



**Facultad  
de  
Ciencias**

**Comparación de las estructuras cristalina y  
magnética de los materiales  $\text{CrCl}_2$  y  $\text{CrF}_2$ : un  
análisis de primeros principios**

Comparison of crystalline and magnetic structures of  $\text{CrCl}_2$  and  $\text{CrF}_2$   
materials : a first principles analysis

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Francisco Matanza Sota

Director: José Antonio Aramburu-Zabala Higuera

Septiembre - 2021



## Agradecimientos

*“No hay deber más necesario que el de dar las gracias”*

---

(Marco Tulio Cicerón)

En primer lugar, me gustaría agradecer su apoyo al director de este trabajo, Antonio. No sólo por enseñarme a razonar y trabajar con rigor, más aún en la interesante a la par que complicada Física de Estado Sólido; sino también por su paciencia, su inestimable ayuda y por todos los consejos que me ha dado para que este trabajo llegase a buen puerto.

Como no podía ser de otra manera, también quiero agradecer a mi familia y amigos su fe inquebrantable y su inagotable apoyo, especialmente a mis padres y mis hermanos, sin los cuales nunca habría llegado tan lejos.

Por último, no puedo dejar de mencionar a todas las personas que he conocido a lo largo de la carrera, a los profesores, que tanto me han enseñado, y que me han mostrado ramas de la física y las matemáticas que, de otra manera, posiblemente nunca habría descubierto; y, especialmente, a mis compañeros, de los que he aprendido tantas cosas que espero nunca olvidar, y que han tenido que soportarme durante estos últimos cinco años. No habría podido llegar hasta aquí sin vosotros.

Gracias



## Resumen

$\text{CrCl}_2$  y  $\text{CrF}_2$  son materiales que tienen semejanzas, pero también importantes diferencias. Aunque sus estructuras cristalinas son parecidas a la estructura rutilo  $\text{TiO}_2$  (grupo espacial tetragonal  $P4_2/mnm$ ), sin embargo, tienen diferentes distorsiones. Así,  $\text{CrF}_2$  tiene una estructura monoclinica (grupo espacial  $P2_1/n$  no estándar) formada por capas de complejos  $(\text{CrF}_6)^{4-}$  con simetría local  $C_i$ , mientras que en  $\text{CrCl}_2$  la estructura es ortorrómbica (grupo  $Pnmm$ ) con capas de complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  con simetría local  $C_{2h}$ . Por otra parte, ambos compuestos exhiben paramagnetismo a temperatura ambiente, mientras que, a bajas temperaturas, presentan diferente estructura antiferromagnética (AFM),  $\text{CrF}_2$  tiene la estructura simple de Néel, ferromagnética (FM) en planos (001) y AFM en planos (011), mientras que  $\text{CrCl}_2$  es AFM en planos (001) y FM en planos (011). Los modelos que se han desarrollado para tratar de explicar estas diferencias consideran los grados de libertad orbital relacionados con distorsiones debidas a inestabilidades Jahn-Teller (que están ligadas a una rotura de la simetría electrónica). El objetivo principal de este trabajo es realizar un análisis detallado de las estructuras cristalinas y magnéticas de estos dos materiales, tratando de establecer conexiones rigurosas a través de cálculos de primeros principios. En particular, se tratará de verificar si las deformaciones se deben o no a las inestabilidades Jahn-Teller en estos sistemas. También, se ha realizado un análisis de primeros principios del espectro de absorción experimental de  $\text{CrCl}_2$ . Finalmente, se ha realizado un estudio bajo alta presión que pone en duda la existencia de una transición a una fase metálica sugerida en la literatura.

**Palabras clave:** efecto Jahn-Teller, distorsión, acoplamiento vibrónico, cálculos de primeros principios,  $\text{CrCl}_2$ .

## Abstract

$\text{CrCl}_2$  and  $\text{CrF}_2$  are materials which have similarities, but also important differences. Although their crystalline structures are similar to the rutile  $\text{TiO}_2$  structure (tetragonal space group  $P4_2/mnm$ ), they nonetheless have different distortions. Thus,  $\text{CrF}_2$  has a monoclinic structure (nonstandard space group  $P2_1/n$ ) formed by layers of complexes  $(\text{CrF}_6)^{4-}$  with local consymmetry  $C_i$ , while in  $\text{CrCl}_2$  the structure is orthohombic ( $Pnmm$  group) with layers of complexes  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  with local symmetry  $C_{2h}$ . On the other hand, both compounds exhibit paramagnetism at room temperature, while, at low temperatures, they present different antiferromagnetic structure (AFM),  $\text{CrF}_2$  has Néel's simple structure, ferromagnetic (FM) in planes (001) and AFM in planes (011), while  $\text{CrCl}_2$  is AFM in planes (001) and FM in planes (011). The models which have been developed in order to explain these differences consider the orbital degrees of freedom related to distortions due to Jahn-Teller instabilities (which are linked to a break in electron symmetry). The main objective of this work is to carry out a detailed analysis of the crystalline and magnetic structures of these two materials, attempting to establish rigorous connections through calculations of first principles. In particular, we will try to verify whether or not the deformations are due to Jahn-Teller instabilities in these systems. A first principles analysis of the experimental absorption spectrum of  $\text{CrCl}_2$  has also been carried out. Finally, a study has been made under high pressure that questions the existence of a transition to a metallic phase as suggested in the literature.

**Key words:** Jahn-Teller effect, distortion, vibronic coupling, first principle calculations,  $\text{CrCl}_2$ .



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Distorsiones estructurales en sólidos cristalinos . . . . .	1
1.2. Acoplamiento vibrónico en compuestos $\text{MX}_2$ . . . . .	1
1.3. Organización del trabajo . . . . .	3
<b>2. Métodos computacionales</b>	<b>5</b>
2.1. La ecuación de Schrödinger . . . . .	5
2.2. Aproximación adiabática . . . . .	6
2.3. Principio variacional de Rayleigh . . . . .	6
2.4. Aproximación a un electrón . . . . .	7
2.4.1. Método de Hartree-Fock . . . . .	7
2.4.2. Método SCF . . . . .	8
2.4.3. Aproximación LCAO . . . . .	8
2.5. Métodos post-Hartree-Fock . . . . .	9
2.6. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	10
2.6.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	10
2.6.2. Método de Kohn y Sahm . . . . .	11
2.6.3. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación . . . . .	12
2.6.4. DFT+U . . . . .	13
2.6.5. DTF y el cálculo de gaps . . . . .	14
2.7. Programas utilizados . . . . .	14
2.7.1. Programas para simulaciones de primeros principios . . . . .	14
2.7.2. Cálculo de campos eléctricos internos del cristal . . . . .	15
2.7.3. Programas para representar los resultados . . . . .	16
<b>3. Acoplamiento vibrónico</b>	<b>17</b>
3.1. Interacciones vibración-electrón . . . . .	18
3.2. Efecto Jahn Teller . . . . .	18
3.3. Efecto pseudo Jahn-Teller . . . . .	20
3.4. Diferencias entre los tres tipos de acoplamientos vibrónicos . . . . .	21
<b>4. Resumen de los resultados obtenidos en trabajos previos sobre <math>\text{CuF}_2</math>, <math>\text{CrF}_2</math> y <math>\text{AgF}_2</math></b>	<b>23</b>
4.1. Acoplamiento vibrónico en materiales $\text{MX}_2$ . . . . .	23
4.2. Estructuras de los compuestos $\text{MX}_2$ . . . . .	24
4.3. Estructura ortorrómbica de $\text{AgF}_2$ derivada de la fluorita cúbica ideal . . . . .	25
4.4. Estructura monoclinica de $\text{CrF}_2$ (y $\text{CuF}_2$ ) derivada de una tetragonal tipo rutilo . . . . .	25
4.5. Estructura ortorrómbica Pnnm de $\text{CrCl}_2$ : otra derivada de la tetragonal tipo rutilo . . . . .	27
4.6. Estructura monoclinica C2/m de $\text{CuCl}_2$ derivada de la trigonal Rm-3 de $\text{CdCl}_2$ . . . . .	29

<b>5. Resultados de los cálculos en CrCl<sub>2</sub></b>	<b>31</b>
5.1. Optimización de la estructura de CrCl <sub>2</sub> . . . . .	31
5.2. Origen de la distorsión de los complejos (CrCl <sub>6</sub> ) <sup>4-</sup> . . . . .	34
5.2.1. Anisotropía de los complejos (CrCl <sub>6</sub> ) <sup>4-</sup> en CrCl <sub>2</sub> y (MnCl <sub>6</sub> ) <sup>4-</sup> en MnCl <sub>2</sub> .	35
5.2.2. Niveles electrónico de los complejos (CrCl <sub>6</sub> ) <sup>4-</sup> de CrCl <sub>2</sub> en la geometría de la fase madre . . . . .	36
5.3. Comparación entre CrF <sub>2</sub> y CrCl <sub>2</sub> . . . . .	37
5.4. Magnetismo . . . . .	38
5.5. Transiciones ópticas . . . . .	40
5.6. Cálculos de CrCl <sub>2</sub> bajo alta presión . . . . .	42
 <b>6. Conclusiones</b>	 <b>47</b>
 <b>Bibliografía</b>	 <b>48</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Distorsiones estructurales en sólidos cristalinos

La búsqueda de materiales sólidos con nuevas propiedades mecánicas, magnéticas, ópticas, eléctricas, térmicas, dieléctricas, etc. es una de los pilares de la tecnología desde hace miles de años. Dichas propiedades dependen fuertemente de las correspondientes estructuras cristalinas, es decir, de la disposición de los átomos en la celda del cristal, por lo que establecer correlaciones entre las propiedades y las estructuras cristalinas es uno de los objetivos básicos de la físico-química de los sólidos.

La inmensa mayoría de los materiales tienen estructuras cristalinas de muy baja simetría, con gran predominio de las monoclinicas, muchas menos son ortorrómbicas y triclinicas, mientras que las estructuras de alta simetría tetragonal, hexagonal o cúbica aparecen con porcentajes muy pequeños. En el caso de materiales con enlaces iónicos, el análisis de las estructuras se realiza frecuentemente usando modelos geométricos simplistas que únicamente tienen en cuenta el tamaño de los iones [16] [17] [18] [51] con ciertas correcciones para tener en cuenta las atracciones y repulsiones entre iones [37] [55] [49] [45].

Sin embargo, el problema es mucho más complejo, especialmente en el caso de los materiales que contienen cationes de transición  $M$ , con una capa  $d$  incompleta, donde la estructura depende fuertemente del acoplamiento vibrónico (contracción de las palabras vibracional y electrónico), es decir, de la interacción entre la densidad electrónica del material y determinados modos de vibración que distorsionan la estructura del cristal. Además, estos cationes de transición poseen momentos magnéticos no nulos que a menudo se ordenan a bajas temperaturas de forma correlacionada con las distorsiones del cristal.

### 1.2. Acoplamiento vibrónico en compuestos $MX_2$ ( $M = Cu^{2+}, Cr^{2+}, Ag^{2+}, X = F^-, Cl^-$ )

Los compuestos con fórmula  $MX_2$  ( $M = Cu^{2+}, Cr^{2+}, Ag^{2+}, X = F^-, Cl^-$ ) son muy interesantes para estudiar la correlación entre sus estructuras cristalinas y el orden magnético. Se trata de sistemas modelo relativamente sencillos, con sólo dos elementos y enlaces  $M-X$  bastante iónicos, por lo que se han realizado muchos trabajos tratando de entender el origen de sus distorsiones geométricas, su correlación con el magnetismo y sus implicaciones en otras propiedades [10] [12] [41] [40] [39] [31] [54] [36] [9] [34]. Sin embargo, a lo largo de este trabajo iremos viendo que aún hay mucho desconocimiento y confusión sobre estos puntos básicos.

Estos compuestos  $MX_2$  están formados por complejos  $(MX_6)^{4-}$ , iones de tipo molecular formados por un catión de transición  $M^{2+}$  central y sus 6 aniones  $X^-$  vecinos más próximos (llamados ligandos), con geometría tipo octaedro más o menos distorsionado, unidos entre sí compartiendo ligandos  $X^-$ , de forma que sus distorsiones cooperan entre sí. Por ejemplo, en la Figura 1.1 se pre-

senta la estructura cristalina experimental de  $CrF_2$ , que pertenece al grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  (grupo estándar  $P2_1/c$ ) y se muestra uno de sus complejos  $(CrF_6)^{4-}$ .

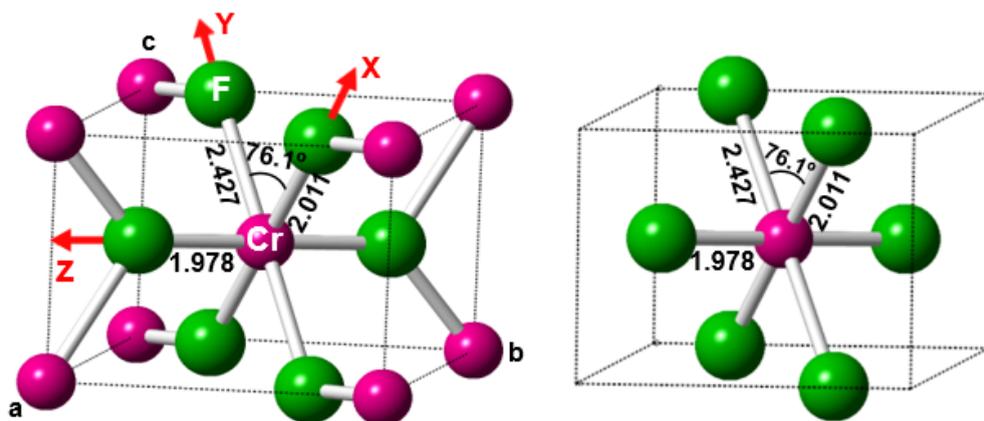


Figura 1.1: Izquierda: celda unidad monoclinica de  $CrF_2$ , representando las bolas verdes los átomos de flúor y las rosas los átomos de cromo. Derecha: uno de los complejos  $(CrF_6)^{4-}$  que conforman el compuesto  $CrF_2$  donde se muestran las distancias Cr-F en Angstroms y uno de los ángulos F-Cr-F.

En la literatura se ha venido considerando que estos compuestos  $MX_2$  son “ejemplos de libro” de estructuras distorsionadas debido a un tipo particular de acoplamiento vibrónico, conocido como efecto Jahn-Teller (JT) a partir de una fase madre de alta simetría donde los complejos  $(MX_6)^{4-}$  tendrían una simetría octaédrica. Este efecto JT se basa en un teorema demostrado en 1937 por H. A. Jahn y E. Teller que establece que “todo sistema molecular no lineal con un estado electrónico fundamental degenerado espacialmente es inestable con respecto a un modo de vibración que distorsione el sistema eliminando la degeneración”. Dicho de otra manera, “estabilidad y degeneración electrónica espacial no pueden coexistir (salvo si el sistema es lineal)” [26].

Como se ha indicado antes, la literatura sobre estos compuestos  $MX_2$  asume unánimemente (pero siempre sin pruebas concluyentes) que sus estructuras de baja simetría son el resultado de un efecto JT producido en complejos  $(MX_6)^{4-}$  octaédricos de una fase madre de alta simetría. En efecto, como analizaremos más adelante, si existiese una fase madre de alta simetría con complejos  $(MX_6)^{4-}$  octaédricos, el estado electrónico fundamental tendría degeneración orbital y sería inestable (teorema de JT) produciendo una distorsión mediante un modo vibracional de simetría tetragonal.

Sin embargo, tres recientes trabajos del grupo de Física Teórica de la Materia Condensada (FTMC) de la UC han mostrado que las distorsiones de  $CuF_2$ ,  $CrF_2$  y  $AgF_2$  [3] [2] [43] (con grupos espaciales monoclinico no estándar  $P2_1/n$  en  $CuF_2$  y  $CrF_2$  y ortorrómbico  $Pbca$  en  $AgF_2$ ) no pueden entenderse a través de distorsiones de tipo JT desde una fase madre con complejos octaédricos. Por el contrario, mediante cálculos de primeros principios y análisis de simetría se ha mostrado que sus respectivas fases madre (con grupos tetragonal  $P4_2/mmm$  en  $CuF_2$  y  $CrF_2$  y cúbico  $Pa-3$  en  $AgF_2$ ) contienen complejos  $(MX_6)^{4-}$  con simetría bastante menor que octaédrica, lo que impide la existencia de un efecto JT. Además, se ha relacionado sus distorsiones con sus órdenes antiferromagnéticos y se ha analizado la influencia sobre diversas propiedades, como las bandas de absorción en el dominio óptico.

En este trabajo se desea continuar el trabajo en los compuestos  $MX_2$ , analizando mediante

cálculos de primeros principios y análisis de simetría el origen de la estructura del compuesto  $\text{CrCl}_2$ , con grupo espacial ortorrómbico Pnm, comparándolo con  $\text{CrF}_2$ . Hay que notar que en la literatura también se ha considerado que las distorsiones estructurales de  $\text{CrCl}_2$  se deben a un efecto Jahn-Teller.

### 1.3. Organización del trabajo

Esta memoria se divide en 6 capítulos, el primero de los cuales es la presente introducción. A partir de este primer capítulo, el trabajo se estructura en los siguientes bloques:

- En el segundo capítulo se introduce brevemente la teoría en la que se basan las simulaciones de primeros principios, las cuales son el pilar fundamental de este trabajo. Para ello, se comienza con la ecuación de Schrödinger, pasando por la aproximación a un electrón y la teoría del funcional de la densidad, concluyendo el capítulo presentando los programas usados durante el trabajo.
- En el tercer capítulo se desarrolla el concepto de acoplamiento vibrónico, explicando los tres tipos distintos: acoplamiento con modos totalmente simétricos, efecto Jahn-Teller y efecto pseudo Jahn-Teller. Además, se hace especial énfasis en las diferencias entre los tres acoplamientos, los cuales suelen confundirse entre sí en la literatura, dando lugar a errores a la hora de interpretar las distorsiones que presentan algunos materiales, como es el caso del  $\text{CrF}_2$  y el  $\text{CrCl}_2$ .
- En el cuarto capítulo se presentan las estructuras cristalinas experimentales de los materiales  $\text{MX}_2$  con  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , con el fin de tener una visión global de la familia. Además, se hace un rápido resumen de los principales resultados obtenidos mediante cálculos *ab initio* en tres trabajos anteriores del grupo FTMC en los que se muestra que el origen de las distorsiones de los compuestos  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CrF}_2$  y  $\text{AgF}_2$  ha sido erróneamente interpretado en toda la literatura sobre estos compuestos. Por tanto, en este trabajo queremos reanalizar las distorsiones de  $\text{CrCl}_2$  mediante cálculos de primeros principios.
- En el quinto capítulo se desarrollan los cálculos computacionales realizados con el  $\text{CrCl}_2$ . En primer lugar, se presentan las pruebas realizadas con el fin de encontrar las condiciones, en especial bases y funcionales, que mejor reprodujeran la estructura experimental del compuesto. La segunda sección del capítulo se centra en el estudio del origen de la distorsión de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ , hallando la fase madre de alta simetría, y exponiendo los resultados con los que saber si esta degeneración se debe, como dice la literatura, a un efecto Jahn-Teller o no. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos mediante simulaciones sobre el espectro óptico de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ , contrastando nuestros resultados con los de la literatura. En la siguiente sección se muestran los resultados sobre el magnetismo del compuesto  $\text{CrCl}_2$  y la fase madre, ya que la fase magnética experimental de este compuesto presenta un antiferromagnetismo con planos ferromagnéticos (011) y antiferromagnéticos entre planos adyacentes. Por último, se muestran los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento del  $\text{CrCl}_2$  bajo presiones, comparándolos con los de la literatura, en los que se predice una transición de fase metálica a  $P = 35$  GPa.
- En el sexto y último capítulo se resumen las conclusiones de este trabajo, y se presenta el trabajo futuro para seguir comprendiendo la familia de sistemas  $\text{MX}_2$ .



# Capítulo 2

## Métodos computacionales

En las últimas décadas los avances tanto teóricos como tecnológicos han permitido el desarrollo de las simulaciones computacionales, hasta el punto de ser consideradas, junto con la teoría y la experimentación, uno de los pilares sobre los que se asienta el método científico. En el campo de la Física de Estado Sólido, este tipo de simulaciones permite obtener resultados con gran nivel de precisión, los cuales pueden utilizarse para explicar los resultados experimentales, expandir la teoría, o incluso predecir nuevas propiedades.

La herramienta fundamental en este trabajo han sido los cálculos de primeros principios (también llamados cálculos “*ab initio*”), que permite resolver la ecuación de Schrödinger en sólidos, sin necesidad de recurrir a los datos experimentales, aunque son necesarias ciertas aproximaciones, que se discutirán más adelante en este capítulo.

### 2.1. La ecuación de Schrödinger

En lo que sigue las ecuaciones se expresarán por simplicidad en unidades atómicas, es decir,  $e = \hbar = m_e = 1$  (donde  $e$  es la carga del electrón,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida y  $m_e$  es la masa del electrón. Por otra parte, si consideramos un sistema formado por  $M$  núcleos y  $n$  electrones, designaremos a los núcleos por letras mayúsculas con subíndices del alfabeto latino, mientras que usaremos las letras minúsculas y subíndices numéricos cuando nos refiramos a los electrones. Así, las coordenadas de los núcleos serán  $\{\vec{R}\} = \{R_a, R_b, \dots\}$  y las de los electrones  $\{\vec{r}\} = \{r_1, r_2, \dots\}$ .

El problema básico a resolver en mecánica cuántica no relativista es la ecuación de Schrödinger del sistema, que en forma de operadores independientes del tiempo es

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

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano del sistema,  $\psi$  su función de onda y  $E$  su energía. Al resolver esta ecuación, obteniendo las autofunciones  $\Psi$  y los autovalores  $E$ , se podría, teóricamente, obtener cualquier otra propiedad del sistema. Sin embargo, veremos que esto no es tan sencillo como parece a primera vista.

En primer lugar, el hamiltoniano del sistema se puede separar como la suma de la energía cinética de los núcleos ( $T_n$ ) y de los electrones ( $T_e$ ), más la suma de la energía potencial de interacción entre los núcleos ( $V_{nn}$ ), de los electrones ( $V_{ee}$ ), y de los núcleos y los electrones ( $V_{ne}$ ), como puede verse en la ecuación (2.2).

