



*Facultad
de
Ciencias*

**Propiedades estructurales,
magnéticas y ópticas del material en
capas CsMnF_4 reanalizadas a la luz
de simulaciones de primeros
principios**

Structural, magnetic and optic properties of the layered
 CsMnF_4 material, reanalysed in the light of first
principle simulations

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Guillermo Santamaría Fernández
Director: José Antonio Aramburu-Zabala Higuera

Junio - 2021

A papá.

Agradecimientos

A mi director de TFG, Antonio, por ayudarme en todo lo que he necesitado y por dedicar su tiempo a enseñarme.

A mi familia, por apoyarme cuando lo he necesitado. En particular, a mi padre, quién hubiese estado orgulloso de este trabajo.

A mis amigos, por todos los momentos que hemos pasado juntos.

Resumen

Los materiales que contienen iones Mn^{3+} han sido objeto de muchos estudios en los últimos años debido a la aparición de nuevas propiedades de gran interés básico y aplicado. Por ejemplo, sus propiedades estructurales, ópticas, magnéticas y de transporte de corriente, particularmente la magnetorresistencia colosal en algunas oxomanganitas. Para poder tener un mejor conocimiento de las propiedades de las oxomanganitas es muy conveniente comenzar por el estudio de sistemas modelo algo más sencillos, como los fluoruros de fórmula AMnF_4 ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$), donde los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ se colocan en capas alternadas por capas de iones A^+ y los complejos de cada capa tienen un orden antiferrodistorso, alternando el eje largo de uno con el corto del siguiente.

En este trabajo se estudia mediante cálculos de primeros principios las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del compuesto CsMnF_4 . En particular, se estudia si las distorsiones de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ son el resultado de una inestabilidad de tipo Jahn-Teller y la influencia que ello puede tener sobre el estado fundamental y el magnetismo de este compuesto. Además, se realizan cálculos de las transiciones $d-d$ de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ y se estudia la transición de fase del CsMnF_4 bajo presión.

Palabras clave: Simulación, primeros principios, acoplamiento vibrónico, efecto Jahn-Teller, fluoromanganatos.

Abstract

Materials with Mn^{3+} ions have been studied in recent years due to the discovery of their interesting new basic and applicated properties. For example, their structural, optic, magnetic and current transport properties, in particular colossal magnetoresistance in some oxomanganites. In order to better understand these compounds, it is advised to start the study with simpler model systems, such as the fluoromanganates with formula AMnF_4 ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$), where the $(\text{MnF}_6)^{3-}$ complex are placed in layers alternating with A^+ ions layers, while the complex have antiferrodistorso order, alternating elongated and contracted axis.

In this paper we will study the structural, optic and magnetic properties of the CsMnF_4 compound with first principle simulations. In particular, we study if the distortions of the $(\text{MnF}_6)^{3-}$ complex are the result of Jahn-Teller instabilities and the effects this may have on the fundamental state and magnetic properties of this compound. In addition, we calculate $d-d$ transitions of the $(\text{MnF}_6)^{3-}$ complex and study the phase transition of CsMnF_4 under pressure.

Key words: Simulation, first principles, vibronic coupling, Jahn-Teller effect, fluoromanganates.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Manganatos	1
1.2. Familia AMnF_4	2
1.3. Objetivos del trabajo	4
1.4. Organización del trabajo	5
2. Métodos computacionales	7
2.1. Introducción	7
2.2. Ecuación de Schrödinger	7
2.3. Aproximación adiabática	8
2.4. Principio variacional de Rayleigh	9
2.5. Aproximación a un electrón	9
2.5.1. Método de Hartree-Fock	9
2.5.2. Ciclos SCF para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock	10
2.5.3. Aproximación LCAO	11
2.6. Mejoras al método de Hartree-Fock	11
2.7. Teoría del funcional de la densidad	12
2.7.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	12
2.7.2. Método de Kohn y Sahm	13
2.7.3. Aproximación al potencial de intercambio y correlación	14
2.8. Programas utilizados	15
2.8.1. Programas para simulaciones de primeros principios DFT	15
2.8.2. Programa Ewald para cálculo de potenciales electrostáticos de red	16
2.8.3. Programas para la representación de resultados	16
3. Acoplamiento vibrónico	17
3.1. Introducción	17
3.2. Teoría perturbativa del acoplamiento vibrónico	18
3.3. Efecto Jahn-Teller $E_g \otimes e_g$ en complejos octaédricos	19
3.4. Efecto pseudo Jahn-Teller	22
3.5. Diferencias entre los tres tipos de acoplamientos vibrónicos	24
4. Estudio computacional de CsMnF_4	25
4.1. Optimización de la geometría de CsMnF_4	25

4.2.	Origen de la distorsión de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$	27
4.2.1.	Obtención de la fase madre	28
4.2.2.	Anisotropía de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ en CsMnF_4 y $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en CsFeF_4	30
4.2.3.	Niveles electrónicos de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ de CsMnF_4 en la geometría de la fase madre	30
4.2.4.	Efecto pseudo Jahn-Teller	33
4.3.	Transiciones ópticas $d-d$	34
4.4.	Magnetismo	35
4.5.	Transición de fase bajo presión	39
5.	Algunos resultados de KMnF_4 y NH_4MnF_4	42
5.1.	KMnF_4	42
5.1.1.	Estructura experimental	42
5.1.2.	Optimización de la geometría de KMnF_4	43
5.1.3.	Fase madre KFeF_4	43
5.1.3.1.	Optimización de la geometría de la fase madre KFeF_4	43
5.1.3.2.	Complejos $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en KFeF_4	44
5.2.	NH_4MnF_4	44
6.	Conclusiones y trabajo futuro	46
6.1.	Trabajo futuro	46

Capítulo 1

Introducción

1.1. Manganatos

El estudio de los compuestos con Mn^{3+} , denominados manganatos y de los cuales los más importantes son los oxomanganatos o manganitas, resulta de gran interés en la actualidad debido a la multitud de propiedades básicas y aplicadas que poseen. Entre estas, destaca especialmente la magnetorresistencia colosal, una propiedad que permite variar la resistencia eléctrica del material variando la intensidad del campo magnético aplicado sobre él. Esta propiedad tiene interés práctico, en particular en el uso de laminas delgadas que puedan tener gran resistividad en campos magnéticos bajos [1].

Dentro de los manganatos, destacan tanto los oxomanganatos o manganitas (materiales con iones Mn^{3+} y O^{2-}) [2] [3] como los fluoromanganatos (materiales con iones Mn^{3+} y F^-) [4] [5]. Muchos fluoromanganatos son materiales iónicos que contienen iones complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ con geometría tipo octaédro deformado, donde los electrones con carácter dominante $3d(\text{Mn})$ están muy localizados dentro del complejo (Figura 1.1). Esta distorsión se ha asociado habitualmente a un tipo particular de acoplamiento vibrónico (acoplamiento entre las vibraciones locales y los electrones del complejo) conocido como efecto Jahn-Teller, de forma que frecuentemente se denomina en la literatura al ion Mn^{3+} como un *ion Jahn-Teller*, aludiendo que siempre que este ion está presente, las inestabilidades estructurales se supone que son debidas al efecto Jahn-Teller [2] [4] [5].

Este trabajo pretende ampliar el conocimiento sobre el origen microscópico de las inestabilidades estructurales de los fluoromanganatos, fijándonos en la familia AMnF_4 ($A = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+), donde hay una gran cantidad de datos experimentales. En particular, estudiaremos en este trabajo el compuesto CsMnF_4 , el origen de sus distorsiones, la influencia del orden magnético y sus implicaciones sobre las propiedades ópticas. Dentro del estudio del origen microscópico de las inestabilidades estructurales, uno de los puntos más importantes será analizar si son debidas o no a un efecto Jahn-Teller.

1.2. Familia $AMnF_4$

Los materiales de la familia $AMnF_4$ ($A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ y NH_4^+) son materiales en capas, donde el empaquetado de las capas viene gobernado por el tamaño del monocation A [4]. En la tabla 1.1 se incluyen el grupo espacial, el orden magnético y los detalles de la geometría de los complejos $(MnF_6)^{3-}$ en cada material de esta familia. Se observa que todos estos materiales tienen simetría baja (monoclínica o triclínica) a excepción del $CsMnF_4$ que tiene simetría tetragonal. De la misma forma, $CsMnF_4$ es el único material ferromagnético, siendo antiferromagnéticos el resto de materiales de la familia (a excepción del $LiMnF_4$ cuyo magnetismo es desconocido).

Los complejos $(MnF_6)^{3-}$ en estos materiales están distorsionados en las tres direcciones del espacio, siendo las distancias entre los manganesos y los flúor diferentes en cada dirección espacial y los ángulos F-Mn-F diferentes de 90° . Asimismo, los ángulos de los puentes Mn-F-Mn entre los complejos no son de 180° , de forma que los complejos están ligeramente girados respecto del eje c del cristal.

El material $CsMnF_4$ tiene estructura tetragonal $P4/n$, parámetros de malla $a = 7.944\text{\AA}$ y $c = 6.3376\text{\AA}$ [6], 4 fórmulas por celda e iones cuya carga nominal es Cs^+ , Mn^{3+} y F^- , con capas de complejos $(MnF_6)^{3-}$ separadas por capas de iones Cs (ver figura 1.1, donde aparece la estructura cristalina de $CsMnF_4$, con un complejo $(MnF_6)^{3-}$ completo). Todos los sitios de Mn son equivalentes por simetría, pero hay dos sitios de Cs distintos y los ejes 4 pasan por los dos $Cs1$ (ver figura 1.2) que se encuentran a altura distinta de $c/2$, con un plano de deslizamiento diagonal n perpendicular a los ejes 4 situado a altura $c/2$ que relaciona cada pareja de Cs equivalentes (ver figura 1.2).

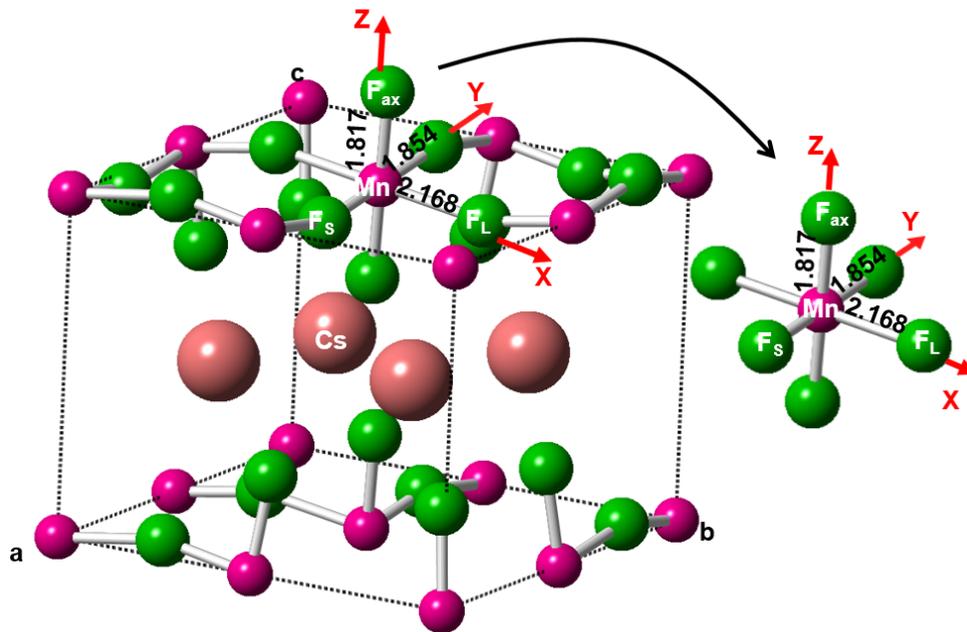


Figura 1.1: Estructura en capas de $CsMnF_4$ y complejo $(MnF_6)^{3-}$ con los ejes x, y, z locales del complejo.

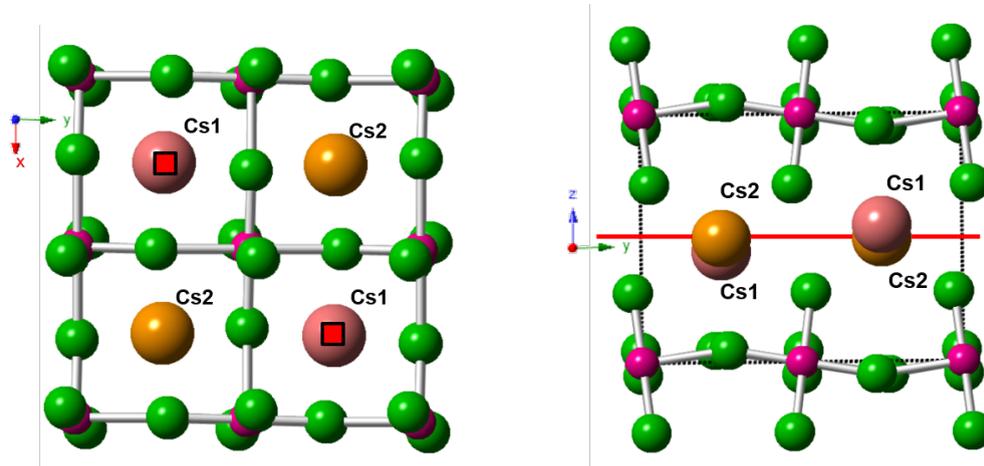


Figura 1.2: Elementos de simetría de la estructura de $CsMnF_4$, grupo espacial $P4/n$. Izquierda: vista superior donde se observan los dos ejes 4, marcados con un cuadradito rojo, que pasan por los Cs1. Derecha: vista lateral donde se ha marcado con una línea roja el plano n con deslizamiento diagonal, que pasa por los dos Cs2.

Material	Grupo espacial	Magnetismo	$R_l/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$\theta/^\circ$	Referencia
$LiMnF_4$	$P2_1/c$ (14)	-	2.137	1.868	1.818	132.6°	[7]
$NaMnF_4$	$P2_1/c$ (14)	AFM	2.167	1.869	1.808	138.4°	[8]
$KMnF_4$	$P2_1/a$ (14)	AFM	2.102	1.923	1.808	140.4°	[6]
$TlMnF_4$	$I2/a$ (15)	AFM	2.146	1.861	1.803	146.5°	[9]
$RbMnF_4$	$P2_1/a$ (14)	AFM	2.168	1.903	1.802	152.1°	[6]
$CsMnF_4$	$P4/n$ (85)	FM	2.168	1.854	1.817	161.9°	[6]
NH_4MnF_4	$P1$ (1)	AFM	-	-	-	-	[10]

Tabla 1.1: Datos sobre la estructura de la familia $AMnF_4$. Se incluye el grupo espacial de cada material y su orden magnético, ferromagnético (FM) o antiferromagnético (AFM), así como las tres distancias diferentes entre el Mn central y los F en los complejos de MnF_6 (R_l , R_s y R_{ax}) y el ángulo puente θ formado por dos Mn y un F consecutivos. No se incluye ni el magnetismo de $LiMnF_4$ ni los detalles de los complejos MnF_6 en la estructura de NH_4MnF_4 por ser desconocidos.

Como se ha comentado antes, habitualmente se ha considerado que los complejos $(MnF_6)^{3-}$ de $CsMnF_4$ son octaedros distorsionados por efecto Jahn-Teller, alargando uno de los F (denominado flúor axial, F_{ax}) dentro de la capa y encogiéndolos otros 4 en el plano perpendicular (denominados flúor ecuatoriales, F_{eq}). Sin embargo, esta distorsión no resulta coherente con la simetría del cristal discutida anteriormente, ya que la dirección principal es la c perpendicular a las capas (la dirección de los ejes principales de orden 4), mientras que las direcciones a y b corresponden al plano de las capas. Por contra, parece mucho más lógico asignar a los complejos $(MnF_6)^{3-}$ los ejes locales $\{X, Y, Z\}$ indicados en la figura 1.1, de forma que la dirección Z del F_{ax} esté, más o menos, en la dirección c entre capas (dirección de los ejes 4) a distancia R_{ax} del Mn, mientras que los 4 F_{eq} estarán, más o

menos, situados en una capa. Entonces, denominamos F_s al F situado a la distancia corta R_s en el plano respecto al Mn, y F_l al F situado a la distancia larga R_l .

El orden FM experimental de la estructura de CsMnF_4 se muestra en la figura 1.3, con todos los iones Mn^{3+} en situación de alto spin $S = 2$.

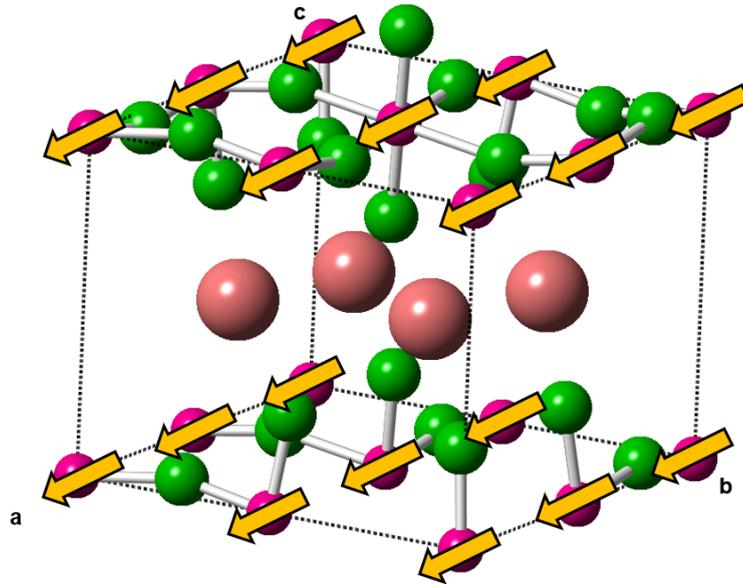


Figura 1.3: Orden magnético ferromagnético en la estructura de CsMnF_4 , en el que todos los Mn se encuentran con configuración de spin up $S=2$.

1.3. Objetivos del trabajo

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el origen de la estructura del material en capas CsMnF_4 , relacionando su estructura cristalina con el magnetismo. Para realizar dicho estudio se han llevado a cabo sobre este sistema simulaciones atomísticas de primeros principios (resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica del sistema y, a partir de ello, cálculo mecano-cuántico de diversas propiedades) sobre este sistema, estudiando la estructura cristalina y magnética de este, sus propiedades ópticas y la transición de fase que ocurre al aplicar presión en el material, que ha sido asociada a un cambio de spin en el sistema [11].

En particular, se ha estudiado el origen de la distorsión de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$, que había sido asociada en la literatura al efecto Jahn-Teller, aunque en este trabajo se muestra que en realidad se debe a otro tipo de acoplamiento vibrónico, la suma de un efecto pseudo Jahn-Teller y al acoplamiento con modos totalmente simétricos.

