,4468	191	-1,0738	-1,0738
100	[1 2]	1,3163	12,2630	191	0,2676	0,2676

191					Cálculos	
Presión	Composiciones	Entalpías	Volúmenes	Simetría	Hf	Hf /U.F.
GPa		(eV/átomo)	(Å ³ /átomo)			
0	[3 6]	-8,0328	19,2246	191	-3,0207	-1,0069
50	[3 6]	-2,9225	14,2788	191	-3,2925	-1,0975
100	[3 6]	1,1973	12,1744	191	-0,2685	-0,0895

194	
Composiciones	Grupo espacial no admite [3,6] átomos.
[3 6]	

127	
Composiciones	No estable (se genera la 123 en la primera generación)
2 4]	