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

donde  $Z_a, Z_b$  son los números atómicos de los núcleos  $a, b$ , respectivamente. Debido a la presencia de términos cruzados en el hamiltoniano, es imposible obtener una resolución analítica exacta de la ecuación (2.1), salvo para los sistemas más simples. Por esta razón, es necesario introducir una serie de aproximaciones, junto con la pertinente justificación de su validez.

## 2.2. Aproximación adiabática

En un sistema real, el movimiento de los núcleos se ve influenciado por los electrones del sistema, y viceversa. Por otra parte, al ser la masa de los núcleos muy superior que la de los electrones, estos últimos se moverán mucho más rápido que los primeros. La primera aproximación que vamos a introducir para resolver la ecuación (2.1) se conoce como aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer, y consiste en considerar el movimiento de los núcleos y de los electrones de forma independiente. Esto puede traducirse expresando la función de onda del sistema como producto de dos funciones de onda, una electrónica  $\psi_e(\{\vec{r}\})$ , dependiente exclusivamente de la posición de los electrones, y otra nuclear  $\psi_n(\{\vec{R}\})$ , dependiente de la posición de los núcleos.

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

Con esta aproximación, podemos resolver la ecuación (2.1) en dos pasos: en primer lugar, se considera que los núcleos son infinitamente más lentos que los electrones, de manera que se fijan las posiciones de los núcleos  $\{\vec{R}\}$  y se resuelve la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger (notemos que el término de la energía cinética de los núcleos  $T_n$  de la ecuación (2.2) es en este caso nulo, al ser las posiciones de los núcleos fijas)

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

donde  $V_{nn}$  es constante, ya que solo depende de las posiciones de los núcleos, que están fijos. Al resolver la ecuación anterior para distintas posiciones de los núcleos se obtienen una serie de valores propios  $E_e(\{\vec{R}\})$ , que se denominan APES (*Adiabatic Potential Energy Surface*).

El segundo paso consiste en, una vez se tiene las APES, resolver la ecuación de Schrödinger nuclear bajo el potencial de una de ellas

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

Nótese que en la ecuación (2.5) se resuelve considerando una sola APES, es decir, se están despreciando los términos de acoplamiento entre las distintas APES, lo que es válido siempre que las diferencias de energía entre ellas sean lo suficientemente grandes como para permitir considerar las APES independientes entre sí (ver [27, p. 87-92]).

## 2.3. Principio variacional de Rayleigh

Ante la imposibilidad de encontrar una solución exacta de la ecuación (2.1) para la mayor parte de sistemas, se suelen emplear funciones de onda “de prueba”, para lo que es importante tener algún criterio que permita asegurar qué funciones de onda son mejores de otras. El siguiente teorema, cuya demostración puede verse en [32, p. 205-206], nos da ese criterio.

**Teorema** (Principio variacional de Rayleigh). *Sea  $\hat{H}$  un hamiltoniano independiente del tiempo y  $E_0$  su valor propio más pequeño. Sea  $\psi$  una función de onda normalizada que satisface las condiciones de contorno del problema. Entonces, el valor esperado del hamiltoniano que se obtiene con la función  $\psi$ , esto es, la energía, es mayor o igual que  $E_0$ .*

Con este resultado disponemos de un método con el que aproximar la función de onda del sistema: una vez tenemos una función de onda, podemos variar sus parámetros para encontrar aquellos que minimicen la energía, puesto que, como la función de onda exacta es aquella para la que se tiene el mínimo de energía, con cualquier otra función de onda obtendremos un valor de la energía superior. De esta manera, la función de onda que mejor aproxime la solución de la ecuación (2.1) será la que proporcione la mínima energía.

## 2.4. Aproximación a un electrón

Con todo lo anterior, la presencia de términos cruzados entre dos electrones  $i$  y  $j$  en el hamiltoniano de la ecuación (2.2) imposibilita que se pueda resolver analíticamente la ecuación (2.1) salvo para los sistemas más sencillos con un sólo electrón, como el átomo de hidrógeno. Para resolver este problema se introduce la llamada aproximación a un electrón, que consiste en construir una función de onda multielectrónica aproximada donde los electrones sean independientes entre sí, pero se encuentren bajo el potencial promedio del resto de electrones.

### 2.4.1. Método de Hartree-Fock

La función de onda multielectrónica  $\psi_e$  bajo la aproximación a un electrón se puede escribir como el producto de funciones orbitales a un electrón  $\phi_i$

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

Esta función de onda ideada por Hartree presenta un problema: no es antisimétrica bajo el intercambio de las posiciones de dos electrones, lo que implica que no cumple el principio de exclusión de Pauli. Para solventar este problema, Fock propuso utilizar una combinación antisimétrica de productos de orbitales, los cuales suelen escribirse en la forma de un determinante de Slater construido con todos los orbitales  $\phi_i$

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

Es inmediato que esta nueva función de onda si que es antisimétrica, ya que al cambiar  $\vec{r}_i$  por  $\vec{r}_j$  (lo que equivale a permutar dos filas del determinante) la función cambia de signo.

Con esta nueva función de onda electrónica, se puede calcular el valor de la energía  $E_e$  de la ecuación (2.4), obteniendo el siguiente resultado (la demostración puede verse en [27, p. 87-92])

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

El término  $h_i$  del primer sumando se corresponde con la energía cinética del electrón  $i$  y con la energía de interacción de ese electrón con los núcleos

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

El término  $J_{i,j}$  que aparece en el segundo sumando de la ecuación (2.8) es la integral de Coulomb que da cuenta de las interacciones entre las densidades electrónicas  $i$  y  $j$

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

Por último, el término  $K_{i,j}$  se denomina de intercambio o de canje, y proviene de la antisimetrización de la función de onda, por lo que da cuenta del principio de exclusión de Pauli

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

Ahora, siguiendo el principio variacional de Rayleigh, tendremos que encontrar aquellos que orbitales  $\phi_i$  que minimicen la energía. Para ello, se utiliza el método de los multiplicadores de Lagrange, encontrando  $n$  ecuaciones acopladas de Hartree-Fock (para ver cómo se deducen, ver [27, p. 90-92])

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

donde  $F_i = h_i + \frac{1}{2} \sum_j (J_{i,j} - K_{i,j}) + V_{nn}$  es el operador de Fock y  $\varepsilon = \langle \phi_i | F_i | \phi_i \rangle$  es la energía a un electrón. Los términos  $\frac{1}{2} \sum_j (J_{i,j} - K_{i,j})$  y  $V_{nn}$  se suelen agrupar en un potencial efectivo  $V_i^{ef}$ , con lo que  $F_i = h_i + V_i^{ef}$ .

Para resolver este sistema de ecuaciones acopladas se suele utilizar el método SCF (*Self Consistent Field*), que explicamos a continuación.

### 2.4.2. Método SCF

El método SCF se basa en utilizar un algoritmo que se realiza de forma cíclica hasta obtener el resultado que buscamos. Para ello, partimos de un potencial efectivo  $V_i^{ef(0)}$ . En el primer ciclo, introduciendo el potencial efectivo en la ecuación (2.12), se calculan los orbitales  $\phi_i^{(1)}$ , y una vez calculados estos, se recalcula el nuevo potencial  $V_i^{ef(1)}$  con las ecuaciones (2.10) y (2.11). El algoritmo consiste en aplicar estos ciclos SCF hasta llegar al criterio de parada, que normalmente suele ser cuando la diferencia entre el potencial efectivo de dos pasos consecutivos es menor que un valor arbitrario  $\delta$  pequeño.

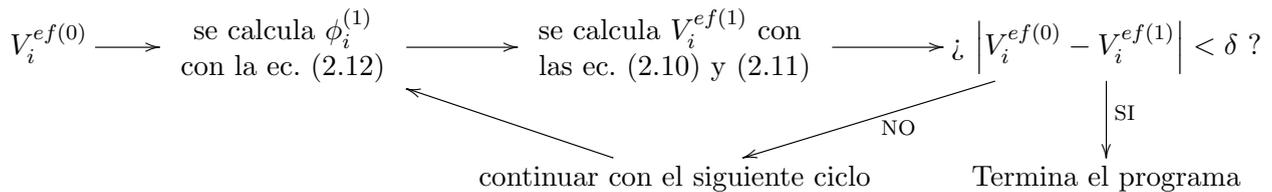


Figura 2.1: Esquema de los ciclos SCF.

Un problema que tiene este algoritmo es que no está asegurada la convergencia. Para ayudar a que el método converja, se suele mezclar el nuevo potencial efectivo calculado con el del paso anterior, como se muestra en la ecuación (2.13)

$$\tilde{V}_i^{ef(m)} = \alpha V_i^{ef(m)} + (1 - \alpha)V_i^{ef(m-1)} \quad (2.13)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro positivo menor que 1 que hay que ajustar. Aunque esto puede ayudar a la convergencia, sigue sin estar asegurado que se consiga.

### 2.4.3. Aproximación LCAO

Las ecuaciones de Hartree-Fock, aún siendo más sencillas que la ecuación de Schrödinger, siguen involucrando derivadas parciales de segundo orden, lo que aumenta el coste computacional, especialmente en sólidos. Para simplificar su resolución, suelen introducirse aproximaciones sobre

las funciones de onda a un electrón  $\phi_i$ . Una de estas aproximaciones consiste en escribir estas funciones como combinación lineal de orbitales atómicos, por lo que se denomina aproximación LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Así, las funciones  $\phi_i$  se escriben

$$\phi_i = \sum_{k=1}^N c_{k_i} \chi_k \quad (2.14)$$

donde  $\{\chi_k\}$  es una base finita de orbitales atómicos, y los  $c_{k_i}$  son coeficientes a determinar. Al tratarse de una base finita, cuanto menor sea  $N$ , menor será el tiempo de computación, pero a costa de empeorar los resultados. De esta manera, una vez escogida la base de orbitales atómicos, hallar la función  $\phi_i$  que mejor aproxima la función real consiste en encontrar los parámetros  $c_k$  para los que, siguiendo el principio variacional de Rayleigh, se minimiza la energía  $E_e$ .

Entre las funciones base para la aproximación LCAO se encuentran los orbitales de Slater (STOs), que son exponenciales de tipo hidrogenoide, y los orbitales gaussianos (GTOs). Los primeros son muy buenos cerca del origen, a costa de aumentar el coste computacional, mientras que los segundos son peores cerca del origen (esto se puede paliar combinando varias gaussianas), pero sus integrales son analíticas, lo que reduce enormemente el coste computacional. Como ejemplo del primer tipo, las bases doble zeta o triple zeta se corresponden con dos o tres STOs, respectivamente. En el caso de que todos los electrones de cada átomo se consideren explícitamente, con funciones de base para cada uno, diremos que la base es *all-electron*. Por otro lado, para los electrones que intervienen poco en el enlace, los electrones de core, se suelen utilizar otras aproximaciones, como la de core congelado, donde los parámetros  $c_{k_i}$  están fijos, o utilizar pseudopotenciales, que permiten describir de forma efectiva a todos los electrones de core, reduciendo en ambos casos el coste computacional al no tratar explícitamente a los electrones de core.

Por último, otra aproximación que se suele utilizar es la de ondas planas. Esta es útil cuando las condiciones de contorno son periódicas, como es el caso de los sólidos, y permiten el paso del espacio real al recíproco de manera bastante cómoda. Generalmente, los distintos tipos de bases suelen combinarse entre sí.

## 2.5. Métodos post-Hartree-Fock

Como ya hemos comentado, la función de onda de Hartree-Fock de la ecuación (2.7) es un producto antisimetrizado de las funciones de onda a un electrón, por lo que no tiene en cuenta la correlación electrónica. Aunque esto permite describir la mayor parte de la energía total en muchos sistemas, no permite describir correctamente el enlace. Así, los métodos post-Hartree-Fock introducen mejoras para dar cuenta de la energía de correlación, que se define como la diferencia entre la energía calculada con métodos Hartree-Fock y la energía exacta.

La forma más inmediata de mejorar el método de Hartree-Fock consiste en construir una función de onda multielectrónica como combinación de muchos determinantes de Slater, con distintos coeficientes de peso que deben ajustarse usando el principio variacional de Rayleigh. Sin embargo, esto aumenta mucho el coste computacional y hace que la convergencia sea más lenta, ya que un cálculo preciso requiere del uso de un gran número de determinantes.

Otros métodos alternativos parten de la teoría perturbativa, de forma que la correlación se introduce como una perturbación de la función de onda. Un ejemplo de este tipo de modelos sería el de Moller-Plesset (ver sección 7.4.2 de [13] o [27]).

El enorme coste computacional de estos métodos *ab initio* tradicionales, especialmente en el caso de sólidos periódicos, ha llevado a buscar alternativas más viables. Entre estas, destaca el método denominado teoría del funcional de la densidad o DFT (*Density Functional Theory*).

## 2.6. Teoría del funcional de la densidad

Hohenberg y Kohn desarrollaron en 1964 una teoría que sería la base de la Teoría del funcional de la densidad (DFT). Fue a partir de la década de los noventa cuando la DFT comenzó a utilizarse de manera intensiva en los cálculos *ab initio* tanto en Física de Estado Sólido como en química cuántica, siendo en la actualidad una de las técnicas más utilizadas.

Mientras que los métodos Hartree-Fock y post-Hartree-Fock que hemos presentado anteriormente se centran en encontrar la función de onda electrónica, la DFT tiene otro enfoque distinto, tomando como función básica la densidad electrónica y realizando aproximaciones en el hamiltoniano. Las principales ventajas de trabajar con la densidad electrónica son:

- Se trata de una función real que únicamente depende del número de electrones.
- Al ser un observable, puede compararse con datos experimentales de forma directa.
- Los máximos locales de la densidad electrónica se corresponden con las posiciones de los núcleos.
- A partir de la densidad electrónica se puede obtener toda la información del sistema, como la carga de los núcleos [27, p. 232] (esto se deduce del teorema de Kato, *Kato's cusp condition*, [28] [33]).

En lo que sigue, se irán presentando los puntos más importantes de la DFT, comenzando por su base, que son los teoremas de Hohenberg-Kohn.

### 2.6.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El primer teorema de Hohenberg-Kohn garantiza que la energía es un funcional de la densidad electrónica. La demostración puede consultarse en [27, p. 571-572]. En DFT al hablar de potencial externo se suelen referir al potencial generado por todo aquello externo a los electrones, esto es, incluye el potencial generado por los núcleos, y otros potenciales que se puedan aplicar sobre el sistema, por ejemplo, electromagnéticos.

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

Debido a la correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, se tiene como consecuencia inmediata que a partir de la densidad electrónica puede obtenerse el hamiltoniano y, por tanto, la energía. También se tiene que, partiendo del potencial se puede calcular el hamiltoniano, con éste la función de onda, y con la función de onda la densidad electrónica. Así, existe un funcional de la densidad electrónica tal que a la densidad del estado fundamental le corresponde la energía del estado fundamental

$$E_0 = E(\rho_0(\vec{r})) \quad (2.15)$$

Observamos que el teorema 2.6.1 es sólo un teorema de existencia, por lo que no proporciona información sobre el funcional, que en general será desconocido.

Para ver la forma que puede tener ese funcional, partimos de la energía asociada a la ecuación (2.2)

$$E = \langle T \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \langle V_{ne} \rangle + V_{nn} = \langle T \rangle + J + \langle V_X \rangle + E_C + \langle V_{ne} \rangle + V_{nn} \quad (2.16)$$

donde  $J$  es la repulsión coulombiana,  $V_X$  es el potencial de intercambio o canje, y  $E_C$  es la energía de correlación electrónica, que era la energía que le restaba a la de Hartree-Fock para ser la exacta. Podemos ahora escribir la ecuación (2.16) como la energía como funcional de la densidad electrónica (obviamos el término  $V_{nn}$  por ser constante)

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.17)$$

donde los términos  $T[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$  son universales al no depender del potencial externo, por lo que se agrupan en el término  $F_{HK}[\rho]$ , que se conoce como funcional universal de Hohenberg-Kohn.

Aunque en un primer momento el primer teorema de Hohenberg-Kohn estaba restringido a estados fundamentales sin degeneración, actualmente se sabe que también es válido para cualquier estado fundamental, sin importar la degeneración, y para los estados excitados de menor energía de cada irrep de simetría.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn, por otra parte, nos permite encontrar un criterio análogo al variacional de Rayleigh para la función de onda, pero para la densidad electrónica. Su demostración puede consultarse en [32, p. 556-557].

**Teorema** (Segundo teorema de Hohenberg-Kohn). *Dado un sistema electrónico y  $\rho_0(\vec{r})$  la densidad electrónica del estado fundamental exacta, si ésta es no negativa y  $n$ -representable (esto es, la integral de sobre todo el espacio de la densidad es el número de electrones,  $\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = n$ ), entonces  $\rho_0$  minimiza el funcional  $E[\rho]$ , es decir*

$$\left. \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.18)$$

Gracias al teorema 2.6.1, podemos partir de una densidad electrónica de prueba, calcular la energía electrónica, y buscar la densidad que minimice la energía, que será la más cercana a la real.

### 2.6.2. Método de Kohn y Sahn

Como hemos comentado en el apartado anterior, los teoremas de Hohenberg-Kohn, aunque de gran importancia, no aportan información sobre cómo hallar el funcional de la densidad. Aunque ya había funcionales exactos para algunas de las partes de la ecuación (2.17), se tiene que la contribución de la energía cinética es de aproximadamente el 50%, por lo que al no contar con funcionales muy precisos para la energía cinética, los errores que se obtenían volvían inviable este camino. En 1964, Kohn y Sahn desarrollaron un proceso que sorteaba ese problema a costa de introducir orbitales en la DFT.

El método de Kohn y Sahn considera un sistema ficticio  $S$  formado por  $n$  electrones que no interactúan entre sí bajo un potencial externo  $v_S(\vec{r})$  y una densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  igual a la del estado fundamental del sistema real. Como los electrones no interactúan entre sí, el modelo orbital es exacto, con lo que la función de onda del sistema ficticio es un determinante tipo Slater

como el que se mostró en la ecuación (2.7). Así, el sistema ficticio responde a un sistema de ecuaciones del tipo Hartree-Fock (ecuación (2.12)) sin el término coulombiano

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \phi_i^S(\vec{r}) = \varepsilon_i^S \phi_i^S(\vec{r}) \quad (2.19)$$

donde  $\phi_i^S(\vec{r})$  son los orbitales de Kohn y Salm del sistema ficticio S. De esta manera, tanto la función de onda, como la densidad y la energía cinética del sistema S se pueden calcular de forma exacta.

Entonces, se puede escribir la ecuación (2.17) en términos del sistema S

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + (T[\rho] - T_S[\rho]) + J[\rho] + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} = \\ &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde  $J[\rho]$  es el término de repulsión coulombiana, y  $E_{XC}[\rho] = (T - T_S) + (V_{ee} - J)$  es la energía de intercambio y correlación.

Los funcionales  $T_S[\rho]$  y  $J[\rho]$  de la ecuación (2.20) son funcionales conocidos, mientras que la integral que aparece se puede calcular una vez se conoce  $v(\vec{r})$ . Por tanto, el único término que se desconoce es la energía de correlación  $E_{XC}[\rho]$ , el cual representa una pequeña parte de la energía total. Así, realizando buenas aproximaciones para la energía de correlación, pueden obtenerse expresiones donde el error en la energía sea muy pequeño.

Ahora, utilizando el teorema 2.6.1 con las ecuación (2.19) se obtienen las ecuaciones a un electrón de Kohn y Salm

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.21)$$

donde  $v_{ef}(\vec{r})$  es un potencial efectivo en el que contiene la interacción electrón-núcleo, la repulsión entre electrones de origen coulombiano y el potencial de intercambio-correlación  $v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$ .

Las ecuaciones de Kohn y Salm son exactas, puesto que no se ha hecho ninguna aproximación adicional para obtenerlas, pero debido a que contienen el potencial de intercambio y correlación, el cual es desconocido, es necesario aproximarlos para poder resolver las ecuaciones, por lo que los resultados serán aproximados.

### 2.6.3. Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación

A la hora de trabajar con los funcionales de intercambio-correlación de la DFT, no existe una manera sistemática de pasar de unos peores a otros mejores, sino que normalmente se procede por prueba y error, comparando con resultados experimentales. Si  $\varepsilon_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación por electrón, entonces

$$E_{XC}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.22)$$

Un primer tipo de funcional muy simple son los de tipo LDA (*Local Density Approximation*), donde  $\varepsilon_{XC}$  se aproxima por el de un gas de electrones homogéneo de densidad constante. A pesar de no ser una aproximación muy elaborada, conduce a resultados bastante buenos cuando la

densidad electrónica varía poco, aunque también proporciona buenos resultados en otros sistemas.

En el siguiente nivel tenemos los funcionales tipo GGA (*Generalized Gradient Approximation*, donde se añade el gradiente de la densidad como una variable. Esto supone pasar a una aproximación semilocal, donde la energía no depende solo de la densidad en un punto, sino que gracias al gradiente también se tiene en cuenta un entorno del punto. Es importante resaltar que, aunque estos funcionales pueden conducir a mejores resultados que los LDA, su coste computacional suele ser aproximadamente el doble.

Otro tipo de funcionales son los denominados funcionales híbridos, que mezclan la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock con funcionales del tipo LDA o GGA. Estos suelen reducir los errores que presentan los funcionales LDA y GGA, a costa de un coste computacional muy superior (unas diez veces superior en el caso de GGA y unas veinte en el caso de LDA), aunque siguen presentado problemas, por ejemplo, suelen sobrestimar el gap en sólidos.

Una forma de mejorar los funcionales GGA consiste en considerar la segunda derivada de la densidad electrónica, esto es, el laplaciano [13, p. 263-264] [20]. Estos funcionales, conocidos como meta-GGA, presentan el problema de que los cálculos del laplaciano no suelen ser numéricamente estables. Por ello, en vez del laplaciano se suele incluir en el potencial de intercambio-correlación la dependencia con la densidad de la energía cinética  $\tau$

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i \frac{1}{2} |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

donde el sumatorio se toma sobre todos los estados ocupados y  $\phi_i$  son los orbitales de Kohn-Sham.

En definitiva, podemos considerar que los distintos funcionales se encuentran en un escalera, siendo el funcional en cada peldaño más elaborado que el anterior según se asciende. En primer lugar tendríamos los funcionales LDA. En el siguiente peldaño se encontrarían los GGA, y posteriormente los meta-GGA, mientras que en el último peldaño se encuentran los funcionales híbridos.