Adicionalmente, se ha comenzado el estudio de la estructura de otros compuestos de la familia de AMnF_4 , en concreto de KMnF_4 y NH_4MnF_4 , aunque sólo ha dado tiempo a empezar el estudio de estos sistemas y se tratará de completarlo en el futuro.

Debido a la naturaleza del tema a tratar este trabajo tiene un doble objetivo formativo. Por un lado, se trata de aprender a realizar cálculos atomísticos (cuánticos) de primeros principios, junto con la teoría que los sustenta, analizando críticamente los resultados obtenidos, conociendo tanto la potencia de los cálculos como sus aproximaciones y limitaciones. Por otro lado, se ha estudiado la teoría de acoplamientos entre vibraciones y electrones (acoplamiento vibrónico) y sus implicaciones en las inestabilidades de los sólidos. Además, se ha hecho un estudio del orden magnético en los materiales y su relación con las inestabilidades estructurales.

Es importante notar que este trabajo, junto a su carácter de aprendizaje y aplicación de conocimientos, tiene un carácter de introducción a la investigación, en la línea de la declaración hecha en 2014 por la comisión plenaria de la American Physical Society [12] recomendando con mucho énfasis a todas las universidades americanas que todos los estudiantes de grado deberían hacer antes de su graduación algún trabajo con este carácter debido a los muchos beneficios y habilidades básicas que proporcionan estos trabajos para la futura práctica laboral.

1.4. Organización del trabajo

El trabajo se divide en seis capítulos incluyendo esta introducción, que siguen a partir de aquí la siguiente estructura:

- El segundo capítulo desarrolla la teoría en la que se basan las simulaciones computacionales de primeros principios llevadas a cabo en este trabajo, describiendo desde la ecuación de Schrödinger hasta la teoría del funcional de la densidad. También se detallan todos los programas computacionales usados en el trabajo, con sus aspectos técnicos generales.
- El tercer capítulo explica el concepto de acoplamiento vibrónico, poniendo especial énfasis en la distinción de los tres tipos de acoplamiento vibrónico: acoplamiento con modos totalmente simétricos, efecto Jahn-Teller y efecto pseudo Jahn-Teller. Este capítulo es clave para el resto del trabajo, ya que en la literatura a menudo se confunden estos efectos dando lugar a errores en la interpretación de las distorsiones en los materiales estudiados.
- El cuarto capítulo desarrolla el estudio computacional del material CsMnF_4 . Primero se incluyen las pruebas realizadas para las simulaciones de primeros principios y el estudio de la estructura experimental, y a continuación se estudia el origen de la distorsión de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$, obteniendo la fase madre de alta simetría y estudiando si existe o no degeneración en los orbitales d del Mn. También, se analiza la relación entre la estructura y el orden magnético, se calculan las transiciones ópticas d-d y se comparan con los datos experimentales y se estudia la transición de fase bajo alta presión, que ha sido asociada anteriormente a un cambio de spin de los iones Mn^{3+} [11].
- En el quinto capítulo se incluyen algunos resultados obtenidos sobre las estructuras de KMnF_4 y NH_4MnF_4 .

- Por último, el sexto capítulo está dedicado a resumir las conclusiones de este trabajo y a explicar el trabajo futuro necesario para seguir comprendiendo la familia de sistemas $AMnF_4$.

Capítulo 2

Métodos computacionales

2.1. Introducción

En las últimas décadas el avance teórico y tecnológico ha permitido el desarrollo de las simulaciones computacionales como herramienta importante para el avance del conocimiento científico. En particular en el campo de física del estado sólido, permiten obtener resultados precisos que expliquen datos experimentales y posibiliten el avance de la teoría, pudiendo incluso predecir nuevas propiedades en sistemas difíciles de estudiar experimentalmente.

En este trabajo se utilizan las simulaciones de primeros principios (cálculos “*ab initio*”) para resolver la ecuación de Schrödinger en sólidos, utilizando los datos experimentales únicamente como punto de partida e introduciendo aproximaciones que permitan su resolución.

2.2. Ecuación de Schrödinger

En lo que sigue se utilizarán letras mayúsculas con subíndices del alfabeto latino ($\vec{R}_a, \vec{R}_b, \dots$) para designar a los núcleos y letras minúsculas con subíndices numéricos ($\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$) para designar a los electrones. Las ecuaciones se expresan en unidades atómicas ($e = \hbar = m = 1$) por simplicidad.

El problema básico de la mecánica cuántica no relativista consiste en resolver la ecuación de Schrödinger, que en su forma de ecuación de operadores independiente del tiempo se escribe

$$\hat{H}\psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E\psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema, E su energía, ψ su función de onda y $\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}$ designan los conjuntos de coordenadas de los núcleos y los electrones respectivamente. Resolver la ecuación de Schrödinger significa obtener los autovalores E y las autofunciones ψ , con lo que se podría, teóricamente, calcular cualquier propiedad del sistema.

El hamiltoniano del sistema se puede escribir como la suma de la energía cinética de los núcleos (T_n) y electrones (T_e) más la energía potencial de interacción entre núcleos (V_{nm}),

electrones (V_{ee}) y entre núcleos y electrones (V_{en})

$$\begin{aligned} \hat{H} &= T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} = \\ &= - \sum_a \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,a} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde Z_a es el número atómico del núcleo a . En este hamiltoniano aparecen términos cruzados, que dependen de la diferencia entre las posiciones de electrones y núcleos, lo que imposibilita su resolución analítica exacta. Por ello, es necesario introducir aproximaciones que permitan resolver la ecuación (2.1), aunque es necesario justificar siempre la validez de dichas aproximaciones al analizar los resultados.

2.3. Aproximación adiabática

En un sistema real, el movimiento de los núcleos está influido por el de los electrones y viceversa. Sin embargo, como la masa de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones, el movimiento de estos va a ser mucho más lento. La aproximación adiabática consiste en considerar el movimiento de los núcleos y de los electrones de forma independiente, resolviendo la ecuación de Schrödinger en dos pasos sucesivos. Matemáticamente, se trata de considerar la función de onda como producto de dos funciones de onda, una de las cuales depende únicamente de la posición de los núcleos mientras que la otra depende únicamente de la posición de los electrones

$$\psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \cong \psi_n(\{\vec{R}\}) \psi_e(\{\vec{r}\}) \quad (2.3)$$

Para obtener las dos funciones de onda se resuelve la ecuación de Schrödinger en dos pasos. Primero, se fijan las posiciones de los núcleos $\{\vec{R}\}$ y se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}\}) = [T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \psi_e(\{\vec{r}\}) = E_e(\{\vec{R}\}) \psi_e(\{\vec{r}\}) \quad (2.4)$$

donde el término V_{nn} es constante, ya que no depende de las posiciones de los electrones $\{\vec{r}\}$. La solución de esta ecuación para diferentes valores de $\{\vec{R}\}$ proporciona las funciones $E_e(\{\vec{R}\})$, denominadas APES (*Adiabatic Potential Energy Surface*). Una vez resuelta esta ecuación, se resuelve la ecuación de Schrödinger nuclear bajo el potencial de una de las APES

$$[T_n + E_e(R)] \psi_n(\{\vec{R}\}) = E \psi_n(\{\vec{R}\}) \quad (2.5)$$

Nótese que en lo anterior se resuelve bajo el potencial de una única APES, con lo que se introduce una nueva aproximación, que es válida siempre y cuando la diferencia de energía entre las APES sea lo suficientemente grande como para considerarlas independientes. Cuando dos soluciones de la ecuación (2.4) tengan energías asociadas que sean cercanas, la aproximación adiabática no es válida.

Se puede realizar un tratamiento más riguroso de la aproximación adiabática, escribiendo la función de onda total en función de las soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica e introduciéndola en la ecuación de Schrödinger (2.1) (ver [13, p. 82-85]).

2.4. Principio variacional de Rayleigh

Dada la imposibilidad de calcular la función de onda exacta solución de la ecuación (2.1) es necesario utilizar funciones de onda “de prueba” que no sean la función de onda exacta. El principio variacional proporciona una forma de distinguir cuáles son las funciones de onda que dan mejores resultados.

Teorema 2.1 (Principio variacional). *Sea \hat{H} un hamiltoniano independiente del tiempo cuyo valor propio más pequeño es E_0 y sea ψ una función de onda normalizada cualquiera que satisfice las condiciones de contorno del problema. Entonces, el valor esperado del operador hamiltoniano calculado usando la función ψ (es decir, la energía calculada utilizando la función ψ) es mayor o igual que E_0 .*

La demostración puede consultarse en [14, p. 205-206]. Este resultado proporciona una forma de proceder para calcular computacionalmente la función de onda de un sistema: se parte de una función de onda, se calcula la energía del sistema y se trata de variar los parámetros de la función de onda minimizando la energía obtenida. Dado que cualquier valor de la energía que obtengamos siempre será mayor que el real, la mejor función de onda será aquella que dé la mínima energía.

2.5. Aproximación a un electrón

Como ya se ha comentado, la presencia de los términos cruzados en la ecuación (2.4) impide la resolución analítica de dicha ecuación, que solo es resoluble analíticamente en sistemas con un sólo electrón, como el átomo de hidrógeno o la molécula H_2^+ . Esto da lugar a la siguiente aproximación: se escribe la función de onda electrónica en función de funciones de onda a un electrón independientes entre sí pero bajo el potencial del resto de los electrones.

2.5.1. Método de Hartree-Fock

La función de onda de Hartree consiste en escribir la función de onda electrónica como producto de funciones orbitales a un electrón

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.6)$$

Esta función de onda no es antisimétrica, por lo que no verifica el principio de exclusión de Pauli. Fock escribió la función de onda de Hartree como un determinante de Slater

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

de forma que la función de onda cambie de signo al cambiar \vec{r}_i por \vec{r}_j . Considerando la función de onda electrónica como un único determinante de Slater, se puede calcular la

energía total (ver [13, p. 87-92])

$$E = \langle \psi_e | \hat{H}_e | \psi_e \rangle = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.8)$$

donde

$$h_i = \langle \phi_i(\vec{r}_1) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} | \phi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (2.9)$$

da cuenta de la interacción de un electrón con el resto de los núcleos,

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \rangle \quad (2.10)$$

es la integral de Coulomb y da cuenta de la interacción coulombiana entre electrones y

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) \rangle \quad (2.11)$$

es la integral de intercambio y aparece debido a la antisimetrización de la función de onda, dando cuenta de la interacción entre electrones colocados en el orbital ϕ_i y ϕ_j .

Se trata ahora de encontrar los orbitales ϕ que minimicen la energía total. Utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange se pueden deducir las ecuaciones de Hartree-Fock (ver [13, p. 90-92])

$$F_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.12)$$

donde $\varepsilon_i = \langle \phi_i | F_i | \phi_i \rangle$ son las energías a un electrón y

$$F_i = h_i + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} + \underbrace{\sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}}_{V_i^{\text{ef}}} \quad (2.13)$$

donde los últimos términos se agrupan bajo un potencial efectivo V_i^{ef} .

2.5.2. Ciclos SCF para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock

Una forma de simplificar la resolución de las ecuaciones de Hartree-Fock es resolverlas mediante ciclos SCF (*Self Consistent Field*), cuya estructura aparece ilustrada en la figura 2.1. Se parte de un potencial efectivo $V_i^{\text{ef}(0)}$, que se utiliza para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, lo que proporciona unos orbitales $\phi_i^{(0)}$. Con estos orbitales se calcula un nuevo potencial efectivo, y este proceso se repite cíclicamente hasta que se cumpla un criterio de convergencia, típicamente que la diferencia entre potenciales efectivos en iteraciones sucesivas sea menor que una constante.

Sin embargo, la convergencia de los ciclos SCF no está garantizada. Una forma de ayudar a la convergencia es no cambiar el potencial efectivo totalmente, sino tomar una mezcla del nuevo potencial efectivo y el anterior

$$\tilde{V}_i^{\text{ef}(n)} = \alpha V_i^{\text{ef}(n)} + (1 - \alpha) V_i^{\text{ef}(n-1)} \quad (2.14)$$

donde α es un número entre 0 y 1. Nótese que pese a ayudar a la convergencia, esta sigue sin estar asegurada.

$$V_i^{\text{ef}(n)} \longrightarrow \phi_i^{(n)} \longrightarrow V_i^{\text{ef}(n+1)} = -\sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} + \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \longrightarrow \phi_i^{(n+1)}$$

Figura 2.1: Diagrama de un ciclo SCF para resolver las ecuaciones de Hartree-fock (2.12). Se parte de un potencial efectivo $V_i^{\text{ef}(0)}$, que se utiliza para calcular los orbitales $\phi_i^{(0)}$ resolviendo las ecuaciones de Hartree-fock. Estos orbitales se utilizan para resolver las integrales (2.10) y (2.11) y calcular un nuevo potencial efectivo $V_i^{\text{ef}(1)}$. Este ciclo se repite hasta que el criterio de convergencia $V_i^{\text{ef}(n+1)} - V_i^{\text{ef}(n)} < \delta$ se satisfaga.

2.5.3. Aproximación LCAO

Aunque las ecuaciones de Hartree-Fock son más sencillas de resolver que la ecuación de Schrödinger, siguen siendo ecuaciones complicadas que involucran derivadas parciales de segundo orden. Para simplificar las ecuaciones se pueden introducir aproximaciones a las funciones de onda a un electrón ϕ_i . Una forma de hacerlo es escribir las funciones de onda como combinación lineal de los orbitales atómicos

$$\phi_i = \sum_{k=1}^N c_{ki} \chi_k \quad (2.15)$$

donde $\{\chi_k\}_{k=1}^N$ es una base finita de funciones y c_{ki} son coeficientes a determinar. Variando los coeficientes c_{ki} se pueden buscar los orbitales ϕ_i que proporcionen la mínima energía, que serán los mejores por el principio variacional de Rayleigh. Esta aproximación se denomina aproximación LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

Entre las funciones más utilizadas como base para la aproximación LCAO se encuentran los orbitales de Slater (STOs) de tipo hidrogenoide y orbitales gaussianos (GTOs). Frecuentemente estas funciones se combinan. Por ejemplo, las bases doble zeta o triple zeta se corresponden con la combinación de dos y tres STOs respectivamente. En cuanto a los electrones de core, que intervienen poco en el enlace, se suelen utilizar más aproximaciones, como la aproximación de core congelado (los coeficientes c_i están fijos) o utilizar pseudopotenciales, que describen de forma efectiva a todos los electrones de core.

2.6. Mejoras al método de Hartree-Fock

La función de onda de Hartree-Fock considera la función de onda total como combinación antisimetrizada de las funciones a un electrón, por lo que no tiene en cuenta la correlación electrónica. Esto es suficiente para describir aproximadamente el 99% de la energía total en muchos sistemas, pero esto no basta para describir de forma correcta el enlace. Los métodos post Hartree-Fock tratan de mejorar la función de onda para dar cuenta de la energía de correlación electrónica (la diferencia entre la energía Hartree-Fock y la energía exacta) [13].

Una de las formas más sencillas de mejorar la función de onda dada por un único determinante de Slater es escribir la función de onda total como una combinación lineal de diferentes determinantes de Slater, dando más libertad a la función de onda. Sin embargo, esto aumenta mucho el tiempo de computación, lo que dio paso a otro tipo de cálculos “*ab initio*” que no tratasen de aproximar la función de onda. Es el caso de la teoría del funcional de la densidad o DFT (*Density Functional Theory*).

2.7. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad no trabaja con la función de onda, sino con la densidad electrónica, debido a que pese a ser una función más sencilla (es real y únicamente depende de x, y, z) contiene toda la información del sistema:

- El número total de electrones se puede calcular integrando la densidad electrónica a todo el espacio.
- Los máximos locales de la densidad electrónica se corresponden con las posiciones de los núcleos.
- Se puede calcular la carga de los núcleos [13, p. 232].

Esto motiva la idea de que la densidad electrónica debería ser suficiente para calcular la energía de un sistema, y los teoremas de Hohenberg-Kohn son la prueba rigurosa de esta afirmación.

2.7.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas de Hohenberg-Kohn son la base de la teoría del funcional de la densidad. El primer teorema garantiza que la energía es un funcional de la densidad electrónica, mientras que el segundo proporciona un principio variacional análogo al principio de Rayleigh, que permite trabajar con la densidad electrónica de forma parecida a como se hacía con la función de onda.

Teorema 2.2 (Primer teorema de Hohenberg-Kohn). *En un sistema electrónico, la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ determina unívocamente el potencial externo $v(\vec{r})$.*

La demostración puede consultarse en [13, p. 571-572]. Como consecuencia, partiendo de la densidad electrónica $\rho_0(\vec{r})$ se obtiene el potencial $v(\vec{r})$, del que se puede obtener el hamiltoniano y, por lo tanto, la energía. La implicación inversa también es cierta: partiendo del potencial se calcula el hamiltoniano y a partir de este la energía y la función de onda, que proporciona la densidad electrónica. Como consecuencia, existe un funcional tal que la energía del estado fundamental es función de la densidad electrónica

$$E_0 = E_v(\rho_0(\vec{r})) \quad (2.16)$$

Nótese que dicho funcional es desconocido en general, y que el primer teorema de Hohenberg-Kohn solamente garantiza su existencia, pero no proporciona información sobre dicho funcional.

La energía asociada al hamiltoniano (2.2) es

$$E = \langle T \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \langle V_{en} \rangle + V_{nn} = \langle T \rangle + J + \langle V_X \rangle + E_C + \langle V_{en} \rangle + V_{nn} \quad (2.17)$$

donde J es la repulsión coulombiana, V_X el potencial de intercambio y E_C la energía de correlación electrónica. Escribiendo esta expresión como funcional de la densidad (obviando V_{nn} por ser constante)

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{en}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.18)$$

donde los dos primeros términos son funcionales universales ya que no dependen de $v(\vec{r})$, por lo que se agrupan bajo el mismo funcional $F_{HK}[\rho]$.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn proporciona una forma de proceder similar a la que proporciona el teorema 2.1.

Teorema 2.3 (Segundo teorema de Hohenberg-Kohn). *Sea $\rho_0(\vec{r})$ la densidad electrónica exacta del estado fundamental de un sistema electrónico que cumple que es N -representable (que la integral en todo el espacio da el número de electrones, esto es $\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = N$) y no negativa. Sea $E = E[\rho(\vec{r})]$ el funcional de la densidad. Entonces ρ_0 minimiza el funcional $E[\rho]$:*

$$\left. \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.19)$$

La demostración de este teorema puede consultarse en [14, p. 556-557]. Por tanto, partiendo de densidades de prueba, se puede proceder de igual forma que con las funciones de onda: se calcula la energía asociada y se minimiza.

