

Facultad  
de  
Ciencias

**Estudio de primeros principios de las  
rotaciones de los octaedros en la perovskita  
 $\text{NaMgF}_3$  y sistemas similares**

(First-principles study of octahedral rotations in the  $\text{NaMgF}_3$   
perovskite and related systems)

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Miguel Larreátegui Molino

Director: Pablo García Fernández

14 de Septiembre de 2024



*A mi padre, a mi madre y a mi hermano,  
por enseñarme que la familia es lo primero,  
y siempre está ahí para apoyarte*

---

## Agradecimientos

Estos cuatro años de carrera no han sido nada fáciles, han estado repletos de fracasos y victorias a partes iguales, y me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado en el camino.

En primer lugar a todos los profesores que me han dado clase estos años y me han transmitido conocimiento y pasión por la física. En especial a mi director de tesis, Pablo García, por orientarme y ayudarme a llevar este proyecto a cabo, y también por abrirme las puertas al mundo de la investigación.

Me gustaría agradecer en especial a los amigos que me han acompañado estos años durante tantas horas en la biblioteca y otras tantas fuera de ella, a Juan, Mario, Sol, Bea, Bárbara, Lucía y Alia, porque habéis hecho de esta etapa una experiencia inolvidable. Y a Miguel y Adrián, por hacer de la cafetería de la facultad de ciencias un lugar donde desconectar.

A mi pareja, Laura, por haber estado siempre ahí, y por sacar siempre ese tiempo que sé que no tenías para estar conmigo, por cuidarme, ayudarme y acompañarme siempre que lo he necesitado.

Por último a mi familia, por haberme enseñado lo que es el esfuerzo, por impulsarme siempre a tomar mis propias decisiones y seguir mi propio camino, y por vuestro apoyo y confianza incondicional.



# Resumen

Las perovskitas han cobrado mucha importancia en el ámbito tecnológico en los últimos años, particularmente por su potencial en células solares de alta eficiencia y sus propiedades ferroeléctricas. Presentan una estructura química general  $ABX_3$ , donde A y B son cationes y X típicamente es un anión ligero. En las perovskitas, la rotación de los octaedros  $BX_6$  es el fenómeno estructural más común, produciendo una reducción en la simetría de la estructura, lo que afecta directamente a sus propiedades macroscópicas. La configuración de rotación más común, según la notación de Glazer, es  $a^-b^+a^-$ , la cual da lugar a una estructura ortorrómbica perteneciente al grupo espacial  $Pnma$ .

El factor de tolerancia de Goldschmidt, propuesto en 1926, permite predecir la estabilidad de las estructuras de perovskita y la presencia de rotaciones en ellas. Este modelo considera a los iones como esferas y evalúa como se acomodan en la estructura en base sus radios iónicos, poniendo el foco en la relación de tamaño de los cationes. Aunque ha demostrado ser útil para predecir la estabilidad estructural de sistemas cristalinos simples, presenta limitaciones en casos más complejos.

En este trabajo se han utilizado métodos de primeros principios, implementados en el programa CRYSTAL17, para analizar la estabilidad de estas estructuras cristalinas. El estudio se ha centrado en la perovskita  $NaMgF_3$ , comparándola con estructuras similares en las que se han sustituido los cationes, por otros de mayores y menores tamaño. En primer lugar se han comprobado las predicciones de estabilidad y rotación según Goldschmidt, para posteriormente descomponer la energía total en sus diferentes componentes. Por último, se ha realizado un análisis de cuencas atómicas basado en la teoría de átomos en moléculas de Bader.

Los resultados obtenidos siguen las tendencias marcadas por el parámetro de tolerancia de Goldschmidt para predecir la estabilidad en las estructuras estudiadas. Sin embargo, se observaron dos comportamientos inesperados. En primer lugar, la energía cinética parece jugar un papel crucial en la reducción de la energía total, en contraste con las expectativas iniciales; y por otra parte, las variaciones energéticas durante las rotaciones están fuertemente ligadas a los aniones desplazados, mientras que los cationes no desempeñan un rol determinante.



# Abstract

---

Perovskites have gained significant importance in the technological field in recent years, particularly for their potential in high-efficiency solar cells and their ferroelectric properties. They present a general chemical structure  $ABX_3$ , where A and B are cations and X is typically a light anion. In perovskites, the rotation of  $BX_6$  octahedra is the most common structural distortion of the cubic structure, which reduces the symmetry of the structure and directly affects its macroscopic properties. The most common rotational configuration, according to Glazer's notation, is  $a^-b^+a^-$ , which results in an orthorhombic structure belonging to the  $Pnma$  space group.

The Goldschmidt tolerance factor, proposed in 1926, allows for predicting the stability of perovskite structures and the presence of rotations within them. This model treats ions as hard spheres and evaluates how they fit into the structure based on their ionic radii, focusing on the size relationship between the cations. Although it has proven useful in predicting the structural stability of simple crystalline systems, it has limitations in more complex cases.

In this work, first-principles methods as implemented in the CRYSTAL17 program, have been used to analyze the stability of these crystalline structures. The study has focused on the perovskite  $NaMgF_3$ , comparing it with similar structures where the cations were substituted for other with similar chemical properties but different size. First, stability and rotational predictions according to Goldschmidt tolerance factor were verified, and then the total energy was decomposed into its different components. Finally, an atomic basin analysis was performed based on Bader's atoms-in-molecules theory.

The results obtained follow the tendencies provided by the Goldschmidt tolerance factor in the stability of the five structures. However, two unexpected behaviors were observed. Firstly, kinetic energy appears to play a crucial role in reducing the total energy, contrary to initial expectations; and secondly, energy variations during rotations are strongly linked to the displaced anions, while the cations do not play a determining role.





# Índice

---

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Estructura de una perovskita . . . . .	2
1.2	Modelos que explican las rotaciones . . . . .	4
1.3	Objetivos . . . . .	5
1.4	Estructura del trabajo . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Metodos</b>	<b>8</b>
2.1	Métodos de primeros principios . . . . .	8
2.2	Hamiltoniano . . . . .	9
2.3	Aproximación adiabática . . . . .	10
2.4	Hartree-Fock . . . . .	11
2.5	Density Functional Theory (DFT) . . . . .	13
2.5.1	Método de Kohn-Sham . . . . .	14
2.5.2	Especificaciones del cálculo . . . . .	16
2.5.3	Malla de Monkhorst-Pack . . . . .	16
2.6	Teoría de átomos en moléculas . . . . .	17
2.7	Descomposición espacial de la energía cinética . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Resultados y análisis</b>	<b>20</b>
3.1	Optimización del mallado del espacio recíproco . . . . .	20
3.2	Fase cúbica . . . . .	21
3.3	Fase ortorrómbica . . . . .	24

---

3.4	Fase ortorrómbica rotada . . . . .	26
3.4.1	Descomposición de las rotaciones: fase y antifase . . . . .	27
3.5	Energías de estabilización de rotaciones . . . . .	29
3.5.1	Rotación en fase . . . . .	29
3.5.2	Rotación en antifase . . . . .	31
3.6	Descomposición de la energía . . . . .	32
3.6.1	Rotación en fase . . . . .	33
3.6.2	Rotación en antifase . . . . .	35
3.7	Análisis de las cuencas atómicas . . . . .	37
3.7.1	Atom-Type-Based Potential (ATBP) . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>42</b>
	<b>Referencias</b>	<b>46</b>



# 1

## Introducción

---

En la era moderna, los materiales con estructura perovskita han emergido como una de las áreas de investigación más relevantes dentro de la física de la materia condensada. Estos materiales, que presentan una gran variedad estructural y química, destacan por sus propiedades únicas y aplicaciones tecnológicas. Un ejemplo notable es el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), muy estudiado por su comportamiento ferroeléctrico [1]. Otro caso importante es el del  $\text{BiFeO}_3$ , que exhibe propiedades multiferroicas [2]. El uso de la ingeniería de interfaces ha dado lugar a, por ejemplo, la aparición de superconductividad entre las perovskitas  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  [3].

Actualmente, las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, como el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , han demostrado una alta eficiencia en la absorción de luz y en el transporte de carga [4]. Estas perovskitas han revolucionado el campo de las células solares en la última década, logrando un aumento en la eficiencia de conversión superior al 15% [4] y ofreciendo mejoras significativas en estabilidad [5], superando así a la tecnología de generaciones anteriores basadas en haluros metálicos [6].

Por otro lado, las perovskitas inorgánicas como el  $\text{BaTiO}_3$  y el  $\text{PbTiO}_3$  han sido ampliamente estudiadas debido a sus propiedades ferroeléctricas, que se atribuyen a las distorsiones espontáneas en los octaedros  $\text{TiO}_6$  [7], que generan dipolos eléctricos espontáneamente, dando lugar a ferroelectricidad. Más allá de las propiedades ferroeléctricas clásicas, las películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  ha mostrado un gran potencial para sus aplicaciones en dispositivos nanoelectromecánicos [8] por su sensibilidad a los campos eléctricos y su alto desempeño a altas frecuencias.

Junto a estos avances aparecen desafíos importantes, como la estabilidad y la toxicidad de ciertas perovskitas, ya que algunas de las más prometedoras en aplicaciones solares o con propiedades ferroeléctricas contienen elementos tóxicos para el ser humano, como pueden ser el Plomo o Paladio; o no son estables a largo plazo, como es el caso del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  por ser altamente higroscópico.

En este contexto, la química computacional, a través de métodos “*ab initio*” o de primeros principios, permite hacer predicciones sobre las propiedades de nuevos compuestos antes de su síntesis experimental, lo resulta especialmente valioso para enfrentar los desafíos de estabilidad y toxicidad,

ya que permiten explorar de forma rápida y barata muchos escenarios experimentales.

## 1.1. Estructura de una perovskita

Las perovskitas son una clase de materiales que se caracterizan por su estructura cristalina (Fig. 1.1), que sigue la fórmula general  $ABX_3$ . En esta fórmula, A y B son cationes, mientras que X es un anión, comúnmente oxígeno (O), flúor (F), cloro (Cl), o bromo (Br).

La estructura cristalina ideal de las perovskitas es cúbica, como se muestra en la Figura 1.1. En esta disposición, el catión A se sitúa en el centro, mientras que los cationes B se ubican en los vértices. Cada catión B está rodeado por seis aniones X, formando un octaedro  $BX_6$ . Estos octaedros están conectados entre sí creando una red tridimensional altamente simétrica. Sin embargo, esta simetría cúbica tiende a deformarse espontáneamente, en muchos casos por su composición química, o debido a efectos externos de temperatura y presión. Como resultado, los octaedros  $BX_6$  rotan con respecto a su posición inicial, alterando así las propiedades del material.

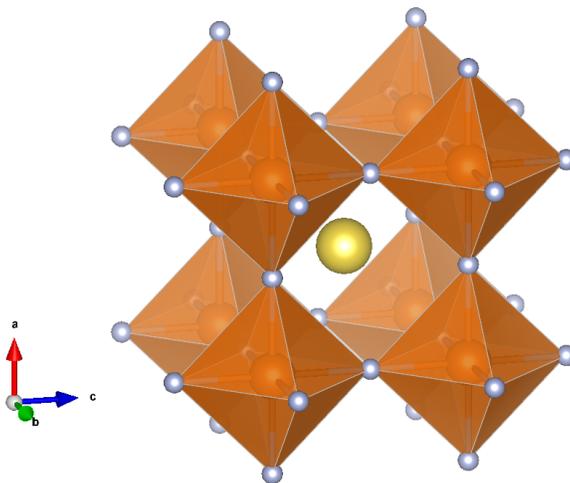


Figura 1.1: Estructura de una perovskita cúbica  $ABX_3$ . Se representan en naranja el catión B, en amarillo el A y en gris los aniones X. Se destacan en naranja semitransparente los octaedros  $BX_6$  formados por aniones X rodeando a cationes B. Los tamaños de los átomos son orientativos.

Las distorsiones más comunes que rompen la simetría cúbica son las ferroeléctricas y las rotaciones de los octaedros  $BX_6$ . En las distorsiones ferroeléctricas, el catión A o B se desplaza de su posición central en la estructura cúbica, rompiendo la estructura centro-simétrica y generando un dipolo en la red [9].

Por otra parte, pueden aparecer rotaciones de los octaedros  $BX_6$  alrededor de uno o más ejes. Estas rotaciones pueden ocurrir en distintas direcciones y con diferentes magnitudes, lo que da lugar a una variedad de patrones de rotación que alteran las interacciones entre átomos y, en consecuencia, influyen en las propiedades físicas del material, como sus propiedades magnéticas, ópticas y de transporte.

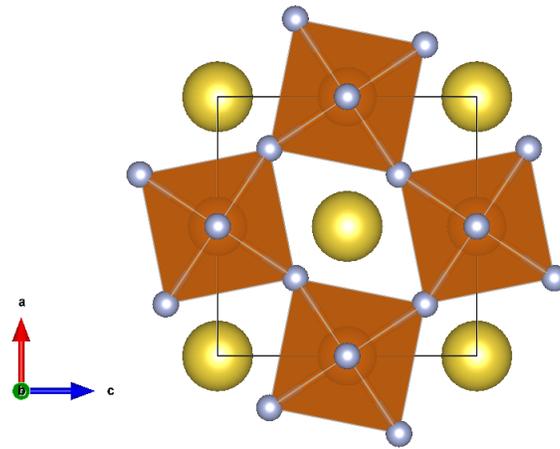


Figura 1.2: Esquema de una rotación en fase sobre el eje  $[010]$ , denotada como  $a^0b^+a^0$  según la notación de Glazer.

En contraste con las distorsiones ferroeléctricas, las rotaciones de los octaedros  $BX_6$  se deben a desplazamientos de los aniones X. Tradicionalmente se entiende que estas distorsiones ocurren porque los aniones X son desplazados para acomodarse entre los cationes de mayor tamaño, A y B [10].

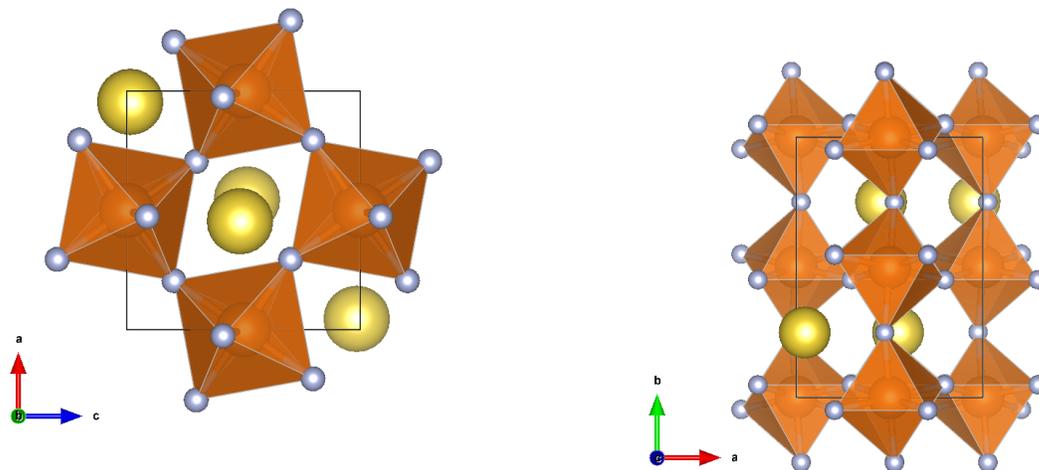


Figura 1.3: Estructura de una perovskita ortorrómbica tras la rotación  $a^-b^+a^-$ , dando lugar a un sistema cristalino del grupo  $Pnma$ . En la imagen de la izquierda se observan principalmente las rotaciones en fase sobre el eje  $[010]$ , mientras que en la de la izquierda se aprecia la deformación en antifase sobre  $[101]$ .

El método estándar para describir las rotaciones de los octaedros en sistemas cristalinos es la notación de Glazer [11]. Esta notación asigna una letra a cada ángulo de rotación alrededor de los tres ejes cristalográficos principales ( $[100]$ ,  $[010]$  y  $[001]$ ). El superíndice de dicha letra indica el sentido

de rotación de los octaedros adyacentes a lo largo de ese eje: + si rotan en fase, – si lo hacen en antifase y 0 si no rotan. La repetición de una letra indica que la misma rotación se aplica a varios ejes. Por ejemplo, una rotación en fase en el eje [010] se denota como  $a^0b^+a^0$  (Fig. 1.2), indicando que no existen rotaciones en los ejes [100] y [001], pero presenta una rotación en fase en el eje [010].

Existen muchas rotaciones de los octaedros que derivan en diferentes grupos espaciales [11], pero la más común es la rotación  $a^-b^+a^-$ , que da lugar a una estructura ortorrómbica  $Pnma$  (Fig. 1.3), en notación de Hermann–Mauguin [12].

## 1.2. Modelos que explican las rotaciones

Uno de los modelos más fundamentales para entender las rotaciones en perovskitas es el parámetro de tolerancia de Goldschmidt [13]. Este parámetro proporciona información sobre la estabilidad estructural de las perovskitas empleando un modelo en el que interpreta a los iones como esferas rígidas con un radio determinado desde un punto de vista geométrico.

La premisa inicial de este modelo es que la estabilidad de la estructura aumenta cuando los iones que la componen poseen el tamaño óptimo para colocarse en la estructura cúbica (Fig. 1.1) ajustándose perfectamente los unos a los otros. Este concepto se ilustra en las Figuras 1.4 y 1.5.

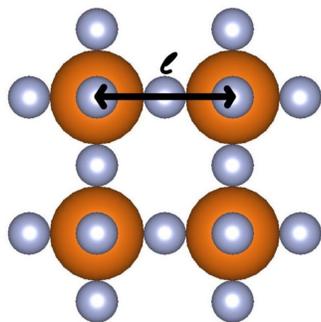


Figura 1.4: Configuración de ideal de iones BX.