#### 2.6.4. DFT+U

Uno de los principales problemas que presenta la DFT con funcionales sencillos tipo LDA o GGA es que suele fallar al predecir algunas propiedades electrónicas de los materiales, como es el caso de los gaps entre la banda de conducción y la de valencia. Aún utilizando funcionales más elaborados como los meta-GGA o los híbridos, en materiales con mucha correlación electrónica los resultados pueden no ser satisfactorios [23]. Este es un campo en continuo avance, desarrollándose nuevos métodos y funcionales continuamente. Uno de estos métodos es el DFT+U, que se basa en introducir en el funcional (ya sea LDA o GGA) un término de Hubbard U, que da cuenta de la fuerte repulsión coulombiana a distancias cortas. Normalmente, esa interacción coulombiana de corto alcance suele describir con el término U y el término de intercambio J. La principal ventaja de este método radica en su sencillez, ya que mejora algunos resultados sin elevar demasiado el coste computacional que tienen los métodos que usan LDA o GGA. El parámetro U puede obtenerse mediante costosos procedimientos ab initio autoconsistentes [47], pero es mucho más frecuente que se obtengan de forma semiempírica ajustándolo para reproducir el valor experimental de alguna propiedad (geometría de equilibrio, gap, interacciones magnéticas...).

### 2.6.5. DFT y el cálculo de gaps

El cálculo de los gaps entre la banda de conducción y la de valencia es uno de los problemas más delicados a la hora de hacer simulaciones de primeros principios en sólidos. Como ya hemos comentado, los cálculos DFT con los funcionales más sencillos, como LDA o GGA, suelen dar resultados alejados del valor real de los gaps. Intentando solucionar estos problemas, se han desarrollado funcionales meta-GGA (como el M06L) o híbridos (entre los más utilizados en sólidos están el B1WC y el PW1PW). Sin embargo, los funcionales meta-GGA, si bien parecen corregir algunos problemas sin aumentar demasiado el coste computacional, no tienen el mismo comportamiento con todo tipo de materiales, de forma que las mejoras que tienen en algunos casos no parece que sean generales para todo tipo de sólidos. En cuanto a los funcionales híbridos, suelen dar resultados bastante buenos para los gaps (aunque frecuentemente los valores son algo grandes comparados con los experimentales, particularmente en materiales con electrones fuertemente correlacionados por su repulsión coulombiana, como ocurre en los materiales que contienen iones de transición [15]), pero a costa de aumentar mucho el coste computacional de los cálculos con respecto a los anteriores funcionales.

Como alternativa a los funcionales anteriormente mencionados, tenemos el método DFT+U. Como ya se ha comentado, este método tiene la ventaja de que se disminuye sensiblemente el coste computacional; sin embargo, la precisión de los resultados depende mucho de la elección del valor de la energía U, más aún en el caso de un dato tan sensible como es el gap. Normalmente, el valor de U se obtiene de forma semiempírica, de manera que los resultados de alguna propiedad (geometría de equilibrio, gap, interacciones magnéticas,...) se ajusten lo más posible al valor experimental, aunque el ajuste del valor en esa propiedad en absoluto garantiza que se obtenga una buena precisión en otras propiedades. Por tanto, la bondad de un método DFT+U con valores semiempíricos de U para predecir el valor de un gap desconocido es siempre una gran incógnita [29].

## 2.7. Programas utilizados

Los resultados de este trabajo se han obtenido mediante simulaciones computacionales, realizadas en el cluster Tejo del grupo FTMC de la Universidad de Cantabria, el cual consta de 24 cajas, cada una de 12 o 20 CPUs. Normalmente los cálculos se han realizado en una sola de las cajas, dado que la paralelización entre las cajas es muy simple y poco eficiente. Además, para poder conectarse remotamente al cluster Tejo fue necesario hacer una partición de Linux en un ordenador portátil personal.

Durante el trabajo se han utilizado tres tipos de programas: Crystal y ADF para realizar cálculos de primeros principios, Ewald para calcular los potenciales y campos eléctricos internos creados por el cristal, y los programas Vesta, Moldraw y Matlab, con los que visualizar y representar los resultados.

### 2.7.1. Programas para simulaciones de primeros principios

Para realizar los cálculos de primeros principios para los distintos materiales  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  se ha utilizado principalmente el programa Crystal versión 17, desarrollado por la universidad de Turín, que permite calcular la estructura cristalina mediante métodos Hartree-Fock y DFT con un alto grado de precisión. Una de las principales ventajas de este programa es que, una vez se fija el grupo espacial del sólido, utiliza las simetrías del grupo espacial, ahorrando mucho tiempo de computo. Esto mismo se puede utilizar también para realizar cálculos

de un mismo complejo en diferentes geometrías, o con diferentes órdenes magnéticos, pudiendo comparar las energías de cada uno de los sistemas y corroborar medidas experimentales. Crystal presenta una gran cantidad de funcionales, ya sean LDA, GGA, híbridos o meta GGA, además de permitir escoger entre distintas bases para los electrones de los átomos, las cuales se encuentran disponibles en la página web del programa Crystal.

Crystal permite utilizar distintas bases para los átomos, pudiendo realizar cálculos con bases con todos los electrones (como es el caso de las bases pob\_TZVP\_rev2 y pob\_DZVP\_rev2, bases triple zeta y doble zeta respectivamente [35]) o con pseudopotencial, como es el caso de la base LC-HAYWLC\_prencepe\_1990 del Cl. Por otra parte, también permite el uso de distintos funcionales en los cálculos DFT, ya sean GGA, LDA, funcionales híbridos o meta-GGA. El funcional más utilizado a lo largo de este trabajo ha sido el PW1PW [8]. Se trata de un funcional híbrido con 20% de intercambio exacto, y cuyos resultados suelen ser muy precisos en las geometrías de sólidos (como ocurre en nuestro caso, donde los resultados más cercanos a los experimentales se obtuvieron con este funcional). Otro funcional híbrido con el que se realizaron cálculos es el B1WC, con 16% de intercambio exacto [7]. También se utilizó el funcional PBEsol, que parte del conocido funcional de tipo GGA desarrollado por Perdew, Burke y ErnZerhof (PBE), pero está adaptado a sólidos [38]. Para los cálculos bajo altas presiones, también se utilizaron el funcional meta-GGA M06L, desarrollado por D. Truhlar de la universidad de Minnesota, bastante rápido y con buenos resultados en metales de transición [53]. Otro funcional utilizado para los cálculos a altas presiones es el funcional híbrido HSE06, que separa la integral de intercambio en una parte de corto alcance y otra de largo alcance, que en este caso es el funcional PBE [22].

Por otra parte, el programa ADF (*Amsterdam Density Functional*) se ha utilizado para realizar cálculos DFT en los complejos  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  y  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ . Este programa utiliza bases de orbitales localizados de tipo Slater y hace uso de las simetrías de los grupos puntuales de las moléculas, además de permitir calcular propiedades de los sistemas tanto *in vacuo* como bajo un potencial externo, que se puede suministrar al programa en el input. Con este programa se han calculado la diferencia de energía entre los orbitales de los complejos antes citados, tanto con el potencial del resto de la red cristalina (obtenido con el programa Ewald) como sin él, obteniendo importantes resultados de cara al posible efecto Jahn-Teller en el cristal, como para obtener las transiciones ópticas del complejo.

### 2.7.2. Cálculo de campos eléctricos internos del cristal

El programa Ewald, escrito originalmente por W. Van Gool y A. G. Piken, es un programa que permite calcular la energía de interacción entre un electrón en algún punto del cristal y el potencial electrostático creado por los iones del cristal [19]. Posteriormente J.A. Aramburu lo modificó, añadiendo funciones nuevas, como poder generar la cantidad de cargas del cristal que se quiera, o poder calcular el potencial sólo en los puntos de un segmento, plano o esfera determinado.

En el trabajo se ha utilizado para calcular la energía de interacción electrostática entre un electrón de un complejo  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  o  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  con el resto de los iones de cristal de  $\text{MnCl}_2$  o  $\text{CrCl}_2$ , que se consideran como cargas puntuales. Como se comentará en el capítulo 5, al ser esa energía distinta en las tres direcciones principales de los complejos, existirá una anisotropía, lo cual será de gran importancia. También se ha utilizado para generar cargas puntuales que modelen el potencial generado por el resto de la red sobre los complejos, para después introducir dichas cargas en el input de ADF para simular el potencial y poder estudiar como afecta el potencial del resto de la red cristalina a los complejos  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  y  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ .

### 2.7.3. Programas para representar los resultados

Para representar las estructuras cristalinas se han utilizado los programas VESTA y MOLDRAW, ambos de libre acceso. VESTA (*Visualization for Electronic and STructural Analysis*) es un programa de visualización 3D, tanto de modelos estructurales, datos volumétricos o morfología de cristales. MOLDRAW, de forma similar a VESTA, permite representar las estructuras cristalinas, pero una vez optimizadas, introduciendo el output de Crystal como input. Ambos se han utilizado para medir distancias y ángulos entre átomos de las estructuras optimizadas.

MATLAB es un programa de cálculo numérico al que tiene acceso los alumnos de la universidad de Cantabria, con el que se han realizado varias gráficas del trabajo.

## Capítulo 3

# Acoplamiento vibrónico

En el capítulo anterior se han introducido una serie de métodos y aproximaciones con los que calcular la función de onda o la densidad electrónica de un sistema. Como se comentó, tan importante es saber desarrollar y utilizar cada uno de los métodos, como conocer sus limitaciones, teniendo siempre presente que las aproximaciones que hagamos no son siempre válidas. En el caso de la aproximación adiabática, con la que se abrió el capítulo anterior, esta suponía que el movimiento de los núcleos es independiente del de los electrones. Si bien los desarrollos que se basan en esta aproximación permiten avanzar la teoría y el conocimiento que se tiene sobre los sistemas físicos de la Física de Estado Sólido, entre otros muchos sistemas, hay que tener en cuenta que existen varios efectos que ocurren en estos sistemas, los cuales no pueden ser explicados por las teorías basadas en la aproximación adiabática.

Un caso de estos efectos es el denominado acoplamiento vibrónico (contracción de vibración y electrónico). En 1937, H. A. Jahn y E. Teller, inspirados por conversaciones con Lev Landau, dieron un importante paso en el análisis del acoplamiento vibrónico, a través del enunciado y demostración del llamado Teorema de Jahn-Teller [5, p. 2]

**Teorema (de Jahn-Teller).** *Un sistema molecular no lineal en un estado electrónico orbital degenerado es inestable respecto de distorsiones espontáneas de la configuración nuclear que hagan desaparecer la degeneración.*

Hay que tener en cuenta que este teorema nos da una condición necesaria pero no suficiente para cuando se produce las distorsiones, es decir, si el sistema (no lineal) se encuentra en un estado electrónico espacialmente degenerado, entonces podrá producirse una distorsión a una configuración sin degeneración, mientras que si no hay originalmente degeneración, el teorema no se aplica. Además, el teorema sólo garantiza que el sistema es inestable, pudiendo ocurrir que en un sistema con degeneración electrónica no se produzca la inestabilidad JT sino alguna otra distinta inestabilidad vibrónica (como analizaremos después) que conduzca al sistema a un estado de menor energía.

Por tanto, aunque en la literatura se suele utilizar como equivalentes los nombres de acoplamiento vibrónico y efecto JT, vamos a ver que en realidad hay tres tipos distintos de acoplamientos vibrónicos, uno de ellos el efecto JT, siendo los otros dos el efecto pseudo Jahn-Teller y los acoplamientos con modos totalmente simétricos. A lo largo del capítulo iremos introduciendo los tres tipos de acoplamientos, ya que será importante conocer sus diferencias cuando se discutan los resultados computacionales que se han obtenido.

Para el análisis de los acoplamientos vibrónicos que dan lugar a las distorsiones que presentan las estructuras cristalinas resulta fundamental introducir el concepto de fase madre de la estructura experimental, esto es, la fase de referencia de alta simetría previa a las distorsiones vibrónicas. En algunos sistemas, dicha fase madre se corresponde con un sistema observado experimentalmente, mientras que en otros casos no se observa la fase madre, al estar en un estado metaestable. De todos modos, la fase madre puede calcularse mediante cálculos de primeros principios, suprimiendo el acoplamiento vibrónico, para lo que se sustituyen los átomos con densidad

electrónica asimétrica por otros con densidad electrónica simétrica (como pueden ser átomos de capa cerrada o justamente semillena) y de similar radio iónico. En el caso del  $\text{CrCl}_2$ , por ejemplo, se sustituyen el ion  $\text{Cr}^{2+}$ , con configuración electrónica  $3d^4$ , del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  por un ion  $\text{Mn}^{2+}$ , con configuración electrónica  $3d^5$ , esto es, capa justo medio llena.

### 3.1. Interacciones vibración-electrón

El estudio del acoplamiento vibrónico suele realizarse desde el marco de la teoría de perturbaciones. Así, se parte del sistema de la fase madre de alta simetría, y las interacciones vibración-electrón se modelan como una perturbación en el hamiltoniano. El hamiltoniano  $H(\vec{r}, Q)$  del sistema real se puede desarrollar en serie de Taylor centrada en la geometría de la fase madre

$$H(\vec{r}, Q) = H^{(0)}(\vec{r}) + \sum_k \left( \frac{dH^{(0)}}{dQ_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} \left( \frac{d^2H^{(0)}}{dQ_{k_1} dQ_{k_2}} \right) Q_{k_1} Q_{k_2} \quad (3.1)$$

donde  $H^{(0)}$  es el hamiltoniano del sistema real en la geometría de la fase madre y  $Q$  son las coordenadas normales de las vibraciones nucleares. Del mismo modo, la energía del estado  $n$  puede desarrollarse

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

donde la contribución de orden 0  $E_n^{(0)}$  es la energía del sistema real en la geometría de la fase madre. Las contribuciones de orden superior resultan en integrales bastante complejas, aunque pueden simplificarse si se tienen en cuenta la simetría [1, pag. 134-139].

Así, dependiendo del término de la energía al que contribuyen, podemos distinguir los tres tipos de acoplamientos vibrónicos: acoplamientos con modos totalmente simétricos y efecto Jahn-Teller si la contribución es a primer orden, y efecto pseudo Jahn-Teller si la contribución es a segundo orden.

### 3.2. Efecto Jahn Teller

El efecto Jahn-Teller (JT) consiste en el acoplamiento entre estados degenerados a través de modos de vibración no totalmente simétricos y, como ya hemos comentado, contribuye al término de orden 1 de la energía. En la literatura, este efecto se suele invocar para explicar las distorsiones en la estructura de muchos complejos, como el  $\text{CrF}_2$ , el  $\text{CuF}_2$ , el  $\text{AgF}_2$  o el  $\text{CrCl}_2$ . Sin embargo, en el caso de los tres primeros, como se comentará en el siguiente capítulo, análisis de cálculos de primeros principios llevados a cabo recientemente por el grupo FTMC de la Universidad de Cantabria revelan que las distorsiones en su estructura no se deben a efecto JT, sino al acoplamiento con modos totalmente simétricos y al efecto pseudo Jahn-Teller [3] [2] [43]. En esta sección vamos a explicar el efecto Jahn-Teller  $E_g \otimes e_g$  en complejos octaédricos, ya que se suele suponer que los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  son octaédricos alargados por efecto JT (para una explicación en detalle, ver [5] y [44]).

Si los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  fuesen octaédricos (con simetría  $O_h$ ), su estado fundamental sería  $t_{2g}^3 e_g^1$ , donde el electrón de la capa  $e_g$  (ver figura 3.1) se puede colocar tanto en el orbital  $d_{x^2-y^2}$  como en el  $d_{z^2}$ . Así, el complejo estaría degenerado espacialmente y el sistema se distorsionaría debido al efecto JT. El modo de vibración  $e_g$  está degenerado y tiene dos componente: la tetragonal con coordenada normal  $Q_\theta$ , y la ortorrómbica con coordenada normal  $Q_\varepsilon$ .

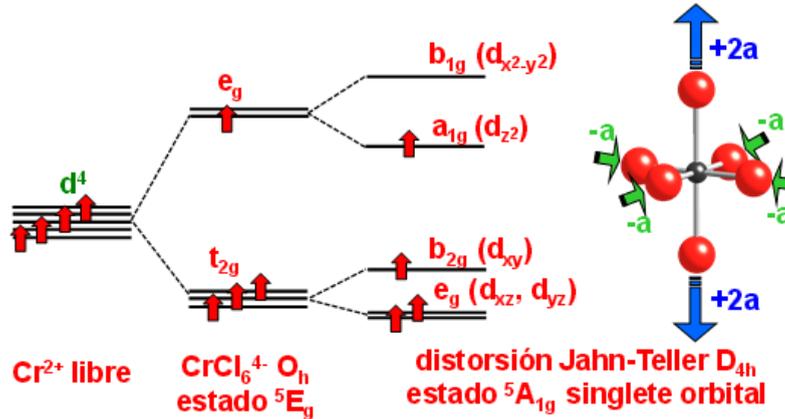


Figura 3.1: Desdoblamiento de los niveles  $3d(\text{Cr})$  de un complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  octaédrico por efecto JT. El complejo octaédrico tiene un estado fundamental  ${}^5E_g$ , doblete orbital y así es inestable, de forma que el estado electrónico se acopla a un modo tetragonal (parte derecha) que distorsiona el complejo a una geometría tetragonal alargada (simetría  $D_{4h}$ ) donde el estado fundamental es  ${}^5A_{1g}$ , singlete orbital.

La componente tetragonal alarga los ligandos axiales una distancia  $2a$  y contrae los ligando ecuatoriales una distancia  $a$  (imagen derecha de la figura 3.1), dando lugar a un octaedro alargado, donde el orbital  $d_{x^2-y^2}$  tiene mayor energía que el orbital  $d_{z^2}$  (este es lo que se suele decir que ocurre con el  $\text{CrCl}_2$ ). Otra posibilidad es que los ligandos axiales se compriman y los ecuatoriales se alarguen, dando lugar a un octaedro comprimido, de forma que el orbital  $d_{z^2}$  tenga mayor energía que el orbital  $d_{x^2-y^2}$ . Por otra parte, la componente ortorrómbica hace que dos ligandos ecuatoriales se compriman una distancia  $a$  y dos se alarguen una distancia  $a$ , mientras que los ligandos axiales no sufren ninguna distorsión.

Escribiendo las dos componentes en coordenadas polares ( $Q_\theta = \rho \cos \varphi$  y  $Q_\varepsilon = \rho \sin \varphi$ ), y considerando el término vibrónico, que se transforma como  $A_{1g}$  y es de primer orden de perturbación, y el término elástico, que se transforma como  $e_g$  y es de segundo orden, se obtienen las dos superficies de energía dadas por la ecuación (3.3):

$$E_{\pm} = \pm F\rho + \frac{1}{2}K\rho^2 \quad (3.3)$$

donde  $F$  es la constante vibrónica lineal ( $F = \langle \psi_\theta | \left( \frac{dH}{dQ_\theta} \right)^{(0)} | \psi_\theta \rangle$ , con  $\psi_\theta$  la función de onda del estado en el cual el electrón del doblete  $e_g$  se encuentra en el orbital  $d_{z^2}$ ) y  $K$  es la constante de fuerza del modo degenerado  $K = \mu\omega_e^2$ .

Las superficies de energía dadas por la ecuación (3.3) son superficies de revolución, al no depender de  $\varphi$ , y se conocen como sombrero mejicano (imagen izquierda de la figura 3.2). Para obtener el mínimo de energía basta derivar la rama  $E_-$  de la ecuación (3.3) e igualarla a 0 (calculando así el valor de  $\rho$  en la zona más baja del sombrero mejicano, que se conoce como trinchera), llegando finalmente a que el mínimo de energía (conocido como energía de estabilización Jahn-Teller) es

$$E_{JT} = -\frac{F^2}{2K} \quad (3.4)$$

Si ahora consideramos términos anarmónicos, se rompe la simetría de las superficies de energía, deformando el sombrero mejicano en una superficie con tres mínimos y tres puntos de silla (imagen

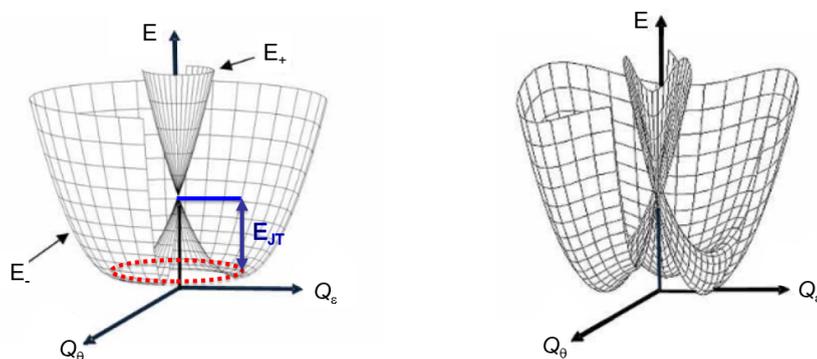


Figura 3.2: Izquierda: superficie de energía, conocida como sombrero mejicano, cuando sólo se considera el término elástico de orden 2 y el acoplamiento vibrónico de orden 1. Se muestra con un par de flechas verticales azules la energía de estabilización Jahn-Teller, y con puntos rojos la trinchera. Derecha: deformación del sombrero mejicano al considerar términos anarmónicos, dando lugar a una superficie de energía con tres mínimos y tres puntos de silla.

derecha de la figura 3.2), con una barrera de energía entre ellas de unas centésimas de eV [14]. Los mínimos de energía se corresponden, salvo contadas excepciones, con las geometrías tetragonales alargadas según alguno de los tres ejes, mientras que los puntos de silla se corresponden con las comprimidas (ver figura 3.3).

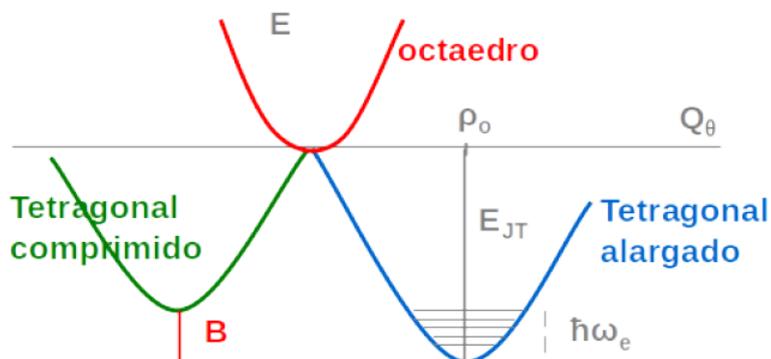


Figura 3.3: Comparación de la superficie de energía del sistema octaédrico original (en rojo), junto con las superficies de la geometría comprimida (verde) y alargada (azul), junto con la barrera que las separa.