2.7.2. Método de Kohn y Sahn

Los dos teoremas de Hohenberg-Kohn proporcionan una forma de proceder a partir de una densidad electrónica ρ , pero no aportan información sobre como calcular el funcional de la energía. Al tratar de aproximar los funcionales de la ecuación (2.18) los errores obtenidos para la energía cinética son demasiado grandes, lo que hace este camino inviable para cálculos precisos. El método de Kohn y Sahn permite resolver este problema introduciendo orbitales.

Kohn y Sahn consideran un sistema ficticio S de N electrones que no interactúan entre sí bajo un potencial efectivo $v_S(\vec{r})$ que se corresponda con una densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ que sea igual a la del estado fundamental del sistema real. Dado que los electrones no interactúan entre sí, el modelo orbital es exacto, y la función de onda de Kohn y Sahn es un determinante tipo Slater como el de la ecuación (2.7). Este sistema responde de forma exacta a las ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \phi_i^S(\vec{r}) = \varepsilon_i^S \phi_i^S(\vec{r}) \quad (2.20)$$

donde $\phi_i^S(\vec{r})$ son los orbitales de Kohn y Sahm. Esto permite calcular de forma exacta la energía cinética del sistema, y la ecuación (2.18) se puede reescribir en términos de variables del sistema S

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} + E_{XC}[\rho] \quad (2.21)$$

donde $J[\rho]$ es el término de repulsión culombiano y $E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$ es la energía de correlación, donde el primer término da cuenta de la diferencia en energía cinética con el sistema real (energía cinética de correlación) y el segundo término da cuenta de la energía potencial de correlación y de la energía de intercambio. En esta expresión tanto $T_S[\rho]$ como $J[\rho]$ son funcionales conocidos y la integral se puede calcular si se conoce $v(\vec{r})$, por lo que el único término desconocido es $E_{XC}[\rho]$ que es una parte pequeña de la energía total, con lo que si se realizan buenas aproximaciones sobre este término el error en la energía será pequeño. Utilizando el segundo teorema de Hohenberg-Kohn con la expresión anterior se llega a las ecuaciones a un electrón de Kohn y Sahm

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

análogas a las ecuaciones (2.20) pero bajo un potencial efectivo $v_{ef}(\vec{r})$, en el que interviene el potencial de correlación $v_{XC}([\rho]) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$.

Estas ecuaciones son exactas, pero debido a que aparece el potencial de correlación, que es desconocido, es necesario realizar aproximaciones sobre él para resolverlas, por lo que a pesar de que la formulación de Kohn y Sahm es exacta, proporciona resultados aproximados.

2.7.3. Aproximación al potencial de intercambio y correlación

El funcional exacto para el potencial v_{XC} es desconocido, por lo que para poder aplicar la DFT es necesario aproximarlos. No hay una forma sistemática de mejorar los funcionales, por lo que se procede por prueba y error, comparando con los resultados experimentales. Los funcionales más comunes son los LDA, GGA y los híbridos.

Si ε_{XC} es la energía de intercambio y correlación por electrón, entonces se cumple

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.23)$$

donde la integral es en todo el espacio. Los funcionales LDA (*Local Density Aproximation*) se basan en aproximar ε_{XC} por el de un gas de electrones homogéneo con densidad constante [14, p. 561]. Teóricamente, funcionan bien cuando la densidad electrónica varía muy poco, aunque dan buenos resultados en otros casos.

Los funcionales GGA (*Generalized Gradient Aproximation*) añaden el gradiente de la densidad como una variable [13, p. 248], introduciendo correcciones que dan cuenta de la inhomogeneidad. Los funcionales híbridos consisten en mezclar la energía de intercambio exacta Hartree-Fock con algún funcional tipo LDA o GGA.

2.8. Programas utilizados

Todos los resultados del trabajo se han obtenido mediante simulaciones computacionales, que se han realizado en el cluster Tejo del grupo de física teórica de la materia condensada de la Universidad de Cantabria. Este cluster consta de 24 cajas, cada una con 12 o 20 CPUs. Normalmente los programas se hacen correr sobre una sola de las cajas, ya que la paralelización entre las cajas es muy simple y poco eficiente. Para utilizarlo se realizó una partición de Linux en el ordenador para poder conectarse de forma remota a Tejo.

Para el trabajo se han utilizado cuatro tipos de programas diferentes: Crystal y ADF para realizar cálculos de primeros principios, Ewald para cálculos sobre el potencial de la red cristalina, Vesta y Moldraw para visualización de las estructuras cristalinas y MATLAB para la representación de gráficas.

2.8.1. Programas para simulaciones de primeros principios DFT

El programa principal en este trabajo ha sido Crystal, versión 17, un programa comercial desarrollado en la Universidad de Turín que se ha utilizado para la optimización de geometría de los sistemas, así como para el cálculo de las frecuencias de vibración. La principal ventaja de este programa es que permite fijar el grupo espacial del sólido y realiza los cálculos empleando las simetrías de cada grupo espacial, ahorrando mucho tiempo computacional [15]. Gracias a esto es posible realizar cálculos de una misma estructura en diferentes grupos espaciales, permitiendo comparar la energía de un mismo sólido en diferentes estructuras, pudiendo hallar así la de mínima energía y corroborar medidas experimentales.

Crystal utiliza combinaciones de funciones gaussianas como bases para los átomos, permitiendo realizar cálculos con bases con todos los electrones o con pseudopotenciales que describan los electrones de core. Además, permite realizar cálculos DFT con diferentes funcionales, como LDA, GGA y funcionales híbridos, siendo la implementación de estos últimos especialmente eficiente, lo que reduce considerablemente el tiempo computacional [15].

En este trabajo se han realizado cálculos tanto con funcionales GGA-PBEsol como con funcionales híbridos PW1PW y B1WC. El funcional PBEsol es el conocido funcional tipo GGA desarrollado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pero readaptado para sólidos [16], el funcional PW1PW es un funcional híbrido con 20% de intercambio exacto, que suele dar resultados precisos en las geometrías de sólidos [17], similares al B1WC que tiene 16% de intercambio exacto [18]. Además, se han realizado diversas comprobaciones sobre la eficiencia de las bases, realizando cálculos con bases que utilizan pseudopotenciales y con bases *all-electron*.

También se ha utilizado el programa ADF (Amsterdam Density Functional), un programa comercial desarrollado por la spin-off SCM de la universidad de Amsterdam, que realiza cálculos DFT en sistemas moleculares. Este programa utiliza bases de funciones de tipo Slater y también hace un uso intensivo de la simetría, en este caso los grupos puntuales de simetría moleculares [19]. Se ha utilizado para calcular el gap de energía entre los orbitales

d de un complejo de MnF_6^{3-} y para calcular las transiciones ópticas de dicho complejo. Ambos cálculos se han realizado sin considerar el potencial del resto de la red y teniendo en cuenta dicho potencial (que ha sido calculado utilizando el programa Ewald que se describe a continuación) para estudiar la influencia de dicho potencial.

2.8.2. Programa Ewald para cálculo de potenciales electrostáticos de red

Ewald es un programa escrito originariamente por W. Van Gool y A. G. Piken para calcular la energía de interacción entre un electrón colocado en un punto del cristal y el potencial electrostático de la red [20]. Posteriormente fue modificado por J.A. Aramburu para añadir nuevas funciones, como generar un cierto número de cargas del cristal o calcular el potencial en puntos de segmentos, planos o esferas.

Ewald se ha utilizado para calcular la energía de interacción electrostática $-eV_R(\vec{r})$ entre un electrón de carga $-e$ de un complejo (MnF_6 o FeF_6) y el potencial $V_R(\vec{r})$ ejercido por el resto de iones del cristal (CsMnF_4 o CsFeF_4) considerados como cargas puntuales. Esta energía de interacción se calcula en diferentes direcciones del cristal, lo que muestra la anisotropía de las diferentes estructuras cristalinas. También se ha utilizado para generar cargas puntuales que modelen el potencial $V_R(\vec{r})$, que se han introducido en el input de ADF para simular el potencial y poder estudiar la influencia del potencial del resto de la red en las transiciones ópticas $d-d$ en un complejo de MnF_6 .

2.8.3. Programas para la representación de resultados

Para la representación de las estructuras cristalinas se han utilizado los programas de acceso libre VESTA [21] y MOLDRAW [22], mientras que para representar los potenciales obtenidos con Ewald se ha utilizado el programa MATLAB de uso libre para la comunidad de la Universidad de Cantabria.

VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis) es un programa para la visualización 3D de modelos estructurales, datos volumétricos y morfología de cristales [21]. Se ha utilizado para representar las diferentes estructuras estudiadas, así como para medir distancias y ángulos entre átomos.

MOLDRAW es otro programa similar a VESTA para la representación de estructuras cristalinas, pero que permite representar las estructuras una vez optimizadas, introduciendo como input el output de Crystal [22]. Se ha utilizado para medir distancias y ángulos entre átomos de las estructuras optimizadas y para visualizar los diferentes modos de vibración.

MATLAB es un programa de cálculo numérico que se ha utilizado para representar las gráficas del potencial calculado con Ewald.

Capítulo 3

Acoplamiento vibrónico

3.1. Introducción

En sistemas poliatómicos, como los sólidos cristalinos, la resolución de la ecuación de Schrödinger es extremadamente compleja, y es necesario introducir aproximaciones como la aproximación adiabática, discutida en el capítulo anterior. Sin embargo, la aproximación adiabática no es válida siempre, y hay sistemas en los que el acoplamiento entre el movimiento de los núcleos y los electrones es relevante. Este acoplamiento se denomina acoplamiento vibrónico (contracción de las palabras vibración y electrónico).

El primer estudio sobre acoplamiento vibrónico se realizó en 1937 por Hermann Jahn y Edward Teller, que enunciaron y demostraron el teorema de Jahn-Teller, que en su versión original se enuncia de la siguiente forma [23, p. 2]:

Teorema 3.1 (de Jahn-Teller). *La configuración nuclear de cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico espacialmente degenerado es inestable con respecto a desplazamientos nucleares que reduzcan la simetría y hagan desaparecer la degeneración.*

Nótese que el teorema anterior supone que se parte de un estado electrónico espacialmente degenerado, y que el teorema solamente garantiza una implicación, es decir, la condición de que el estado electrónico esté degenerado espacialmente es necesaria, pero no suficiente. De la misma forma, el teorema sólo garantiza que el sistema es inestable, pero no dice nada sobre la magnitud del efecto Jahn-Teller, y dado que en un sólido intervienen diferentes efectos, el efecto Jahn-Teller puede no observarse si en el sistema hay otros efectos que conduzcan a un estado de menor energía.

Además del efecto Jahn-Teller existen otros tipos de acoplamientos vibrónicos, como los acoplamientos con modos totalmente simétricos o el efecto pseudo Jahn-Teller. En este capítulo se hace una breve descripción de estos fenómenos, haciendo énfasis en el origen y las diferencias entre estas distorsiones.

3.2. Teoría perturbativa del acoplamiento vibrónico

Como ya se ha discutido, para que un sistema sufra distorsión Jahn-Teller es necesario que provenga de un estado electrónico espacialmente degenerado. Denominamos a esta fase como fase madre del sistema, un estado de más alta simetría que “precede” a la fase experimental si pensamos en el sistema de forma secuencial. Este concepto es común a cualquier estructura distorsionada por acoplamiento vibrónico y no es exclusivo del efecto Jahn-Teller, siendo la fase madre de una estructura distorsionada aquella en la que se ha suprimido el acoplamiento vibrónico sustituyendo los átomos con densidad electrónica asimétrica por una densidad electrónica simétrica, por ejemplo, de un átomo de capa cerrada o capa justamente medio llena.

En algunos casos, la fase madre puede corresponder a la de un sistema observado experimentalmente, pero en otros casos puede corresponder a una fase no medida por ser metaestable. En cualquier caso, dicha fase madre siempre puede ser obtenida mediante las simulaciones “ab initio” y, como veremos, da información muy valiosa sobre el origen de las distorsión que han producido la estructura final experimental del sistema estudiado. En el caso del material CsMnF_4 , con complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$, veremos después que la fase madre se puede obtener sustituyendo los iones Mn^{3+} (configuración electrónica $3d^4$) por iones Fe^{3+} (configuración electrónica $3d^5$) dando lugar a la fase experimental observada en el compuesto CsFeF_4 .

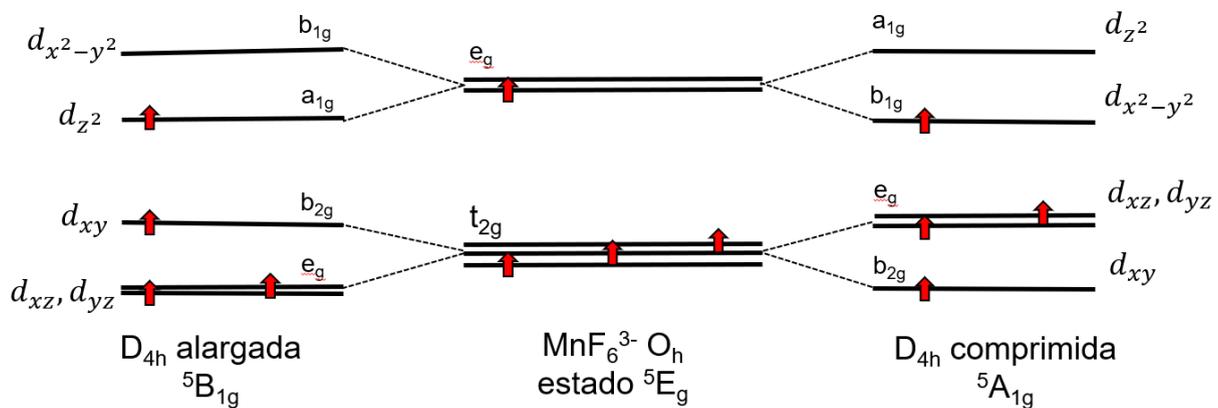


Figura 3.1: Desdoblamiento por efecto Jahn-Teller de los orbitales d de un ion Mn^{3+} desde la configuración octaédrica a la configuración tetragonal comprimida (derecha) y alargada (izquierda).

Se va a estudiar el sistema real mediante teoría de perturbaciones como una perturbación del sistema en la fase madre. Llamamos $H^{(0)}$ al hamiltoniano de la ecuación (2.2) del sistema real en la geometría de la fase madre. Entonces, si las vibraciones nucleares tienen coordenadas normales Q_k , podemos escribir el hamiltoniano H como un desarrollo en serie de Taylor centrado en la geometría de la fase madre

$$H(\vec{r}, Q) = H^{(0)}(\vec{r}) + \sum_k \left(\frac{dH}{dQ_k} \right)^{(0)} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \left(\frac{d^2H}{dQ_k dQ_{k'}} \right)^{(0)} Q_k Q_{k'} + \dots \quad (3.1)$$

y siguiendo teoría de perturbaciones, podemos desarrollar la energía del estado n en serie

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (3.2)$$

donde la contribución de orden cero $E_n^{(0)}$ es la energía del sistema en la geometría de la fase madre, mientras que las contribuciones de primer y segundo orden a la energía se pueden calcular, aunque dan lugar a complejas integrales que se simplifican al aplicar argumentos de simetría [24, p. 134-139].

Los diferentes acoplamiento vibrónicos se pueden clasificar dependiendo del orden del término de la energía a la que contribuyan, distinguiendo tres tipos diferentes de acoplamiento vibrónicos:

- Acoplamiento con modos totalmente simétricos a_{1g} : Estos modos contribuyen al término de la energía de primer orden, que es distinto de cero siempre, independientemente de la degeneración de la función de onda. Estos modos no bajan la simetría del sistema, ya que todos los átomos implicados en el modo se desplazan la misma distancia.
- Efecto Jahn-Teller: Consiste en el acoplamiento entre estados degenerados a través de modos de vibración no totalmente simétricos y contribuye a la energía en primer orden de perturbaciones. Mediante argumentos de simetría se puede probar que, si las funciones de onda en la geometría de la fase madre $\psi^{(0)}$ no están degeneradas espacialmente y los modos Q_k no son totalmente simétricos, entonces la contribución a primer orden a la energía del modo Q_k es cero. Esto muestra de forma rigurosa que la condición de degeneración espacial de la función de onda es necesaria y que en el caso de no existir las distorsiones no pueden deberse a efecto Jahn-Teller.
- Efecto pseudo Jahn-Teller: Consiste en el acoplamiento del estado fundamental con un estado excitado a través de modos no totalmente simétricos, donde la contribución a la energía es en segundo orden de perturbaciones. Este efecto acopla estados que no necesitan estar degenerados, por lo que no requiere que exista degeneración espacial, al contrario que en el efecto Jahn-Teller. Por ello, el efecto pseudo Jahn-Teller tiene tanto un origen físico distinto del efecto Jahn-Teller como consecuencias diferentes y no deben confundirse a pesar de su nombre.

A continuación se examina brevemente un caso concreto del efecto Jahn-Teller, en el que un estado electrónico E_g se acopla con vibraciones e_g en un complejo octaédrico.

3.3. Efecto Jahn-Teller $E_g \otimes e_g$ en complejos octaédricos

En primer lugar, vamos a analizar brevemente las principales ideas del efecto Jahn-Teller $E_g \otimes e_g$ que se ha venido considerando en la literatura como el origen de las distorsiones de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ [4] [5] [6] [10] [11] [25] [26] [27], así como en todos los compuestos de la familia AMnF_4 [8] [9] y de los manganatos en general [28]. Sin embargo, tal como se ha indicado anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo será mostrar cualitativa y

cuantitativamente que este no es el verdadero origen, sino que en realidad corresponde al efecto combinado de los dos otros tipos de acoplamiento vibrónico, acoplamiento mediante modos totalmente simétricos y mediante un efecto pseudo Jahn-Teller.

Consideremos un complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ que tuviese una verdadera simetría octaédrica (grupo puntual O_h). Como el ión Mn^{3+} tiene configuración $3d^4$, la configuración fundamental del complejo es $t_{2g}^3 e_g^1$ con spin alto $S = 2$, como se ve en la figura 3.1, donde la donde la capa t_{2g} está medio llena mientras que la capa e_g solamente tiene un electrón, que se puede colocar en cualquiera de los dos orbitales $d_{x^2-y^2}$ o d_{z^2} , con lo que se tiene degeneración espacial y el sistema es inestable respecto a distorsiones Jahn-Teller.

