

54
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

DIAGRAMAS CUANTICOS ESTRUCTURALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

MANUEL GERARDO QUINTANA GARCIA

FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1991



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Introducción.....	1
CAPITULO I El estado cristalino.	
1.1 Estructura cristalina	4
1.1.1 Índices de Miller	10
1.3 Clasificación de las estructuras cristalinas.....	11
1.4 Tipos generales de estructuras cristalinas	13
1.5 Los cuatro tipos principales de sólidos	18
CAPITULO II Teoría del pseudopotencial.	
2.1 El problema del pseudopotencial	24
2.2 Pseudopotenciales de primeros principios	26
2.3 El pseudopotencial de Zunger	28
2.3.1 Interpretación física del pseudopotencial de Zunger...	37
2.4 Propiedades de pseudopotencial de Zunger.....	40
CAPITULO III Coordenadas de Zunger.	
3.1 Pseudopotenciales y escalas estructurales.....	45
3.2 Coordenadas de Zunger.....	50
CAPITULO IV Aplicaciones.	
4.1 Mapa bidimensional de separación estructural con las coordenadas de Zunger.....	57
4.2 Mapa tridimensional de separación estructural: Las coordenadas dorasadas.....	64
4.3 Diagramas cuánticos estructurales para compuestos binarios, ternarios, etc.....	71
4.4 Conclusión	117
Bibliografía.....	119

INTRODUCCION

Predecir la estructura cristalina de una combinación de elementos ha sido considerado un problema interesante tanto, desde el punto de vista académico como del técnico, ya que la industria moderna está muy interesada en nuevos materiales con propiedades específicas.

A raíz del descubrimiento de los materiales cerámicos superconductores de alta temperatura de transición, se ha desarrollado una carrera para encontrar materiales con una mayor T_c . Desafortunadamente las diferencias de energía entre las diversas estructuras es muy pequeña y, por tanto, los cálculos usando el formalismo de la mecánica cuántica son muy laboriosos para obtener buenos resultados, y más pensando que la teoría BCS no describe adecuadamente su comportamiento.

El trabajo experimental muestra que gran parte de los compuestos posibles pueden ser descritos en los 650 tipos de estructuras "clásicas" que se conocen. Hasta la fecha se ha estudiado una mínima parte de los compuestos posibles, y la predicción de las estructuras cristalinas de compuestos desconocidos puede ser más fácil usando la información disponible de los compuestos conocidos estables localizados en un mapa de estabilidad estructural. En estos mapas se agrupan compuestos con la misma estructura en una cierta región.

El interés por poder distinguir fases con diferentes tipos de estructuras acordes con propiedades atómicas se debe a Mooser y

Pearson [28], quienes lograron una separación exitosa de fases binarias AB, AB₂, (donde A es un átomo al cual le están "adheridos" otros átomos (B) ó grupos (C)), usando la diferencia de la electronegatividad de Pauling y el promedio del número cuántico principal de los elementos que componen las fases. En años más recientes ha habido otros intentos de separar fases binarias, usando tanto propiedades físicas como atómicas calculadas. El éxito más grande usando sólo dos ejes en un diagrama de estabilidad estructural se debe a A.Zunger [27], quien logró distinguir 495 compuestos AB usando la suma y la diferencia de los radios de los pseudopotenciales por él calculados. Pero quien ha logrado predecir y clasificar más compuestos ha sido P. Villars [9], usando tres ejes en un diagrama de estabilidad estructural, en el cual las coordenadas son propiedades atómicas calculadas.

El propósito del presente trabajo consiste en describir el método usado por Villars para compuestos AB, AB₂, AB₃, A₃B₅, compuestos ternarios, cuasicristales, superconductores y materiales ferromagnéticos, explicando el éxito de éstos diagramas y haciendo especial énfasis en el desarrollo de estos diagramas para superconductores.

En el capítulo I se hace una introducción a la estructura cristalina en general (enlaces, tipos de estructuras, etc.). En la sección 1.4 se hace una redefinición del número de coordinación, clasificando las distintas estructuras en 5 tipos generales.

En el capítulo II se describe el método desarrollado por A.Zunger para obtener pseudopotenciales atómicos *ab initio*, a partir de los cuales se definen ciertos radios "iónicos".

En el capítulo III se muestran las distintas aplicaciones de los radios iónicos para el cálculo de distintas propiedades de los sólidos a partir de la definición de dos escalas, del tipo de la escala de electronegatividad, usando la suma y la diferencia de los radios del pseudopotencial de Zunger.