### 3.3. Efecto pseudo Jahn-Teller

Introducimos ahora el efecto pseudo Jahn-Teller (PJT), que contribuye al término de segundo orden de la energía. Éste consiste en el acoplamiento de estados excitados con el estado fundamental mediante modos no totalmente simétricos. Al contrario que el efecto Jahn-Teller, el efecto PJT no requiere que los estados estén degenerados<sup>1</sup> (además de que el efecto JT contribuía al

<sup>1</sup>de hecho, el estado fundamental y el estado excitado no tienen que estar “cuasidegenerados”, como indican algunos autores, pudiendo producirse efecto PJT entre estados bastante separados, como es el caso de la molécula de  $\text{NH}_3$ , donde la diferencia de energías es superior a 10 eV [6].

término de primer orden de la energía). Aún así, es común en la literatura que se mezclen ambos efectos, tratando al efecto PJT como si fuera el efecto JT, aunque su origen físico sea diferente.

En el caso del efecto pseudo Jahn-Teller, podemos distinguir dos casos distintos:

- El efecto pseudo Jahn-Teller débil, con constante de fuerza positiva, que causa desplazamientos *on center*, moviendo los ligandos del complejo pero no el átomo central. Este efecto sólo cambia la curvatura de los estados, como vemos en (imagen izquierda de la figura 3.4), pero no cambia la simetría del sistema.
- El efecto pseudo Jahn-Teller fuerte, con constante de fuerza negativa, que puede causar tanto desplazamientos *on center* como *off center* (que desplazan el átomo central del complejo, cambiando su centro de gravedad), y provocan cambios en la simetría del sistema (imagen derecha de la figura 3.4).

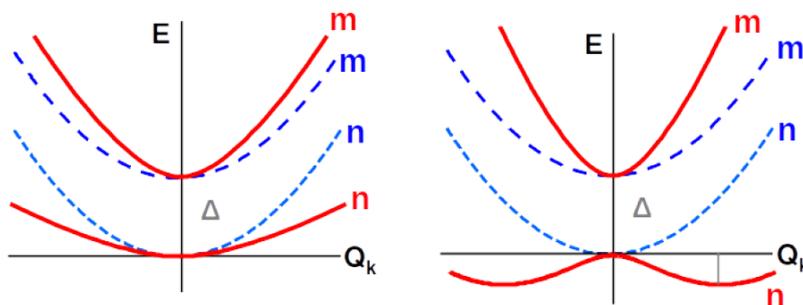


Figura 3.4: Esquema de los estados  $m$  y  $n$  acoplados por efecto pseudo Jahn-Teller. En azul punteados los estados originales, y en rojo la deformación de los estados por efecto PJT. Izquierda: efecto PJT débil, donde vemos que el estado fundamental se aplanan y el estado  $m$  se curva hacia energías mayores, sin bajar la energía del sistema. Derecha: efecto PJT fuerte, donde el mínimo del estado fundamental se separa de la posición original, dando lugar a una bajada en la simetría del sistema.

### 3.4. Diferencias entre los tres tipos de acoplamientos vibrónicos

Concluimos el capítulo resaltando las principales diferencias entre los tres tipos de acoplamientos vibrónicos que hemos introducido, ya que será muy importante conocer sus diferencias para, con los resultados de los cálculos de DFT, ver si se ha producido efecto JT o no.

Las principales diferencias entre el efecto Jahn-Teller y el pseudo Jahn-Teller son el término de la energía al que contribuyen (al de primer orden y al de segundo orden, respectivamente), si hay cambio de simetría del sistema (en el caso de JT siempre ocurre, mientras que en el PJT puede ser que ocurra, si es PJT fuerte, o no, si es PJT débil), las condiciones que debe de cumplirse para que ocurran cada uno (para que ocurra el JT el estado fundamental tiene que estar degenerado, mientras que para el PJT, que acopla el estado fundamental con otro estado excitado, no es necesario) y su origen físico (mientras que el JT está relacionado con las fuerzas que ejercen dos densidades electrónicas diferentes, el PJT está asociado al cambio de forma de los enlaces). Por otra parte, tenemos el acoplamiento con modos totalmente simétricos (asociados al cambio del tamaño de los átomos, por lo que se producen siempre que partimos del sistema en la fase

madre de alta simetría), que no cambia la simetría del sistema.

Así, si tenemos un sistema y obtenemos su fase madre de alta simetría, pueden darse dos casos: que el estado fundamental de la fase madre de alta simetría esté degenerado o no. Si no está degenerado, entonces no podrá ocurrir efecto Jahn-Teller, pero sí el resto de tipos de acoplamientos. Ahora, podemos comparar la simetría del sistema con el de la fase madre, teniendo dos casos: si la simetría de ambos sistemas es el mismo, entonces no habrá efecto PJT fuerte (ni efecto JT); mientras que si la simetría cambia, esta se debe a efecto JT o efecto PJT fuerte.

## Capítulo 4

# Resumen de los resultados obtenidos en trabajos previos sobre $\text{CuF}_2$ , $\text{CrF}_2$ y $\text{AgF}_2$

### 4.1. Acoplamiento vibrónico en materiales $\text{MX}_2$

Como se indicó en la introducción, en la literatura se ha venido considerando que los 5 materiales  $\text{MX}_2$  con  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  y  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  (descartando al compuesto  $\text{AgCl}_2$  ya no se ha podido sintetizar debido al alto poder reductor del catión  $\text{Ag}^{2+}$ ) son ejemplos de libro de distorsiones debidas a un acoplamiento vibrónico JT a partir de una fase madre de alta simetría con complejos  $(\text{MX}_6)^{4+}$  octaédricos.

Siguiendo esta idea, vamos a describir cómo sería el efecto JT en estos materiales  $\text{MX}_2$  si sus respectivas fases madres de alta simetría contuviesen complejos  $(\text{MX}_6)^{4-}$  octaédricos. El caso del  $\text{CrCl}_2$  ya fue expuesto en el capítulo anterior, donde al considerar los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  como octaédricos, con configuración fundamental  $t_{2g}^3 e_g^1$  de alto spin (spin  $S=2$ ), el estado fundamental es  ${}^5E_g$  con degeneración orbital 2, de acuerdo con el teorema de JT, los complejos sufren una distorsión que alarga los ligados axiales y encoge los ecuatoriales (ver figura 3.1). La misma distorsión JT ocurriría en  $\text{CrF}_2$  si los complejos  $(\text{CrF}_6)^{4-}$  de su fase madre fuesen octaédricos.

En los compuestos  $\text{CuF}_2$  y  $\text{CuCl}_2$ , si los complejos  $(\text{CuX}_6)^{4-}$  fuesen octaédricos, el efecto JT sería similar. En efecto, el catión  $\text{Cu}^{2+}$  libre tiene una configuración  $3d^9$  y así los complejos  $(\text{CuF}_6)^{4-}$  y  $(\text{CuCl}_6)^{4-}$  tendrían una configuración fundamental  $t_{2g}^6 e_g^3$ , con estado electrónico fundamental  ${}^2E_g$  con degeneración orbital 2 y, por tanto, sujetos a la misma inestabilidad JT que alargaría los correspondientes complejos según un modo  $e_g$  tetragonal. El efecto debería ser también similar en  $\text{AgF}_2$  si los complejos  $(\text{AgF}_6)^{4-}$  fuesen octaédricos ya que el ion libre  $\text{Ag}^{2+}$  tiene una configuración electrónica  $4d^9$  y los complejos octaédricos  $(\text{AgF}_6)^{4-}$  tendrían un estado fundamental degenerado, produciéndose una deformación tetragonal alargada de los complejos.

Por tanto, según la explicación habitual de las distorsiones de estos 5 compuestos  $\text{MX}_2$  a través del efecto JT de complejos octaédricos se producirían siempre complejos  $(\text{MX}_6)^{4-}$  con geometría tetragonal alargada. Sin embargo, los complejos que se observan en las estructuras experimentales de estos compuestos tienen siempre simetrías mucho más bajas. Tres trabajos recientes del grupo de FTMC han mostrado mediante cálculos de primeros principios y argumentos de simetría que la explicación usual de las distorsiones de los materiales  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CrF}_2$  y  $\text{AgF}_2$  son incorrectas y que la fenomenología de acoplamientos vibrónicos es mucho más rica. De hecho, se ha mostrado que en  $\text{CuF}_2$  y  $\text{CrF}_2$  las distorsiones de las fases madres de alta simetría se deben a la combinación de modos totalmente simétricos (que no bajan la simetría) y un efecto PJT que acopla el estado fundamental con algún estado excitado a través de un modo no totalmente simétrico. En el caso de  $\text{AgF}_2$ , se ha mostrado que las distorsiones se deben a un efecto JT pero no de tipo octaédrico ( $O_h$ ), sino que los complejos  $(\text{AgF}_6)^{4-}$  en la fase madre tienen simetría trigonal (grupo  $D_{3d}$ ),

una importante diferencia que permite relacionar el orden antiferromagnético con la estructura cristalina.

A continuación, vamos a hacer una breve descripción de las estructuras experimentales de estos compuestos y las reinterpretaciones de las distorsiones de  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CrF}_2$  y  $\text{AgF}_2$  realizadas en los tres trabajos del grupo de FTMC.

## 4.2. Estructuras de los compuestos $\text{MX}_2$

Entre los materiales inorgánicos con enlace iónico tienen un gran interés los compuestos de fórmula  $\text{MX}_2$ , donde M es un catión metálico de transición y X es un anión como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ... Los compuestos con esta estequiometría son muy numerosos, sus estructuras son relativamente sencillas y sus propiedades son muy variadas y con interés básico y aplicado [24] [4].

Las tres estructuras más comunes de los compuestos  $\text{MX}_2$  son las siguientes:

1. Estructura tipo fluorita (fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$ ), cúbica Fm-3m. La estructura ortorrómbica Pbca de  $\text{AgF}_2$  es una derivada de la fluorita ideal.
2. Estructura tipo rutilo (mineral dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$ ), tetragonal  $\text{P4}_2/\text{mm}$ . La estructura monoclinica  $\text{P2}_1/\text{n}$  de  $\text{CrF}_2$  y  $\text{CuF}_2$  es una derivada de la rutilo ideal. La estructura ortorrómbica Pnmm de  $\text{CrCl}_2$  es otra derivada distinta de la rutilo ideal.
3. Estructura tipo cloruro de cadmio  $\text{CdCl}_2$ , trigonal o romboédrica Rm-3. Esta estructura es mucho menos frecuente que las dos anteriores. La estructura monoclinica  $\text{C2}/\text{m}$  de  $\text{CuCl}_2$  es una derivada de la  $\text{CdCl}_2$  ideal.

En la Tabla 4.1 se indican las estructuras cristalinas y órdenes magnéticos a bajas temperaturas de los 5 compuestos,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CrF}_2$ ,  $\text{CrCl}_2$  y  $\text{AgF}_2$ . Se observan las diferencias entre sus estructuras cristalinas y magnéticas, a pesar de que su fórmula es siempre  $\text{MX}_2$  y el catión de transición M tiene un hueco en la capa  $d$  ( $\text{Cu}^{2+} 3d^9$  y  $\text{Ag}^{2+} 4d^9$ ) o un hueco respecto a la capa  $3d$  semillena ( $\text{Cr}^{2+} 3d^4$ ).

comp.	cation	config.	grupo espacial	magnetismo	Fase madre	complejos
$\text{CuF}_2$	$\text{Cu}^{2+}$	$3d^9$	$\text{P2}_1/\text{c}$ monocl.	AFM-G	$\text{P4}_2/\text{mm}$	$(\text{CuF}_6)^{4-} \text{C}_i$
$\text{CuCl}_2$	$\text{Cu}^{2+}$	$3d^9$	$\text{C2}/\text{m}$ monocl.	AFM helic.	R-3m	$(\text{CuCl}_6)^{4-} \text{D}_{3d}$
$\text{AgF}_2$	$\text{Ag}^{2+}$	$4d^9$	Pbca ortorr.	AFM	Pa-3	$(\text{AgF}_6)^{4-} \text{D}_{3d}$
$\text{CrF}_2$	$\text{Cr}^{2+}$	$3d^4$	$\text{P2}_1/\text{c}$ monocl.	AFM-G	$\text{P4}_2/\text{mm}$	$(\text{CrF}_6)^{4-} \text{C}_i$
$\text{CrCl}_2$	$\text{Cr}^{2+}$	$3d^4$	Pnmm ortorr.	AFM capas	Pnmm	$(\text{CrCl}_6)^{4-} \text{C}_{2h}$

Tabla 4.1: Resumen de datos estructurales y magnéticos de los compuestos  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{CrF}_2$  y  $\text{CrCl}_2$ . En las columnas se muestra, de izquierda a derecha, el compuesto, el catión del compuesto, la configuración electrónica del catión, el grupo espacial del compuesto, su magnetismo, el grupo espacial de la fase madre del compuesto, y los complejos que conforman las estructuras, con sus grupos puntuales de simetría local.

A continuación, vamos a analizar brevemente las estructuras de los 5 compuestos, relacionándolas con sus correspondientes tipos ideales.

### 4.3. Estructura ortorrómbica de $\text{AgF}_2$ derivada de la fluorita cúbica ideal

La estructura fluorita ideal  $\text{CaF}_2$  es cúbica con grupo espacial de simetría Fm-3m. Los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  tienen un radio iónico  $r = 1,26 \text{ \AA}$ , mayor que el de los aniones  $\text{F}^-$ ,  $r = 1,17 \text{ \AA}$ , por lo que, siguiendo criterios de tamaño de iones, esta estructura suele describirse a través de una estructura compacta cúbica centrada en las caras de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ , donde los menores aniones  $\text{F}^-$  ocupan todos los huecos tetraédricos (Figura 4.1). Cada catión  $\text{Ca}^{2+}$  está rodeado por un cubito de ocho aniones  $\text{F}^-$  situados a distancia  $R = 2.365 \text{ \AA}$  (Figura 4.1), y cada anión  $\text{F}^-$  en los huecos tetraédricos tienen cuatro vecinos  $\text{Ca}^{2+}$  más cercanos, de forma que la coordinación de los dos tipos de iones es 8:4. Ejemplos de materiales con esta estructura son  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HgF}_2$  o  $\text{PbO}_2$ . Unos pocos compuestos cristalizan también en la estructura antifluorita, que es la inversa de la estructura de la fluorita en el sentido de que las ubicaciones de los cationes y los aniones se invierten, como ocurre en el  $\text{Li}_2\text{O}$ .

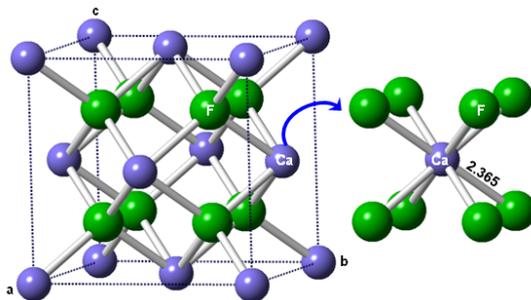


Figura 4.1: Estructura fluorita ideal de  $\text{CaF}_2$ , con grupo espacial cúbico Fm-3m y complejos cubales  $(\text{CaF}_8)^{6-}$  con distancia Ca-F de  $2.365 \text{ \AA}$ . Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  se muestran en morado y los  $\text{F}^-$  en verde oscuro.

En nuestro caso, el argéntato de fluor  $\text{AgF}_2$  tiene una estructura ortorrómbica Pbc<sub>a</sub> derivada de la fluorita (figura 4.2). Está formada por complejos  $(\text{AgF}_6)^{4-}$  con simetría local muy baja (grupo  $C_i$ ) y distancias Ag-F  $R_X = 2,074 \text{ \AA}$ ,  $R_Y = 2.067 \text{ \AA}$ ,  $R_Z = 2.584 \text{ \AA}$ , usando los ejes locales X,Y,Z dibujados, y ángulos F-Ag-F distintos de  $90^\circ$ . En la literatura se considera que es una estructura en capas y las distorsiones provienen de un efecto JT de complejos  $(\text{AgF}_6)^{4-}$  octaédricos, lo que debería producir complejos tetragonales alargados, que no es el caso. Un reciente trabajo del grupo FTMC ha mostrado [43] que en realidad esta estructura corresponde a una distorsión de la estructura fluorita cúbica a otra fase cúbica Pa-3, donde los cationes  $\text{Ag}^{2+}$  han pasado de coordinación 8 a 6 formando complejos  $(\text{AgF}_6)^{4-}$  con geometría local trigonal  $D_{3d}$ . Estos complejos trigonales son inestables, produciendo una distorsión JT distinta a la de complejos octaédricos. Además, se ha mostrado la relación entre esta distorsión JT trigonal y el orden AFM no colineal, que estaría frustrado en la fase cúbica Pa-3 con los complejos trigonales, pero no en los distorsionados.

### 4.4. Estructura monoclinica de $\text{CrF}_2$ (y $\text{CuF}_2$ ) derivada de una tetragonal tipo rutilo

La estructura rutilo  $\text{TiO}_2$  ideal es tetragonal con grupo espacial de simetría  $P4_2/mnm$  (Figura 4.3) y está compuesta por cadenas de complejos  $(\text{TiO}_6)^{8-}$ , que comparten vértices en dirección del eje c, con dos distancias distintas  $R_{eq} = 1.907 \text{ \AA}$   $R_{ax} = 2.043 \text{ \AA}$  y ángulos O-Ti-O que difieren

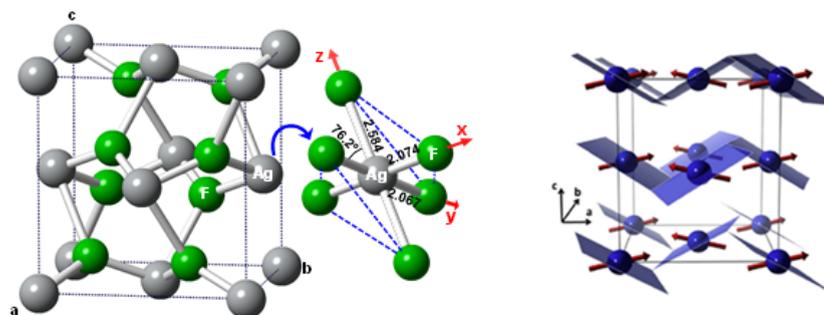


Figura 4.2: Estructura de  $\text{AgF}_2$  con grupo espacial ortorrómbico  $\text{Pbca}$ , formada por complejos  $\text{AgF}_6$  de simetría  $C_i$ . Los iones  $\text{Ag}^{2+}$  se muestran en gris y los  $\text{F}^-$  en verde. Sin embargo, en la literatura se ha venido considerando como una estructura en capas (figura de la derecha) con complejos  $\text{AgF}_4$  (cuadrados azules). Las flechas indican la disposición AFM de los momentos magnéticos.

un poco de  $90^\circ$  (Figura 4.3) y así su simetría local no es tetragonal sino ortorrómbica  $D_{2h}$  [4] [9]. Numerosos hidruros, fluoruros y óxidos importantes cristalizan en condiciones normales en esta estructura, por ejemplo,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ , etc.

Los aniones  $\text{O}^{2-}$  tienen radio iónico bastante mayor que los pequeños cationes  $\text{Ti}^{4+}$  por lo que, atendiendo a criterios de tamaño de iones, esta estructura suele considerarse como una distorsión de una estructura hexagonal compacta (hcp) de iones  $\text{O}^{2-}$  con la mitad de los huecos octaédricos llenados por pequeños cationes  $\text{Ti}^{4+}$ . Cada catión  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por 6 aniones  $\text{O}^{2-}$  en un entorno octaédrico distorsionado mientras que cada anión  $\text{O}^{2-}$  está rodeado por 3 cationes  $\text{Ti}^{4+}$ , en una coordinación 6:3 (figura 4.3). En contra de lo que se considera en la literatura, los complejos  $(\text{TiO}_6)^{8-}$  no tiene simetría octaédrica, sino que su simetría es bastante menor, ortorrómbica  $D_{2h}$ . Este error es clave a la hora de entender el origen de estructuras relacionadas, como las de  $\text{CuF}_2$  y  $\text{CrF}_2$ , como veremos.

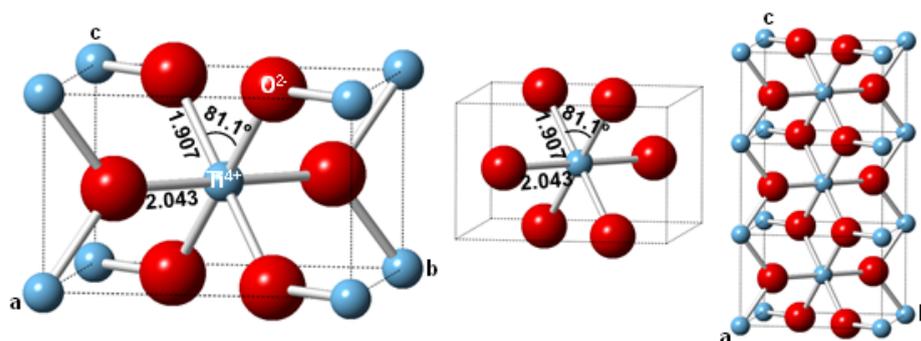


Figura 4.3: Estructura rutilo  $\text{TiO}_2$ . Izquierda: celda unidad tetragonal. Los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se muestran en color cian y los  $\text{O}^{2-}$  en rojo. Centro: un complejo  $(\text{TiO}_6)^{8-}$  de simetría ortorrómbica  $D_{2h}$  mostrando las distancias Ti-O (en Å) y un ángulo O-Ti-O. Derecha: 3 celdas alineadas según c, donde se observa una cadena de complejos.