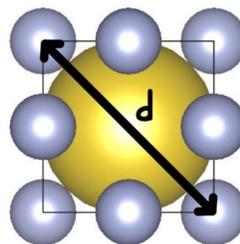


Figura 1.5: Configuración de ideal de iones AX.

En la primera de las estructuras (Fig. 1.4) se observa cómo los átomos B y X ocupan toda la distancia de la arista de la celda unidad  $\ell$ , por lo que cumplen la relación de la Ecuación 1.1. Y, de la misma forma (Fig. 1.5) el ion central A y los iones X situados en los centros de las aristas deben de ocupar todo el plano a media altura de la celda cúbica de la perovskita; lo que implica la relación de la Ecuación 1.2.

$$\ell = 2(r_B + r_X) \quad (1.1)$$

$$d = 2(r_A + r_X) \quad (1.2)$$

En ambas expresiones  $r_A$  y  $r_B$  son los radios iónicos de los cationes A y B, respectivamente, y  $r_X$  es el radio del anión X.

En base a lo anterior, en la configuración ideal de la celda cúbica se cumpliría, tanto Ec. 1.2 como Ec. 1.1, y relacionando la longitud de uno de los lados  $\ell$  con la de la diagonal  $d$  se obtiene la relación ideal entre los radios de los tres iones (Ec. 1.3).

$$\sqrt{2} \ell = d \implies \sqrt{2} (r_B + r_X) = (r_A + r_X) \quad (1.3)$$

El parámetro de tolerancia de Goldschmidt (1.4) se define como el cociente entre ambos lados de la Ecuación 1.3, y proporciona una medida de la distorsión de la estructura de perovskita respecto a la configuración cúbica ideal.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (1.4)$$

Aunque el desarrollo anterior sugiera que el parámetro de Goldschmidt indica una mayor estabilidad estructural cuanto más cercano sea a la unidad, no es del todo cierto. Experimentalmente se ha comprobado que el valor del parámetro de Goldschmidt  $t$  se encuentra en el rango de 0.825 a 1.059 para estructuras estables [14] siendo los valores cercanos al límite inferior indicativo de una mayor predisposición a las rotaciones en la estructura.

En esencia, la estabilidad de la estructura, según el parámetro de Goldschmidt, depende de la principalmente de la relación entre los radios iónicos  $r_A$  y  $r_B$ . Aunque el radio del anión  $r_X$  también está incluido en la ecuación, influye mucho menos en el resultado, dado que aparece en numerador y denominador (Ec. 1.4).

Este factor de tolerancia ha sido ampliamente empleado a lo largo de los años, realizando predicciones en su mayoría correctas. Sin embargo, este modelo muestra limitaciones: funciona bien cuando X es un anión pequeño como el flúor, pero resulta menos efectivo para aniones más pesados o perovskitas híbridas como el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Por ello, a lo largo de los años se han desarrollado parámetros alternativos, aunque todos siguiendo la idea básica del equilibrio entre los tamaños de los iones [14].

A pesar de la simplicidad del concepto, identificar a los iones como esferas duras con un radio definido crea problemas cuando se interpreta desde un enfoque riguroso en relación a la mecánica cuántica. Según esta, no es posible definir un radio atómico (o iónico) en sentido clásico, ya que sus órbitas se describen mediante funciones de onda probabilísticas. Por lo tanto, aunque el concepto de radio atómico es útil para la comprensión básica, no refleja completamente la complejidad de las interacciones electrónicas.

### 1.3. Objetivos

En este trabajo, se estudiará la capacidad del parámetro de tolerancia de Goldschmidt para predecir la estabilidad y las rotaciones presentes en perovskitas ortorrómbicas  $Pnma$ , utilizando herramientas computacionales basadas en métodos “*ab initio*” o de primeros principios. Estos métodos son capaces de realizar predicciones con un alto grado de precisión partiendo únicamente de la geometría del sólido. Además, no requieren parámetros experimentales como entrada; trabajan exclusivamente con las constantes fundamentales y aproximaciones bien establecidas para calcular las propiedades de un sistema, incluso si este no existe en la naturaleza.

Dicha capacidad es particularmente útil para analizar cómo diferentes iones con el mismo número de oxidación, pero diferente radio iónico afectan tanto la estabilidad, como las rotaciones, algo que no es posible de analizar empíricamente ya que no todos los compuestos se presentan en la naturaleza. En este caso, los análisis se centrarán en el sistema cristalino  $\text{NaMgF}_3$ , muy estudiado y bien caracterizado experimentalmente, y se compararán los resultados con sistemas de los que no se han obtenido datos experimentales, como son el  $\text{LiMgF}_3$  y el  $\text{KMgF}_3$ , donde se ha sustituido el ión de  $\text{Na}^+$  por un elemento de mayor radio iónico ( $\text{K}^+$ ), y por uno con menor radio ( $\text{Li}^+$ ); ó el  $\text{NaBeF}_3$  y el  $\text{NaCaF}_3$ , donde el  $\text{Be}^{2+}$  posee un radio menor al  $\text{Mg}^{2+}$ , mientras que el radio del  $\text{Ca}^{2+}$  es mayor.

En base a lo anterior, se presentan los objetivos específicos para este trabajo:

- Comprobar la estabilidad de las perovskitas, y compararlas con lo predicho por el parámetro de Goldschmidt  $t$ . Compararla también con sistemas reales si es posible.
- Obtener las energías de estabilización de las rotaciones para los múltiples sistemas y comprobar en qué casos la rotación es más fuerte.
- Estudiar las contribuciones energéticas en las rotaciones para verificar si es la repulsión electrostática entre electrones, sugerida por la importancia de los radios iónicos, la causante de las inestabilidades.
- Realizar un análisis topológico de la energía y la densidad electrónica, para estudiar deformaciones en la densidad u otras propiedades, e identificar a los iones que se vean más implicados en la rotación.

Cumplir con estos objetivos permitirá obtener una visión completa sobre la utilidad del parámetro de tolerancia de Goldschmidt para predecir la estabilidad y las rotaciones en perovskitas ortorrómbicas. Al combinar la comparación con sistemas reales y un análisis detallado de las contribuciones energéticas y deformaciones en la densidad electrónica, se podrá entender mejor qué factores son los responsables de las inestabilidades que derivan en las rotaciones de los octaedros.

## 1.4. Estructura del trabajo

Este trabajo se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se ha introducido el proyecto destacando su importancia en la actualidad, tanto en el contexto tecnológico como en el académico. Además, se han presentado los fenómenos, teorías y modelos, en los que se basa la investigación junto con los objetivos específicos y la línea de investigación seguida.

El segundo capítulo está dedicado a explicar las bases teóricas de los cálculos de primeros principios, detallando los métodos computacionales empleados y su implementación. Aquí se describen también los fundamentos de la teoría de átomos en moléculas, que resultarán esenciales para el análisis de los resultados en capítulos posteriores.

El tercer capítulo, el más extenso del trabajo, se centra en la presentación y discusión de los resultados. Esta sección se organiza en tres partes: la primera aborda el análisis estructural, donde se estudian y optimizan las geometrías de perovskitas en fase cúbica y ortorrómbica ( $Pnma$ ), incluyendo una fase rotada. En la segunda parte, se realiza un análisis energético de las rotaciones, identificando los ángulos que minimizan la energía y evaluando el impacto de cada una de las

contribuciones energéticas. La tercera parte consiste en un análisis, a través de la teoría de átomos en moléculas, en el que se examina la deformación en cada uno de los iones como consecuencia de la rotación; y su contribución energética, con el objetivo de identificar qué iones son responsables de los pozos de energía que inducen las rotaciones. A lo largo de esta sección, se han comparado sistemáticamente los resultados obtenidos para un sistema estable ( $\text{NaMgF}_3$ ) con sistemas similares ( $\text{LiMgF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{NaBeF}_3$  y  $\text{NaCaF}_3$ ).

El último capítulo presenta las conclusiones generales del trabajo, recapitulando los resultados más relevantes en relación a los objetivos iniciales. También se discuten las implicaciones de los resultados obtenidos, las preguntas que plantean y las posibles líneas de investigación abiertas para abordarlas.

# 2

## Metodos

---

En esta sección se detallan los métodos computacionales empleados para obtener los resultados presentados en este trabajo así como la teoría en la que se basan. En las primeras secciones se expondrán los conceptos básicos como el Hamiltoniano (Sec. 2.2) y la aproximación adiabática (Sec. 2.3). Posteriormente se desarrollará el método de Hatree-Fock (Sec. 2.4) para sentar las bases de la Teoría Funcional de la Densidad (ó DFT) (Sec. 2.5), el método que implementa el programa CRYSTAL17 para realizar cálculos de primeros principios. Por último, se explicará de forma resumida la Teoría de Átomos en Moléculas de Bader (Sec. 2.6), y la descomposición espacial de la energía cinética (Sec. 2.7), conceptos que serán clave para obtener los resultados que se exponen en el siguiente capítulo.

### 2.1. Métodos de primeros principios

Para explorar los detalles de las estructuras de perovskita se han utilizado herramientas de química computacional que permiten simular y analizar sistemas. A través del uso de modelos, esta disciplina facilita comprender y predecir propiedades de los sistemas, permitiendo caracterizar compuestos sin necesidad de sintetizarlos previamente. Para poder llegar a la causalidad de los fenómenos observados se encara el tema desde un punto de vista microscópico, en el que se estudia el comportamiento de núcleos y electrones para inferir como forman moléculas microscópicas y estas, a su vez, presentan propiedades macroscópicas observables y medibles.

Una excelente técnica para obtener información de moléculas y sólidos son los cálculos de primeros principios. Estos métodos se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger usando como datos experimentales las constantes universales ( $e^-$ ,  $\hbar$ ,  $m_e$ , ...). Dentro de estos métodos, en los últimos años, la Teoría Funcional de la Densidad ha cobrado especial importancia por su versatilidad, y por el aumento en eficiencia computacional que presenta frente a otros métodos de primeros principios, como, por ejemplo, los basados en la función de onda electrónica [15].

La resolución de problemas mediante DFT aplicación implica la integración entre teoría, algoritmos y recursos computacionales, así como el desarrollo de modelos cada vez más precisos que permitan analizar fenómenos de mucha menor magnitud. Como consecuencia de esto, la química

computacional requiere de modelos computacionales precisos, algoritmos eficientes y gran cantidad de hardware, así como un profundo entendimiento de los fundamentos teóricos para poder llevar a cabo un detallado análisis de los resultados y extraer las conclusiones correctas. Todo esto convierte al estudio de sistemas cristalinos con métodos de primeros principios en un campo altamente sofisticado y de gran complejidad.

## 2.2. Hamiltoniano

Para describir las interacciones entre los diferentes átomos del sistema se plantea un Hamiltoniano que encapsule las energías cinéticas y potenciales entre núcleos y electrones.

A nivel molecular, la fuerza electromagnética domina las interacciones entre electrones y núcleos, en forma de atracción y repulsión entre las cargas positivas de los núcleos, y negativas de los electrones. Las tres fuerzas fundamentales restantes, nuclear fuerte, electro-débil y gravitatoria, contribuyen de forma suficientemente débil como para ser despreciadas.

En un sistema compuesto por  $n$  electrones y  $N$  núcleos, la energía total del sistema viene descrita por la suma de sus componentes cinéticas y potenciales [16]. La contribución de la energía cinética por el conjunto de electrones se corresponde con la Ecuación 2.1, donde las coordenadas de los electrones se denotan como  $\vec{r}_n$ , y  $m_e$  es la masa del electrón. La contribución nuclear a la energía cinética sigue la Ecuación 2.2, donde la posición de cada uno de los núcleos se denota como  $\vec{R}_N$ , y su masa como  $m_N$ .

$$\hat{T}_e = \sum_n \frac{\hat{p}_n^2}{2m_e} = - \sum_n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_n}^2 \quad (2.1)$$

$$\hat{T}_N = \sum_N \frac{\hat{p}_N^2}{2m_N} = - \sum_N \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_{\vec{R}_N}^2 \quad (2.2)$$

Por otro lado, la energía potencial total del sistema se descompone en tres términos. La repulsión entre los electrones, representada por el operador  $\hat{V}_{e-e}$ , la repulsión entre núcleos, representado con  $\hat{V}_{N-N}$ , y la atracción entre electrones y núcleos, como  $\hat{V}_{e-N}$ .

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_n - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{N \neq J} \frac{Z_N Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_N - \vec{R}_J|} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{e-N} = -\frac{1}{2} \sum_{n,N} \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_N - \vec{r}_n|} \quad (2.5)$$

En la primera de las expresiones (Ec. 2.3), la repulsión entre electrones, los índices  $n$  y  $j$  corresponden a una pareja de electrones, siendo  $\vec{r}_n$  y  $\vec{r}_j$  sus respectivas posiciones.

En la segunda expresión (Ec. 2.4) se toma en cuenta la repulsión nuclear entre cada pareja de núcleos  $N$  y  $J$ , donde cada uno tiene una carga con  $Z_N$  y  $Z_J$ . Una vez más  $\vec{R}_N$  y  $\vec{R}_J$  son las posiciones correspondientes a cada par de núcleos.

Por último en la tercera expresión se considera la atracción entre entre núcleos y electrones, justificando el signo menos al inicio de la Ecuación 2.5.

En las tres se incluye un factor de reducción 1/2, para evitar el doble conteo debido al sumatorio simultáneo de ambos índices.

El Hamiltoniano total del sistema, que depende tanto de las posiciones de los núcleos  $\{\vec{R}\}$  como de las posiciones de los electrones  $\{\vec{r}\}$ , se expresa como:

$$\hat{H}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.6)$$

En esta expresión, el Hamiltoniano agrupa las diferentes contribuciones de energía en operadores específicos: la energía cinética de los electrones (Ec. 2.1), la energía cinética de los núcleos (Ec. 2.2), la repulsión electrostática entre electrones por (Ec. 2.3), la repulsión entre núcleos (Ec. 2.4), y finalmente, la atracción entre electrones y núcleos (Ec. 2.5).

Por otra parte, el sistema debe cumplir la ecuación de Schrödinger, por lo que deben de existir funciones de onda que sean autoestados del Hamiltoniano, cuyos autovalores sean la energía del sistema [17].

$$\hat{H}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E \psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.7)$$

Una vez planteada la función de onda total (Ec. 2.7), se entenderá de forma implícita su dependencia de las posiciones electrónicas y nucleares a partir de ahora.

La Ecuación 2.7 es la expresión más general y básica que describe cualquier sistema cristalino, no obstante, debido a la gran cantidad de variables implicadas en esta expresión, no es posible resolverla para sistemas de más de unas pocas partículas. Por lo que para obtener tanto las energías como las correspondientes funciones de onda, es necesario simplificarla y reducir su coste computacional.

### 2.3. Aproximación adiabática

La gran diferencia de masa entre los núcleos y los electrones sugiere que el movimiento electrónico no afecta de manera instantánea a las posiciones nucleares. Esta separación entre posiciones nucleares y electrónicas motiva la descomposición, sin pérdida de generalidad, de la función de onda total, en un producto de funciones

$$\psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \Psi_e(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \Xi_n(\{\vec{R}\}) \quad (2.8)$$

donde la función de onda nuclear  $\Xi_n$  no depende de forma explícita de las posiciones nucleares. Con la misma motivación, es posible agrupar los términos del Hamiltoniano total, separando la energía cinética nuclear del resto de términos, que serán agrupados en un Hamiltoniano electrónico ( $\hat{H}_e$ ).

$$\hat{H}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \hat{T}_n + [\hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}] = \hat{T}_n(\{\vec{R}\}) + \hat{H}_e(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.9)$$

En la Ecuación 2.9, el término de energía cinética asociado a los núcleos  $\hat{T}_n$  no depende de las posiciones electrónicas.

Las funciones electrónicas deben ser autoestados del Hamiltoniano electrónico, por lo que, basándonos en la Ecuación 2.9 se puede afirmar que los autovalores de la energía electrónica de dichos autoestados dependerán de las posiciones nucleares.

$$\hat{H}_e(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \Psi_i(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E_i(\{\vec{R}\}) \Psi_i(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (2.10)$$

Una vez definidas las funciones y operadores que van a ser utilizados se vuelve a la motivación de la aproximación adiabática: el movimiento de los núcleos es tan lento que no va a tener un impacto instantáneo sobre el movimiento de los electrones. El significado matemático de esta expresión es que el operador momento respecto a las coordenadas nucleares aplicado sobre la función de onda electrónica es un valor despreciable, por lo que el momento lineal de los núcleos también lo es, y por tanto el operador energía cinética aplicado sobre las funciones de onda electrónicas, también tendrá un valor despreciable.

$$\vec{\nabla}_n \Psi_e \approx 0 \Rightarrow \vec{p}_n^2 \approx 0 \Rightarrow \hat{T}_n \Psi_e \approx 0 \quad (2.11)$$

Planteando la ecuación de Schrödinger general del sistema y desarrollando bajo la aproximación adiabática, es posible llegar a la siguiente expresión en notación de Dirac:

$$|\Psi_e\rangle [\hat{T}_n + E(\{\vec{R}\})] |\Xi_n\rangle = |\Psi_e\rangle E |\Xi_n\rangle \quad (2.12)$$

Donde  $E(\{\vec{R}\})$  son los autovalores del Hamiltoniano electrónico, y  $E$  los del Hamiltoniano total. Para un conjunto normalizado de autoestados electrónicos ( $|\Psi_e|^2 = 1$ ), multiplicando ambas expresiones por el complejo conjugado de la función de onda electrónica, se obtiene la siguiente igualdad:

$$[E(\vec{R}) + \hat{T}_n] |\Xi_n\rangle = E |\Xi_n\rangle \quad (2.13)$$

Al resolver la ecuación de Schrödinger tomando el conjunto de posiciones de los núcleos como parámetros conocidos ( $\{\vec{R}\}$ ) se obtienen las diferentes superficies de energía adiabáticas (o “*Adiabatic Potential Energy Surfaces - APES*”), sobre las que se desplazan los núcleos.

