



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Unidad Querétaro

CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS

**Transiciones de fase estructurales inducidas por presión
desde primeros principios**



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

Tesis que presenta

Sinhué López Moreno

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis

Dr. Aldo Humberto Romero Castro

Santiago de Querétaro, Qro.

Mayo 2010

CLASS: TA404.2 L67 2010
ADQUIS: SSI - 148
PLCHA 13- Enero - 2011
FROCEL Tesis - 2010

ID: 167566-1001

Agradecimientos

Primero quiero dar las gracias al CONACyT por la beca que me fue otorgada durante el tiempo que duró el doctorado, por la beca mixta que me proporcionó para hacer una estancia de seis meses en Tenerife y por el apoyo de un año como ayudante de investigador SNI III.

De forma muy especial al Dr. Alfonso Muñoz y a la Dra. Placida Rodríguez que me dieron parte de su tiempo, conocimiento y una atención que espero corresponder algún día.

A toda la gente que contribuyo en mi formación en este tiempo, gracias.

Al Cinvestav Qro. como institución, gracias.

A los doctores Omar, Arturo, Sergio, Alberto y Claudio por ser mis sinodales.

Finalmente quiero agradecer al Dr. Aldo por darme trabajo cada que pudo y por ser un ejemplo a seguir.

Resumen

Las denominadas *ciencias de altas presiones* experimentaron un crecimiento muy grande en la década pasada, especialmente durante los últimos años. Gracias a los recientes avances tecnológicos, se pueden producir y controlar condiciones extremas de presión y temperatura en un amplio intervalo de valores. Además, el desarrollo de cálculos teóricos basados en primeros principios y técnicas computacionales pueden dar lugar a una profunda comprensión del comportamiento de los materiales en su conjunto, la predicción de fenómenos nuevos y una guía para futuros experimentos.

En esta tesis se hace un estudio computacional de primeros principios de los óxidos ternarios ZnX_2O_4 [$X=Al, Ga$] y AWO_4 [$A=Mg, Mn$] en su estado fundamental y sus posibles transiciones de fase a altas presiones utilizando el método de la tangente común de Gibbs. Los resultados demuestran que ambos compuestos sufren una transición de primer orden de la estructura espinela cúbica a una estructura ortorrómbica, tipo marokita para el $ZnGa_2O_4$ y tipo $CaFe_2O_4$ para el $ZnAl_2O_4$. También, para ambos compuestos, se encontró que bajo condiciones de no hidrostaticidad se podría producir una transición de segundo orden de la estructura tipo espinela a la estructura tetragonal tipo $ZnMn_2O_4$. En el caso de las volframitas, el $MgWO_4$ sufre primero una transición de la estructura volframita a la estructura tipo β -fergusonita y una segunda transición a una estructura ortorrómbica, siendo ambas transiciones de primer orden. Mientras que el $MnWO_4$ sufre tres posibles transiciones de fase de primer orden. En la primera, el $MnWO_4$ pasa de la estructura volframita a una estructura ortorrómbica, posteriormente tiene una transición a una estructura tipo volframita y finalmente una tercera a la estructura tipo β -fergusonita.

Además, se hace un estudio del fulereno C_{60} , el borafulfereno $C_{48}B_{12}$ y el azafulfereno $C_{48}N_{12}$ en su estado fundamental, cuando están bajo presión y cuando se libera la presión. Los resultados muestran que se forma una fase polimérica que no ha sido reportada en la literatura. Donde cada molécula se enlaza a otras dos moléculas por medio de 12 enlaces covalentes. Se encontró que la fase más estable corresponde al $C_{48}B_{12}$ debido a que los polímeros tienen una interacción más fuerte que en los otros casos.

Abstract

In the last decade the so-called *high-pressure sciences* have experienced a tremendous growth, especially during the last years. Thanks to recent technological advances, extreme conditions of pressure and temperature can be produced and controlled in a wide range of values. Additionally, the development of theoretical calculations based on first principles and computational techniques can result in a deeply understanding of the behavior of materials, the prediction of new phenomena and a guide for future experiments.

This thesis is concerned with a computational first principles study of ZnX_2O_4 [$X=Al, Ga$] and AWO_4 [$A=Mg, Mn$] ternary oxides in their ground state and possible phase transitions at high pressures by using the method of Gibbs common tangent. The results show that both compounds undergo a first order phase transition from cubic spinel to an orthorhombic structure, marokite-type for $ZnGa_2O_4$ and $CaFe_2O_4$ -type for $ZnAl_2O_4$. Also, for both compounds, we found that under nonhydrostatic condition it could produce a second order phase transition from spinel-type structure to tetragonal-type $ZnMn_2O_4$. In the case of wolframite, the $MgWO_4$ first undergoes a transition from wolframite structure to the β -fergusonite structure and a second transition to an orthorhombic structure, both being first order transitions. While the $MnWO_4$ have three potential first order phase transitions. In the first, the $MnWO_4$ passes from wolframite structure to orthorhombic structure, then has a transition to a wolframite-type structure and finally a third to β -fergusonite structure.

Additionally, we study the fullerene C_{60} , the borafullerene $C_{48}B_{12}$, and azafullerene $C_{48}N_{12}$ in their ground state, under pressure and when pressure is released. The results show that it is formed a polymeric phase that has not been reported in the literature. Where each molecule binds to two other molecules by 12 covalent bonds. It was found that the most stable phase corresponds to $C_{48}B_{12}$ because the polymers have a stronger interaction than in the other cases.

Contenido

Contenido	IX
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XIII
1. Introducción	1
2. Fundamentos teóricos	3
2.1. Descripción general	3
2.2. El problema cuántico de muchos cuerpos	3
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad	5
2.3.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	5
2.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	7
2.4. El funcional de correlación e intercambio	8
2.4.1. Aproximación de la Densidad de Espín Local, LSDA	9
2.4.2. Aproximación del Gradiente Generalizado, GGA	10
2.5. Celdas periódicas	12
2.5.1. Teorema de Bloch	12
2.5.2. Puntos k	12
2.5.3. Conjunto base de ondas planas	13
2.5.4. Representación de ondas planas en las Ecs. de Kohn-Sham	14
2.6. Pseudopotenciales	14
2.7. Código VASP	15
2.8. Cálculo de fonones	15
2.8.1. Red dinámica desde la teoría de la estructura electrónica	15
2.8.2. El método directo	17
2.9. Termodinámica de las transiciones de fase estructurales	18
2.9.1. Clasificación termodinámica de las transiciones de fase	20
2.9.2. Transiciones de fase desde primeros principios	22
3. Espinelas ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4	25
3.1. Introducción	25
3.2. Detalles computacionales	26
3.3. Resultados	28
3.3.1. Espinela cúbica	28
3.3.2. Espinela cúbica bajo presión	32

3.3.3. Fases de alta presión	33
4. Wolframitas $MgWO_4$ y $MnWO_4$	39
4.1. Introducción	39
4.2. Detalles computacionales	40
4.3. Resultados	41
4.3.1. Wolframitas	41
4.3.2. Wolframitas bajo presión	44
4.3.3. Fases de alta presión	45
5. Polímeros de $C_{48}B_{12}$, C_{60} y $C_{48}N_{12}$	53
5.1. Introducción	53
5.2. Detalles computacionales	55
5.3. Resultados	55
5.3.1. Fullereno C_{60} , azafullereno $C_{48}N_{12}$ y borafullereno $C_{48}B_{12}$	55
5.3.2. Polímeros de C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$	59
6. Conclusiones y perspectivas	67
A. Funcionales LSDA y GGA	69
A.1. LSDA	69
A.2. GGA	70
B. Método PAW	73
C. Métodos experimentales	75
C.1. Dispositivos de alta presión: DAC	75
C.1.1. Medio presurizante	76
C.2. Difracción de rayos-X	76
D. Publicaciones	79
Bibliografía	81

Lista de figuras

2.1. Ilustración de los pseudopotenciales	15
2.2. Superficie de la energía de Gibbs, G	19
2.3. Transiciones de fase de primer y segundo orden	21
2.4. Ejemplo de transiciones de fase calculadas con primeros principios	23
3.1. Dependencia de la presión con la energía de corte del ZnGa_2O_4	27
3.2. Celda unitaria de las estructuras AX_2O_4	27
3.3. Estructura de bandas del ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4	29
3.4. Densidad de estados del ZnGa_2O_4 y ZnAl_2O_4	30
3.5. Parámetros a y u bajo presión del ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4	32
3.6. Distancias interatómicas $d_{\text{Zn-O}}$ y $d_{\text{X-O}}$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}$) bajo presión	33
3.7. Curvas de volumen-energía calculadas para el ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4	35
3.8. Camino de transición de fase del ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4	36
3.9. Variación de los parámetros experimentales u y $d_{\text{X-O}}$ del ZnAl_2O_4	37
4.1. Estructura tipo volframita del MgWO_4 y MnWO_4	39
4.2. Evolución de los parámetros de red con la presión del MgWO_4 y MnWO_4	44
4.3. Variación de las distancias Mg-O, Mn-O y W-O con la presión	45
4.4. Evolución de los picos de rayos X con la presión del MgWO_4	46
4.5. Esquema de la estructura volframita y I_1^2	46
4.6. Curvas de volumen-energía calculadas para el MgWO_4 y MnWO_4	47
4.7. Poliedros de coordinación de las distintas fases del MgWO_4	49
4.8. Curvas PV de los caminos de transición de fase del MgWO_4 y MnWO_4	50
4.9. Poliedros de coordinación de las distintas fases del MnWO_4	51
5.1. Estructura del fullereno C_{60} y del azafullereno $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	54
5.2. Estructura del fullereno C_{60} y del $\text{C}_{48}\text{X}_{12}$, ($\text{X} = \text{B}, \text{N}$)	56
5.3. Diagrama de Schlegel del $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	56
5.4. Planos representativos del ELF del $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$, C_{60} y $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	58
5.5. Estructura bcc del AF $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	59
5.6. Polímeros del fullereno C_{60} y $\text{C}_{48}\text{X}_{12}$, ($\text{X} = \text{B}, \text{N}$)	60
5.7. Planos representativos del ELF del $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$, C_{60} y $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	63
5.8. Planos del ELF perpendiculares al eje z en la dirección del polímero	64
5.9. Densidad de estados del $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$, C_{60} , y $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	65
5.10. Estructura de bandas del C_{60} , $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ y $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	66
C.1. Descripción esquemática del DAC	75

Lista de tablas

3.1. Parámetros estructurales de las espinelas ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga$)	28
3.2. Fonones en el punto Γ del $ZnGa_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$	31
3.3. Modos R e IF en el punto Γ del $ZnGa_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$	32
3.4. Parámetros estructurales de los compuestos estudiados	34
4.1. Parámetros estructurales de las volframitas AWO_4 ($A = Mg, Mn$)	42
4.2. Modos vibracionales IR y Raman del $MgWO_4$ y $MnWO_4$ en el punto Γ . . .	43
4.3. Parámetros estructurales de las fases estudiadas del AWO_4 ($A=Mg, Mn$) .	48
4.4. Resumen de resultados de las transiciones de fase del $MgWO_4$	49
4.5. Resumen de resultados de las transiciones de fase del $MnWO_4$	52
5.1. Distancias de enlace del $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ de acuerdo al diagrama de Schlegel	57
5.2. Parámetros de mínima energía del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$	60
5.3. Distancias de enlace del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ de los polímeros	61
5.4. Cargas atómicas del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ del análisis de población por el método de Voronoi	64

Capítulo 1

Introducción

Hoy en día la física teórica computacional se ha convertido en una herramienta muy importante en el ámbito de la ciencia. La evolución de los métodos matemáticos para la resolución de sistemas de ecuaciones y el progreso continuo en el área de la computación han permitido el uso y desarrollo eficiente de la Teoría del Funcional de la Densidad, (DFT por sus siglas en inglés) de tal forma que se ha convertido en una de las herramientas teóricas más importantes para respaldar e interpretar resultados experimentales, incluso llegar a predecir la formación de nuevas estructuras o el comportamiento de sistemas bajo condiciones que pueden resultar difíciles o imposibles de hacer en un laboratorio experimental con las técnicas de caracterización y/o síntesis disponibles.

Dentro del estudio de transiciones de fase estructurales inducidas por presión, la DFT ha sido utilizada para entender los mecanismos por medio de los cuales se producen aquellas. La DFT ha ayudado a explorar áreas donde las presiones llegan a ser muy altas, tal como sucede en las diferentes capas del planeta Tierra. Cada vez son más los trabajos que reportan estudios experimentales acompañados de un estudio con la DFT acerca de transiciones de fase.

Esta tesis está dedicada al estudio diversos sistemas cuando son sometidos a altas presiones con el fin de inducir una transición de fase estructural y/o magnética. La tesis está dividida en dos partes, en una se estudian 4 compuestos ternarios: ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 , MgWO_4 y MnWO_4 , de los cuales hay algunos reportes experimentales que abarcan el estudio de los sistemas a presión cero y bajo presión, así como posibles transiciones de fase y teóricos en los cuales solo se ha estudiado a los sistemas libres de presión. La segunda parte se centra en el estudio de las moléculas C_{60} , $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ y $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$ en la forma característica de los fullerenos; además se estudia la formación de polímeros después de que las moléculas han pasado por el proceso de haber sido sometidas a presión y ser liberadas de la misma. A continuación se da un breve resumen del contenido de la tesis por capítulo.

Resumen de la tesis

Capítulo 2. Se presentan los teoremas básicos de la DFT y sus demostraciones para darle al lector una idea clara de qué trata esta teoría. Se describen las diferentes aproximaciones para la energía de correlación e intercambio que se usan en este trabajo, para terminar con la descripción de la idea de pseudopotenciales y cómo se puede reducir el esfuerzo computacional. También en este capítulo se describe de manera somera la im-

plementación de la DFT en el código VASP (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>), que es el programa computacional utilizado en esta tesis. Este capítulo finaliza con la descripción de los fundamentos de termodinámica para estudiar transiciones de primer y segundo orden, así como la conexión de esta información con la DFT y los datos que se pueden extraer del programa VASP.

Capítulo 3. Se hace un estudio de los compuestos tipo espinelas a presión cero. En particular, en los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 , de los cuales había poca información en la literatura, centrandó el trabajo en el estudio de sus propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales. Se continúa la caracterización de estos compuestos con un estudio de la evolución de los parámetros estructurales de la fase espinela como función de la presión. Finalmente se estudian algunas de las posibles fases de alta presión para determinar el camino de transición de fase para ambos compuestos como función de la presión.

Capítulo 4. Con la idea de complementar los estudios para sistemas ternarios, donde la estructura y la variación de sus propiedades como función de la presión son de importancia y poco conocidos, se estudiaron los compuestos MgWO_4 y MnWO_4 a presión cero, para continuar caracterizando sus cambios estructurales como función de la presión. Dada la complejidad cristalográfica de estos compuestos, se deben considerar varias posibles transiciones de fase, en particular, se sigue un camino como función de la presión en relación grupo-subgrupo, lo que permite englobar las posibles estructuras para que se produzca la transición de fase. El estudio aquí realizado es un ejemplo de cómo se puede realizar la caracterización de transiciones de fase estructurales cuando no se cuenta con datos experimentales o no es posible distinguir entre las diferentes fases.

Capítulo 5. Este capítulo está dedicado al estudio de transiciones estructurales en sistemas moleculares. Aquí se considera la formación de cadenas poliméricas a partir de someter un sistema cristalino molecular a presión. En particular, se estudió el caso de borafuleritas, fulleritas y azafuleritas, que son sistemas cristalinos formados por borafulerenos, fullerenos y azafulerenos como es el caso del $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$, C_{60} y $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$, respectivamente. Para poder entender los cambios complejos que se producen cuando se forman polímeros a partir de dichos compuestos, se lleva a cabo una caracterización inicial de estas moléculas, haciendo una comparación con lo reportado en la literatura. Basados en estos estudios se puede entender la formación de los polímeros y como cambian algunas propiedades moleculares cuando están en forma polimérica.

Capítulo 6. Finalmente se dan las conclusiones y perspectivas de los resultados obtenidos en esta tesis.

Apéndices. En el Apéndice A se incluye parte de la teoría de los funcionales de correlación e intercambio, mientras que el Apéndice B contiene una breve descripción del método PAW, en el Apéndice C se describen algunos de los métodos experimentales para estudiar transiciones de fase bajo presión. Finalmente, en el Apéndice D se da una lista de los artículos publicados y de los que aún están en proceso.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Descripción general

La tarea de calcular la estructura electrónica de un sistema de muchas partículas interactuantes es un problema complicado y a la fecha se ha invertido una gran cantidad de esfuerzos para enfrentarlo por medio de diferentes aproximaciones teóricas. De entre estas aproximaciones la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es la que ocupa la atención en esta tesis. El principio fundamental de la DFT es que cualquier propiedad del sistema de muchas partículas interactuantes puede ser visto como un funcional de la densidad del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Las pruebas de la existencia de tales funcionales, dada originalmente en el trabajo hecho por Hohenberg y Kohn [1], son completamente simples. Sin embargo, no proveen una guía acerca de cómo construir los funcionales. La DFT, hoy por hoy, sería una curiosidad si no fuera por la aproximación hecha por Kohn y Sham [2], la cuál establece que la densidad del estado fundamental de un conjunto de partículas interactuantes puede ser representada por la densidad del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes. La cantidad crucial en la aproximación de Kohn-Sham es la energía de correlación e intercambio, la cuál está expresada como un funcional de la densidad $E_{xc}[n]$. Esto ha hecho que la DFT sea el método más utilizado, de hoy en día, para cálculos de estructura electrónica.

Dentro de las numerosas aplicaciones de la DFT, está el estudio de transiciones de fase por el método de la tangente común Gibbs. Este método ha sido utilizado en numerosas ocasiones para hacer una estimación de las presiones a las cuales ocurren las transiciones de fase, además de obtener el volumen de las fases presentes y el colapso en el volumen en la presión de transición [3]. Además, con la DFT se pueden calcular las propiedades electrónicas, vibracionales, etc., de las distintas fases. En este capítulo de tesis se presenta una breve descripción de los fundamentos teóricos de la DFT y del cálculo de las transiciones de fase estructurales por medio de la DFT.

2.2. El problema cuántico de muchos cuerpos

Considérese un cristal aislado que consiste de N_a átomos ($N_a = N_N$ número de núcleos) y N_e número de electrones. Cada núcleo tiene una carga Ze , donde Z es el número atómico del elemento y e es la carga del electrón. El Hamiltoniano exacto de muchas partículas

para este sistema es:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_I^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,I}^{N_e, N_N} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_N} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde la masa de los núcleos en la posición \mathbf{R}_I es M_I y la masa de los electrones en la posición \mathbf{r}_i es m_e . Los primeros dos términos de la ecuación son el operador de energía cinética de los núcleos y de los electrones, respectivamente. Los últimos tres términos describen la interacción de Coulomb electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de muchos cuerpos es:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.2)$$

donde \hat{H} esta dado por la Ec. (2.1), ψ es la función de onda y E es la energía total (eigenvalor). Para resolver la Ec. (2.1) se tienen que hacer algunas hipótesis o aproximaciones, la primera de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática [4]. Esta aproximación esta basada en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por consiguiente mucho más lentos. Se puede, por lo tanto, *congelarlos* en una posición fija y asumir que los electrones están en equilibrio instantáneo con ellos. Así que la energía cinética de los núcleos es cero. Además que el último término se reduce a una constante y la Ec. (2.1) se reduce a:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,I}^{N_e, N_N} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\ = & \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde \hat{T} es el operador de la energía cinética de los electrones, \hat{V} es el operador de la interacción electrón-electrón y \hat{V}_{ext} es el operador del potencial externo debido al núcleo. El Hamiltoniano cuántico de muchos cuerpos obtenido después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer es mucho más simple que el original de la Eq. (2.1), pero aún es imposible resolver la Eq. (2.2) de forma exacta al utilizar esta aproximación. La dificultad se debe al segundo término de esta ecuación, \hat{V} , ya que no podemos escribir la función de onda de muchos electrones como un producto de funciones de onda de una sola partícula. Existen varios métodos para reducir el Hamiltoniano de la Ec. (2.1) a una forma que sea aproximada pero más sencilla. Una aproximación importante es el método de Hartree-Fock [1]. Sin embargo, el principal problema de este método son los cálculos de estructura electrónica a gran escala, además que el método de Hartree-Fock no contiene el potencial de correlación y algunas propiedades, como la magnitud de la brecha electrónica, son sobre estimadas. Es por ello que es necesaria otra aproximación que reduzca el número de variables.

2.3. Teoría del Funcional de la Densidad

La solución de un sistema de muchas partículas en términos de la función de onda ψ requiere el uso de métodos computacionales sofisticados [5]. Una completa y diferente teoría fue propuesta: la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), donde la energía total del estado fundamental es calculada como una integral sobre una función que depende solamente de la densidad local del estado fundamental, es decir, la energía es un funcional de la densidad. Una prueba formal de la DFT fue proporcionada por los teoremas de Hohenberg y Kohn [1], ver subsección 2.3.1. La DFT tiene sus raíces conceptuales en el modelo de Thomas-Fermi [6] de un gas de electrones uniforme y en la aproximación de un intercambio local de Slater 2.3.2. En muchos cálculos de estado sólido se obtienen resultados bastante satisfactorios con la DFT en comparación con resultados experimentales, a un costo computacional de tiempo máquina que es relativamente bajo cuando es comparado con otros métodos diferentes para resolver el problema mecánico-cuántico de muchos cuerpos.

En la actualidad existe una gran cantidad de trabajos en la literatura en los que se aplica la DFT. Algunos ejemplos representativos de la literatura que están dedicados a explicar que es la DFT son los libros de Parr-Yang [7] y Martin [8], así como los artículos de las Refs. [6, 9]. Dos pilares de la DFT son los teoremas de Hohenberg-Kohn [1, 10] y las ecuaciones de Kohn-Sham [2], las cuales se describirán de forma breve en las siguientes subsecciones.

2.3.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Siguiendo la idea de utilizar la DFT para resolver el problema de muchos cuerpos, Hohenberg y Kohn formularon sus famosos teoremas [1], los cuales se convirtieron en parte fundamental del formalismo del funcional de la densidad.

Teorema I *Hay una y solo una correspondencia entre el potencial externo, \hat{V}_{ext} , del Hamiltoniano de muchos cuerpos, Ec. (2.3), y la correspondiente densidad electrónica del estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$*

La prueba de este teorema es por contradicción: considere dos potenciales diferentes \hat{V}_{ext} y \hat{V}'_{ext} los cuales difieren por más que una constante trivial. Estos potenciales dan lugar a la misma densidad $n_0(\mathbf{r})$, mientras que definen dos diferentes ecuaciones de Schrödinger, siendo las soluciones del estado fundamental $|\psi_0\rangle$ y $|\psi'_0\rangle$. Si consideramos dos Hamiltonianos, uno de ellos \hat{H} con el potencial \hat{V}_{ext} , la energía total E_0 y la función de onda ψ_0 . El otro es \hat{H}' con el potencial \hat{V}'_{ext} , la energía total E'_0 y la función de onda ψ'_0 . De acuerdo al principio variacional¹ y asumiendo que el estado fundamental no es degenerado, se tiene que

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle < \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle \quad (2.4)$$

$$\langle \psi'_0 | \hat{H} | \psi'_0 \rangle = \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi'_0 \rangle = E'_0 + \langle \psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi'_0 \rangle \quad (2.5)$$

¹El principio variacional establece que la energía del estado base es un mínimo con respecto a la variación de la función de onda.

de tal forma que

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi'_0 \rangle \quad (2.6)$$

donde la desigualdad es una consecuencia del hecho que los dos potenciales son diferentes en una forma no trivial. Intercambiando \hat{V}_{ext} y \hat{V}'_{ext} , obtenemos en la misma forma:

$$E'_0 < E_0 + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi_0 \rangle \quad (2.7)$$

Sumando las desigualdades (2.6) y (2.7) obtenemos

$$(E_0 + E'_0) < (E_0 + E'_0) + \langle \psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi'_0 \rangle - \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi_0 \rangle \quad (2.8)$$

Los dos últimos términos del lado derecho de la desigualdad (2.8) dan

$$\int d^3\mathbf{r} n'_0 [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] - \int d^3\mathbf{r} n_0 [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] = 0 \quad (2.9)$$

debido a la suposición que ψ_0 y ψ'_0 corresponden a los dos potenciales. Esto conduce a la contradicción $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ y prueba que la suposición inicial es incorrecta y que el potencial \hat{V}_{ext} es único. Ahora se puede escribir la energía total como un funcional de la densidad electrónica:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.11)$$

La propiedad especial de este funcional $F[n(\mathbf{r})]$ es su universalidad, debido a que este no depende de las propiedades del sistema dadas por el potencial externo.

Teorema II *La minimización del funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$ respecto a la densidad electrónica, para un potencial externo, da la energía exacta E_0 del estado fundamental.*

De las Ecs. (2.3) y (2.11) se puede escribir

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} \hat{V}_{ext} n(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

y del principio variacional se obtiene la siguiente desigualdad:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle > E[n_0(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

y $E_0 = E[n_0(\mathbf{r})]$. Los teoremas Hohenberg-Kohn proveen un método exacto para calcular la energía del estado fundamental. Para describir otras propiedades del estado fundamental se tiene que definir los funcionales de la densidad correspondientes a estas propiedades. Debido a que no se conocen las expresiones exactas para estos funcionales, es necesario algunas aproximaciones para construirlos.

2.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Mientras que el teorema de Hohenberg-Kohn establece de forma rigurosa que se puede utilizar la densidad, y la densidad solamente, como una variable para encontrar la energía del estado fundamental de un problema de N_e electrones, no provee ningún esquema computacional útil. Es aquí donde las ecuaciones de Kohn-Sham [2] cambiaron la DFT para convertirla en una herramienta práctica. Para entender estas ecuaciones es preciso hacer mención a la teoría de Thomas-Fermi. La cual es el ejemplo más simple de un funcional de la densidad, basado en el modelo del electrón libre y la energía cinética de un electrón, es aproximada por la función local [6]:

$$E^{TF}[n(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \kappa \int d^3\mathbf{r} n^{5/3}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3\mathbf{r} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

donde los dos primeros términos están relacionados con la energía cinética de los electrones y la energía electrostática de la interacción electrón-electrón, respectivamente, y $\kappa=3(3\pi^2)^{2/3}/5$. Si el funcional de la densidad de la Ec. (2.14) es minimizado por el principio variacional queda la ecuación:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left\{ E^{TF}[n(\mathbf{r})] - \mu \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right\} = 0 \quad (2.15)$$

del cual se puede obtener

$$\frac{5}{3} \frac{\hbar^2}{2m_e} \kappa n^{2/3}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.16)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange o el potencial químico del sistema. La Ec. (2.16) es conocida como la ecuación de Thomas-Fermi [6]. Es claro que la Ec. (2.16) debería ser resuelta con respecto a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Sin embargo el funcional de la densidad de la energía cinética en la Ec. (2.14) no es exacto. El tratamiento aproximado de la energía cinética dentro de la teoría de Thomas-Fermi puede conducir a muchos problemas [6], debido a que la energía cinética es obtenida al suponer que la densidad de electrones tiene variaciones espaciales pequeñas. De otra manera, el efecto de correlación entre electrones no existe en la teoría de Thomas-Fermi.

Para simplificar la discusión, Kohn y Sham sugirieron que la energía, como el funcional de la densidad electrónica es una suma de cuatro términos:

$$E^{KS}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} \hat{V}_{ext}n(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

donde T_s es la energía cinética exacta de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes con la densidad $n(\mathbf{r})$. Mientras que todos los efectos de correlación e intercambio están agrupados dentro de la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Si se aplica el principio variacional de la Ec. (2.17) se obtiene

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.18)$$

La densidad electrónica puede ser descrita por una función de onda ψ_i de una sola partícula como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \psi(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Así la Ec. (2.18) para un número N_e de partículas no interactuantes puede ser descrito utilizando la Ec. (2.19) como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.20)$$

donde

$$\hat{V}_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.21)$$

El potencial de Hartree, \hat{V}_H , es también obtenido al resolver la ecuación de Poisson para el potencial escalar:

$$\nabla^2 \hat{V}_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Y la energía del funcional de correlación e intercambio esta dado por

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.23)$$

El conjunto de ecuaciones de la Ec. (2.20) es conocido como las ecuaciones de Kohn-Sham y son idénticas a un conjunto de ecuaciones de Schrödinger de una sola partícula. No conocemos de forma explícita la energía del funcional de correlación e intercambio E_{xc} , la forma aproximada de E_{xc} , que se utiliza en los cálculos, será descrita en la siguiente sección. Es de notar que las funciones de onda de una sola partícula ψ_i no son las funciones de onda de los electrones, éstas describen un conjunto de cuasi-partículas no interactuantes de Kohn-Sham. Solo se garantiza que la densidad total de estas cuasi-partículas es igual a la densidad electrónica verdadera. Así también, las energías ε_i de una sola partícula no son las energías de un solo electrón. Ambos, el operador de Hartree \hat{V}_H y el operador de correlación e intercambio \hat{V}_{xc} dependen de la densidad $n(\mathbf{r})$, la cual depende de las ψ_i que están siendo buscadas. Este problema puede ser resuelto de forma iterativa por medio de un procedimiento auto-consistente.

2.4. El funcional de correlación e intercambio

El problema más difícil en muchos cálculos de estructura electrónica radica en la necesidad de tomar en cuenta los efectos de la interacción electrón-electrón. Los electrones se repelen unos a otros debido a la interacción de Coulomb entre las cargas. La energía de Coulomb de un sistema puede ser reducida al mantener los electrones espacialmente separados, pero esto tiene que ser balanceado contra el costo que se da en la energía cinética al deformar la estructura electrónica con el fin de separar a los electrones. La

función de onda de un sistema de muchos electrones tiene que ser antisimétrica bajo el intercambio de dos electrones cualesquiera, debido a que los electrones son fermiones. La antisimetría de una función de onda produce una separación espacial entre los electrones que tienen el mismo espín y así reduce la energía de Coulomb del sistema. Esta reducción en la energía, debido a la antisimetría en la función de onda, es conocida como la energía de intercambio. La energía de Coulomb puede ser reducida aún más si los electrones que tienen espines opuestos están también espacialmente separados. En este caso la energía de Coulomb es reducida al costo de incrementar la energía cinética de los electrones; este incremento en la energía es conocido como la energía de correlación.

El modelado de las interacciones de correlación e intercambio se vuelve difícil dentro de la DFT y las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que los funcionales de correlación e intercambio no se conocen de forma exacta, excepto para el gas de electrones homogéneo. Sin embargo, existen aproximaciones que permiten hacer cálculos aplicados a sistemas reales. A continuación se dará una breve descripción de la aproximación de la densidad local (LDA) y de la aproximación del gradiente generalizado (GGA), mientras que, en el Apéndice A se dan detalles acerca de la formulación matemática de algunos de los funcionales más utilizados.

2.4.1. Aproximación de la Densidad de Espín Local, LSDA

En la aproximación de la densidad local (Local Density approximation, LDA por sus siglas en inglés, o de forma más general: la aproximación de la densidad de espín local, LSDA) la energía de correlación e intercambio es simplemente una integral sobre todo el espacio, asumiendo que la densidad en cada punto tiene que ser la misma que en un gas de electrones homogéneo con la densidad [8]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))] \end{aligned} \quad (2.24)$$

Aquí se asume que el eje de cuantización del espín es el mismo en todos los puntos del espacio. La LSDA puede ser formulada en términos de las densidades del espín $n^\uparrow(\mathbf{r})$ y $n^\downarrow(\mathbf{r})$, o de la densidad total $n(\mathbf{r})$ y de la polarización $\zeta(\mathbf{r})$, determinada por

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \quad (2.25)$$

La LSDA es la forma más general de la aproximación local. Para sistemas en los que no hay polarización (como en los aislantes del Capítulo Referencias3s), la LDA se encuentra simplemente: $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$.