La mayor parte de las estructuras derivadas de la estructura rutilo tienen baja simetría monoclínica  $\text{P2}_1/n$  (cuya forma estándar es  $\text{P2}_1/c$ ), como es el caso de los compuestos  $\text{CuF}_2$  y

CrF<sub>2</sub>. En la figura 1.1 se muestra la celda unidad de CrF<sub>2</sub> (la de CuF<sub>2</sub> es similar), con complejos (CrF<sub>6</sub>)<sup>4-</sup>. Como ya se ha indicado en la literatura se ha venido considerando que las estructuras de CuF<sub>2</sub> y CrF<sub>2</sub> provienen de una distorsión Jahn-Teller de complejos MF<sub>6</sub> octaédricos [10] [12] [41] [40] [39] [54] [31] [36] [9] [34]. Por ejemplo, el reconocido experto en química del estado sólido Jeremy Burdett afirma que “CuF<sub>2</sub> and CrF<sub>2</sub> are textbook examples of Jahn-Teller distorted systems”. Sin embargo, dos trabajos muy recientes del grupo de FTMC han mostrado [3] [2] que la fase madre de estos dos compuestos es de tipo ZnF<sub>2</sub> con grupo espacial tetragonal P4<sub>2</sub>/mnm (figura 4.4) y complejos (ZnF<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> con dos distancias distintas, R<sub>eq</sub> = 2.040 Å y R<sub>ax</sub> = 2.019 Å, y ángulos bastante distintos de 90°, de forma que su simetría local no es ni octaédrica, ni siquiera tetragonal, sino ortorrómbica D<sub>2h</sub>. Por tanto, los complejos (CuF<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> y (CrF<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> de las respectivas fases madres de CuF<sub>2</sub> y CrF<sub>2</sub> no tiene un estado fundamental con degeneración orbital y así no son susceptibles de una inestabilidad de tipo efecto JT. Más aún, los cálculos de primeros principios recientemente realizados han mostrado que estas distorsiones se deben a un acoplamiento pseudo Jahn-Teller entre el estado electrónico singlete y modos de distorsión ortorrómbicos (imagen derecha de la figura 4.4) que deforma la fase madre tetragonal P4<sub>2</sub>/mnm hasta la fase experimental monoclinica P2<sub>1</sub>/n. En esos trabajos también se estudiaron las implicaciones de estas distorsiones PJT sobre la interpretación del espectro óptico *d-d* de estos dos sistemas.

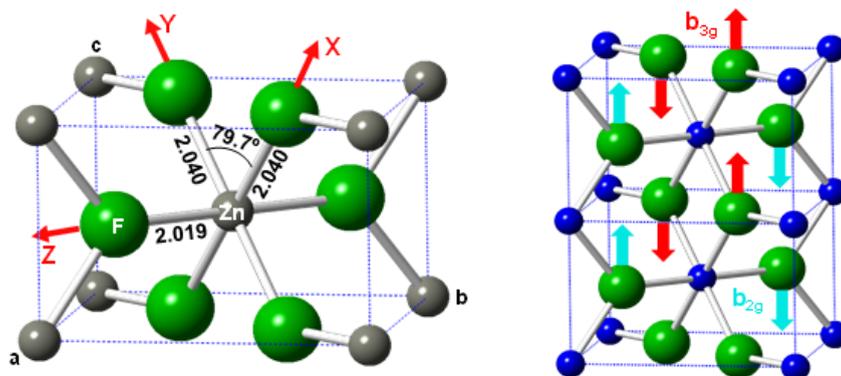


Figura 4.4: Izquierda: Celda unidad de ZnF<sub>2</sub>, con grupo espacial tetragonal P4<sub>2</sub>/mnm, formada por complejos (ZnF<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> con simetría local ortorrómbica D<sub>2h</sub>, comprimidos a lo largo del eje local Z. Los iones Zn<sup>2+</sup> se muestran en gris oscuro y los F<sup>-</sup> en verde. Derecha: Inestabilidad ortorrómbica (modos b<sub>2g</sub> y b<sub>3g</sub> degenerados) debida a efecto PJT que deforma la fase madre P4<sub>2</sub>/mnm de CrF<sub>2</sub> hasta la fase experimental monoclinica P2<sub>1</sub>/n. Los iones Cu<sup>2+</sup> se muestran en color azul marino.

#### 4.5. Estructura ortorrómbica Pnmm de CrCl<sub>2</sub>: otra derivada de la tetragonal tipo rutilo

Otra importante familia de estructuras derivadas de la fase rutilo es la de los compuestos que cristalizan en la estructura ortorrómbica Pnmm, como CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub> o CrCl<sub>2</sub>. La figura 4.5 muestra la estructura experimental de CrCl<sub>2</sub>, con complejos (CrCl<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> de simetría local C<sub>2h</sub>, que están alargados según el eje local Z (R<sub>eq</sub> = 2.393 Å, R<sub>ax</sub> = 2.903 Å) y con ángulos Cl-Cr-Cl distintos de 90°. Además, los complejos tienen un pequeño giro de 7.5° respecto a la estructura rutilo ideal por lo que la estructura no es la tetragonal P4<sub>2</sub>/mnm ideal sino la ortorrómbica Pnmm.

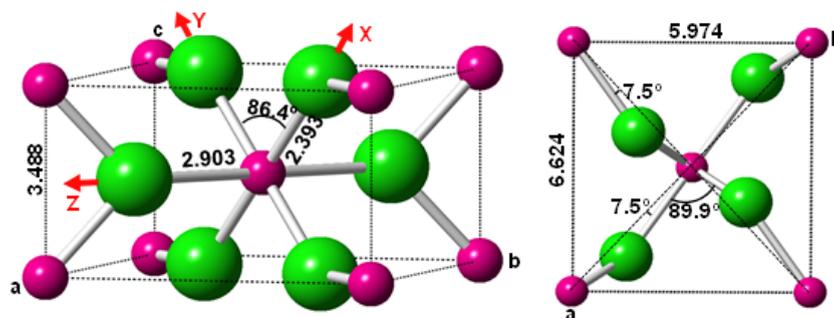


Figura 4.5: Celda unidad de  $\text{CrCl}_2$ , grupo espacial ortorrómbico Pnm, con complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  de simetría local  $C_{2h}$ .  $\{X, Y, Z\}$  son los ejes locales del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ . Los iones  $\text{Cr}^{2+}$  se muestran en color rosa y los  $\text{Cl}^-$  en verde claro. Derecha: vista superior de la celda mostrando el giro de  $7.5^\circ$  de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ .

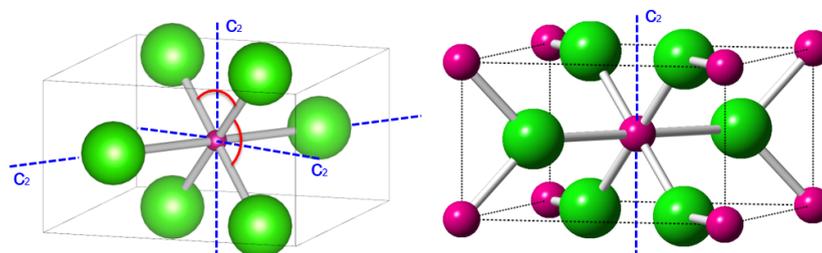


Figura 4.6: Izquierda: complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  aislado. El ion de  $\text{Cr}^{2+}$  se muestran de color rosa, mientras que los iones  $\text{Cl}^-$  se muestran de color verde. También se muestran los tres ejes  $C_2$  del complejo. Derecha: complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  en el cristal de  $\text{CrCl}_2$ . Se muestra el único eje  $C_2$  del compuesto si se tiene en cuenta el resto del cristal.

En la literatura se ha considerado que la estructura ortorrómbica de  $\text{CrCl}_2$  se debe a una distorsión vibrónica de tipo Jahn-Teller de una fase madre con complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  octaédricos [48] [31] [30] [50] [25]. Sin embargo, esta generalizada conjetura no parece correcta ya que la estructura de  $\text{CrCl}_2$ , que involucra al catión de transición  $\text{Cr}^{2+}$  con capa abierta  $3d^4$ , es idéntica a la de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CaBr}_2$ , que involucran al ion  $\text{Ca}^{2+}$ , con configuración de capa cerrada  $3s^2 3p^6$ . Notemos que si consideramos un  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  aislado, observamos que éste tiene tres ejes  $C_2$  (figura 4.6). Sin embargo, el grupo puntual de los complejos no es  $D_{2h}$ , ya que al considerar el resto de la red, el pequeño tilting que tienen los complejos hace que sólo un eje  $C_2$  paralelo a la dirección  $c$  del cristal. Así, los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  no tienen geometría tetragonal alargada sino ortorrómbica  $C_{2h}$  con  $R_{eq} = 2.393 \text{ \AA}$  y  $R_{ax} = 2.903 \text{ \AA}$  (. Esta geometría local es la misma en los complejos  $(\text{CaCl}_6)^{4-}$  de  $\text{CaCl}_2$ , aunque las dos distancias Ca-Cl son muy parecidas,  $R_{eq} = 2.741 \text{ \AA}$ ,  $R_{ax} = 2.743 \text{ \AA}$ . En el caso de  $\text{CaBr}_2$  los complejos  $(\text{CaBr}_6)^{4-}$  tienen también geometría  $C_{2h}$  pero con geometría ligeramente comprimida,  $R_{eq} = 2.890 \text{ \AA}$   $R_{ax} = 2.875 \text{ \AA}$ . Todo ello muestra que las distorsiones de  $\text{CrCl}_2$  no pueden ser debidas a un efecto JT.

Es interesante notar que, a altas temperaturas,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CaBr}_2$  pasan a la estructura rutilo ideal (temperaturas de transición  $235^\circ \text{ C}$  y  $553^\circ \text{ C}$ , respectivamente), pero no ocurre lo mismo con  $\text{CrCl}_2$ , que mantiene la misma estructura ortorrómbica. Esta diferencia de comportamiento aún no ha sido explicada en la literatura.

La figura 4.7 muestra la ordenación AFM de los momentos en  $CrCl_2$  obtenida por difracción de neutrones por debajo de la temperatura de Néel  $T_N = 20$  K [11], donde la celda magnética es  $1 \times 2 \times 2$  respecto a la cristalina. Puede observarse que es un orden FM según  $a$ , y AFM según  $b$  y  $c$ , y lo llamaremos orden AFM-FM, con planos (011) FM siendo AFM entre planos adyacentes. En la figura 4.7 se muestra también la distinta ordenación AFM tipo G (también llamado tipo Néel) en  $CrF_2$  (igual en  $CuF_2$ ) donde la celda magnética coincide con la cristalina.

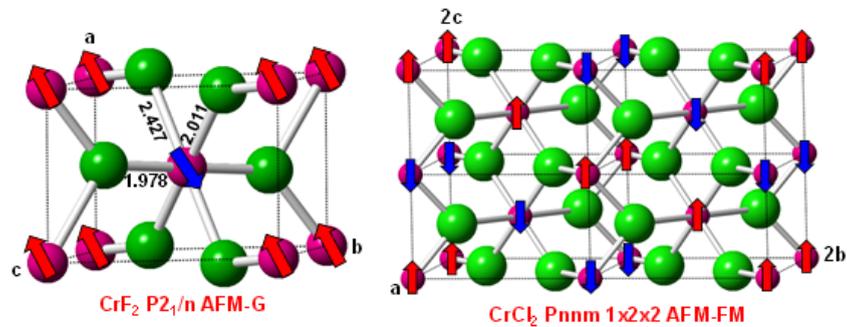


Figura 4.7: Distintas ordenaciones AFM de los momentos magnéticos en  $CrF_2$  y  $CrCl_2$  a bajas temperaturas, AFM-G en  $CrF_2$  y AFM-FM en  $CrCl_2$  con parámetros de celda  $a$ ,  $2b$  y  $2c$ . Las flechas rojas y azules indican las direcciones opuestas de los momentos magnéticos localizados de los iones  $Cr^{2+}$ .

La determinación experimental de los gaps de los sólidos no es sencilla, por lo que en la mayoría de los casos su valor es desconocido, como ocurre en  $CrCl_2$ . Por esta razón, es particularmente importante predecir su valor mediante cálculos de primeros principios, así como sus cambios bajo presión hidrostática, incluyendo posibles transiciones a fases metálicas (gap nulo). En esta línea, Hermann et al. [21] han realizado cálculos DFT+U en  $CrCl_2$  bajo presión hidrostática, encontrando a  $P = 0$  un gap de 1.2 eV, así como una transición a una fase metálica a presión  $P = 35$  GPa. En este trabajo haremos cálculos de  $CrCl_2$  bajo presión para analizar el comportamiento de la geometría y del gap, confrontando nuestros resultados con los de Hermann et al.

#### 4.6. Estructura monoclinica $C2/m$ de $CuCl_2$ derivada de la trigonal $Rm-3$ de $CdCl_2$

La estructura cloruro de cadmio  $CdCl_2$  ideal es trigonal  $Rm-3$ . La figura 4.8 muestra la celda primitiva R romboédrica, que suele describirse más fácilmente por una celda hexagonal P tres veces mayor (pero la estructura no es hexagonal, no hay un eje 6). Está formada por complejos  $(CdCl_6)^{4-}$  que no son exactamente octaédricos, sino que tienen una geometría local trigonal  $D_{3d}$  con distancias Cd-Cl de 2.658 Å, dando lugar a capas de complejos que comparten entre sí tres iones  $Cl^-$ . La coordinación de los iones Cd y Cl es (6:3).

De esta estructura deriva la del compuesto  $CuCl_2$ , que es monoclinica  $C2/m$  (figura 4.9). En este compuesto, a bajas temperaturas, los momentos magnéticos de los iones  $Cu^{2+}$  tienen un orden helimagnético incommensurable en las cadenas según  $b$  (figura 4.9) cuyo origen aún no es bien conocido. En este trabajo sólo analizaremos el origen de la estructura de  $CrCl_2$  y sus implicaciones en varias propiedades, sin entrar en la estructura de  $CuCl_2$  que quedará para un trabajo futuro.

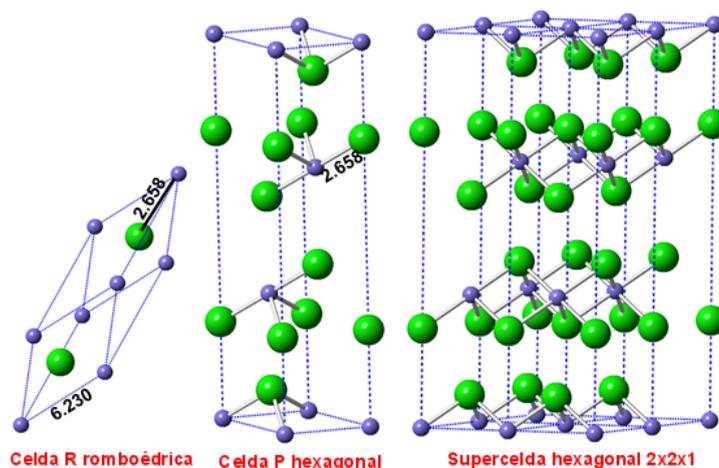


Figura 4.8: Izquierda: celda primitiva R romboédrica de  $CdCl_2$ . Los iones  $Cd^{2+}$  se muestran en color morado y los  $Cl^-$  en verde claro. Centro: celda hexagonal P tres veces mayor que la romboédrica. Derecha: supercelda hexagonal 2x2x1 donde se ven las capas de complejos trigonales  $(CdCl_6)^{4-}$  que comparten entre sí tres iones  $Cl^-$ .

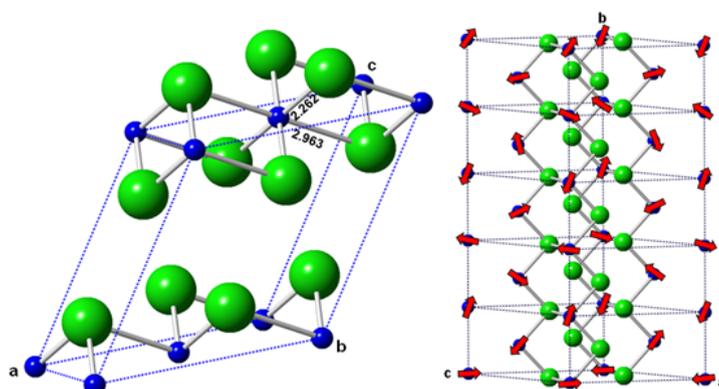


Figura 4.9: Izquierda: Estructura monoclnica  $C2/m$  de  $CuCl_2$ . Los iones  $Cu^{2+}$  se muestran en color azul marino y los  $Cl^-$  en verde claro. Derecha: orden AFM en cadenas de  $CuCl_2$ .

# Capítulo 5

## Resultados de los cálculos en CrCl<sub>2</sub>

### 5.1. Optimización de la estructura de CrCl<sub>2</sub>

En esta primera sección se presentan los resultados de los cálculos DFT realizados para encontrar las mejores condiciones de los cálculos de optimización de geometría con el programa Crystal. En primer lugar, se comparó los resultados obtenidos al considerar la fase FM y la fase AFM experimental del CrCl<sub>2</sub> (tabla 5.1). Hay que destacar que, mientras que para la fase AFM es suficiente con considerar la celda convencional (figura 4.5), para la fase AFM experimental (imagen derecha de la figura 4.7) es necesario tomar una supercelda  $1 \times 2 \times 2$ . Esto supone que la celda de la fase AFM es cuatro veces mayor que la de la fase FM, lo que aumenta considerablemente el coste computacional (ya que el coste computacional crece aproximadamente como  $2^n$ , con  $n$  el número de átomos, con lo que, al haber cuatro veces más átomos, el coste computacional es aproximadamente 16 veces mayor). Así, aunque los resultados para la fase AFM que se muestran en la tabla 5.1 sean ligeramente mejores que los de la fase FM, observamos que el coste computacional es mucho mayor al considerar la fase AFM. Por tanto, en los siguientes cálculos, se trabajará en la fase FM, para reducir el tiempo de computación.

Magnetismo	$k$ -sampling	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	Tiempo (h:m)
experimental		6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
AFM	$2 \times 2 \times 2$	6.607	5.968	3.507	2.409	2.883	18:57
AFM	$4 \times 4 \times 4$	6.605	5.970	3.506	2.409	2.883	21:50
FM	$4 \times 4 \times 4$	6.598	5.967	3.529	2.412	2.883	1:05

Tabla 5.1: Resultados de las optimizaciones de geometría de CrCl<sub>2</sub> obtenidos para la fase AFM experimental del CrCl<sub>2</sub> (para dos tipos de sampling  $k$ ) y la fase FM, comparados con la geometría experimental ortorrómbica Pnnm [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl. Los cálculos están hechos con el funcional híbrido PW1PW y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cromo como para el cloro.

Una vez elegida la fase magnética, se realizaron pruebas variando el número de puntos  $k$  en la celda de Brillouin (al que en adelante llamaremos  $k$ -sampling o simplemente sampling) y manteniendo fijo tanto el funcional como las bases de los átomos. Los resultados de estos cálculos se encuentran en la tabla 5.2, donde observamos que los resultados para un sampling  $8 \times 8 \times 8$  y  $4 \times 4 \times 4$  son prácticamente iguales, además de tener un coste computacional similar. En cuanto a los cálculos con sampling  $2 \times 2 \times 2$ , además de empeorar respecto a los otros dos casos, no terminaron de converger completamente, lo que posiblemente se deba a que no hay suficientes puntos de  $k$ -sampling.

A continuación, se realizaron cálculos variando el funcional de la densidad utilizado, pero manteniendo las bases de los átomos fijas. Los resultados se muestran en las tablas 5.3 (para los datos con  $k$ -sampling  $8 \times 8 \times 8$ ) y 5.4 (para los datos con  $k$ -sampling  $4 \times 4 \times 4$ ). Observamos que para los  $k$ -sampling elegidos los cálculos con el funcional GGA PBEsol son más rápidos que los

$k$ -sampling	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	Tiempo (h:m)
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
$8 \times 8 \times 8$	6.600	5.967	3.528	2.412	2.884	1:07
$4 \times 4 \times 4$	6.598	5.967	3.529	2.412	2.883	1:05
$2 \times 2 \times 2$	6.618	5.979	3.438	2.359	2.913	-

Tabla 5.2: Resultados de las optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  obtenidos para distintos valores del sampling  $k$ , comparados con la geometría experimental ortorrómbica Pnmm [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl. Los cálculos están hechos en fase magnética FM, con el funcional híbrido PW1PW y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cromo como para el cloro.

realizados con los funcionales híbridos PW1PW y B1WC, pero los parámetros de red y las distancias Cr-Cl obtenidos son bastante peores. Por otra parte, si comparamos los resultados de los dos funcionales híbridos, vemos que, con un coste de tiempo similar, los resultados con el funcional PW1PW son algo mejores que los obtenidos con el funcional B1WC. Además, seguimos constatando que los resultados con un sampling  $8 \times 8 \times 8$  son ligeramente mejores y tienen prácticamente el mismo coste computacional que los obtenidos con un sampling  $4 \times 4 \times 4$ . Consecuentemente, en los siguientes cálculos se utilizó el funcional PW1PW y un  $k$ -sampling  $8 \times 8 \times 8$ .

Funcional	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	Tiempo (h:m)
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
PW1PW	6.600	5.967	3.528	2.412	2.884	1:07
B1WC	6.442	5.863	3.493	2.392	2.804	1:05
GGA PBEsol	6.188	5.764	3.540	2.416	2.637	0:20

Tabla 5.3: Resultados de las optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  obtenidos usando los funcionales híbridos PW1PW y B1WC, y el GGA PBEsol, comparados con la geometría experimental ortorrómbica Pnmm [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl. Los cálculos están hechos en fase magnética FM, con sampling  $8 \times 8 \times 8$  y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cromo como para el cloro.

Funcional	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	Tiempo (h:m)
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
PW1PW	6.598	5.967	3.529	2.412	2.883	1:05
B1WC	6.441	5.862	3.494	2.392	2.803	0:56
GGA PBEsol	6.228	5.774	3.526	2.408	2.664	0:37

Tabla 5.4: Resultados de las optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  obtenidos usando los funcionales híbridos PW1PW y B1WC, y el GGA PBEsol, comparados con la geometría experimental ortorrómbica Pnmm [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl. Los cálculos están hechos en fase magnética FM, con sampling  $4 \times 4 \times 4$  y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cromo como para el cloro.

Una vez fijado tanto el  $k$ -sampling como el funcional, se realizaron una serie de pruebas para encontrar la combinación de bases de Cr y Cl que mejor reproducen la estructura experimental del cristal. En las tablas 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8 se muestran los resultados obtenidos, correspondiéndose cada tabla con los datos de una base del cromo distinta.