En este caso el modo de vibración e_g tiene degeneración 2 y puede distorsionar el complejo octaédrico bajando su energía. Este modo tiene dos componentes, que aparecen dibujadas en la figura 3.2:

- La componente tetragonal con coordenada normal Q_θ

$$Q_\theta = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2Z_5 - 2Z_6 - X_1 + X_3 - Y_2 + Y_4) \quad (3.3)$$

donde $X_{1,3}$, $Y_{2,4}$ y $Z_{5,6}$ son las posiciones de los átomos en cada eje del complejo (ver figura 3.2) [23, p. 23]. En esta componente los ligandos axiales se alargan una distancia $2a$ y los ligandos ecuatoriales se contraen una distancia a , dando lugar a una geometría de octaedro alargado de menor simetría, en la que el orbital $d_{x^2-y^2}$ tiene mayor energía que el orbital d_{z^2} . También puede llevar el complejo a una geometría de octaedro comprimido, en que los ligandos axiales se comprimen y los ligandos ecuatoriales se alargan. En este geometría es el orbital d_{z^2} el que tiene mayor energía que el orbital $d_{x^2-y^2}$ (ver figura 3.1).

- La componente ortorrómbica con coordenada normal Q_ε [23, p. 23]

$$Q_\varepsilon = \frac{1}{2}(X_1 - X_3 - Y_2 + Y_4) \quad (3.4)$$

en el que los ligandos axiales no sufren distorsión mientras que dos ligandos ecuatoriales se contraen una distancia a y otros dos se alargan una distancia a .

Para resolver el problema de perturbaciones se añaden inicialmente el término elástico (es decir, que se transforma como A_{1g}) de segundo orden y el término vibrónico (es decir, que se transforma como e_g) de primer orden de la perturbación, que son los que realizan una mayor contribución a la energía. Entonces, se puede escribir las dos componentes de la vibración en coordenadas polares $Q_\theta = \rho \cos(\varphi)$ y $Q_\varepsilon = \rho \sin(\varphi)$ y resolver el problema de perturbaciones, obteniendo las energías correspondientes a los dos estados [23, p.52-55]

$$E_\pm = \frac{1}{2}K\rho^2 \pm F\rho \quad (3.5)$$

donde $K = \mu\omega_e^2$ es la constante de fuerza del modo degenerado y F es la constante vibrónica lineal, que es el elemento de matriz

$$F = \langle \psi_\theta | \left(\frac{dH}{dQ_\theta} \right)^{(0)} | \psi_\theta \rangle \quad (3.6)$$

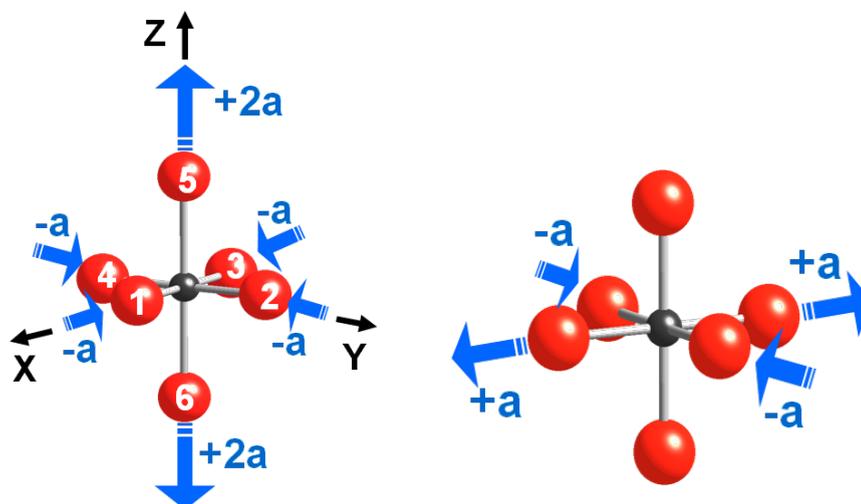


Figura 3.2: Representación de las dos componentes de vibración del modo e_g . A la izquierda se dibuja la componente tetragonal alargada y a la derecha se dibuja la componente ortorrómbica.

donde ψ_θ es la función de onda del estado en el que el electrón del doblete e_g se coloca en el orbital d_{z^2} . Se puede probar utilizando el teorema de Wigner-Eckart que el resto de elementos de matriz no nulos son iguales a F o su opuesto [23, p. 24-25, 52]. Nótese que las superficies de energía dadas en la ecuación (3.5) no depende de la coordenada polar φ , por lo que son superficies de revolución. En particular, se trata de un sombrero mejicano (ver figura 3.3).

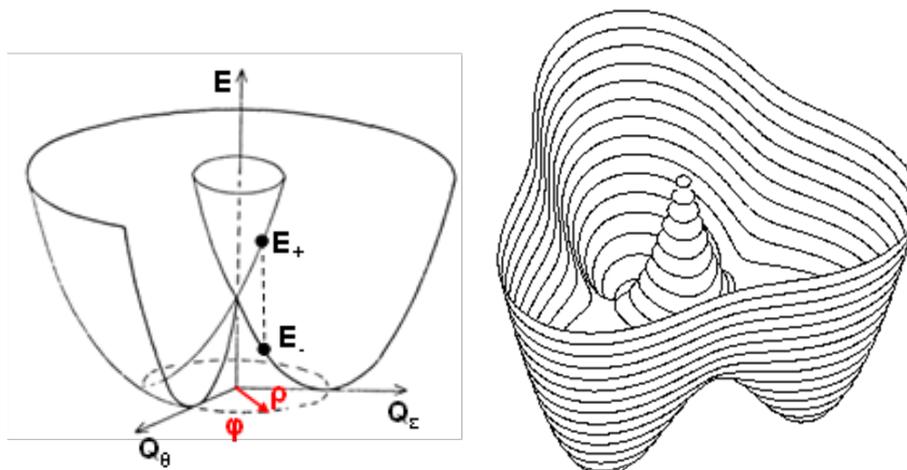


Figura 3.3: Izquierda: Superficie del complejo a medida que se distorsiona por el modo de vibración e_g cuando solo se considera el término elástico de orden 2 y el acoplamiento vibrónico de orden 1 (sombbrero mejicano). Derecha: Deformación del sombrero mejicano al considerar términos anarmónicos, dando lugar a una superficie de energía con tres mínimos.

Derivando la ecuación (3.5) con el signo negativo (la rama que disminuye la energía) e

igualando a 0 se obtiene el ρ correspondiente al mínimo de la superficie de energía y sustituyendolo en la ecuación (3.5) se obtiene la energía de estabilización Jahn-Teller

$$E_{JT} = -\frac{F^2}{2K} \quad (3.7)$$

que es la disminución de la energía provocada por el efecto Jahn-Teller (al considerar únicamente los términos indicados previamente en la perturbación).

Al considerar términos anarmónicos se rompe la simetría de revolución y el sombrero mejicano se deforma, dando lugar a una superficie de energía con tres mínimos y tres puntos de silla (ver figura 3.3) [23, p. 52-55]. Con muy pocas excepciones, la anarmonicidad provoca que los mínimos correspondan a las tres geometrías tetragonales alargadas equivalentes según los tres ejes y los tres puntos de silla a las comprimidas, con una barrera entre ellas que suele ser como máximo del orden de algunas centésimas de eV (ver figura 3.4) [29].

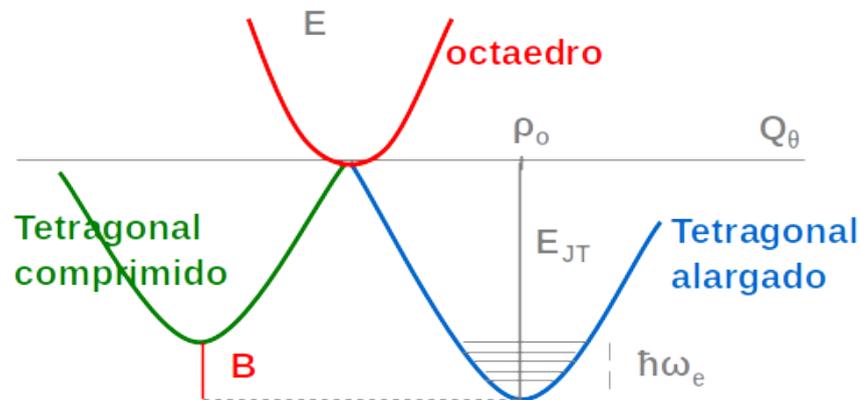


Figura 3.4: Barrera de energía entre la geometría comprimida y alargada distorsionadas por efecto Jahn-Teller.

Por tanto, cualquier perturbación del cristal que de lugar a un desdoblamiento de los niveles degenerados de la fase madre produciendo un gap superior al valor de la barrera provocará la supresión del efecto Jahn-Teller aunque, por supuesto, se activen los otros tipos de acoplamiento vibrónicos.

3.4. Efecto pseudo Jahn-Teller

El efecto pseudo Jahn-Teller consiste en el acoplamiento del estado fundamental (que no necesita estar degenerado) con estados excitados mediante modos no totalmente simétricos de forma que se mezcla el estado fundamental con otro estado excitado, cambiando la covalencia de los enlaces. La contribución a la energía del efecto pseudo Jahn-Teller es de segundo orden, al contrario que en el efecto Jahn-Teller, donde la contribución a la energía es de primer orden y el acoplamiento es entre estados degenerados. Es por esto que el

nombre de efecto pseudo Jahn-Teller puede llevar a confusión, pensando que se trata de otra manifestación del mismo efecto, cuando en realidad tienen un origen físico totalmente diferente.

El efecto pseudo Jahn-Teller no requiere ni de degeneración del estado fundamental ni de “cuasi-degeneración” de los estados, ya que puede aparecer en sistemas donde el gap entre el estado fundamental y el estado excitado sea superior a 10 eV, como por ejemplo en la molécula de NH_3 [30].

Se pueden distinguir dos tipos de efecto pseudo Jahn-Teller: el efecto pseudo Jahn-Teller débil (constante de fuerza positiva) y el efecto pseudo Jahn-Teller fuerte (constante de fuerza negativa). El efecto pseudo Jahn-Teller débil causa desplazamientos “on-center” que desplazan los ligandos del complejo pero no el átomo central y no provoca cambios en la simetría del sistema, mientras que el efecto pseudo Jahn-Teller fuerte puede causar tanto desplazamientos “on-center” como desplazamientos “off-center”, que desplazan el átomo central del complejo y cambian su centro de gravedad. Además, el efecto pseudo Jahn-Teller fuerte provoca cambios en la simetría del sistema que se corresponden con frecuencias de vibración imaginarias.

En la figura 3.5 aparecen dibujados los dos tipos de efecto pseudo Jahn-Teller. En la izquierda se dibujan las consecuencias del efecto pseudo Jahn-Teller débil, que únicamente disminuye la curvatura de los estados sin cambiar su mínimo (por lo que no baja la simetría). En la derecha se dibuja el efecto pseudo Jahn-Teller fuerte, que cambia el mínimo de energía del estado fundamental provocando una bajada de la simetría.

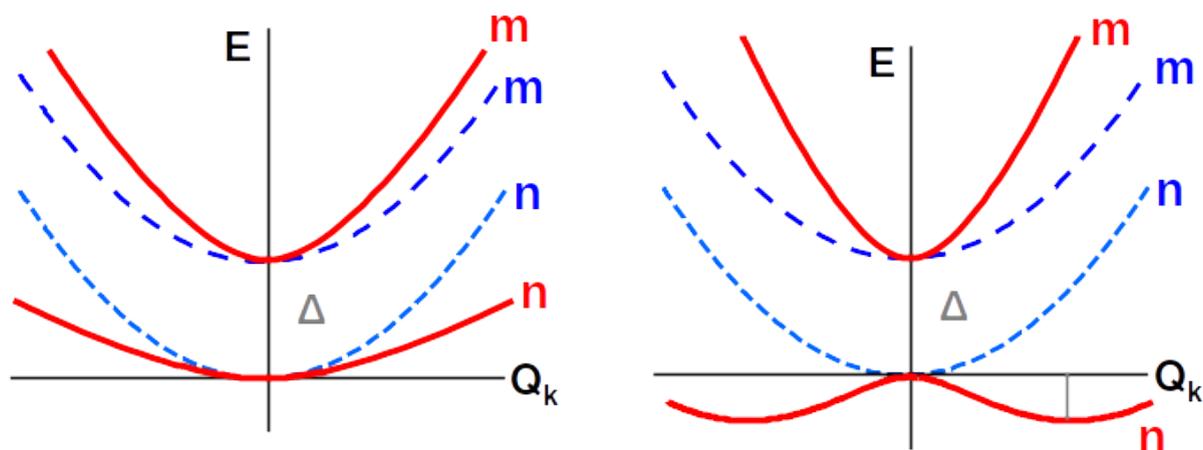


Figura 3.5: Cambios producidos por efecto pseudo Jahn-Teller en dos estados m y n de la fase madre (líneas azules punteadas) que se acoplan a través de un modo Q_k para producir los estados marcados con líneas continuas rojas. Izquierda: Efecto pseudo Jahn-Teller débil, que no baja la simetría. Derecha: Efecto pseudo Jahn-Teller fuerte con bajada de la simetría de la fase madre.

3.5. Diferencias entre los tres tipos de acoplamientos vibrónicos

Como se ha explicado en este capítulo los tres tipos de acoplamientos vibrónicos son similares pero también tienen importantes diferencias en su origen físico, que se resaltan a continuación.

1. Partiendo de la fase madre, al cambiar los átomos de densidad simétrica por los de densidad asimétrica, el cambio de tamaño atómico siempre provoca fuerzas sobre los átomos vecinos que activan modos totalmente simétricos que no rompen la simetría del sistema de forma que la fase final experimental tiene la misma simetría que la fase madre. Por tanto, el acoplamiento con modos totalmente simétricos aparece en todos los sistemas partiendo de la fase madre, al contrario que el efecto Jahn-Teller, que requiere que el estado de la fase madre sea degenerado, lo que provoca tanto fuerzas simétricas sobre los átomos vecinos (acoplamiento con modos totalmente simétricos) como fuerzas asimétricas que producen la especial deformación característica del efecto Jahn-Teller descrita anteriormente que baja la simetría del sistema.
2. Los acoplamientos pseudo Jahn-Teller, es decir, mezcla del estado fundamental con algún excitado a través de un modo de vibración adecuado, se producen siempre y cambian la covalencia del sistema, independientemente de si el estado fundamental está degenerado o no. En los casos de acoplamiento débil sólo se produce un ablandamiento de la constante de fuerza elástica, mientras que en los casos de acoplamiento fuerte se produce una inestabilidad estructural. Tal como se ha indicado, junto a este efecto siempre se producen acoplamientos con modos totalmente simétricos (asociados al cambio de tamaño de los átomos). Además, si el estado está degenerado, el efecto pseudo Jahn-Teller fuerte compite con el efecto Jahn-Teller, pudiendo dominar uno u otro.
3. El acoplamiento con modos totalmente simétricos y el efecto Jahn-Teller aportan contribuciones a la energía de primer orden, mientras que el efecto pseudo Jahn-Teller es un efecto de segundo orden.
4. El efecto Jahn-Teller es el único acoplamiento vibrónico que requiere que el estado fundamental esté degenerado espacialmente para que ocurra, ya que se corresponde con la contribución a la energía de primer orden mediante modos no totalmente simétricos, que solo es distinta de cero si existe degeneración espacial.
5. Solamente el efecto Jahn-Teller y el efecto pseudo Jahn-Teller fuerte provocan cambios en la simetría del complejo considerado.
6. Tanto el acoplamiento con modos totalmente simétricos como el efecto Jahn-Teller provocan desplazamientos “on-center”, mientras que el efecto pseudo Jahn-Teller puede provocar tanto desplazamientos “on-center” (efecto pseudo Jahn-Teller débil) como desplazamientos “off-center” (efecto pseudo Jahn-Teller fuerte).

Capítulo 4

Estudio computacional de CsMnF_4

4.1. Optimización de la geometría de CsMnF_4

En primer lugar, se han realizado cálculos para testear las mejores características de los cálculos de optimización de geometría con el programa Crystal, en cuanto a número de puntos k en la celda de Brillouin (llamado en adelante k -sampling), bases de orbitales atómicos y funcional híbrido, con el fin de reproducir de la forma más precisa posible la estructura experimental de CsMnF_4 .

Inicialmente se realizaron pruebas variando el k -sampling, obteniendo que los resultados son prácticamente idénticos para diferentes sampling (ver tabla 4.1), pero el tiempo de computación se reduce en aproximadamente un 25 % al reducir el sampling de $8 \times 8 \times 8$ a $4 \times 4 \times 4$, mientras que bajando el sampling a $2 \times 2 \times 2$ apenas se gana tiempo de computación y los resultados empeoran levemente, por lo que de ahora en adelante se utilizará sampling $4 \times 4 \times 4$. Los tiempos de computación que se muestran se refieren siempre a tiempos reales transcurridos, usando siempre una caja de 20 CPUs del cluster tejo.

k -Sampling	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	$R_s/\text{\AA}$	$R_l/\text{\AA}$	Tiempo (h:m)
Experimental	7.944	6.338	1.817	1.854	2.168	-
$8 \times 8 \times 8$	8.011	6.342	1.817	1.871	2.188	7:41
$4 \times 4 \times 4$	8.011	6.342	1.817	1.871	2.188	5:40
$2 \times 2 \times 2$	8.010	6.345	1.816	1.870	2.191	5:17

Tabla 4.1: Resultados de las optimizaciones de geometría en CsMnF_4 obtenidos para distintos valores del sampling k , comparados con la geometría experimental [6]. a y c son los parámetros de malla del cristal y R_{ax} , R_l , R_s las distancias Mn-F. Todos los cálculos están realizados en fase FM, con el funcional PW1PW y con bases pob_TZVP_rev2 para el flúor y el manganeso y la base ECP46MWB_Stuttgart+3sp1sp1d_optim1 para el Cs.

A continuación se realizaron cálculos variando el funcional de la densidad utilizando los funcionales híbridos PW1PW y B1WC y el funcional GGA PBEsol, con sampling fijo $4 \times 4 \times 4$ y bases fijas pob_TZVP_rev2 (Mn y F) y ECP46MWB_Stuttgart+3sp1sp1d_optim1

(Cs). Los resultados se muestran en la tabla 4.2 y se observa que el cálculo realizado con el funcional GGA PBEsol es algo más rápido que los cálculos con los funcionales híbridos, pero los resultados en los parámetros de malla y en las distancias Mn-F son ligeramente peores. Los funcionales PW1PW y B1WC proporcionan resultados parecidos, siendo los resultados con el funcional PW1PW ligeramente mejores por lo que se utilizará este funcional.