Puesto que el funcional $E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]$ es universal, se deduce que es exactamente el mismo para el gas homogéneo. La única información necesaria es la energía de correlación e intercambio del gas homogéneo como una función de la densidad; la energía de intercambio del gas homogéneo está dada, para un sistema polarizado, por las Ecs. (2.26) y (2.27) y la energía de correlación ha sido calculada con una gran precisión por el método de Monte

Carlo [11]. Algunas variaciones analíticas explícitas de la parte de correlación se dan en el Apéndice A.

$$\epsilon_x(n, \zeta) = \epsilon_x(n, 0) + [\epsilon_x(n, 1) - \epsilon_x(n, 0)]f_x(\zeta) \quad (2.26)$$

donde

$$f_x(\zeta) = \frac{1}{2} \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1} \quad (2.27)$$

para el cual

$$\epsilon_x^\sigma = E_x^\sigma / N^\sigma = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n^\sigma \right)^{1/3} \quad (2.28)$$

Para el caso sin la polarización se obtiene

$$\epsilon_x \equiv \epsilon_x^\uparrow = \epsilon_x^\downarrow = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} / r_s \quad (2.29)$$

donde r_s se define como el radio de una esfera que contiene un electrón en promedio, y que esta relacionado con $n = N_e/\Omega$, que es la densidad de un sistema homogéneo

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \Omega / N_e = \frac{1}{n}; \quad \text{o} \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (2.30)$$

2.4.2. Aproximación del Gradiente Generalizado, GGA

El éxito de LSDA ha conducido al desarrollo de varias aproximaciones dentro de la denominada aproximación del gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA), y, en muchos casos, con una marcada mejora sobre LSDA. El primer paso sobre la aproximación local es la magnitud del gradiente de la densidad $|\nabla n^\sigma|$ así como el valor de n en cada punto. La Aproximación de la Expansión del Gradiente (GEA) fue sugerida en el artículo original de Kohn y Sham, y llevada a cabo por Herman *et al.* [12] y otros. Los términos menores de la expansión de las energías de correlación e intercambio son conocidos [13]; sin embargo, la GEA no conduce a una mejora consistente sobre LSDA. La GEA viola las reglas de suma y otras condiciones relevantes y a menudo conduce a resultados peores.

El término Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) denota una variedad de formas propuestas para las funciones que modifican el comportamiento a gradientes grandes en tal forma que preserve las propiedades deseadas. Es conveniente definir el funcional como una forma generalizada de la Ec. (2.24)

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &\equiv \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde F_{xc} es adimensional y $\epsilon_x^{hom}(n)$ es la energía de intercambio del gas sin polarizar. Para el intercambio, es sencillo mostrar que hay una relación de escalamiento del espín

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2}[E_x[2n^\uparrow] + E_x[2n^\downarrow]] \quad (2.32)$$

donde $E_x[n]$ es la energía de intercambio para un sistema sin polarizar con la densidad $n(\mathbf{r})$. Así, para el intercambio se necesita considerar solo el $F_x(n, |\nabla n|)$ del espín sin polarizar. Es natural hacerlo en términos de los gradientes de la densidad reducidos de orden m , que pueden ser definidos por

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} \quad (2.33)$$

Puesto que $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$, s_m es proporcional a la variación fraccional de orden m en la densidad normalizada a la distancia promedio entre los electrones r_s . La expresión explícita para el primer gradiente puede ser escrita como

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (2.34)$$

Los términos de orden menor en la expansión de F_x han sido calculados analíticamente [13, 14]

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (2.35)$$

Hasta la fecha se han propuesto muchas formas para $F_x(n, s)$, donde $s = s_1$; estas pueden ser ilustradas por las tres formas más ampliamente utilizadas: Becke (B88) [15], Perdew-Wang (PW91) [16], Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [17] y muy recientemente el PBEsol [18].

La correlación es más difícil de tratar en términos de un funcional, pero su contribución a la energía total es típicamente mucho más pequeña que la de intercambio. La expansión del gradiente de orden menor a una densidad grande ha sido determinada por Ma y Brueckner [14, 19] como

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}(n)}{\epsilon_x^{LDA}(n)} (1 - 0,21951 s_1^2 + \dots) \quad (2.36)$$

Para gradientes de la densidad grandes, la magnitud de la energía de correlación disminuye y se anula como $s_1 \rightarrow \infty$. Esta disminución se puede entender de forma cualitativa, puesto que los gradientes grandes están asociados con potenciales fuertemente confinados que incrementan el espacio entre niveles y reducen el efecto de la interacción comparado con los términos independientes de los electrones.

En el presente, hay muchos funcionales GGA que son usados en cálculos cuantitativos, especialmente en química [20]. La correlación es a menudo tratada utilizando el funcional Lee-Yang-Parr (LYP) [21], el cual fue derivado del funcional dependiente del orbital Colle-Salvetti [22].

2.5. Celdas periódicas

A pesar de las aproximaciones que se han hecho, aún queda la formidable tarea de tratar un número muy grande de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial estático de un número muy grande de núcleos o iones. Por lo cual, dos dificultades tienen que ser superadas: tiene que ser calculada una función de onda para cada uno de los electrones en el sistema, y, puesto que cada función de onda electrónica se extiende sobre el sólido por completo, el conjunto base requerido para expandir cada función de onda es muy grande. Ambos problemas pueden ser superados al hacer los cálculos en un sistema periódico y aplicar el teorema de Bloch a las funciones de onda electrónicas.

2.5.1. Teorema de Bloch

El teorema de Bloch establece [23] que en un sólido periódico cada autofunción de onda electrónica de un hamiltoniano monoeléctrico puede ser escrita como un producto de una onda plana y una parte que reproduce la periodicidad de la celda,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]f_i(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

La parte de la celda periódica de la función de onda puede ser expandida utilizando un conjunto base, el cual consta de un conjunto discreto de ondas planas cuyos vectores son los vectores de la red recíproca del cristal,

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.38)$$

donde los vectores de la red recíproca \mathbf{G} están definidos por $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$, para todas las \mathbf{l} , donde \mathbf{l} es un vector de la red del cristal y m es un entero. Por lo tanto, cada función de onda electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.39)$$

2.5.2. Puntos \mathbf{k}

Los estados electrónicos están permitidos solo en un conjunto de puntos \mathbf{k} , determinados por las condiciones de frontera que se aplican para el sólido en bulto. La densidad de los puntos \mathbf{k} permitidos es proporcional al volumen del sólido. El número, muy grande, de electrones en el sólido está cuantificado por un número muy grande de puntos \mathbf{k} , y solo un número finito de estados electrónicos son ocupados en cada punto \mathbf{k} . El teorema de Bloch cambia el problema de calcular un número muy grande de funciones de onda electrónicas, a uno en que se calculan un número finito de funciones de onda en un número muy grande de puntos \mathbf{k} . Los estados ocupados en cada punto \mathbf{k} contribuyen al potencial electrónico en el sólido en bulto, de tal forma que, en principio, se necesita un número muy grande de cálculos para obtener este potencial. Por lo tanto, es posible representar las funciones de onda electrónicas sobre una región del espacio \mathbf{k} por las funciones de onda a un solo punto \mathbf{k} . En este caso, solo se necesitan los estados electrónicos en un número muy grande

de puntos \mathbf{k} para calcular el potencial electrónico, y por lo tanto, determinar la energía total de un sólido.

Hasta la fecha se han ideado diferentes métodos para obtener aproximaciones al potencial electrónico y la contribución de la energía de una banda electrónica completa, al calcular los estados electrónicos en un conjunto especial de puntos \mathbf{k} en la zona de Brillouin [24, 25, 26, 27]. Utilizando estos métodos, se puede obtener una aproximación muy precisa para el potencial electrónico y la energía total, de un aislante o un semiconductor, al calcular los estados electrónicos en un número muy pequeño de puntos \mathbf{k} . El potencial electrónico y la energía total es más difícil de calcular si el sistema es metálico, debido al número de puntos \mathbf{k} que es requerido para definir la superficie de Fermi de forma precisa.

La magnitud de cualquier error en la energía total debido a utilizar un número de puntos \mathbf{k} inadecuado, siempre puede ser reducido al utilizar un conjunto de puntos \mathbf{k} más denso. La energía total calculada convergerá conforme aumenta la densidad de puntos \mathbf{k} , y el error debido al conjunto finito de puntos \mathbf{k} se aproximará a cero [28].

2.5.3. Conjunto base de ondas planas

El teorema de Bloch establece que la función de onda electrónica en cada punto \mathbf{k} puede ser expandida en términos de un conjunto base de ondas planas. En principio, un conjunto base muy grande de ondas planas es requerido para expandir cualquier función de onda electrónica periódica. Sin embargo, los coeficientes $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ para las ondas planas con una pequeña energía cinética $(\hbar/2m)|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2$ son típicamente más importantes que aquellos con una energía cinética grande. Así, el conjunto base de ondas planas puede ser truncado para incluir solo ondas planas que tengan energías cinéticas menores a alguna energía de corte E_{cut} particular. Si se requiere un continuo de estados bases de ondas planas para expandir cada función de onda electrónica, el conjunto base sería muchísimo muy grande sin importar que tan pequeña sea la energía de corte. La aplicación del teorema de Bloch permite que la función de onda electrónica sea expandida en términos de un conjunto discreto de ondas planas. Por lo cual, al introducir una energía de corte al conjunto base discreto de ondas planas se produce un conjunto base finito.

El truncar el conjunto base a una energía de corte finita conducirá a un error en la energía total calculada. Sin embargo, es posible reducir la magnitud del error al incrementar el valor de la energía de corte. En principio, la energía de corte debería incrementarse hasta que la energía total halla convergido.

Una dificultad asociada con el uso de un conjunto base de ondas planas es que el número de estados básicos cambia de forma discontinua con la energía de corte. En general, estas discontinuidades ocurrirán a diferentes energías de corte para diferentes puntos \mathbf{k} en el conjunto de puntos \mathbf{k} . Además, a una energía de corte fija, un cambio en el tamaño o forma de la celda unitaria causará una discontinuidad en el conjunto base de ondas planas. Este problema, puede ser reducido al utilizar un conjunto de puntos \mathbf{k} mas denso, de tal forma que el peso que se da a cualquier estado del conjunto base de ondas planas, en particular, es reducido.

2.5.4. Representación de ondas planas en las Ecs. de Kohn-Sham

Cuando se utilizan ondas planas como un conjunto base para las funciones de onda electrónicas, las ecuaciones de Kohn-Sham toman una forma particularmente simple. Al sustituir la Ec. (2.39) en la Ec. (2.20) e integrar sobre \mathbf{r} se obtiene la ecuación:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \hat{V}_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \hat{V}_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \hat{V}_{ext}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \quad (2.40)$$

En esta forma, la energía cinética es diagonal, y los potenciales se describen en términos de sus transformadas de Fourier. La solución de la Ec. (2.40) se lleva a cabo por diagonalización de la matriz del Hamiltoniano cuyos elementos de matriz $\mathbf{H}_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ están dados por los términos entre paréntesis de la ecuación anterior. El tamaño de la matriz está determinado al escoger la energía de corte $(\hbar/2m)|\mathbf{k}+\mathbf{G}_c|^2$, y será intratable para sistemas que contengan los electrones de valencia y de las capas internas. Esto es un problema severo, pero puede ser resuelto al utilizar la aproximación de los pseudopotenciales.

2.6. Pseudopotenciales

A pesar de que el teorema de Bloch establece que las funciones de onda electrónicas pueden ser expandidas utilizando un conjunto discreto de ondas planas, un conjunto base de ondas planas es usualmente muy poco adecuado para expandir las funciones de onda electrónicas debido a que se necesita un gran número de ondas planas para expandir los orbitales fuertemente enlazados del núcleo y seguir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones de valencia en la región del núcleo. Se necesitaría un conjunto base de ondas planas extremadamente grande para ejecutar los cálculos de todos los electrones, y una gran cantidad de tiempo de cómputo para calcular las funciones de onda electrónicas. La aproximación del pseudopotencial permite a las funciones de onda electrónicas ser expandidas utilizando un número mucho más pequeño de estados base de la función de onda.

Es bien sabido que la mayor parte de las propiedades de los sólidos son dependientes de los electrones de valencia en un grado mucho mayor que los electrones cercanos al núcleo. La aproximación del pseudopotencial explota esto al remover los electrones cercanos al núcleo y reemplazarlos, junto con el potencial iónico, por un pseudopotencial débil que actúa en un conjunto de pseudo-funciones de onda más que en las funciones de onda reales. En la Fig. 2.1 se muestra un potencial iónico, la función de onda de valencia y el correspondiente pseudopotencial y la pseudo-función de onda. Las funciones de onda de valencia oscilan rápidamente en la región ocupada por los electrones cercanos al núcleo debido al fuerte potencial iónico en esta región. Estas oscilaciones mantienen la ortogonalidad entre las funciones de onda de los electrones cercanos al núcleo y las funciones de onda de valencia, lo cual es requerido por el principio de exclusión. El pseudopotencial es construido, idealmente, de tal forma que sus propiedades de dispersión o cambio de fase para las pseudo-funciones de onda sean idénticas a las propiedades de dispersión del ion y de los electrones cercanos al núcleo para las funciones de onda de valencia, pero de tal forma que que las pseudo-funciones de onda no tengan nodos radiales en la región

cercana al núcleo. Fuera de la región cercana núcleo los dos potenciales serán idénticos y la dispersión de los dos potenciales será indistinguible.

Dentro del programa VASP, sec. 2.7, se utilizan los pseudopotenciales ultrasuaves y el método PAW (Projector Augmented Wave) [29, 30], dado que en la tesis solo se utilizó el método PAW, este será descrito en el Apéndice B. Para aquellos que deseen ver un poco más de la teoría que hay detrás del método PAW y de los pseudopotenciales ultrasuaves, les será de utilidad ver las Refs. [29, 30, 31].

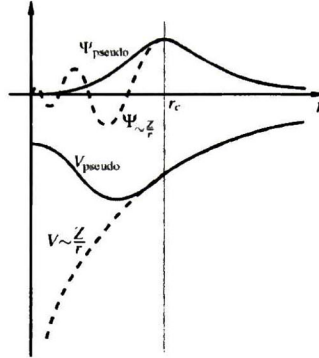


Figura 2.1 Ilustración de un potencial iónico, la función de onda de valencia (líneas discontinuas) y el correspondiente pseudopotencial y la pseudo-función de onda (líneas continuas).

2.7. Código VASP

El código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) permite hacer cálculos *ab initio*, por lo que se entiende que tiene implementado toda la base teórica de la DFT. Desde sus inicios el VASP ha sufrido muchos cambios y cada vez son más los usuarios de este código alrededor del mundo. El programa ha sido desarrollado principalmente por G. Kresse, J. Hafner y J. Furthmüller [30, 32, 33, 34]. El VASP utiliza un conjunto base de ondas planas y la interacción ion-electrón la hace por medio de pseudopotenciales ultrasuaves y por el método PAW, los cuales han sido probados en cualquier cantidad de sistemas diversos. En la actualidad se pueden utilizar los funcionales de correlación e intercambio LDA, PW91, PBE, PBEsol, AM05, etc.

2.8. Cálculo de fonones

2.8.1. Red dinámica desde la teoría de la estructura electrónica

Puesto que se ha utilizado la aproximación adiabática, las ecuaciones del movimiento para el núcleo están determinadas por la energía total $E(\mathbf{R})$ del sistema de electrones y del núcleo, en la cual se considera la posición \mathbf{R} como parámetro. Aquí \mathbf{R}_I y M_I son la coordenada y la masa del núcleo I , $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_I\}$ indica el conjunto de todas las coordenadas nucleares, y $E(\mathbf{R})$ es la energía del estado fundamental.

La descripción cuántica del núcleo está determinada por la ecuación de Schrödinger del núcleo. Pero si el núcleo es tratado clásicamente, el problema se reduce a las ecuaciones del movimiento para cada posición nuclear $\mathbf{R}_I(t)$

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I}{\partial t^2} = \mathbf{F}_I(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E(\mathbf{R}) \quad (2.41)$$

la cuál puede ser tratada con dinámica molecular, donde todos los efectos de los electrones están contenidos en las fuerzas que pueden ser calculadas de la estructura electrónica y simulaciones *ab initio* mediante el teorema de Hellmann-Feynman.

Para sólidos estables, a moderada temperatura, es más útil e informativo escribir las expresiones en términos de una expansión de la energía $E(\mathbf{R})$ en potencias de los desplazamientos y en perturbaciones externas. Donde, las posiciones de equilibrio $\{\mathbf{R}_I^0\} = \mathbf{R}^0$ están determinadas por la condición de cero fuerza para cada núcleo $\mathbf{F}_I(\mathbf{R}^0) = 0$.

Las vibraciones térmicas y la respuesta a perturbaciones es descrita por potencias más grandes de los desplazamientos

$$\Phi_{I\alpha, J\beta} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I\alpha} \partial \mathbf{R}_{J\beta}}, \quad \Phi_{I\alpha, J\beta, K\gamma} = \frac{\partial^3 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I\alpha} \partial \mathbf{R}_{J\beta} \partial \mathbf{R}_{K\gamma}}, \dots, \quad (2.42)$$

donde los subíndices α, β, \dots , indican las componentes cartesianas. Dentro de la aproximación armónica, los modos vibracionales a la frecuencia ω , están descritos por los desplazamientos

$$\mathbf{u}_I(t) = \mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I^0 \equiv \mathbf{u}_I e^{i\omega t} \quad (2.43)$$

al sustituir la Ec. (2.43) en la Ec. (2.41) y hacer todo el procedimiento, se obtiene para cada I

$$-\omega^2 M_I u_{I\alpha} = -\sum_{J\beta} \Phi_{I\alpha, J\beta} u_{J\beta} \quad (2.44)$$

La solución completa para todas las vibraciones es el conjunto de todas las oscilaciones independientes, cada una con un una frecuencia vibracional ω , determinada por la ecuación de movimiento clásica

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \Phi_{I\alpha, J\beta} - \omega^2 \right| = 0 \quad (2.45)$$

donde, la dependencia sobre las masas M_I, M_J ha sido tratada en forma simétrica.

Para un cristal, los vectores propios de los desplazamientos atómicos obedecen al teorema de Bloch, es decir, las vibraciones están clasificadas por \mathbf{k} con los desplazamientos $\mathbf{u}_s(\mathbf{T}_n) \equiv \mathbf{R}_s(\mathbf{T}_n) - \mathbf{R}_s^0(\mathbf{T}_n)$ del átomo $s = 1$, con s en la celda \mathbf{T}_n dada por

$$\mathbf{u}_{s\mathbf{T}_n} = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n] \mathbf{u}_s(\mathbf{k}) \quad (2.46)$$

sustituyendo esto en la Ec. (2.45) nos conduce al desacoplamiento de las ecuaciones para diferentes \mathbf{k} , con frecuencias $\omega_{i\mathbf{k}}$,

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \Phi_{s\alpha, t\beta}(\mathbf{k}) - \omega_{i\mathbf{k}}^2 \right| = 0 \quad (2.47)$$

donde la matriz de las constantes de fuerza para el vector de onda \mathbf{k} está dada por

$$\Phi_{s,\alpha,t,\beta'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}_n} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n] \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{s,\alpha}(0) \partial \mathbf{R}_{t,\beta}(\mathbf{T}_n)} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_{s,\alpha}(\mathbf{k}) \partial \mathbf{u}_{t,\beta}(\mathbf{k})} \quad (2.48)$$

Puesto que las vibraciones son independientes, la cuantización es fácilmente incluida como es usual para el oscilador armónico: los fonones son los estados cuantizados de cada oscilador con energía $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ [8].

2.8.2. El método directo

Tradicionalmente, el estado de mínima energía E (a $T = 0$) es expandido sobre pequeños desplazamientos $u_{l\alpha}$ hasta un término armónico. Donde, $u_{l\alpha}$ es la componente cartesiana α del desplazamiento del átomo número l en la celda primitiva número l . Cualquier desplazamiento atómico genera fuerzas de Hellmann-Feynman (HF) en los restantes átomos de acuerdo a la relación

$$F_{ls\alpha} = - \sum_{l't\beta} \Phi_{ls\alpha,l't\beta} u_{l't\beta} \quad (2.49)$$

Esta ecuación relaciona las fuerzas generadas (con la matriz de las constantes de fuerza) y los desplazamientos atómicos. Conociendo los desplazamientos y las fuerzas HF resultantes, se puede determinar las constantes de fuerza $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$.

La matriz dinámica queda definida por

$$D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_{l'} \Phi_{ls\alpha,l't\beta} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l't}^0 - \mathbf{R}_{ls}^0)] \quad (2.50)$$

Aquí, el índice l' es para todos los átomos del cristal, M_s y M_t son las masas de los iones y \mathbf{k} es el vector de onda. Los valores propios de la matriz dinámica dan las frecuencias de los fonones $\omega^2(\mathbf{k},j)$ y los vectores de polarización $\mathbf{e}(\mathbf{k},j)$ como: $\omega^2(\mathbf{k},j)\mathbf{e}(\mathbf{k},j) = \mathbf{D}(\mathbf{k})\mathbf{e}(\mathbf{k},j)$

Los cálculos de las propiedades vibracionales inician al minimizar la energía total de el cristal con respecto a la parte electrónica, constantes de red y las posiciones atómicas. Para lo cual, en esta configuración, todas las fuerzas de HF deben ser igual a cero o muy cercanas. Ahora, las fuerzas de HF deben ser calculadas para la configuración con un átomo desplazado de su posición de equilibrio. Las fuerzas de HF son calculadas en una supercelda con condiciones periódicas, lo que trae consigo algunas modificaciones. Para esto, se considera una supercelda y se desplaza el átomo $l't$ por $u_{l't\beta}$. Debido a las condiciones de periodicidad este desplazamiento causa el mismo desplazamiento de los correspondientes átomos $(l' + \mathbf{L}, t\beta)$ en todas las imágenes de la supercelda. Aquí, $\mathbf{L} = (L_a, L_b, L_c)$ son los índices de las constantes de red de la supercelda. Así, de acuerdo a la Ec. (2.49), un desplazamiento de un átomo $l't\beta$, en la supercelda original, genera una fuerza neta dada por

$$F_{ls\alpha} = - \sum_L \Phi_{ls\alpha,(l'+L)t\beta} u_{l't\beta} \quad (2.51)$$

Para esto, se introduce una constante de fuerza acumulante definida como

$$\Phi_{ls\alpha,l't\beta}^{(\Sigma)} = \sum_L \Phi_{ls\alpha,(l'+L)t\beta} \quad (2.52)$$

donde, el índice \mathbf{L} corre sobre todas las imágenes de la supercelda. Así, al utilizar un programa de primeros principios se puede calcular las constantes de fuerza $\Phi_{l\alpha,l'\beta}^{(\Sigma)}$. La solución de la Ec. (2.52) es la esencia del método directo [35].

El programa PHONON [36] resuelve la Ec. (2.52) con respecto a las constantes de fuerza acumulantes, las cuales son introducidas en la matriz dinámica. Para los vectores de onda, los cuales son conmensurables con la supercelda, la suma sobre todos los átomos del cristal en la Ec. (2.50) conduce a una solución exacta de la matriz dinámica, y por lo tanto, provee las frecuencias de los fonones y los vectores de polarización de forma exacta. Las frecuencias de los fonones que no pertenezcan a los vectores de onda conmensurables podrían producir algunas incertidumbres. Pero, si la supercelda es lo suficientemente grande, entonces los fonones serán correctos para todos los vectores de onda.

La selección de la forma de la supercelda es esencial en este tipo de cálculos. La simetría de la supercelda no debe de romper la simetría del grupo puntual del cristal. Para cristales polares, el campo eléctrico macroscópico desdobra los modos infrarrojos activos en las componentes LO (óptico lineal) y TO (óptico transversal). Este desdoblamiento puede ser manejado cuando se conocen las cargas efectivas de Born y la constante dieléctrica. Mas aún, el método directo permite ajustar las curvas de dispersión de fonones calculados a algunas frecuencias seleccionadas. Esta opción puede ser utilizada para obtener datos de los fonones basados en cálculos de primeros principios y experimentos.

El método directo tiene sus ventajas y sus desventajas, una gran ventaja es que se pueden utilizar las fuerzas de HF obtenidos de cualquier programa de primeros principios. Una desventaja es que dentro del método directo no es fácil calcular el desdoblamiento LO/TO, y que el error más grande en las frecuencias de los fonones es para los modos de baja energía.

2.9. Termodinámica de las transiciones de fase estructurales

Una transición de fase ocurre cuando una fase se vuelve inestable bajo ciertas condiciones termodinámicas, descritas por las variables intensivas (p , T , H , E , ect.). Se puede describir un estado termodinámico de un sistema o material con los potenciales termodinámicos obtenidos por medio de la transformación de Legendre. Estos potenciales termodinámicos también pueden ser calculados con estadística cuántica si se conoce la función de partición del sistema. Estos potenciales son expresados por variables de estado extensivas e intensivas que caracterizan al sistema. La elección de las variables determina el potencial, al trabajar con las variables (T, V) es necesario utilizar la energía libre F ; si el sistema es descrito por las variables (p, T) se tiene que utilizar la función de Gibbs, G .

En termodinámica es posible mostrar que una fase estable corresponde al mínimo de los potenciales F y G . De forma más general, imaginando transformaciones virtuales Δ de las cantidades termodinámicas X de equilibrio, se tiene el criterio de estabilidad de esta situación de equilibrio descrito como:

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S \geq 0 \quad (2.53)$$

donde ΔU , ΔV y ΔS son las variaciones virtuales de la energía interna U , volumen V ,

y de la entropía S , del equilibrio. Este es el criterio de estabilidad de Gibbs-Duhem. Se puede deducir fácilmente de la desigualdad (2.53) que una fase estable está caracterizada por un mínimo en los potenciales F (con T y V constantes), G (con T y p constantes), H (con S y p constantes), U (con S y V constantes) y por un máximo en la entropía (con U y V constantes). La condición (2.53) debe ser examinada rigurosamente, ya que este criterio y sus variantes pueden ser utilizados para especificar las condiciones de equilibrio.

En el caso de un material con solo un constituyente químico, G tiene que ser usado para describir sus propiedades si el equilibrio es modificado al actuar en las variables (p, T) . La función $G(p, T)$ puede ser representada por una superficie en tres dimensiones, un estado del sistema ($p = \text{cte.}, T$) corresponde a un punto en la esta superficie de coordenadas (G, p, T) . Asumiendo que el material puede existir en la forma de dos fases sólidas (sólido 1 y sólido 2), una fase líquida y una fase gaseosa, entonces se tendrán cuatro partes de superficies correspondientes a estas cuatro fases con los potenciales G_{S1} , G_{S2} , G_L y G_V las cuales se interceptan a lo largo de las líneas. Los potenciales a lo largo de estas líneas son iguales, por definición, y es donde las fases coexisten, ver Fig. 2.2.

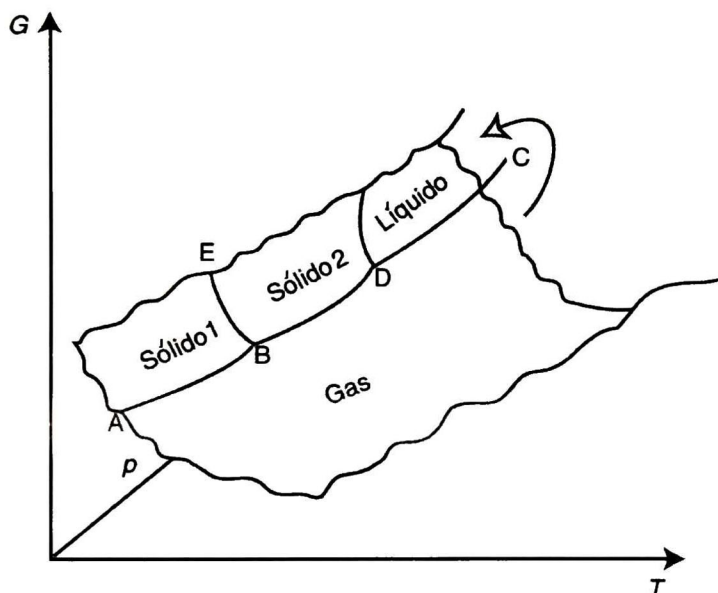


Figura 2.2 Superficie de la energía de Gibbs, G [38].

Una aplicación directa del criterio de Gibbs-Duhem indica que el estado de equilibrio estable corresponde a la fase que tiene el potencial más bajo, es decir el mínimo de G . Finalmente tenemos que cuando estas líneas se cruzan, el material sufre una transición de fase. En el punto C, la fase líquida y gaseosa son totalmente idénticas, este es un punto singular denominado punto crítico. Tres fases pueden coexistir en los puntos B y D debido a que las líneas de coexistencia tienen un punto en común en la intersección de las tres superficies, a estos puntos se les denomina puntos triples.

A continuación se dará una breve descripción de la clasificación de las transiciones de fase y posteriormente se explicará como se estudian estas transiciones por medio de

cálculos de primeros principios.

2.9.1. Clasificación termodinámica de las transiciones de fase

El físico P. Ehrenfest propuso en 1933 una clasificación de las transiciones de fase basada en los potenciales termodinámicos.

- **Transiciones de primer orden.** Están acompañadas por discontinuidades de las cantidades termodinámicas tales como la entropía y densidad, asociadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos. Por ejemplo:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad H = \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \quad (2.54)$$

En la transición de fase, estas cantidades, correspondientes a la derivada de primer orden del potencial G , son discontinuas (el calor latente está asociado con la discontinuidad de la entropía).

- **Transiciones de segundo orden.** Aquí, los potenciales termodinámicos y sus derivadas de primer orden son continuos, mientras que algunas derivadas de segundo orden, con respecto a las variables de estado, son reducidas a cero o aproximadas al infinito asintóticamente en el punto de transición. En esta forma podemos escribir:

$$C_p/T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T V = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.55)$$

C_p y κ_T son el calor específico a presión constante y la compresibilidad a temperatura constante, respectivamente. Para estas transiciones, es común pasar de una fase a otra sin que se pueda hablar de forma rigurosa de una coexistencia de dos fases, ya que las densidades son iguales.

Estos comportamientos termodinámicos diferentes pueden ser demostrados experimentalmente, de forma directa o indirecta, al estudiar el comportamiento termodinámico de las cantidades físicas características en la vecindad de la transición (densidad, calor latente, etc.). La ausencia del calor latente en la transición, es un buen criterio de discriminación que permite clasificar las transiciones de segundo orden, o incluso de orden mayor. Estas dos categorías de transiciones se representan de forma simple en la Fig. 2.3.

Esta clasificación puede ser extendida a transiciones de fase de orden mayor, generalmente denominadas transiciones multicríticas, con las definiciones inicialmente propuestas por Ehrenfest. Estas transiciones pueden ser caracterizadas como sigue:

- Los potenciales termodinámicos son continuos en el punto de transición.
- Ciertas derivadas de segundo o de orden mayor de los potenciales termodinámicos, con respecto a las variables de estado, son reducidas a cero en el punto de transición.

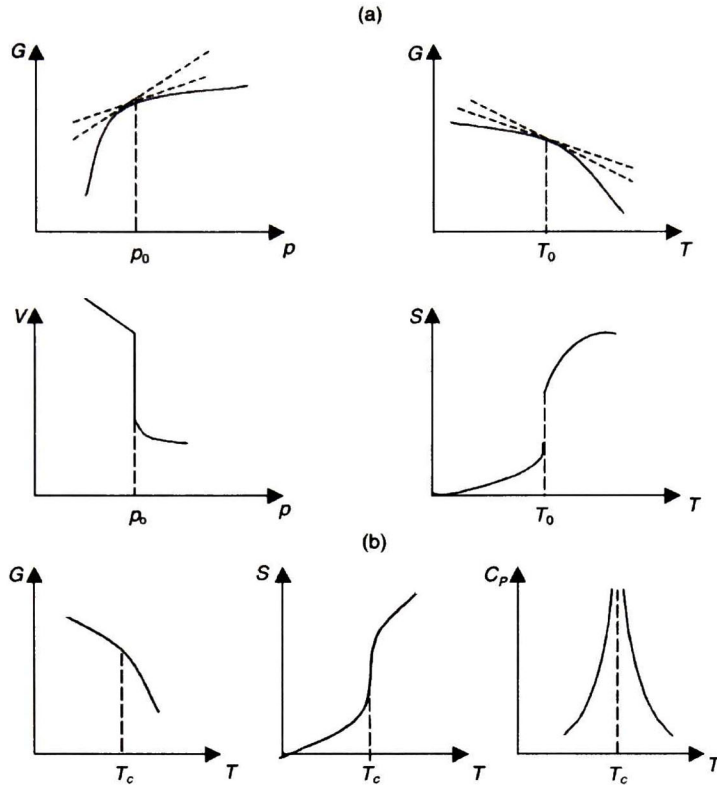


Figura 2.3 Transiciones de fase: (a) Transiciones de primer orden; potenciales tales como G son continuos en la transición, pero la primera derivada y las cantidades asociadas (V y S) son discontinuos. (b) Transiciones de segundo orden; la primera derivada de G es continua, pero algunas segundas derivadas divergen: C_p , por ejemplo, se aproxima a cero [38].