En cuanto a la base del cloro, vemos en las las tablas 5.5-5.8 que al utilizar la base LC-HAYWLC\_prencipe\_1990 se reduce el tiempo de computación, al tratarse de una base con pseudopotencial, al contrario que el resto, que son *all electron*. Sin embargo, los resultados obtenidos con esta base son bastante peores que los obtenidos con las tres bases pob. Por otra parte, observamos que al utilizar la base 86-311G\_apra\_1993 aumenta el tiempo de computación, además de obtenerse peores resultados. Si comparamos las bases pob\_TZVP\_rev2 y pob\_TZVP\_2012, observamos que el tiempo de computación es similar, pero los parámetros de malla y las distancias Cr-Cl de la primera son ligeramente mejores que los de la segunda base. En cuanto a la base pob\_DZVP\_rev2, esta tiene un tiempo de computación muy inferior a la base pob\_TZVP\_rev2, pero sus resultados son ligeramente peores.

Base Cl	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	Tiempo (h:m)
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
pob_TZVP_rev2	6.600	5.967	3.528	2.412	2.884	1:07
pob_DZVP_rev2	6.513	5.821	3.506	2.396	2.810	0:25
pob_TZVP_2012	6.572	5.944	3.521	2.409	2.868	1:00
LC-HAYWLC_31G_prencipe_1990	6.480	5.901	3.604	2.433	2.799	0:34
86-311G_apra_1993	6.401	6.405	3.606	2.433	2.894	2:21

Tabla 5.5: Resultados de las optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  en fase FM usando diferentes bases del cloro manteniendo fija la base pob\_TZVP\_rev2 del Cr, el funcional híbrido PW1PW y el k-sampling  $8 \times 8 \times 8$ . Los resultados se comparan con los datos experimentales [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl.

Base Cl	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	Tiempo (h:m)
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
pob_TZVP_rev2	6.583	5.974	3.535	2.418	2.879	0:57
pob_DZVP_rev2	6.391	5.830	3.518	2.397	2.768	0:20
pob_TZVP_2012	6.556	5.949	3.525	2.412	2.863	0:58
LC-HAYWLC_31G_prencipe_1990	6.530	5.918	3.607	2.430	2.816	0:36
86-311G_apra_1993	6.399	6.428	3.612	2.440	2.895	1:22

Tabla 5.6: Resultados de las optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  en fase FM usando diferentes bases del cloro manteniendo fija la base pob\_DZVP\_rev2 del Cr, el funcional híbrido PW1PW y el k-sampling  $8 \times 8 \times 8$ . Los resultados se comparan con los datos experimentales [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl.

Si nos centramos ahora en la base del cromo, en la tabla 5.8 observamos que al utilizar la base 86-411d41G\_catti\_1995 se reduce bastante el tiempo de computación, pero a costa de obtener peores resultados. En cuanto a las bases pob\_TZVP\_rev2, pob\_DZVP\_rev2 y pob\_TZVP\_2012 del cromo, en las tablas 5.5, 5.6 y 5.7 vemos que tanto el tiempo de computación como los resultados son bastante parecidos, siendo los parámetros de red y las distancias Cr-Cl obtenidas con la base pob\_TZVP\_rev2 ligeramente mejores. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, en los siguientes cálculos se usaron las bases pob\_TZVP\_rev2 tanto para el Cr como para el Cl.

Base Cl	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	Tiempo (h:m)
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
pob_TZVP_rev2	6.397	5.880	3.515	2.398	2.775	0:40
pob_DZVP_rev2	6.369	5.805	3.601	2.415	2.752	0:26
pob_TZVP_2012	6.377	5.861	3.505	2.393	2.763	0:49
LC-HAYWLC_31G_prencipe_1990	6.171	6.149	3.733	2.472	2.735	0:26
86-311G_apra_1993	6.250	6.249	3.729	2.475	2.791	0:55

Tabla 5.7: Resultados de las optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  en fase FM usando diferentes bases del cloro manteniendo fija la base pob\_TZVP\_2012 del Cr, el funcional híbrido PW1PW y el k-sampling  $8 \times 8 \times 8$ . Los resultados se comparan con los datos experimentales [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl.

Base Cl	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	Tiempo (h:m)
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
pob_TZVP_rev2	6.395	5.863	3.520	2.401	2.769	0:27
pob_DZVP_rev2	6.073	5.810	3.494	2.363	2.627	0:14
pob_TZVP_2012	6.370	5.839	3.505	2.392	2.755	0:28
LC-HAYWLC_31G_prencipe_1990	6.141	6.143	3.710	2.468	2.715	0:19
86-311G_apra_1993	6.243	6.239	3.688	2.466	2.776	0:38

Tabla 5.8: Resultados de las optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  en fase FM usando diferentes bases del cloro manteniendo fija la base 86-411d41G\_catti.1995 del Cr, el funcional híbrido PW1PW y el k-sampling  $8 \times 8 \times 8$ . Los resultados se comparan con los datos experimentales [25].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl.

## 5.2. Origen de la distorsión de los complejos $(\text{CrCl}_6)^{4-}$

Una vez realizadas las pruebas para encontrar las mejores condiciones con las que reproducir la geometría experimental, nos interesamos en el origen de las distorsiones de los complejos que forman la estructura de  $\text{CrCl}_2$ . Como se comentó en la sección 4.5, estas distorsiones se vienen atribuyendo en la literatura a un efecto Jahn-Teller, aunque veremos que éste no es el caso. Para ello, comenzaremos obteniendo la fase madre de la estructura de  $\text{CrCl}_2$ , para lo que sustituiremos todos los iones  $\text{Cr}^{2+}$  de  $\text{CrCl}_2$ , cuya densidad electrónica es asimétrica, por iones de capa llena o justo semillena, cuya densidad electrónica es simétrica, suprimiendo así el acoplamiento vibrónico. Teniendo en cuenta que el radio iónico ( $r_i$ ) del  $\text{Cr}^{2+}$  con coordinación 6 en situación de alto spin es  $0.94 \text{\AA}$  [46], hemos construido 3 fases madres distintas: (1) se sustituyeron los  $\text{Cr}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  (configuración de capa cerrada  $3d^{10}$ ) con radio iónico  $r_i = 0.88 \text{\AA}$ , algo inferior al de  $\text{Cr}^{2+}$ , (2) se sustituyeron los  $\text{Cr}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  (configuración de capa cerrada  $3s^2 3p^6$ ) con  $r_i = 0.86 \text{\AA}$ , aún un poco menor que el anterior, y (3) se sustituyeron los  $\text{Cr}^{2+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$  (configuración de capa semillena  $3d^5$ ), con  $r_i = 0.97 \text{\AA}$ , sólo un poco mayor que el del  $\text{Cr}^{2+}$ .

Para obtener las tres fases madre de  $\text{CrCl}_2$ , se partió de la geometría experimental Pnm del compuesto, y se sustituyeron los iones de  $\text{Cr}^{2+}$  por cada uno de los indicados anteriormente, es decir, formamos los compuestos  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{MnCl}_2$ , optimizando de nuevo la geometría, pero manteniendo fijo el grupo espacial, de forma la geometría obtenida podía tener una simetría mayor o igual que la experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.9, donde se observa que, al reemplazar los iones de cloro por cualquiera de los tres escogidos, aunque varían los valores de los parámetros de red y las distancias entre átomos, las geometrías de equilibrio

que se corresponden con cada uno de los tres casos a la misma ortorrómbica Pnmm de partida y no a una estructura de más alta simetría.

fase madre	catión	$r_i/\text{Å}$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$
ZnCl <sub>2</sub>	Zn <sup>2+</sup>	0.88	6.093	5.718	3.576	2.424	2.591
MgCl <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup>	0.86	6.091	5.772	3.703	2.492	2.572
MnCl <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	0.97	6.171	5.828	3.741	2.521	2.610

Tabla 5.9: Resultados de las optimizaciones de geometría realizadas en simetría Pnmm para las tres fases madres ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y MnCl<sub>2</sub> que involucran a los cationes Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> (con los radios iónicos  $r_i$  indicados).  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl. Los cálculos están hechos en fase magnética FM, con sampling  $8 \times 8 \times 8$ , el funcional híbrido PW1PW y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cloro como para los distintos iones que sustituyen al cromo.

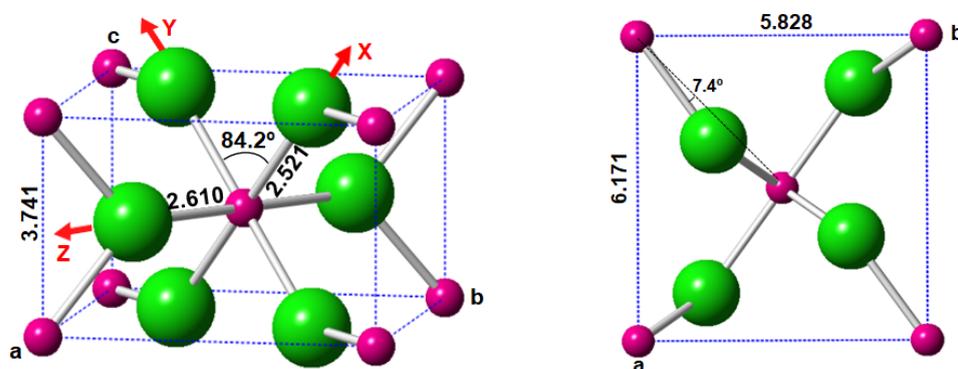


Figura 5.1: Celda unidad de la geometría optimizada para la fase madre Pnmm MnCl<sub>2</sub>, con complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  de simetría local  $C_{2h}$ . X,Y,Z son los ejes locales del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ . Los iones Mn<sup>2+</sup> se muestran en color rosa y los de Cl<sup>-</sup> en verde claro. Derecha: vista superior de la celda mostrando el giro de 7.4° de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ .

Esto quiere decir que, aunque sustituyamos los iones con densidad electrónica asimétrica por otros con densidad electrónica simétrica y de parecido radio iónico (a fin de simular que ocurriría en el CrCl<sub>2</sub> si no hubiera acoplamiento vibrónico), la simetría de las fases madres es exactamente la misma que la de la fase experimental de CrCl<sub>2</sub>. Dicho de manera inversa, si ahora partimos de la geometría Pnmm de cualquiera de las 3 fases madres y sustituimos los cationes Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup> de densidad simétrica por el catión Cr<sup>2+</sup> de densidad asimétrica, los acoplamientos vibrónicos provocan movimientos atómicos que no bajan la simetría del sistema. Así, la geometría experimental del CrCl<sub>2</sub> no puede deberse a un efecto JT.

### 5.2.1. Anisotropía de los complejos $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ en CrCl<sub>2</sub> y $(\text{MnCl}_6)^{4-}$ en MnCl<sub>2</sub>

Para estudiar la anisotropía del cristal CrCl<sub>2</sub> se calculó con el programa Ewald la energía de interacción entre un electrón del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  y el potencial electrostático generado por el resto de la red de CrCl<sub>2</sub>. Se obtuvo la energía de interacción a lo largo de dos direcciones: la axial, esto es, la que va del átomo de Cr que ocupa el centro del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  a uno de los Cl en el eje Z del complejo (ver imagen de la izquierda de la figura 4.5); y la ecuatorial, es decir, la que va desde el átomo de Cr central del complejo a uno de los Cl en las direcciones X e Y. Asimismo, se realizaron los mismo cálculos para el complejo  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  del MnCl<sub>2</sub>, siguiendo las direcciones axial y ecuatorial (el complejo con los ejes se puede ver en la figura 5.1). En primer

lugar, se observó que la energía de interacción en las direcciones X e Y era igual tanto en el  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  como en el  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$ , por lo que a la dirección del ion central del compuesto (ya sea Cr o Mn) a uno de los Cl que se encuentran plano perpendicular al eje Z del complejo se la denominó dirección ecuatorial.

Las gráficas de la energía de interacción de ambos complejos puede verse en la figura 5.2. En ambos complejos observamos que la energía a lo largo de la dirección axial y la dirección ecuatorial es distinta, además de que las gráficas de los dos complejos son parecidas entre sí, lo que es coherente con que la fase madre del  $\text{CrCl}_2$  sea la del  $\text{MnCl}_2$  que obtuvimos antes. Por tanto, cada complejo  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  de la fase madre  $\text{MnCl}_2$  sufre un campo eléctrico interno anisótropo debido al resto de iones del cristal, siendo diferente a lo largo de las direcciones ecuatorial y axial del complejo. Esto es totalmente coherente con la baja simetría  $C_{2h}$  de los complejos, que se analizó anteriormente. De esta forma, los complejos  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  de la fase madre  $\text{MnCl}_2$  Pnm no pueden tener un estado fundamental con degeneración orbital y así no se dan las condiciones necesarias para que haya una distorsión por efecto JT. Por supuesto, al sustituir en la fase madre  $\text{MnCl}_2$  Pnm los iones  $\text{Mn}^{2+}$  por los  $\text{Cr}^{2+}$  se van a producir acoplamientos vibrónicos que no cambian la simetría pero relajan las posiciones de los átomos, alargando la distancia Cr-Cl del eje axial y acortando la distancia Cr-Cl en el plano ecuatorial del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ . Estos movimientos sin cambio de simetría sólo pueden deberse a acoplamientos con modos totalmente simétricos así como a acoplamientos con modos asimétricos pero de tipo pseudo JT débil que no cambian la simetría de los complejos. En cualquier caso, como ya hemos dicho antes, esto no puede deberse a un efecto Jahn-Teller, para lo que sería necesario que el complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  fuese octaédrico.

### 5.2.2. Niveles electrónico de los complejos $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ de $\text{CrCl}_2$ en la geometría de la fase madre

El siguiente paso de nuestro análisis consistió en cuantificar mediante cálculos *ab initio* la estructura electrónica de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  en la geometría de la fase madre  $\text{MnCl}_2$ , analizando si hay un estado degenerado (ya que en caso negativo no podría haber un efecto JT).

Para ello se utilizó el programa ADF, tomando un complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ , pero con la geometría de un complejo  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  de la fase madre  $\text{MnCl}_2$  Pnm. Para no privilegiar la ocupación del orbital  $d_{z^2}$  frente al  $d_{x^2-y^2}$  se consideró una configuración  $d_{xy}^1 d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{x^2-y^2}^{0.5} d_{z^2}^{0.5}$ . Aunque esta configuración es artificial, nos permite analizar si, cuando ninguno de los dos orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  está favorecido respecto del otro, existe una diferencia de energía entre ellos. Al considerar el complejo aislado, se obtuvo que la diferencia de energía entre los dos orbitales era de 0.12 eV, que aumenta a 0.26 eV cuando se introduce el potencial del resto de la red, lo que pone de manifiesto la importancia de este potencial sobre los niveles de energía del complejo.

Es importante notar que esta diferencia de energía es superior a las barreras típicas del efecto Jahn-Teller, que suelen ser del orden de 0.01-0.02 eV, por lo que la estructura experimental del  $\text{CrCl}_2$  no se puede explicar como una distorsión debida al efecto JT, ya que, no sólo no se tienen estados degenerados, sino que la diferencia de energía es superior a las producidas por efecto JT. Por último, se observó que el orbital de mayor energía entre el  $d_{z^2}$  y el  $d_{x^2-y^2}$  es el  $d_{x^2-y^2}$ . Esto se debe a que en la fase madre  $\text{MnCl}_2$  el complejo ya está alargado según Z, de forma que el medio electrón en  $d_{z^2}$  se repele menos con los ligandos que el medio electrón en  $d_{x^2-y^2}$ .

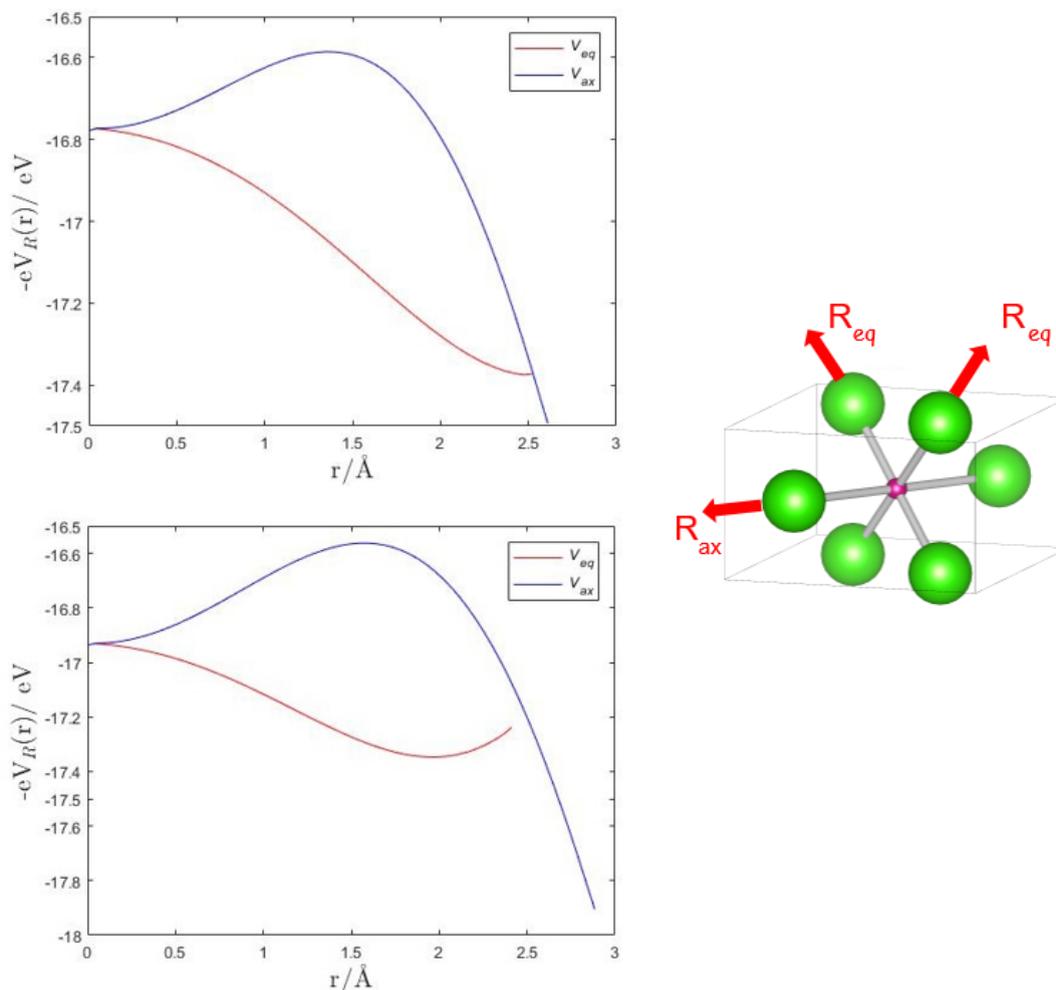


Figura 5.2: Arriba: energía de interacción entre un electrón del complejo  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  de la fase madre  $\text{MnCl}_2$  y el potencial generado por el resto de la red a lo largo de la dirección axial Z (en azul) y ecuatorial X o Y (en rojo). Abajo: energía de interacción entre un electrón del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  de  $\text{CrCl}_2$  y el potencial generado por el resto de la red a lo largo de la dirección axial Z (en azul) y ecuatorial X o Y (en rojo).

### 5.3. Comparación entre $\text{CrF}_2$ y $\text{CrCl}_2$

Como ya se comentó en la sección 4.4, en el caso del  $\text{CrF}_2$ , su fase madre  $\text{MnF}_2$  (o la  $\text{ZnF}_2$ ) es tetragonal  $P4_2/mnm$  con los complejos  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  ligeramente comprimidos según la dirección Z del complejo (ver imagen de superior derecha de la figura 5.3). En el caso del  $\text{CrCl}_2$ , tenemos que la fase madre  $\text{MnCl}_2$  es ortorrómbica  $Pnmm$  con complejos  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  bastante alargados según el eje Z (imagen superior izquierda de la figura 5.3). La diferencia entre las dos fases madre se debe al gran tamaño de los iones  $\text{Cl}^-$  ( $r_i = 1.67 \text{ \AA}$ ) frente a los  $\text{F}^-$  ( $r_i = 1.19 \text{ \AA}$ ), de forma que los complejos  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  de  $\text{MnCl}_2$  están girados  $7.4^\circ$  (imagen inferior izquierda de la figura 5.3), lo que no ocurre en la fase madre  $\text{MnF}_2$  (imagen inferior derecha de la figura 5.3).

Por otra parte, la fase madre  $\text{MnF}_2$  del  $\text{CrF}_2$  tiene complejos comprimidos, con dos enlaces Mn-F axiales cortos y fuertes y 4 enlaces Mn-F en el plano ecuatorial más largos y débiles, lo que provoca que, al sustituir los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  por  $\text{Cr}^{2+}$ , se produzca un acoplamiento pseudo

Jahn-Teller con modos ortorrómbicos  $b_{3g}$  y  $b_{2g}$  que alargan dos de los enlaces Cr-F del plano ecuatorial del complejo  $(\text{CrF}_6)^{4-}$  y acortan los otros dos enlaces Cr-F del plano ecuatorial. Así, la energía es menor con dos enlaces ecuatoriales cortos (y fuertes) aunque se tengan otros dos enlaces ecuatoriales largos (débiles). Sin embargo, en  $\text{CrCl}_2$  la fase madre  $\text{MnCl}_2$  tiene complejos  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  alargados, con cuatro enlaces ecuatoriales Mn-F cortos y fuertes y dos Mn-Cl axiales débiles. Cuando se sustituyen los  $\text{Mn}^{2+}$  por  $\text{Cr}^{2+}$ , los complejos  $(\text{CrF}_6)^{4-}$  tienen cuatro enlaces ecuatoriales fuertes y así no necesitan de acoplamiento pseudo Jahn-Teller con modos ortorrómbicos que bajen su energía. En este caso, sólo se producen acoplamientos totalmente simétricos (por efecto pseudo Jahn-Teller débil o mediante acoplamiento de modos totalmente simétricos), que sólo desplazan los átomos de cloro sin bajar la simetría de los complejos.