En el capítulo IV, se usan las escalas definidas en el capítulo III para construir un mapa de estabilidad estructural con la cual Zunger logra la separación estructural de 565 compuestos binarios. En seguida, se describe la generalización, propuesta por P.Villars, a tres dimensiones de los diagramas de estabilidad estructural, a los que llama "Diagramas Cuánticos Estructurales", de esta forma es posible la separación estructural de un mayor número de compuestos, dado que se consideran no sólo fases binarias, sino también fases ternarias y cuaternarias (de hecho un número arbitrario de componentes). Se concluye con una discusión acerca del poder predictivo de éstos diagramas.

1.1 Estructura cristalina

Se llama cristal a aquél sólido cuya estructura atómica se basa en un patrón espacial que se repite con regularidad, aún cuando no se manifieste una forma geométrica regular externa. Sin embargo el ordenamiento atómico de muchos sólidos comunes (vidrio, plásticos, madera, hueso) no es de largo alcance ó simplemente no existe y, por lo tanto, no tienen estructura cristalina.

En la figura 1.1 la distancia entre los átomos vecinos más cercanos a lo largo del eje x es a y a lo largo del eje y es b (los ejes x y y no son necesariamente ortogonales). Un cristal perfecto mantiene la periodicidad de sus átomos de $+\infty$ a $-\infty$. Se dice entonces que la periodicidad de un conjunto de átomos es un conjunto de equivalencia, lo cual significa que el cristal es exactamente igual para un observador situado en cualquiera de los sitios atómicos.

Dada la periodicidad que se produce en el estado cristalino, éste presenta varias características cuya mención es importante. Por ejemplo, se dice que un sólido es un cristal cuando, examinado mediante difracción de rayos X, presenta un arreglo simétrico invariante ante traslaciones. Este arreglo simétrico está definido en términos de los elementos de simetría. Un elemento de simetría es una operación que deja al patrón del arreglo atómico sin cambios. Por ejemplo, la rotación de π radianes de un cubo, en torno a un eje que pase por el centro

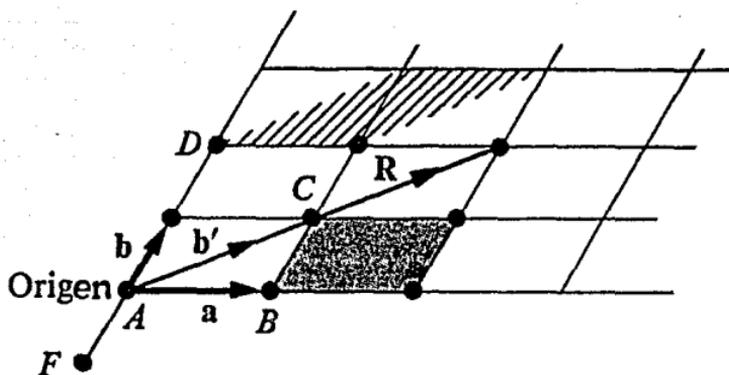


FIGURA 1.1 Periodicidad en un cristal.

de una de sus caras, dejará de nuevo el mismo cubo sin cambio aparente (cosa que no ocurriría en un paralelepípedo). A este elemento de simetría se le conoce como rotación. Otros elementos de simetría son las reflexiones, es decir, dado un eje en el cristal, este es simétrico a ambos lados del eje, el cual correspondería a un espejo plano (Ver fig.1.2). Si ignoramos las fronteras del cristal, existe otra clase de operaciones que dejan el arreglo sin cambios, llamadas traslaciones. Esto es, si se traslada el origen a otro punto del cristal, este se mantiene igual.

La definición de un cristal se hace a partir de una celda unitaria, la cual, al unirse con otras iguales, forman el cristal. La celda unitaria de un cristal se define como un poliedro con las siguientes propiedades:

a) Ninguna de las operaciones de translación descritas antes, salvo la idéntica, da como resultado que se traslapen dos celdas unitarias.

b) El conjunto completo de paralelepípedos generados de la celda por las operaciones de translación debe cubrir todos los puntos en el espacio.

Una manera conveniente de seleccionar a la celda unitaria consiste en asociar un punto arbitrario con el origen. Entonces los puntos que conformen la celda unitaria a partir de este origen (arbitrario) forman lo que se denomina red cristalina (cristal lattice) cuya propiedad principal es "...cada punto de la red tiene los mismos alrededores en la misma orientación "[1].