Funcional	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	Tiempo (h:m)
Experimental	7.944	6.338	1.817	1.854	2.168	-
PW1PW	8.011	6.342	1.817	1.871	2.188	5:40
B1WC	7.918	6.238	1.807	1.861	2.155	5:55
GGA PBEsol	7.915	6.248	1.824	1.880	2.120	4:15

Tabla 4.2: Resultados de las optimizaciones de geometría en CsMnF_4 obtenidos para diferentes funcionales, comparados con la geometría experimental [6]. a y c son los parámetros de malla del cristal y R_{ax} , R_l , R_s las distancias Mn-F. Todos los cálculos están realizados en fase FM, con sampling $4 \times 4 \times 4$ y con bases pob_TZVP_rev2 para el flúor y el manganeso y la base ECP46MWB_Stuttgart+3sp1sp1d_optim1 para el Cs.

En las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se incluyen los cálculos realizados con sampling $4 \times 4 \times 4$ fijo y el funcional PW1PW para diferentes bases de Cs, Mn y F. Es importante destacar que, en el caso del Cs, se utilizan únicamente bases que describen los electrones de core con pseudopotencial debido al coste computacional que tendría utilizar bases *all-electron* en átomos con tantos electrones. En la tabla 4.3 se observa como los cálculos con la base Stuttgart son más costosos en tiempo, pero ofrecen mejores resultados. En la tabla 4.4 se incluyen cálculos con diferentes bases del Mn y F, siendo importante señalar que al utilizar la base con pseudopotencial heifets_2005 y una base pob_TZVP para el flúor el tiempo de computación se reduce mucho proporcionando buenos resultados. Finalmente, en la tabla 4.5 se incluyen los resultados de la optimización al utilizar dichas bases para Mn y F junto con la base baranek del Cs, obteniendo que el tiempo de computación se reduce en un 25 % manteniendo errores en torno al 1 %, por lo se utilizarán estas bases para el resto de los cálculos.

Funcional	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	Tiempo (h:m)
Experimental	7.944	6.3376	1.817	1.854	2.168	-
Stuttgart_optim1	8.011	6.342	1.817	1.871	2.188	5:40
HAYWSC_baranek_2013	8.073	6.415	1.815	1.871	2.203	3:57
HAYWSC_prencipe_1990	8.095	6.441	1.816	1.871	2.209	3:46

Tabla 4.3: Resultados de las optimizaciones de geometría en CsMnF_4 obtenidos para diferentes bases del Cs comparados con la geometría experimental. a y c son los parámetros de malla y R_{ax} , R_l , R_s las distancias Mn-F. Todos los cálculos están realizados en fase FM, con k -sampling $4 \times 4 \times 4$, funcional PW1PW y con bases pob_TZVP_rev2 para el flúor y el manganeso. Se ha usado la notación Stuttgart para denominar a la base con pseudopotencial ECP46MWB_Stuttgart+3sp1sp1d_optim1.

Base Mn	Base F	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	t (h:m)
Experimental		7.944	6.3376	1.817	1.854	2.168	-
pob_TZVP_rev2	pob_TZVP_rev2	8.011	6.342	1.817	1.871	2.188	5:40
pob_TZVP_rev2	pob_DZVP_rev2	7.922	6.306	1.819	1.877	2.140	3:29
pob_TZVP_rev2	pob_TZVP_2012	8.017	6.364	1.820	1.870	2.195	6:24
pob_DZVP_rev2	pob_TZVP_rev2	8.018	6.370	1.824	1.874	2.189	6:44
pob_DZVP_rev2	pob_DZVP_rev2	7.949	6.291	1.823	1.887	2.148	3:16
pob_TZVP_2012	pob_TZVP_rev2	8.013	6.340	1.816	1.871	2.188	5:46
pob_TZVP_2012	pob_DZVP_rev2	7.920	6.307	1.818	1.877	2.139	3:40
heifets_2005	pob_TZVP_2012	7.962	6.347	1.819	1.877	2.161	2:03
dovesi_1996	nada_1993	7.969	6.485	1.839	1.898	2.138	1:57
towler_1992	pob_DZVP_rev2	7.884	6.313	1.823	1.885	2.105	2:18

Tabla 4.4: Resultados de las optimizaciones de geometría en CsMnF_4 obtenidos para diferentes bases del Mn y F, comparados con la geometría experimental [6]. a y c son los parámetros de malla del cristal y R_{ax} , R_l , R_s las distancias Mn-F y t el tiempo real transcurrido. Todos los cálculos están realizados en fase FM, con k -sampling $4 \times 4 \times 4$, funcional PW1PW y con la base ECP46MWB_Stuttgart+3sp1sp1d_optim1 para el Cs. Se han denotado por heifets_2005, dovesi_1996, towler_1992 y nada_1993 a las bases HAYWSC-411d311_heifets_2005, HAYWSC-311(d31)G_dovesi_1996, 86-411d41G_towler_1992 y 7-311G_nada_1993, respectivamente.

Bases (Cs, Mn, F)	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	Tiempo (h:m)
Experimental	7.944	6.3376	1.817	1.854	2.168	-
baranek, heifets, TZVP_2012	8.031	6.436	1.818	1.876	2.175	1:30

Tabla 4.5: Resultados de la optimización de geometría en CsMnF_4 obtenidos con las bases SC_HAYWSC-31(1d)G_baranek_2013_CsTaO3, HAYWSC-411d311_heifets_2005 y pob_TZVP_2012 del Cs, Mn y F, respectivamente, fase FM, k -sampling $4 \times 4 \times 4$ y funcional PW1PW, comparados con la geometría experimental [6]. a y c son los parámetros de malla del cristal y R_{ax} , R_l , R_s las distancias Mn-F.

4.2. Origen de la distorsión de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$

En este apartado se estudia el origen de las distorsiones de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$, atribuida en la literatura a un efecto Jahn-Teller. Cómo ya se comentó en la sección 3.2, se va a obtener la fase madre de la estructura sustituyendo los Mn con densidad electrónica asimétrica por iones con densidad electrónica simétrica, suprimiendo así los acoplamientos vibrónicos.

Debido a la estructura en capas del CsMnF_4 no parece que los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ vayan a tener una simetría octaédrica en la fase madre. En primer lugar, el material es anisótropo, siendo la dirección entre capas claramente diferente de las dos direcciones dentro de una capa, por lo que es lógico que en la fase madre la distancia R_{ax} sea distinta de las distancias

Mn-F en cada capa. En segundo lugar, los ángulos Mn-F-Mn en los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ no son de 90° (difieren entre 0.05° y 3°), distorsión que no se explica por efecto Jahn-Teller.

4.2.1. Obtención de la fase madre

Para obtener la fase madre se sustituye el átomo de Mn por átomos con configuración de capa llena o medio llena, de forma que la densidad electrónica sea simétrica y así se suprima el acoplamiento vibrónico. Debido a que el radio iónico (r_i) del Mn^{3+} con coordinación 6 y en situación de alto spin es 0.785 \AA [31], es lógico sustituirlo por iones Al^{3+} o Sc^{3+} de radio iónico similar (ver tabla 4.6) y con configuración electrónica de capa cerrada $3d^{10}$ o por Fe^{3+} , con configuración electrónica de capa medio llena $3d^5$ e igual radio iónico que el Mn^{3+} .

Para obtener la fase madre (sin acoplamientos vibrónicos) de CsMnF_4 , se parte de la geometría experimental P4/n de este compuesto y se sustituyen los iones Mn^{3+} por cada uno de los tres indicados, B= Fe^{3+} , Sc^{3+} y Al^{3+} . En cada caso se hizo una reoptimización de la geometría manteniendo fijo el grupo espacial P4/n, cuyos resultados aparecen en la tabla 4.6. Puede observarse que, a diferencia de lo que ocurría en CsMnF_4 , los complejos $(\text{BF}_6)^{3-}$ ahora tienen únicamente dos distancias a los ligandos F, una a los dos F axiales, más o menos perpendiculares a los planos, R_{ax} , y otra a los cuatro ligandos F más o menos en el plano, que llamamos distancia ecuatorial R_{eq} . Es importante notar que los complejos obtenidos en las tres fases madres son comprimidos axialmente, es decir, $R_{ax} < R_{eq}$. Sin embargo, los complejos no son exactamente tetragonales, ya que los ángulos F-B-F difieren de 90° entre 0.5° y 2° , de forma que el verdadero grupo puntual es monoclinico C_{2h} , aunque se puede considerar aproximadamente tetragonal D_{4h} .

Fase madre	$r_i/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	$R_s/\text{\AA}$	$R_l/\text{\AA}$
CsFeF4	0.785	7.926	6.631	1.863	1.989	1.989
CsAlF4	0.675	7.529	6.606	1.745	1.886	1.886
CsScF4	0.885	8.140	6.845	1.963	2.051	2.051

Tabla 4.6: Resultados de los parámetros de malla y distancias Mn-F en las fases madre en las que se han sustituido los átomos de Mn con densidad electrónica asimétrica por Fe (capa medio llena), Al y Sc (capa llena) con densidad electrónica asimétrica y radio iónico (r_i) similar. La optimización se ha realizado manteniendo fijo el grupo espacial P4/n, orden magnético FM y con bases pob.TZVP.2012 para Fe, Al y Sc.

Nótese que aunque las optimizaciones se realizaron manteniendo fijo el grupo P4/n, las estructuras optimizadas pertenecen a un grupo de mayor simetría, P4/nmm. Esto es debido a que un cálculo con el programa Crystal puede llevar el sistema a una fase de simetría superior a la indicada, ya que las operaciones de simetría del grupo P4/n son un subconjunto de las operaciones de simetría del grupo P4/nmm. Sin embargo, no puede llevar el sistema a una simetría más baja, ya que se deben respetar las simetrías del grupo fijado. Aún así, para asegurarnos del grupo espacial se realizó una reoptimización de CsFeF_4 en el grupo espacial P4/nmm, obteniendo exactamente el mismo resultado que en la optimización en el grupo P4/n.

En la figura 4.1 se muestra la estructura $P4/nmm$ experimental [32] para CsFeF_4 , que coincide exactamente con la estructura experimental de este compuesto en condiciones normales. Además, en la figura 4.2 se muestran los planos de simetría m introducidos al eliminarse las diferencias entre los cuatro ligandos F_{eq} de los complejos FeF_6 . Dado que el radio iónico de Fe^{3+} es casi idéntico que el de Mn^{3+} y que es la única de las tres estructuras madres obtenidas que se ha observado experimentalmente en condiciones normales, a partir de ahora consideraremos únicamente esta fase madre $P4/nmm$ CsFeF_4 .

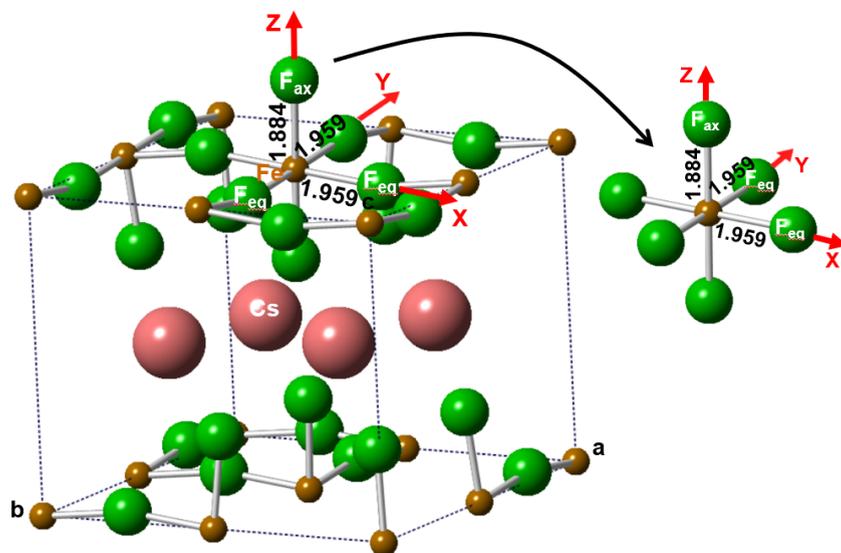


Figura 4.1: Estructura experimental de CsFeF_4 , grupo espacial $P4/nmm$, mostrando aparte un complejo $(\text{FeF}_6)^{3-}$ con sus distancias Fe-F dadas en Å.

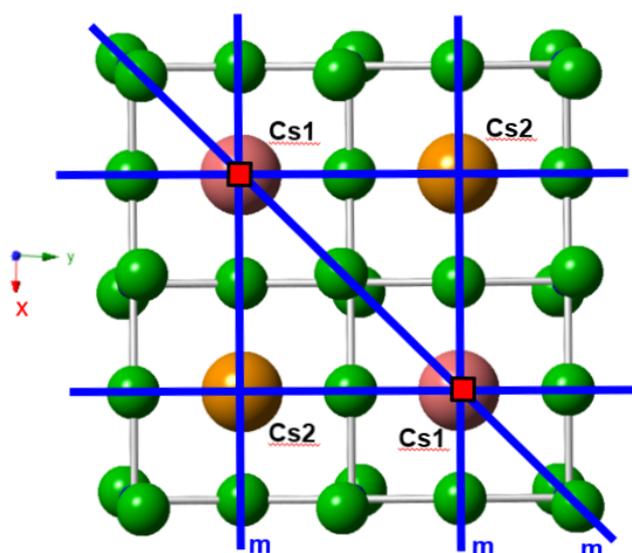


Figura 4.2: Planos de simetría m y ejes 4 (marcados con un cuadrado rojo) de la estructura CsFeF_4 vista desde el eje c .

4.2.2. Anisotropía de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ en CsMnF_4 y $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en CsFeF_4

La anisotropía del cristal P4/n CsMnF_4 se puede estudiar calculando la energía de interacción entre un electrón (carga $-e$) del complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ y el potencial electrostático $V_R(r)$ generado por el resto de iones fuera del complejo. Este cálculo se ha realizado con el programa Ewald y aparece representado en la figura 4.3, donde se observa que en la geometría experimental la energía de interacción es diferente en las tres direcciones locales del complejo, aunque es muy parecida en las direcciones ecuatoriales de cada capa, mientras que en la dirección entre capas la energía de interacción resulta muy diferente. Realizando el mismo cálculo para los complejos $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en la estructura experimental P4/nmm de CsFeF_4 , que es la fase madre de CsMnF_4 , se encuentra que (ver figura 4.3) las dos direcciones ecuatoriales locales del complejo son equivalentes, por lo que la energía de interacción en ambas direcciones es igual, siendo muy diferente de la energía de interacción en la dirección entre capas.

Por tanto, desde las gráficas de estos potenciales se pueden sacar varias conclusiones:

1. La dirección Z entre las capas es la dirección distinta (dirección axial) de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ y $(\text{FeF}_6)^{3-}$, resultado totalmente coherente con la estructura en capas de los compuestos CsMnF_4 y CsFeF_4 y con la dirección de los ejes 4 de simetría.
2. Las direcciones X e Y de los complejos $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en CsFeF_4 situadas dentro de una capa son equivalentes, mientras que en los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ de CsFeF_4 aparece una pequeña diferencia entre ellas, debido a que en este último compuesto hay dos distancias en el plano, Mn-F_l y Mn-F_s .
3. Todo ello es coherente con que CsFeF_4 sea la fase madre de CsMnF_4 , es decir, esta estructura puede considerarse como el resultado de una distorsión vibrónica de la fase madre CsFeF_4 donde los cuatro ligandos en la capa se han distorsionado mediante un modo de vibración que alarga dos de ellos y acorta los otros dos. Puede verse además que la media de las dos distancias ecuatoriales R_l y R_s de los complejos MnF_6 en CsMnF_4 es 2.011 \AA , valor sólo un poco mayor que el experimental $R_{eq} = 1.959 \text{ \AA}$ en CsFeF_4 . Todo esto ya anticipa que CsMnF_4 es el resultado de una distorsión vibrónica de la fase madre CsFeF_4 , pero no se trata en absoluto de un efecto Jahn-Teller, que requeriría de un estado degenerado en un complejo FeF_6 octaédrico.

4.2.3. Niveles electrónicos de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ de CsMnF_4 en la geometría de la fase madre

Es interesante cuantificar con simulaciones de primeros principios la estructura electrónica de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ de CsMnF_4 en la geometría experimental P4/nmm de CsFeF_4 , para analizar si hay un estado degenerado (que implicaría un efecto Jahn-Teller) o no.

Mediante el programa molecular ADF se han hecho cálculos de primeros principios en un complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ pero con la geometría experimental de los complejos comprimidos $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en la fase madre CsFeF_4 . Aunque los complejos no son exactamente tetragonales,

por simplicidad usaremos una notación de complejos de simetría D_{4h} tetragonal. Con el fin de no privilegiar la ocupación del orbital $a_{1g}(d_{z^2})$ frente al $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ se ha usado una

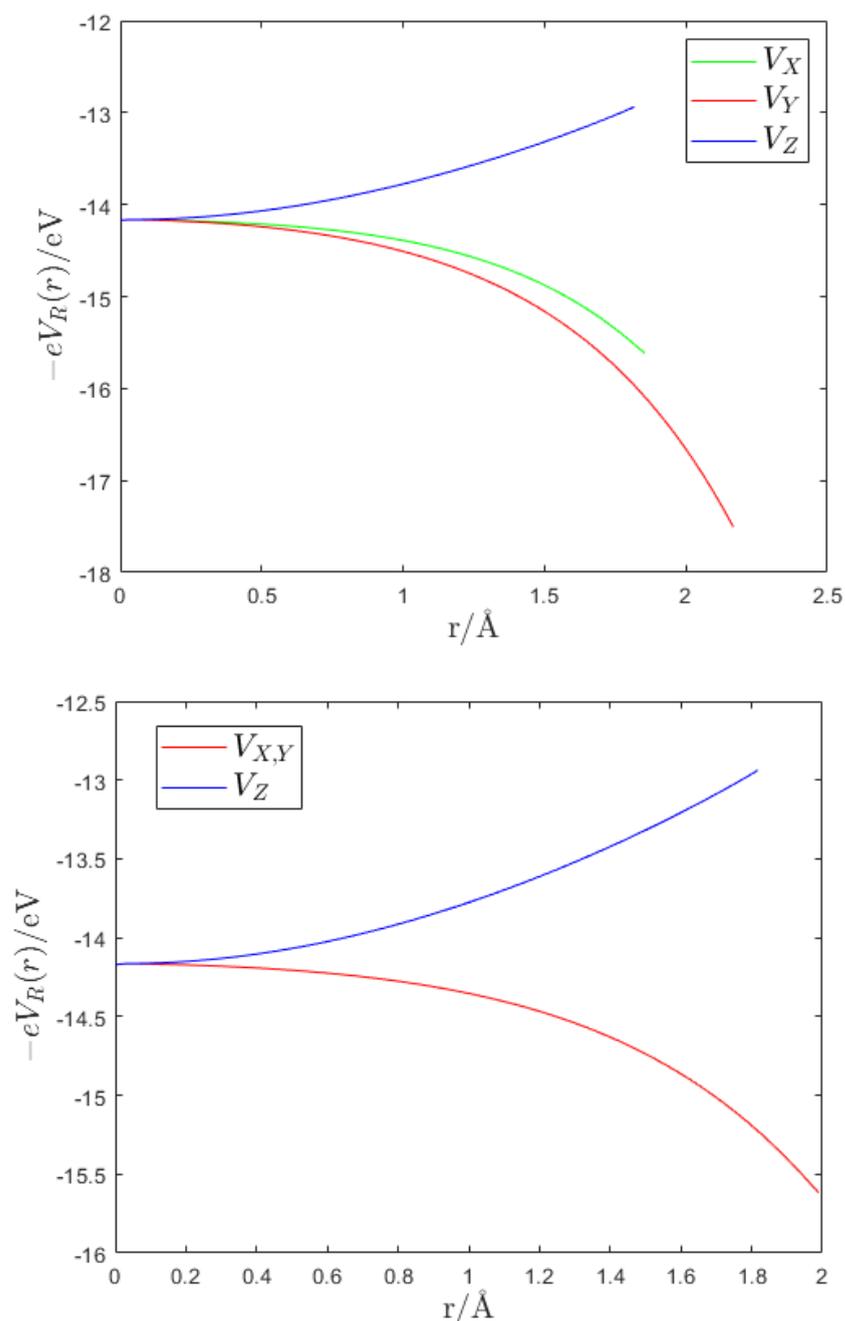


Figura 4.3: Arriba: Energía de interacción entre un electrón de un complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ en la geometría experimental de CsMnF_4 y el potencial generado por los iones del resto de la red en las tres direcciones locales del complejo x, y, z . Abajo: Energía de interacción entre un electrón de un complejo $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en la geometría experimental de CsFeF_4 y el potencial generado por los iones del resto de la red en las tres direcciones locales del complejo x, y, z .

configuración promedio $a_{1g}(d_{z^2})^{0.5}$ y $b_{1g}(d_{x^2-y^2})^{0.5}$. Se tiene así una especie de capa cerrada con cuatro electrones y así la densidad electrónica del Mn^{3+} es simétrica. Aunque esta configuración es artificial, nos sirve para tratar en nivel de igualdad a los dos orbitales, por lo que es interesante analizar si, cuando ninguno de los dos orbitales esta favorecido por estar ocupado por un electrón, existe un gap de energía entre ellos.