Transiciones con un cambio en la estructura

Muchas sustancias en el estado sólido sufren una transición de fase asociada con un cambio en la estructura: durante la transición, se modifica el acomodo de los átomos, lo que está asociado con un cambio en la simetría del cristal. Estas son transiciones estructurales. Estos cambios, o rompimientos, en la simetría se caracterizan por ir de una fase con alta simetría a otra fase con menor simetría inducida por desplazamientos de los átomos en el sólido.

Las transiciones estructurales están a menudo acompañadas de modificaciones en alguna cantidad física (densidad, constantes elásticas, conductividad térmica, etc) y algunas veces están asociadas con la aparición de una nueva propiedad como la ferroelectricidad, por ejemplo.

Esencialmente hay dos categorías de transiciones estructurales:

- **Transiciones de orden/desorden.** Estas transiciones son características de aleaciones binarias de metales.
- **Transiciones desplazativas.** Están caracterizadas por un desplazamiento finito

de un átomo de una posición de equilibrio en la red cristalina, lo que causa una distorsión de la red. A pesar de que estos movimientos son locales, los átomos se mueven colectivamente pero no hay un cambio en la composición del material.

Transiciones sin un cambio en la estructura

Son las transiciones en las cuales la aparición de una nueva propiedad no está relacionada con alguna modificación en la estructura del cristal del material, es decir, no está asociada con ningún cambio en la simetría. Por ejemplo, las transiciones ferromagnéticas, de superconductividad y de aislante/metal.

- El ferromagnetismo resulta del acoplamiento magnético entre los electrones en el sólido.
- La transición de superconductividad es característica de las propiedades eléctricas de algunos sólidos: su resistividad se desvanece por debajo de cierta temperatura. Esta transición se encuentra en metales, cupratos, algunos compuestos orgánicos y en fullerenos dopados con metales alcalinos. Esta transición es de segundo orden.
- La transición aislante/metal, o transición de Mott, es inducida en un sólido al aplicarle presión: después de la transición de fase, el sólido tiene las propiedades eléctricas de conducción del metal.

2.9.2. Transiciones de fase desde primeros principios

La energía total E a $T=0$ como una función del volumen V es la cantidad más conveniente para un análisis teórico debido a que es más sencillo hacer cálculos de estructura electrónica a un volumen fijo. El primer paso es determinar el volumen de equilibrio V_0 , donde $E = E_0$ es un mínimo y $p=0$ y el módulo de bulto B para la estructura a $p=0$. Para obtener la E_0 se calcula la energía E para distintos valores de V y se ajustan los datos por medio de una ecuación de estado (EOS) como la de Murnaghan [37]. Con esto se obtiene el volumen de equilibrio para el sistema de estudio, el cual puede ser comparado directamente con el V_0 del experimento.

El cálculo de las estructuras a presiones diferentes de cero, positivas o negativas, no es un problema desde el punto de vista de teórico, puesto que V puede cambiarse fácilmente a valores más pequeños o más grandes. De tal forma que la búsqueda de un mínimo de energía para un compuesto dado se puede ver afectada solo por la existencia de muchos estados de mínima energía cercanos entre sí.

Las cantidades básicas envueltas en el estudio de transiciones de fase son la energía libre de Helmholtz $F(V, T) = E(V, T) - TS(V, T)$, donde el volumen V y la temperatura T son variables independientes, o la energía libre de Gibbs $G(p, T) = H(p, T) - TS(p, T)$, donde p y T son las variables independientes. Y la entalpía está dada por $H = E + pV$. A $T = 0$, la condición para que la estructura sea estable, a p constante, es que la entalpía sea un mínimo. También se puede determinar la presión de transición al calcular $E(V)$ y utilizar la energía del método de Gibbs de las líneas tangentes entre las curvas de $E(V)$ de dos fases, donde la pendiente de la recta tangente es la presión de transición entre las dos fases.

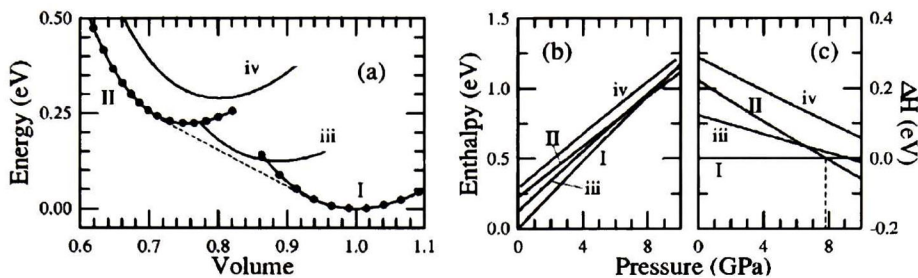


Figura 2.4 Datos típicos de una serie de datos de cálculos de energía total: (a) Diagrama esquemático de las curvas de volumen-energía para cuatro fases de un material. Para las fases I y II se han indicado con círculos el conjunto discreto de puntos calculados de $E(V)$. (b) Diagrama esquemático de las curvas de $p - H$ para las cuatro fases de (a). (c) Diferencia en entalpía, ΔH , para la fase I. Este ejemplo fue tomado de la Ref. [3].

Para ilustrar lo anterior de forma más clara se discutirá un ejemplo sencillo. En la Fig. 2.4 se muestran curvas esquemáticas de energía-volumen, $E(V)$, y de entalpía-presión, $H(p)$, de cuatro fases de algún material. Esta figura ilustra la representación de datos típicos de salida de una serie de cálculos de distintas fases, y de cómo pueden ser analizadas para obtener las presiones de transición. Las fases I y II tienen entalpías iguales en los puntos $E_I(V_I)$ y $E_{II}(V_{II})$, respectivamente, donde la tangente común toca las curvas de volumen energía mostradas en la Fig. 2.4 (a). El valor negativo de la pendiente de la tangente común da la presión de equilibrio:

$$p_e(I/II) = -\frac{E_{II} - E_I}{V_{II} - V_I} \quad (2.56)$$

En la Fig. 2.4 (b) se han graficado las relaciones $p - H$, donde las dos curvas $H(p)$ de las fases I y II se cruzan en la presión $p_e(I/II)$. En la Fig. 2.4 (c) se ha sustraído el valor de las entalpías de la fase I para tomarla como referencia, ya que solo la diferencia en entalpía es relevante. Encontramos que las fases iii y iv no son estables en ningún rango de presión. Sin embargo, la entalpía de la fase iii es bastante cercana a aquellas de las fases I y II cerca de $p_e(I/II)$ y puede ser concebible que efectos de temperatura podrían hacer que la fase iii fuera estable en un intervalo alrededor de esta presión.

Incluso, si la fase iii es inestable, es posible que la transición $I \Rightarrow iii$ pueda ser observada a presiones un poco más grandes si la transición $I \Rightarrow II$ fuera suprimida por una barrera de energía grande. De forma inversa, una transición $iii \Leftarrow II$ podría ser favorable al disminuir la presión de la fase II, si la transición $I \Leftarrow II$ fuera impedida. De tal forma, que la fase iii podría existir solo como una fase metaestable.

El ejemplo anterior ilustra de forma sencilla como calcular transiciones de fase por el método de la tangente común. Es preciso decir, que aunque este método es relativamente fácil, el problema al calcular las transiciones de fase, radica en que se deben de calcular el suficiente número de estructuras que sean posibles candidatos para una fase de alta presión. Para esto, es recomendable buscar en la literatura algún compuesto similar que haya sido estudiado a altas presiones y del cual se hayan descubierto transiciones de fase. De esta forma se tienen las primeras estructuras a considerar. El siguiente paso sería considerar aquellas estructuras que tengan una relación de grupo-subgrupo con la

estructura del compuesto a estudiar y viceversa. Una vez se conoce cuales estructuras podrían ser candidatas, se hace una búsqueda en la literatura de los compuestos que tienen la misma composición química y el grupo que previamente se encontró. De forma alterna, se podría buscar de forma directa cuales compuestos tienen la misma composición química que el compuesto a estudiar pero con diferente grupo espacial. Así se tendría una gran cantidad de posibles candidatos a estudiar, dependiendo de la abundancia de compuestos con la misma composición. El *Findit* es un programa potente para hacer este tipo de búsqueda, ya que incluye la base de datos de estructuras de cristales inorgánicos²

²ICSD, Inorganic Crystal Structure Database. <http://icsd.ill.eu/icsd/index.html>

Capítulo 3

Espinelas ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4

3.1. Introducción

Los compuestos AX_2O_4 son cerámicos que poseen muchas propiedades interesantes, entre ellas están las eléctricas, mecánicas, magnéticas y ópticas. Ya que muchas de las propiedades de un sistema se derivan de su estructura cristalina, existe un gran interés por estudiar y comprender cómo es que esta cambia cuando los compuestos son sometidos a altas presiones. Así, al variar la presión, pueden producirse cambios que repercuten de forma directa en algunas propiedades, como la brecha electrónica y/o los modos vibracionales Raman e infrarrojo.

El estudio de los compuestos AX_2O_4 bajo presión es de gran interés en el área de la geofísica. Esto se debe a que hay una gran diversidad de compuestos con esta estructura en el manto y corteza terrestre. Tan solo en el manto hay muchos compuestos con estructura tipo espinel como los aluminatos y los silicatos de Mg y Fe. Además, hay otros compuestos con otro tipo de estructuras como el olivino que sufren una transición de fase a la estructura tipo espinela a altas presiones. Es por ello que resulta importante comprender que es lo que sucede con el arreglo de los átomos en este tipo de estructuras para entender que es lo que sucede en las distintas capas de la Tierra.

Muchos de los compuestos AX_2O_4 cristalizan en la estructura de espinela cúbica $Fd\bar{3}m$, un ejemplo clásico es el MgAl_2O_4 . En 1969 se publicó un artículo [39] en el cual se sugería que cuando un compuesto con estructura del tipo espinela cúbica se sometía a altas presiones podría haber una transición de fase a una estructura ortorrómbica similar a la de los compuestos CaFe_2O_4 , CaTi_2O_4 o CaMn_2O_4 , cuyos grupos espaciales son $Pnma$, $Cmcm$ y $Pbcm$, respectivamente. Recientemente se demostró por medio de cálculos de primeros principios [40] que cuando el MgAl_2O_4 es sometido a altas presiones se disocia en $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ (periclase+corundum) alrededor de los 14 GPa. Al incrementar la presión, se produce una transición de fase de los dos óxidos hacia la estructura tipo CaFe_2O_4 , finalmente alrededor de los 68 GPa se produce una segunda hacia la estructura $Cmcm$. Los cálculos mostraron que esta estructura es estable hasta una presión de 150 GPa. Experimentalmente, se había encontrado que la $Fd\bar{3}m$ del MgAl_2O_4 se disocia en los óxidos $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ a 12.3 GPa y 273 K [41]. La transición de los óxidos a la estructura $Pnma$ ocurre a 27 GPa y 1873 K [41] (26 GPa y 1273 K [42]). La última transición a la estructura $Cmcm$ sucede a 40 GPa y 1000 K [43].

A diferencia del compuesto MgAl_2O_4 , del cual hay una gran cantidad de estudios, ver

las Refs. [40, 41, 42, 43, 44] y las que se citan en la Ref. [40], solo hay unos cuantos reportes experimentales en los que se ha hecho una caracterización estructural de los compuestos ZnX_2O_4 con estructura tipo espinela cúbica: ZnAl_2O_4 [45], ZnFe_2O_4 [46] y ZnGa_2O_4 [47]. Estos tres compuestos fueron recientemente caracterizados a altas presiones utilizando la técnica de difracción de rayos-X.

En el caso del ZnFe_2O_4 , se encontró que hay una transición de fase $Fd\bar{3}m$ a la $Cmcm$ o $Pbcm$ a 26 GPa, y a 36.6 GPa la estructura $Fd\bar{3}m$ ha desaparecido por completo. A diferencia del ZnFe_2O_4 , Levy *et al.* [45] encontraron que el ZnAl_2O_4 no sufre ninguna transición estructural hasta una presión de 43 GPa. En el caso del ZnGa_2O_4 , muy recientemente, se reportó que este compuesto sufre dos transiciones estructurales cuando es sometido hasta una presión de 56 GPa [47]. La primera transición de fase que sufre el ZnGa_2O_4 es de segundo orden de la $Fd\bar{3}m$ a una espinela tetragonal con grupo espacial I_41/amd alrededor de los 31 GPa. Siendo la I_41/amd la estructura del ZnMn_2O_4 y MgMn_2O_4 a presión ambiente. Posteriormente la I_41/amd sufre una transición de segundo orden a la estructura $Pbcm$ a los 55 GPa.

Por el lado teórico, los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 con estructura $Fd\bar{3}m$ han sido caracterizados por medio de cálculos *ab initio*. De éstos, la mayor parte de los reportes se centran en la caracterización estructural, electrónica y elástica [48, 49, 50]. Para el ZnAl_2O_4 también se han reportado las propiedades vibracionales para el volumen de equilibrio [51]. Con respecto al comportamiento de la estructura $Fd\bar{3}m$ del ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 bajo presión, solo se ha reportado la evolución de los parámetros de red y las constantes de elasticidad [49, 50].

En este capítulo de la tesis se plantea cubrir, en parte, el vacío que existe en la literatura en torno a los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 , tanto a presión cero como a altas presiones. Para ello se hace un estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de ambos compuestos a presión cero. Además, se hace un estudio de la evolución de los parámetros estructurales de ambos compuestos en la fase $Fd\bar{3}m$ cuando son sometidas a presión. Por último, se consideran las fases $Pnma$, $Cmcm$ y $Pbcm$ como candidatos para las fases de alta presión de ambos compuestos. Los resultados reportados en este capítulo de tesis se comparan con otros datos teóricos y experimentales de la literatura. Cabe mencionar que parte de los resultados presentados en este capítulo de tesis fueron publicados en la revista *Physical Review B* y *High Pressure Research*, y aún está en etapa de borrador un artículo más. El capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 3.2 se dan los detalles acerca de cómo se hizo el cálculo. La caracterización de los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 en la fase $Fd\bar{3}m$ a presión cero y bajo presión se presentan en las secciones 3.3.1 y 3.3.2, respectivamente, y en la sección 3.3.3 están los resultados de las posibles fases de alta presión.

3.2. Detalles computacionales

Los cálculos fueron hechos utilizando una energía de corte (E_{cut}) de 500 eV. Para utilizar esta energía de corte se hizo un barrido de la E_{cut} contra la presión del ZnGa_2O_4 para el volumen de equilibrio desde 400 eV hasta 520 eV, ver Fig. 3.1. Los autores del programa VASP recomiendan que se utilice una E_{cut} que sea 1.3 veces del valor que tiene por defecto los pseudopotenciales PAW para evitar cualquier error. En este caso, la E_{cut}

por defecto más alta corresponde al O y es de 400 eV, así que la E_{cut} recomendada sería de 520 eV. En la Fig. 3.1 se observa que a 500 eV la presión es menor a 0.1 GPa, por lo que las diferencias a esta E_{cut} y a 520 eV es despreciable.

El funcional de correlación e intercambio se describe mediante la aproximación de la densidad local (LDA) [52]. Se utilizó una malla de Monkhorst-Pack [24] de $4 \times 4 \times 4$, $6 \times 3 \times 3$, $3 \times 9 \times 3$ y $8 \times 4 \times 4$ lo que corresponde a un conjunto de 10, 12, 20 y 16 puntos- \mathbf{k} especiales en la zona irreducible de Brillouin, para las estructuras con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, $I4_1/amd$ y las estructuras ortorrómbicas $Pbcm$ y $Pnma$, respectivamente. Para la red de puntos \mathbf{k} se hicieron cálculos en los cuales se consideraron diferentes mallas con un mayor número de puntos \mathbf{k} y se encontró que la diferencia en la energía y en los parámetros estructurales es prácticamente cero. Se consideró que el equilibrio se alcanzaba una vez que el máximo de las fuerzas residuales era menor que 0.5 meV/Å por átomo en cada una de las direcciones cartesianas. Para el cálculo de los fonones en el punto Γ y en toda la zona de Brillouin se utilizó la aproximación de la supercelda, ver sección 2.9, con los programas PHONON [36] y PHON [53, 54], respectivamente. La matriz dinámica fue estimada al considerar desplazamientos positivos y negativos ($u \approx \pm 0.03$ Å). Se comprobó que estos desplazamientos estuviesen dentro del límite armónico.

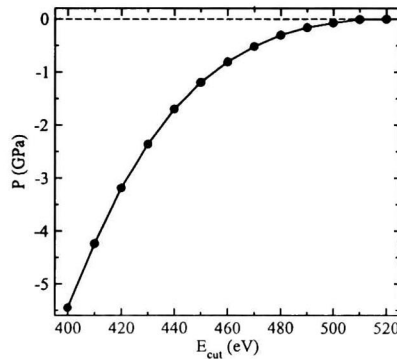


Figura 3.1 Dependencia de la presión con la energía de corte del $ZnGa_2O_4$

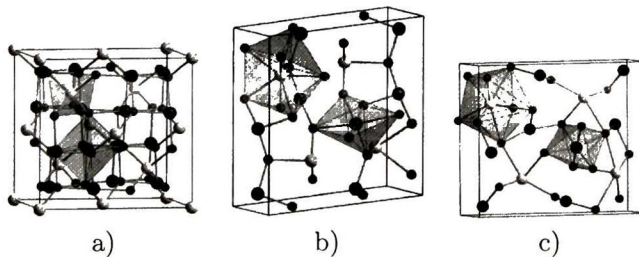


Figura 3.2 Celda unitaria de las estructuras AX_2O_4 : a) espinela cúbica, b) tipo marokita ($CaMn_2O_4$) y c) tipo $CaFe_2O_4$. Los átomos para el A (Zn), X (Ga or Al) y O se representan con los colores amarillo, azul y rojo, respectivamente.

3.3. Resultados

3.3.1. Espinela cúbica

A presión ambiente el ZnAl_2O_4 y el ZnGa_2O_4 cristalizan en la estructura espinela cúbica con grupo espacial $Fd\bar{3}m$, ver Fig. 3.2. En un compuesto $AX_2\text{O}_4$ con estructura espinela cúbica los cationes A tienen una coordinación tetraédrica (AO_4), mientras que los cationes X tienen una coordinación octaédrica (XO_6). Las posiciones de Wyckoff para los átomos Zn, Al (o Ga) y O son: 8a (1/8,1/8,1/8) en los sitios tetraédricos, 16d (1/2,1/2,1/2), octaédricos y 32e (u,u,u), respectivamente. De este modo, la estructura tipo espinela cúbica está caracterizada por el parámetro de red a y por el parámetro interno u .

Tabla 3.1 Parámetros estructurales del estado fundamental de la estructura espinela cúbica del ZnGa_2O_4 y del ZnAl_2O_4 . Donde a es el parámetro de red en Å u es el parámetro del oxígeno, $d_{\text{Zn-O}}$ es la distancia entre el Zn y el O en Å, $d_{\text{X-O}}$ es la distancia entre el átomo X (Al o Ga) y el O en Å, B_0 es el módulo de bulto en GPa, y B'_0 es la derivada de la presión del módulo de bulto.

	ZnGa_2O_4			ZnAl_2O_4		
	Presente	Exp. [47]	Otros	Presente	Exp. [45]	Otros
a	8.289	8.341	8.2506 [48] 8.4063 [49] 7.977 [55]	8.020	8.0911	7.998 [51] 8.0505 [49] 8.086 [56]
u	0.2608	0.2599	0.2611 [48] 0.2614 [49] 0.2673 [55]	0.2638	0.2654	0.389 [51] 0.2651 [49] 0.3886 [56]
$d_{\text{Zn-O}}$	1.950	1.949	1.943 [48] 1.966 [55]	1.929	1.9662	1.93 [51]
$d_{\text{X-O}}$	1.987	2.004	1.975 [48] 1.866 [55]	1.901	1.9064	1.89 [51]
B_0	218.93	233	217 [48] 156 [49] 207.52 [55]	219.65	201.7	218 [51] 183 [49]
B'_0	4.35	8.3	3.77 [55]	4.02	7.62	

Los parámetros de red fueron calculados al minimizar la energía total obtenida para diferentes volúmenes y ajustados mediante la ecuación de estado (EOS) de Murnaghan [37]. Los parámetros de red obtenidos del volumen de equilibrio son 8.289 Å y 8.020 Å, los cuales están en buen acuerdo con los valores experimentales 8.341 Å [47] y 8.0911 Å [45] para el ZnGa_2O_4 y ZnAl_2O_4 , respectivamente. Para comprobar los resultados obtenidos, se hizo un estudio similar utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con el funcional de correlación e intercambio Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17] y se obtuvieron resultados similares con una sobre estimación de la constante de red de 1.63 %; sin embargo, todos los resultados que se reportan en este capítulo de tesis fueron obtenidos con la aproximación LDA. Los valores del parámetro interno u del oxígeno son 0.2608 y 0.2638,

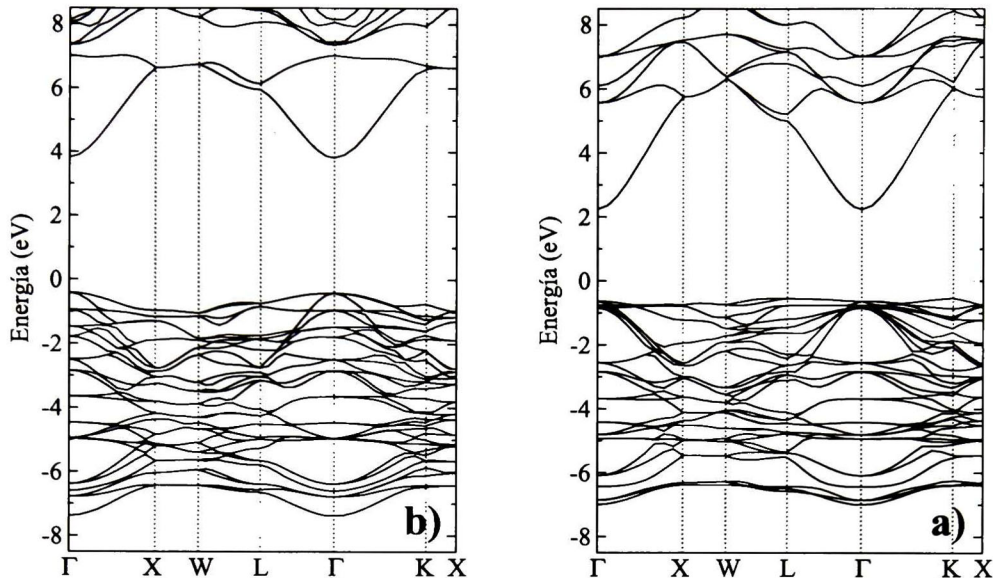


Figura 3.3 Estructura de bandas de las espinelas a) ZnAl_2O_4 y b) ZnGa_2O_4 en el volumen de equilibrio.

también en buen acuerdo con los resultados experimentales 0.2599 [47] y 0.2654 [45] para el ZnGa_2O_4 y ZnAl_2O_4 , respectivamente. En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros estructurales, el módulo de bulto B_0 , la derivada con respecto a la presión del módulo de bulto B'_0 y las distancias de enlace de ambos compuestos $d_{\text{Zn-O}}$ y $d_{\text{X-O}}$. Los resultados de la Tabla 3.1 muestran claramente que hay un buen acuerdo entre los valores obtenidos de las distancias de enlace, B_0 y los datos experimentales. En lo que respecta al valor de B'_0 se estima que la discrepancia entre los valores obtenidos y los datos experimentales podría deberse a condiciones de no hidrostaticidad en los experimentos.

Con respecto a los estados electrónicos, se calculó la estructura de bandas de ambos compuestos en las direcciones de alta simetría Γ -X-W-L- Γ -K-X, ver Fig. 3.3. Las espinelas ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 son óxidos semiconductores que tienen una banda prohibida relativamente grande. De acuerdo con Sampath y Cordaro [57] el gap óptico, derivado de medidas de reflectancia, está entre 3.8-3.9 y 4.1-4.3 eV para el ZnAl_2O_4 y el ZnGa_2O_4 , respectivamente. En cálculos anteriores, hechos con tight-binding [58], se obtuvo un gap de 4.11 eV para el ZnAl_2O_4 y 2.79 eV para el ZnGa_2O_4 . Lo cual está en contradicción con los resultados obtenidos por Sampath y Cordaro [57]. En respuesta, Sampath sugiere que el gap de la Ref. [57] es probablemente erróneo. En otro trabajo hecho por Pisani *et al.* [48], para el ZnGa_2O_4 , reporta una banda prohibida en el punto Γ de 2.7 eV sin especificar si es directo o indirecto.

En los cálculos hechos en esta tesis se obtuvo que el ZnAl_2O_4 tiene una banda prohibida directo $\Gamma - \Gamma$ de 4.24 eV mientras que el ZnGa_2O_4 tiene una banda prohibida indirecto $K - \Gamma$ de 2.78 eV, en buen acuerdo con cálculos teóricos previos [48, 50, 58]. La estructura de bandas del ZnGa_2O_4 y del ZnAl_2O_4 se muestran en la Fig. 3.3. La discrepancia en la magnitud del gap obtenido en este trabajo y los resultados experimentales se debe a las limitaciones de la aproximación LDA, es bien sabido que LDA subestima la energía de la

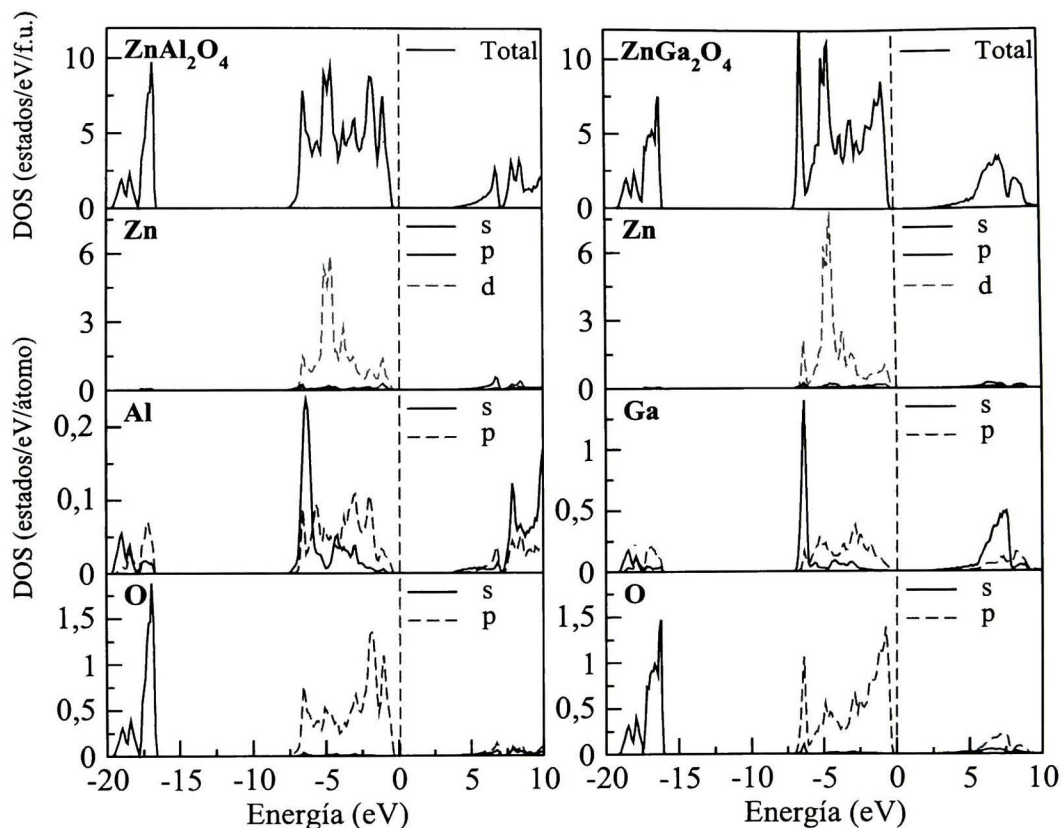


Figura 3.4 Densidad de estados total y parcial de las espinelas ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 en el volumen de equilibrio.

banda prohibida de compuestos aislantes [6]. Con respecto a la banda prohibida y al rol de los cationes, generalmente se espera que con la sustitución de cationes más pesados disminuya el ancho de la banda prohibida, lo cual se aplica en este caso para el ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 , al cambiar el catión Al^{3+} por Ga^{3+} . En la Fig. 3.4 se muestra la densidad de estados (DOS) total y parcial por átomo de los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 con estructura tipo espinela cúbica. Es claro que la DOS en el rango de energía de -17 a -20 eV corresponde, principalmente, a los estados s del O, para ambos compuestos. En el caso del ZnAl_2O_4 la banda de valencia está compuesta principalmente de estados O $2p$ con una contribución significativa de estados Zn $3d$, lo cual indica una fuerte hibridización de los estados del O y Zn. Mientras que la banda de conducción está compuesta casi en su totalidad de estados s y p del Al. En el caso del ZnGa_2O_4 se observa un comportamiento semejante al del ZnAl_2O_4 , solo que aquí hay una mayor contribución de los estados O p y Zn d a la banda de valencia.

Los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 con estructura tipo espinela cúbica pertenecen al grupo espacial $Fd\bar{3}m$, ambas tienen 2 fórmulas unidad por celda primitiva, por lo que tienen un total de 42 modos vibracionales, 3 acústicos y 39 ópticos. De acuerdo con la simetría

Tabla 3.2 Modos vibracionales (cm^{-1}) calculados para el ZnGa_2O_4 y el ZnAl_2O_4 a presión cero en el punto Γ .

Especie	ZnGa_2O_4	ZnAl_2O_4	Especie	ZnGa_2O_4	ZnAl_2O_4
T_{2u}	135	250	$T_{1u}(IR)$	429	548
$T_{1u}(IR)$	175	222	T_{2u}	450	484
$T_{2g}(R)$	186	194	$T_{2g}(R)$	488	513
E_u	229	402	E_u	563	600
$T_{1u}(IR)$	342	496	$T_{1u}(IR)$	580	666
T_{1g}	366	371	$T_{2g}(R)$	618	655
$E_g(R)$	395	427	A_{2u}	702	769
A_{2u}	419	672	$A_{1g}(R)$	717	775

de estos compuestos los modos ópticos están clasificados de la siguiente forma¹

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1g} + 3T_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u}(IR) + 2T_{2u}$$

Donde R e IR se refieren a los modos Raman e Infrarrojos, respectivamente. Los fonones calculados en este trabajo aparecen en la Tabla 3.2. Los modos activos Raman e IR obtenidos por Manjón [59] y Gorkom [60] para el ZnGa_2O_4 , Chopelas [44] y los datos teóricos de Fang [51] para el ZnAl_2O_4 , están enlistados en la Tabla 3.3. En general, hay un buen acuerdo entre los datos experimentales disponibles del ZnAl_2O_4 , los datos teóricos y los resultados obtenidos en este trabajo, con una ligera desviación de 0.5 a 2.4 %. En el caso del ZnGa_2O_4 , no había ningún trabajo teórico basado en cálculos de primeros principios en el que se reportaran los modos Raman e Infrarrojo. Sin embargo, nuestros resultados están en buen acuerdo con los datos de Manjón [59] y Gorkom [60], con la única excepción del modo E_g de la Ref. [60]. Gran parte del contenido de este capítulo de tesis fue publicado muy recientemente [61, 62] y otra parte sería enviada a publicación en los próximos meses, por lo que, los autores del artículo de la Ref. [61], fuimos los primeros en reportar el cálculo de los modos Raman e infrarrojo desde primeros principios de los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 con estructura tipo espinela cúbica.

El rol de los cationes en las frecuencias de los fonones de los compuestos MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 con estructura tipo espinela cúbica, se puede entender si observamos las masas de los cationes A^{2+} y X^{3+} de la fórmula general AX_2O_4 . Ya que los cationes A^{2+} (Mg^{2+} y Zn^{2+}) del MgAl_2O_4 y ZnAl_2O_4 , tienen radios iónicos y coordinación similares. Lo anterior también ocurre para los cationes X^{3+} (Al^{3+} y Ga^{3+}). Para entender esto consideremos los modos activos Raman (T_{2g} , E_g , T_{2g} , T_{2g} , A_{1g}) (312, 407, 492, 666, 767 cm^{-1}) del MgAl_2O_4 [44], ZnAl_2O_4 (194, 427, 513, 655, 775 cm^{-1}) y ZnGa_2O_4 (186, 395, 488, 618, 717 cm^{-1}), ver Tabla 3.3. Donde, las frecuencias del MgAl_2O_4 fueron obtenidas por experimentos hechos por Chopelas [44] y las del ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 pertenecen a los cálculos hechos en esta tesis. Comparando los valores anteriores es claro que se produce un mayor cambio en las frecuencias cuando se cambia el catión X^{3+} , con la excepción del primer modo T_{2g} , que al parecer está en desacuerdo con las frecuencias reportadas

¹ver la pagina del Bilbao Crystallographic Server <http://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html>

Tabla 3.3 Comparación de los modos activos Raman e IR (cm^{-1}) calculados y los reportados en la literatura para el ZnGa_2O_4 y para el ZnAl_2O_4 .