En 1848 Bravais demostró que existen tan sólo 14 redes en el espacio tridimensional; las cuales se muestran en la figura 1.3

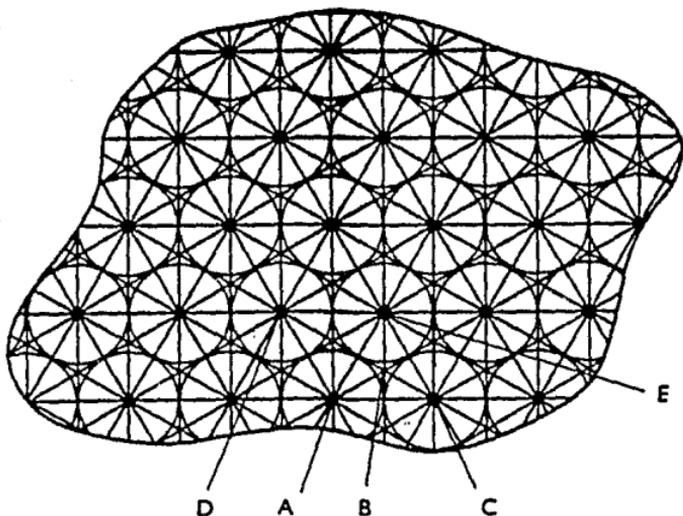


FIGURA 1.2 Elementos de simetría en un cristal: reflexiones. Hexiadas pasan por los puntos A, C, D y E. Por los puntos B pasan triadas. Las reflexiones correspondientes a un espejo plano son perpendiculares a todas las líneas de mayor grosor.

[1]. Asimismo existen siete diferentes formas de celda unitaria, las cuales forman las 14 redes. Estas siete formas de celdas unitarias son:

1) *Cúbica* (o regular): cristales cuyas formas se pueden referir a una cruz axial de tres ejes equivalentes perpendiculares entre sí. Los ejes axiales son aquéllos ejes que cruzan la celda unitaria por vértices opuestos.

2) *tetragonal*: cristales cuya cruz axial está formada por tres ejes perpendiculares, dos iguales y el tercero (el vertical) distinto.

3) *Hexagonal*: Tres ejes equivalentes, de los cuales uno es "innecesario", que se cortan bajo ángulos de 120° , y otro no equivalente perpendicular al plano de los tres primeros.

4). *Romboédrico* (trigonal): En este grupo existe una cruz axial de tres ejes equivalentes que se cortan oblicuamente pero en ángulos iguales.

5). *Ortorrómbico* (rómico): La cruz axial está formada por tres ejes no equivalentes que se cortan en ángulos rectos.

6) *Monoclínico*: Todos los ejes axiales tienen magnitud distinta; dos de ellos se cortan en ángulo oblicuo y el tercero es perpendicular al plano de los dos primeros.

7). *Triclínico*: Tres ejes axiales desiguales se cortan en ángulos oblicuos distintos.

Existen solamente 32 clases de grupos puntuales [1-5] que combinándolas con las catorce redes unitarias posibles, dan 230 grupos espaciales de simetría.

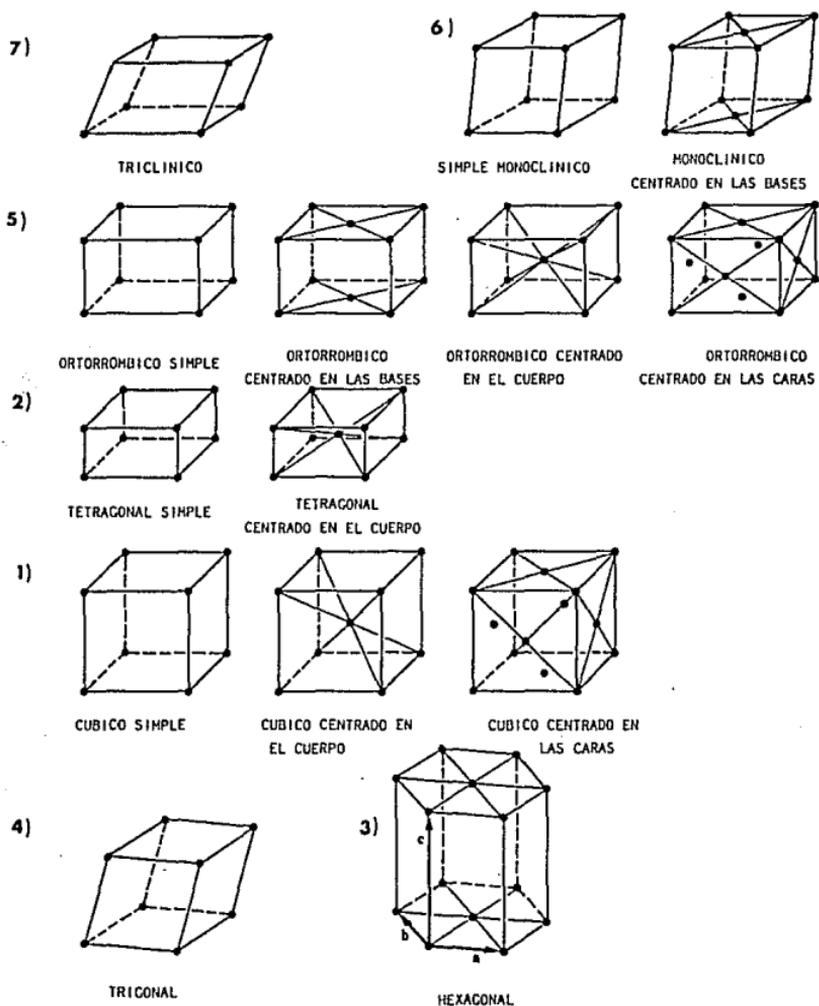


FIGURA 1.3 Las 14 celdas de Bravais agrupadas en los 7 sistemas cristalinos.