En la figura 4.4 se muestran los niveles de energía de los orbitales obtenidos cuando se considera el complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ (con la geometría de la fase madre) aislado y cuando se añade el potencial del resto de la red P4/nmm de CsFeF_4 . Se observa como, al considerar el complejo aislado, existe un gap de energía entre los orbitales $a_{1g}(d_{z^2})$ y $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ de 0.3 eV y que este gap aumenta hasta 0.92 eV al considerar el potencial del resto de la red. Además, se observa como el orden de los orbitales es el propio de los complejos D_{4h} comprimidos, siendo el orbital $a_{1g}(d_{z^2})$ el de mayor energía y no el de un complejo alargado, en el que el orbital $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ tendría mayor energía (ver figura 3.1). Hay que notar que usando la configuración promedio $(x^2 - y^2)^{0.5}(z^2)^{0.5}$ se obtiene que los orbitales d_{xz} y d_{yz} están degenerados, mientras que al considerar la configuración real $(x^2 - y^2)^1(z^2)^0$ se abre entre ellos un gap de unos 0.25 eV.

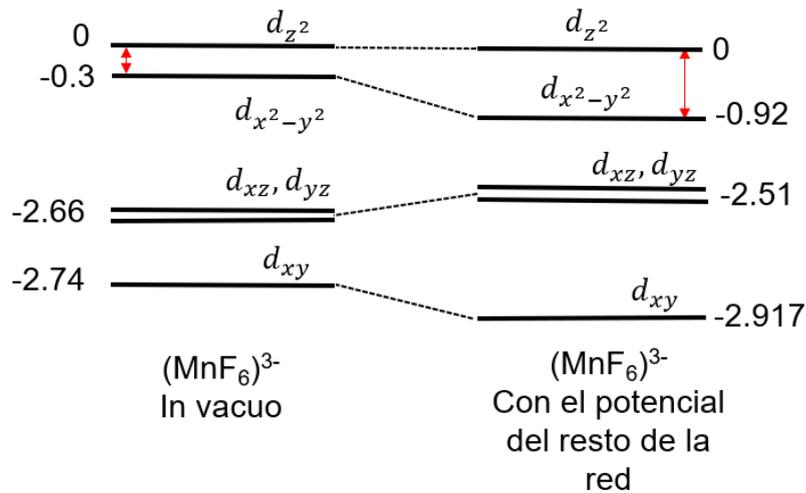


Figura 4.4: Niveles de energía (en eV) calculados para los orbitales con carácter dominante $3d(\text{Mn})$ en un complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ con la geometría cuasi D_{4h} de los complejos $(\text{FeF}_6)^{3-}$ en la fase madre CsFeF_4 y usando la configuración promedio. A la izquierda se muestran los orbitales al considerar el complejo MnF_6 aislado y a la derecha los orbitales al considerar el efecto del potencial del resto de la red. Se da la diferencia de energía entre cada orbital y el orbital $a_{1g}(d_{z^2})$ en eV.

Por tanto, se pueden extraer dos conclusiones principales de estos cálculos:

1. Cuando no se premia ni el orbital a_{1g} ni el orbital b_{1g} existe un gap de 0.3 eV, que aumenta a 0.92 eV al considerar el potencial del resto de la red, poniendo de manifiesto la importancia de dicho potencial, que triplica el gap existente en el complejo

aislado. Por tanto, no hay degeneración espacial, necesaria para que se produzca efecto Jahn-Teller. Además, este gap de 0.92 eV es un valor muy superior a las barreras típicas del efecto Jahn-Teller (como máximo 0.1 eV), de forma que en ningún caso puede considerarse como una pequeña perturbación sobre un efecto Jahn-Teller.

2. Los orbitales están ordenados de forma que el orbital de mayor energía es $a_{1g}(d_{z^2})$ y en la configuración de un complejo comprimido en el eje z , lo que es lógico puesto que ya se había obtenido que los complejos de $(\text{FeF}_6)^{3-}$ eran comprimidos en la fase madre. Esto respalda que la distorsión de estos complejos no es debida a un efecto Jahn-Teller que distorsiona los complejos dando lugar a una geometría D_{4h} alargada.

4.2.4. Efecto pseudo Jahn-Teller

Una vez descartado que la distorsión desde la fase madre $P4/nmm$ CsFeF_4 a la fase $P4/n$ de CsMnF_4 sea debida a un efecto Jahn-Teller, sólo queda la posibilidad de que la distorsión se deba a los otros dos tipos de acoplamiento vibrónico, que siempre están presentes.

Por un lado, el cambio de los iones Fe^{3+} de los complejos $(\text{FeF}_6)^{3-}$ de CsFeF_4 por iones Mn^{3+} va a producir fuerzas sobre los ligandos F que activan modos totalmente simétricos en los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$. Esto distorsiona los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ pero no produce una bajada de simetría. Esta bajada de simetría desde el grupo espacial $P4/nmm$ de CsFeF_4 al grupo $P4/n$ de CsMnF_4 tiene que deberse al acoplamiento del estado electrónico fundamental singlete con un modo de vibración no totalmente simétrico, es decir, a un efecto pseudo Jahn-Teller fuerte que reduce la simetría del sistema.

Para verificar y cuantificar esto, se ha partido de la geometría de equilibrio optimizada para CsMnF_4 pero en el grupo $P4/nmm$ de la fase madre CsFeF_4 y se han realizado con el programa Crystal cálculos DFT de frecuencias armónicas en el punto gamma ($k = 0$, todas las celdas en fase), encontrando un modo a_{2g} de vibración con una frecuencia de imaginaria de 367 cm^{-1} , que aparece dibujado en la figura 4.5. Este modo afecta a los F ecuatoriales, alejando dos de ellos del Mn central del complejo y acercando los otros dos. Además, es destacable que la frecuencia es de $367i \text{ cm}^{-1}$ por lo que se trata de un modo de vibración muy energético, dando lugar a una gran inestabilidad del sistema en la fase madre.

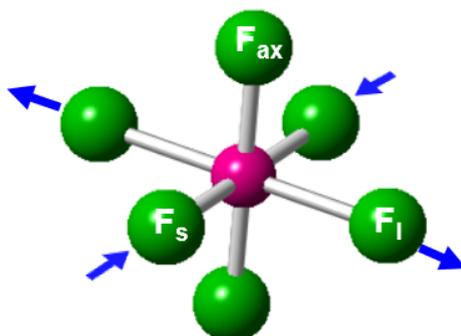


Figura 4.5: Representación del modo a_{2g} de vibración en un complejo de $(\text{MnF}_6)^{3-}$, que afecta a los flúor de cada capa, alejando dos de ellos del Mn y acercando los otros dos.

Como se explicó en la sección 3.4, las frecuencias imaginarias se corresponden con modos inestables que bajan la simetría del sistema por efecto pseudo Jahn-Teller fuerte, provocando una bajada de simetría desde la fase madre hasta la fase experimental y explicando la distorsión de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$: son complejos comprimidos que se distorsionan en el plano por efecto pseudo Jahn-Teller fuerte mediante modos a_{2g} inestables y al que hay que sumar el acoplamiento con modos totalmente simétricos, que está siempre presente y no baja la simetría.

4.3. Transiciones ópticas $d-d$

Una vez determinado el origen de la distorsión de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ se han estudiado las propiedades ópticas del sistema CsMnF_4 , en concreto el espectro óptico $d-d$ de un complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$, estudiando la influencia del potencial del resto de la red sobre el valor de estas transiciones.

Considerando la geometría experimental de un complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ de CsMnF_4 , el estado fundamental corresponde a una configuración electrónica $(d_{xy} \uparrow)^1(d_{xz} \uparrow)^1(d_{yz} \uparrow)^1(d_{x^2-y^2} \uparrow)^1$, con un hueco en el orbital de carácter dominante $d_{z^2}(\uparrow)$. entonces, se han calculado con el programa ADF las energías de las transiciones electrónicas desde cada uno de los cuatro orbitales up ocupados al orbital up desocupado, cuyos valores se muestran en la tabla 4.7 indicadas a través de la transición del único hueco up.

Las energías se han calculado como la diferencia entre las energías totales del estado excitado y el fundamental. Todos los cálculos se han hecho con la metodología KS de spin no restringido y usando el funcional híbrido B3LYP, que suele conducir a buenos resultados para este tipo de transiciones. Además, se han usado bases atómicas de carácter triple zeta de alta calidad. Las transiciones se han calculado considerando el complejo de $(\text{MnF}_6)^{3-}$ aislado y bajo el potencial del resto de la red, generado tanto por iones con las cargas nominales (Cs^+ , Mn^{3+} y F^-) como por iones con las cargas Mulliken (Mn^{+2} , Cs^+ y $\text{F}^{-0.75}$) obtenidas con Crystal en la optimización de la geometría.

Los resultados de las transiciones se dan en la tabla 4.7 donde se han incluido también los valores experimentales medidos mediante absorción óptica [11] y cuyos resultados experimentales aparecen en la figura 4.9. Es importante destacar que las medidas experimentales habían sido asignadas a otras transiciones, ya que se consideraban los complejos como alargados en el eje x por efecto Jahn-Teller, dando lugar a una configuración en la que el hueco en el estado fundamental se encontraba en el orbital $d_{x^2-y^2}$ (ver figura 3.1). De esta forma, las tres transiciones de hueco observadas se asignaban desde un orbital $d_{x^2-y^2}$ hasta los orbitales d_{z^2} , d_{xy} y al doblete formado por los orbitales d_{xz} , d_{yz} (ver figura 4.6).

Se observa como, en el caso del complejo aislado, las energías calculadas para tres de las transiciones discrepan apreciablemente de los valores experimentales y que, de igual forma, los resultados y la discrepancia apenas mejora al considerar el potencial generado por los iones del resto de la red con las cargas nominales. Sin embargo, al considerar el potencial generado por el resto de la red con las cargas Mulliken, las transiciones calculadas reproducen con gran precisión las medidas experimentales. Esto aporta una evidencia adicional de

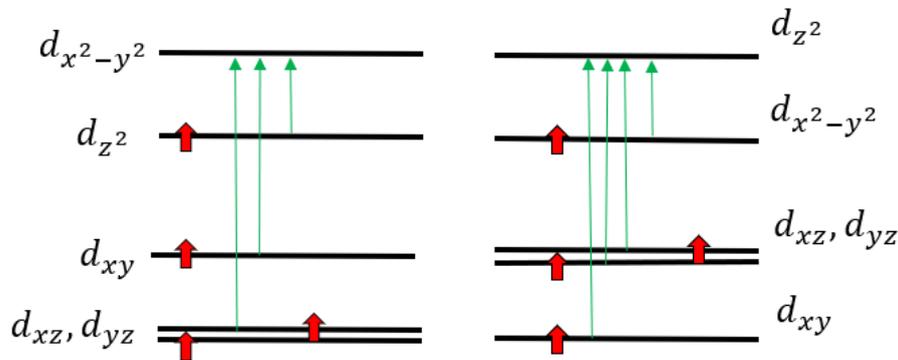


Figura 4.6: Izquierda: Asignación experimental de las transiciones de fase considerando los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ como distorsionados por efecto Jahn-Teller. Derecha: Transiciones ópticas calculadas con ADF con la ordenación de los orbitales correspondiente a complejos comprimidos.

que los complejos no son alargados por efecto Jahn-Teller, sino que se trata de complejos comprimidos y distorsionados en el plano por efecto pseudo Jahn-Teller a través de un modo ortorrómbico a_{2g} .

Transición hueco \uparrow	In Vacuo	V_R/eV	\tilde{V}_R/eV	Experimental
$d_{z^2}(\uparrow) \rightarrow d_{x^2-y^2}(\uparrow)$	1.48	2.23	1.92	1.89
$d_{z^2}(\uparrow) \rightarrow d_{xz}(\uparrow)$	2.28	2.17	2.26	2.26
$d_{z^2}(\uparrow) \rightarrow d_{yz}(\uparrow)$	2.57	2.48	2.60	2.79
$d_{z^2}(\uparrow) \rightarrow d_{xy}(\uparrow)$	2.67	3.00	2.81	2.79

Tabla 4.7: Valores calculados para las energías (en eV) de las cuatro transiciones ópticas $d-d$ de un complejo $(\text{MnF}_6)^{3-}$ en la geometría experimental de CsMnF_4 , comparados con los valores experimentales [11]. Las transiciones se han calculado en un complejo aislado, así como considerando el potencial del resto de la red V_R considerando los iones con las cargas nominales y con el potencial \tilde{V}_R que considera los iones con cargas obtenidas en la optimización con Crystal y usando el análisis de población de Mulliken.

Se observa que en las transiciones calculadas existe una diferencia de energía de 0.3 eV entre la transición a d_{xz} y d_{yz} , por lo que la banda medida experimentalmente que se había asignado a las transiciones a d_{xz} y d_{yz} [11] se corresponde en nuestros cálculos con las transiciones a d_{yz} y d_{xy} , que solamente tienen una diferencia de 0.11 eV.

4.4. Magnetismo

Se va a analizar la relación entre las estructuras cristalinas experimentales de CsMnF_4 (grupo $P4/n$) y CsFeF_4 (grupo $P4/nmm$) y sus correspondientes estructuras magnéticas, que se pueden ver en las figuras 4.7 (a) y (b), respectivamente. La estructura magnética experimental es FM con temperatura de Curie $T_C = 18.9$ K, mientras que la estructura de

CsFeF_4 es globalmente AFM con temperatura de Neel $T_N = 159$ K y la llamaremos AFM-AFM ya que es AFM en una capa y AFM entre capas, de forma que su celda magnética mide a x a x 2c [32]. En los dos compuestos analizaremos también la energía de otra estructura AFM, que llamaremos AFM-FM, ya que es AFM en una capa y FM entre capas (figura 4.7 (c)).

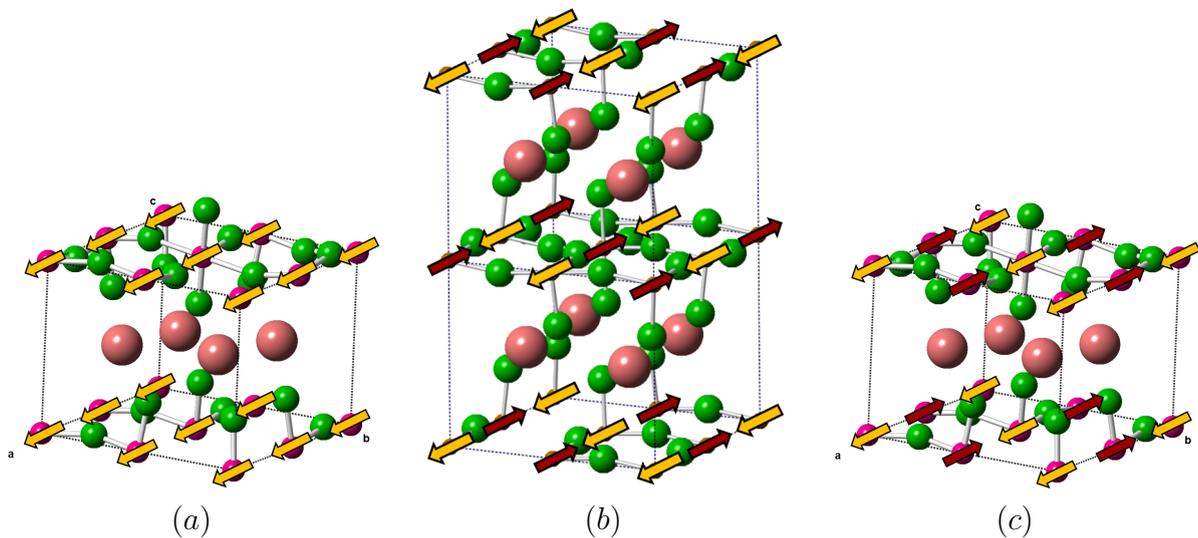


Figura 4.7: Representación de los ordenes magnéticos ferromagnético (FM, izquierda, figura (a)), antiferromagnético en capas y entre capas (AFM-AFM, centro, figura (b)) y antiferromagnético en cada capa pero ferromagnético entre capas (AFM-FM, derecha, figura (c)).