Modos	ZnGa_2O_4	Exp. [59]	Exp. [60]	ZnAl_2O_4	Exp. [44]	Theory [51]
Raman						
T_{2g}	186			194	196	197
E_g	395		638	427	417	442
T_{2g}	488	462	467	513	509	520
T_{2g}	618	606	611	655	658	665
A_{1g}	717	706	714	775	758	785
IR						
T_{1u}	175		175	222	220(231)	226(240)
	342		328	496	440(533)	507(528)
	429		420	548	543(608)	562(648)
	580		570	666	641(787)	675(832)

para este mismo modo en las espinelas MgAl_2O_4 y ZnAl_2O_4 . Así también, se puede ver que cuando cambia el catión A^{2+} disminuyen las frecuencias de los modos E_g , T_{2g} y T_{2g} , mientras que al cambiar el catión X^{3+} disminuyen las frecuencias de los 5 modos.

3.3.2. Espinela cúbica bajo presión

Para estudiar las fases de alta presión de los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 , primero tenemos que estudiar las fases con estructura tipo espinela cúbica cuando son sometidas a altas presiones. Para esto, se partió de las geometrías del volumen de equilibrio, en las cuales se hizo el estudio hasta una presión de 50 GPa, en pasos de ≈ 2.5 GPa. En cada uno de los pasos se hizo una optimización de las coordenadas internas. La variación del parámetro de red a y del parámetro del oxígeno u con respecto a la presión se muestra en la Fig. 3.5. La variación de a es prácticamente el mismo para ambos compuestos, mientras que en u es más pronunciada para el ZnGa_2O_4 .

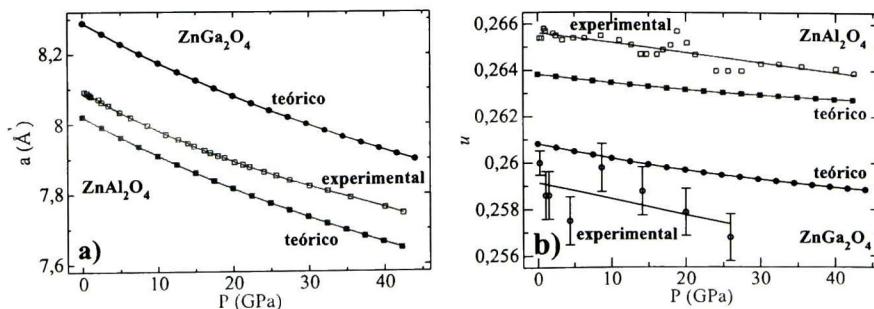


Figura 3.5 Variación del parámetro de red a a) y del parámetro del oxígeno u b) de las espinelas ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 hasta una presión de 44 GPa. Los datos experimentales han sido tomados de las Refs. [45, 47].

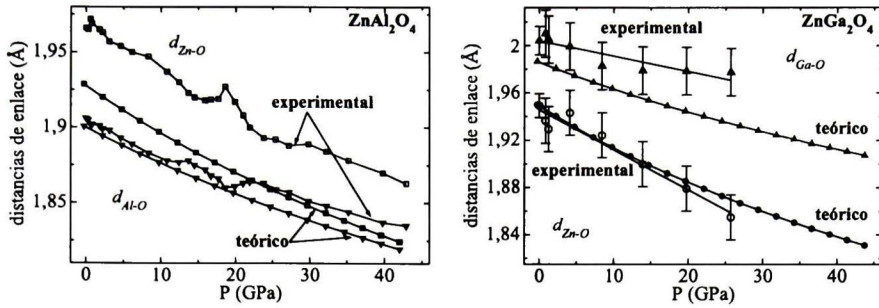


Figura 3.6 Variación de las distancias interatómicas d_{Zn-O} y d_{X-O} ($X = Al, Ga$) hasta una presión de 44 GPa, de las espinelas $ZnAl_2O_4$ y $ZnGa_2O_4$. Los datos experimentales fueron tomados de la Referencia [47].

Lo anterior se puede explicar al analizar la dependencia de los parámetros estructurales con respecto al catión X^{3+} ($X = Al, Ga$) para ambos compuestos. De la Tabla 3.1 vemos que a presión cero, hay una considerable diferencia en los parámetros de red de ambos compuestos (8.289 Å y 8.020 Å, para el $ZnGa_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$, respectivamente), también notamos que hay una mayor diferencia entre las distancias d_{Al-O} y d_{Ga-O} que entre la distancia d_{Zn-O} de ambos compuestos. La Fig. 3.6 muestra que d_{Zn-O} decrece con mayor rapidez que d_{X-O} . Sin embargo, en el caso del $ZnAl_2O_4$, d_{Al-O} es menor que d_{Zn-O} , por lo que, al aumentar la presión los valores de d_{Al-O} y d_{Zn-O} tienden a aproximarse. Lo anterior explica el que se produzca una menor variación en el parámetro u del $ZnAl_2O_4$, mientras que lo contrario sucede para el $ZnGa_2O_4$.

3.3.3. Fases de alta presión

De acuerdo con Ono et al. [43] la fase espinela cúbica del $MgAl_2O_4$ se descompone en un agrupamiento de los óxidos periclase (MgO) y corundum (Al_2O_3) a presiones por encima de 15 GPa. Este comportamiento no ha sido observado en experimentos hechos en $ZnAl_2O_4$ o $ZnGa_2O_4$. Sin embargo, se hicieron pruebas con las configuraciones periclase+corundum tal como se hizo en la Ref. [40] (para el $MgAl_2O_4$) para ambas espinelas estudiadas en este trabajo, y se encontró que esta configuración no era energeticamente estable en comparación con las otras fases estudiadas.

En el caso del $ZnGa_2O_4$, Errandonea et al. [47] encontraron que la primer transición de fase ocurre a 31.2 GPa, de la estructura espinela cúbica a la espinela tetragonal ($Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd$) sin un cambio apreciable en el volumen y con un valor de $c/a = 1.398$ (si en la estructura tetragonal se satisface $c/a = \sqrt{2}$, entonces la estructura se reduce a la espinela cúbica). Ellos encontraron que el eje c es mas compresible que el eje a . Así, bajo compresión, la distorsión tetraédrica de la estructura aumenta, tanto que la pendiente de la evolución de c/a , en función de la presión, es mas pronunciada y completamente diferenciable de la pendiente de la fase EC. Este tipo de transición $Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd$, ya había sido reportada previamente para el $NiMn_2O_4$ a 12 GPa [63]. Estos hechos y la relación de grupo-subgrupo existente entre la fase cúbica y tetragonal² apuntan a que ocurre una transición de fase de segundo orden inducida por la presión en el $ZnGa_2O_4$. Con respecto

²El grupo espacial $I4_1/amd$ es un subgrupo del grupo espacial $Fd\bar{3}m$

Tabla 3.4 Parámetros estructurales de los compuestos estudiados. Los parámetros de los grupos espaciales (GE) $Fd\bar{3}m$ y I_{41}/amd son calculados en el volumen de equilibrio, mientras que los parámetros de los GE $Pnma$ y $Pbcm$ pertenecen a los volúmenes en los que se produce la transición, ver Fig. 3.7.

	SG	$V(\text{Å}^3)$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	u
ZnAl_2O_4	$Fd\bar{3}m$	129.00	8.020				0.2638
	I_{41}/amd	129.00	5.671		8.021	1.414	
	$Pnma$	104.62	2.661	9.548	8.236		
ZnGa_2O_4	$Fd\bar{3}m$	142.39	8.289				0.2608
	I_{41}/amd	142.39	5.861		8.290	1.414	
	$Pbcm$	116.80	2.760	9.245	9.156		
Exp.[47]	$Fd\bar{3}m$	145.03	8.341				0.2599
	I_{41}/amd	143.90	5.743		8.032	1.398	
	$Pbcm$	119.44	2.93	9.13	8.93		

a la coordinación, encontraron que la fase tetragonal también está formada por tetraedros de ZnO_4 y de octaedros de GaO_6 ; pero en contraste con la fase cúbica, el octaedro está distorsionado mostrando cuatro distancias más grandes que las dos restantes.

Al aumentar la presión, encontraron que se producía una segunda transición alrededor de los 55.4 GPa. A esta presión trataron de relacionar la estructura obtenida con la de compuestos con estructura ortorrómbica como el CaFe_2O_4 ($Pnma$), CaMn_2O_4 ($Pbcm$) y CaTi_2O_4 ($Cmcm$); escogieron estas estructuras por previas evidencias de transiciones espinela cúbica a ortorrómbica. El mejor acuerdo entre la estructura obtenida del experimento y las calculadas para las estructuras ortorrómbicas fue la del $Pbcm$ (marokita) [65]. A 55.4 GPa los parámetros de red de la estructura son $a=2.93 \text{ Å}$, $b=9.13 \text{ Å}$ y $c=8.93 \text{ Å}$, ver Tabla 3.4. Esta misma estructura fue encontrada para la fase de alta presión de la estructura I_{41}/amd MgMn_2O_4 [66]. La transición de fase $I_{41}/amd \rightarrow Pbcm$ en el ZnGa_2O_4 ocurre con un colapso en el volumen $\approx 7\%$; es decir, la transición es de primer orden. En relación a la coordinación encontraron que ocurre un incremento en la coordinación del Zn durante la transición $I_{41}/amd \rightarrow Pbcm$. La estructura ortorrómbica está formada por octaedros distorsionados de GaO_6 y por poliedros de ZnO_8 .

Finalmente, Errandonea et al. [47] encontraron que al liberar al ZnGa_2O_4 la estructura $Pbcm$ regresa a la estructura I_{41}/amd a una presión de 35GPa. Sin embargo, la estructura I_{41}/amd no regresa a la estructura $Fd\bar{3}m$ aún cuando se libere completamente de la presión.

Basado en los experimentos hechos por Errandonea et al. [47] para estudiar las fases de alta presión del ZnGa_2O_4 , se procedió a estudiar la estructura espinela tetragonal con grupo espacial I_{41}/amd y $Z=4$. Al optimizar esta estructura, es decir, al encontrar el volumen de equilibrio, se encontró que esta estructura tiene casi la misma energía que la estructura EC con los parámetros de red $a=b=5.861 \text{ Å}$ y $c=8.290$ y una relación $c/a=1.4142$, que es casi la misma que el valor ideal $c/a=\sqrt{2}$, estos valores y los experimentales se presentan en la Tabla 3.4. Lo anterior significa que bajo condiciones de hidrostática la estructura espinela tetragonal se reduce a la estructura espinela cúbica. En la Fig. 3.7 b) se muestra como varía la energía total con el volumen de las fases estudiadas. En es-

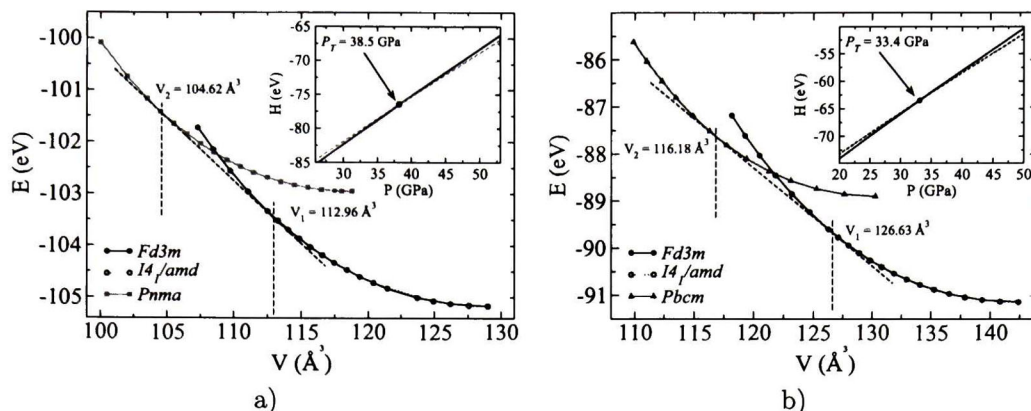


Figura 3.7 Curvas de volumen-energía calculadas para el a) ZnAl₂O₄ y b) ZnGa₂O₄. V₁ y V₂ son los volúmenes de las estructuras en la presión de transición. La gráfica interna muestra la evolución de la entalpía con la presión, en la cual las líneas continuas son para las estructuras EC y la línea discontinua verde para el a) *Pnma* y la azul para el b) *Pbcm*.

ta figura se observa claramente que la estructura espinela cúbica y espinela tetragonal son energéticamente iguales, y que la evolución de la energía con el volumen (presión) es prácticamente la misma.

Con el fin de ver el efecto de condiciones de no hidrostaticidad, se hicieron cálculos a 32 GPa al imponer el valor c/a reportado en el experimento de la Ref. [47]. Los resultados muestran que a esta presión la fase tetragonal, bajo condiciones de no hidrostaticidad, es energéticamente competitiva con la estructura bajo condiciones de hidrostaticidad. Esto puede significar que, probablemente, las condiciones de no hidrostaticidad pueden haber jugado un rol importante en los experimentos hechos por Errandonea et al. [47]. El resultado obtenido para la fase espinela tetragonal corresponde a la primera transición estructural observada, la cual corresponde a una transición de segundo orden sin cambios en el volumen tal como ha sido reportado en los experimentos [47].

En la segunda etapa se estudiaron las estructuras de los compuestos CaMn₂O₄, CaFe₂O₄ y CaTi₂O₄, para buscar un posible candidato para una segunda transición de fase de la estructura espinela cúbica (tetragonal) a una estructura ortorrómbica, tal como en los trabajos experimentales [47]. En la Fig. 3.7 se muestran las curvas de volumen-energía calculadas para las estructuras de baja presión *Fd3m*, *I4₁/amd* y para las estructuras ortorrómbicas de alta presión *Pbcm* y *Pnma*, para los compuestos ZnAl₂O₄ y ZnGa₂O₄. En la Fig. 3.7 las gráficas internas muestran la evolución de la entalpía con la presión, en la cual las líneas continuas son para las estructuras espinela cúbica y la línea discontinua verde para el a) *Pnma* y la azul para el b) *Pbcm*. También en estas figuras se muestra la presión teórica a la cual ocurre la transición de fase estructural, P_T.

Los resultados mostraron que en el caso del ZnGa₂O₄, la estructura *Pnma* no es energéticamente competitiva a ninguna presión, en cambio las estructuras *Pbcm* y *Cmcm* tienen casi la misma energía, por lo que desde el punto de vista energético, ambas podrían ser buenos candidatos para describir la segunda transición. Después de comparar los parámetros obtenidos para la estructura *Pbcm* con los resultados experimentales para la misma estructura, se puede concluir que la estructura *Pbcm* corresponde a la fase de

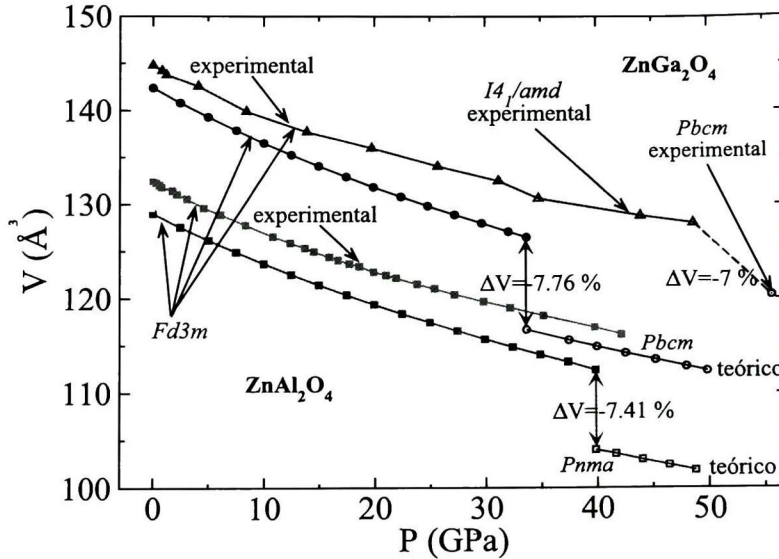


Figura 3.8 Camino de transición de fase del ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 , los resultados teóricos están en color negro y rojo y los experimentales en verde y azul.

alta presión de la estructura espinela cúbica. Como se puede apreciar en la Tabla 3.4, los parámetros de red experimentales y teóricos están en buen acuerdo. Los parámetros de las estructuras espinela cúbica y tetragonal, teóricos y experimentales, se obtuvieron utilizando alguna ecuación de estado [37, 67], mientras que los valores de las estructuras con grupos espaciales $Pbcm$ y $Pnma$ fueron tomados del volumen correspondiente a la presión de transición.

En la Fig. 3.8 se muestra el camino de transición de fase en una gráfica de presión-volumen de la estructura EC a la estructura ortorrómbica OCM para el ZnGa_2O_4 . De acuerdo con la Fig. 3.8, el ZnGa_2O_4 sufre una reducción en el volumen de 7.76% en buen acuerdo con los resultados experimentales [47]. La presión de transición obtenida es menor que la presión obtenida en los experimentos; tal como lo reporta Mujica *et al.* [3], al utilizar el método de la tangente común se obtiene, por lo general, presiones de transición inferiores a las reportadas experimentalmente. Además, la diferencia en las presiones de transición entre el experimento y la teoría puede ser explicado por la posible existencia de barreras cinéticas, las cuales no están integradas en los cálculos. Además, las condiciones de no hidrostaticidad en el experimento pueden jugar un rol importante en las presiones de transición observadas. Otro punto a considerar es que las presiones de transición obtenidas por experimentos de rayos-X es mayor que las que se obtienen por experimentos Raman bajo presión [3].

El compuesto ZnAl_2O_4 fue caracterizado por Levy *et al.* [45] por medio de difracción de rayos-X hasta una presión de 43 GPa. Obteniendo una curva P vs a completamente uniforme hasta una presión de 43 GPa, concluyendo así que no hay alguna transición de fase estructural. Sin embargo, las gráficas de la Fig. 3.9 muestran los resultados de Levy *et al.* [45], donde se ve claramente como existe un margen de error relativamente grande en los valores de u y d_{X-O} . Además, existen puntos en los que hay cambios muy grandes

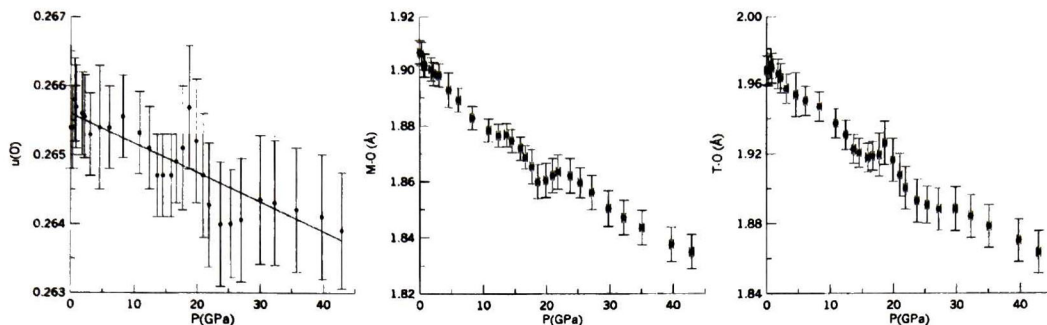


Figura 3.9 Variación de los parámetros experimentales del ZnAl_2O_4 , tomado de la Ref. [45], donde u es el parámetro del oxígeno, T-O y M-O son las longitudes de enlace tetraédricas y octaédricas, correspondientes a $d_{\text{Zn-O}}$ y $d_{\text{Al-O}}$.

y que los datos están lejos de poder ser ajustados con una línea recta como lo intentaron hacer en el caso de u .

Dado que el trabajo de Levy *et al.* es el único que hace un estudio del ZnAl_2O_4 bajo grandes presiones, sin encontrar transición alguna, se hizo un estudio semejante al hecho en el ZnGa_2O_4 . En la primera etapa del cálculo se encontró un comportamiento muy similar al del ZnGa_2O_4 con respecto a la potencial transición de fase espinela cúbica a espinela tetragonal. Siguiendo la misma metodología que en el ZnGa_2O_4 , se hicieron cálculos bajo condiciones de no hidrostaticidad a 36 GPa al imponer un valor de c/a similar al que se usó en el ZnGa_2O_4 . El resultado demostró que bajo condiciones de no hidrostaticidad ambas estructuras tetragonales son energéticamente competitivas. Lo cual nos lleva a considerar que bajo condiciones de no hidrostaticidad una transición de fase de segundo orden de la espinela cúbica a la tetragonal podría tener lugar, ver Fig. 3.7 y Tabla 3.4. Al igual que en el ZnGa_2O_4 se estudiaron las estructuras ortorrómbicas con grupo espacial $Pbcm$, $Pnma$ y $Cmcm$ para buscar posibles transiciones estructurales de primer orden. En este caso, se encontró que una transición estructural de fase de primer orden puede ocurrir a 38.5 GPa en el ZnAl_2O_4 de la estructura espinela cúbica a la ortorrómbica $Pnma$. Tal como se mencionó para el ZnGa_2O_4 , podría ser que debido a barreras cinéticas la presión de transición estructural sea más grande, por lo que, esta transición no podría ser observada por Levy *et al.* [45] y se necesitaría un estudio experimental a presiones más altas que la alcanzada por Levy *et al.*

Con respecto a la coordinación de los cationes, se encontró que hay un aumento en la coordinación del catión A de 4 a 8 en ambos compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 en las fases de alta presión. Ambas estructuras ortorrómbicas están formadas por octaedros distorsionados de XO_6 ($X=\text{Al}, \text{Ga}$) y por poliedros distorsionados de ZnO_8 , ver Fig. 3.2.

Capítulo 4

Volframitas MgWO_4 y MnWO_4

4.1. Introducción

Los materiales pertenecientes a la familia de los tungstanatos (AWO_4) tienen una larga historia de aplicaciones prácticas y como consecuencia de su importancia tecnológica, han sido el objeto de una exhaustiva investigación. Sus propiedades ópticas y de luminiscencia han recibido una gran atención ya que estos compuestos son ampliamente utilizados como detectores centellantes en física de partículas de alta energía, detectores diseñados para la búsqueda de eventos raros, entre otras aplicaciones, ver Ref. [68] y las referencias que ahí se citan. Por otra parte, los óxidos AWO_4 son también interesantes para la geofísica fundamental [69]. Los tungstanatos cristalizan en diferentes tipos de estructuras, de acuerdo al tamaño y a la carga del catión A . La mayoría de los tungstanatos de catión divalente cristalizan ya sea en la estructura tipo esquelita (grupo espacial $I4_1/a$ y $Z=4$) o en la estructura tipo volframita (grupo espacial $P2/c$ y $Z=2$). Mientras que los tungstanatos de cationes grandes ($r_A > 0.90 \text{ \AA}$, $A=\text{Ca}$, Ba , Pb , Sr , Eu) cristalizan en la estructura esquelita, los tungstanatos de cationes pequeños ($r_A < 0.90 \text{ \AA}$, $A=\text{Cd}$, Zn , Mg , Mn , etc.) cristalizan en la volframita [70]. En la estructura de la volframita, ver Fig. 4.1, los cationes A y W tienen coordinación octaédrica con el oxígeno y cada octaedro comparte dos esquinas con sus vecinos [71]. En particular, el octaedro WO_6 está altamente distorsionado puesto que dos de las distancias $W\text{-O}$ son mucho más grandes que las otras cuatro distancias.

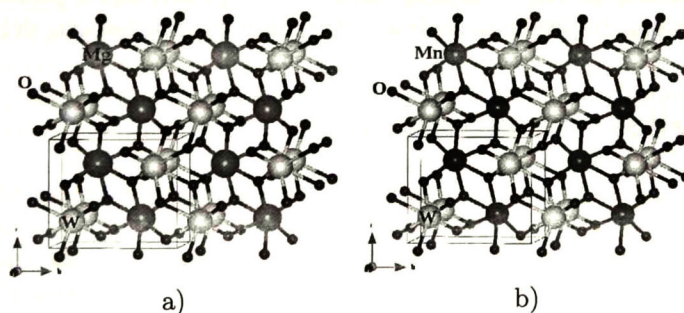


Figura 4.1 Estructura tipo volframita del MgWO_4 a) y MnWO_4 b).

En los últimos años se ha renovado el interés en los compuestos AWO_4 y la evolución de estos compuestos bajo presión. En el caso de las volframitas, estudios de alta presión de espectroscopia Raman se han llevado a cabo en CdWO_4 [72, 73] y en ZnWO_4 [74, 75], además se han hecho cálculos *ab initio* en los que se ha estudiado la estabilidad de estos compuestos [73, 75]. En el caso del ZnWO_4 , se ha detectado que alrededor de 30 GPa, la presión ejercida en este compuesto induce una transición de fase hacia la estructura β -fergusonita y una subsecuente transición de fase alrededor de 58 GPa a la estructura $Cmca$ [75]. En este trabajo se propuso que la fase de alta presión era la estructura tipo β -fergusonita (grupo espacial $C2/c$ y $Z=4$). En el caso del CdWO_4 , dos transiciones estructurales tienen lugar alrededor de 20 y 35 GPa, coexistiendo dos estructuras dentro de este intervalo de presión (una con simetría tetragonal y otra con simetría triclinica), tomando la estructura β -fergusonita a los 35 GPa.

Dentro del estatus de la investigación de hoy en día, los estudios de difracción de rayos-X y cálculos *ab initio* son necesarios para el entendimiento de las propiedades estructurales de volframitas. Sin embargo, en contraste con los tungstanatos [68, 76, 77], tales estudios han sido hechos raramente en volframitas. En el caso del CdWO_4 , MgWO_4 y MnWO_4 , experimentalmente han sido estudiados hasta presiones inferiores a 8 GPa por Macavei *et al.* [78], y muy recientemente se hizo la caracterización del MgWO_4 a altas presiones por Daniel Errandonea, quien pertenece al grupo MALTA Consolidar. En la actualidad, estos compuestos y otros volframatos están siendo considerados como candidatos importantes a ser caracterizados bajo altas presiones por algunos de los investigadores del grupo MALTA Consolidar.

Estos hechos demuestran la importancia del estatus actual por estudiar las propiedades estructurales de compuestos tipo volframitas bajo presión. En este capítulo de tesis se presenta un estudio de los compuestos MgWO_4 y MnWO_4 en el estado fundamental y bajo presión. Así también, se plantea una comparación de los resultados obtenidos entre ambos compuestos. En la sección 4.2 se presentan los detalles computacionales; en la sección de resultados 4.3: las propiedades de las volframitas a presión cero (sección 4.3.1), en la sección 4.3.2 las propiedades estructurales de las volframitas bajo presión y en la sección 4.3.3 las propiedades estructurales de las posibles fases de alta presión de los compuestos MgWO_4 y MnWO_4 . A lo largo de todo este capítulo se han comparado los resultados teóricos obtenidos con los resultados experimentales disponibles.

Los resultados teóricos acerca del MgWO_4 y parte del MnWO_4 se han publicado en la revista Applied Physics Letters [79] y en la revista High Pressure Research [62]. Actualmente se está escribiendo un artículo en el cual se presentan los resultados obtenidos acerca de las posibles transiciones de fase, estructurales y magnéticas, del MnWO_4 .

4.2. Detalles computacionales

Los cálculos fueron hechos utilizando una energía de corte de 520 eV, para esto se hizo un estudio de convergencia similar al de la sección 3.2, del cual se obtuvo que una $E_{cut}=520$ eV era la más indicada. El funcional de correlación e intercambio se describe utilizando la aproximación de la densidad local (LDA) [52] para el MgWO_4 , mientras que para el MnWO_4 se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [17]. Se utilizó una malla de Monkhorst-Pack [24] para el MgWO_4 de $4 \times 4 \times 4$, $4 \times 4 \times 4$, $4 \times 4 \times 2$

y $4 \times 2 \times 5$, lo que corresponde un conjunto de 16, 24, 8 y 6 puntos- \mathbf{k} especiales en la zona irreducible de Brillouin (ZBI), para las estructuras $P2/c$ ($Z=2$), P_1 ($Z=2$), $C2/c$ ($Z=4$) y $Cmca$ ($Z=8$), respectivamente. En el caso del $MnWO_4$ se utilizó una malla de $4 \times 4 \times 4$, $4 \times 3 \times 4$, $5 \times 4 \times 2$ y $5 \times 5 \times 4$ lo que corresponde un conjunto de 16, 24, 10 y 18 puntos- \mathbf{k} especiales en ZBI, para las estructuras $P2/c$, P_1 , $C2/c$ y $Imma$ ($Z=4$), respectivamente. Estas mallas fueron escogidas después de haber probado diferentes mallas, para cada una de las configuraciones, de forma similar a lo descrito en la sección 3.2. Se consideró que el equilibrio se alcanzaba una vez que el máximo de las fuerzas residuales era menor que 0.004 eV/\AA por átomo en cada una de las direcciones cartesianas. Dado que el $MnWO_4$ presenta un orden magnético debido a la presencia del catión Mn, los cálculos hechos para el $MnWO_4$ se hicieron considerando el espín. Para el cálculo de los fonones en el punto Γ se utilizó la aproximación de la supercelda por medio del programa PHONON [36]. La matriz dinámica fue estimada al considerar desplazamientos positivos y negativos ($u \approx \pm 0.03 \text{ \AA}$). Se comprobó que estos desplazamientos estuviesen dentro del límite armónico.

4.3. Resultados

4.3.1. Volframitas

El $MgWO_4$ y el $MnWO_4$ con compuestos que cristalizan en la estructura tipo volframita, $P2/c$, ver Fig. 4.1. En estos compuestos, AWO_4 , los cationes A y el W se ubican en las posiciones de Wyckoff $(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4})$ y $(0, y, \frac{1}{4})$, mientras que el O tiene 2 posiciones de Wyckoff (x, y, z) . Los parámetros de red fueron calculados al minimizar la energía total obtenida para diferentes volúmenes y ajustados mediante la EOS de Murnaghan [37]. En el caso del $MgWO_4$ se obtuvieron los parámetros de red $a=4.633 \text{ \AA}$, $b=5.620 \text{ \AA}$, $c=4.883 \text{ \AA}$ y el ángulo $\beta=90.36^\circ$, para el volumen de equilibrio $V_0=160.7 \text{ \AA}^3$ y un módulo de bulto obtenido $B_0=160.7 \text{ GPa}$, en buen acuerdo con resultados experimentales [78, 79]. Los parámetros de red y las posiciones de Wyckoff se presentan en la Tabla 4.1 junto con los resultados experimentales para ambos compuestos [78, 79] son más recientes.

La principal diferencia entre el $MgWO_4$ y el $MnWO_4$, es que éste último presenta un orden magnético debido a la presencia del Mn. Experimentalmente se ha encontrado que el $MnWO_4$ se encuentra en el estado anti-ferromagnético (AF) al igual que los volfratos $FeWO_4$, $CoWO_4$ y $NiWO_4$. Sin embargo, mientras que los volfratos AWO_4 ($A=Fe, Co, Ni$) tienen una celda magnética unitaria con parámetros de red $2a$, b y c , el $MnWO_4$ a 4.2 K tiene una celda magnética unitaria con parámetros de red $4a$, $2b$ y $2c$, es decir 16 veces el tamaño de la celda cristalográfica, es decir 192 átomos [82]. Lo cual lo hace prácticamente imposible de calcular con los recursos computacionales y el tiempo disponible para esta tesis. Dadas las circunstancias, se tomó la decisión de estudiar el $MnWO_4$ utilizando la estructura de la volframita convencional con $Z=2$. Otra de las razones, es que la información de los resultados experimentales disponibles del $MnWO_4$ bajo presión, fueron obtenidos a temperatura ambiente. Mientras que se ha reportado que el $MnWO_4$ sufre 3 transiciones magnéticas a una temperatura por debajo de los 14 K . Teniendo en cuenta lo anterior, se estudiaron las configuraciones ferromagnética y anti ferromagnética, de la cual se encontró que la configuración AF es la de menor energía. Los parámetros de red obtenidos del $MnWO_4$ son $a=4.796 \text{ \AA}$, $b=5.801 \text{ \AA}$, $c=5.025 \text{ \AA}$ y $\beta=90.97^\circ$, en buen

Tabla 4.1 Parámetros estructurales del estado fundamental de las volframitas MgWO_4 y MnWO_4 . Donde a , b y c son los parámetros de red en Å, β es el ángulo característico de la volframita en grados °, B_0 es el módulo de bulto en GPa, y B'_0 es la derivada de la presión del módulo de bulto. También se muestran las posiciones de Wyckoff 2f, 2e y 4g de ambas volframitas, donde X puede ser Mg o Mn.