Indices de Miller.

Si se considera en un cristal cualquiera el origen de coordenadas en un punto arbitrario A, el vector posición para cualquier punto de la red se puede escribir como:

$$R_n = n_1 a + n_2 b + n_3 c$$

donde a, b, c son 3 vectores unitarios y (n_1, n_2, n_3) son 3 escalares enteros cuyos valores dependen del punto de la red.

Los tres vectores a, b, c, no colineales forman el conjunto de la base vectorial de la red, gracias a la cual todos los puntos de la red quedan descritos por la ecuación anterior. Al conjunto de todos los vectores expresados por esta ecuación se les llama "vectores de la red".

La orientación de un plano de la red se representa por los índices de Miller, definiéndose como sigue:

Dado un plano P cualquiera en la red, sus índices estarán dados por las intersecciones del plano con los ejes a lo largo de los vectores a, b, c. Sean estas intersecciones los puntos x, y, z. Usualmente éstos puntos se expresan como fracciones de los vectores a, b, c. (su magnitud), mediante la trípleta:

$$\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c} \right)$$

e invirtiéndola:

$$\left(\frac{a}{x}, \frac{b}{y}, \frac{c}{z} \right)$$

Este conjunto se reduce entonces a uno similar, factorizándolo al

entero más pequeño.

Por ejemplo: Sean las intersecciones los puntos $x = 2a$; $y = (3/2)b$; $z = 1$. El primer conjunto es:

$$\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c} \right) = (2, 3/2, 1)$$

al invertirlo queda $(1/2, 2/3, 1)$ y multiplicándolo por el común denominador, que es seis, los índices de Miller para este plano son (346) . Si los cruces son negativos, los índices de Miller quedan como (\overline{hkl}) . Los índices de Miller son importantes dado que nos ayudan a entender la forma del cristal cuando lo estudiamos con difracción de rayos x .

1.3 Clasificación de las estructuras cristalinas.

Los cristales se clasifican de acuerdo a su estructura y se denotan a partir de los índices de Miller y de las clases de simetría. De ésta forma tenemos dos nomenclaturas usadas en cristalografía : la *Shoenflies* y la *Hermann-Mauguin* que actualmente es la más utilizada y se define a partir de los elementos de simetría como sigue:

Una letra al principio nombra al tipo de red al que pertenece de la forma:

P: celda elemental o unitaria, o primitiva.

I: celda centrada en el cuerpo.

A: celda centrada en la cara (100).

B: celda centrada en la cara (010).

C: celda centrada en la cara (001).

F: Átomos centrados en cada una de las caras del paralelepípedo.

R: Los átomos están situados en las coordenadas $1/3, 2/3, 1/2$, y $2/3, 1/3, 2/2$, i.e., se tienen dos átomos situados a lo largo de la diagonal mayor de la malla.

Los siguientes caracteres pueden ser letras o números. Una letra *m* representa uno ó más planos de simetría o reflexión. Los números 1, 2, 3, 4, 6, representan los ejes de rotación, según su orden. Los mismos números con una raya encima representan los ejes de inversión según su orden. El orden en el que se escriben los símbolos es diferente para cada tipo de sistema:

Para los cristales monoclinicos el primer símbolo es el ortoeje. Para los ortoclínico el primer símbolo es el eje *a*, el segundo es el eje *b*, y el tercer símbolo es el eje *c*. Para los cristales trigonales, hexagonales y tetragonales, el primer símbolo es el eje principal, el segundo es el eje secundario y el tercer símbolo es el eje intermedio.

Tomando como símbolo *X* para indicar un eje principal, de cualquier grado, tienen las siguientes combinaciones:

X: Únicamente eje de rotación, que se orienta como vertical.

\bar{X} : sólo eje de inversión, orientado del mismo modo.

X/*m*: eje de rotación perpendicular a un plano de simetría.

X*m*: eje de rotación con un plano vertical de simetría.

X2: eje de rotación con un eje binario que le es perpendicular.

X/*mm*: eje de rotación con dos clases de planos de simetría.