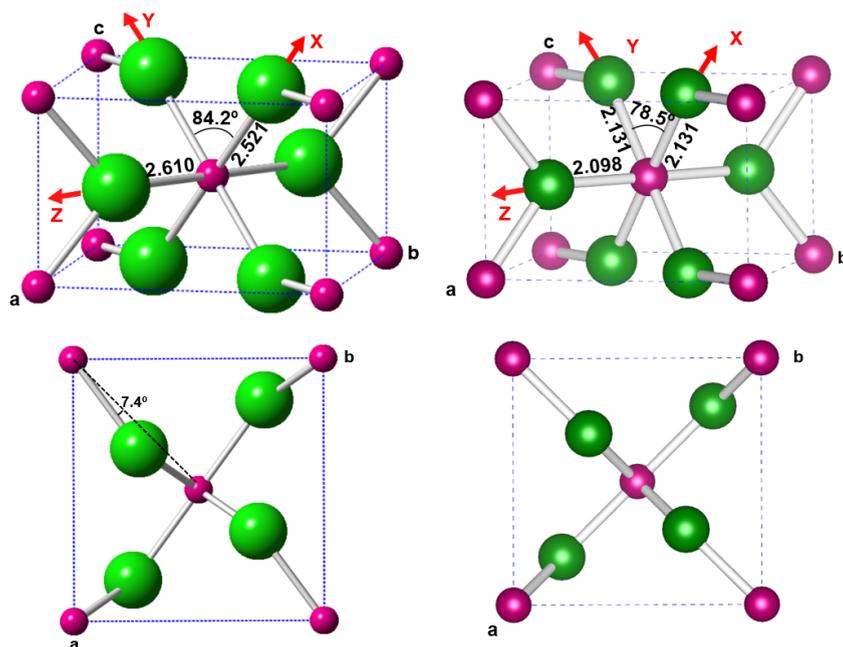


Figura 5.3: Arriba izquierda: celda unidad de  $\text{MnCl}_2$ , con grupo espacial tetragonal  $\text{Pnmm}$ , formada por complejos  $(\text{MnCl}_6)^{4-}$  con simetría local ortorrómbica  $\text{C}_{2h}$ , alargados a lo largo del eje local Z. Los iones  $\text{Mn}^{2+}$  se muestran en rosa y los  $\text{Cl}^-$  en verde claro. Arriba derecha: celda unidad de  $\text{MnF}_2$ , con grupo espacial tetragonal  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ , formada por complejos  $(\text{MnF}_6)^{4-}$  con simetría local ortorrómbica  $\text{D}_{2h}$ , comprimidos a lo largo del eje local Z. Los iones  $\text{F}^-$  se muestran en verde oscuro. Abajo izquierda: vista superior de la celda de  $\text{MnCl}_2$  donde se ve que el complejo  $(\text{ZnCl}_6)^{4-}$  está girado. Abajo derecha: vista superior de la celda de  $\text{MnF}_2$ .

## 5.4. Magnetismo

En esta sección nos centraremos en la fase magnética del  $\text{CrCl}_2$ . Como se comentó al principio del capítulo, hasta ahora todas las optimizaciones de geometría se han realizado en la fase FM, debido a su menor coste computacional y que los resultados obtenidos eran similares. Sin embargo, también se realizaron cálculos en la fase AFM experimental del  $\text{CrCl}_2$  (imagen derecha de la figura 4.7) tanto para el  $\text{CrCl}_2$ , como para la fase madre  $\text{MnCl}_2$   $\text{Pnmm}$ . Los cálculos se realizaron con sampling  $4 \times 4 \times 4$ , ya que al considerar la supercelda para el cálculo de la fase AFM-FM con el sampling  $8 \times 8 \times 8$  se elevaba mucho el coste de computación.

Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 5.10 (para el  $\text{CrCl}_2$ ) y en la tabla 5.12 (para el  $\text{MnCl}_2$ ). En el caso del  $\text{CrCl}_2$ , observamos que la energía de la fase AFM experimental del  $\text{CrCl}_2$  tiene menor energía que la fase FM y que la fase AFM-G, como esperábamos que ocurriera. En cuanto al  $\text{MnCl}_2$ , observamos que la fase AFM-FM tiene menor energía que la FM, pero mayor que la AFM-G. En este caso, es necesario un análisis más profundo, ya que la geometría experimental de  $\text{MnCl}_2$  no es tetragonal Pnnm, sino romboédrica R-3m, con dos transiciones de fase con temperatura de Néel  $T_{N1} = 1.96 \text{ K}$  y  $T_{N2} = 1.81 \text{ K}$  y celdas magnéticas muy grandes (con 60 átomos en la fase entre  $T_{N1}$  y  $T_{N2}$ , y 90 átomos en la fase a temperatura inferior a  $T_{N2}$  [52]).

Por otro lado, en las tablas 5.11 y 5.13 se muestran los resultados de la optimización de la geometría de  $\text{CrCl}_2$  y  $\text{MnCl}_2$  respectivamente, pero con geometría  $\text{P4}_2/\text{mnm}$  (la geometría de la fase madre  $\text{MnF}_2$  de  $\text{CrF}_2$ ). Observamos que la fase magnética más estable de las tres consideradas es la AFM-FM experimental del  $\text{CrCl}_2$ , tanto para el  $\text{CrCl}_2$  como para el  $\text{MnCl}_2$ . Notemos que en el caso del  $\text{MnCl}_2$ , al considerar la fase AFM experimental se obtiene prácticamente la misma geometría que al considerar la estructura Pnnm (esto no estaría permitido por el programa Crystal, ya que estaría bajando la simetría, pero se debe a que ya hemos roto la simetría al introducir la fase AFM-FM). Por otra parte, vemos que el  $\text{CrCl}_2$  la fase AFM-G es menos estable que en la fase FM, al contrario que en la geometría Pnnm.

Magnetismo	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	$\Delta E/\text{eV}$
experimental	6.644	5.985	3.488	2.393	2.903	-
FM	6.600	5.967	3.528	2.412	2.884	0.0103
AFM-G	6.595	5.961	3.523	2.410	2.886	0.0087
AFM-FM	6.605	5.970	3.506	2.409	2.883	0.0000

Tabla 5.10: Resultados de la optimización de  $\text{CrCl}_2$  para distintas fases magnéticas. Los cálculos se hicieron partiendo de la estructura experimental Pnnm, con sampling  $4 \times 4 \times 4$ , el funcional híbrido PW1PW y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cloro como para el cromo. Por columnas: la fase magnética,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los parámetros de red del cristal,  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  las distancias Cr-Cl y la diferencia de energía por fórmula unidad (*formula unit*) con la fase AFM-FM.

Magnetismo	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	$\Delta E/\text{eV}$
FM	6.371	6.371	3.538	2.412	2.866	0.0411
AFM-G	6.374	6.374	3.533	2.409	2.870	0.0430
AFM-FM	5.970	6.607	3.506	2.408 2.410	2.883	0.0000

Tabla 5.11: Resultados de la optimización de  $\text{CrCl}_2$  para distintas fases magnéticas. Los cálculos se hicieron partiendo de la estructura experimental  $\text{P4}_2/\text{mnm}$ , con sampling  $4 \times 4 \times 4$ , el funcional híbrido PW1PW y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cloro como para el cromo. Por columnas: la fase magnética,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los parámetros de red del cristal,  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  las distancias Cr-Cl y la diferencia de energía por fórmula unidad (*formula unit*) con la fase AFM-FM.

Magnetismo	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	$\Delta E/\text{eV}$
FM	6.171	5.828	3.741	2.521	2.610	0.0239
AFM-G	6.143	5.816	3.738	2.520	2.591	-0.0169
AFM-FM	6.149	5.819	3.740	2.518 2.524	2.595	0.0000

Tabla 5.12: Resultados de la optimización de  $\text{MnCl}_2$  para distintas fases magnéticas. Los cálculos se hicieron partiendo de la estructura experimental Pnnm, con sampling  $4 \times 4 \times 4$ , el funcional híbrido PW1PW y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el manganeso como para el cromo. Por columnas: la fase magnética,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los parámetros de red del cristal,  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  las distancias Cr-Cl y la diferencia de energía por fórmula unidad (*formula unit*) con la fase AFM-FM.

Magnetismo	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{eq}/\text{\AA}$	$R_{ax}/\text{\AA}$	$\Delta E/\text{eV}$
FM	6.035	6.035	3.772	2.523	2.591	0.0447
AFM-G	6.018	6.018	3.764	2.521	2.578	0.0050
AFM-FM	6.150	5.819	3.740	2.518 2.524	2.600	0.0000

Tabla 5.13: Resultados de la optimización de  $\text{MnCl}_2$  para distintas fases magnéticas. Los cálculos se hicieron partiendo de la estructura experimental  $P4_2/mnm$ , con sampling  $4 \times 4 \times 4$ , el funcional híbrido PW1PW y la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cloro como para el cromo. Por columnas: la fase magnética,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los parámetros de red del cristal,  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  las distancias Cr-Cl y la diferencia de energía por fórmula unidad (*formula unit*) con la fase AFM-FM.

Por último, en la tabla 5.14 presentamos los resultados de las geometrías de equilibrio obtenidas en un trabajo de Hermann y Schwerdtfeger mediante cálculos DFT-GGA y también DFT-GGA+U con diversos valores del parámetro U [21]. Puede observarse que las geometrías de equilibrio que obtuvieron, tanto con funcionales GGA como con DFT+U con todos los valores de U usados, difieren de las experimentales bastante más que las obtenidas por nosotros en este trabajo usando el funcional híbrido PW1PW y bases de alta calidad. Esta discrepancia ya pone en cuestión la precisión de los resultados obtenidos mediante dichos cálculos DFT+U en  $\text{CrCl}_2$ , un punto que volveremos a discutir en el estudio del gap bajo presión.

## 5.5. Transiciones ópticas

Una vez hemos visto que el origen de la estructura experimental del  $\text{CrCl}_2$  no se debe a un efecto Jahn-Teller y que la fase magnética de menor energía es la AFM experimental del  $\text{CrCl}_2$ , nos vamos a centrar en el espectro óptico de absorción del  $\text{CrCl}_2$ , en particular, en las transiciones  $d \rightarrow d$  de un complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ , estudiando el efecto que tiene sobre esas transiciones el potencial del resto de la red.

En la figura 5.4 se muestra el espectro óptico experimental obtenido por Rosseinsky [42]. En él se puede ver una banda de absorción bastante ancha con máximo en torno a los  $9100 \text{ cm}^{-1}$  (1.128 eV) y banda ancha en torno a  $11750 \text{ cm}^{-1}$  (1.46 eV). Rosseinsky et al [42] consideran los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  como tetragonales distorsionados por un efecto JT, con simetría  $D_{4h}$ , y asignan la banda ancha con máximo en  $9100 \text{ cm}^{-1}$  (1.128 eV) a la transición  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$  (transición a un electrón  $z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ ), mientras que consideran que la segunda banda ancha se debe a la convolución de dos bandas con máximos en  $11050 \text{ cm}^{-1}$  (1.370 eV) asignada a  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$  (transición a un electrón  $xy \rightarrow x^2 - y^2$ ) y otra centrada en  $12250 \text{ cm}^{-1}$  (1.519 eV)

método	estado	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$
GGA	FM	6.74	6.33	3.48	2.38	3.02
	AFM/FM	7.00	6.28	3.45	2.37	3.16
	AFM/AFM	6.91	6.33	3.41	2.36	3.09
GGA+U						
U=1.0 eV	AFM/AFM	6.91	6.33	3.41	2.36	3.09
U=2.0 eV	AFM/AFM	6.95	6.36	3.44	2.38	3.11
U=2.8 eV	FM	6.88	6.34	3.51	2.40	3.08
U=2.8 eV	AFM/FM	7.00	6.29	3.49	2.39	3.14
U=2.8 eV	AFM/AFM	6.95	6.35	3.47	2.39	3.11
U=4.0 eV	AFM/AFM	6.90	6.31	3.51	2.41	3.07
U=5.0 eV	AFM/AFM	6.85	6.29	3.54	2.43	3.04

Tabla 5.14: Resultados de las optimizaciones de geometría en  $\text{CrCl}_2$  obtenidos por Hermann et al al usando cálculos DFT GGA y DFT+U, con diferentes valores del parámetro U de repulsión interelectrónica [21].  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de red del cristal, mientras que  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  son las distancias Cr-Cl.

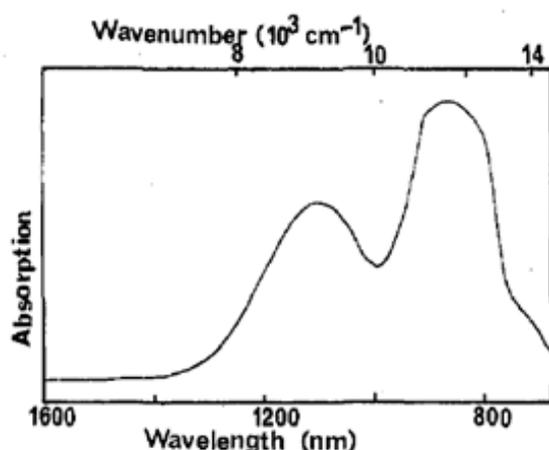


Figura 5.4: Espectro experimental de absorción óptica del  $\text{CrCl}_2$  a 6 K. Imagen tomada de [42].

asignada a  ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$  (transiciones a un electrón  $xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$ ). De esta manera, los niveles de energía sería los de la imagen de la izquierda de la figura 5.5:

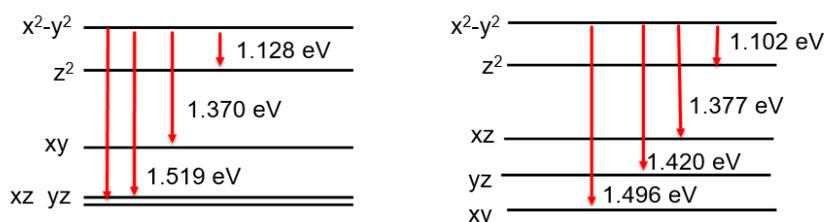


Figura 5.5: Izquierda: esquema de los niveles  $d$  de  $\text{Cr}^{2+}$  según Rosseinsky et al, que se corresponde con que el complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  tenga simetría  $D_{4h}$ . Derecha: esquema de los niveles  $d$  de  $\text{Cr}^{2+}$  considerando la verdadera simetría  $C_{2h}$  de los complejos y el potencial  $V_R$  del resto de la red, tal como se ha obtenido en este trabajo del análisis de la estructura cristalina de  $\text{CrCl}_2$  y los cálculos realizados.

En la tabla 5.15 se muestran los valores obtenidos en nuestros cálculos DFT para las transiciones  $d-d$  del complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ , tanto al considerarlo aislado (*in vacuo*), como considerando el potencial del resto de la red. En primer lugar, observamos que las energías obtenidas al considerar el potencial  $V_R$  del resto de la red concuerdan francamente bien con las experimentales. Más aún, vemos que el potencial del resto de la red introduce corrimientos de energías bastante considerables con respecto a los valores obtenidos para un complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  *in vacuo*. También es importante ver que nuestros cálculos *ab initio* muestran que la asignación realizada por Rosseinsky et al considerando complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  con simetría tetragonal alargada difiere de la que se obtiene con nuestros cálculos *ab initio*: ellos consideran que la banda a 1.519 eV se corresponde con las transiciones  $xz \rightarrow x^2 - y^2$  y  $yz \rightarrow x^2 - y^2$ , ya que los estados  $xz$  e  $yz$  forman un doblete  $e_g$  si consideramos que el complejo tiene simetría  $D_{4h}$ . Al realizar los cálculos DFT vemos que, cuando hemos considerado el complejo aislado, el orden de las transiciones es el mismo que el de Rosseinsky. Sin embargo, sabemos que esto se debe a que el complejo aislado tiene simetría local  $D_{2h}$ , y que si lo consideramos dentro de la red de  $\text{CrCl}_2$ , el pequeño tilting de  $7.5^\circ$  que tiene el complejo (ver figura 4.5) hace que su simetría sea  $C_{2h}$ . De esta manera, al considerar el potencial del resto de la red, la banda que se asignaba a la transición  $xy \rightarrow x^2 - y^2$  resulta ser la transición  $xz \rightarrow x^2 - y^2$ , mientras que lo que Rosseinsky et al suponían que era un doblete en realidad son las transiciones  $yz \rightarrow x^2 - y^2$  y  $xy \rightarrow x^2 - y^2$ , separadas por una diferencia de aproximadamente 0.07 eV. Esto es perfectamente consistente con el espectro experimental (figura 5.4) donde el primer pico se debe a la primera transición  $z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ , mientras que el segundo pico a  $12000 \text{ cm}^{-1}$  se puede corresponder con la transición  $xz \rightarrow x^2 - y^2$  y las dos bandas muy próximas.

transición	<i>in vacuo</i>	$+V_R$	Experimental	Transiciones $D_{4h}$
$z^2 \rightarrow x^2 - y^2$	0.859	1.102	1.128	$A_{1g}(z^2) \rightarrow B_{1g}(x^2 - y^2)$
$xz \rightarrow x^2 - y^2$	1.320	1.377	1.370	$B_{2g}(xy) \rightarrow B_{1g}(x^2 - y^2)$
$yz \rightarrow x^2 - y^2$	1.303	1.420	1.519	$E_g(yz) \rightarrow B_{1g}(x^2 - y^2)$
$xy \rightarrow x^2 - y^2$	1.201	1.496	1.519	$E_g(xz) \rightarrow B_{1g}(x^2 - y^2)$

Tabla 5.15: Resultados de los cálculos de las transiciones ópticas  $d-d$  de un complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  con la geometría de la fase experimental de  $\text{CrCl}_2$ . En la primera columna se muestran la transición a un electrón considerada en nuestros cálculos, en la segunda el valor de la energía obtenido en los cálculos cuando el complejo está aislado, en la tercera la energía calculada cuando se le añade el potencial  $V_R(r)$  del resto de la red del  $\text{CrCl}_2$ , en la cuarta los valores experimentales [42], y en la quinta las transiciones asignadas por Rosseinsky et al [42] suponiendo que el complejo  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  tiene simetría  $D_{4h}$ . Los valores de las energías se dan en eV.

## 5.6. Cálculos de $\text{CrCl}_2$ bajo alta presión

Por último, presentamos los resultados de optimizaciones de geometría en  $\text{CrCl}_2$  bajo alta presión hidrostática, con el fin de compararlos con la predicción hecha por Hermann et al, usando cálculos DFT+U, de la aparición de una fase metálica a  $P=35 \text{ GPa}$  [21]. Para ello, comenzamos haciendo unos cálculos con la fase FM de  $\text{CrCl}_2$ , variando la presión de 0 a 50 GPa, con aumentos de 10 GPa. Observamos (ver tabla 5.16) que al aumentar la presión, disminuyen todos los parámetros de malla, haciéndose más pequeñas las diferencias entre  $a$  y  $b$ , y entre  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$ . Además, observamos que el gap entre la banda de conducción y la de valencia también disminuye con la presión, aunque a 40 GPa es de 1.51 eV, con lo que no observamos una transición a fase metálica.

P/GPa	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	Gap/eV
0	6.600	5.967	3.528	2.412	2.884	3.14
10	6.113	5.541	3.417	2.364	2.615	2.39
20	5.910	5.374	3.313	2.322	2.507	2.03
30	5.762	5.288	3.221	2.287	2.437	1.75
40	5.633	5.247	3.137	2.258	2.385	1.51
50	5.443	5.299	3.064	2.234	2.349	-

Tabla 5.16: Geometrías de equilibrio optimizadas para  $\text{CrCl}_2$  en fase FM bajo presiones P hasta 50 GPa, usando cálculos DFT con el funcional híbrido PW1PW y bases de alta calidad pob\_TZVP\_rev2. Los cálculos a P= 50 GPa no convergieron completamente y así no se obtuvo el valor del gap. Por columnas: la presión,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los parámetros de red del cristal,  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  las distancias Cr-Cl, y el gap entre la banda de conducción y la de valencia.

Como comentamos en el segundo capítulo, el cálculo del gap es un tema no resuelto y de continuo desarrollo. En principio, los cálculos con funcionales GGA tienden a subestimar el valor del gap, mientras que los funcionales híbridos suelen dar mejores valores, aunque por encima del valor real (esto depende de cada funcional y varía dependiendo del sistema que se considere). Por otra parte, algunos autores proponen utilizar funcionales meta-GGA, especialmente para gaps muy pequeños o en el caso de metales. Debido a esta falta de consenso, se realizaron también cálculos con el funcional meta-GGA M06L, y con el funcional HSE06, un *screened hybrid functional*<sup>1</sup>, ya que se considera un buen funcional para el cálculo de gaps.

Los resultados obtenidos con estos nuevos funcionales se muestran en la tabla 5.17, donde observamos que el funcional meta-GGA da un valor del gap bastante menor que el obtenido con el funcional PW1PW a 0 GPa, mientras que a 40 GPa este gap es nulo. Por otra parte, a 40 GPa, utilizando el funcional HSE06, el gap es de 1.37 eV, bastante cercano al valor obtenido con el funcional PW1PW.

P/GPa	Funcional	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	Gap/eV
0	meta-GGA M06L	6.522	5.938	3.547	2.424	2.840	0.68
40	meta-GGA M06L	5.655	5.259	3.115	2.300	2.305	metal
40	HSE06	5.605	5.277	3.137	2.259	2.388	1.37

Tabla 5.17: Geometrías de equilibrio optimizadas para distintas presiones. Por columnas: la presión, el funcional utilizado,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los parámetros de red del cristal,  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  las distancias Cr-Cl, y el gap entre la banda de conducción y la de valencia. Los cálculos están hechos en fase magnética FM con la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cloro como para el cromo.

Debido a que de los tres funcionales con los que se realizaron pruebas sólo se encontró la transición de fase con uno de ellos, y a que los cálculos se realizaron en la fase FM, se decidió realizar de nuevo los cálculos bajo presión con los funcionales PW1PW y M06L, pero considerando la fase AFM experimental del  $\text{CrCl}_2$ . Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 5.18, donde vemos que para ambos funcionales el gap es no nulo para las distintas presiones. En el caso del funcional M06L, el gap es de 0.28 eV, mientras que con el funcional PW1PW el gap obtenido es de 2.42 eV a 40 GPa. Como ya hemos comentado antes, los funcionales híbridos tienden a

<sup>1</sup>en este tipo de funcional híbrido se separa el intercambio en dos partes, una parte de corto rango (desde el canje exacto), y otra parte de largo rango (desde el intercambio GGA, en el caso del HSE06, PBE), de forma es un funcional menos costoso en tiempo y que puede mejorar algo los gaps.

sobrevalorar el potencial, pero no parece posible que la diferencia con el valor real sea de 2 eV. También observamos que a 10 y a 30 GPa, los cálculos con el funcional PW1PW no terminaron de converger, debido a que el mínimo era muy plano.