	MgWO_4		MnWO_4	
	Teoría	Exp. [78, 79]	Teoría	Exp. [78]
a	4.633	4.689	4.796	4.832
b	5.620	5.675	5.801	5.761
c	4.883	4.928	5.025	4.999
β	90.36	90.75	90.97	91.17
V_0	127.14	131.3	139.8	139.1
B_0	160.7	160	125.1	131
B'_0	4.23	4.5	4.32	4
X (2f)	(0.5, 0.669, 0.25)	(0.5, 0.675, 0.25)	(0.5, 0.673, 0.25)	(0.5, 0.685, 0.25)
W (2e)	(0, 0.182, 0.25)	(0, 0.182, 0.25)	(0, 0.176, 0.25)	(0, 0.180, 0.25)
O(1)(4g)	(0.218, 0.107, 0.932)	(0.220, 0.106, 0.935)	(0.213, 0.107, 0.936)	(0.211, 0.102, 0.941)
O(2)(4g)	(0.260, 0.380, 0.401)	(0.255, 0.377, 0.401)	(0.256, 0.373, 0.398)	(0.25, 0.375, 0.392)

acuerdo con los resultados obtenidos de la Ref. [78], ver Tabla 4.1. Los parámetros estructurales obtenidos también están en buen acuerdo con los de la estructura AF de 192 átomos: $a=4.8226$ Å, $b=5.7533$ Å, $c=4.9923$ Å $\beta=91.075$ °, con las posiciones de Wyckoff 2f(y)=0.6853, 2e(y)=0.1795, 4g(1)(0.2108, 0.1024, 0.9419) y 4g(2)(0.2516, 0.3752, 0.3931) de la Ref. [82]. De la Tabla 4.1 vemos que el módulo de bulto obtenido de los cálculos esta en buen acuerdo con los resultados experimentales.

Algunas volframitas como el CdWO_4 y ZnWO_4 han sido caracterizadas previamente por microscopía Raman. Otras como el MgWO_4 y el MnWO_4 no han sido reportadas en la literatura. Fue hasta el año anterior que se hizo un estudio por microscopía Raman del MgWO_4 [79]. De acuerdo a la teoría de grupos, la estructura de la volframita presenta 18 modos Raman activos en el punto Γ : $8A_g+10B_g$; y 18 infra rojos (IR): $8A_u+10B_u$, siendo ambos mutuamente exclusivos debido a la simetría de inversión de la estructura $P2/c$. En este tipo de compuestos ternarios [75, 83], debido a la diferencia en la valencia y en el peso de los cationes W^{6+} y A^{2+} , las propiedades dinámicas de la red pueden ser entendidas asumiendo dos tipos de modos. Seis de ellos relacionados con los movimientos dentro del octaedro de los enlaces covalentes del WO_6 llamados internos y otros modos originados como movimientos de los cationes A contra el WO_6 llamados externos. Los modos internos están a más altas energías que los externos y usualmente hay un gap entre ellos [73, 75]. De acuerdo a los cálculos hechos y al estudio experimental reportado en la Ref. [79] los modos internos del MgWO_4 (MnWO_4) son los modos A_g a 411.3 (382). 560.9 (512.5), 720.7 (649.0) y 912.5 (788.8) cm^{-1} , y los modos B_g a 683.2 (611.6) y 809.8 (714.7) cm^{-1} . Los modos Raman e IR del MgWO_4 y del MnWO_4 , así como los parámetros de Grüneisen y los coeficientes de presión se muestran en la Tabla 4.2. Los resultados obtenidos de las frecuencias Raman del MgWO_4 están en buen acuerdo con los resultados experimentales.

Tabla 4.2 Frecuencias, ω en cm^{-1} , parámetros de Grüneisen, γ , y coeficientes de presión, $d\omega/dP$ en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, de los modos vibracionales IR y Raman del MgWO_4 y del MnWO_4 en el punto Γ a presión cero.

Modos	MgWO_4				MnWO_4			
	ω	$\omega[79]$	γ	$\frac{d\omega}{dP}$	ω	$\omega[80]$	γ	$\frac{d\omega}{dP}$
Raman								
B_g	104.3	97.4	1.38	0.80	82.7	91	2.11	1.25
A_g	152.1	155.9	0.30	0.24	118.2	131	0.07	0.04
B_g	184.6	185.1	0.45	0.44	145.7	161	1.47	1.48
B_g	215.3	215.0	0.54	0.62	168.4	167	0.31	0.35
B_g	267.7	266.7	0.71	1.01	171.0	178	0.86	1.00
A_g	287.0	277.1	0.34	0.51	197.4	209	2.65	3.85
A_g	301.5	294.1	1.17	1.93	264.8	259	0.51	0.90
B_g	308.8	313.9	1.05	1.79	260.4	275	1.46	2.64
A_g	361.8	351.9	2.03	4.20	318.9	329	1.39	3.08
B_g	372.3	384.8	1.85	3.90	288.7	296	1.12	2.23
B_g	405.2		2.31	5.42	341.7	360	1.97	4.80
A_g	411.3	420.4	0.75	1.67	382.0	398	0.53	1.35
B_g	523.4	518.1	1.15	3.31	477.8	514	0.86	2.79
A_g	560.9	551.6	1.08	3.33	512.5	549	0.86	2.99
B_g	683.2	683.9	1.15	4.34	611.6	674	0.71	2.90
A_g	720.7	713.2	0.85	3.34	649.0	698	0.39	1.66
B_g	809.8	808.5	0.94	4.14	714.7	776	0.61	2.90
A_g	912.5	916.8	0.73	3.61	788.8	885	0.09	0.45
IR								
B_u	193.7	194	-0.20	-0.23	150.9		0.74	0.75
B_u	241.5		-0.62	-0.77	180.6		1.36	1.68
B_u	268.4	268	-0.56	-0.76	238.5		-0.82	-1.24
A_u	278.9	291	0.69	1.02	165.6		3.02	3.75
B_u	315.7		2.01	3.62	255.3		1.36	2.42
A_u	332.0		0.17	0.30	306.1		1.12	2.42
A_u	341.8	338	0.85	1.58	320.4		0.53	1.14
B_u	366.9	382	2.33	4.97	267.6		2.67	5.26
A_u	445.9	408	1.70	4.30	403.6		1.04	2.91
B_u	482.7	483	1.89	5.18	421.5		1.81	5.39
A_u	519.0		1.51	4.39	427.7		1.60	4.80
B_u	575.7	534	1.07	3.38	515.8		0.62	2.16
A_u	685.7	715	0.92	3.47	615.4		0.59	2.44
B_u	777.9	845	0.78	3.30	694.4		0.35	1.58
A_u	869.4	899	0.68	3.22	783.0		0.16	0.85

En general, el intercambio del catión A en AWO_4 del Mg por el Mn hace que disminuya

el valor de las frecuencias. Particularmente, hay un cambio en 4 modos del MnWO_4 con respecto al MgWO_4 , 2 A_g (264.8 y 318.9 cm^{-1}) y 2 B_g (260.4 y 288.7 cm^{-1}), aquí los A_g son mayores que los respectivos B_g . Lo mismo sucede para los modos IR A_u (165.6 , 306.1 cm^{-1}) y B_u (255.3 y 267.6 cm^{-1}). De acuerdo a la Tabla 4.2, los modos IR B_u (193.7 , 241.5 y 268.4 cm^{-1}) del MgWO_4 tienen coeficientes de presión ($d\omega/dP$) y parámetros de Grüneisen (γ) negativos, lo cual significa que estos tres modos son suaves, es decir, conforme aumenta la presión, la pendiente de las frecuencias en función de la presión se hace negativa.

4.3.2. Volframitas bajo presión

En la Fig. 4.2 se muestra como cambian los parámetros de red y el ángulo β cuando las volframitas son sometidas a presiones por encima de los 30 GPa. Se puede ver claramente que para ambas volframitas el eje c es menos compresible que los ejes a y b . Así mismo se ve que la pendiente de la evolución del eje c es completamente lineal para todo el intervalo de presiones. En el caso del MgWO_4 el eje a sufre la mayor reducción hasta una presión de 20 GPa, posteriormente cambia la pendiente, por lo que el eje a se vuelve menos compresible. En el caso del MnWO_4 la evolución del eje b es la menos lineal de los tres, con un cambio de pendiente marcado alrededor de los 15 GPa. Lo cual se ve reflejado en el cambio que se presenta a la misma presión en el ángulo β . Mientras que en el caso del MgWO_4 el cambio del ángulo β con la presión es completamente lineal debido a que la variación de b y de c es lineal. En ambas volframitas la variación de los parámetros de red está en buen acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo, es claro también que la diferencia más marcada entre el experimento y la teoría se da en el ángulo β del MnWO_4 .

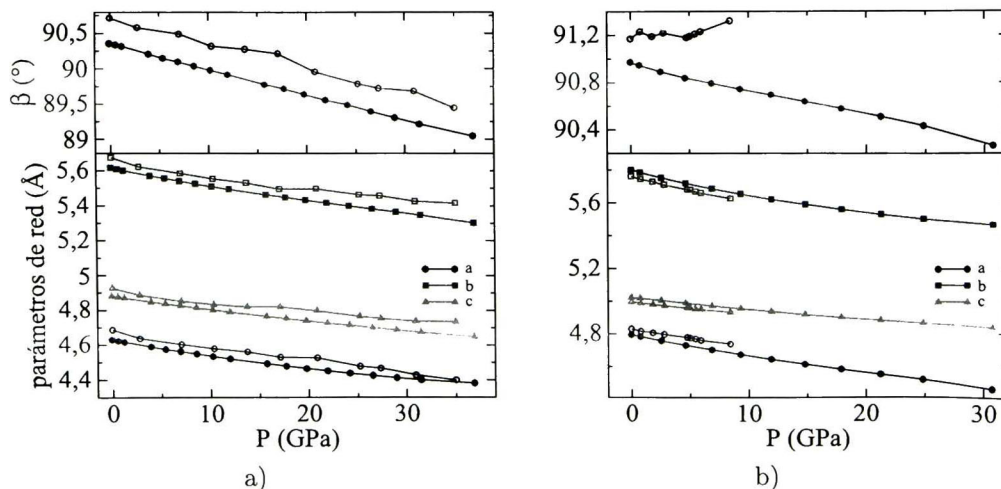


Figura 4.2 Evolución de los parámetros de red y del ángulo β con la presión de las volframitas MgWO_4 a) y MnWO_4 b). Los símbolos sólidos y vacíos corresponden a los resultados teóricos y experimentales, respectivamente.

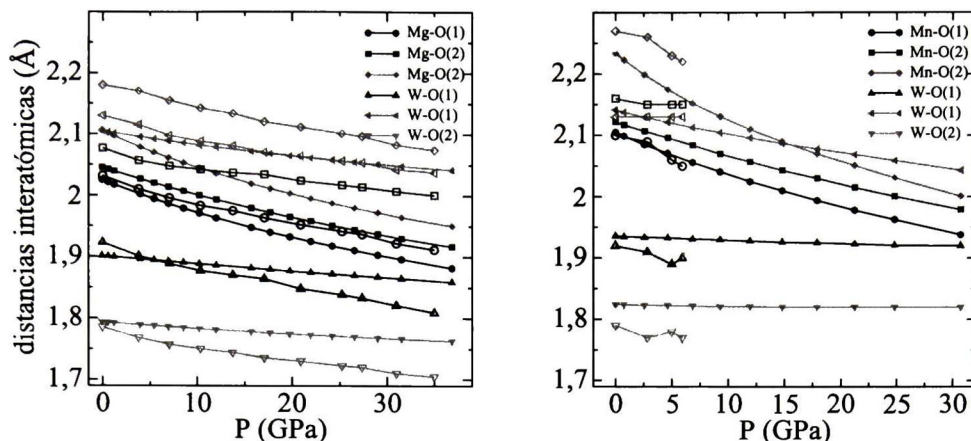


Figura 4.3 Variación de las distancias interatómicas Mg-O, Mn-O y W-O con la presión del a) MgWO_4 y b) MnWO_4 para la estructura volframita. Los símbolos vacíos de ambos compuestos corresponden a los datos experimentales de la fase volframita [78, 79].

En la Fig. 4.3 se muestra la evolución de las distancias interatómicas Mg-O, Mn-O y W-O con la presión para la estructura volframita del MgWO_4 y MnWO_4 . Tal como se puede ver, hay una importante reducción en las distancias Mg-O y Mn-O conforme aumenta la presión. Sin embargo las distancias W-O más cortas son casi incompresibles. En particular, las distancias Mg-O y Mn-O más largas, son las que sufren la mayor reducción, las cuales causan una gradual reducción en la anisotropía de los octaedros de AW_6 bajo la compresión. Una incompresibilidad similar de los enlaces del W-O ha sido observada en el caso de ortotungstanoatos con estructura tipo esquelita [84, 85]. Esto significa que cuando la presión es aplicada, las unidades de WO_6 permanecen esencialmente sin distorsionarse y la reducción en el tamaño de la celda esta básicamente asociada con la compresión de los enlaces de los octaedros formados por las distancias A-O ($A=\text{Mg}, \text{Mn}$).

4.3.3. Fases de alta presión

Experimentalmente Ruiz *et al.*[79] siguieron la evolución de la estructura como función de la presión por medio de difracción de rayos-X, ver Fig. 4.4. Encontraron que la estructura de la volframita MgWO_4 se mantenía hasta una presión de 17.1 GPa. A partir de esta presión aparecían picos adicionales correspondientes a otra fase y, también, empezaban a desaparecer algunos picos de la volframita. Conforme la presión se incrementaba hasta 27.4 GPa aparecían nuevos picos correspondientes a la segunda fase y desaparecían por completo los picos de la volframita. Lo cual sugiere que la volframita coexiste con la nueva fase en un intervalo de presión de 8 GPa, es decir, entre 17.1 y 25.1 GPa. A 31 GPa aparece un pico adicional, seguido por 3 más a 35.1 GPa y algunos más a 41.1 GPa, hasta que a 46.9 GPa desaparecen los picos de la segunda fase, manifestándose la segunda transición de fase a los 35.1 GPa, ver Fig. 4.4.

Después de estudiar las estructuras que se obtenían de los análisis de rayos-X, encontraron que ocurre una transición de fase a 27.1 GPa de la estructura volframita a la estructura con simetría P_1 y $Z=2$, lo cual soporta previos estudios de microscopía Raman

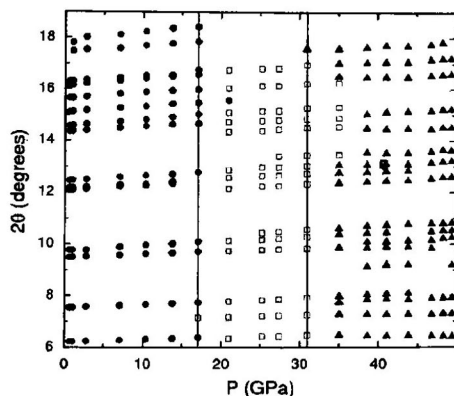


Figura 4.4 Evolución de los picos de rayos-X con la presión del $MgWO_4$ [79], descrito en el texto.

acerca de la coexistencia de estructuras de volframita intermediarias en compuestos relacionados [86]. Los parámetros de red obtenidos experimentalmente a 27.4 GPa de la fase triclinica P_1 se muestran en la Tabla 4.3. Esta estructura es una versión distorsionada de la fase volframita, puesto que el grupo espacial de la fase P_1 es un subgrupo de la fase $P2/c$, es comprensible que se produzca la transición $P2/c \Rightarrow P_1$. En la Fig. 4.5 se muestran las estructuras de ambas fases, es claro que no hay un cambio en la coordinación. Sin embargo, en los octaedros y en la estructura se ve que hay una rotación de los átomos de oxígeno alrededor del catión A .

En el caso del $MnWO_4$ no hay ningún reporte teórico acerca de transiciones estructurales y/o magnéticas inducidas por la presión. El único reporte experimental bajo presión se limita hasta 8 GPa [78]. En el que observan la variación de los parámetros estructurales sin reportar ninguna transición estructural inducida por presión, estos datos se muestran en las Figs. 4.2 y 4.3.

Muy recientemente Manjón *et al.* [87] mostraron, por medio de experimentos y con la ayuda de cálculos *ab initio*, que la presión induce transiciones de fase en compuestos del tipo AXO_4 (en particular en esquelitas, tungstanatos y zirconios) siguiendo el noroeste de la regla fenomenológica del diagrama de Bastide. En este sentido, se presentan los resultados acerca de las fases estructurales estudiadas como posibles candidatos a ser las fases de alta presión de las volframitas de $MgWO_4$ y de $MnWO_4$.

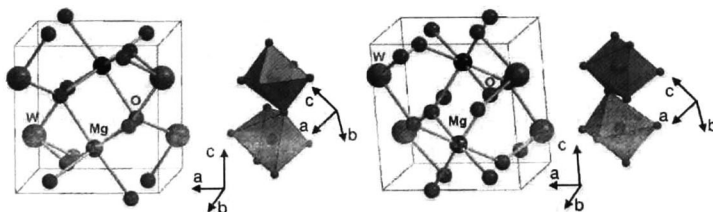


Figura 4.5 Esquema de la estructura volframita y P_1 [79].

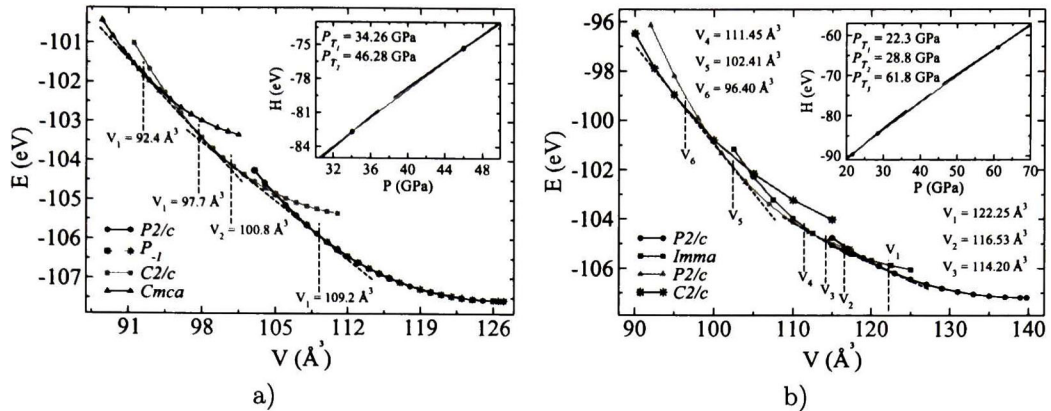


Figura 4.6 Curvas de volumen-energía calculadas para el MgWO₄ a) y MnWO₄ b) de la volframita bajo presión y de las posibles fases de alta presión. También se presentan las curvas entalpía-presión y las presiones de transición calculadas.

Para esto se consideraron otras estructuras (poniendo especial atención en las fases localizadas al noroeste con respecto de la volframita en el diagrama de Bastide) que ya se han tomado en cuenta en previos estudios de altas presiones. Dentro de los cuales están las estructuras de los compuestos CuWO₄ (P_1), las fases ortorrómbicas de volframitas distorsionadas ($A2_1am$, $Pmma$, $Pbam$, $Pbcm$, $Pbcn$, $Pbnm$, $Cmcm$, $Cmca$ y $Imma$ de los compuestos LaTaO₄, CaRhIn₄, YbCoB₄, BaUO₄, NaScCl₄, MgSeO₄, CaSO₄ y PbWO₄, respectivamente), M-fergusonita ($I2/a$), M¹-fergusonita ($P2_1/c$), β -fergusonita ($C2/c$), las fases monoclinicas de volframitas distorsionadas (Pc , $P2/m$, $C2/m$ y la $P2_1/n$ del KAuCl₄, CrAuTe₄, CrPS₄ y el AgMnO₄, respectivamente) y la esquelita ($I4_1/a$). La Fig. 4.6 muestra las curvas de volumen-energía para las diferentes estructuras del MgWO₄ y del MnWO₄. En esta figura solo se muestran las estructuras que juegan un rol importante en el comportamiento del MgWO₄ y del MnWO₄ bajo presión.

En el caso del MgWO₄ encontramos que la fase volframita es estable hasta una presión de 34.26 GPa. En este rango de presión ($V = 127-100 \text{ \AA}^3$) la estructura triclinica P_1 es competitiva con la volframita. Tal como se ve en la Fig. 4.6 ambas estructuras tienen prácticamente la misma energía. En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros de red teóricos y experimentales de las fases P_1 a la presión de transición reportada en el experimento. De los parámetros de red experimentales se nota claramente que la estructura es una triclinica, mientras que teóricamente los ángulos α y γ revelan que esta estructura tiene una distorsión muy pequeña en comparación con la volframita. Por lo que el acuerdo entre experimento y teórica no es tan bueno como se podría esperar. Conforme la presión aumenta, la estructura volframita se vuelve inestable en comparación con la estructura β -fergusonita ($C2/c$). Por lo que a 34.26 se predice teóricamente que ocurre una transición de fase estructural $P2/c \Rightarrow C2/c$. A la presión de transición el volumen de la volframita es $V_1 = 109.2 \text{ \AA}^3$ ($Z=2$), mientras que la fase β -fergusonita tiene un volumen de $V_2 = 201.6 \text{ \AA}^3$ ($Z=4$, $\therefore V_2 = 2V_1$). Esto quiere decir que cuando se produce la transición hay un colapso en el volumen del 7.52 %, lo que corresponde a una transición es de primer orden. Los parámetros de red de la fase β -fergusonita a 37.2 GPa se muestran en la Tabla 4.3 y la estructura en la Fig. 4.7. De acuerdo a los resultados obtenidos, la fase β -fergusonita

permanece estable hasta una presión de 46.28 GPa produciéndose entonces la segunda transición a la estructura ortorrómbica $Cmca$. En la presión de transición la fase $C2/c$ tiene un volumen $V_3=195.4 \text{ \AA}^3$, mientras que la fase $Cmca$ es $V_4=369.6 \text{ \AA}^3$ ($Z=8$, $\therefore V_4=2V_3$). Por lo que se produce un colapso en el volumen del 5.42% cuando sucede la transición $C2/c \Rightarrow Cmca$.

En cuanto a la coordinación, la fase volframita del $MgWO_4$ esta formada por octaedros irregulares con centros en el Mg y el W. Los poliedros AO_6 ($A=Mg, W$) se muestran en la Fig. 4.7. De la Fig. 4.3 se ve que las distancias interatómicas del W con el oxígeno cambian muy poco en un rango de 35 GPa, mientras que las distancias del Mg-O se ven más afectadas en este rango de presión. Sin embargo, al observar los poliedros de coordinación de la Fig. 4.7 se aprecia que el cambio en las distancias interatómicas de la volframita no hace que se produzca un cambio apreciable en los poliedros. Cuando se produce la primera transición de la fase volframita a la β -fergusonita ($C2/c$), la coordinación en el W cambia de 6 a 8, con lo cual se forman poliedros de 12 caras, WO_8 . En el caso del Mg, no cambia la coordinación, sin embargo la presión en el eje c hace que aumente la distancia d_{Mg-O} entre dos O y el Mg, de tal forma que se deforman considerablemente dos aristas del octaedro, ver octaedros naranja en la estructura $C2/c$ a $P_{C2/c} = 35.3$ GPa en la Fig 4.7. En el rango de presión de 34.26 a 46.28 GPa, en el cual es estable la fase $C2/c$, no se observa un cambio apreciable en los poliedros de esta fase.

Después de la segunda transición, en la fase $Cmca$, los octaedros MgO_6 sufren una compresión tal que los átomos de O van sufriendo un reacomodo para que a presiones más altas se promueva la formación de poliedros MgO_8 . Ya en esta estructura los poliedros WO_8 son más uniformes, ya que hay una redistribución de los átomos de O de tal forma que los ángulos formados por los átomos de O y Mg se hacen más uniformes que en la fase $C2/c$.

Tabla 4.3 Parámetros estructurales de las fases estudiadas del $MgWO_4$ y $MnWO_4$.

	GE	P (GPa)	V (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)	μ (μ_B)
$MgWO_4$	$P2/c$	0	127.1	4.633	5.620	4.883	90	90.36	90	
	P_1	27.77	111.5	4.695	5.372	4.421	89.9	90.62	90	
	$C2/c$	34.26	100.8	4.746	6.133	9.192	90	131.1	90	
	$Cmca$	46.28	92.4	7.140	10.383	4.979	90	90	90	
Exp.[79]	$P2/c$	0.1	131.3	4.689	5.675	4.928	90	90.75	90	
	P_1	27.4		4.490	5.430	4.860	92.3	87.0	90.5	
$MnWO_4$	$P2/c$	0	139.8	4.796	5.801	5.025	90	90.97	90	4.32
	$Imma$	22.3	116.53	6.371	5.578	6.557	90	90	90	2.65
	$P2/c$	28.8	111.45	4.385	5.407	4.698	90	91.56	90	2.36
	$C2/c$	61.8	96.42	4.344	7.094	9.413	90	54.31	90	1.10
Exp.[78]	$P2/c$	0.1	139.1	4.832	5.761	4.999	90	91.17	90	

Resumiendo, encontramos que la fase P_1 podría ser competitiva con la fase volframita, y, al comparar los parámetros de esta fase con los experimentales, vemos que hay conside-

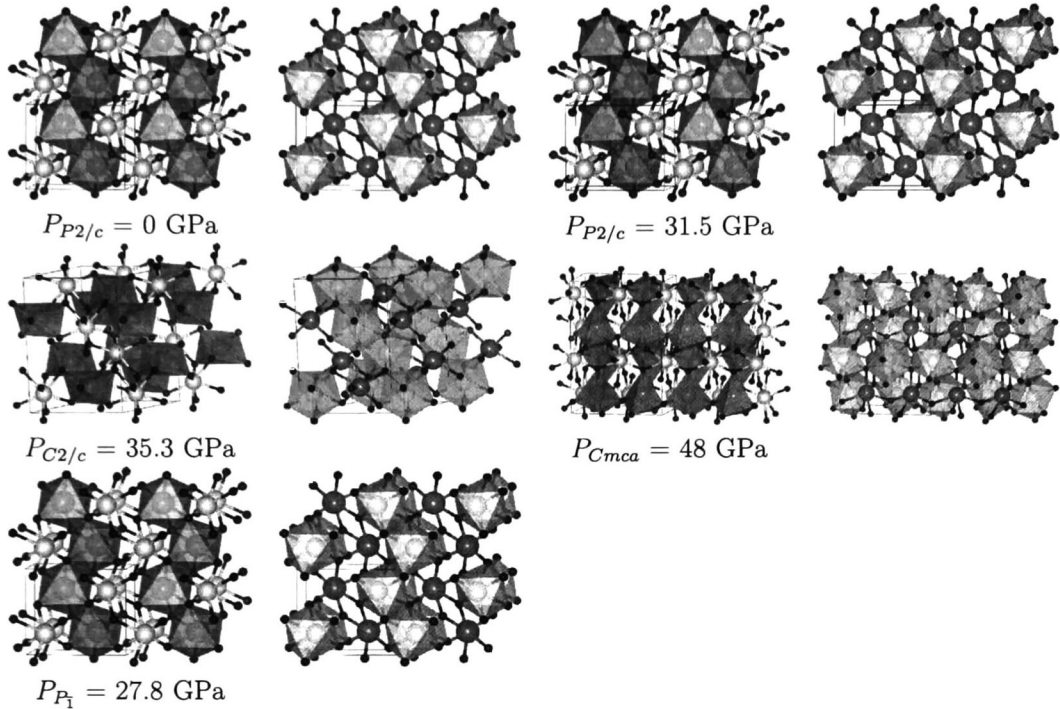


Figura 4.7 Estructuras de las diferentes fases del MgWO_4 mostrando los poliedros de coordinación. En cada caso se muestra la presión P_x , el subíndice x se refiere a la fase en cuestión, ver Tabla 4.3. Los átomos de color azul, blanco y naranja corresponden al O, W y Mg. Para una mejor vista se muestran los poliedros del W (blanco) y del Mg (naranja) por separado.

rables diferencias. Al aumentar la presión, encontramos que se producen dos transiciones de primer orden, ver Fig. 4.6 y Tabla 4.3, de la volframita a la β -fergusonita y de ésta a la ortorrómbica $Cmca$, ambas transiciones con un colapso en el volumen, todo esto se resume a continuación en el diagrama de la Tabla 4.4:



Tabla 4.4 Resumen de resultados de las transiciones de fase del MgWO_4

Con respecto al MnWO_4 , hasta el momento no se ha reportado que haya alguna transición de fase estructural y/o magnética inducida por presión. Dado que el MnWO_4 es magnético es plausible que pueda existir alguna transición magnética cuando es sometido a altas presiones. Puesto que la fase volframita del MnWO_4 tiene una configuración magnética, fue necesario estudiar las posibles fases de alta presión considerando las configuraciones ferro y antiferromagnética con el fin de cubrir todas las posibilidades a estudiar con la aproximación de magnetismo colineal. Es importante mencionar que conforme se

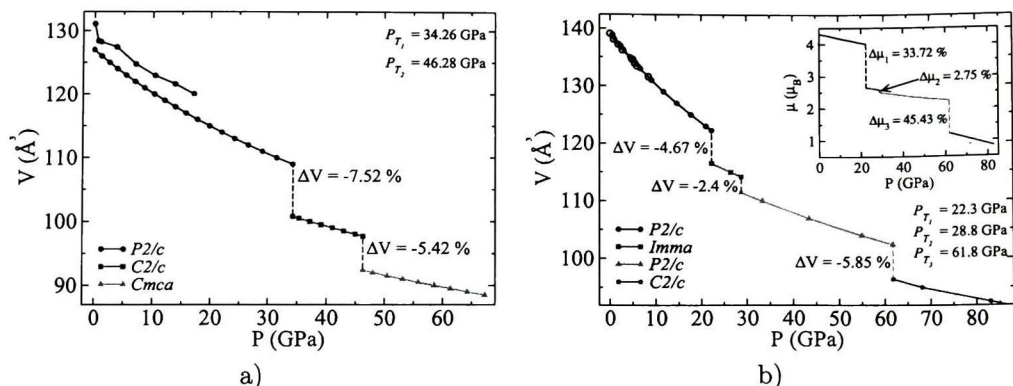


Figura 4.8 Curvas PV de los caminos de transición de fase del a) MgWO_4 y b) MnWO_4 . En cada caso se muestran las presiones de transición y el colapso que se produce en el volumen en cada transición, en el caso del MnWO_4 también se muestra el cambio en la magnetización del Mn conforme aumenta la presión. Los círculos vacíos de ambos compuestos corresponden a los datos experimentales de la fase volframita [78, 79].

llevaba a las estructuras candidatas a altas presiones, la magnetización del Mn disminuía de forma considerable, por lo que fue necesario considerar la fase no magnética. De todas las posibles fases estudiadas, la de menor energía fue siempre la configuración antiferromagnética, así que en adelante solo se discutirá esta configuración, a menos que se especifique lo contrario.

Iniciando con la fase volframita encontramos que el MnWO_4 es estable hasta una presión de 22.3 GPa, lo que corresponde a un intervalo de volumen de 139.8 \AA^3 a 122.25 \AA^3 . De la Fig. 4.6 se ve que la evolución de la energía con respecto al volumen es uniforme para este intervalo de presión (volumen). Cuando el sistema llega a los 22.3 GPa se produce una transición estructural a la fase ortorrómbica $Imma$ ($Z=4$, $\therefore V_2=2V_1$). La transición es de primer orden y va acompañada de un colapso en el volumen de 4.67%. En esta transición el momento magnético μ del Mn sufre un cambio de $4.004 \mu_B$ a $2.654 \mu_B$, esto es un cambio del 33.72%. Sin embargo es muy pequeño el intervalo en el cual la estructura ortorrómbica $Imma$ es estable, sólo de 22.3 GPa a 28.8 GPa, es decir, para un volumen de 116.53 \AA^3 a 114.2 \AA^3 con un cambio en el momento magnético del Mn de 2.654 a $2.583 \mu_B$. Cuando el volumen es igual a 114.2 \AA^3 ($P = 28.8$ GPa) se produce la segunda transición, de la fase ortorrómbica a la estructura volframita $P2/c$ con volumen 111.45 \AA^3 , es decir, una reducción del 2.4%. Aquí también se produce una reducción en el momento magnético de $2.583 \mu_B$ a $2.512 \mu_B$, lo que significa una reducción del 2.75% en μ .