Otra nomenclatura importante y que es usada para simplificar

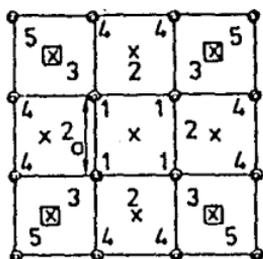
los nombres dados por las otras dos, es la introducida por Pearson [28], en la cual las estructuras típicas se denotan por una letra y un número.

1.3 Tipos generales de estructuras cristalinas.

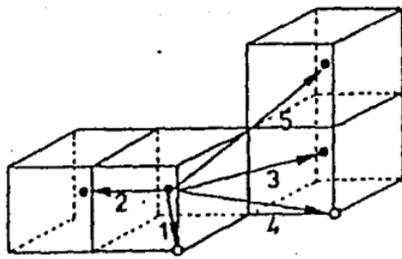
A pesar del número casi infinito de compuestos que pueden existir, estos cristalizan en un número finito de estructuras cristalinas. Por ejemplo, una gran cantidad de compuestos binarios AB cristalizan en la estructura fcc (cúbica centrada en la cara), que es en la forma de cristalización de la sal de mesa (NaCl). Otra característica importante en los cristales es el llamado número de coordinación: si se escoge un átomo arbitrario A en un cristal, el número de coordinación es el número de átomos que rodean a A. En algunos casos se encuentran a la misma distancia. Es este número de átomos vecinos el que define al poliedro (figura geométrica) que da la forma a la red cristalina (ver figura 1.4a en dos dimensiones y 1.4b en tres dimensiones). Sin embargo no existe ningún criterio unificado para definir el tamaño de la vecindad. Sea por ejemplo el caso de la estructura cúbica centrada en el cuerpo (simple). Usualmente sólo se toman en cuenta los ocho átomos equidistantes más cercanos, con lo cual obtenemos un cubo en el poliedro de coordinación (ver figura 1.4c en tres dimensiones). Ahora si se suman los siguientes seis átomos cercanos a la figura, se obtiene un dodecaedro rómbico, (ver figura 1.4d). Y si se quiere, se pueden agregar los 12 siguientes átomos vecinos más cercanos, y así seguirse.

Para evitar el problema de definir un número de coordinación único, P. Villars [9] realiza un tratamiento distinto para unificar criterios, cuyo propósito es reducir el número de 650

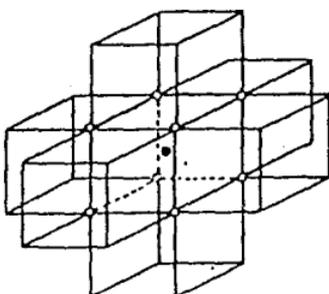
- o $Z=0/1$
- x $Z=0.5$
- $Z=-0.5/1.5$



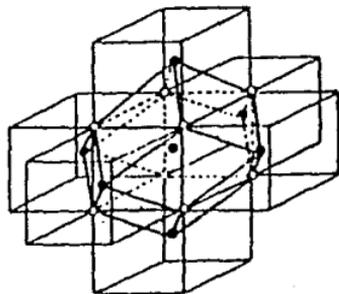
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 1.4 Representaciones en dos (a) y tres (b) dimensiones de la estructura centrada en la cara. Los números indican desde el átomo más cercano hasta el quinto. (c) El primer poliedro de coordinación el cual es un cubo (CN8) y (d) el segundo poliedro de coordinación el cual es un dodecaedro r6mbico (CN14).

estructuras cristalinas "típicas". El procedimiento que hace es el siguiente:

Si se grafica el número de átomos vecinos vs. el cociente d_n/d_{cerca} , donde d_n es la distancia de los n átomos del cristal al átomo central y d_{cerca} es la distancia entre el átomo central y el átomo más cercano, se suelen presentar en éstos histogramas una brecha muy pronunciada, (ver fig.1.5), y tomando el número de átomos dado a la izquierda de la brecha máxima, se encuentra una forma segura para definir el poliedro de coordinación adecuado. Desgraciadamente, en estructuras distorsionadas no se puede encontrar el poliedro ideal, ya que éste se encontrará también distorsionado. Estas estructuras podrán ser agrupadas si se encuentra, en los histogramas antes descritos, un patrón o arreglo difuminado que pueda utilizarse para hallar el poliedro ideal. Esta claro que para distorsiones muy severas, no se puede distinguir entre una estructura fuertemente distorsionada y una estructura con poca simetría. Realizando este análisis con los 650 tipos de estructuras "clásicas" se encontró que estos tipos de estructuras tienen menos de 5 poliedros de coordinación distintos: estructuras con un poliedro de coordinación único, y estructuras que tienen entre dos y hasta cuatro poliedros de coordinación (i.e. compuestos AB, en donde el poliedro asociado al átomo A es distinto al poliedro que se encuentra para el átomo B).