Primero hemos analizado las diferencias de energías entre distintas posibles fases magnéticas en los dos compuestos. Para ello, se han realizado optimizaciones en las estructuras de CsMnF_4 (tanto en el grupo experimental $P4/n$ como en el de la fase madre $P4/nmm$) y CsFeF_4 (grupo espacial $P4/nmm$) con los tres ordenes magnéticos descritos anteriormente. Es importante destacar que para realizar el calculo en la fase AFM-AFM es necesario introducir una supercelda formada por dos celdas consecutivas en el eje c del cristal, de forma que los Mn colocados en el (0,0,0) en las coordenadas cristalográficas sean equivalentes (es decir, tengan el mismo spin).

En la tabla 4.8 se incluyen los resultados de la optimización para los diferentes ordenes magnéticos en CsMnF_4 . Se observa que en la geometría experimental $P4/n$ la fase de menor energía es la ferromagnética (en concordancia con las medidas experimentales), mientras que en la geometría de la fase madre las fases antiferromagnéticas tienen menor energía que la fase ferromagnética, por lo que se produce un cambio de magnetismo al pasar de la fase madre a la geometría experimental. Nótese que la diferencia de energía entre las fases AFM-FM y AFM-AFM del CsMnF_4 supera la precisión de los cálculos, indicando que el antiferromagnetismo es importante en cada capa pero muy poco entre capas.

En la tabla 4.9 se incluyen los resultados de la optimización en diferentes ordenes magnéticos de la fase madre CsFeF_4 , encontrando que la fase de menor energía es la AFM-AFM,

de acuerdo con los datos experimentales, aunque por una diferencia con la fase AFM-FM de 0.3 meV, que está en el límite de la precisión de los cálculos, lo que indica (al igual que en el CsMnF₄) que el antiferromagnetismo sólo es importante dentro de una capa, siendo irrelevante entre capas.

Grupo espacial	Magnetismo	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	$\Delta E/\text{eV}$
P4/n (exp.)	FM	7.944	6.338	1.817	1.854	2.168	-
P4/n	FM	8.031	6.444	1.818	1.876	2.175	0
P4/n	AFM-FM	8.026	6.431	1.815	1.880	2.174	+0.0123
P4/n	AFM-AFM	8.026	6.430	1.815	1.880	2.174	+0.0123
P4/nmm	FM	7.981	6.403	1.863	1.989	1.989	+0.071
P4/nmm	AFM-FM	7.970	6.408	1.864	1.982	1.982	+0.0542
P4/nmm	AFM-AFM	7.970	6.406	1.863	1.981	1.981	+0.0542

Tabla 4.8: Resultados de las optimizaciones de geometría realizadas en CsMnF₄ en los tres estados magnéticos discutidos y en dos grupos espaciales, el experimental P4/n y el de la fase madre P4/nmm. Se dan también las diferencias de energía por fórmula unidad, ΔE (en eV), respecto a la fase FM P4/n de menor energía. Se incluye también la geometría experimental por comparación.

Magnetismo	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	$\Delta E/\text{eV}$
AFM-AFM (exp.)	7.787	6.540	1.884	1.959	1.959	-
FM	7.926	6.631	1.863	1.989	1.989	+0.099
AFM-FM	7.912	6.643	1.864	1.982	1.982	+0.0003
AFM-AFM	7.912	6.642	1.863	1.982	1.982	0

Tabla 4.9: Resultados de las optimizaciones de geometría realizadas en CsFeF₄ en los tres estados magnéticos discutidos y en el grupo espacial P4/nmm. Se dan también las diferencias de energía por fórmula unidad, ΔE (en eV), con el estado de menor energía. Se incluye también la geometría experimental [32] por comparación.

De estos resultados es posible extraer dos conclusiones importantes. En primer lugar, en ninguna de las geometrías estudiadas se encuentra una gran diferencia entre las fases AFM-FM y AFM-AFM, siendo la única diferencia encontrada de 0.3 meV en CsFeF₄. Por ello, se observa como el antiferromagnetismo es muchísimo más importante en cada capa que entre capas. En segundo lugar, se observa como la fase magnética de ambos sistemas esta ligada a la geometría. En el caso de CsMnF₄ al cambiar el grupo espacial de P4/n a P4/nmm se encuentra que también cambia el magnetismo, produciéndose una transición de fase FM a AFM. De forma similar, en la fase madre de CsFeF₄ con grupo espacial P4/nmm la fase de menor energía es la AFM-AFM.

Para entender el magnetismo de estos sistemas es importante notar que la interacción entre Mn no se produce a través de intercambio directo entre los iones Mn³⁺ vecinos en una capa sino a través de superintercambio o intercambio mediado por un ión F⁻ de capa cerrada (no

magnético). La comprensión microscópica de este mecanismo de intercambio no es sencilla. Goodenough y Kanamori trataron de entender las condiciones más adecuadas para que el mecanismo de superintercambio favoreciese o bien un estado FM o bien uno AFM [33] [34]. Estas reglas funcionan en muchos casos (pero no siempre) y, aplicadas a nuestro caso, vienen a señalar que cuando el solapamiento entre los orbitales $d(\text{Mn}^{3+})-p(\text{F}^-)$ es grande se favorece el estado AFM, mientras que si es pequeño se favorece el FM. Así, en CsMnF_4 en la fase madre $P4/nmm$ (o en CsFeF_4) los complejos están unidos entre sí con dos distancias $\text{Mn}^{3+}-\text{F}$ R_{eq} iguales (llamado orden ferrodistorso), de forma que los solapamientos son grandes y se favorece el estado AFM, tal como se encuentra experimentalmente en CsFeF_4 y reproducen nuestros cálculos. Por contra, en la fase experimental $P4/n$ de CsMnF_4 los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ se unen con un orden antiferrodistorso, con una distancia larga R_l y otra corta R_s , de manera que los solapamientos son pequeños y así se favorece el orden FM, de nuevo en concordancia con lo observado.

La figura 4.8 trata de dar una cierta visión microscópica para entender el comportamiento descrito, a través de un enlace entre tres orbitales involucrados en el superintercambio $x^2 - y^2(\text{Mn}^{3+})-p_x(\text{F}^-)-x^2 - y^2(\text{Mn}^{3+})$ con un total de cuatro electrones, dos de los dos orbitales $x^2 - y^2 d\text{e Mn}^{3+}$ y dos del $p_x(\text{F}^-)$. En la parte derecha se muestran los tres orbitales moleculares que se forman en el superintercambio entre dos Mn^{3+} en la fase madre $P4/nmm$ con enlaces ferrodistorso que producen importante solapamiento, el más bajo enlazante con carácter dominante $p(\text{F})$, el intermedio no enlazante y el superior enlazante con carácter dominante $d(\text{Mn}^{3+})$. Ya que el solapamiento es grande los gaps son grandes y se favorece que haya dos electrones apareados en el orbital no enlazante y así un orden AFM en los

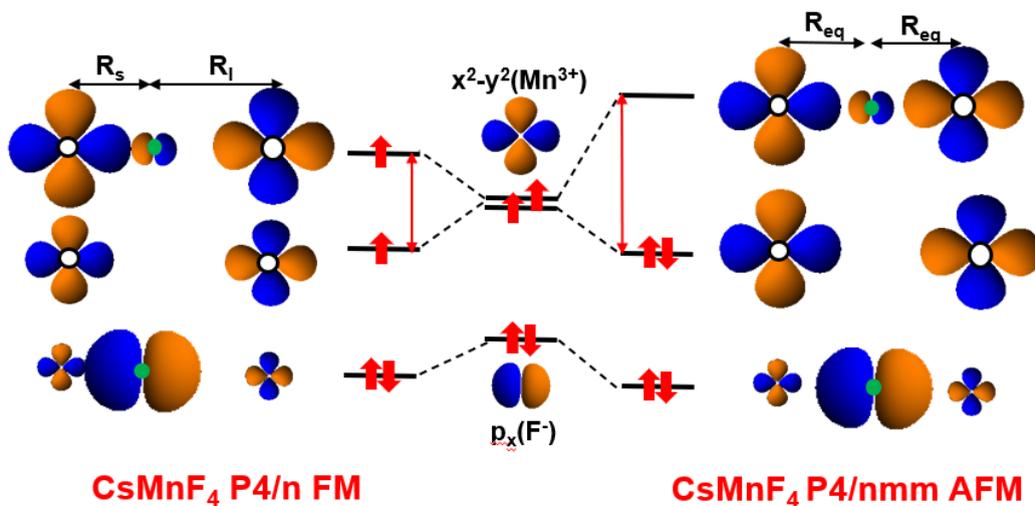


Figura 4.8: Representación del orbital $d_{x^2-y^2}$ del Mn^{3+} y del orbital p_x del F^- . Izquierda: Situación del grupo espacial $P4/n$, con dos distancias diferentes en el plano y donde no se produce suficiente solapamiento entre el orbital d del Mn y el p del F como para que el sistema sea AFM. Derecha: Situación del grupo espacial $P4/nmm$, con una única distancia ecuatorial en el plano y donde se produce solapamiento del orbital p del F con ambos orbitales d de los Mn, favoreciendo el antiferromagnetismo.

Mn^{3+} . Por contra, en la fase $P4/n$ experimental, el orden de enlaces es antiferrodistorso y así el solapamiento entre un Mn y el F es muy pequeño, el gap entre niveles más pequeño y se favorece que haya un electron up en cada Mn^{3+} , es decir, un orden FM.

4.5. Transición de fase bajo presión

Por último, se ha estudiado la transición de fase bajo presión observada experimentalmente a 37GPa en CsMnF_4 que se ha asociado a un cambio de spin del ion Mn^{3+} de $S = 2$ a $S = 1$ [11]. En la figura 4.9, tomada de la referencia [11], se observa el espectro óptico medido bajo presión en CsMnF_4 . Se observa como cuando la presión aumenta hasta 37 GPa desaparecen los picos correspondientes a las transiciones ópticas dando lugar a un único pico, que se ha interpretado como un cambio de spin del sistema que da lugar a una única transición permitida.

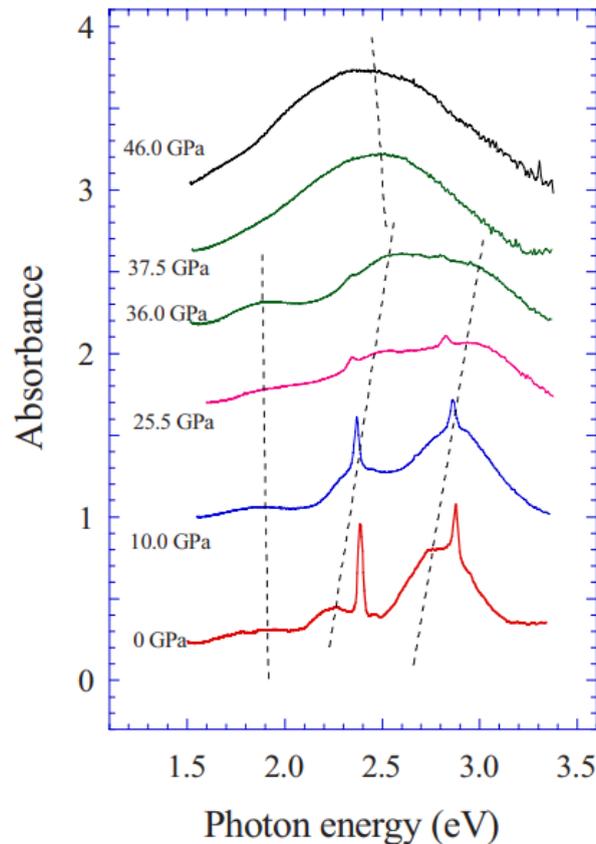


Figura 4.9: Espectro de absorción óptica obtenido en [11] (figura no original). Se observan las tres transiciones discutidas, marcadas con líneas punteadas y la desaparición de las tres transiciones prohibidas por spin cuando se aumenta la presión, dando lugar a un único pico para presiones altas.

Para estudiar esta transición se han realizado cálculos con el programa Crystal optimi-

zaciones de geometría bajo presión hidrostática, dentro del grupo espacial P4/n y se han calculado las frecuencias armónicas de los modos de vibración en cada geometría, comprobando si existían modos con frecuencias de vibración imaginarias que se correspondiesen con un cambio de fase estructural.

Los resultados de las optimizaciones y las frecuencias bajo presión se dan en la tabla 4.10. Se observa como cuando la presión es de 10,20 o 30 GPa no existen frecuencias de vibración imaginarias, pero cuando la presión aumenta hasta 40 GPa hay un modo a_u que pasa a tener una frecuencia imaginaria, indicando que existe una transición de fase.

En la tabla 4.11 se incluyen los resultados de la optimización a 40 GPa de la fase P4/n y FM tanto con spin $S = 2$ como con $S = 1$. Se observa como el modo con frecuencia imaginaria ν_{au} pasa a tener una frecuencia real, indicando que el cambio de spin esta relacionado con la transición de fase, ya que estabiliza este modo de vibración. Sin embargo, en el grupo P4/n, la fase con $S = 1$ tiene mayor energía que la fase con $S = 2$, indicando que el cambio de spin no es suficiente para que el sistema baje de energía.

P/GPa	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	ν_{au}/cm^{-1}
0	7.961	6.347	1.818	1.877	2.161	43
10	7.632	5.949	1.794	1.868	2.042	70
20	7.437	5.759	1.779	1.852	1.985	68
30	7.285	5.637	1.766	1.835	1.946	57
40	7.154	5.557	1.757	1.819	1.918	48i

Tabla 4.10: Resultados de las optimizaciones de geometría realizadas en CsMnF₄ bajo presión fijado el grupo espacial P4/n. Se dan los parámetros de malla, distancias Mn-F y frecuencias de vibración del modo a_u , ν_{au} , del sistema CsMnF₄ al aplicar diferentes presiones P. Todos los cálculos están se han realizado con el funcional PW1PW, fase FM yBases: HAYWSC-heifets.2005, ECP46MWB_Stuttgart+3sp1sp1d.optim1 y pob.TZVP.2012 para el Mn, Cs y F, respectivamente.

P/GPa	S	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	$R_s/\text{Å}$	$R_l/\text{Å}$	$\Delta E/\text{eV}$	ν_{au}/cm^{-1}
40	2	7.154	5.557	1.757	1.819	1.918	0	48i
40	1	6.933	5.721	1.757	1.816	1.816	+0.531	94

Tabla 4.11: Comparación entre la fase con spin S=2 y S=1 de CsMnF₄ bajo presión P=40GPa, grupo espacial P4/n. La diferencia de energía se da respecto de la fase con S=2 en eV por fórmula unidad. Todos los cálculos están realizados en fase FM. Bases: Mn_HAYWSC-heifets.2005, Cs_ECP46MWB_Stuttgart+3sp1sp1d.optim1, F_pob.TZVP.2012.

Para estudiar el modo de vibración inestable a_u se ha dibujado con el programa Moldraw este modo de vibración, que aparece dibujado en la figura 4.10. Se observa como este modo de vibración no parece romper los ejes 4 de simetría, mientras que si rompe el plano de deslizamiento n , ya que los dos Cs por los que pasan los ejes 4 (Cs1 en la figura 4.10) se

mueven hacia arriba, mientras que los dos Cs por los que pasaba el plano n (Cs2 en la figura 4.10) se mueven hacia abajo la misma cantidad, por lo que el plano n que pasaba por los dos Cs1 se rompe.

Sin embargo, optimizaciones de la geometría en grupos de simetría más baja no han dado lugar a fases en las que el estado $S = 1$ sea menos energético que la fase con $S = 2$. De forma similar, se han realizado optimizaciones en fases AFM, que nuevamente no dan lugar a una fase en la que se de una transición de spin. En definitiva, es necesario seguir estudiando esta transición, que aunque está relacionada con un cambio de spin (ya que estabiliza el modo inestable a_u) también necesita de una bajada de la simetría espacial, pero debido a la complejidad de este modo de vibración no ha sido posible determinarla y se tratará de encontrar en un futuro.

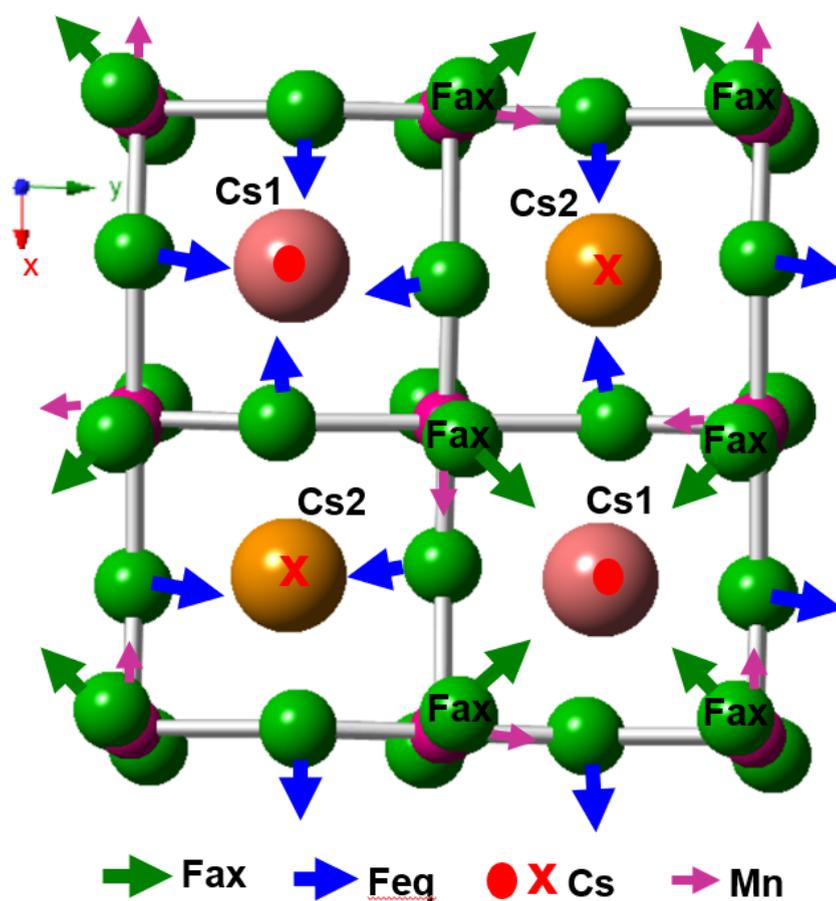


Figura 4.10: Modo de vibración a_u inestable de CsMnF_4 a $P=40$ GPa. Se observa como se mueven todos los átomos, donde se ha indicado con una flecha el movimiento de los Mn y los F y con un punto (movimiento hacia arriba según el eje c) y una cruz (movimiento hacia abajo según el eje c) el movimiento de los átomos de Cs.