Si hacemos una comparación de las estructuras tipo volframita de la primera y tercera fase, se tiene que en la presión de transición, la primera fase tiene un ángulo β de 90.49° , mientras que a 28.8 GPa, cuando se produce la transición $Imma \Rightarrow P2/c$ el ángulo β es de 91.56° . El cambio en el ángulo de 1.07° podría no ser despreciable en este tipo de estructura, ya que como podemos ver de la Fig. 4.2, la volframita de la primera fase no sufre ni siquiera un cambio de 0.6° en un intervalo de 30 GPa. Como prueba, partimos del volumen de la primera fase de la volframita cuando se produce la primera transición a 22.3 GPa, obligando al sistema a que conserve el ángulo de 90.49° y llevándolo hasta la

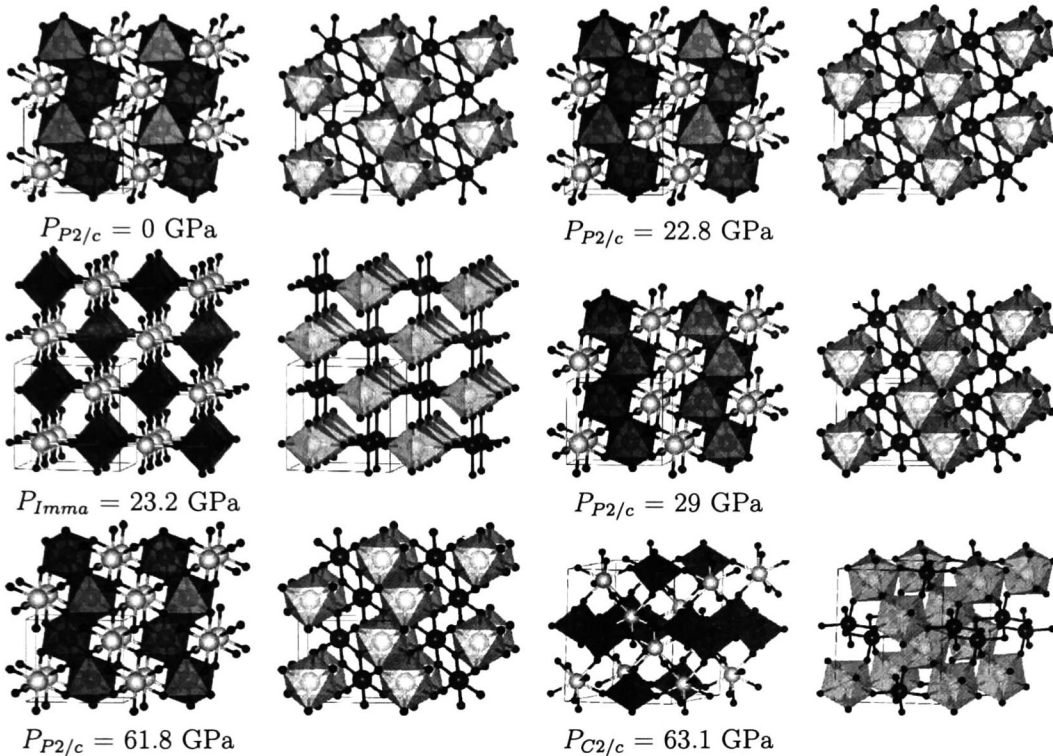


Figura 4.9 Estructuras de las diferentes fases del MnWO_4 mostrando los poliedros de coordinación. En cada caso se muestra la presión P_x , el subíndice x se refiere a la fase en cuestión, ver Tabla 4.3. Los átomos de color azul, blanco y morado corresponden al O, W y Mn. Para una mejor vista se muestran los poliedros del W (blanco) y del Mg (morado) por separado.

presión de la segunda transición de 28.8 GPa. Se encontró que el hecho de obligar a que la estructura conservara el ángulo β causaba un efecto que era completamente despreciable en la presión de transición. En el primer caso la presión de transición era de 22.3 GPa, mientras que cuando se fijaba el ángulo β la presión de transición a la fase *Imma* era de 22.25 GPa. Sucedió algo semejante para la segunda transición. Sin embargo, cuando se fijaban los ángulos tanto de la primera fase de la volframita y la relación c/a de la fase *Imma*, se encontró que no se producía la transición $P2/c \Rightarrow Imma$, en cambio se producía una transición estructural a 24.47 GPa. En la cual la fase seguía siendo volframita aunque con otros parámetros de red, y presentando una reducción en el momento magnético de $3.99 \mu_B$ a $2.56 \mu_B$.

Sin embargo, el hecho de que se mantuviera fijo el ángulo β y la relación c/a , generaba condiciones de no hidrostaticidad, con lo cual alguno de los ejes coordenados sufría una mayor compresión que otro. Es por ello que resulta completamente justificable el cambio en el ángulo β . Después de observar la forma en como varían los parámetros de red de ambas volframitas, se encontró que en la segunda volframita la pendiente de la evolución del parámetro c prácticamente no cambia con la presión, mientras que en el caso de los parámetros a y b hay una marcada disminución en la pendiente de éstas, siendo el

parámetro a el que sufre la mayor compresión de los tres parámetros.

Cuando la presión llega a los 61.8 GPa, se produce una tercera transición de la volframita a la β -fergusonita: $P2/c \Rightarrow C2/c$. A esta presión la volframita tiene un volumen de 102.41 \AA^3 , mientras que la β -fergusonita tiene un volumen de 96.42 \AA^3 , esto implica un colapso en el volumen de 5.85 %. Al producirse la transición estructural también se produce una reducción en el momento magnético del Mn del 45.43 %, ver Fig. 4.8.

En cuanto a la coordinación, tal como sucede con el MgWO_4 , el Mn y el W en el MnWO_4 tienen coordinación 6, por lo que se forman los poliedros MnO_6 y WO_4 , ver Fig. 4.9. En todo el rango de presión de la primera fase volframita, dos de las distancias de enlace características del W-O, d_{W-O_x} , sufren un cambio que es completamente despreciable, y la restante distancia d_{W-O_x} sufre un cambio de apenas 0.1 \AA , ver Fig. 4.3. Las distancias d_{Mn-O_x} sufren un mayor cambio, sin embargo, al ver los poliedros de la Fig. 4.9 no se aprecia un cambio significativo entre las estructuras a 0 GPa y 22.8 GPa.

La transición de fase $P2/c \Rightarrow Imma$ trae consigo grandes cambios estructurales. En la fase $P2/c$ los poliedros MnO_6 y WO_6 siguen una forma zig-zag, las longitudes de enlace d_{Mn-O_x} y d_{W-O_x} , además, los ángulos no son uniformes y el eje de los octaedros tiene una inclinación con respecto a los vectores de la red. Mientras que en la fase $Imma$ el eje de los octaedros MnO_6 y WO_6 son paralelos a los ejes z y x , respectivamente. Cada poliedro solo tiene dos longitudes de enlace (una correspondiente a los 2 átomos del eje polar y la otra a los 4 átomos restantes), ver $P_{Imma} = 23.2$ GPa en la Fig. 4.9.

Después de que ocurre la segunda transición, ya en la segunda fase volframita, vemos una estructura que es muy semejante a la primera fase volframita, ver $P_{P2/c} = 22.8$ GPa y $P_{P2/c} = 29$ GPa en la Fig. 4.9. La principal diferencia entre estas dos estructuras está en que a $P_{P2/c} = 29$ GPa los octaedros son más uniformes que a $P_{P2/c} = 22.8$ GPa, y al observar la estructura, conforme aumenta la presión, encontramos que aumenta la homogeneidad en los octaedros MnO_6 y WO_6 . En la fase $C2/c$ los octaedros MnO_6 se han deformado considerablemente y ha habido un cambio en la coordinación del W a WO_8 , tal como en el MgWO_4 , ver $P_{C2/c} = 63.1$ GPa, en la Fig. 4.9.

Se encontró que cuando el MnWO_4 es sometido a altas presiones sufre tres transiciones de fase estructurales acompañadas por un cambio en el momento magnético del Mn. Al comparar las posibles fases magnéticas, se encontró que la configuración de menor energía siempre era la configuración anti-ferromagnética. En el siguiente esquema se resumen los resultados obtenidos de las transiciones estructurales y los cambios en el momento magnético del MnWO_4 cuando es sometido a altas presiones:

$P2/c$	\Rightarrow	$Imma$	\Rightarrow	$P2/c$	\Rightarrow	$C2/c$
MnO_6	$P_1 = 22.3$ GPa	MnO_6	$P_2 = 28.8$ GPa	MnO_6	$P_3 = 61.8$ GPa	MnO_6
WO_6	$\Delta V_1 = -4.67\%$	WO_6	$\Delta V_2 = -2.4\%$	WO_6	$\Delta V_3 = -5.85\%$	WO_8
	$\Delta \mu_1 = -33.72\%$		$\Delta \mu_2 = -2.75\%$		$\Delta \mu_3 = -45.43\%$	

Tabla 4.5 Resumen de resultados de las transiciones de fase del MnWO_4

Capítulo 5

Polímeros de $C_{48}B_{12}$, C_{60} y $C_{48}N_{12}$

5.1. Introducción

El término fullereno describe una molécula cerrada, construida enteramente por átomos de carbono enlazados de manera que forman anillos pentagonales y hexagonales, Fig 5.1 a). Se considera que el fullereno es la tercera forma alotrópica del C después del grafito y el diamante. El fullereno más conocido es el buckminsterfullereno, C_{60} . Se trata del fullereno más pequeño en el que ninguno de los pentágonos que lo componen comparten un borde; de tal forma que si los pentágonos tienen una arista en común, la estructura estará desestabilizada. La estructura de C_{60} es la de una figura geométrica truncada y se asemeja a un balón de fútbol (domo geodésico), constituido por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con un átomo de carbono en cada uno de los vértices de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista. El nombre de Buckminsterfullereno viene del arquitecto Richard Buckminster Fuller con motivo de una similitud de la molécula con una de sus construcciones.

Se utiliza el término heterofullereno, de forma genérica, cuando uno o más de los átomos que forman el fullereno de C es reemplazado por un átomo diferente del C. Sin embargo, cuando los átomos sustitucionales son N se les nombra azafulerenos (AF), cuando es B borafulerenos (BF) y cuando son B y N son azaborafulerenos (ABF). Utilizando la técnica *magnetron sputtering* se demostró recientemente que un nuevo material del tipo fullereno hecho de *nano-cebollas*, de C y N, entrelazadas podría ser crecido en un sustrato para producir películas delgadas [88]. Con la ayuda de microscopía de electrones y análisis de EELS se identificó que la capa más interna correspondía al $C_{48}N_{12}$. Con ayuda de cálculos *ab initio* se propuso que la estructura más estable era aquella en la que los átomos de N estaban distribuidos de tal forma que había un átomo de N en cada pentágono [88, 89]. En esta estructura hay una separación de, al menos, dos átomos de C entre cada N, ver Fig. 5.1 b). Esta propuesta se basa en que es preciso separar a los N de tal forma que disminuyera la repulsión N-N. Posteriormente Manaa [90] hizo un estudio teórico en el cual reportaba una estructura que es 13.1 kcal/mol más estable que la reportada previamente [88, 89], ver Fig. 5.1 c). En adelante se le llamará de forma genérica $C_{48}N_{12}$ (I) y $C_{48}N_{12}$ (II) a las estructuras reportadas por Stafdröm y Manaa, respectivamente. Dado que el $C_{48}N_{12}$ (II) es la configuración de menor energía, los resultados que aquí se presentan se refieren a este isómero, a menos que se especifique lo contrario.

Al observar la Fig. 5.1, se ve claramente que la diferencia estructural entre la figura b)

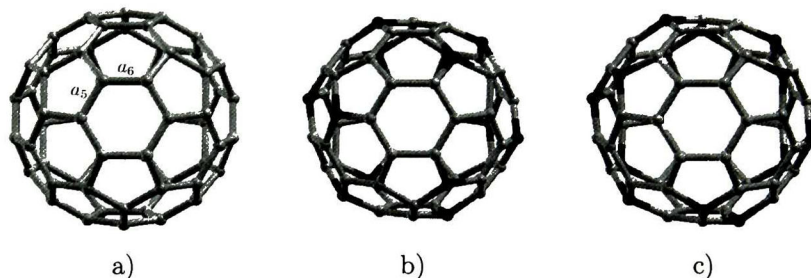


Figura 5.1 Estructura del a) fullereno C_{60} , b) azafulereo $C_{48}N_{12}$ (I) y c) azafulereo $C_{48}N_{12}$ (II). Los átomos en amarillo corresponden al C y los azules al N.

y c), radica en la localización de los átomos de N (azules), en la b) los átomos de N están enlazados al hexágono libre de N, mientras que en la c) los N se enlazan a los pentágonos en dirección al ecuador de la molécula. En el caso b) solo hay dos hexágonos que no se enlazan a los átomos de N (uno en cada polo de la molécula), mientras que en la c) hay 6 hexágonos libres del N. Para ambos casos, los 6 restantes átomos de N se encuentran alrededor del ecuador de la molécula.

Después del descubrimiento de los isómeros del AF $C_{48}N_{12}$ (I) [88, 89] y (II) [90] se publicaron diversos artículos en los que se reportan los espectros óptico y vibracional de ambos isómeros [91], las frecuencias vibracionales del isómero (I) [92] y (II) [93], las propiedades ópticas y magnéticas de ambos isómeros [94] y la aromaticidad [95]. Así también se hicieron estudios en otros heterofulerenos como el BF $C_{48}B_{12}$ [92, 96, 97], el ABF $C_{48}B_6N_6$ [98, 99] y los heterofulerenos $C_{48}Si_{12}$ y $C_{48}P_{12}$ [95]. En el estudio realizado por Manaa [90] se arguye que al incluir, el isómero (II), dos unidades de trifenileno (enlazadas a tres N cada una) se crea una región cíclica extendida de deslocalización electrónica, con lo que aumentaba la estabilidad global de la molécula al sumar las contribuciones de la energía de resonancia. Esto fue comprobado por los estudios hechos en la Ref. [95] al analizar la aromaticidad utilizando NICS (Nucleus-independent chemical shift) [100], el cual es un método sencillo y efectivo de probar la aromaticidad global y local. En este reporte también se estudió la estabilidad electrónica y la aromaticidad de los isómeros I y II del $C_{48}X_{12}$ [X = B, Si, P]. Los resultados mostraron que también estos heterofulerenos eran más estables en el isómero II. Sin embargo, en el caso del $C_{48}Si_{12}$ y $C_{48}P_{12}$ las estructuras están severamente distorsionadas de la forma esférica ideal, esto hace que la aromaticidad, de los anillos hexagonales de C, se extinga o disminuya de forma significativa [95].

En el caso del $C_{48}N_{12}$, Manaa [101] caracterizó las propiedades electrónicas y vibracionales de este AF en la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y calculó la energía de cohesión en esta estructura y en la cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Sus resultados demostraron que la estructura fcc es más estable y de menor energía que la bcc. Sin embargo, no se observó polimerización alguna, es decir no se formaron enlaces entre los azafulerenos.

En este capítulo de tesis se hace un estudio del heterofulereo C_{60} , el AF $C_{48}N_{12}$ y del BF $C_{48}B_{12}$, con el objetivo es estudiar a las moléculas en un arreglo cristalino cuando son sometidas a altas presiones y su configuración estructural cuando son liberadas de dicha presión. Dado que no hay un estudio previo que pueda respaldar los resultados

obtenidos acerca de los heterofulerenos, ha sido preciso hacer una comparación de estos heterofulerenos con el fullereno C_{60} . Así mismo se ha hecho el estudio utilizando tres funcionales de correlación e intercambio: LDA, PBE y PBEsol para cotejar los resultados obtenidos. En la siguiente sección se dan los detalles computacionales, en la sección 5.3 se muestran los resultados, para lo cual se ha dividido en dos subsecciones: en la 5.3.1 se discute un poco los resultados obtenidos acerca del fullereno C_{60} , el AF $C_{48}N_{12}$ y el BF $C_{48}B_{12}$ en su forma molecular, mientras que en la 5.3.2 se discuten los resultados obtenidos cuando las formas moleculares son sometidas a altas presiones, su configuración estructural y electrónica cuando son liberadas de la presión.

5.2. Detalles computacionales

Los cálculos fueron hechos utilizando una energía de corte de 520 eV. Al igual que en los capítulos anteriores se hicieron cálculos de convergencia para asegurar que esta energía de corte es la correcta. El funcional de correlación e intercambio se describe mediante las aproximaciones LDA [52], PBE [17] y PBEsol [102] para el C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$. Se utilizó una malla de Monkhorst-Pack [24] de $3 \times 3 \times 3$ y $9 \times 9 \times 9$, para el cálculo autoconsistente y para el cálculo de la densidad de estados, lo que corresponde un conjunto de 14 y 365 puntos-k especiales en la zona irreducible de Brillouin (ZBI), respectivamente. Se consideró que el equilibrio se alcanza una vez que el máximo de las fuerzas residuales era menor que 0.007 eV/Å por átomo en cada una de las direcciones cartesianas.

5.3. Resultados

5.3.1. Fullereno C_{60} , azafullereno $C_{48}N_{12}$ y borafullereno $C_{48}B_{12}$

Como primer paso se hizo la optimización de la estructura del C_{60} utilizando el funcional de correlación e intercambio LDA y a partir de la estructura optimizada se utilizaron los funcionales PBE y PBEsol. Se encontró que el fullereno tiene un grupo espacial T_h . La molécula C_{60} se caracteriza por tener solo dos longitudes de enlace distintas, la a_5 que corresponde a un enlace sencillo el cual se forma entre un hexágono y un pentágono, y la de un enlace doble a_6 que se forma entre dos hexágonos, ver Fig. 5.2. Las longitudes de enlace obtenidas son 1.387 (1.399, 1.396) Å y 1.440 (1.453, 1.448) Å calculados con LDA (PBE, PBEsol) para los enlaces dobles y sencillos, respectivamente, en buen acuerdo con los valores experimentales 1.391 (1.40) y 1.455 (1.46) Å obtenidos por resonancia magnética nuclear -NMR- [103] (dispersión de neutrones [104]). El diámetro obtenido de la molécula es de 7.043 (7.105, 7.084) Å obtenido con LDA (PBE, PBEsol) en buen acuerdo con el valor experimental de 7.10 ± 0.07 Å obtenido por NMR [103] (d).

Una vez optimizado el fullereno C_{60} se construyó el AF $C_{48}N_{12}$ y el BF $C_{48}B_{12}$, en la Fig. 5.2 se muestran las estructuras optimizadas de estos heterofulerenos y del C_{60} . Para construir el AF y el BF se utilizó la configuración del isómero II. Dado que la configuración de menor energía del AF y del BF pertenece al isómero II, solo se utilizó este isómero para todos los cálculos de esta sección, por lo que en adelante se omitirá el término isómero II. Tal como se puede ver en la Fig. 5.2 la sustitución de átomos de C por B o N en el fullereno C_{60} para formar la molécula $C_{48}X_{12}$ [$X = B, N$] hace que la

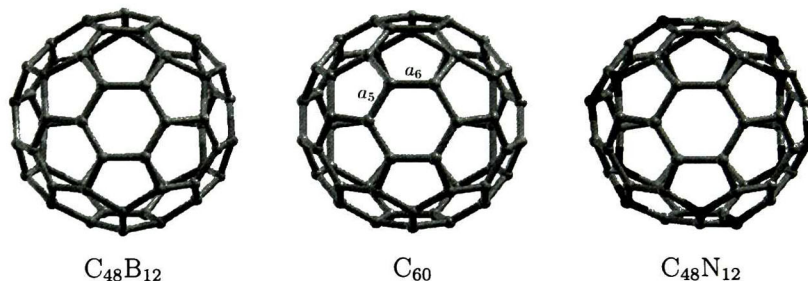


Figura 5.2 Estructura del fullereno C_{60} y de los heterofulerenos $C_{48}X_{12}$ ($X = B, N$)

nueva estructura se desvié de la forma esférica ideal del C_{60} . La ubicación de los átomos de N en el $C_{48}N_{12}$ se muestran en el diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3 [91]. En este diagrama se ve de forma clara la ubicación de los átomos de N en los polos de la molécula, tres en el centro de la molécula enlazados a la unidad de trifenileno y los otros tres en la parte más externa del diagrama en las puntas de los tres pentágonos, y los seis restantes átomos de N ubicados en el ecuador de la molécula con una separación de 2 átomos de C, es decir tres enlaces, N-C-C-N. Las posiciones del N en el diagrama de Schlegel son las mismas para el $C_{48}B_{12}$. En este diagrama se han etiquetado con letras en minúsculas los diferentes enlaces formados en la molécula $C_{48}X_{12}$ y se ha etiquetado con números los diferentes átomos para los cuales se calculó la población de electrones.

En la Tabla 5.1 se muestran las longitudes de enlace de de la Fig. 5.3 obtenidas al utilizar los funcionales de correlación e intercambio LDA, PBE y PBEsol, además se muestran los resultados obtenidos de las Refs. [91, 97]. Inicialmente solo se utilizó el funcional LDA, sin embargo, dado que no existe ningún precedente en la literatura acerca de la polimerización del $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ se decidió que era conveniente utilizar diferentes funcionales. En la siguiente sección se debelará de forma más clara la necesidad de usar los tres funcionales.

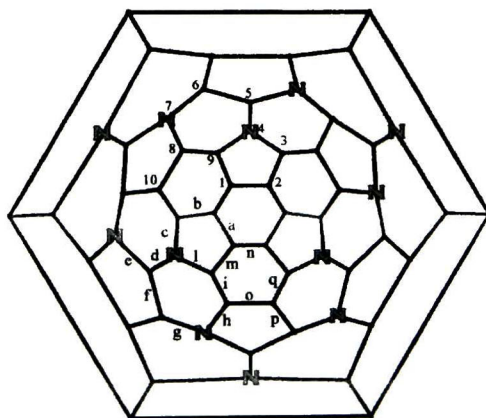


Figura 5.3 Diagrama de Schlegel del $C_{48}N_{12}$, este diagrama es el mismo para el $C_{48}B_{12}$ [91].

Tabla 5.1 Distancias interatómicas del $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ de acuerdo al diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3. Las distancias C-C del C_{60} a_5 y a_6 , de la Fig. 5.2, calculadas con LDA (PBE, PBEsol) son 1.440 (1.453, 1.448) Å y 1.387 (1.399, 1.396) Å, respectivamente. S es la distancia entre los átomos de ambos hexágonos de C ubicados en los polos de las moléculas. Para el C_{60} esta distancia es 6.451 (6.507, 6.488) obtenidas con LDA (PBE, PBEsol). Los resultados de las Refs. [91, 97] fueron obtenidos utilizando el funcional híbrido B3LYP y un conjunto base estándar 6-31G*.

d_i	$C_{48}B_{12}$				$C_{48}N_{12}$			
	LDA	PBE	PBEsol	Ref. [97]	LDA	PBE	PBEsol	Ref. [91]
a	1.450	1.464	1.459	1.466	1.432	1.445	1.440	1.448
b	1.440	1.454	1.449	1.454	1.395	1.406	1.402	1.402
c	1.562	1.575	1.572	1.574	1.411	1.432	1.423	1.434
d	1.529	1.544	1.540	1.544	1.398	1.415	1.407	1.419
e	1.541	1.555	1.551	1.554	1.400	1.420	1.412	1.421
f	1.390	1.401	1.398	1.393	1.366	1.372	1.371	1.363
g	1.563	1.579	1.575	1.583	1.402	1.419	1.411	1.425
h	1.563	1.576	1.573	1.574	1.407	1.426	1.417	1.426
i	1.380	1.391	1.388	1.387	1.396	1.404	1.402	1.403
l	1.561	1.575	1.572	1.576	1.420	1.440	1.431	1.444
m	1.434	1.447	1.443	1.445	1.406	1.417	1.414	1.413
n	1.393	1.405	1.402	1.401	1.415	1.425	1.422	1.424
o	1.429	1.442	1.437	1.441	1.410	1.422	1.418	1.418
p	1.487	1.503	1.497	1.509	1.416	1.428	1.424	1.431
q	1.392	1.404	1.400	1.398	1.396	1.405	1.402	1.402
s	6.432	6.490	6.470		6.354	6.438	6.386	

En general, se ve de la Tabla 5.1 que con LDA se obtienen longitudes de enlace más pequeñas, mientras que PBE más grandes y PBEsol proporciona valores intermedios entre LDA y PBE. Así también se ve que de los tres funcionales utilizados, son PBE y PBEsol los que producen resultados más cercanos a los de las Refs. [91, 97]. Por esta razón la discusión se centrará en los resultados obtenidos en este capítulo de tesis utilizando el funcional PBEsol. De la Tabla 5.1 se ve que en el $C_{48}B_{12}$ las longitudes de enlace correspondientes a las d_i (a, b, m, o) y d_i (f, i, n, q), correspondientes a la a_5 y a_6 del C_{60} , se ven parcialmente afectadas debido a que están relativamente alejadas de los átomos de b, mientras que se ven más afectadas aquellas que se encuentran ligadas al b como la c, d, e, g, h, l, y p. En el caso del $C_{48}N_{12}$, con excepción de d_f , las longitudes de enlace tienden a un valor promedio de 1.416 Å. Otro parámetro a tener en consideración es d_s , que es la distancia entre dos átomos de los hexágonos de C que se ubican en los polos de las moléculas. Al comparar las distancias d_s con la distancia 6.488 Å del C_{60} , vemos que al tratar de homogeneizar las distancias d_i el $C_{48}N_{12}$ sufre una compresión de 0.102 Å con respecto al C_{60} , mientras que el $C_{48}B_{12}$ apenas sufre un cambio de 0.018 Å. En la Fig. 5.4 se muestra la función de localización electrónica (Electron Localization Function, ELF) de las tres moléculas. El ELF básicamente indica dónde está la mayor probabilidad de encontrar a los electrones, por medio de una isosuperficie o por medio de planos que

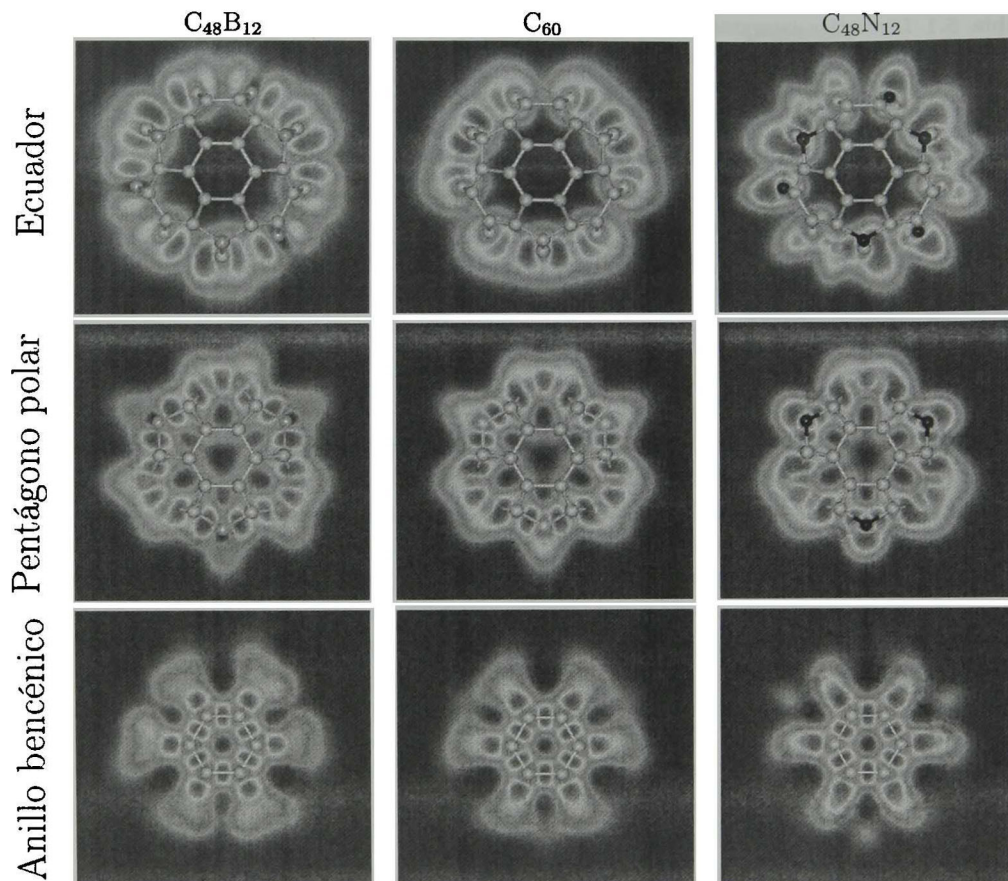


Figura 5.4 Planos representativos del ELF del $C_{48}B_{12}$, C_{60} y $C_{48}N_{12}$.

cortan al objeto en cuestión en un determinado punto, como en la Fig. 5.4.

En la Fig. 5.4 las zonas externas de color azul corresponden a un valor de cero, mientras que las zonas de color rojo como aquellas que se forman en un enlace C-C en el anillo bencénico corresponden a un valor de 1; por lo tanto, conforme cambia del color azul al azul-verde-amarillo-naranja-rojo va en aumento el valor de 0 a 1. Los planos que se muestran en la Fig. 5.1 han sido tomados en la misma coordenada para las tres moléculas, el primer plano se encuentra justo en el ecuador de la molécula ubicado en la coordenada de un átomo de B, C o N; el segundo plano esta en un pentágono justo en uno de los polos donde se ubican el B y el N y el tercer plano donde esta el anillo bencénico de una de las 2 unidades de trifenileno de cada molécula. En los primeros dos planos del $C_{48}N_{12}$ se puede apreciar como hay un lóbulo rojo en cada N debido a la presencia de un par solitario, ya que el N tiene 5 electrones de valencia y solo se enlaza a 3 C, por lo que quedan 2 átomos restantes de N. En el caso del C_{60} se ve que hay una deslocalización electrónica del electrón que queda libre de cada C. Para el $C_{48}B_{12}$ se puede apreciar como sus tres electrones de valencia están distribuidos en los 3 enlaces de éste con el C. Esto se puede

comprobar al ver que en el plano del anillo bencénico en el $C_{48}N_{12}$ aparecen tres lóbulos en color verde agua con ángulos entre si de 120° , correspondientes a los átomos de N que se muestran en el plano del pentágono polar, mientras que para el C_{60} estos lóbulos son apenas tenues, mientras que para el $C_{48}B_{12}$ no se ve nada proveniente del pentágono polar, por lo que se confirma que los 3 electrones de valencia del B se encuentran distribuidos en los tres enlaces B-C.

En la Tabla 5.4 se muestran las cargas atómicas, Q_i de las moléculas C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ del análisis de población por el método de Voronoi [108] de acuerdo a las posiciones dadas en el diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3. Esta parte se discutirá en la siguiente sección.

5.3.2. Polímeros de C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$

Una vez optimizadas las coordenadas de las moléculas en cuestión, se procedió a construir las estructuras cristalinas cúbica centrada en las caras (fcc) y cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Cada una de las estructuras formadas contiene una molécula por punto, es decir 60 átomos. Como punto de partida se consideró la molécula $C_{48}N_{12}$ utilizando el funcional de correlación e intercambio LDA con un volumen de 850 \AA^3 , el cual es muy grande, de tal forma que no hubiese interacción entre las moléculas vecinas en las fases fcc y bcc. Una vez optimizadas las coordenadas de estas configuraciones, se redujo el volumen de la celda en un porcentaje en las tres direcciones de los ejes coordenados, de tal forma que las moléculas estuviesen más cercanas y así poder formar sistemas poliméricos. Una vez optimizadas las nuevas coordenadas, se volvió a reducir el volumen de las estructuras y a optimizar las coordenadas, este proceso se repite hasta que se lleva al sistema a un volumen en el cual se han formado enlaces entre las moléculas debido a la presión. En el caso de la fase bcc, el volumen de la celda es de 360 \AA^3 con una presión interna de 56 GPa.

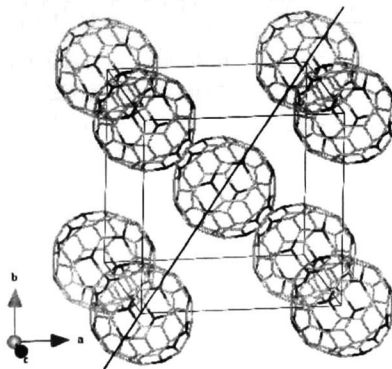


Figura 5.5 Estructura bcc del AF $C_{48}N_{12}$.