El grupo de coordinación única contiene 47 tipos de estructuras "clásicas" con más de 2500 compuestos representativos binarios, ternarios y cuaternarios, y a su vez éstos tipos de estructuras pueden ser agrupados en ocho grupos de tipos de estructuras generales distintas, (ver tabla 1.1). Los

Estructura bcc

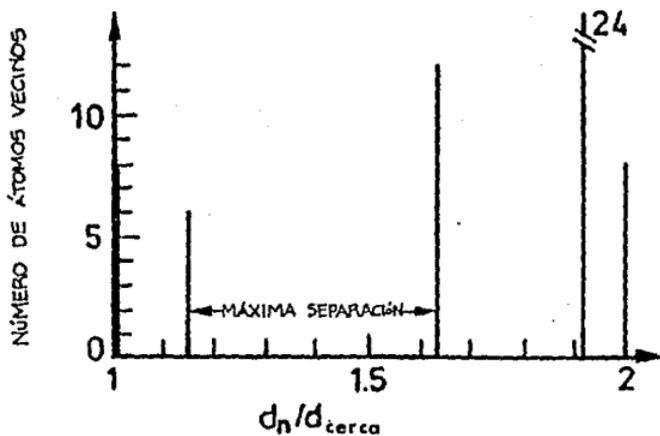


FIGURA 1.5 El número de vecinos más cercanos n como función de d_n/d_{cerca} para la estructura cúbica centrada en la cara. d_{cerca} es la distancia entre el átomo central y el átomo más cercano. d_n es la distancia de los n-ésimos átomos del átomo central.

correspondientes ocho poliedros aparecen en la figura 1.7 junto con sus histogramas de d_n/d_{cerca} .

TABLA 1.1

Los 47 tipos de estructura de coordinación simple.

Prototipo	Grupo Espacial.	Not. de Pearson	Número de Compuestos.			Notas.
			AB	ABC	ABCD	
Tipo tetraedro. (CN 4)						
C	$Fd\bar{3}m$	CF8	-	2	-	2 Ideal.
SZn	$F43m$	CF8	39	75	42	156 Ideal.
SZn	$P63mc$	hP4	28	30	18	76 Poco dist.
Bio ^a	$R3m$	hR2	1	-	-	1 Elongada 15%
BeO ^b	$P42/mnm$	tP8	1	-	-	1 Ideal.
CdPz	$P432_12$	tP24	1	-	-	1 Poco dist.
BePz	$I4_1/amd$	tI12	1	-	-	1 Ideal.
Cu ₂ FeS ₄ Sn ^r	$I42m$	tI16	-	3	23	26 Poco dist.
CuFeS ₂	$I42d$	tI16	-	43	47	90 Casi ideal.
OPb	$Pbcm$	oP8	1	-	-	1 Distorción.
AsCuS	$Pna2_1$	oP12	-	2	-	2 Distorción.
AsCu ₃ S ₄	$Pmn2_1$	oP16	-	3	13	16 Poco Dist.
Mn ₂ Si	$Pna2_1$	oP16	-	8	-	8 Poco Dist.
AsCuSe	$Pbcn$	oP72	-	1	-	1 Distorción.
Cu ₂ GeSe ₃	$Imm2$	oI12	-	2	-	2 Poco dist.
PzZn	$p2_1/c$	mP24	2	-	-	2 Distorción.
Tipo Octaedro. (CN 6)						
Po	$Fm\bar{3}m$	CP1	-	-	-	- Ideal.
ClNa	$Fm\bar{3}m$	CF8	298	273	78	649 Ideal.
La ₂ O ₃	$Im\bar{3}m$	CI8	2	-	-	2 Ideal.
CaLa ^c	$Fm\bar{3}m$	CF36	1	-	-	1 Ideal.
CoO	$I4/mnm$	tI4	3	-	-	3 Elongada.
Sn	$I4_1/amd$	tI4	-	-	-	- Elongada.
CrN	$Pmmn$	oP4	1	1	-	2 Distorción.
CrNaS ₂	$R3m$	hR4	-	102	4	106 Distorción.
Tipo prisma triangular. (CN 12c)						
AsNb	$I4_1md$	tI18	4	1	-	5 Ideal.
Tipo bipiramide eclipsada hexagonal truncada. (CN 12H)						
Mg	$P63/mmc$	hP2	21	5	-	26 Ideal.
AuCd	$Pmma$	oP4	11	3	-	14 Ideal.
Cu ₃ Ti	$Cmc2_1$	oC4	2	-	-	2 Ideal.
Tipo Cubo-octaedro. (CN 12c)						
Cu	$Fm\bar{3}m$	CF4	4	-	-	4 Ideal.
AuCus	$Fm\bar{3}m$	CP4	248	100	-	348 Ideal.
Ca7Ge	$Fm\bar{3}m$	CF32	2	-	-	2 Poco Comp.
Al ₃ Ti	$I4/mnm$	tI18	21	19	-	40 Poco Comp.
AuCu	$P4/mmm$	tP4	58	15	-	73 Poco Comp.
NbP	$I4_1/amd$	tI8	1	-	-	1 Elongada.
Pd ₃ Ti ₂	$Cmcm$	oC20	1	-	-	1 Comp.y Elon.