Es importante remarcar que la aproximación adiabática no arroja resultados precisos en el caso de que las superficies de energía intersequen entre sí, o en el caso de que la velocidad nuclear no sea despreciable, como ocurre frecuentemente con átomos ligeros, como el H.

## 2.4. Hartree-Fock

Una vez separadas las variables y simplificada la expresión de la función de onda electrónica que se desea, el siguiente paso sería obtenerla.

Desgraciadamente, la magnitud del problema y la gran cantidad de átomos presentes en los sistemas cristalinos, imposibilitan el hecho de encontrar una solución analítica a la ecuación de Schrödinger es imposible, por esto se ha de recurrir a métodos de cálculo numérico capaces de dar una aproximación lo suficientemente precisa de la función de onda.

Los métodos actuales, en su mayor parte, son descendientes del introducido originalmente por Hartree [18]. Este método tenía como objetivo obtener las funciones de onda de orbitales por medio de un procedimiento de campo auto-consistente (“Self consistent field - *SCF*”).

Este es un método iterativo, en el cual, en cada uno de sus pasos, se va refinando y mejorando la función de onda resultante del previo, hasta que la obtenida no difiera sustancialmente de la anterior. Cabe remarcar que cuanto más aproximada sea la función de onda inicial, menos iteraciones se realizarán.

En el método original de Hartree, la función electrónica total, de un estado cualquiera, se describía como el producto de funciones de onda espín orbitales a un solo electrón:

$$\Psi_e(\{\vec{r}\}) = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)\psi_c(\vec{r}_3) \dots \psi_z(\vec{r}_N) \quad (2.14)$$

En esta ecuación  $N$  denota el número total de spin orbitales ( $\psi_i$ ).

Esta expresión para la función de onda total viola el principio de exclusión de Pauli, que postula que para una partícula fermiónica la función de onda que describa su estado en el sistema ha de ser antisimétrica. Fock introdujo esta corrección en un artículo publicado poco después que el original de Hartree [19].

Para solucionar esto, Slater propuso usar, como candidato a la función de onda, un determinante donde estuvieran presentes todas las combinaciones entre partículas y orbitales. El denominado determinante de Slater genera una función totalmente antisimétrica ante cualquier intercambio.

$$\Psi_e(\{\vec{r}\}, \tilde{\mathbf{R}}) = \left(\frac{1}{N!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_a(\vec{r}_1) & \psi_b(\vec{r}_1) & \dots & \psi_z(\vec{r}_1) \\ \psi_a(\vec{r}_2) & \psi_b(\vec{r}_2) & \dots & \psi_z(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a(\vec{r}_N) & \psi_b(\vec{r}_N) & \dots & \psi_z(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

En la expresión anterior se denota a la configuración de las posiciones nucleares, que afectan como parámetros, como  $\tilde{\mathbf{R}}$ .

Para obtener la función de onda final se emplea teoría variacional, en la cual la función de onda proporcionada debe minimizar la energía del sistema respecto a unos parámetros, en este caso a la forma de los orbitales  $\psi$  (Ec. 2.14). Una vez se ha definido el Hamiltoniano electrónico en la Ecuación 2.9, y la función de onda en la Ecuación 2.15, se puede calcular la energía del estado fundamental. Evaluando el Hamiltoniano electrónico sobre la función de onda se obtienen los siguientes términos.

$$E_{HF} = \sum_i^N \left[ t_i + v_{en,i} + \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right] + v_{nn} \quad (2.16)$$

En esta expresión aparece el término de energía cinética del electrón  $i$ , como  $t_i$ , la energía potencial de atracción del electrón con los núcleos, como  $v_{en,i}$ , y la energía potencial repulsiva entre los núcleos, como  $v_{nn}$ . Además de estos términos, también aparecen la energía de repulsión Coulombiana entre diferentes densidades de electrones,  $J_{ij}$ , y la de intercambio,  $K_{ij}$ , que viene de la antisimetrización de la función de onda.

Durante el proceso iterativo de Hartree-Fock el objetivo es minimizar la energía del sistema respecto a la forma de los orbitales del sistema ( $\psi_a$ ). Mediante este proceso se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock, que acopladas proporcionan la forma de los orbitales  $\psi_a$  [20], en esta sección no se va a indagar en la derivación matemática porque no está alineado con los objetivos del trabajo.

$$\left( t_i + v_{en,i} + \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Según lo que presenta la Ecuación 2.17, el electrón  $i$  no observa una contribución de cada uno de los demás electrones del sistema, sino que observa el campo medio que todos ellos producen, como se observa en el término del sumatorio[21].

Por último, un método auto-consistente debe tener una tolerancia de energía entre dos pasos para detenerse. En consecuencia, la energía resultante de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) no se corresponde de forma exacta a la energía del sistema. Esta diferencia se conoce como la energía de correlación.

$$E_c = E_{exact} - E_{HF} \quad (2.18)$$

El método de Hartree-Fock, es un método iterativo de campo promedio, que gracias a su eficiencia computacional en relación a la precisión de sus resultados, ha sido empleado durante mucho tiempo para estudiar las propiedades microscópicas en materiales, pero no por ello deja de ser una resolución numérica basada en aproximaciones.

Las posteriores mejoras o alternativas a este método tienen como objetivo reducir la discrepancia entre los resultados obtenidos mediante el método Hartree-Fock y los valores experimentales. Esto requiere el desarrollo de técnicas más sofisticadas para modelar y calcular la energía de correlación.

## 2.5. Density Functional Theory (DFT)

El método de Hartree-Fock es muy eficiente para describir con precisión sistemas químicos relativamente simples. Sin embargo, a medida que el número de electrones en la celda unidad aumenta, el número de determinantes de Slater aumenta y la complejidad del cálculo incrementa rápidamente. Esta limitación motivó el desarrollo de métodos de cálculo que, al añadir complejidad al sistema, no aumentaran el número de operaciones de forma drástica.

En este contexto, los físicos Hohenberg y Kohn propusieron un método para calcular las propiedades atómicas haciendo uso de la densidad [22]. Esto permitió expresar la energía del sistema como un funcional de la densidad, que depende de tan solo 3 coordenadas espaciales [23], en lugar de emplear la función de onda multielectrónica, la cual depende de  $3N$  coordenadas, siendo  $N$  el número de electrones en el sistema.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.19)$$

La ventaja principal que presenta este método frente a Hartree-Fock recae sobre el hecho de que la energía del estado fundamental del sistema es un funcional único de la densidad electrónica, y como se puede ver en la Ecuación 2.19, la densidad electrónica solo depende de las 3 coordenadas espaciales, mientras que la función de onda de Slater depende de  $3N$  coordenadas.

La existencia de un funcional único para el estado fundamental del sistema fue probada por el **primer teorema de Kohn** [22]:

*El potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  es, a diferencia de una constante, un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  (Ec. 2.19). Por extensión, el potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  fija el operador Hamiltoniano, de lo que se deduce que el estado fundamental de un sistema es un funcional único de la densidad electrónica.*

Comparándolo con el método de Hartree-Fock, en el que se obtiene una energía del estado fundamental aproximada, partiendo de una descripción exacta de la función de onda del sistema; empleando la densidad electrónica como elemento central del desarrollo, es posible la obtención de la energía de forma exacta a costa de requerir un funcional de la densidad que proporcione una

descripción exacta de la función de onda.

Por otra parte se define la energía del sistema en el estado fundamental como la suma de las energías cinética electrónica y de interacción electrón-electrón, recogidas en el funcional de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho]$ ); y un funcional de un potencial externo debido a la configuración del sistema  $V_{Ne}$  [21].

$$E_0[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (2.20)$$

Como se ha mencionado anteriormente, dentro del potencial de Hohenberg-Kohn se agrupan los funcionales de las energías cinética electrónica y de la repulsión electrón-electrón.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (2.21)$$

Por desgracia, actualmente no se conocen las formas de ninguno de los dos funcionales del término  $F_{HK}[\rho]$ , por lo que no es posible calcular la energía del estado fundamental de forma exacta empleando este método.

El problema de como obtener la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  sin recurrir de forma directa a la función de onda de Slater se soluciona al tener en cuenta el **segundo teorema de Kohn**.

*Definiendo una densidad  $\rho_0$  para el estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  tal que  $\rho(\vec{r}) > 0$  y  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ ,  $E_{exc} \leq E_v[\rho]$ , donde  $E_v[\rho]$  es el funcional de la energía  $E_0$  para  $E$  correspondiente a un potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  y  $E_{exc}$  es la energía exacta correspondiente a la solución de la ecuación de Schrödinger para el estado fundamental.*

En esencia lo que postula este teorema es un principio variacional, donde la energía total de un sistema, expresada como un funcional de la densidad electrónica, alcanza su valor mínimo cuando la densidad utilizada es la verdadera densidad del estado fundamental del sistema [20].

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (2.22)$$

En base a la expresión anterior se establece que la DFT puede ser empleada como un método variacional que permita obtener el estado fundamental del sistema, minimizando el funcional de la energía respecto a la densidad electrónica [20].

### 2.5.1. Método de Kohn-Sham

A pesar de que los teoremas de Hohenberg-Kohn ofrecen un método variacional muy útil para aproximar la energía del estado fundamental de un sistema, no poseen la suficiente potencia para proporcionar un análisis desglosado de los componentes cinéticos y potenciales de dicha energía, debido al desconocimiento de la forma de los dos funcionales de energía cinética y repulsión electrónica (Ec. 2.21). En 1965, un año más tarde de la publicación de Hohenberg y Kohn [22], Kohn y Sham publicaron un artículo [21] en el que se proponía un método práctico para calcular la energía.

En dicho artículo se proponía interpretar los sistemas como gases de electrones independientes no interactuantes con la misma energía y densidad electrónica que el sistema real. La principal ventaja que presentaba esta interpretación es que existe un funcional conocido para la energía cinética respecto a la densidad electrónica.

En base a esta interpretación se obtiene el Hamiltoniano de un sistema de  $N$  partículas (Ec. 2.23).

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \vec{\nabla}_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (2.23)$$

En esta expresión el potencial  $V_S(\vec{r}_i)$  se identifica con un potencial efectivo en el que se agrupan, además de los potenciales del Hamiltoniano total del sistema (2.9), las restantes interacciones electrónicas y cinéticas que se han dejado atrás como consecuencia de considerar a los electrones como no interactuantes [23].

De la misma forma que en la sección 2.2 es posible obtener la expresión análoga al Hamiltoniano electrónico para este nuevo sistema. Los spines orbitales deben de cumplir la ecuación de autovalores planteada por el mismo:

$$\left( -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + V_S(\vec{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.24)$$

Como condición adicional, el conjunto de orbitales de Kohn-Sham deben de mantener la densidad electrónica que presentaba el sistema original  $\rho_0(\vec{r})$ , lo que se traduce en la expresión Ec. (2.25).

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Con esta propuesta se puede aproximar el funcional  $F_{HK}[\rho]$ . Para el nuevo sistema se propone un funcional en el cual sí que se conocen las formas de  $T_S[\rho]$  y de  $J[\rho]$  (Ec. 2.26), por lo que tan solo el término restante debe ser aproximado.

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.26)$$

Donde  $T_S[\rho]$  representa el funcional de la energía cinética del sistema de electrones no interactuante,  $J[\rho]$  el de la interacción Culombiana clásica entre dichos electrones, y  $E_{XC}[\rho]$  el nuevo funcional de intercambio y correlación (no confundir con el potencial de intercambio de Hartree-Fock Ec. (2.16)). El término  $E_{XC}[\rho]$ , en este caso agrupa interacciones de electrones entre ellos, contribuciones relacionadas a la antisimetrización y posibles efectos cinéticos no clásicos; en general partes que contribuyen mucho menos a la energía total y para los cuales no se conoce la forma del funcional.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.27)$$

Además de estas pequeñas contribuciones al intercambio, agrupadas en el término  $E_{ncl}$  de la Ec. (2.27), también es necesario tener en cuentas las variaciones en energía cinética y repulsión Culombiana que aparecen al suponer un sistema electrones libres y no interactuantes.

En esta línea de pensamiento se puede redefinir el funcional de intercambio como la diferencia entre en funcional de Honenberg-Kohn (Ec. 2.21) y los funcionales conocidos para la energía cinética  $T_S[\rho]$  y la repulsión  $J[\rho]$  del gas de electrones libres (Ec. 2.27).

De esta forma se han encapsulado las contribuciones menores y las diferencias en las interacciones Culombianas  $E_{ncl}[\rho]$ , así como la diferencia proveniente de la energía cinética  $T_C[\rho]$ , dentro del funcional de intercambio  $E_{XC}[\rho]$ .

$$V_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.28)$$

Se presenta la Ecuación 2.28 en unidades atómicas para facilitar la legibilidad.

Tras desarrollar el funcional de intercambio junto al Hamiltoniano de la Ec. (2.23) es posible encontrar el potencial  $V_S$  tal que la energía del nuevo sistema sea igual a la del original (Ec. 2.28).

El método de Kohn-Sham presenta ventajas significativas frente a otras alternativas, en especial en relación al análisis de la energía cinética. Pero, a pesar de ello, la elección del funcional de intercambio  $E_{XC}[\rho]$  puede influir significativamente en los resultados. Diferentes aproximaciones para  $E_{XC}$  pueden llevar diferentes resultados para las energías del sistema [24].

### 2.5.2. Especificaciones del cálculo

Como se ha mencionado anteriormente, los cálculos se realizaron utilizando el código de CRYSTAL17 [25]. Para describir la estructura electrónica, se ha empleado el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con un funcional de gradiente generalizado (GGA), es necesario tener en cuenta que este método tiende a sobrestimar el parámetro de malla de la estructura.

Para describir la estructura electrónica se utilizaron bases de orbitales atómicos Gaussianos contraídos (CGFs) tipo pobTZVPprev2 para representar los orbitales de Bolch. Estas bases son adecuadas y han sido optimizadas para ser empleadas en múltiples estructuras de sólidos cristalinos [26].

Por último, para el cálculo de la energía en la estructura, el programa discretiza las regiones en el espacio recíproco empleando una malla de Monkhorst-Pack.

### 2.5.3. Malla de Monkhorst-Pack

El método de resolución del problema electrónico en sólidos, requiere la discretización del espacio recíproco para realizar las integrales sobre la primera zona de Brillouin. En este contexto, la malla de Monkhorst-Pack [27] es un enfoque ampliamente utilizado para generar un conjunto uniforme de puntos en dicho espacio (Ec. 2.29).

En el programa CRYSTAL17 los parámetros del mallado se introducen dentro del campo *Shrink* [25], en los cuales ( $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ ) se determinan el número de divisiones en cada una de las direcciones del espacio recíproco ( $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  y  $\vec{c}^*$ ).

$$\vec{V}_{n_1, n_2, n_3} = \frac{n_1}{S_1} \vec{a}^* + \frac{n_2}{S_2} \vec{b}^* + \frac{n_3}{S_3} \vec{c}^* \quad (2.29)$$

Los coeficientes  $n_i$  recorren lo naturales desde 0, hasta  $S_i - 1$ , y cada uno representa un punto del mallado.

Aumentar el número de divisiones incrementa la precisión del cálculo, pero también incrementa el coste computacional. Por esta razón, antes de comenzar con los cálculos, es necesario realizar un análisis de convergencia para establecer el tamaño óptimo de la malla, balanceando precisión y recursos computacionales.

## 2.6. Teoría de átomos en moléculas

Para interpretar los resultados de los cálculos de primeros principios es importante utilizar algún método para representar la distribución electrónica en los átomos. Por ejemplo, para cuantificar la ionicidad de un compuesto. Las primeras técnicas que fueron desarrolladas, que a día de hoy siguen siendo las más utilizadas, son las llamadas cargas de Mulliken.

Las cargas de Mulliken se calculan a partir de la matriz de solape de funciones atómicas  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D}$ , que refleja la distribución electrónica. En la diagonal de dicha matriz se agrupan las densidades electrónicas en ese orbital, mientras que fuera de la diagonal se consideran los elementos de solape entre varios orbitales.

Para obtener la carga total de un átomo es necesario sumar todas las contribuciones de orbitales atómicos que pertenecen a ese átomo. Sin embargo, surge el problema de los elementos de solape entre orbitales de diferentes átomos, ya que el coeficiente es un producto entre diferentes orbitales, y es necesario dividir el elemento de la matriz entre los dos. El criterio de Mulliken es el más simple y comúnmente empleado para esto, propone dividir equitativamente la contribución del elemento entre los dos orbitales involucrados [20].

Si bien el análisis de población de Mulliken es un método sencillo para estimar la distribución de carga, su arbitrariedad ha incentivado el desarrollo de nuevos enfoques. La Teoría de Átomos en Moléculas (QTAIM) [28], propuesta por Richard F. W. Bader, ofrece una descripción más rigurosa al analizar la molécula en términos de su densidad electrónica. Este método permite definir de forma precisa los volúmenes atómicos y cuantificar la densidad electrónica asociada a cada átomo y enlace.

Usando la topología de la distribución de densidad es posible inducir diferentes propiedades sobre las posiciones de los núcleos y las zonas de enlace. Los núcleos atómicos dentro de la celda generan zonas de alta densidad de carga, mientras que las zonas de enlace presentan concentraciones mucho más pequeñas.

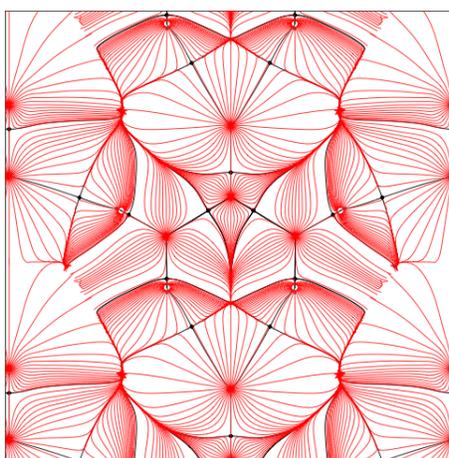


Figura 2.1: Líneas de campo para un potencial en una molécula de ejemplo. Se observan claramente las diferentes cuencas atómicas. Imagen tomada de [29].