Capítulo 5

Algunos resultados de KMnF_4 y NH_4MnF_4

5.1. KMnF_4

5.1.1. Estructura experimental

El material KMnF_4 tiene una estructura monoclinica $P2_1/c$, parámetros de malla $a = 5.744$, $b = 7.629$, $c = 7.683$ y ángulo $\beta = 89.598$ [6], cuatro fórmulas por celda e iones cuya carga nominal es K^+ , Mn^{3+} y F^- . De la misma forma que el CsMnF_4 también se trata de un material en capas, alternando capas de complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ y de iones K^+ . Además, esta estructura tiene un orden magnético AFM con $T_N = 5.2\text{K}$, siendo AFM en las capas y entre capas, similar a la de CsFeF_4 . En la figura 5.1 se muestra su estructura dibujada en su forma no estándar $P2_1/a$, que es como se suele dar en los experimentos.

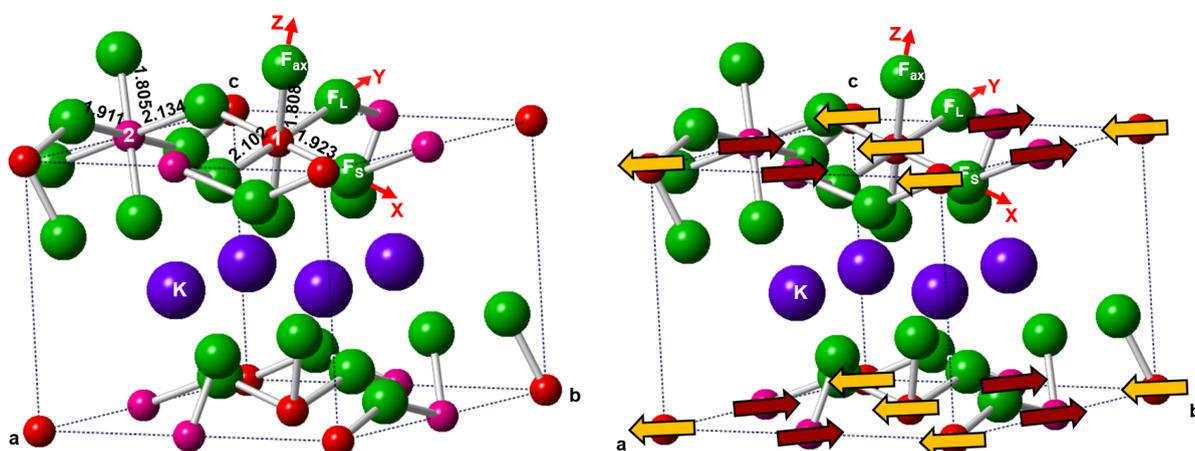


Figura 5.1: Izquierda: Estructura experimental de KMnF_4 , grupo espacial $P2_1/a$. Derecha: Estructura magnética de KMnF_4 .

La estructura es muy similar a la de CsMnF₄ aunque la simetría es monoclinica en lugar de tetragonal y hay un solo tipo de sitios K⁺. Para los complejos (MnF₆)³⁻ seguiremos la misma notación que en CsMnF₄, de forma que se tienen tres distancias Mn-F distintas aunque hay dos centros Mn diferentes, uno de ellos con distancias $R_l = 2.102 \text{ \AA}$, $R_s = 1.923 \text{ \AA}$ y $R_{ax} = 1.808 \text{ \AA}$ y el otro con distancias $R_l = 2.134 \text{ \AA}$, $R_s = 1.911 \text{ \AA}$ y $R_{ax} = 1.805$, ambos con ángulos F-Mn-F que no son iguales a 90° (difieren entre 1° y 3°). Es importante notar que en este caso la diferencia entre R_{ax} y R_s es de 0.115 Å, de forma que en la asignación usual en la literatura como complejos con geometría tetragonal alargada en una capa por efecto Jahn-Teller es claramente inconsistente.

5.1.2. Optimización de la geometría de KMnF₄

En primer lugar se ha realizado una optimización de la geometría de KMnF₄ en el grupo espacial experimental P2₁/c, tanto en el orden magnético FM como AFM-FM. En la tabla 5.1 se dan los resultados de la optimización de la geometría. Se observa como la fase AFM-FM tiene energía ligeramente menor que la fase FM, en concordancia con los datos experimentales, y como los resultados de esta optimización reproducen adecuadamente los datos experimentales, con un error en los parámetros de malla y en las distancias Mn-F del orden del 1 %.

Magnetismo	a/Å	b/Å	c/Å	β/°	R _{ax} ¹ /Å	R _s ¹ /Å	R _l ¹ /Å	R _{ax} ² /Å	R _s ² /Å	R _l ² /Å	ΔE/eV
AFM-FM (exp.)	5.744	7.629	7.683	89.598	1.808	1.923	2.102	1.805	1.911	2.134	-
FM	5.754	7.676	7.726	89.251	1.807	1.901	2.154	1.807	1.887	2.185	+0.005
AFM-FM	5.756	7.665	7.713	89.271	1.806	1.906	2.146	1.804	1.892	2.176	0

Tabla 5.1: Resultados de las optimizaciones de geometría en KMnF₄ en el grupo espacial P2₁/c. Se dan los parámetros de malla a , b , c , el ángulo desigual β y la diferencia de energía con la fase menos energética en eV por fórmula unidad y las distancias Mn-F de los complejos (MnF₆)³⁻, donde el superíndice 1 o 2 indica el sitio distinto de los Mn. Se ha utilizado el funcional PW1PW y las bases pob_TZVP_2012 para el K y F y la base HAYWSC-411d311_heifets_2005 para el Mn. Se incluyen los resultados experimentales por comparación.

5.1.3. Fase madre KFeF₄

De la misma forma que en el CsMnF₄, se quiere estudiar el origen de la distorsión de los complejos (MnF₆)³⁻, que ha sido asignado en la literatura a un efecto Jahn-Teller. Para ello, procedemos de la misma forma que anteriormente, sustituyendo los iones Mn³⁺ con densidad electrónica asimétrica por Fe³⁺ con densidad electrónica simétrica, de forma que obtenemos la fase madre de KFeF₄ en la que se han suprimido los acoplamientos vibrónicos.

5.1.3.1. Optimización de la geometría de la fase madre KFeF₄

La estructura de KFeF₄ existe experimentalmente, y diferentes autores dan diferentes grupos espaciales para este material. Por ello, se han realizado optimizaciones de la geometría

en cuatro grupos espaciales diferentes: los tres tetragonales Pmn2₁ [35], Cmc_m [36] y Pmna [37] y la monoclnica P2₁/c (que es la geometría de KMnF₄) y se realiza por comparaci3n. Los resultados se dan en la tabla 5.2.

Se observa como las optimizaciones en los grupos espaciales experimentales dan energías menores que la optimizaci3n en el grupo P2₁/c de KMnF₄. En concreto, ambas geometrías Pmna o Pmn2₁ dan lugar a la misma energía, lo que significa que la de menor simetría Pmn2₁ termina en la de mayor simetría Pnma, por lo que parece que el grupo espacial de la fase madre es Pnma.

Geom.	a/Å	b/Å	c/Å	R _{ax} /Å	R _s /Å	R _l /Å	ΔE/eV
P2 ₁ /c	5.964	7.595	7.649	1.857	1.976	1.993	+0.039
Pnma	12.22	7.697	7.891	1.874	1.973	1.975	0
Pmn2 ₁	7.698	12.22	7.891	1.874	1.973	1.974	0
Cmc _m	3.947	12.217	7.698	1.874	1.973	1.975	+0.0005

Tabla 5.2: Resultados de las optimizaciones de geometría en KFeF₄ en los grupos espaciales P2₁/c, Pnma, Pmn2₁ y Cmc_m. El ángulo β de la fase monoclnica P2₁/c es de 90°. Se dan los parámetros de malla *a*, *b*, *c* y la diferencia de energía con la fase menos energética en eV por fórmula unidad. En todas las fases todos los sitios del Mn son equivalentes, por lo que solo se dan unas distancias R_{ax}, R_s y R_l. Todos los cálculos se han realizando en fase FM, con el funcional PW1PW y las bases pob_TZVP_2012 para el K, F y Fe.

5.1.3.2. Complejos (FeF₆)³⁻ en KFeF₄

Como se puede ver en la tabla 5.2, los complejos (FeF₆)³⁻ son muy parecidos en todos los grupos espaciales en los que se ha realizado la optimizaci3n. Además, tienen tres distancias distintas (a diferencia de estos complejos en el material CsFeF₄, que tenían dos distancias ecuatoriales iguales) y los ángulos F-Fe-F son todos distintos de 90° (difieren entre 0.1° y 1.5°). Por ello, tienen una simetría muy baja y parece improbable que exista degeneraci3n espacial en estos complejos y que la distorsi3n sea debido a efecto Jahn-Teller, aunque esto no se ha precisado y se tratará de cuantificar en el futuro.

5.2. NH₄MnF₄

La estructura de NH₄MnF₄ es triclnica con parámetros de malla *a* = 7.731 Å, *b* = 7.752 Å, *c* = 6.113 Å y ángulos α = 90.02°, β = 90.65° y γ = 90.46° [10]. Se trata de la estructura de menor simetría del grupo de la familia AMnF₄ y, de hecho, las posiciones exactas de los H⁺ son desconocidas debido a la dificultad de su medida experimental, ya que se encuentran cambiando entre dos posiciones diferentes equivalentes.

Se ha intentado determinar mediante optimizaciones de geometría con el programa Crystal las posiciones de los hidrógenos en este material. Para ello, se ha partido de la estructura experimental del compuesto NH₄Cl en el que el amonio NH₄⁺ se comporta de forma similar, ya que los hidrógenos están saltando entre dos posiciones tetraédricas equivalentes (ver figura 5.2), midiendo con el programa VESTA las posiciones fraccionales de los hidrógenos.

A continuación, se introdujeron estas estructuras tetraédricas en la estructura experimental de $CsMnF_4$, sustituyendo los Cs^+ por NH_4^+ .

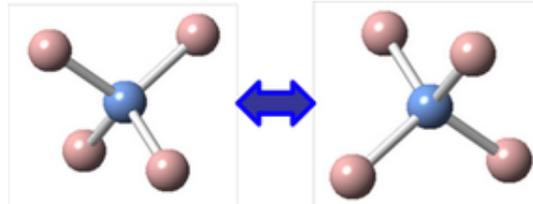


Figura 5.2: Tetraedros equivalentes formados por los hidrógenos alrededor de un nitrógeno en la estructura NH_4Cl .

Se han realizado optimizaciones con el programa Crystal colocando los tetraedros en diferentes posiciones y orientaciones, siempre en fase FM y en el grupo espacial triclinico, pero no se ha conseguido alcanzar la convergencia en ninguna de ellas, indicando la compleja estructura de este material. Es necesario realizar más simulaciones sobre este material para intentar encontrar las posiciones congeladas de los hidrógenos, trabajo que se tratará de continuar en el futuro.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se han estudiado mediante simulaciones computacionales de primeros principios el origen y la estructura de fluoromanganatos en capas, en concreto del CsMnF_4 y también se ha comenzado el estudio de KMnF_4 y NH_4MnF_4 . Se ha puesto especial énfasis en el origen de las distorsiones de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$, estudiando su origen mediante el análisis de la fase madre de alta simetría.

Los cálculos de primeros principios llevados a cabo, junto con el análisis riguroso de los mismos, muestran que la distorsión de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ no es resultado de un efecto Jahn-Teller que alarga los complejos en una de las direcciones de las capas (como se asume en la literatura), sino que se trata de complejos comprimidos en la dirección entre capas y distorsionados por la combinación de un acoplamiento con modos totalmente simétricos y un efecto pseudo Jahn-Teller fuerte, que baja la simetría de los complejos.

Esta nueva interpretación es totalmente coherente con los resultados experimentales observados: se reproducen las transiciones ópticas $d-d$ del hueco del Mn^{3+} , pero cambiando la asignación de estas transiciones, que habían sido interpretadas al considerar los complejos como alargados por efecto Jahn-Teller. Además, se entiende cualitativamente el magnetismo del material y el cambio de magnetismo que ocurre desde la fase madre de CsFeF_4 (AFM-AFM) hasta la fase experimental de CsMnF_4 (FM).

6.1. Trabajo futuro

Los resultados expuestos en este trabajo aportan valiosa información sobre el origen de las distorsiones estructurales en CsMnF_4 y su relación con el orden AFM. Sin embargo, aún no se ha podido determinar con precisión la naturaleza de la transición de fase estructural bajo presión a $P=37.5$ GPa y se tratará de realizar más simulaciones en el futuro para poder entenderlo adecuadamente.

En cuanto al resto de materiales de la familia AMnF_4 ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$), es necesario llevar a cabo en el futuro un estudio similar al realizado en este trabajo sobre el CsMnF_4 para estudiar el origen de las distorsiones de los complejos $(\text{MnF}_6)^{3-}$ en el resto de materiales de la familia e intentar comprender al completo el magnetismo de

esta familia. En este trabajo se ha dado un primer paso en esa dirección, comenzando brevemente el estudio del KMnF_4 y NH_4MnF_4 , pero es necesario un análisis mucho más extenso que el aquí iniciado.

Referencias

- [1] E. Dagotto, "Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates," *New Journal of Physics*, vol. 7, pp. 67–67, feb 2005.
- [2] M. Salamon y M. Jaime, "The Physics of Manganites: Structure and Transport," *Reviews of Modern Physics - REV MOD PHYS*, vol. 73, pp. 583–628, 08 2001.
- [3] E.L. Nagaev, "Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors," *Physics Reports*, vol. 346, no. 6, pp. 387–531, 2001.
- [4] W. Massa, "STRUCTURAL CHEMISTRY AND JAHN-TELLER EFFECT IN FLUOROMANGANATES(III)," *Reviews in Inorganic Chemistry*, vol. 19, no. 1-2, pp. 117–183, 1999.
- [5] W. Massa et al., "Magneto-structural correlations in fluoromanganates(III)," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 72, no. 2, pp. 171–176, 1995. Proceedings of the International Conference on Fluorine Chemistry '94 Kyoto.
- [6] M. Molinier y W. Massa, "Die Kristallstrukturen der Tetrafluoromanganate(III) $AMnF_4$ (A = K, Rb, Cs) / The Crystal Structures of the Tetrafluoromanganates(III) $AMnF_4$ (A = K, Rb, Cs)," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 47, 06 1992.
- [7] K.-H. Wandner y R. Hoppe, "Der erste Di-Rutil-Vertreter: $LiMnF_4$. (Mit einer Bemerkung über $LiCoF_4$)," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 546, no. 3, pp. 113–121, 1987.
- [8] M. Molinier et al., "Crystal and Magnetic Structures of $NaMnF_4$," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 46, no. 12, pp. 1669–1673, 1991.
- [9] P. Nuñez et al., "Crystal and magnetic structures of the layer Compound $TiMnF_4$," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 609, no. 3, pp. 71–76, 1992.
- [10] W. Massa, "Zur darstellung und strukturchemie der alkali-tetrafluoromanganate (III): $CsMnF_4$ und NH_4MnF_4 ," *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, vol. 13, no. 5, pp. 253–258, 1977.
- [11] F. Aguado et al., "Pressure-induced Jahn-Teller suppression and simultaneous high-spin to low-spin transition in the layered perovskite $CsMnF_4$," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 094417, Sep 2007.

- [12] A. P. Society, "Undergraduate research statement." https://www.aps.org/policy/statements/14_1.cfm. Consultado el 17/06/2021.
- [13] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*. Wiley, 2 ed., 2007.
- [14] I. N. Levine, *Química cuántica*. Prentice Hall, 2 ed., 2001.
- [15] R. Dovesi et al., "Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL," *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 8, no. 4, p. e1360, 2018.
- [16] J.P. Perdew et al., "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [17] T. Bredow y A.R. Gerson, "Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO," *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 5194–5201, Feb 2000.
- [18] D.I.Bilc et al., "Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 165107, Apr 2008.
- [19] G. te Velde et al., "Chemistry with ADF," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 22, no. 9, pp. 931–967, 2001.
- [20] W.V. Gool y A.G. Piken, "Lattice Self-Potentials and Madelung Constants for Some Compounds," *Journal of materials science*, no. 4, pp. 95–104, 1969.
- [21] "Vesta." <https://jp-minerals.org/vesta/en/>. Consultado el 14/06/2021.
- [22] M. Cono, "Structural Manipulation with the MOLDRAW Graphical Package." http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=MOLDRAW_tuto&tf=index. Consultado el 14/06/2021.
- [23] I. Bersuker, *The Jahn-Teller effect*. Cambridge University Press, 2006.
- [24] T. A. Albright et al., *Orbital interactions in chemistry*. Wiley, 2 ed., 2013.
- [25] M. C. Morón et al., "Structural and magnetic behavior of the s=2 layered ferromagnet csmnf_4 under hydrostatic pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 8660–8663, Apr 1995.
- [26] F. Palacio y M.C. Morón, "MAGNETO-STRUCTURAL CORRELATIONS IN Mn(III) FLUORIDES." *Research Frontiers in Magnetochemistry*, pp.227-281.
- [27] F. Rodríguez et al., "Structural Correlation in Jahn–Teller Systems of Cu^{2+} and Mn^{3+} under Pressure," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 76, no. Suppl.A, pp. 1–4, 2007.
- [28] A. J. Millis, "Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites," *Nature*, vol. 392, pp. 147–150, Mar 1998.
- [29] P. García Fernández et al., " Cu^{2+} impurities in fluorite-type crystals: Mechanisms favoring an off-center motion," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 174110, May 2004.
- [30] I. Bersuker et al., "On the origin of dynamic instability of molecular systems," *Theor. Chim. Acta*, vol. 66, pp. 161–172, 1984.

-
- [31] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751–767, Sep 1976.
- [32] M. Hidaka et al., "Structural phase transitions in the layer compound CsFeF₄," *physica status solidi (a)*, vol. 95, no. 2, pp. 413–421, 1986.
- [33] J. B. Goodenough, "Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃," *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 564–573, Oct 1955.
- [34] J. Kanamori, "Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 10, no. 2, pp. 87–98, 1959.
- [35] M. Hidaka et al., "Structural phase transitions of layer compounds KFeF₄, KTiF₄, and KVF₄," *physica status solidi (a)*, vol. 115, no. 1, pp. 149–156, 1989.
- [36] G. Heger et al., "Crystal structure and magnetic properties of the two-dimensional antiferromagnet KFeF₄," *Solid State Communications*, vol. 9, no. 5, pp. 335–340, 1971.
- [37] J. Lapasset et al., "Structures cristallines à 415 K (phase II) et 295 K (phase III) de KFeF₄," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 42, no. 3, pp. 258–262, 1986.