Es preciso decir que no se obligó al sistema a que conservará la configuración fcc y bcc, de tal forma que los vectores de la red podían distorsionarse con el fin de optimizar la interacción molécula-molécula. Una vez que se llegó al volumen de 360 \AA^3 se invirtió el proceso, se liberó al sistema de la presión de forma total, sin restringir al sistema a

que adoptara una simetría específica. Como resultado, se obtuvieron cadenas poliméricas en la dirección del eje z que corresponde a una de las diagonales de la estructura bcc, ver Fig. 5.5. Una vez obtenida esta estructura se hizo un cálculo para obtener una curva de volumen contra energía, como las obtenidas en los capítulos anteriores. En el caso de la fase fcc se utilizó el mismo procedimiento, sin embargo, no se consiguió la formación de sistemas poliméricos. Esto se debe a que los enlaces formados entre las moléculas provenientes de la fase bcc, se da con los átomos del anillo bencénico de cada una de las dos unidades de trifenilenos en los ejes polares de las moléculas, ver Fig. 5.1 a). Mientras que en el caso de la estructura fcc la interacción de los N con los C y N, de las otras moléculas, hacia que se deformara la molécula rompiendo por completo con la simetría y algunos de los enlaces del heterofulereno. Por lo que en adelante se dará por hecho que cuando se habla de las cadenas poliméricas (o polímeros) se refiere a aquellas formadas a partir de la estructura bcc.

Las coordenadas de la estructura formada de la cadena polimérica de $C_{48}N_{12}$ fueron utilizadas para construir las fases poliméricas del C_{60} y $C_{48}B_{12}$, al sustituir los átomos de N por C y B, respectivamente. Al optimizar estas estructuras se encontró que se conservaba la estructura formada por el $C_{48}N_{12}$. Más importante aún, en el caso del $C_{48}B_{12}$ el polímero formado es 2.45 eV más estable que la molécula de $C_{48}B_{12}$, mientras que en el caso del $C_{48}N_{12}$ y del C_{60} la molécula resulta ser energéticamente más estable, ver Tabla 5.2. Aquí V es el volumen de equilibrio y ΔE es la diferencia de energía entre la cadena polimérica y la molécula, por lo que, un valor negativo significa que el polímero es más estable que la molécula y viceversa.

Tabla 5.2 Parámetros de mínima energía del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$. El volumen V está dado en \AA^3 , ΔE es la diferencia de energía entre el polímero y la molécula en eV. Un valor negativo significa que el polímero es más estable que la molécula y viceversa.

Funcional	$C_{48}B_{12}$		C_{60}		$C_{48}N_{12}$	
	$V (\text{\AA}^3)$	ΔE (eV)	$V (\text{\AA}^3)$	ΔE (eV)	$V (\text{\AA}^3)$	ΔE (eV)
LDA	537.14	-2.45	655.00	1.72	593.50	4.75
PBE	580.10	2.10	770.00	3.23	720.00	6.36
PBEsol	554.00	-0.54	722.17	2.43	650.00	5.59

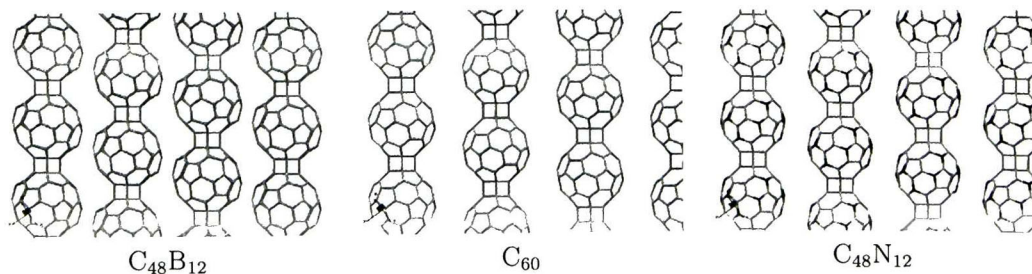


Figura 5.6 Polímeros del fullereno C_{60} y $C_{48}X_{12}$, ($X = B, N$). La distancia más corta entre las unidades vecinas de los polímeros es de 1.797 \AA , 3.426 \AA y 3.096 \AA para el $C_{48}B_{12}$, C_{60} y $C_{48}N_{12}$, respectivamente.

Tabla 5.3 Distancias interatómicas del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ de los polímeros de acuerdo al diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3. d_r es la distancia intermolecular, P y M se refieren al polímero y a la molécula, ambos en Å y Δd_i es el porcentaje que cambio d_i del polímero con respecto a la molécula.

d_i	$C_{48}B_{12}$			C_{60}			$C_{48}N_{12}$		
	P	M	Δd_i	P	M	Δd_i	P	M	Δd_i
a	1.582	1.459	8.4	1.576	1.448	8.8	1.574	1.440	9.3
b	1.476	1.449	1.8	1.486	1.448	2.6	1.456	1.402	3.8
c	1.600	1.572	1.7	1.438	1.448	-0.6	1.420	1.423	-0.2
d	1.583	1.540	2.7	1.405	1.396	0.6	1.388	1.407	-1.3
e	1.555	1.551	0.2	1.437	1.448	-0.7	1.421	1.412	0.6
f	1.421	1.398	1.6	1.437	1.448	-0.7	1.364	1.371	-0.5
g	1.542	1.575	-2.0	1.401	1.396	0.3	1.413	1.411	0.1
h	1.568	1.573	-0.3	1.442	1.448	-0.4	1.432	1.417	1.0
i	1.376	1.388	-0.8	1.385	1.396	-0.7	1.370	1.402	-2.2
l	1.605	1.572	2.0	1.438	1.448	-0.6	1.438	1.431	0.4
m	1.494	1.443	3.5	1.486	1.448	2.6	1.468	1.414	3.8
n	1.547	1.402	10.3	1.558	1.396	11.6	1.581	1.422	11.1
o	1.478	1.437	2.8	1.475	1.448	1.8	1.446	1.418	1.9
p	1.443	1.497	-3.6	1.442	1.448	-0.4	1.423	1.424	-0.0
q	1.385	1.400	-1.0	1.386	1.396	-0.7	1.380	1.402	-1.5
r	1.615			1.582			1.593		
s	6.949	6.470	7.4	6.900	6.489	6.3	6.843	6.386	7.1

Dado que no existe referencia alguna en la literatura teórica o experimental acerca de la formación de polímeros formados de heterofulerenos con la fórmula $C_{48}X_{12}$ [$X = B, N$], se decidió de utilizar dos funcionales de correlación e intercambio para corroborar o refutar los resultados obtenidos con LDA. De la Tabla 5.2 vemos que el volumen de equilibrio obtenido con los funcionales de correlación e intercambio PBE y PBEsol son mayores que el de LDA. Es bien sabido que LDA subestima el volumen de equilibrio, mientras que PBE hace lo contrario, de la Tabla 5.2 es claro que PBEsol se encuentra en un punto intermedio entre LDA y PBE. Sin embargo, con PBE se obtiene que en el caso del $C_{48}B_{12}$ la molécula es más estable energeticamente que el polímero por 2.10 eV. Puesto que obtenemos que con LDA y PBEsol el polímero de $C_{48}B_{12}$ es más estable que la molécula, establecemos como cierto este hecho, y puesto que se obtienen resultados intermedios con PBEsol, en adelante todo lo que se discuta será en relación a los resultados obtenidos con PBEsol.

En la Fig. 5.6 se muestran los polímeros formados de los tres casos de estudio. A simple vista se puede notar que la mayor diferencia entre las tres estructuras, es la distancia que hay entre cada cadena y su vecino inmediato. Lo cual se ve reflejado de forma directa en el volumen de equilibrio de cada estructura, ver Tabla 5.2.

Con el fin de observar los cambios estructurales que se producen cuando se forma el polímero, se han tabulado las distancias de enlace, de acuerdo al diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3, en la Tabla 5.3, P se refiere al polímero y M a la molécula. Donde r es la distancia de enlace entre cada molécula y s es la distancia que hay entre los átomos de

C de los dos anillos bencénicos de los polos de cada molécula. El valor de s nos dice si la molécula se ha estirado o comprimido en la dirección de polimerización con respecto a la molécula libre. En los tres casos, cada molécula se une a dos moléculas vecinas por medio de 6 enlaces de la misma longitud con cada molécula.

Para el C_{60} se han reportado diferentes formas poliméricas [105], sin duda la más interesante es aquella en la que cada molécula esta enlazada a 8 moléculas vecinas, donde cada molécula esta enlazada a otra por medio de 6 carbonos, es decir enlazadas por los hexágonos del C_{60} [105, 106, 107]. Para estas fulleritas Burgos *et al.* [107] reportan que las distancias de enlace entre las moléculas es de 1.57 Å con los primeros vecinos y de 1.62-1.66 Å con los segundos vecinos. Donde, los cálculos fueron hechos con LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Sin embargo, en el caso de polímeros no se ha encontrado un reporte en la literatura en el cual se formen enlaces entre los hexágonos de C.

Para los polímeros en 1D, en la Ref. [105] reportan que la distancia intermolecular d_r es de 1.583-1.592 Å (los cálculos fueron hechos con dinámica molecular clásica). El valor de d_r encontrado en los cálculos de esta tesis es de 1.615 Å, 1.582 Å y 1.593 Å para el $C_{48}B_{12}$, C_{60} y $C_{48}N_{12}$, respectivamente. Para que se formaran los enlaces intermoleculares las moléculas sufrieron un incremento Δd_s de 0.479 Å (7.4%), 0.411 Å (6.3%) y 0.457 Å (7.1%) en la dirección del eje que pasa por los polos de la molécula. Por otra parte, las distancias intramoleculares que sufrieron un cambio mayor son d_n y d_a , de acuerdo al diagrama de Schlegel, corresponden a la distancia C-C que hay entre dos hexágonos y entre hexágono y pentágono, respectivamente. Estas distancias d_i están ubicadas en los polos de las moléculas, siendo $\Delta d_n > \Delta d_a$. Esto indica lo siguiente, para que se formen los polímeros a lo largo del eje polar de las moléculas $C_{48}B_{12}$, C_{60} y $C_{48}N_{12}$, tiene que haber una deformación en la molécula, tal que provoque un alargamiento del 6.3-7.4% de la misma en la dirección del eje polar, a la vez que los enlaces de los hexágonos de los polos de las moléculas sufren un aumento del 8.4-11.6%.

Ahora bien, si comparamos algunos de los parámetros de las Tablas 5.2 y 5.3 para relacionar los tres casos encontramos que: $d_{r(C_{48}B_{12})} > d_{r(C_{48}N_{12})} > d_{r(C_{60})}$, $V_{C_{48}B_{12}} < V_{C_{48}N_{12}} < V_{C_{60}}$, $\Delta d_{s(C_{48}B_{12})} > \Delta d_{s(C_{48}N_{12})} > \Delta d_{s(C_{60})}$ y $\Delta d_{n(C_{48}B_{12})} < \Delta d_{n(C_{48}N_{12})} < \Delta d_{n(C_{60})}$. Al comparar estos valores encontramos una tendencia muy clara, al parecer hay un orden en la secuencia de la magnitud de los diferentes valores: $C_{48}B_{12} \Rightarrow C_{48}N_{12} \Rightarrow C_{60}$ y viceversa. Así, el $C_{48}B_{12}$ es el polímero más estable con relación a su respectiva molécula, con el menor volumen de los tres casos siguiéndole el $C_{48}N_{12}$ y al final el C_{60} . El $C_{48}B_{12}$ es el que sufre la mayor elongación Δd_s y la mayor longitud de enlace entre las moléculas que forman el polímero, y a su vez es el que sufre el menor cambio en la distancia C-C entre dos hexágonos del eje polar de la molécula. En esta parte es muy importante recordar que cada B del $C_{48}B_{12}$ cuenta con solo tres electrones de valencia, por lo que estos tres electrones son compartidos con los C sin que haya orbitales π o pares solitarios en el B como sucede con el C_{60} y el N en el $C_{48}N_{12}$, respectivamente. Esto hace que al comprimir las moléculas haya una mayor cercanía entre las moléculas, lo que se traduce en una estructura más compacta, es decir un menor volumen. También es importante recordar el caso reportado en la Ref. [107] donde encontraron una fase polimérica en la que el C_{60} forma enlaces covalentes múltiples. Claro que la formación de sistemas poliméricos a partir de C_{60} depende mucho de la orientación de la molécula para formar sistemas en 1D, 2D o 3D.

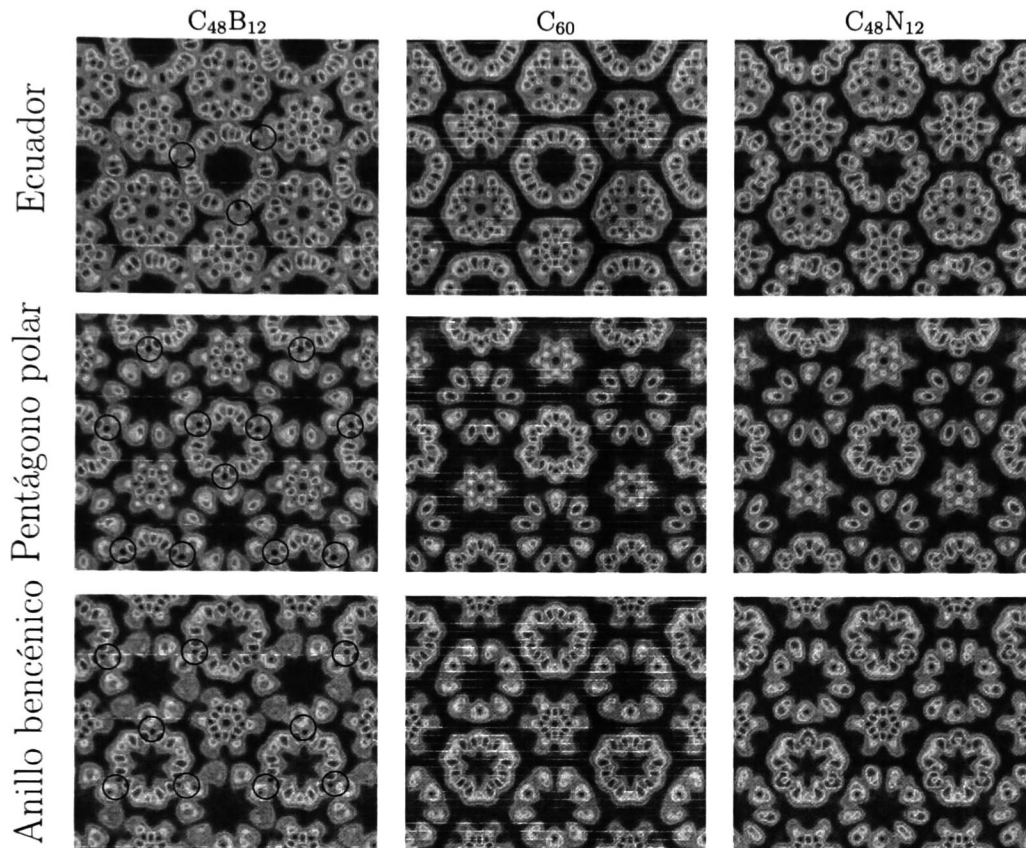


Figura 5.7 Planos representativos del ELF del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$.

Por otra parte, en la Fig. 5.2 se puede notar que en el estado de molécula el $C_{48}B_{12}$ sufre una menor deformación que el $C_{48}N_{12}$ con respecto al C_{60} . Así mismo, de la Fig. 5.4 de las imágenes ELF se ve de forma clara los pares solitarios del N en el $C_{48}N_{12}$. Entonces, tenemos que al experimentar estas moléculas una compresión, bajo condiciones de hidrostática, el $C_{48}N_{12}$ sufre una repulsión con las moléculas vecinas, mientras que el $C_{48}B_{12}$ es atraído, esto lo podemos ver de forma clara en las imágenes ELF de la Fig. 5.7 y 5.8. En estas imágenes la molécula central es la que tiene los cortes del ELF que se mencionan en el lado izquierdo de cada caso. Para el $C_{48}B_{12}$, encontramos que la interacción B-C, entre polímeros, sólo se da entre los átomos de C del ecuador (aquellos que se enlazan a los átomos de B de los pentágonos polares de la molécula, como el C 5 del diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3) y los átomos de B del pentágono polar de los polímeros vecinos. De esta manera, interactúan los seis átomos de B de los polos con seis carbonos del ecuador de los polímeros vecinos, y seis átomos de C del ecuador con seis átomos de B de los polos de los polímeros vecinos. Por lo que, tenemos que cada molécula de cada polímero tiene 2 interacciones C-B con las moléculas de los polímeros vecinos, más la interacción de 12 enlaces C-C con las moléculas del mismo polímero.

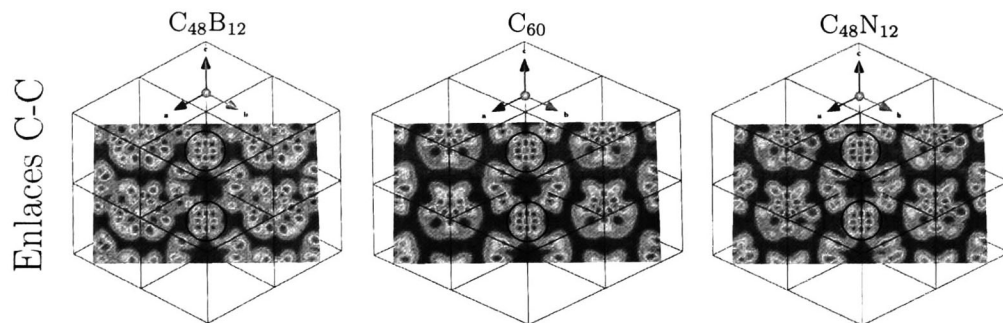


Figura 5.8 Planos del ELF perpendiculares al eje z en la dirección de la cadena polimérica. Los círculos negros, en el centro de las imágenes, muestran las zonas donde se enlazan las moléculas para formar la cadena polimérica en la dirección del eje z .

Mientras que en el caso del $C_{48}N_{12}$ es clara la repulsión entre los pares solitarios del N y los átomos de los polímeros vecinos. Para el C_{60} se ve que la imagen ELF del ecuador es prácticamente la misma que la de la molécula, no así la del pentágono polar y la del anillo bencénico que a pesar de que son muy parecidas a la molécula libre, sufren una deformación debido a la interacción de los átomos del anillo bencénico que forman los enlaces intermoleculares. Es por todo esto que la molécula de $C_{48}B_{12}$ puede compactarse más en el ecuador, lo que se traduce en un menor volumen y, por lo tanto, tiene una mayor longitud d_s , lo cual le permite tener una mayor longitud de enlace intermolecular d_r (por la estabilidad que le brinda la interacción con las moléculas vecinas).

Tabla 5.4 Cargas atómicas del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ del análisis de población por el método de Voronoi [108] de acuerdo a las posiciones dadas en el diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3. Donde, Q_i y q_i son las cargas atómicas correspondientes a las moléculas y a los polímeros del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$, mientras que $\Delta q_i = q_i - Q_i$, que es la diferencia de carga atómica entre los polímeros y las moléculas. Donde X puede ser B, C o N para el $C_{48}B_{12}$, C_{60} o $C_{48}N_{12}$, respectivamente. Todas las cargas están en unidades de e^-

Átomo	$C_{48}B_{12}$			C_{60}			$C_{48}N_{12}$		
	Q_i	q_i	Δq_i	Q_i	q_i	Δq_i	Q_i	q_i	Δq_i
1(C)	0.001	0.025	0.024	0.077	0.012	-0.065	-0.038	0.025	0.063
2(C)	0.006	0.013	0.007	0.000	0.016	0.016	-0.013	-0.006	0.007
3(C)	-0.086	-0.038	-0.124	0.084	-0.003	-0.087	0.074	0.045	-0.029
4(X)	0.203	0.154	-0.049	0.000	0.003	0.003	-0.160	-0.150	0.010
5(C)	-0.164	-0.121	0.043	0.077	0.002	-0.075	0.147	0.150	0.003
6(C)	-0.040	-0.033	0.007	0.000	-0.006	-0.006	0.039	0.040	0.001
7(X)	0.206	0.150	-0.056	-0.078	-0.006	0.072	-0.152	-0.170	-0.018
8(C)	-0.082	-0.081	0.001	0.000	-0.054	-0.054	0.058	0.077	0.019
9(C)	-0.063	-0.064	-0.001	-0.077	-0.005	0.072	0.085	0.037	-0.048
10(C)	0.018	-0.003	-0.021	-0.086	0.043	0.129	-0.039	-0.047	-0.008

En la Fig. 5.8 se presentan planos del ELF perpendiculares a la dirección de polimer-

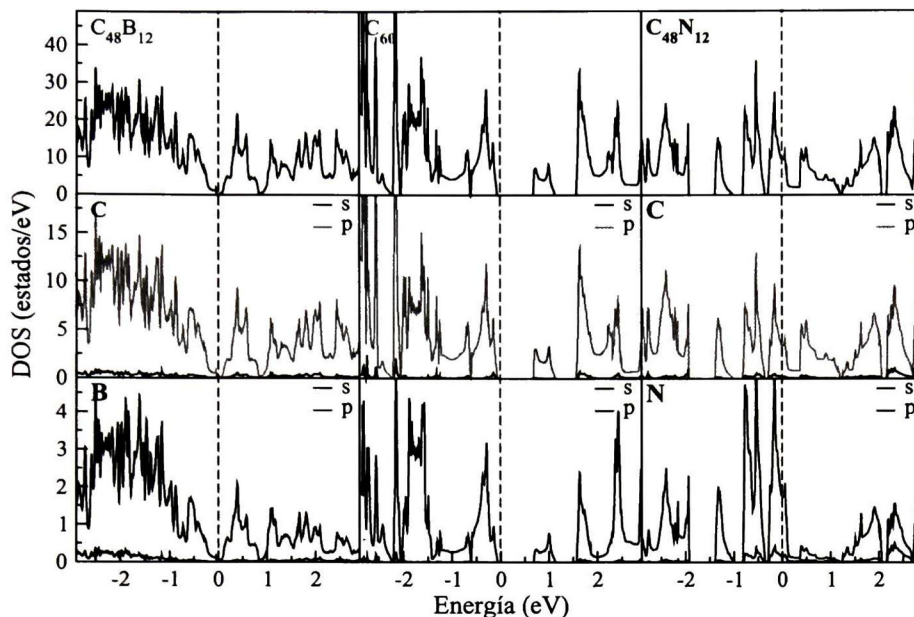


Figura 5.9 Densidad de estados del $C_{48}B_{12}$, C_{60} , y $C_{48}N_{12}$.

ización del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$. Donde, el objetivo es mostrar los enlaces covalentes intermoleculares en la dirección del eje z y la interacción de los polímeros con sus vecinos. Cada plano del ELF está ubicado justo en la posición de los enlaces C-C de los hexágonos del anillo benzénico de cada polímero. Con estas imágenes se refuerza lo expuesto en los párrafos anteriores.

El análisis de la población de cargas atómicas, de átomos en moléculas, se ha convertido en una herramienta útil para ayudar a entender que es lo que pasa en un enlace químico. A continuación se describe, de forma breve, estos análisis. Cuando dos átomos no interactuantes, **A** y **X**, forman un enlace químico, la carga atómica de **A** es la carga ganada o cedida a **X** como resultado del enlace químico. En el caso ideal de un enlace iónico hay una transferencia completa de carga electrónica de un átomo a otro (carga +1 y -1). Mientras que en un enlace covalente ideal el par de electrones es compartido por igual (carga 0). En la Tabla 5.4 se muestran las cargas atómicas del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ del análisis de población por el método de Voronoi [108] de acuerdo a las posiciones dadas en el diagrama de Schlegel de la Fig. 5.3. Donde, Q_i y q_i son las cargas atómicas correspondientes a las moléculas y a los polímeros del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$, mientras que $\Delta q_i = q_i - Q_i$, es la diferencia de carga atómica entre los polímeros y las moléculas. Así, un valor positivo en q_i o Q_i significa que el átomo correspondiente dono parte de su carga, mientras que para un valor negativo sucede lo contrario. Así, para el $C_{48}B_{12}$, vemos que los átomos 1 y 2 que forman los enlaces intermoleculares forman un enlace covalente. Por otra parte, el átomo 5 (C) es uno de lo átomos del ecuador que tienen interacción con los átomos de B de las cadenas vecinas, por lo que al parecer hay una transferencia de carga entre los átomos de B y de C entre los polímeros.

Respecto a la parte electrónica, en la Fig. 5.9 se muestra la densidad de estados (DOS)

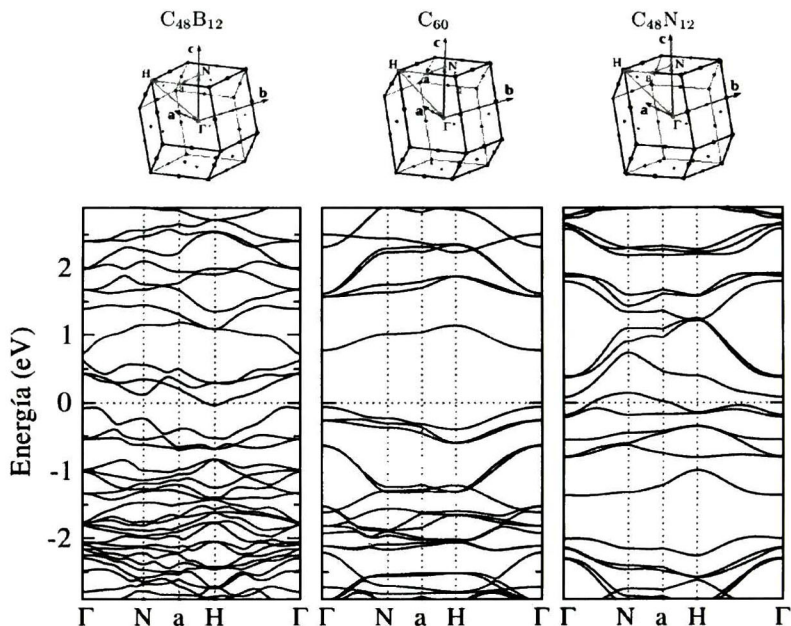


Figura 5.10 Estructura de bandas del C_{60} , $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$ en su forma polimérica.

total y parcial de los tres polímeros. En el caso del C_{60} , se ha graficado la DOS parcial que corresponde a los átomos de C que tienen las mismas posiciones que los átomos de C de los polímeros $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$, y también se muestra la DOS parcial de los átomos de C que corresponden a los átomos de B o N del $C_{48}B_{12}$ y $C_{48}N_{12}$, respectivamente. En el caso del $C_{48}B_{12}$ ($C_{48}N_{12}$) encontramos que hay una combinación de los orbitales p del C con los orbitales p del B (N), se encontró algo muy semejante para el orbital s del C y B (N), sin embargo la contribución de este es muy pequeña en esta zona de la DOS. Encontramos que el $C_{48}B_{12}$ tiene una brecha electrónica de apenas 0.054 eV, el C_{60} de 0.739 eV, mientras que el $C_{48}N_{12}$ presenta estados en el nivel de Fermi. De la Fig. 5.9 se ve que el C_{60} y el $C_{48}N_{12}$ presentan una discontinuidad en los estados de la DOS, mientras que en el $C_{48}B_{12}$ no se observa este comportamiento. Esto se debe a la interacción que tiene el B con los átomos de las moléculas vecinas, provoca una mayor participación de los estados del C con el B.

Al observar la estructura de bandas del C_{60} y $C_{48}B_{12}$ de la Fig. 5.10, se nota que las tres bandas del $C_{48}B_{12}$ inmediatas por encima del nivel de Fermi, se encuentran por debajo del nivel de Fermi en el C_{60} , y que la cuarta banda sobre el nivel de Fermi del $C_{48}B_{12}$ corresponde a la banda de conducción del C_{60} . Para el $C_{48}N_{12}$ vemos que el cambio es aún mayor que en el $C_{48}B_{12}$ con respecto al C_{60} . Vemos que hubo un corrimiento de la banda de valencia del C_{60} de casi 2 eV en el $C_{48}N_{12}$. Es por ello que aparece una brecha electrónica de 0.53 eV entre -1.916 y -1.39 eV. Aquí resulta muy claro que las bandas del C_{60} que están por debajo del nivel de Fermi entre -0.5 y -1.5 eV, aparecen en la estructura de bandas del $C_{48}N_{12}$ entre -2.33 y 3 eV.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

El trabajo realizado en ésta tesis muestra parte del espectro de aplicaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para estudiar diferentes sistemas sometidos a altas presiones y elucidar las posibles transición de fase. A través de los capítulos de la tesis se ha expuesto el potencial que tiene la DFT para estudiar diferentes sistemas discutiendo los resultados propios con otros teóricos y experimentales.

Dado que los resultados de esta tesis fueron hechos con la DFT a $T = 0$ K, puede haber un efecto importante de una T finita sobre las estructuras obtenidas, principalmente en las fases de alta presión. Otro punto a considerar es que aún cuando se indagó un número suficiente de posibles configuraciones estructurales, como candidatos para fases de alta presión, es posible que existan otras estructuras que sean más estables que las aquí consideradas. El último punto a tener en consideración, es que, tal como se menciona en el Apéndice B, condiciones de no hidrostaticidad dentro de los experimentos de altas presiones pueden llevar a una diferencia tangible con los resultados teóricos.

Con respecto a los compuestos ZnAl_2O_4 y ZnGa_2O_4 , se encontró que ambos compuestos sufren una transición de fase de primer orden de la estructura espinela cúbica a una ortorrómbica a presiones por encima de los 30 GPa. Particularmente, se encontró que el ZnGa_2O_4 tiene la transición $Fd\bar{3}m \Rightarrow Pbcm$, también observada en experimentos de rayos-X. Con relación a los resultados experimentales, se propuso una transición de fase de segundo orden $Fd\bar{3}m \Rightarrow I4_1/amd$ previa a la de primer orden antes mencionada. Sin embargo, la interpretación de este resultado puede verse afectada por condiciones de no hidrostaticidad dentro de los experimentos. En el caso del ZnAl_2O_4 los experimentos no revelaron ninguna transición de fase, por lo que se propuso un estudio similar al hecho en ZnGa_2O_4 , para lo cual se predice una transición de fase $Fd\bar{3}m \Rightarrow Pnma$. A partir de estos resultados, se podría esperar que en experimentos de laboratorio se producirá una transición de fase de primer orden por encima de los 50 GPa. Se espera que estos resultados alienten a los grupos experimentales a realizar nuevos estudios en el ZnAl_2O_4 . Para ambos compuestos, se observó que al producirse la transición de primer orden hay un cambio en la coordinación del catión A de 4 a 8.

El estudio realizado en los tungstanatos MgWO_4 y MnWO_4 , es una importante contribución en el área de las volframitas, ya que la mayor parte de los ortotungstanatos AWO_4 estudiados en la literatura corresponden a la estructura tipo esquelita. Para el MgWO_4 se encontraron las transiciones de fase $P2/c \Rightarrow C2/c \Rightarrow Cmca$. Los resultados experimentales, obtenidos por un grupo experimental con quien se tiene colaboración,

mostraron que la posible fase de alta presión del MgWO_4 es la P_1 . Dado que la fase P_1 tiene una relación grupo-subgrupo con la $P2/c$, es plausible que exista esta transición. Para lo cual se obtuvo que la estructura P_1 podría ser energéticamente competitiva con la $P2/c$. Sin embargo, los parámetros de red y el ángulo β obtenidos no están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Cabe mencionar que las transiciones obtenidas han sido observadas previamente en el volframato ZnWO_4 .

Siguiendo con el estudio para el MnWO_4 , las transiciones observadas fueron $P2/c \Rightarrow Imma \Rightarrow P2/c \Rightarrow C2/c$, para lo cual, el momento magnético del Mn disminuía con cada una de las transiciones observadas. Dado que no existen resultados previos acerca de una transición de fase estructural y/o magnética en la literatura acerca del MnWO_4 , el autor y sus colaboradores esperan que el trabajo realizado sirva de incentivo para la realización de futuros experimentos. Con respecto a la coordinación de los cationes, la transición $P2/c \Rightarrow C2/c$, en el MgWO_4 , lleva consigo un cambio del poliedro WO_6 a WO_8 , mientras que se observa el mismo comportamiento en el MnWO_4 .

El estudio hecho en el fullereno C_{60} , azafulereo $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$ y borafulereo $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ abre una puerta en el área de estos compuestos, ya que no hay un estudio previo en el cual se reporten polímeros de $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$ y $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$, así como tampoco hay una referencia acerca de un polímero de C_{60} con 12 enlaces intermoleculares. Parte de lo interesante de estos polímeros, radica en que se forman a partir de que se enlazan los hexágonos de C de los polos de las moléculas, formando así 6 enlaces covalentes con cada molécula.