Analizando la densidad de carga alrededor de una molécula de ejemplo (Fig 2.1), se pueden obser-

var los máximos alrededor de los núcleos. Es posible probar que necesariamente tiene que haber un máximo de carga alrededor de cada núcleo, pero está fuera del propósito de esta investigación.

Richard Bader propuso en su teoría de Átomos en Moléculas la división del espacio alrededor de estos máximos de carga correspondientes a cuencas atómicas.

Las fuertes variaciones de las líneas de campo del potencial, como se puede observar en la Figura (2.1), motivan la introducción del gradiente de densidad [28]. Este gradiente tiene como objetivo suavizar las concentraciones de carga alrededor de los núcleos, reduciendo los “picos”. En un espacio tridimensional se define el gradiente de la densidad de la siguiente forma:

$$\vec{\nabla}\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{u}_x + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{u}_y + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{u}_z \quad (2.30)$$

La densidad de carga  $\rho$  genera un potencial electrostático en el espacio que a su vez genera una fuerza sobre cualquier elemento con carga. La forma de dicho potencial se debe a la densidad, por lo que su topología es la misma.

Por consiguiente, sin pérdida de generalidad, es posible emplear el potencial electrostático ( $V$ ) para obtener los mismos parámetros que se esperarían derivar del estudio de la densidad de carga. El gradiente de potencial en un espacio tridimensional se definirá como:

$$\nabla V = \frac{\partial V}{\partial x}\vec{u}_x + \frac{\partial V}{\partial y}\vec{u}_y + \frac{\partial V}{\partial z}\vec{u}_z \quad (2.31)$$

Una partícula cargada sometida a este campo será empujada a lo largo de una de las líneas del campo, desde zonas con mayor potencial, hasta las regiones de mínimos. Las líneas de campo siguen la dirección de la fuerza asociada al potencial:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V \quad (2.32)$$

Las líneas de campo dividen la región en diferentes cuencas, como se puede ver en la Figura (2.1). Cada una de estas cuencas está delimitada por las zonas de mínimo potencial, o valles, donde convergen muchas líneas de campo.

La teoría propone la identificación de cada una de las regiones con una cuenca atómica diferente. De esta forma se divide el espacio de acuerdo con la topología, y se hace posible asignar energías cinéticas o potenciales de forma más rigurosa para cada átomo, evitando la equipartición propuesta por el criterio de Mulliken.

## 2.7. Descomposición espacial de la energía cinética

En un sistema compuesto por varios átomos existe la posibilidad de que formen enlaces químicos siempre y cuando este nuevo estado reduzca la energía del sistema. En un enlace, los electrones se concentran en la zona entre los núcleos, produciendo una atracción efectiva entre dichos núcleos.

Tradicionalmente, se han estudiado estos enlaces desde la energía potencial electrostática debida a las fuerzas de atracción y repulsión entre núcleos y electrones (Ec. 2.3, Ec. 2.4 y Ec. 2.5). En 1962 Klaus Ruedenberg publicó un artículo en el que resaltaba la importancia de la energía cinética de

los electrones en el proceso de enlace [30], donde la redistribución de la densidad electrónica alrededor de la zona de enlace conllevaba una drástica reducción de la energía cinética de los mismos.

Para obtener la energía cinética asociada al sistema se calcula el valor esperado de la energía cinética para una base de orbitales atómicos  $\psi$ . La expresión resultante para la energía cinética es la siguiente:

$$\langle \hat{T} \rangle = \int \sum_{n=0}^{OC} \psi_n^* \frac{\vec{\nabla}^2}{2m_e} \psi_n dr^3 \quad (2.33)$$

A partir de la cual se puede extraer la definición de densidad de energía cinética:

$$t_H = \sum_{n=0}^{OC} \psi_n^* \frac{\vec{\nabla}^2}{2m_e} \psi_n \quad (2.34)$$

En estas ecuaciones se realiza la integral a todo el espacio de la suma de la energía cinética para cada uno de los orbitales atómicos ocupados (OC), donde las funciones  $\psi_n$  son las funciones de los orbitales atómicos. Sin embargo, es posible dividir el espacio total en cuencas atómicas, empleando los argumentos de la Teoría de Átomos en Moléculas (Sec. 2.6) y asignar a cada uno de los iones la energía cinética en el interior de su cuenca. De esta forma es posible obtener las contribuciones de energía cinética de cada uno de los iones en la estructura.

A la energía cinética procedente de la integración de esta densidad (Ec. 2.34) se denomina energía cinética Hamiltoniana, y puede ser tanto positiva como negativa.

Por otra parte, es posible manipular la expresión general (Ec. 2.33) para descomponer el gradiente al cuadrado  $\vec{\nabla}^2$  en un producto de dos gradientes simples. Resultando la siguiente expresión:

$$\langle \hat{T} \rangle = \int \sum_{n=0}^{OC} \sum_{m=0}^{OC} \frac{|\langle \psi_n | \vec{\nabla} | \psi_m \rangle|^2}{2m_e} dr^3 \quad (2.35)$$

Es importante resaltar que la descomposición de la energía cinética en las diferentes cuencas no se altera al analizar  $t_L$  y  $t_H$ . De esta expresión se extrae su correspondiente densidad de energía:

$$t_L = \sum_{n=0}^{OC} \sum_{m=0}^{OC} \frac{|\langle \psi_n | \vec{\nabla} | \psi_m \rangle|^2}{2m_e} \quad (2.36)$$

La energía cinética resultante de esta expresión se denominará como energía cinética Lagrangiana, y, a diferencia de su contraparte Hamiltoniana (Ec. 2.34), solo puede tomar valores positivos.

A pesar de que el resultado de la energía cinética debería de coincidir para ambas expresiones, ya que representen la misma magnitud física y el integrando es el mismo, en realidad no proporcionan resultados idénticos, debido a la integración numérica.

# 3

## Resultados y análisis

---

Los resultados presentados en esta sección han sido obtenidos con las herramientas computacionales expuestas en la Sección de métodos 2. Dichas técnicas han permitido el análisis de la estructura electrónica de diferentes sistemas cristalinos con estructura de Perovskita.

Antes del análisis, es necesario optimizar el mallado del espacio recíproco para garantizar suficiente precisión en los resultados. También se debe llevar a cabo el ajuste del parámetro de malla en la fase cúbica, y, en base a él, optimizar la geometría de la fase ortorrómbica. Finalmente, se caracterizaron las dos rotaciones, especificando el motivos y los ángulos que las definen.

En la primera fase del análisis se han estudiado las rotaciones (o “tiltings”) de los octaedros (3.3) en los sistemas cristalinos, descomponiéndolas en dos rotaciones independientes: fase y antifase. Se ha analizado la energía en función del ángulo de rotación para comprobar si dichos sistemas presentarían rotación, y en caso de presentarla, qué componente de la energía lo favorece.

En una segunda fase se ha realizado un análisis topológico de la energía cinética en la celda unidad, y posteriormente, con el objetivo de identificar los átomos que afectan en mayor medida a la rotación, se ha separado la energía en cuencas atómicas (2.6).

### 3.1. Optimización del mallado del espacio recíproco

Para realizar los cálculos energético sobre las estructuras cristalinas es necesario discretizar el espacio recíproco. El programa CRYSTAL17 emplea una malla de Mockhorst-Pack como se ha mencionado en la sección de métodos (2.5.3), con un número de divisiones en cada eje especificadas en el input de cada ejecución.

La optimización se ha realizado para la fase cúbica del sistema cristalino  $\text{NaMgF}_3$ , ya que será la principal estructura estudiada. No obstante, los resultados obtenidos son lo suficientemente generales como para aplicarse al resto de sistemas ya que comparten el mismo grupo espacial, estructura

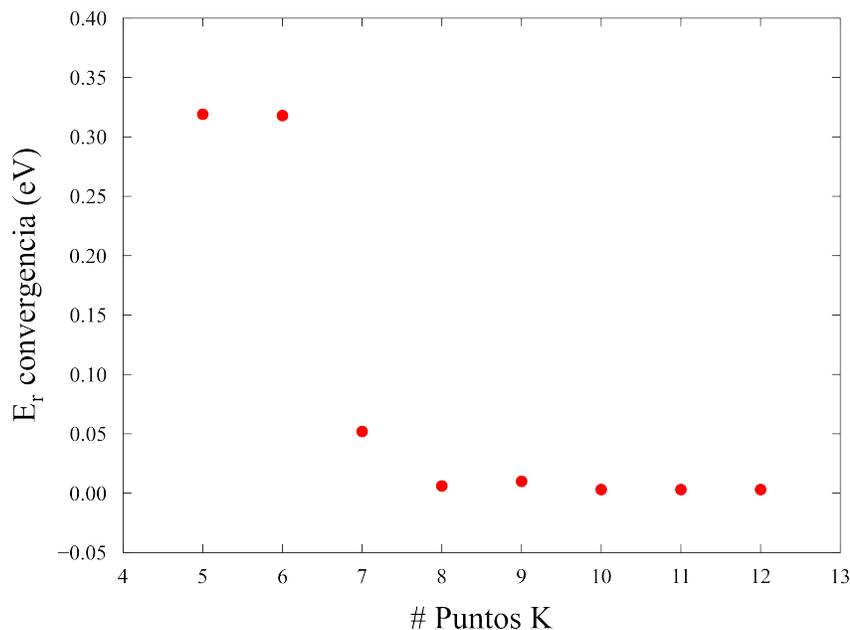


Figura 3.1: Energía de convergencia alcanzada por los cálculos en función del número de divisiones  $k_b$  en el espacio recíproco en cada dirección de la fase ortorrómbica.

y solo presentan variaciones ligeras en sus parámetros de malla.

La estructura presenta una celda ortorrómbica en la que se cumple que  $a \approx c \approx b/\sqrt{2}$ , siendo  $a$ ,  $b$ , y  $c$  los parámetros de malla en las tres direcciones espaciales. Al transformar estos ejes al espacio recíproco, se cumple que  $a^* \approx c^* \approx \sqrt{2} b^*$ .

Para lograr un mallado lo más homogéneo posible, los ejes mayores  $a^*$  y  $c^*$  contendrán un mayor número de divisiones que su contraparte  $b^*$ , siguiendo la relación  $k_a = k_c \approx k_b/\sqrt{2}$ . El parámetro elegido para la optimización ha sido el número de puntos a lo largo del eje menor,  $k_b$ .

Los resultados obtenidos (Fig. 3.1) muestran una abrupta caída en la energía de convergencia alrededor de  $k_b = 7$ . Empleando la relación mencionada anteriormente se obtiene que las divisiones en los dos ejes restantes son  $k_a = k_c \approx 10$ .

Estos parámetros aseguran un resultado preciso dentro de un margen de tolerancia de  $\pm 0.05$  eV, lo que se considera suficiente para realizar un análisis cuantitativo fiable de los resultados obtenidos en futuras secciones.

### 3.2. Fase cúbica

En esta sección se explorará la fase cúbica del compuesto debido a ser la geometría de mayor simetría dentro de la estructura cristalina y representa la celda primitiva de la perovskita.

La fase cúbica pertenece al grupo espacial Pm-3m [12]. Como se puede observar en la Figura (3.2), al ser una estructura cúbica, los 3 parámetros de malla coinciden  $|a_c| = |b_c| = |c_c|$ .

El átomo A se ubica en el centro de la celda, los átomos B ocupan las posiciones de los vértices, y, por último los átomos de flúor F están situados en los centros de las aristas.

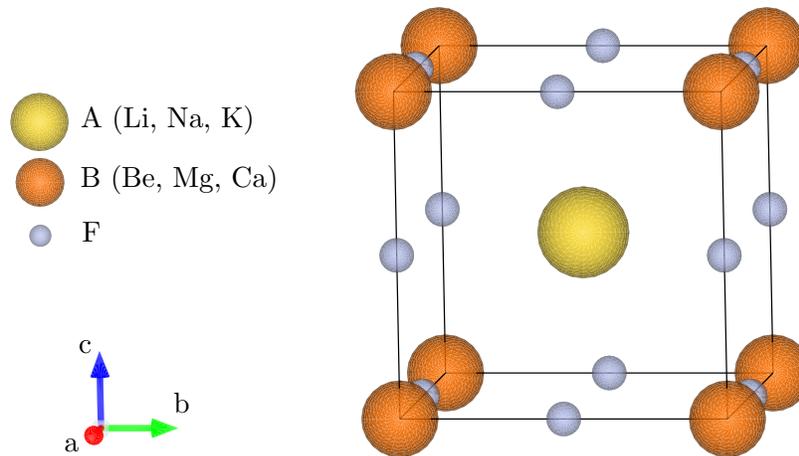


Figura 3.2: Estructura de la celda cúbica de una perovskita de composición  $ABF_3$ .

Usando esta estructura de alta simetría se ha mapeado la energía de dicha celda en función del parámetro de malla (Fig. 3.3) de una celda de  $NaMgF_3$ .

Como se ha mencionado anteriormente (Sec. 2.5.2), el programa ha empleado un funcional con una Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) [25]. Hay que tener en cuenta que los métodos que emplean esta aproximación sobreestima el parámetro de red.

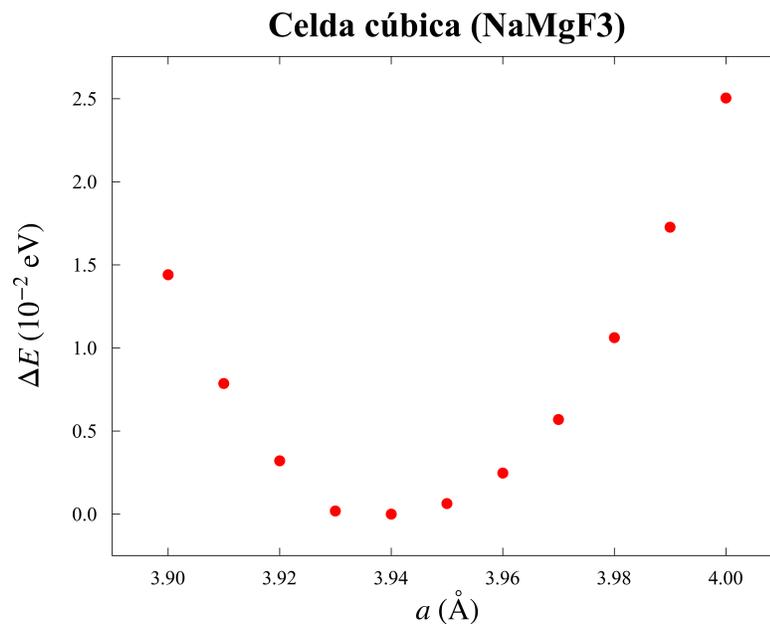


Figura 3.3: Relación entre la diferencia de energía y el parámetro de malla de la fase cúbica para una perovskita de composición  $NaMgF_3$ .

En la Figura (3.3) se aprecia un mínimo de energía alrededor de  $a = 3.94\text{\AA}$ .

Debido a que posteriormente se estudiarán las propiedades energéticas de sistemas similares (Sec. 3.4), es pertinente optimizar su parámetro de malla. En primer lugar se sustituye en átomo A (Fig. 3.2), el Na, por sus vecinos en la tabla periódica, Li (Fig. 3.4) y K (Fig. 3.4), para observar como las variaciones en el radio iónico afectan a las rotaciones en las perovskitas (Sec. 1.3).

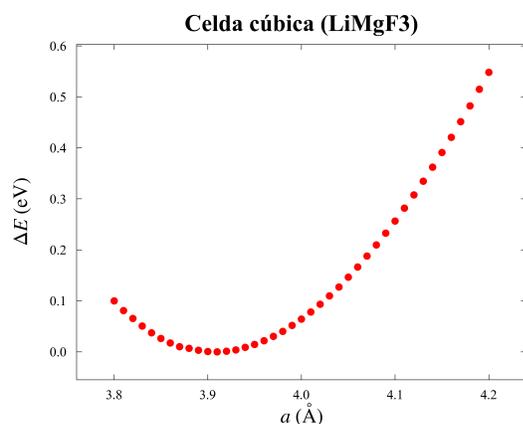


Figura 3.4: Relación entre la energía de la celda unidad cúbica de una perovskita de composición  $\text{LiMgF}_3$ .

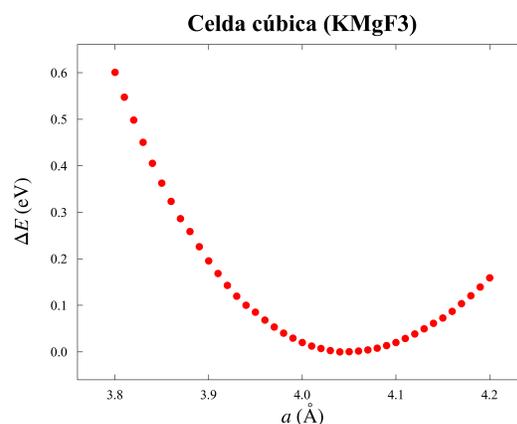


Figura 3.5: Relación entre la energía de la celda unidad cúbica de una perovskita de composición  $\text{KMgF}_3$ .