TABLA 1.1 (continuación).

Los 47 tipos de estructura de coordinación simple.

Prototipo	Grupo Espacial.	Not. de Pearson	Número de Compuestos.			Notas.
			AB	ABC	ABCD	
Tipo dodecaedro rómbico. (CN 12 R)						
W ▷	Im $\bar{3}m$	c12	16	5	-	21 Ideal.
ClCs ○	Pm $\bar{3}m$	cP2	271	216	-	487 Ideal.
NaTl ◇	Fd $\bar{3}m$	cF16	11	20	-	31 Ideal.
CeD ₃ ▷	Fm $\bar{3}m$	cF44	2	-	-	2 Ideal.
BiF ₃ ▽	Fm $\bar{3}m$	cF16	32	147	10	189 Ideal.
CuHg ₂ Tl ∇	F $\bar{4}3m$	cF16	-	31	-	31 Ideal.
HgMn ^a ○	P4/mmm	tP2	4	-	-	4 Poco Comp.
Mo ₂ U ₂₂ □	P4/nbm	tP8	1	-	-	1 Poco Comp.
AgInLa ₂ ◁	I4/mmm	tI16	-	1	-	1 Poco Comp.
MoSi ₂ Δ	I4/mmm	tI6	66	9	-	75 Comprímida.

Tipo bipiramide girada hexagonal rómbica truncada. (CN14)

Si ₂ Ti	Fddd	oF24	1	-	-	1 Ideal.
--------------------	------	------	---	---	---	----------

Tipo bipirámide hexagonal cortada. (CN14)

CW	P6m2	hP2	14	10	-	24 Ideal.
----	------	-----	----	----	---	-----------

^a Películas delgadas. ^b Fase de alta temperatura. ^c Estructuras defectuosas.

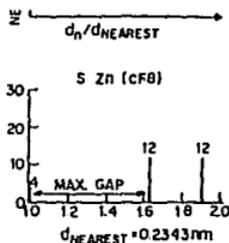
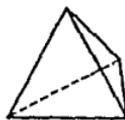
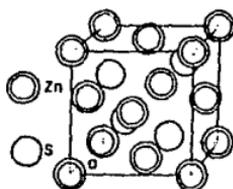
^d Metaestable.

Dist. = Distorcionada. Comp. = Comprímida.

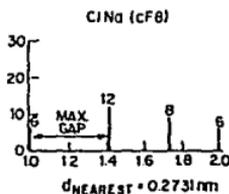
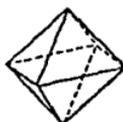
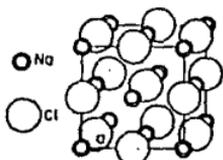
1.4 Los cuatro tipos principales de sólidos.

Hasta ahora se han estudiado a los sólidos como sistemas constituidos por partículas discretas que forman una estructura tridimensional, periódica y perfecta, y el interés de la presente obra se ha centrado en las regularidades de la estructura y en la simetría de las redes cristalinas. Al hacer esto nada se ha dicho de las fuerzas que mantienen a las partículas cerca de sus posiciones de equilibrio. Estas fuerzas son, en lo fundamental,

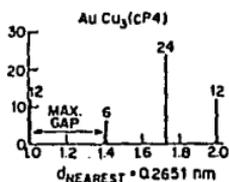
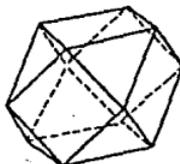
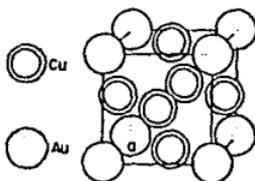
TIPO TETRAEDRICO (CN 4)



TIPO OCTAEDRICO (CN 6)



TIPO CUBO-OCTAEDRICO (CN 12_c)



TIPO PRISMA TRIANGULAR (CN 6)