El polímero $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ resultó ser el más estable de los tres casos en comparación con su respectiva molécula, ya que además de formar 6 enlaces con cada una de las dos moléculas en dirección del eje z , tiene interacción con las moléculas vecinas, por medio de los átomos de B del pentágono polar y los C del ecuador de la molécula, lo que le brinda una mayor estabilidad y un volumen considerablemente inferior al de los otros dos casos. Es importante tener en cuenta que existen diversas estructuras poliméricas del C_{60} , a partir de las cuales se podría construir otros polímeros distintos de los que se presentan en esta tesis. Sin embargo, hay que tener en consideración que la formación de polímeros a partir de las moléculas estudiadas depende enteramente del arreglo cristalino inicial.

Apéndice A

Funcionales LSDA y GGA

A.1. LSDA

La aproximación LSDA se basa en la expresión exacta de la energía de intercambio, Ec. (2.28), y en varias aproximaciones y ajustes numéricos de la energía de correlación de un gas homogéneo. La primera forma cuantitativa para la energía de correlación de un gas homogéneo fue propuesta en los años 30s por Wigner [109], como una interpolación de entre los límites de una baja y una alta densidad. La cuál estaba en un error debido a una expresión incorrecta para el límite de baja densidad, tal como se señaló en la Ref. [110] por el propio Wigner. Posteriormente, apareció el trabajo de Hedin y Lundqvist [111] utilizando la aproximación de fase aleatoria (Random Phase Approximation, RPA), la cual es la base de mucho del entendimiento de nuestro presente acerca de excitaciones y otros trabajos recientes como cálculos autoconsistentes GW [112]. Tal como se describió en la sección 2.4.1, los cálculos de Ceperley y Alder [11], y más recientemente de las Refs. [113, 114, 115], proveen resultados exactos para los casos sin polarizar y para los completamente polarizados. Estos resultados han sido ajustados a formas analíticas para el $\epsilon_c(r_s)$, donde r_s está dado por la Ec. (2.30), los cuales conducen a dos funcionales ampliamente utilizados, uno debido a Perdew y Zunger (PZ) [52], y el otro a Vosko, Wilkes y Nusiar (VWN) [116], los cuales son cuantitativamente muy similares. En ambos casos el potencial de correlación esta dado por

$$V_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_c(r_s)}{dr_s} \quad (\text{A.1})$$

1. Hedin-Lundqvist (HL) [111]

$$\epsilon_c^{HL}(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \left[(1+x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{A.2})$$

donde $A=21$, $C=0.045$ y $x = r_s/A$. El potencial de correlación es

$$V_c^{HL}(r_s) = -\frac{C e^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (\text{A.3})$$

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{C}{2} \left[(1+x^3) n \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{A.4})$$

donde $C=0.045$, $x = r_s/A$ y $A=21$.

$$V_c(r_s) = -\frac{C}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad (\text{A.5})$$

2. Perdew-Zunger (PZ) [52]

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{PZ}(r_s) &= -0,0480 + 0,0311n(r_s) - m0,0116r_s + 0,0020r_s n(r_s), \quad r_s < 1 \\ &= -\frac{0,1423}{1 + 1,9529\sqrt{r_s} + M0,3334r_s}, \quad r_s > 1 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

La expresión para V_c^{PZ} se puede consultar de la Ref. [52]. Para el caso de la polarización del espín, la interpolación para $\epsilon_c^{PZ}(r_s)$, se asume que tiene la misma forma funcional que el intercambio, Ec. (2.26), con f dado por la Ec. (2.27).

3. Vosko-Wilkes-Nusiar (VWN) [116]

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{VWN}(r_s) &= \frac{Ae^2}{2} \left[\log \left[\frac{y^2}{Y(y)} \right] + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left\{ \log \left[\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)} \right] + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2y+b} \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Aquí, $y = r_s^{1/2}$, $Y(y) = y^2 + by + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, $y_0 = -0,10498$, $b = 3,72744$, $c = 12,93532$ y $A = 0,0621814$. El potencial correspondiente puede ser obtenido de la Ec. A.1 con [117]

$$r_s \frac{d\epsilon_c^{VWN}(r_s)}{dr_s} = \frac{Ae^2}{2} \frac{c(y-y_0) - by_0y}{(y-y_0)(y^2 + by + c)} \quad (\text{A.8})$$

A.2. GGA

Hay muchas formas diferentes de aproximaciones dentro de la GGA, puesto que en esta tesis solo se considero la aproximación PBE y PBEsol, solo se dará una descripción de estas aproximaciones.

La forma PBE [17] es probablemente el funcional GGA más simple. El funcional PBE para el intercambio está dado por una forma simple para el factor F_x definido en la sección 2.4.2. La forma se escoge con $F_x(0)=1$ (así que la aproximación local es **recovered**) y $F_x \rightarrow \text{constante}$ a valores más grandes de s

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (\text{A.9})$$

donde $\kappa=0.804$ es escogida para satisfacer el enlace Lieb-Oxford. el valor de $\mu=0.21951$ es escogido para cancelar el término de la correlación. Esto puede resultar extraño, pero es hecho para estar en mejor acuerdo con los cálculos de Monte Carlo cuántico.

La forma para la correlación es expresada como la correlación local mas un término aditivo, las cuales dependen de los gradientes y de la polarización del espín. La forma escogida para satisfacer varias condiciones es [17]

$$E_c^{GGA-PBE}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3\mathbf{r}n[\epsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (\text{A.10})$$

donde $\zeta = (n^\uparrow, n^\downarrow)/n$ es la polarización del espín, r_s es el valor local del parámetro de la densidad, y t es el gradiente adimensional $t = |\nabla n|/(2\phi k_{TF}n)$. Aquí $\phi = ((1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3})/2$ y t es escalado por el vector de onda k_{TF} , y la forma final es

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \log \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \quad (\text{A.11})$$

donde el factor e^2/a_0 , con el radio de Bohr a_0 , es unitario en unidades atómicas. La función A está dada por

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\epsilon_c^{hom}}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.12})$$

Apéndice B

Método PAW

El método de las ondas aumentadas por proyectores (*projector-augmented wave*, PAW) fue introducido por Blöchl [29] y representa un intento por alcanzar, de forma simultánea, la eficiencia computacional del método de pseudopotenciales y y la eficiencia del potencial total de ondas planas aumentadas (*full-potential linearized augmented-plane-waves*, FLAPW) [118]. A diferencia de la aproximación del pseudopotencial, el método PAW toma en cuenta las características de los orbitales de valencia y asegura ortogonalidad entre las funciones de onda del núcleo y de valencia. En la aproximación PAW, las funciones de onda de todos los electrones de valencia (all-electron, AE) ψ_n^{AE} son construidas de las pseudo (PS) funciones de onda por medio de una transformación lineal:

$$|\psi_n^{AE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_l (|\phi_l^{AE}\rangle - |\phi_l^{PS}\rangle) \langle p_l^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (\text{B.1})$$

Las pseudo-funciones de onda ψ_n^{PS} (n es el índice de la banda) es la cantidad variacional y son expandidas en ondas planas. En las regiones entre las esferas PAW que rodean los átomos, las ψ_n^{PS} son idénticas a las funciones de onda AE ψ_n^{AE} , pero dentro de las esferas las ψ_n^{PS} son solo una mala aproximación a las funciones de onda exactas y son utilizadas como una herramienta computacional. Las funciones de onda parciales AE ϕ_i^{AE} son obtenidas para un átomo de referencia con una energía ε_i en el régimen de valencia y para un momento angular l_i , utilizando unidades atómicas nos queda:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla + V_{eff}^{AE} \right) |\phi_i^{AE}\rangle = \varepsilon_i |\phi_i^{AE}\rangle \quad (\text{B.2})$$

donde V_{eff}^{AE} es la componente esférica del potencial AE. El subíndice i es para referirnos a la energía de referencia ε_i , los números cuánticos del momento angular (l_i , m_i) y las coordenadas atómicas \mathbf{R}_i . Las funciones de onda parciales PS ϕ_i^{PS} no tienen nodos y son idénticas a las funciones de onda parciales fuera del radio del núcleo r_c (igual a la mitad de la distancia del vecino más cercano, aproximadamente) y coincide de forma continua en ϕ_i^{PS} dentro de estas esferas.

Las funciones proyectoras p_i^{PS} estas limitadas a ser duales a las ondas parciales ($\langle p_i^{PS} | \psi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$), y están construidas por un procedimiento de dos pasos: en el primero, las funciones χ_i son calculas vía:

$$|\chi_i^{AE}\rangle = \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\nabla - V_{eff}^{PS} \right) |\phi_i^{PS}\rangle \quad (\text{B.3})$$

donde V_{eff}^{PS} es la componente esférica del pseudopotencial efectivo, el cual puede ser escogido arbitrariamente dentro del el radio r_c pero tiene que coincidir con V_{eff}^{AE} para $r \geq r_c$. Las funciones proyectoras son combinaciones lineales de χ_i

$$|p_i^{PS}\rangle = \sum_j (B_{ji}^{-1}|\chi_j\rangle, \quad B_{ij} = \langle\phi_i^{PS}|\chi_j\rangle \quad (\text{B.4})$$

tal que ϕ_i^{PS} y p_i^{PS} son duales, $\langle p_i^{PS}|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$, y $r|p_i^{PS}\rangle = 0$ para $r > r_c$. Se puede demostrar que las funciones de onda parciales PS son las soluciones exactas de una ecuación de eigenvalores de Kohn-Sham generalizada

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2}\nabla + V_{eff}^{AE} + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle D_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle \\ & = \varepsilon_k \left(1 + \sum_{ij} |p_i^{PS}\rangle Q_{ij} \langle p_j^{PS}| \right) |\phi_k^{PS}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

con las cargas de compensación integradas Q_{ij} y los parámetros S_{ij} definidos por

$$Q_{ij} = \langle\phi_i^{AE}|\phi_j^{AE}\rangle - \langle\phi_i^{PS}|\phi_j^{PS}\rangle \quad (\text{B.6})$$

$$D_{ij} = \left\langle \phi_i^{AE} \left| -\frac{1}{2}\nabla + V_{eff}^{AE} \right| \phi_j^{AE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| -\frac{1}{2}\nabla + V_{eff}^{PS} \right| \phi_j^{PS} \right\rangle \quad (\text{B.7})$$

Dentro del método PAW la densidad de carga correspondiente a un eigen-estado AE Ψ_n^{AE} , $n(\mathbf{r}) = \langle\Psi_n^{AE}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\Psi_n^{AE}\rangle$ está compuesto de tres contribuciones

$$n(\mathbf{r}) = n^{PS}(\mathbf{r}) - n^{PS,1}(\mathbf{r}) + n^{AE,1}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.8})$$

donde

$$n^{PS}(\mathbf{r}) = \langle\Psi_n^{PS}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\Psi_n^{PS}\rangle \quad (\text{B.9})$$

es una pseudo densidad de carga suave calculada directamente de las pseudo-funciones de onda en un grid de ondas planas

$$n^{PS,1}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \langle\phi_n^{PS}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\phi_n^{PS}\rangle \langle\Psi_n^{PS}|p_i^{PS}\rangle \langle p_j^{PS}|\Psi_n^{PS}\rangle \quad (\text{B.10})$$

y

$$n^{AE,1}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \langle\phi_n^{AE}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\phi_n^{AE}\rangle \langle\Psi_n^{PS}|p_i^{PS}\rangle \langle p_j^{PS}|\Psi_n^{PS}\rangle \quad (\text{B.11})$$

La descomposición de las funciones de onda y de las densidades de carga ilustra el principio del método PAW: una pseudo función de onda sin nodos y su correspondiente pseudo densidad de carga son determinadas al resolver la ecuación de Kohn-Sham generalizada en un conjunto base de ondas planas.

El método PAW ha sido descrito como un método AE, esto es correcto en el sentido de que describe de forma correcta la característica nodal de los orbitales de valencia, los cuales, también están correctamente ortogonalizados a las funciones de onda del núcleo. Sin embargo, como esta basado en la aproximación del núcleo congelado (*frozen core*, FC), no es un método AE en el sentido de que todos los eigen-estados electrónicos sean tratados de forma autoconsistente.

Apéndice C

Métodos experimentales

C.1. Dispositivos de alta presión: DAC

La investigación en materiales bajo altas presiones ha sido largamente dependiente de la evolución de las celdas de presión. Las celdas de yunque de diamante (*Diamond anvil cells, DAC's*) son, en la actualidad, los dispositivos de alta presión más ampliamente utilizados. El DAC permite acceder a un rango de presiones muy altas en una forma relativamente fácil y segura, haciendo posible realizar medidas experimentales a presiones mayores a los 100 GPa.

El DAC fue desarrollado por primera vez por Jamieson, Lawson y Nachtrieb, y por Weir *et al.* en 1959 [119]. Un diagrama esquemático del DAC se muestra en la Fig. C.1. El principio de operación del DAC, y de hecho de todas las celdas de altas presiones, es similar; una fuerza F es aplicada a una pequeña superficie de área S , creando una presión $p = F/S$, la cual puede hacerse más grande al reducir el área de contacto. La generación de presiones muy grandes está limitada por la deformación y la eventual fractura del material que forma el dispositivo de presión. El DAC puede generar presiones muy grandes debido a la excepcional dureza del diamante, pero incluso diamantes de alta calidad se romperán bajo cargas suficientemente grandes.

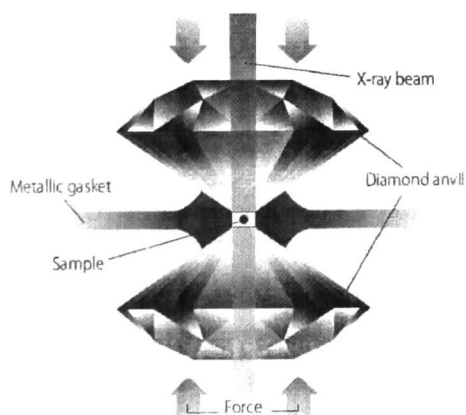


Figura C.1 Descripción esquemática del DAC.

En un DAC la muestra es colocada entre las superficies planas (*culatas*) de dos diamantes cortados, ver Fig. C.1. Las culatas están separadas por una junta delgada, la cual ha sido previamente indentada por los diamantes. En la mitad de la zona indentada hay una pequeña cavidad, la que constituye la cámara de presión dentro de la cual se coloca la muestra. Las dimensiones típicas para el diámetro de las culatas son de 0.1-1 mm, 0.3-0.2 mm para el espesor de la junta (reducida a $\approx 50\mu\text{m}$ en la zona indentada), y $\approx 50-200\mu\text{m}$ para el diámetro de la cavidad circular. La muestra es normalmente inmersa en un fluido, el cual llena la cámara y actúa como un medio presurizante asegurando hidrostática (o cuasi-hidrostática) y condiciones homogéneas. La transparencia del diamante abarca un rango muy amplio de frecuencias desde el ultravioleta cercano ($\approx 5.5\text{ eV}$) a el infrarojo, y más importante aún para estas aplicaciones, para rayos-X ($>10\text{keV}$), lo cual permite el uso de radiación para estudiar la muestra [3].

C.1.1. Medio presurizante

El medio transmisor de presión tiene un significativo efecto dentro de la cámara de la muestra. Idealmente, el medio transmisor debe permanecer como un fluido a altas presiones, y por lo tanto, se utilizan materiales tales como 4:1 metanol-etanol o aceite de silicona. Sin embargo, a presiones lo suficientemente grandes estos materiales se convierten en sólidos y el esfuerzo en la cámara de presión hace que se produzcan condiciones de no hidrostática. Esto puede afectar el patrón de difracción y causar dificultades al determinar la presión promedio dentro de la cámara. El uso del N_2 , Ar o He incrementa el rango de presión sobre el cual el esfuerzo permanece casi isotrópico y homogéneo, pero requiere del uso de técnicas criogénicas o cargar al sistema con gas a presión, lo cual complica la configuración del equipo experimental.

La aparición de esfuerzos no hidrostáticos es, a la vez, una dificultad y una oportunidad. Ya que experimentos bajo condiciones de no hidrostática pueden ser de gran valor al explorar las propiedades elásticas de sólidos. Mas aún, los efectos de no hidrostática en la estabilidad de las fases de alta presión es hasta ahora un campo relativamente inexplorado

C.2. Difracción de rayos-X

Las estructuras formadas en los experimentos de altas presiones son estudiadas utilizando técnicas de difracción de polvos debido a que los cristales usualmente no superan abruptos cambios que ocurren en las transiciones de fase discontinuas. La difracción de rayos-X es la técnica más utilizada, aunque la difracción de neutrones es también utilizada, y normalmente se aplica a presiones mucho más bajas [120]. Además hay otras técnicas que son útiles para detectar los cambios estructurales (dispersión Raman, transmitancia óptica, medidas de resistividad, etc.).

Debido a que el tamaño de las muestras es muy pequeño (del orden de $100\mu\text{m}$) el haz de difracción de rayos-X es muy débil. Desde los principios de la década de los 80s, las instalaciones del sincrotrón se volvieron ampliamente disponibles para la realización de estudios de dispersión de energía de difracción de rayos-X (*energía-dispersive x-ray-diffraction*, EDX) en el cual el haz completo del sincrotrón (con una gran cantidad de

longitudes de onda) incide en la muestra y el patrón de difracción es registrado como una función de energía de rayos-X a un solo ángulo de dispersión. Uno de los avances importantes en las técnicas de difracción de polvos, fue la introducción del plato detector de imágenes [121]. Nelmes y McMahon desarrollaron estas técnicas de tal forma que una gran parte del patrón de difracción 2D puede ser registrado, el cual anunció el cambio a la dispersión de ángulo de difracción de rayos-X (*angle-dispersive powder diffraction, ADX*) en la década de los 90s. En este método, un haz monocromático de rayos-X es utilizado, así que la intensidad del haz es muy débil. Sin embargo, en compensación se pueden registrar todas las líneas de difracción en una. El integrar alrededor de los anillos de difracción provee valores precisos para las intensidades de los picos y mejora la relación señal/ruido. La determinación estructural generalmente envuelve un refinamiento de Rietveld [122], en éste se propone un modelo estructural, cuyos parámetros son refinados al minimizar la desviación entre el patrón de difracción calculado y el observado. El uso del DAC, ADX y de los métodos avanzados para la adquisición de datos y el análisis ha revelado muchos nuevos y sorprendentes resultados en las fases de alta presión [3].

Apéndice D

Publicaciones

Artículos publicados relacionados con la tesis

1. Sinhué López, A. H. Romero, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, First-principles study of the high-pressure phase transition in ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 : From cubic spinel to orthorhombic post-spinel structures, *Phys. Rev. B* **79**, 214103 (2009)
2. S. López-Moreno, A. H. Romero, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, Ab initio study of the high pressure phases and dynamical properties of ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 , *High Press. Res.* **29**, 573 (2009)
3. S. López-Moreno, A. H. Romero, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, Ab initio calculations of the wolframite MnWO_4 under high pressure, *High Press. Res.* **29**, 578 (2009)
4. J. Ruiz-Fuertes, S. López-Moreno, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, R. Lacomb-Perales, A. Segura, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, A.H. Romero, and J. González, High-pressure phase transitions and compressibility of wolframite-type tungstates, *J. Appl. Phys.* **107**. 083506 (2010)

Artículos publicados no relacionados con la tesis

1. Sinhué López, A. H. Romero, J. Mejía-López, J. Mazo-Zuluaga and J. Restrepo, Structure and electronic properties of iron oxide clusters: A first-principles study, *Phys. Rev B* **80**, 085107 (2009)
2. S. López-Moreno, A. H. Romero, A. Muñoz and U. Schwingenschlögl, First principles description of atomic gold chains in $\text{Ge}(001)$, *Phys. Rev. B* **81**, 041415(R) (2010)

Artículos en proceso

1. A. G. Garcia, S. López-Moreno, L. M. Hoyos Palacio, J. F. Perez Robles, J. González Hernández, A. Muñoz, and A. H. Romero, Characterization of potassium doped carbon nanotubes: experiment and *ab initio* calculations.
2. Manuel Presnitz, Christian Helbig, Georg Eickerling, S. López-Moreno, Aldo H. Romero and Wolfgang Scherer, Experimental Study of Polymeric Methyltrioxorhenium and associated Quantum Chemical Modeling.

3. S. López-Moreno, F. J. Manjón, A. H. Romero, P. Rodríguez-Hernández and A. Munoz, Ab initio study of the high pressure phases and dynamical properties of ZnAl_2O_4 and ZnGa_2O_4 .
4. S. López-Moreno and A. H. Romero, Oxygen adsorption on (111) transition metal surfaces: Cu and Ni.
5. S. López-Moreno, A. H. Romero, and A. Munoz, Polymer heterofullerene chains of $\text{C}_{48}\text{X}_{12}$ [X=B, N].
6. S. López-Moreno, A. H. Romero, A. Munoz and U. Schwingenschlögl, First principles description of atomic gold chains in Ge(001). II the $c(8\times 2)$ configuration.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [3] A. Mujica, Angel Rubio, A. Munoz and R.J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 863 (2003).
- [4] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1998).
- [5] C. D. Sherrill and H. F. Schaefer, *Adv. Quant. Chem. B* **34**, 143 (1999).
- [6] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [7] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [8] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic theory and practical methods*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [9] J. P. Perdew and S. Kurth, *Lecture Notes in Phys.* **620**, 1 (2003).
- [10] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1998).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [12] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 807 (1969).
- [13] P. S. Svendsen and U. von Barth, *Phys. Rev. B* **54**, 17402 (1996).
- [14] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* **57**, 309 (1996).
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gabor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [19] S.-K. Ma and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **165**, 18 (1968).
- [20] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemists's Guide to Density Functional Theory*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).

- [21] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [22] R. Colle and O. Salvetti, *Theo. Chim. Acta* **53**, 59 (1979).
- [23] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, (Saunders College Publishing. College Edition 1976. United States of America) 826 pp.
- [24] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [25] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, *J. Phys. C* **6**, 1572 (1973).
- [26] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi* **119**, 9 (1983).
- [27] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [28] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [29] Bloch P. E., *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [30] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [31] G Kresse and J Hafner, *J. Phys.: Condm. Matter* **6**, 82452 (1994).
- [32] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [33] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [34] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [35] K. Parlinski, Z. Q. Li Z. Q. and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4063 (1997).
- [36] K. Parlinski, Computer Code PHONON. See: <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon>.
- [37] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [38] P. Papon, J. Leblond, and P.H.E. Meijer, *The physics of phase transitions: concepts and applications*, (Springer 2006).
- [39] A.F. Reid and A.E. Ringwood, *Earth Planet Sci. Lett.* **6**, 205(1969).
- [40] S. Ono, J.P. Brodholt and G.D. Price, *Phys. Chem. Minerals* **35**, 381 (2008).
- [41] M. Akaogi, Y. Hamada, T. Suzuki, M. Kobayashi, M. Okada, *Phys. Earth Planet Int.* **115**, 67 (1999).
- [42] T. Irifune, H. Naka, T. Sanehira, T. Inoue, K. Funakoshi, *Phys. Chem. Miner.* **29**, 645 (2002).
- [43] S. Ono, T. Kikewaga and Y. Ohishi, *Phys. Chem. Minerals* **33**, 200 (2006).
- [44] A. Chopelas and A.M. Hofmeister, *Phys. Chem. Minerals* **18**, 279 (1991).
- [45] D. Levy, A. Pavese, A. Sani and V. Pischedda, *Phys. Chem. Minerals* **28**, 612 (2001).
- [46] D. Levy, A. Pavese and M. Hanfland, *Phys. Chem. Minerals* **27**, 638 (2000).

- [47] D. Errandonea, Ravhi S. Kumar, F.J. Manjón, V.V. Ursaki and E.V. Rusu, *Phys. Rev. B* **79**, 024103 (2009).
- [48] Leonardo Pisani, Tulika Maitra and Roser Valentí, *Phys. Rev. B* **73**, 205204 (2006).
- [49] A. Bouhemadou and R. Khenata, *Phys. Lett. A* **360**, 339 (2006).
- [50] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri and B. Bouhafs, *Phys. Lett. A* **344**, 271 (2005).
- [51] C.M. Fang, C.-K. Loong, G.A. de Wijs and G. de With, *Phys. Rev. B* **66** 144301 (2002).
- [52] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [53] D. Alfè, (1998). Program available at <http://chianti.geol.ucl.ac.uk/~dario>.
- [54] D. Alfè, G. D. Price, M. J. Gillan, *Phys. Rev. B* **64**, 045123 (2001).
- [55] J.M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendás, M.A. Blanco and L. Pueyo, *Phys. Rev. B* **63**, 184°01 (2001).
- [56] Su-Huai Wei and S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* **63**, 045112 (2001).
- [57] Suresh K. Sampath and James F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 649 (1998).
- [58] S.K. Sampath, D.G. Kanhere and R. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3635 (1999).
- [59] F. J. Manjon, Private communication.
- [60] G.G.P. Van Workom, J.H. Haanstra and H.v.d. Boom, *J. Raman Spectrosc.* **1**, 513 (1973).
- [61] Sinhué López, A. H. Romero, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, *Phys. Rev. B* **79**, 214103 (2009).
- [62] Sinhué López, A. H. Romero, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, *High Press. Res.* **29**, 573 (2009).
- [63] S. Asbrink, A. Waskowska, J. S. Olsen and L. Gerward, *Phys. Rev. B* **57**, 4972 (1998).
- [64] H. G. Giesber, W. T. Pennington and J. W. Kolis, *Acta Crystallogr. C* **57**, 329 (2001).
- [65] H. G. Giesber, W. T. Pennington and J. W. Kolis, *Acta Crystallogr. C* **57**, 329 (2001).
- [66] L. Malavasi, C. Tealdi, G. Flor and M. Amboage, *Phys. Rev. B* **71**, 174102 (2005).
- [67] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [68] D. Errandonea and F. J. Manjón, *Progress in Materials Science* **53**, 711 (2008).
- [69] D. Errandonea, D. Martínez-García, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes and A. Segura, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 091913 (2006).
- [70] A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. B* **28**, 2899 (1972).
- [71] M. Daturi, M. M. Borel, A. Leclaire, L. Savary, G. Costentin, J. C. Lavalley and B. Raveau, *J. Chem. Phys. Phys. Chem. Biol.* **93**, 2043 (1996).

- [72] A. Jayaraman, S. Y. Wang and S. K. Sharma, *Curr. Sci.* **69**, 44 (1995).
- [73] R. Lacomba-Perales, D. Errandonea, D. Martinez-Garcia, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, J. C. Chervin and A. Polian, *Phys. Rev. B* **79**, 094105 (2009).
- [74] A. Perakis, E. Sarantapoulou and C. Raptis, *High Press. Res.* **18**, 181 (2000).
- [75] D. Errandonea, F. J. Manjon, N. Garro, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz and C. Y. Tu, *Phys. Rev. B* **78**, 054116 (2008).
- [76] D. Errandonea, M. Somayazulu and D. Häusermann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **235**, 162 (2003).
- [77] D. Errandonea, *Phys. Stat. Sol. (b)* **242**, R125 (2005).
- [78] J. Macavei and H. Schulz, *Zeitschrift für Kristallographie* **207**, 193 (1993).
- [79] J. Ruiz-Fuertes, S. López-Moreno, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, R. Lacomba-Perales, A. Segura, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, A.H. Romero, and J. González, *J. Appl. Phys.* **107**, 083506 (2010)
- [80] M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, and A. P. Litvinchuk, *Phys. Rev. B* **80**, 212302 (2009)
- [81] S. López-Moreno, A. H. Romero, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz, *High Press. Res.* **29**, 578 (2009).
- [82] G. Lautenschläger, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Böhm, M. Bonnet and H. Fuess, *PPhys Rev. B* **48**, 6087 (1993).
- [83] L. Kihlborg and E. Gebert, *Acta Crystallog. B* **26**, 1020 (1970).
- [84] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz and G. Aquilanti, *Phys. Rev. B* **72**, 174106 (2005).
- [85] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz and G. Aquilanti, *Phys. Rev. B* **73**, 224103 (2006).
- [86] A. Jayaraman, G. A. Kourouklis, L. G. Van Uitert, W. H. Grodkiewicz and R. G. Maines, *Physica A* **156**, 325 (1988).
- [87] F. J. Manjón, D. Errandonea, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, N. Garro, J. Pellicer-Porres, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner and G. Aquilanti, *Phys. Status Solidi B* **244**, 295 (2007).
- [88] L. Hultman, S. Stafström, Z. Czigány, J. Neidhardt, N. Hellgren, I. F. Brunell, K. Sue-naga, and C. Colliex, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 225503 (2001).
- [89] S. Stafström, L. Hultman, and N. Hellgren, *Chem. Phys. Lett.* **340**, 227 (2001).
- [90] M. Raid Manaa, D. W. Sprehn, and H. A. Ichord, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13990 (2002).
- [91] E. Emanuele, F. Negri, and G. Orlandi, *Chem. Phys.* **306**, 315 (2004).

- [92] R. Xie, G. W. Bryant, L. Jensen, J. Zhao, V. H. Smith, *J. Chem. Phys.* **118**, 8621 (2003).
- [93] M. R. Manaa, D. W. Sprehn, H. A. Ichord, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 405 (2003).
- [94] F. L. Gu, Z. Chen, H. Jiao, W. Q. Tian, Y. Aoki, W. Thiel, and P. von R. Schleyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 4566 (2004).
- [95] Z. Chen, H. Jiao, *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.* **16**, 726 (2003). ⁶
- [96] M. R. Manaa, *Chem. Phys. Lett.* **382**, 194 (2003).
- [97] M. R. Manaa, H. A. Ichord, D. W. Sprehn, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 449 (2003).
- [98] M. R. Manaa, R. Xie, and V. H. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 101 (2004).
- [99] E. Emanuele, F. Negri, and G. Orlandi, *Inorg. Chimica Acta* **360**, 1052 (2007).
- [100] P. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. Hommes, *J. Am Chem. Soc.* **118**, 6317 (1996); M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **67**, 1333 (2002); S. Patchkovskii, W. J. Thiel, *Mol. Model.* **6** 67 (2000); P. R. Schleyer, M. Manoharan, Z. X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. Hommes, *Org. Lett.* **3**, 2465 (2001).
- [101] M. R. Manaa, *Solid State Comm.* **129**, 379 (2004).
- [102] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [103] (a) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20**, 1423 (1990); (b) R.D. Johnson, G. Meijer, and D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8983 (1990); (c) R. Tycko, R. C. Haddon, G. Dabbagh, S. H. Glarum, D. C. Douglass, and A. M. Muzsca, *J. Phys. Chem.* **95**, 518 (1991); (d) R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni, *Accounts of Chem. Res.* **25**, 169 (1992).
- [104] W. I. E. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, *Nature (London)* **353**, 147 (1991).
- [105] J. E. Perez-Terrazas, A. H. Romero, and M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 128 (2008).
- [106] C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, *Phys. Rev. B* **65**, 224208 (2002).
- [107] E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, and P. Ordejon, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2328 (2000).
- [108] C. Fonseca Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **25**, 189 (2004).
- [109] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [110] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [111] L. Hedin and S. Lundquist, *Solid State Physics*, (edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1969, Vol. **23**, p. 1).
- [112] B. Holm, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 788 (1999).

-
- [113] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994).
- [114] Y. Kwon, D. M. Ceperley, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **58**, 6800 (1998).
- [115] P. Gori-Giorgi, F. Sacchetti, and G. B. Bachelet, *Phys. Rev. B* **61**, 7353 (2000).
- [116] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1983).
- [117] W. E. Pickett, *Computer Physics Reports* **9**, 115 (1989).
- [118] D. J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Norwell, MA, 1994).
- [119] S.M. Peiris and G.J. Piermarini (eds.), *Static Compression of Energetic Materials, Shock Wave and High Pressure Phenomena* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008).
- [120] S. Klotz, J. M. Besson, G. Hamel, R. J. Nelmes, J. S. Loveday and W. G. Marshall, *High. Press. Res.* **14**, 249 (1996).
- [121] O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya and T. Matsushita, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 967 (1992).
- [122] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. SINHUÉ LÓPEZ MORENO TITULADA: "TRANSICIONES DE FASE ESTRUCTURALES INDUCIDAS POR PRESIÓN DESDE PRIMEROS PRINCIPIOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., EL DÍA 28 DE MAYO DE 2010



Dr. Aldo Humberto Romero Castro



Dr. Omar Jiménez Sandoval



Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval



Dr. Alberto Vela Amieva



Dr. Claudio Marcelo Zicovich Wilson