Se ha realizado el mismo análisis para los sistemas sustituyendo el Mg por Be (Fig 3.6), y por Ca (Fig. 3.7). Los resultados de los parámetros de red obtenidos se recogen en la Tabla 3.1

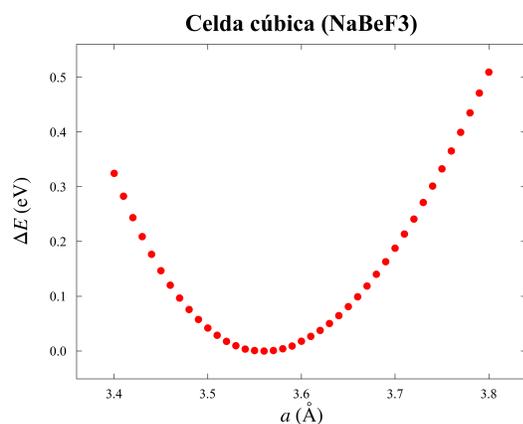


Figura 3.6: Relación entre la energía de la celda unidad cúbica de una perovskita de composición  $\text{NaBeF}_3$ .

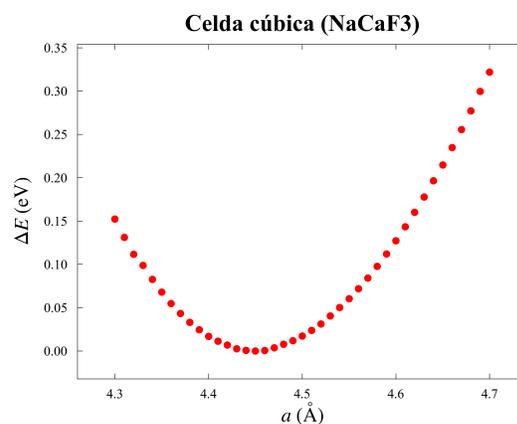


Figura 3.7: Relación entre la energía de la celda unidad cúbica de una perovskita de composición  $\text{NaCaF}_3$ .

En los resultados recogidos en la tabla (3.1) se puede observar que a medida que disminuye el número atómico, también lo hace el parámetro de malla, y cuando aumenta, también aumenta

dicho parámetro.

Este comportamiento lleva a pensar que el radio atómico juega un papel determinante en el parámetro. Los aumentos/disminuciones que presentan los alcalinos (1s) son mucho menores que los de los alcalino-térreos (2s).

Composición	$a$ (Å)	$a_{exp}$ (Å)
NaMgF <sub>3</sub>	3.94	3.84
LiMgF <sub>3</sub>	3.91	-
KMgF <sub>3</sub>	4.04	3.989
NaBeF <sub>3</sub>	3.56	-
NaCaF <sub>3</sub>	4.45	-

Tabla 3.1: Parámetros de malla que minimizan la energía de la celda cúbica calculada y parámetros de malla experimentales obtenidos en [31] y [32].

La búsqueda bibliográfica ha revelado una notable ausencia de datos experimentales o computacionales para los sistemas analizados. Esta limitación se atribuye, en gran medida, a la ausencia en la naturaleza de muchas de las especies estudiadas.

Los dos valores obtenidos presentes en la tabla (3.1) para el NaMgF<sub>3</sub> y el KMgF<sub>3</sub> con mayores a lo esperado, con una desviación del  $\pm 2.5\%$  y  $\pm 4\%$  respectivamente. Ambas han sido sobreestimadas, probablemente debido al empleo de una aproximación de gradiente generalizado (GGA) (Sec. 2.5.2).

### 3.3. Fase ortorrómbica

En la sección anterior se discutió la estructura cúbica debido a su alta simetría. Sin embargo, cuando se consideran las rotaciones, la simetría del sistema disminuye, haciendo más óptimo el uso de una celda ortorrómbica (Fig. 3.8). Esta celda pertenece al grupo espacial  $Pnma$  y se caracteriza por tener dos ejes menores,  $a$  y  $c$ , y un eje mayor  $b$  que se relacionan mediante la Ec. (3.1).

$$|a| = |c| = \frac{|b|}{\sqrt{2}} \quad (3.1)$$

En la estructura ortorrómbica (Fig. 3.8) se destacan en color naranja los octaedros BF<sub>6</sub> formados por seis átomos de flúor rodeando un átomo B. La importancia de estos recae en que, a pesar de que la estructura cristalina sufra deformaciones, la geometría de los octaedros no es modificada significativamente, ya que rotan manteniendo sus ángulos mayormente intactos.

A partir del parámetros de malla cúbico (Sec. 3.2), se puede relacionar la celda cúbica con la ortorrómbica mediante  $a = \sqrt{2}a_c$ , donde  $a_c$  es el parámetro cúbico y  $a$  uno de los ejes menores de la ortorrómbica.

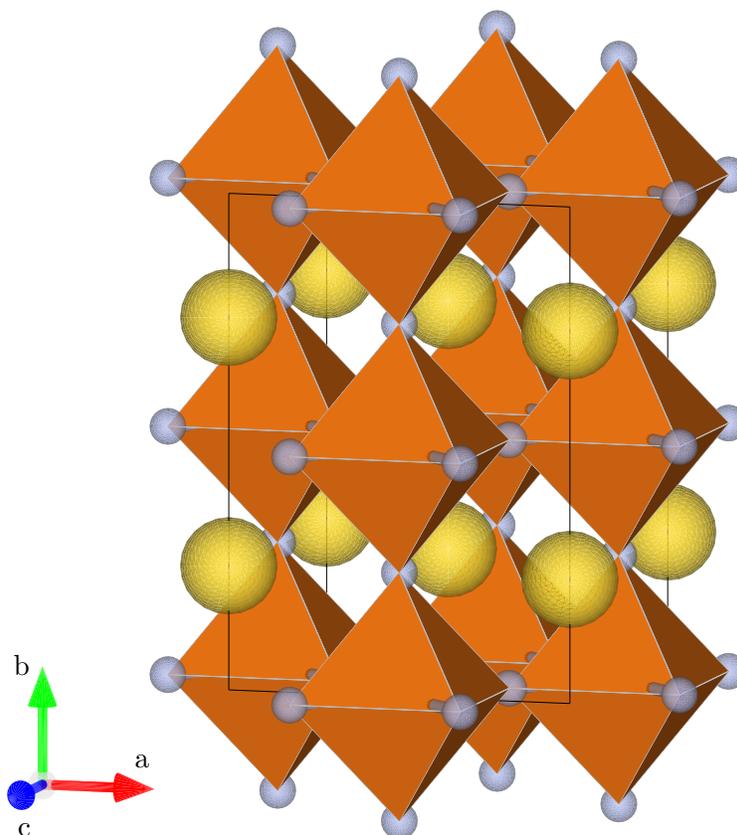


Figura 3.8: Estructura ortorrómbica de una pervoskita.

Utilizando esta relación, se calcularon los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  para cada una de las estructuras. Posteriormente, se realizó una optimización geométrica utilizando el parámetro *OPTGEOM* del programa CRYSTAL17. Este proceso ajusta los parámetros de malla iniciales para optimizar la geometría de la celda unidad. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.2.

Composición	Calculado			Experimental		
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
<b>NaMgF<sub>3</sub></b>	5.5685	7.7495	5.4165	5.3603	7.666	5.4884
<b>LiMgF<sub>3</sub></b>	5.5268	7.8160	5.5268	-	-	-
<b>KMgF<sub>3</sub></b>	5.7262	8.0983	5.7262	-	-	-
<b>NaBeF<sub>3</sub></b>	5.0352	7.1224	5.0352	-	-	-
<b>NaCaF<sub>3</sub></b>	6.2908	8.8968	6.29113	-	-	-

Tabla 3.2: Parámetros de malla optimizados para las estructuras ortorrómbicas. Tan solo se han encontrado datos experimentales para el NaMgF<sub>3</sub> [31].

Al igual que para la geometría cúbica, no ha sido posible encontrar valores reales o procedentes de simulaciones de los parámetros de malla más allá del compuesto NaMgF<sub>3</sub> [31]. Y, una vez más, los valores obtenidos son ligeramente mayores a los experimentales, lo cual se atribuye a la misma

causa, muy probablemente se deba al uso de un método de Gradiente Generalizado (GGA).

A pesar de haber realizado las optimizaciones pertinentes para la celda ortorrómbica, no se han empleado dichos datos para las simulaciones de ninguna de las posteriores secciones, todos ellos se basan en la optimización de parámetros de la celda cúbica como se menciona en la sección anterior (Sec 3.2).

### 3.4. Fase ortorrómbica rotada

Como se introdujo en la sección 1.2, la estabilidad estructural de las perovskitas se evalúa mediante el parámetro de tolerancia de Goldschmidt (Sec. 1.2), representado por la letra  $t$ , donde los radios atómicos de los iones  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_F$  son los únicos factores determinantes (Ec. 3.2).

$$t = \frac{r_A + r_F}{\sqrt{2}(r_B + r_F)} \quad (3.2)$$

En un estudio del año 2019 publicado por Christopher J. Bartel [14] se propuso un nuevo parámetro de tolerancia (Ec. 3.3) para estudiar la estabilidad de las perovskitas formadas con halógenos más pesados. No obstante, los resultados también mostraban un mayor éxito en la predicción de estabilidad de perovskitas con aniones ligeros, como el flúor.

El parámetro de tolerancia de Balter ( $\tau$ ), además de los radios iónicos, toma en cuenta explícitamente el número de oxidación del catión alcalino. Para las estructuras que conciernen a esta tesis se cumple que  $n_A = 1$ .

$$\tau = \frac{r_F}{r_B} - n_A \left( n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right) \quad (3.3)$$

Para los valores de los radios iónicos se han empleado los radios de Shannon [33]. Representan el radio efectivo de los iones en función de su número de coordinación, a pesar de que se supone que el radio iónico, por definición, es una característica de un ión aislado. El Litio presenta una excepción: su número de coordinación en esta estructura sería 12, pero debido a su pequeño tamaño y carga efectiva es improbable que pueda acomodarse en un entorno rodeado de 12 aniones (Sec. 1.2), por lo que se ha aproximado su radio iónico con una regresión lineal a partir de los datos previos [33], resultando  $r_{Li} = 1.28 \text{ \AA}$ .

En la Tabla 3.3 se recogen los valores de ambos parámetros de tolerancia para todas las estructuras.

Composición	$t$	$\tau$
NaMgF <sub>3</sub>	0.943	3.72
LiMgF <sub>3</sub>	0.904	3.87
KMgF <sub>3</sub>	1.031	3.55
NaBeF <sub>3</sub>	1.090	4.59
NaCaF <sub>3</sub>	0.827	4.50

Tabla 3.3: Parámetro de tolerancia de Goldschmidt y parámetro de Bartel [14] para las 5 composiciones de perovskitas.

Una estructura es considerada estable cuando su parámetro de tolerancia de Goldschmidt se encuentra en el rango  $0.825 < t < 1.059$  [14], y tiende a presentar rotaciones en los octaedros cuanto más se acerca al límite inferior.

En base a los valores de la Tabla 3.3 y al criterio previo, los más estables serían el  $\text{NaMgF}_3$ , el  $\text{LiMgF}_3$  y el  $\text{KMgF}_3$ ; mientras que el  $\text{NaBeF}_3$  no se formaría, y el  $\text{NaCaF}_3$  podría llegar a formarse, pero presentando una fuerte deformación de los octaedros.

Por otra parte, empleando el parámetro de tolerancia alternativo, se considera estable siempre que  $\tau < 4.18$  [14]. Siguiendo este criterio solo serían estables el  $\text{NaMgF}_3$ , el  $\text{LiMgF}_3$  y el  $\text{KMgF}_3$ .

### 3.4.1. Descomposición de las rotaciones: fase y antifase

Las rotaciones de los octaedros en la celda ortorrómbica  $Pnma$  se representan en las siguientes Figuras (Fig. 3.9 y Fig. 3.10). Las rotaciones siguen un patrón  $a^-b^+a^-$  [34] según la notación de Glazer (1.2).

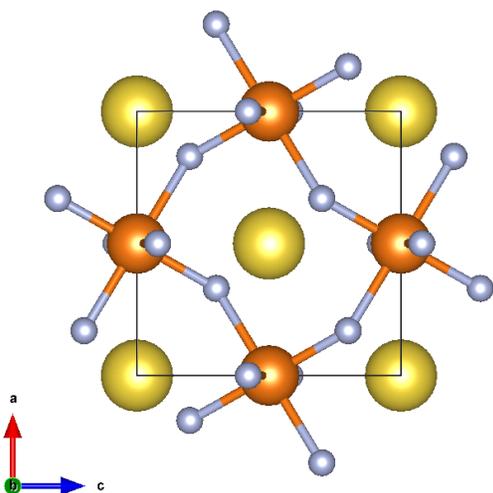


Figura 3.9: Vista a lo largo del eje  $[0\ 1\ 0]$  de una perovskita que presenta rotación en sus octaedros.

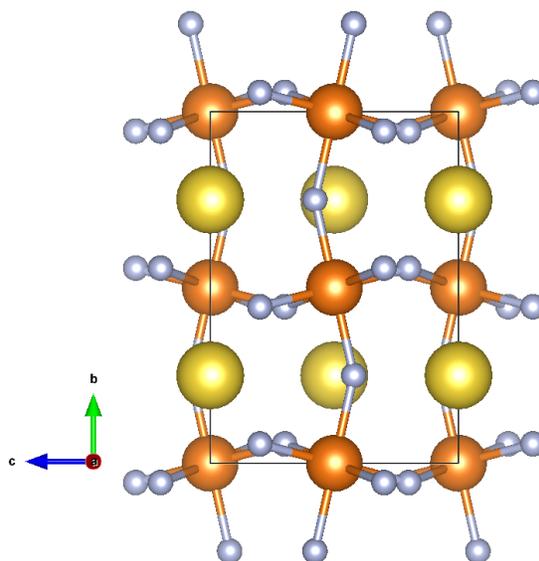


Figura 3.10: Vista a lo largo del eje  $[1\ 0\ 0]$  de una perovskita que presenta rotación en sus octaedros.

El desplazamiento de los octaedros puede descomponerse en dos contribuciones distintas. La primera es  $a^0b^+a^0$ , que corresponde a una rotación en fase alrededor del eje  $b$ . Los átomos de flúor sobre el plano  $[1\ 0\ 1]$  se desplazan de forma alterna, acercándose y alejándose del centro (Fig. 3.11).

El ángulo de rotación característico se define a partir de la Ec. 3.4, donde el parámetro  $c'$  es la coordenada de motivo del flúor implicado.

$$\theta_p = \arctan(1 - 4c') \quad (3.4)$$

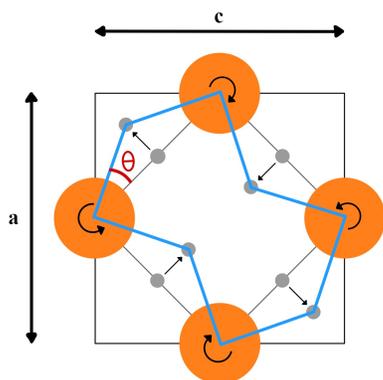


Figura 3.11: Vista sobre el eje [0 1 0]. Esquema de desplazamiento de los flúor implicados en la rotación en fase. En rojo, el ángulo característico de la rotación.

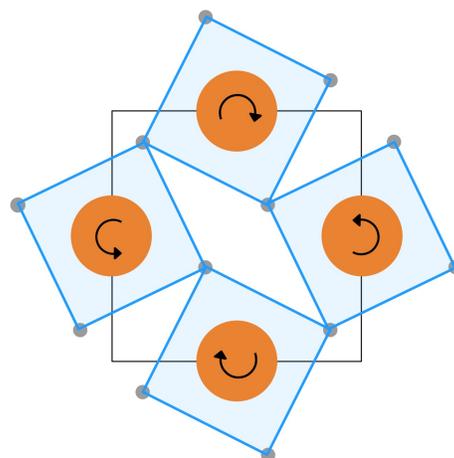


Figura 3.12: Vista sobre el eje [0 1 0]. Visualización de la rotación en fase de los octaedros sobre el plano [1 0 1].

La segunda es  $a^-b^0a^-$ , que representa una rotación en antifase alrededor de los ejes  $a$  y  $c$ . Los átomos de flúor sobre el plano [1 1 0] inclinando los octaedros como se observa en la Figura 3.11.

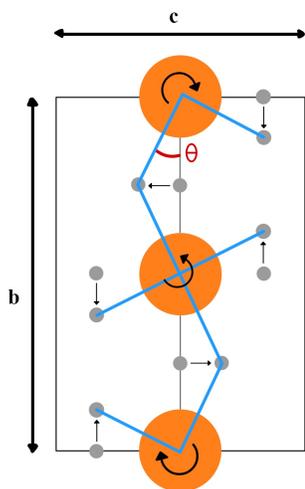


Figura 3.13: Vista sobre el eje [1 0 0]. Esquema de desplazamiento de los iones de flúor implicados en la rotación en antifase. En rojo, el ángulo característico de la rotación.

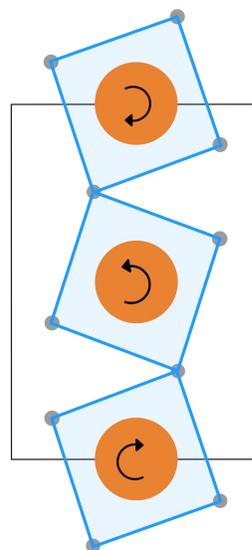


Figura 3.14: Vista sobre el eje [1 0 0]. Visualización de la rotación en antifase de los octaedros sobre el plano [0 1 1].

El ángulo de rotación característico se define a partir de la Ec. 3.5, donde una vez más, el parámetro  $c'$  es la coordenada de motivo del flúor implicado.

$$\theta_a = \arctan\left(\frac{4c'}{\sqrt{2}}\right) \quad (3.5)$$

### 3.5. Energías de estabilización de rotaciones

En esta sección se analizará el comportamiento de la energía en la celda ortorrómbica en función del ángulo de rotación asociado a los desplazamientos descritos en la sección anterior. El objetivo principal es identificar los ángulos de rotación que se corresponden a configuraciones de energía mínima, lo cual indica una posición de equilibrio estable.