P/GPa	Funcional	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha$	$R_{eq}/\text{Å}$	$R_{ax}/\text{Å}$	Gap/eV
0	PW1PW	6.605	5.970	3.506	90.4	2.409	2.883	3.49
0	meta-GGA M06L	6.551	5.944	3.522	91.1	2.419	2.883	1.07
10	PW1PW	6.138	5.944	3.522	91.1	2.355	2.619	-
10	meta-GGA M06L	6.231	5.605	3.345	103.8	2.373 2.387	2.719	0.94
20	PW1PW	5.931	5.433	3.228	104.7	2.315 2.336	2.601	2.86
20	meta-GGA M06L	5.961	5.467	3.235	105.3	2.343 2.362	2.586	0.68
30	PW1PW	5.749	5.363	3.144	105.6	2.284 2.311	2.527	-
30	meta-GGA M06L	5.771	5.413	3.123	105.9	2.305 2.337	2.501	0.48
40	PW1PW	5.634	5.293	3.074	106.0	2.259 2.287	2.469	2.42
40	meta-GGA M06L	5.637	5.363	3.032	106.0	2.278 2.312	2.430	0.28

Tabla 5.18: Datos de los cálculos a distintas presiones. Por columnas: la presión, el funcional utilizado,  $a$ ,  $b$  y  $c$  los parámetros de red del cristal,  $R_{eq}$  y  $R_{ax}$  las distancias Cr-Cl, la energía por fórmula unidad (*formula unit*), y el gap entre la banda de conducción y la de valencia. Los cálculos están hechos en fase magnética AFM con la base pob\_TZVP\_rev2 tanto para el cloro como para el cromo.

Por otra parte, en la tabla 5.18 vemos que el ángulo  $\alpha$  deja de ser de  $90^\circ$  a partir de 10 GPa, deformándose la celda a una monoclinica (figura 5.8). El ángulo  $\alpha$  aumenta conforme aumenta la presión y disminuye el gap, aunque a  $P=40$  GPa el aumento de  $\alpha$  es pequeño. Todo esto nos hace pensar que tanto la deformación monoclinica como la disminución del gap será más leve a partir de 40 GPa. Además, observamos que aparecen dos distancias distintas  $R_{eq}$ , debido a la rotura de simetría que se produce al considerar la fase AFM experimental de  $\text{CrCl}_2$  en los cálculos.

En la figura 5.6 se muestran los parámetros de malla y las distancias Cr-Cl para las distintas presiones. Vemos que todas las distancias disminuyen, aunque no en la misma cantidad (por ejemplo,  $R_{ax}$  disminuye casi  $0.3 \text{ Å}$  al principio, y aunque luego la disminución no es tan brusca, al llegar a 40 GPa ha disminuido casi  $0.4 \text{ Å}$ , mientras que  $R_{eq}$  disminuye alrededor de  $0.1 \text{ eV}$ ). Además, observamos, como ya hemos comentado, como  $R_{eq}$  toma dos valores, debido a la ruptura de simetría provocada al considerar la fase AFM experimental de  $\text{CrCl}_2$ . Por otra parte, en la figura 5.7 se muestra como varía el gap según aumenta la presión cuando se considera el funcional híbrido PW1PW (tanto con fase FM como AFM) y el funcional meta-GGA M06L (con fase AFM). Observamos que el funcional PW1PW da un valor superior del gap al M06L, pero que ninguno de los llega a 0 eV, es decir, no encontramos la fase magnética mencionada por Hermann et al.

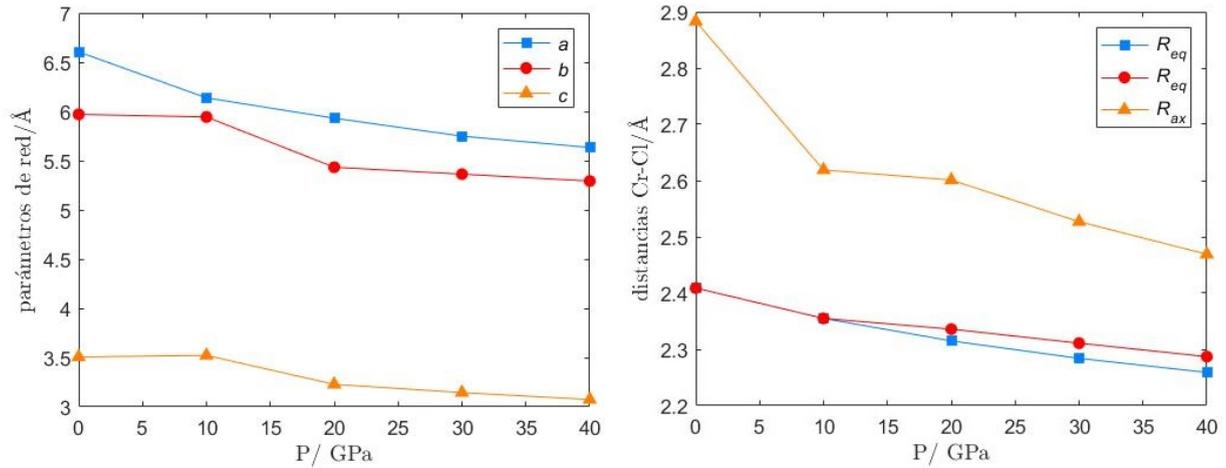


Figura 5.6: Izquierda: parámetros de malla del cristal de  $\text{CrCl}_2$  AFM bajo distintas presiones con el funcional PW1PW. El parámetro  $a$  se corresponde con cuadrados azules,  $b$  con círculos rojos y  $c$  con triángulos amarillos. Derecha: distancias Cr-Cl bajo distintas presiones con el funcional PW1PW y fase AFM.  $R_{ax}$  se corresponde con los triángulos amarillos, mientras que  $R_{eq}$  se muestra con los círculos rojos y los cuadrados azules.

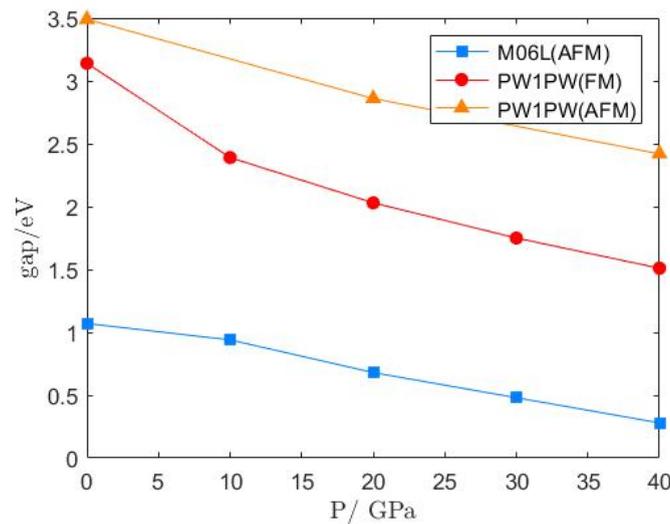


Figura 5.7: Gap entre la banda de valencia y de conducción del cristal de  $\text{CrCl}_2$  bajo distintas presiones. El gap considerando la fase FM y el funcional PW1PW se corresponde con los círculos rojos, la fase AFM con el funcional M06L con cuadrados azules, y la y la fase AFM con el funcional PW1PW con triángulos amarillos.

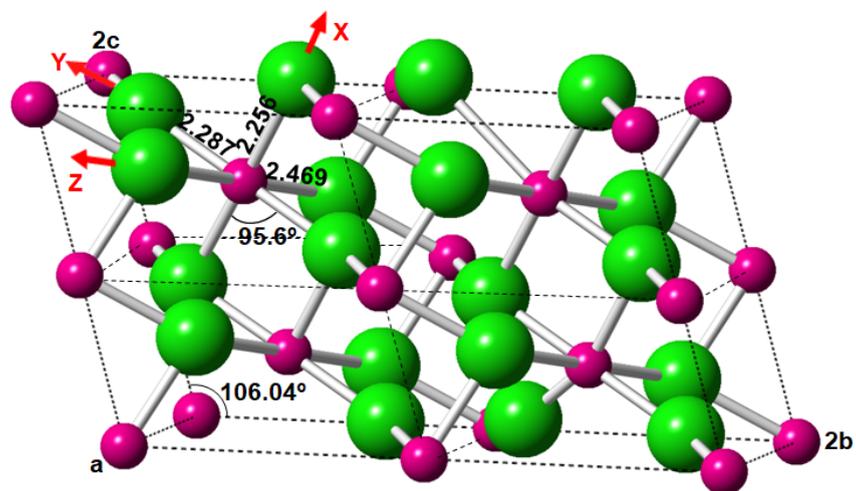


Figura 5.8: Supercelda  $1 \times 2 \times 2$  correspondiente a la geometría de equilibrio optimizada para la fase monoclinica AFM de  $\text{CrCl}_2$  bajo presión hidrostática de 40 GPa. Los iones de  $\text{Cr}^{2+}$  se muestran de color rosa, mientras que los iones  $\text{Cl}^-$  se muestran de color verde.

# Capítulo 6

## Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado el origen de la estructura del  $\text{CrCl}_2$  mediante simulaciones de primeros principios, especialmente el origen de las distorsiones de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$ , para lo que se ha analizado la fase madre de alta simetría del  $\text{CrCl}_2$ .

A través de los cálculos *ab initio* que se han llevado a cabo se ha visto que la distorsión de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  no se debía a un efecto Jahn-Teller, como se decía en la literatura, sino que se debe al acoplamiento de modos totalmente simétricos junto con un efecto pseudo Jahn-Teller débil (mezcla del estado fundamental con estados excitados), que no provocan cambios en las simetrías del complejo. Además, los cálculos de optimización de geometría de  $\text{CrCl}_2$  realizados en la fase FM, la AFM experimental de  $\text{CrCl}_2$  y la AFM-G que presenta el  $\text{CrF}_2$ , muestran que la fase más estable del  $\text{CrCl}_2$  con geometría Pnnm es la AFM experimental.

Del mismo modo, se han analizado las transiciones ópticas *d-d* de los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  de  $\text{CrCl}_2$ , estando los resultados obtenidos en excelente acuerdo con los de Rosseinsky et al [42], si bien la asignación de las transiciones es distinta de la propuesta por dichos autores, quienes consideraron erróneamente que los complejos  $(\text{CrCl}_6)^{4-}$  tienen simetría tetragonal alargada debida a un efecto JT, cuando su simetría real es mucho más baja  $C_{2h}$ . Además, se ha mostrado que el potencial electrostático  $V_R$  que ejerce el resto de iones de la red de  $\text{CrCl}_2$  sobre los electrones *d* de un complejo es importante para realizar la correcta asignación de bandas.

Por último, se llevaron a cabo una serie de optimizaciones de geometría de  $\text{CrCl}_2$  bajo altas presiones, buscando encontrar una transición a fase metálica a  $P=35$  GPa mencionada por la literatura [21]. En nuestro caso, los cálculos realizados no muestran la mencionada transición de fase, aunque es necesario un análisis en profundidad más detallado para determinar la naturaleza de este fenómeno. Sin embargo, el que no hayamos encontrado dicha transición de fase, junto con el hecho de que los resultados de la geometría que hemos obtenido sean de mejor calidad que los de Hermann et al, permite poner en duda la existencia de una transición a fase metálica a  $P=35$  GPa. Por otra parte, los cálculos que se han realizado muestran que entre 0 y 10 GPa hay una transición a una fase monoclinica, donde el ángulo  $\alpha$  aumenta por encima de los  $100^\circ$ . De nuevo, este cambio de la simetría no es incuestionable, y es necesario un estudio más exhaustivo de  $\text{CrCl}_2$  a altas presiones, con el objetivo de aclarar tanto la existencia de la transición de la fase metálica, como del cambio en la simetría del compuesto  $\text{CrCl}_2$ .

En cuanto al resto de la familia  $\text{MX}_2$  con  $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  y  $X = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , este trabajo sobre  $\text{CrCl}_2$  completa los llevados a cabo anteriormente por el grupo FTMC sobre los materiales  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{AgF}_2$  y  $\text{CrF}_2$ , estudiando rigurosamente el origen de las distorsiones en la geometría de estos compuestos, que en la literatura se asocian automáticamente a un efecto Jahn-Teller. Faltaría llevar a cabo en el futuro un trabajo similar a este centrado en el  $\text{CuCl}_2$ , estudiando el origen de su estructura monoclinica y su orden helimagnético.

# Bibliografía

- [1] T.A. Albright et al. *Orbital interactions in chemistry*. Wiley, 2ed., 2013.
- [2] J.A. Aramburu y M. Moreno. «Explaining the optical spectrum of CrF<sub>2</sub> and CuF<sub>2</sub> model materials: role of the tetragonal to monoclinic instability». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 21 (2019), págs. 11714-11723.
- [3] J.A. Aramburu y M. Moreno. «Understanding the Structure and Ground State of the Prototype CuF<sub>2</sub> Compound Not Due to the Jahn–Teller Effect». En: *Inorganic Chemistry* Vol. 58.7 (2019), págs. 4609-4618.
- [4] W.H. Baur. «The rutile type and its derivatives». En: *Crystallography Reviews* 13.1 (2007), págs. 65-113.
- [5] I. Bersuker. *The Jahn-Teller effect*. Cambridge University Press, 2006.
- [6] I. Bersuker et al. «On the origin of dynamic instability of molecular systems». En: *Theor. Chim. Acta* Vol. 66 (1984), págs. 161-172.
- [7] D.I. Bilc et al. «Hybrid exchange–correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides». En: *Phys.Rev. B* Vol. 77 (2008), pág. 165107.
- [8] T. Bredow y A.R. Gerson. «Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO». En: *Phys.Rev. B* Vol. 61 (2000), págs. 5194-5201.
- [9] J.K. Burdett. «Structural–electronic relationships in rutile». En: *Acta Crystallographica Section B* Vol. 51.4 (1995), págs. 547-558.
- [10] P. Burns y F. Hawthorne. «Rietveld refinement of the crystal structure of CuF<sub>2</sub>». En: *Powder Diffraction* Vol. 6 (1991), págs. 156-158.
- [11] J. W. Cable, M. K. Wilkinson y E. O. Wollan. «Neutron Diffraction Studies of Antiferromagnetism in CrF<sub>2</sub> and CrCl<sub>2</sub>». En: *Phys. Rev.* vol. 118.4 (1960), págs. 950-955.
- [12] T. Chatterji y T.C. Hansen. «Magnetoelastic effects in Jahn–Teller distorted CrF<sub>2</sub> and CuF<sub>2</sub> studied by neutron powder diffraction». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol. 23.27 (2011), pág. 276007.
- [13] C.J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2002.
- [14] P. García Fernández et al. «Cu<sup>2+</sup> impurities in fluorite-type crystals: Mechanisms favoring an off-center motion». En: *Phys. Rev. B* Vol. 69 (2004), pág. 174110.
- [15] A.J. Garza y G. Escuseria. «Predicting Band Gaps with Hybrid Density Functionals». En: *J. Phys. Chem. Lett.* Vol. 7 (2016), págs. 4165-4170.
- [16] V.M. Goldschmidt. «Die Gesetze der Krystallochemie». En: *Naturwissenschaften* 14 (1926), págs. 477-485.

- [17] V.M. Goldschmidt. «The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937». En: *J. Chem. Soc.* (0 1937), págs. 655-673.
- [18] V.M. Goldschmidt. *Geochemistry*. Clarendon Press, 1954.
- [19] W.V. Gool y A.G. Piken. «Lattice Self-Potentials and Madelung Constants for Some Compounds». En: *Journal of materials science*, 4 (1969), págs. 95-104.
- [20] P. Hao et al. «Performance of meta-GGA Functionals on General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions». En: *Journal of Chemical Theory and Computation* Vol. 9.1 (2013), págs. 355-363.
- [21] A. Hermann y P. Schwerdtfeger. « $\alpha$ -CrCl<sub>2</sub> under Pressure: Prediction of a Metallic Phase Transition». En: *J. Phys. Chem. A*, Vol. 113.43 (2009), págs. 12022-12027.
- [22] J. Heyd, G.E. Scuseria y M. Ernzerhof. «Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential». En: *The Journal of Chemical Physics* Vol. 118.18 (2003), págs. 8207-8215.
- [23] B. Himmetoglu et al. «Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems». En: *International Journal of Quantum Chemistry* Vol. 114.1 (2014), págs. 14-49.
- [24] Z. Hiroi. «Structural instability of the rutile compounds and its relevance to the metal-insulator transition of VO<sub>2</sub>». En: *Prog. Solid State Chem.* 43 (2015), págs. 47-69.
- [25] C.J. Howard, B.J. Kennedy y C. Curfs. «Temperature-induced structural changes in CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, and CrCl<sub>2</sub> : A synchrotron x-ray powder diffraction study». En: *Phys. Rev. B* vol. 72.214114 (2005).
- [26] H.A. Jahn y E. Teller. «Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy». En: *Proc. R. Soc. Lond. A* 161 (1937), págs. 220-235.
- [27] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. Wiley, 2 ed., 2007.
- [28] T. Kato. «On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics». En: *Communications on Pure and Applied Mathematics* 10.2 (1957), págs. 151-177.
- [29] N.E. Kirchner-Hall et al. «Extensive Benchmarking of DFT+U Calculations for Predicting Band Gaps». En: *Appl. Sci.* Vol. 11 (2021), pág. 2395.
- [30] Y. Kondo y T. Hotta. «Key Role of Rutile Structure for Layered Magnetism in Chromium Compounds». En: *Phys. Procedia* Vol. 75 (2015), págs. 671-678.
- [31] K.I. Kugel y D.I. Khomskii. «The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds». En: *Sov. Phys. Usp.* Vol. 25 (1982), págs. 231-256.
- [32] I.N. Levine. *Química cuántica*. Prentice Hall, 2 ed., 2001.
- [33] N.H. March. «Spatially dependent generalization of Kato's theorem for atomic closed shells in a bare Coulomb field». En: *Phys. Rev. A*. 33 (1986), págs. 88-89.
- [34] C. Miller y A. Sanchez Botana. «Cupratelike electronic and magnetic properties of layered transition-metal difluorides from first-principles calculations». En: *Phys. Rev. B* 101 (2020), pág. 195116.
- [35] D. Vilela Oliveira et al. «BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations». En: *Journal of Computational Chemistry* Vol. 40.27 (2019), págs. 2364-2376.
- [36] P. Fischer and W. Hälg and D. Schwarzenbach and H. Gamsjäger. «Magnetic and crystal structure of copper(II) fluoride». En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 35.12 (1974), págs. 1683-1689.

- [37] L. Pauling. *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, 1960.
- [38] J.P. Perdew et al. «Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces». En: *Phys.Rev. Lett.* Vol. 100 (2008), pág. 136406.
- [39] D. Reinen. «Cu<sup>2+</sup>, a Chameleon in Coordination Chemistry». En: *Comments on Inorganic Chemistry* Vol. 2.5 (1983), págs. 227-246.
- [40] P. Reinhardt et al. «Magnetic coupling in the weak ferromagnet CuF<sub>2</sub>». En: *Phys. Rev. B* Vol. 59 (2 1999), págs. 1016-1023.
- [41] F. Rodriguez. «Unveiling the Local Structure of Cu<sup>2+</sup> Ions from *d*-Orbital Splitting. Application to K<sub>2</sub>ZnF<sub>4</sub>:Cu<sup>2+</sup> and KZnF<sub>3</sub>:Cu<sup>2+</sup>». En: *Inorganic Chemistry* Vol. 56.4 (2017), págs. 2029-2036.
- [42] D.R. Rosseinsky e I.A. Dorrity. «Optical Absorption Spectrum of Chromium(II) Chloride Single Crystals». En: *The Journal of Physical Chemistry*. vol. 81.26 (1977), págs. 2672-2676.
- [43] I. Sánchez-Movellán et al. «New Ideas for Understanding the Structure and Magnetism in AgF<sub>2</sub>: Prediction of Ferroelasticity». En: *Chem. Eur. J.* (jul. de 2021). DOI: 10.1002/chem.202101865.
- [44] G. Santamaría Fernández. «Propiedades estructurales, magnéticas y ópticas del material en capas CsMnF<sub>4</sub> reanalizadas a la luz de simulaciones de primeros principios (Structural, magnetic and optic properties of the layered CsMnF<sub>4</sub> material, reanalysed in the light of first principle simulations)». Aramburu-Zabala Higuera, J.A. (dir.) Trabajo de Fin de Grado para acceder al Grado en Física. Universidad de Cantabria, jun. de 2021.
- [45] T. Sato et al. «Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds». En: *Scient. Reports* 6. 23592 (2016).
- [46] R. D. Shannon. «Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.» En: *Acta Crystallographica Section A*. vol. 32 (1976), págs. 751-767.
- [47] Sarah Tolba et al. *The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications*. 2018. DOI: 10.5772/intechopen.72020.
- [48] J. W. Tracy et al. «The crystal structure of chromium(II) chloride». En: *Acta Crystall* Vol. 14 (2019), págs. 927-929.
- [49] W. Travis et al. «On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system». En: *Chem. Sci.* vol. 7 (2016), págs. 4548-4556.
- [50] B. Vest et al. «The Elusive Structure of CrCl<sub>2</sub>—A Combined Computational and Gas-Phase Electron-Diffraction Study». En: *Chem. Eur. J.* Vol. 14.17 (2008), págs. 5130-5143.
- [51] E.J.W. Whittaker y R.Muntus. «Ionic radii for use in geochemistry». En: *Geoch. Cosmoch. Acta* 34 (1937), págs. 945-956.
- [52] D.G. Wiesler et al. «Magnetic neutron-scattering study of MnCl<sub>2</sub>-graphite intercalation compound». En: *Phys. Rev. B* Vol. 55.10 (1987), págs. 6382-6391.
- [53] Y. Zhao y D.G. Truhlar. «A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions». En: *The Journal of Chemical Physics* Vol. 125.19 (2006), pág. 194101.
- [54] Y. Zheng et al. «First-principles studies on the structural and electronic properties of Li<sup>-</sup> ion battery cathode material CuF<sub>2</sub>». En: *Solid State Comm.* Vol. 152.17 (2012), págs. 1703-1706.
- [55] J.-S. Zhou y J. B. Goodenough. «Universal Octahedral-Site Distortion in Orthorhombic Perovskite Oxides». En: *Phys. Rev. Lett.* vol. 94. 065501 (2005).