Un sistema puede presentar tanto equilibrio estable como inestable. En un equilibrio estable, la energía alcanza un mínimo para un desplazamiento atómico  $\delta R$ ; es decir, ante cualquier perturbación, la estructura tenderá a regresar a dicha configuración de forma natural. Por el contrario, en un equilibrio inestable el sistema se encuentra en un máximo relativo, y las perturbaciones empujan al sistema hacia una configuración de menor energía, y no es posible devolverla a la posición de inicial sin un aporte energético externo.

Para las perovskitas la configuración sin rotación se corresponde a una posición de equilibrio. El objetivo de esta sección es determinar si se trata de uno estable o inestable y, en caso de ser inestable, identificar el ángulo de rotación que lleva al sistema a un equilibrio estable.

#### 3.5.1. Rotación en fase

En primer lugar, se han realizado varios cálculos para el  $\text{NaMgF}_3$ . El procedimiento seguido ha consistido en cambiar la geometría siguiendo los patrones mostrados en la Sección 3.4, manteniendo fija la geometría de los octaedros (Sec. 3.4), pero variando las posiciones de los aniones F.

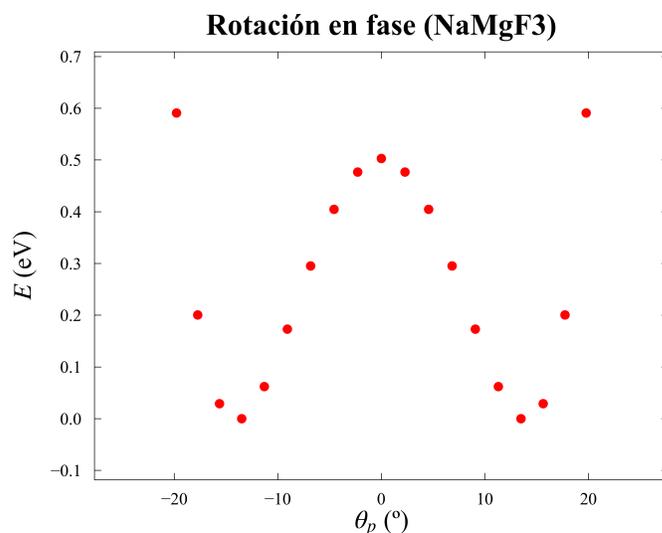


Figura 3.15: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en fase para el  $\text{NaMgF}_3$ .

Para cada una de las configuraciones obtenidas, se ha calculado la energía de la celda unidad y los resultados se han representado en la Figura 3.15.

Se corrobora que la configuración inicial sin rotación en este sistema se corresponde a un equilibrio inestable. El mínimo de energía se encuentra en un ángulo  $\theta_p = 13.49^\circ$ , por lo que la estructura cristalina presentará octaedros inclinados.

Se han realizado los mismos cálculos para las 4 estructuras cristalinas con composiciones similares mencionadas en la Sección 3.2 (Fig. 3.16, Fig. 3.17, Fig. 3.18 y Fig. 3.19).

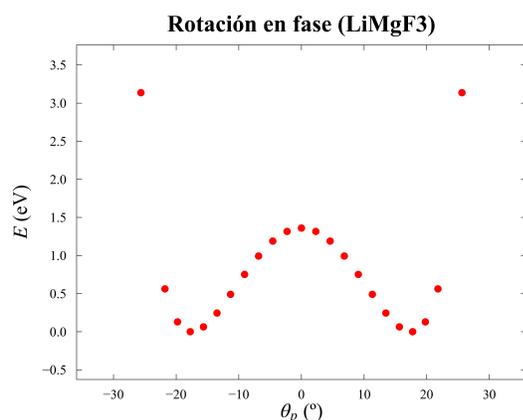


Figura 3.16: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en fase para el LiMgF<sub>3</sub>.

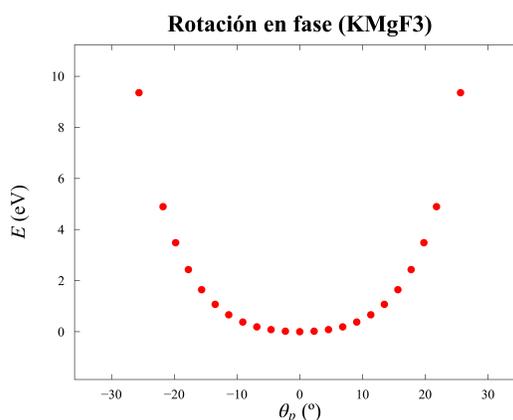


Figura 3.17: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en fase para el KMgF<sub>3</sub>.

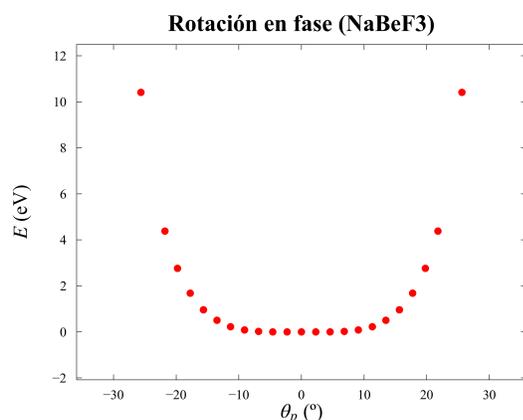


Figura 3.18: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en fase para el NaBeF<sub>3</sub>.

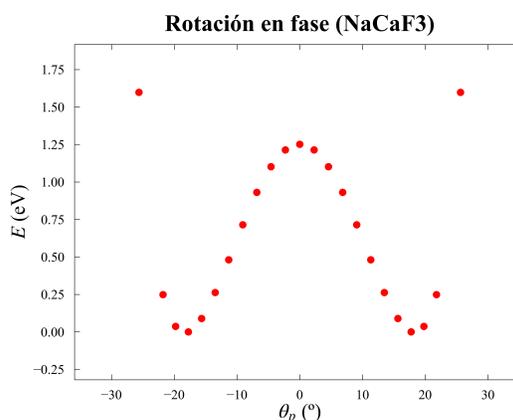


Figura 3.19: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en fase para el NaCaF<sub>3</sub>.

Los resultados muestran que tanto en el KMgF<sub>3</sub> como en el LiMgF<sub>3</sub> los mínimos de energía se encuentran en un ángulo de rotación de  $\theta_p = 17.74^\circ$ , lo que sugiere una estructura cristalina similar al NaMgF<sub>3</sub>. En el caso del NaBeF<sub>3</sub>, se observa un ligero mínimo en  $\theta_p = 4.57^\circ$ , aunque la

profundidad del pozo de energía es considerablemente menor, alrededor de  $\approx 10^{-3}$  eV.

Por último, se observa que los mínimos energéticos más pronunciados se encuentran en las perovskitas con menor parámetro de tolerancia (Tab. 3.3), y siendo, a rasgos generales, más evidente cuanto menor sea dicho parámetro.

### 3.5.2. Rotación en antifase

Se ha realizado un análisis similar al de sección anterior para la rotación en antifase.

La perovskita de  $\text{NaMgF}_3$  presenta una estructura similar de doble pozo similar, con un equilibrio inestable en  $\theta_a = 0^\circ$  y con dos pozos de energía simétricos para ambos sentidos de rotación. En este caso no se han recogido datos en dirección positiva y negativa de la rotación, se han centrado las simulaciones en una sola dirección, por lo que en ninguna de las siguientes figuras se aprecia el pozo.

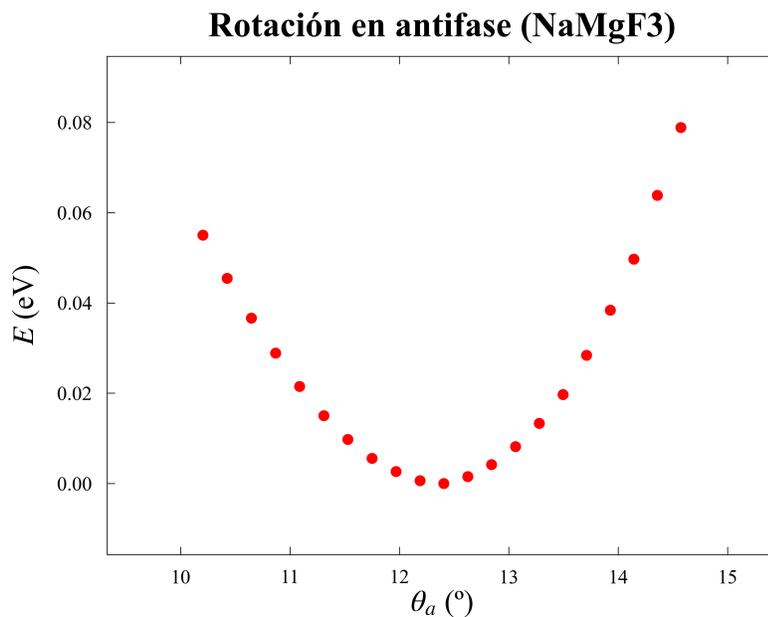


Figura 3.20: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en antifase para el  $\text{NaMgF}_3$ .

En la Figura (3.20) se observa un mínimo alrededor de  $\theta_a = 12.41^\circ$ .

Una vez más, con el objetivo de analizar cómo variaciones en el radio de los iones implicados en la estructura de la perovskita afecta a las rotaciones se ha repetido el procedimiento para los 4 sistemas alternativos (Fig. 3.21, Fig. 3.22, Fig. 3.23 y Fig. 3.24).

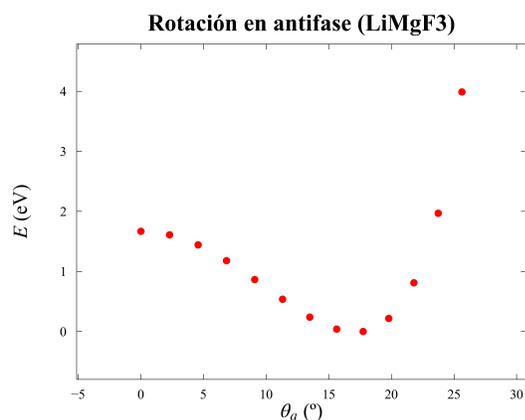


Figura 3.21: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en antifase para el LiMgF<sub>3</sub>.

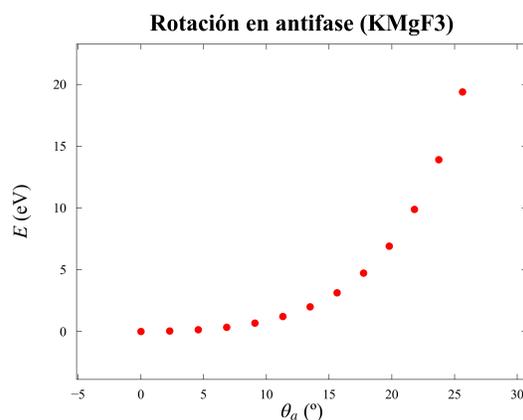


Figura 3.22: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en antifase para el KMgF<sub>3</sub>.

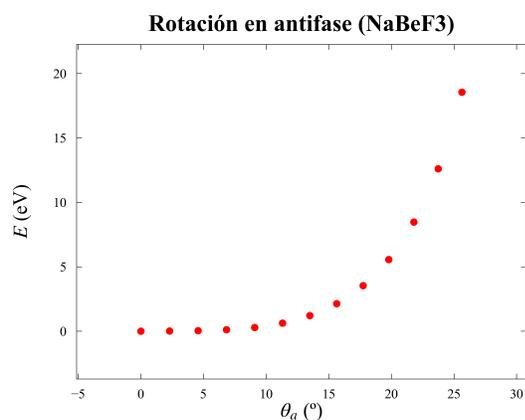


Figura 3.23: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en antifase para el NaBeF<sub>3</sub>.

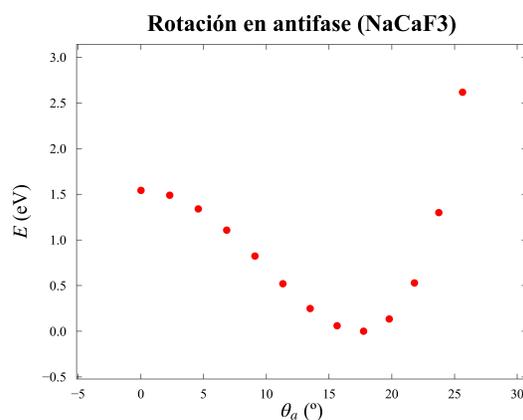


Figura 3.24: Distribución de la diferencia de energía en función del ángulo de desplazamiento de la rotación en antifase para el NaCaF<sub>3</sub>.

Sigue un comportamiento similar al mostrado en la sección anterior 3.5.1. Para el LiMgF<sub>3</sub> y el NaCaF<sub>3</sub>, el mínimo de energía es mucho más pronunciado que para el caso base, encontrándose en un ángulo de  $\theta_a = 17.74^\circ$ . Tanto para el KMgF<sub>3</sub> como para el NaBeF<sub>3</sub>, la rotación no es energéticamente favorable.

Estos resultados siguen la línea de lo predicho con el parámetro de Goldschmidt [35]. Como se observa en la Tabla 3.3, las perovskitas con un parámetro de tolerancia más bajo poseen mayor tendencia a rotar para minimizar la energía de la celda.

### 3.6. Descomposición de la energía

Continuando con la estructura planteada en la sección de objetivos, en esta sección se comparará la influencia de la energía cinética y la energía potencial para determinar cuál de las dos es la que

más contribuye a las rotaciones.

El modelo de Goldschmidt destaca la importancia del cociente entre los radios iónicos de los cationes A y B ( $r_A/r_B$ ). Basándonos en este modelo, se esperan dos resultados clave: en primer lugar, que la influencia de la repulsión electrostática domine claramente sobre el efecto de la energía cinética; y segundo, que en las perovskitas donde el catión A tiene un número atómico menor que el catión B, la energía potencial electrostática disminuya más bruscamente cerca de la posición de equilibrio en comparación con el resto.

En la primera subsección, se analizará la rotación en fase de los octaedros, y posteriormente, se estudiarán los efectos en la rotación en antifase. En ambos casos, se compararán los resultados del  $\text{NaMgF}_3$  con los del resto de estructuras estudiadas, de la misma forma que en la sección anterior.

### 3.6.1. Rotación en fase

En primer lugar, se han realizado cálculos detallados para la perovskita de  $\text{NaMgF}_3$  durante la rotación en fase de los octaedros para descomponer la energía total en la energía cinética electrónica, y la suma de las energías potenciales de repulsión electrón-electrón, núcleo-núcleo, y la atractiva electrón-núcleo, bajo el nombre de energía potencial. El objetivo es ver el efecto sobre la energía total de cada una de las componentes, cinética y potencial, para diferentes ángulos de rotación. En la Figura 3.25 se muestran los resultados de esta descomposición para desplazamientos alrededor de la posición inicial.

En todas las figuras se representan las variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada.

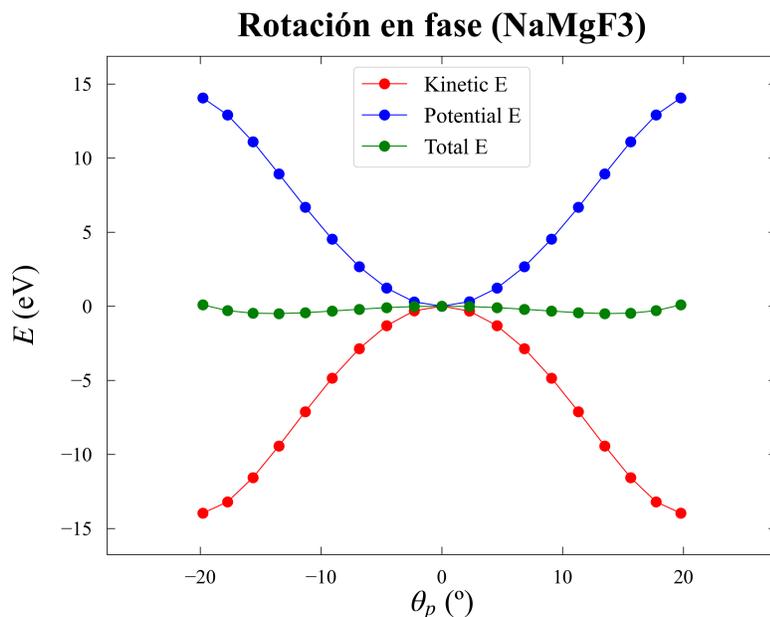


Figura 3.25: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en fase del  $\text{NaMgF}_3$ .

En la Figura 3.25 se observa que, para ángulos de rotación de hasta  $20^\circ$ , la energía potencial aumenta, mientras que la energía cinética disminuye simétricamente respecto al  $0^\circ$ , como era de esperar (Sec. 3.5.1.) A esta escala ambas presentan una tendencia no lineal. La magnitud de las variaciones energéticas, tanto cinética como potencial, es un orden de magnitud mayor que la variación en la energía total.

Por otro lado, es importante destacar que ninguna de las componentes presenta un mínimo en la posición de estabilización  $\theta_p = 13.49^\circ$  (Sec. 3.5.1). Ambas componentes tienden a compensarse entre ellas pero, en contra de lo que se esperaba observar, es la energía cinética la responsable de la disminución de la energía.

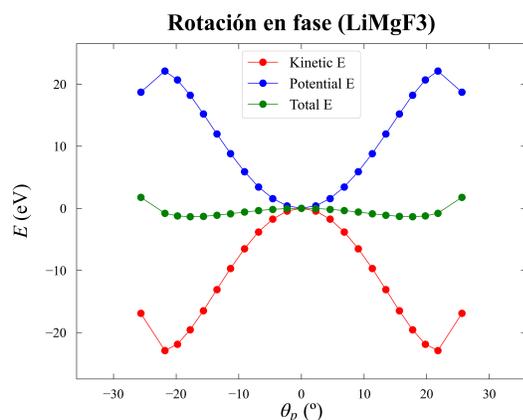


Figura 3.26: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en fase del LiMgF<sub>3</sub>.

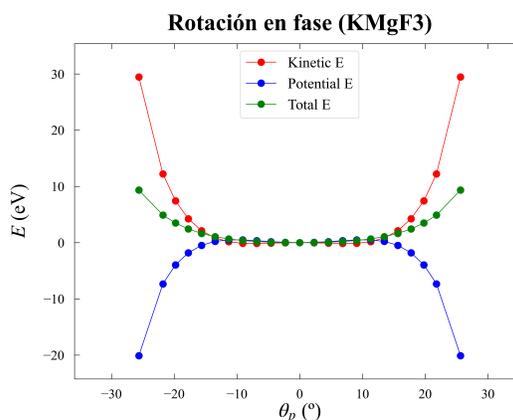


Figura 3.27: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en fase del KMgF<sub>3</sub>.

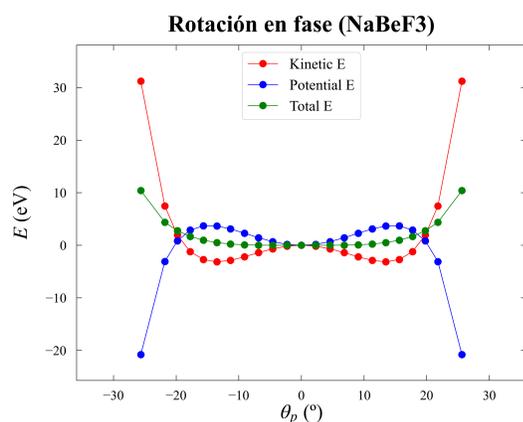


Figura 3.28: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en fase del NaBeF<sub>3</sub>.

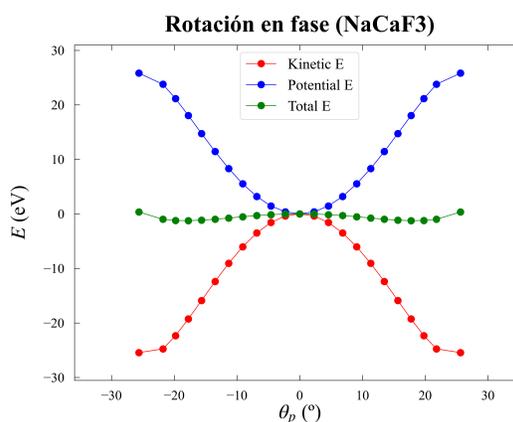


Figura 3.29: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en fase del NaCaF<sub>3</sub>.

Para comprobar si este fenómeno ocurre sistemáticamente en otras estructuras, se ha realizado la

misma descomposición de la energía en las cuatro estructuras similares:  $\text{LiMgF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{NaBeF}_3$ , y  $\text{NaCaF}_3$ . Las Figuras 3.26, 3.27, 3.28 y 3.29 muestran los resultados correspondientes a estas perovskitas.

En primer lugar, se ha ampliado el rango de rotación hasta  $30^\circ$  con el objetivo de analizar la tendencia de la energía potencial y cinética más allá del mínimo sugerido por la Figura 3.25.

Respecto a las dos estructuras que presentan rotación (Sec. 3.5.1), el  $\text{LiMgF}_3$  (Fig. 3.26) y el  $\text{NaCaF}_3$  (Fig. 3.29), ambas siguen la misma tendencia observada en la Figura 3.25 para el  $\text{NaMgF}_3$ , donde la energía cinética disminuye mientras que la potencial aumenta. En la Figura 3.26, correspondiente al  $\text{LiMgF}_3$ , se observa que esta tendencia persiste hasta un ángulo alrededor de  $20^\circ$ , donde la energía potencial alcanza un máximo y comienza a disminuir, mientras que la energía cinética llega a un mínimo y empieza a aumentar. Sin embargo, este mínimo está muy alejado del ángulo óptimo de rotación (Sec. 3.5.1), y se encuentra en un régimen donde la energía total es mayor incluso que la de la estructura no rotada. Por otro lado, en el  $\text{NaBeF}_3$ , un sistema que no presenta rotación, se aprecia un comportamiento inicial similar, con la energía cinética disminuyendo y la potencial aumentando (Fig. 3.28), pero ambas energías alcanzan sus extremos relativos rápidamente, cambiando luego la tendencia. Este efecto es aún más pronunciado en la Figura 3.27 para el  $\text{KMgF}_3$ , donde apenas se observa el primer comportamiento, ya que la energía potencial disminuye rápidamente mientras que la energía cinética aumenta.

En ninguno de los casos la energía potencial desempeña un papel decisivo en la energía total; es la disminución de la energía cinética la que provoca los mínimos de energía en las configuraciones rotadas.

### 3.6.2. Rotación en antifase

En segundo lugar se ha realizado un análisis muy similar al anterior para la rotación en antifase, enfocando en comprobar si se repiten los comportamientos excepcionales de la energía cinética de la sección anterior.

En primer lugar se ha analizado la estructura  $\text{NaMgF}_3$  (Fig. 3.30). En este caso se ha reducido la región de interés alrededor del ángulo óptimo de rotación  $\theta_a = 12.41^\circ$ .

Los resultados del  $\text{NaMgF}_3$  (Fig. 3.30) muestran un comportamiento similar al observado en la sección anterior (Sec. 3.6.1). La energía cinética sigue siendo la que disminuye, mientras que la energía potencial permanece continúa aumentando respecto a la posición de equilibrio. Los órdenes de magnitud también coinciden, con variaciones en la energía potencial y cinética aproximadamente un orden de magnitud mayores que las de la energía total. Además, los extremos relativos de ambas componentes, cuando están presentes, se encuentran en ángulos de rotación mayores, fuera del rango estudiado.

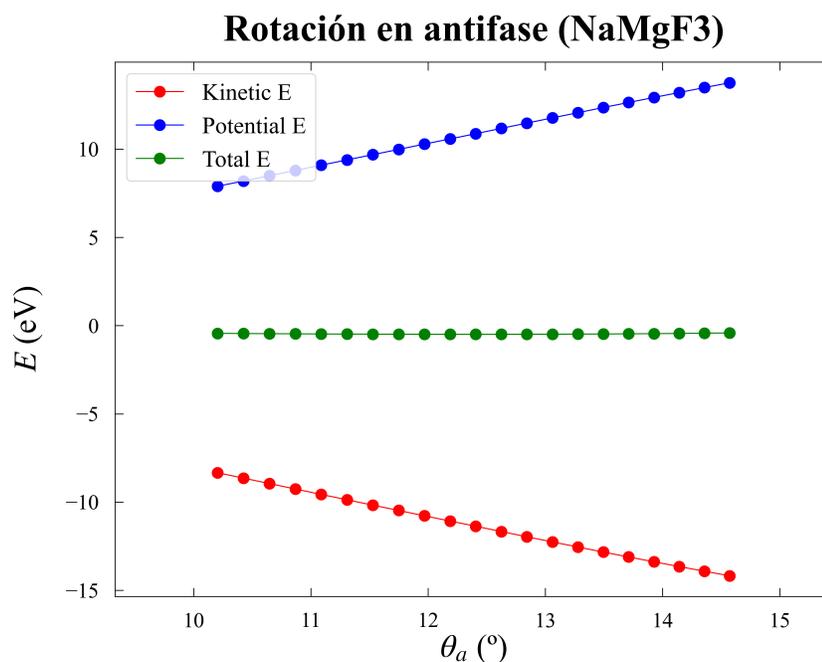


Figura 3.30: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en antifase del NaMgF<sub>3</sub>.

Se aplicó el mismo análisis a las rotaciones en antifase de las perovskitas LiMgF<sub>3</sub>, KMgF<sub>3</sub>, NaBeF<sub>3</sub> y NaCaF<sub>3</sub>. Los resultados se muestran en las Figuras 3.31, 3.32, 3.33 y 3.34.

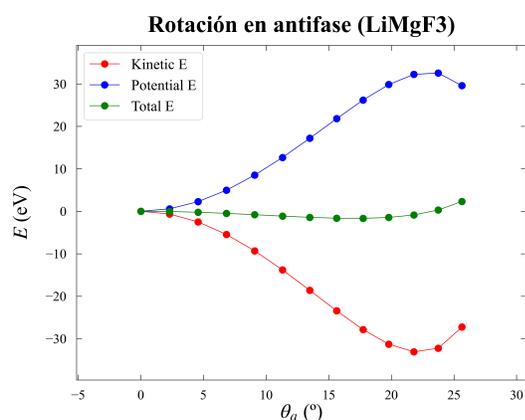


Figura 3.31: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en antifase del LiMgF<sub>3</sub>.

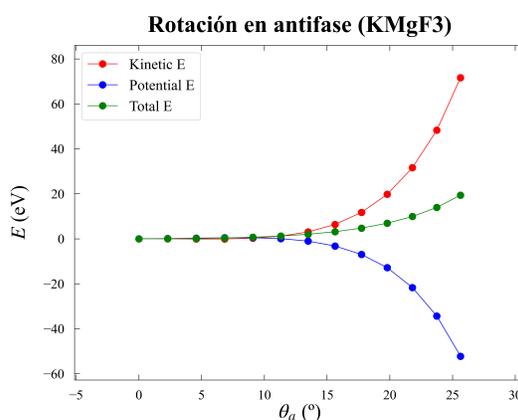


Figura 3.32: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en antifase del KMgF<sub>3</sub>.

Para obtener una visión más general del comportamiento de la energía se ha escogido un mayor rango de interés, que recorra desde la posición inicial en  $\theta_{min} = 0^\circ$ , hasta ángulos mayores que los de equilibrio  $\theta_{max} = 25^\circ$ . A diferencia de las rotaciones en fase no se incluyen ángulos de rotación

negativos, ya que son simétricos respecto a la posición inicial  $\theta = 0^\circ$ .

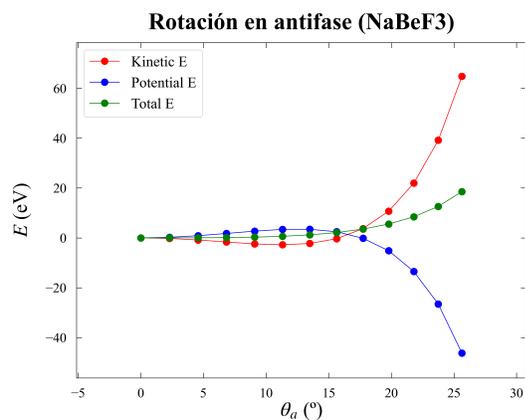


Figura 3.33: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en antifase del NaBeF<sub>3</sub>.

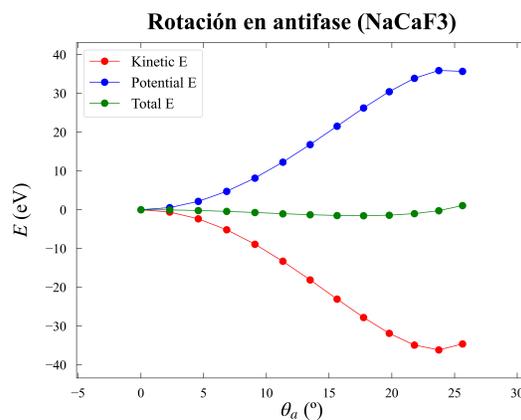


Figura 3.34: Variaciones de las energías cinética, potencial y total respecto a la geometría no deformada. Giro en antifase del NaCaF<sub>3</sub>.

Los resultados muestran que las perovskitas que rotan en antifase son LiMgF<sub>3</sub> (Fig. 3.31) y NaCaF<sub>3</sub> (Fig. 3.34, al igual que en la rotación en fase (3.6.1)). En estos casos, la disminución de la energía cinética es, una vez más, la principal responsable de la reducción en la energía total. Ambas energías alcanzan sus extremos relativos más allá del ángulo de equilibrio, donde la energía total supera la del estado no rotado, lo que indica que esa configuración no es estable. En las que no rotan, KMgF<sub>3</sub> (Fig. 3.32) y NaBeF<sub>3</sub> (Fig. 3.33), la energía cinética tiende a aumentar mucho antes, mientras que la energía potencial disminuye. En ambos tipos de rotación, fase y antifase, se observan comportamientos similares.

### 3.7. Análisis de las cuencas atómicas

El análisis previo reveló que la energía cinética es, al contrario de lo que se esperaba, el factor principal que impulsa las rotaciones de los octaedros en las estructuras.

Para comprender mejor este fenómeno, se ha realizado un análisis topológico de la energía cinética. Este análisis permite visualizar la distribución espacial de la energía cinética y su forma alrededor de los iones. Para llevar a cabo este estudio, se ha utilizado el programa TOPOND [29], que ha generado un mapa detallado de la energía cinética.

En primer lugar se han comparado los resultados de la energía cinética Lagrangiana con la Hamiltoniana (Sec. 2.7), con el objetivo de seleccionar para el análisis la que mayor grado de precisión aportara. Para la comprobación simplemente se ha comparado el valor de la energía cinética de toda la estructura con la suma de las energías cinéticas Lagrangiana y Hamiltoniana individuales de cada átomo de motivo, y el resultado ha sido consistente a lo largo de todos los sistemas analizados: la energía cinética Hamiltoniana presentaba desviaciones del orden de  $10^{-5} \%$  respecto a la energía total, mientras que las desviaciones en la Lagrangiana eran mucho mayores, con desviaciones de orden de  $10^{-4} \%$ .

Seguidamente se ha realizado una mapa de la topología de la energía cinética Hamiltoniana para la rotación en fase de la perovskita de  $\text{NaMgF}_3$ . La Figura 3.35 muestra el mapa de la energía cinética en la configuración no rotada, mientras que la Figura 3.36 presenta el mismo mapa para una rotación de gran amplitud, más allá del ángulo de estabilización.

Al observar las figuras, se puede apreciar que los valores de energía cinética son significativamente más altos alrededor de los núcleos, mientras que las regiones interatómicas presentan valores mucho menores.

En ambas figuras, la energía cinética alrededor de los iones de magnesio se distribuye uniformemente en todas las direcciones, formando una estructura muy circular, achatada en los extremos cerca de la zona de enlace con los Mg.

Sin embargo, los iones de flúor muestran un comportamiento distinto. En la fase no rotada (Fig. 3.35), la energía cinética en la periferia del flúor se extiende notablemente hacia los átomos de magnesio, manteniendo una forma simétrica, pero alejándose mucho del perfil circular de los magnesios. Este comportamiento indica una deslocalización de los pares de electrones enlazantes entre ambos iones. Además, se observan dos pequeños picos de energía cerca del núcleo, situados en lados opuestos y alineados en la dirección complementaria al enlace.

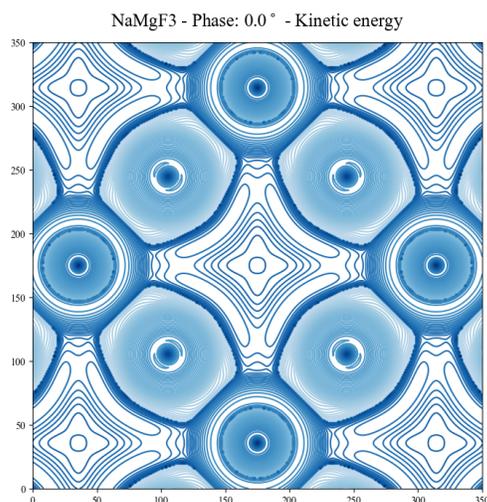


Figura 3.35: Distribución espacial en escala logarítmica de la energía cinética Hamiltoniana en la fase no rotada de  $\text{NaMgF}_3$ . Vista a lo largo del eje  $[0\ 1\ 0]$ .

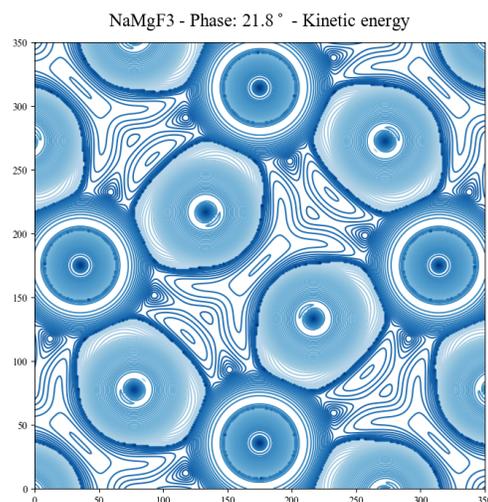


Figura 3.36: Distribución espacial en escala logarítmica de la energía cinética Hamiltoniana en el  $\text{NaMgF}_3$ , con una rotación en fase  $\theta_p = 21.8^\circ$ . Vista a lo largo del eje  $[0\ 1\ 0]$ .

Al comparar con la estructura tras una rotación significativa (Fig. 3.36), se notan dos cambios importantes. En primer lugar, la distribución de la energía cinética alrededor de los iones de flúor se deforma drásticamente, derivando hacia el ion de flúor más cercano. Esto muestra que la energía cinética se redistribuye en respuesta a la rotación, rompiendo la forma esférica que el modelo de GoldSchmidt 1.2 induce a pensar. En segundo lugar, el par de picos de energía cinética cerca del

núcleo se reduce a uno solo, orientado hacia el ion de flúor más cercano. Esta nueva distribución genera valles y máximos en las regiones interatómicas, lo que podría tener implicaciones en la estabilidad de la fase rotada.

Se han analizado múltiples ángulos de rotación, tanto en fase como en antifase, y se ha extendido el estudio a todas las perovskitas mencionadas previamente, independientemente de si presentan o no una rotación observable. Dado que la deformación es consistente a lo largo de todas las estructuras y tipos y ángulos de rotación, no se han incluido todas las imágenes en esta sección, pero los resultados reafirman las conclusiones extraídas sobre el  $\text{NaMgF}_3$ .

### 3.7.1. Atom-Type-Based Potential (ATBP)

En la sección anterior se ha visto cómo la distribución de la energía cinética en los átomos de magnesio y flúor no se comporta de la misma forma bajo las rotaciones, siendo que una se deforma mientras que la otra permanece inalterada. Esto motiva el desarrollo de esta sección, en la que se analizarán las contribuciones energéticas de cada uno de los átomos equivalentes en la celda unidad.

Para obtener la contribución de cada una de las energías se empleará el programa CRYSTAL17, como en muchas otras partes del trabajo, que implementa una división energética entre átomos no equivalentes haciendo uso de la teoría de átomos en moléculas 2.6. En esta sección, a diferencia de las anteriores, solo se han estudiado aquellas perovskitas que sí presentan rotación:  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LiMgF}_3$  y  $\text{NaCaF}_3$ .

En el motivo de la perovskita  $\text{ABF}_3$  del grupo espacial  $Pnma$ , hay dos átomos de flúor no equivalentes, el primero en la posición  $(0.5, 0.25, 0)$  en coordenadas fraccionarias, al que se denominará como  $F_{top}$  y que participa tanto en las rotaciones en fase como en antifase; y el segundo con las coordenadas  $(0.25, 0, 0.75)$ , identificado como  $F_{lat}$ , pero, a diferencia de su homólogo, no participa en las rotaciones en fase. Es importante señalar que la rotación en fase solo involucra a los  $F_{top}$ , mientras que la rotación en antifase involucra a ambos.

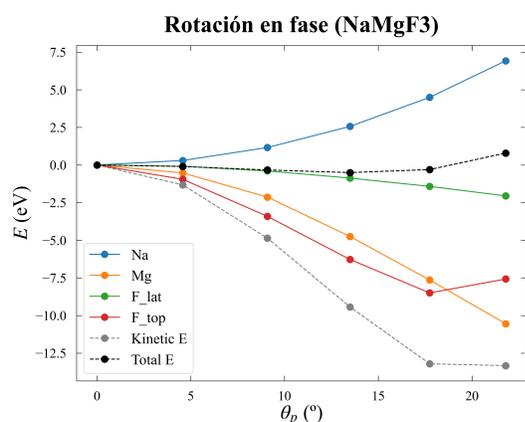


Figura 3.37: Variación de la energía por cuencas atómicas en la rotación en fase del  $\text{NaMgF}_3$ .

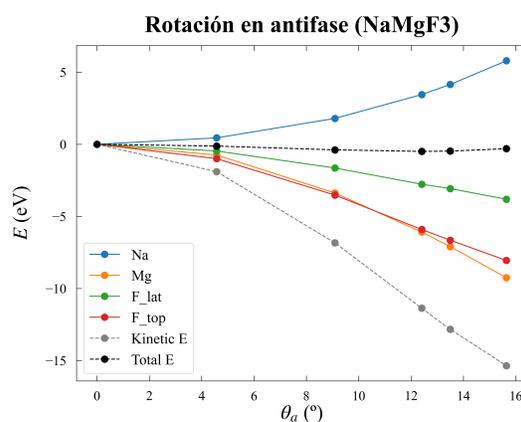


Figura 3.38: Variación de la energía por cuencas atómicas en la rotación en antifase del  $\text{NaMgF}_3$ .

En primer lugar, se han obtenido los resultados para el  $\text{NaMgF}_3$ , tanto para la rotación en fase (Fig. 3.37) como para la de antifase (Fig. 3.38).

La energía del Na aumenta, mientras que la del Mg disminuye, ambas parecen no ser afectadas significativamente por la rotación. En la rotación en fase, la energía del  $F_{lat}$  disminuye ligera y uniformemente, mientras que en la rotación en antifase, en la que sí se desplaza el ión, también disminuye uniformemente, pero con una magnitud de aproximadamente el doble. Por último, en la rotación en fase, los  $F_{top}$  son los que más reducen su energía, alcanzando un mínimo cerca del ángulo de equilibrio; en la rotación en antifase se observa una reducción similar, pero no se alcanza el mínimo, probablemente debido al rango de interés seleccionado.

Como se ha mencionado previamente, se ha realizado el mismo análisis para las perovskitas de  $\text{LiMgF}_3$  y  $\text{NaCaF}_3$ , en este caso aumentando el rango de interés de la rotación en antifase hasta  $\theta_{max} \approx 25^\circ$ .

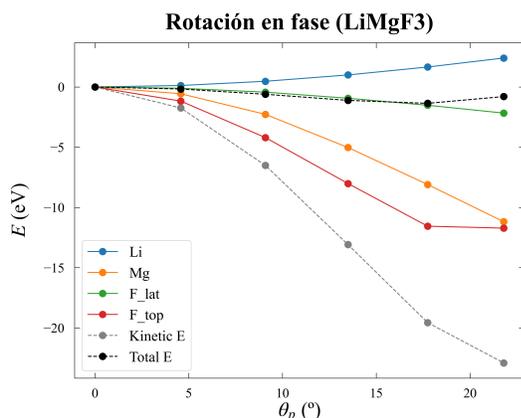


Figura 3.39: Variación de la energía por cuencas atómicas en la rotación en fase del  $\text{LiMgF}_3$ .

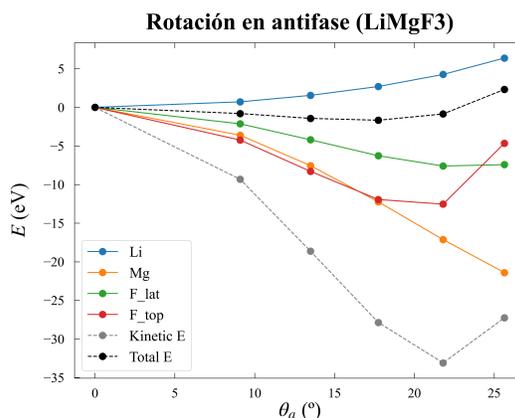


Figura 3.40: Variación de la energía por cuencas atómicas en la rotación en antifase del  $\text{LiMgF}_3$ .

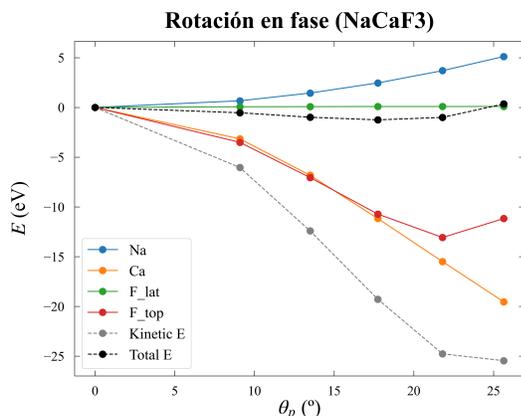


Figura 3.41: Variación de la energía por cuencas atómicas en la rotación en fase del  $\text{NaCaF}_3$ .

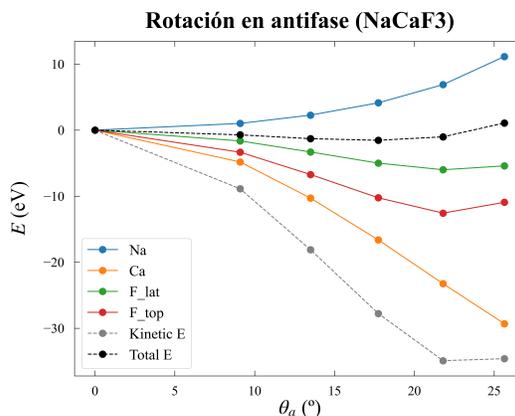


Figura 3.42: Variación de la energía por cuencas atómicas en la rotación en antifase del  $\text{NaCaF}_3$ .

En todos los casos las variaciones de la energía para ambos cationes siguen el mismo comportamiento. El catión A (Li ó Na) aumenta su energía progresivamente con la rotación, mientras que la energía del catión B (Mg ó Ca) disminuye uniformemente.

En la rotación en fase (Fig. 3.37, Fig. 3.39 y Fig. 3.41) se observa claramente que la energía cinética se ve muy influenciada por las variaciones en la energía de los  $F_{top}$ . Mientras que los  $F_{lat}$ , que no participan en esta rotación, presentan variaciones de energía muy pequeñas y sin extremos relativos, comportamiento idéntico al de los cationes.

Por último, en las rotaciones en antifase (Fig 3.40 y Fig. 3.42.) los  $F_{top}$  siguen jugando un papel fundamental, pero se reduce su contribución a la energía total. No obstante, los  $F_{lat}$ , que sí toman parte en esta rotación, presentan un comportamiento similar al de los  $F_{top}$ : aumentan su contribución a la energía total respecto a la rotación en fase, y su variación pierde el carácter lineal, apareciendo un mínimo relativo más allá del ángulo de rotación estable.

En base a lo analizado está claro que la energía de los átomos de flúor que participan en las rotaciones juegan un papel decisivo en las estabilidad, mientras que los cationes quedan relegados a un segundo plano. Esto se presenta como un hecho sorprendente, ya que el parámetro de GoldSchmidt está fuertemente relacionado con la relación entre los radios iónicos de los cationes  $r_A/r_B$ .

# 4

## Conclusiones

---

A lo largo de este trabajo se han empleado métodos de primeros principios para analizar estructuras cristalinas tipo Perovskita. Han arrojado resultados precisos para sistemas estables y presentes en la naturaleza como el  $\text{NaMgF}_3$ , pero también para otras que no, como el  $\text{LiMgF}_3$ .

Un aspecto central de la investigación ha sido evaluar hasta qué punto el parámetro de Goldschmidt, basado en el radio iónico, es fiable para describir las deformaciones en perovskitas. Se ha comprobado que predice correctamente tanto la estabilidad de la estructura como la aparición de rotaciones en los octaedros. Además, se han comparado con las predicciones del parámetro  $\tau$  de Balter [35], y concuerdan pese a ligeras desviaciones.

A partir de la descomposición de la energía se ha concluido que la energía cinética juega un papel determinante en las rotaciones  $a^-b^+a^-$ . Este resultado contradice directamente a la idea de que son las repulsiones electrostáticas debido a la superposición de radios atómicos las que empujan a la estructura a deformarse.

El parámetro de Goldschmidt produce predicciones correctas para los sistemas estudiados basándose en los radios iónicos, a pesar de que la repulsión electrostática no es la contribución energética principal. En base a lo argumentado anteriormente se plantea la posibilidad de que el radio iónico no sea el factor más relevante en la estabilidad de la molécula, y que otras características de los iones o de los enlaces sean más determinantes.

Por otra parte el análisis topológico muestra que la distribución de la energía cinética alrededor del núcleo de los átomos de flúor se deforma notablemente y rompe la forma aproximadamente circular que debería de tener si los iones fueran esferas rígidas con un radio iónico fijado (Sec. 1.2), sino que se deforma para acomodarse a la configuración final. Esto sugiere una mayor deslocalización de los electrones de las capas más externas, reduciendo la repulsión electrostática con el resto de electrones del sistema, [36] y con ello la energía total.

Por último, se ha analizado la energía cinética por cuencas atómicas. Y los resultados muestran

que son los átomos de flúor, especialmente los  $F_{top}$  situados en el plano  $ac$ , los que provocan esa disminución de la energía. En la rotación en antifase se observa que, si los  $F_{lat}$  mantienen su posición inicial, la energía cinética asociada a su cuenca atómica no disminuye.

La definición matemática del parámetro de Goldschmidt (Ec. 1.4) sugiere que los radios iónicos de los cationes A y B son los factores determinantes en las rotaciones (Sec. 1.2) de los octaedros, mientras que la influencia de los aniones se ve relegada a un segundo plano. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que los aniones que se desplazan durante estas rotaciones son los que mayormente influyen en la energía del sistema.

Además, se ha observado que los iones de flúor desplazados tienden a alejarse de los cationes de mayor tamaño, lo que los lleva a aproximarse entre ellos. Este comportamiento genera una mayor deslocalización electrónica hacia la región interatómica, como se aprecia en la Figura 1. Este fenómeno sugiere la posibilidad de una interacción débil, posiblemente de carácter antienlazante, entre los iones de flúor.

## Referencias

- [1] Helen D. Megaw. Crystal Structure of Barium Titanate. *Nature*, 155(3938):484–485, 4 1945.
- [2] Samir Salmanov, Minghai Yao, Katarina Žiberna, Meryem Lachhab, Brahim Dkhil, Barbara Malič, Tadej Rojac, Danjela Kuščer, and Mojca Otoničar. Impact of transient liquid phase on the cold sintering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, page 116846, 8 2024.
- [3] Patel Maneshwar Rai, Rakesh Kumar, Arun Kumar Singh, Ankita Srivastava, Nitesh K. Chourasia, and Ritesh Kumar Chourasia. Synergistic electron charge density analysis and phonon calculations for the dynamic stability of metallic SrNbO<sub>3</sub> perovskite material. *Deleted Journal*, 245(1), 8 2024.
- [4] Carlito S. Ponseca, Tom J. Savenije, Mohamed Abdellah, Kaibo Zheng, Arkady Yartsev, Tobjörn Pascher, Tobias Harlang, Pavel Chabera, Tonu Pullerits, Andrey Stepanov, Jean-Pierre Wolf, and Villy Sundström. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14):5189–5192, 3 2014.
- [5] Jiaying Wu, Hyojung Cha, Tian Du, Yifan Dong, Weidong Xu, Chieh-Ting Lin, and James R. Durrant. A Comparison of Charge Carrier Dynamics in Organic and Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 34(2), 11 2021.
- [6] Chenyi Yi, Jingshan Luo, Simone Meloni, Ariadni Boziki, Negar Ashari-Astani, Carole Grätzel, Shaik M. Zakeeruddin, Ursula Röthlisberger, and Michael Grätzel. Entropic stabilization of mixed A-cation ABX<sub>3</sub> metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9(2):656–662, 1 2016.
- [7] Ronald E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382):136 – 138, 1992. Cited by: 2681.

- [8] Shubham Kumar Parate, Sandeep Vura, Subhajit Pal, Upanya Khandelwal, Rama Satya Sandilya Ventrapragada, Rajeev Kumar Rai, Sri Harsha Molleti, Vishnu Kumar, Girish Patil, Mudit Jain, Ambresh Mallya, Majid Ahmadi, Bart Kooi, Sushobhan Avasthi, Rajeev Ranjan, Srinivasan Raghavan, Saurabh Chandorkar, and Pavan Nukala. Giant electrostriction-like response from defective non-ferroelectric epitaxial BaTiO<sub>3</sub> integrated on Si (100). *Nature Communications*, 15(1), 2 2024.
- [9] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962):55–58, 11 2003.
- [10] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, and R. G. Palgrave. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chemical Science*, 7(7):4548–4556, 1 2016.
- [11] A. M. Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 28(11):3384–3392, 11 1972.
- [12] Ch. Mauguin. Sur le symbolisme des groupes de repetition on de symetrie des assemblages cristallins. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 76(1):542–558, 12 1931.
- [13] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *The Science of Nature*, 14(21):477–485, 5 1926.
- [14] Christopher J. Bartel, Christopher Sutton, Bryan R. Goldsmith, Runhai Ouyang, Charles B. Musgrave, Luca M. Ghiringhelli, and Matthias Scheffler. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*, 5(2), 2 2019.
- [15] Chi-Yung Yam, Xiao Zheng, and GuanHua Chen. Some Recent Progresses in Density-Functional Theory: Efficiency, Accuracy, and Applicability. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 3(5):857–863, 10 2006.
- [16] Peter Atkins, Julio De Paula, and James Keeler. *Atkins' physical chemistry*. 12 2022.
- [17] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1 1976.
- [18] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1):89–110, 1 1928.
- [19] V. Fock. Konfigurationsraum und zweite Quantelung. *The European Physical Journal A*, 75(9-10):622–647, 9 1932.
- [20] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. 10 1998.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 11 1965.
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 11 1964.
- [23] Wolfram Koch and Max C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 7 1997.

- [24] O.V. Gritsenko, R. Van Leeuwen, E. Van Lenthe, and E.J. Baerends. Self-consistent approximation to the Kohn-Sham exchange potential. *Physical Review A*, 51(3):1944–1954, 3 1995.
- [25] A. Erba, J. K. Desmarais, and S. Casassa. Crystal23: A program for computational solid state physics and chemistry. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2023.
- [26] Daniel Vilela Oliveira, Joachim Laun, Michael F. Peintinger, and Thomas Bredow. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry*, 40(27):2364–2376, 7 2019.
- [27] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review. B, Solid state*, 13(12):5188–5192, 6 1976.
- [28] Richard F W Bader. *Atoms in Molecules*. 12 1990.
- [29] CRYSTAL TUTORIAL PROJECT.
- [30] Klaus Ruedenberg. The Physical Nature of the Chemical Bond. *Reviews of Modern Physics*, 34(2):326–376, 4 1962.
- [31] A.S. Verma and V.K. Jindal. Lattice constant of cubic perovskites. *Journal of alloys and compounds*, 485(1-2):514–518, 10 2009.
- [32] Banwari Lal, S.K Khosa, Ravender Tickoo, K.K Bamzai, and P.N Kotru. Dielectric characteristics of melt grown doped KMgF<sub>3</sub> crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 83(1):158–168, 1 2004.
- [33] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 9 1976.
- [34] N D Todorov, M V Abrashev, and V G Ivanov. Frequency dependence of the quasi-soft Raman-active modes in rotationally distorted R<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> perovskites (R<sub>3</sub>—rare earth, B<sub>3</sub>=Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga). *Journal of Physics Condensed Matter*, 24(17):175404, 4 2012.
- [35] Janine George, David Waroquiers, Davide Di Stefano, Guido Petretto, Gian-Marco Rignanese, and Geoffroy Hautier. The Limited Predictive Power of the Pauling Rules. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(19):7569–7575, 3 2020.
- [36] Michael W Schmidt, Joseph Ivanic, and Klaus Ruedenberg. The physical origin of covalent bonding. *Reviews of Modern Physics*, 32(2):177, 1960.