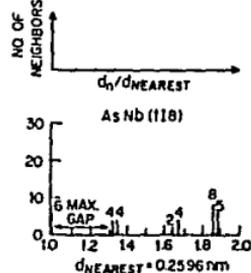
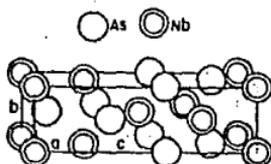
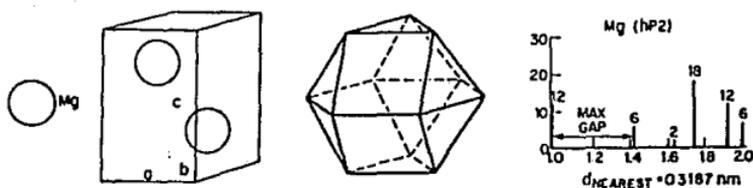
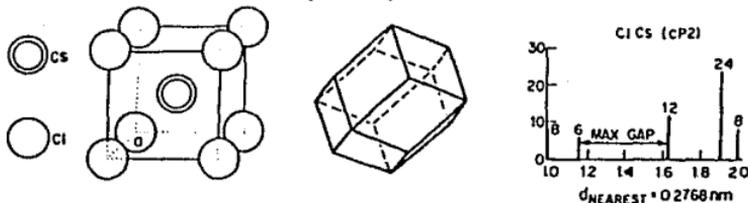


FIGURA 1.6 Una selección de las estructuras tipo "clásicas", su poliedro y el histograma d_n/d_{cerca} para los ocho tipos de estructura cristalina ordenados de la misma forma que en la tabla 1.1.

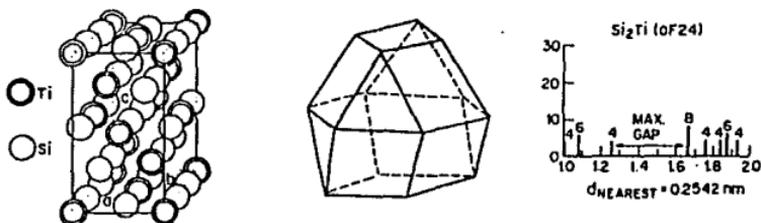
TIPO BIPIRAMIDAL ECLIPSADA HEXAGONAL TRUNCADA (CN 12_h)



TIPO DODECAEDRO ROMBICO (CN 14)



TIPO BIPIRAMIDAL GIRADA HEXAGONAL ROMBICA TRUNCADA (CN 14)



TIPO BIPIRAMIDAL HEXAGONAL CORTADA (CN 14)

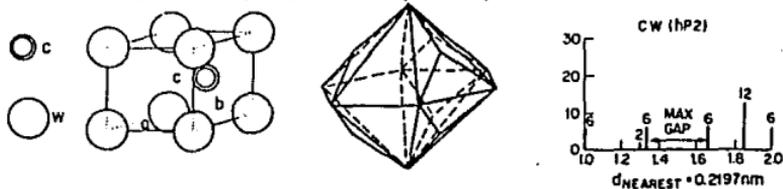


FIGURA 1.6 (continuación).

las fuerzas electrostáticas existentes entre los electrones y los núcleos de los átomos (atractiva) y las fuerzas que hay entre los electrones de distintos átomos (repulsivas), (aunque, como se verá más adelante, también intervienen otro tipo de interacciones no necesariamente del tipo coulombiano); estas interacciones son las que definen la forma del tipo de enlace que va a existir en los sólidos, de tal manera que éstos se pueden clasificar de acuerdo al tipo de enlace. Son cuatro los tipos de sólidos:

- a) Cristales moleculares;
- b) Cristales covalentes, con átomos iguales o similares;
- c) Cristales iónicos;
- d) Conductores metálicos y sus aleaciones;

Cabe la aclaración de que éstas cuatro clases no están perfectamente delineadas, existiendo sólidos que son un estado intermedio entre alguna de éstas cuatro clases.

a) Cristales moleculares.- Estos cristales son formados por sustancias cuyas moléculas no son polares. Todos los electrones de estas moléculas se encuentran por pares, de tal manera que no se pueden formar enlaces covalentes entre los átomos de dos distintas moléculas. Las fuerzas responsables de la unión de estas moléculas son bastante distintas a las fuerzas de "valencia"[10] que forman a cada molécula diatómica. Estas fuerzas son del tipo van der Waals ó de polarización; son muy débiles y es por esto que en la mayoría de los casos la temperatura de formación del cristal es muy baja. Como ejemplo tenemos los cristales de los halógenos.

b) Cristales covalentes.-Estos cristales son llamados así por que las fuerzas que intervienen para mantener la estructura son las mismas que forman el enlace covalente. Como ejemplo de este

tipo de cristales tenemos al diamante, silicio, germanio. Existen muchos tipos de compuestos que tienen la misma forma que el diamante: $A^{III}B^V, A^IVB^VI, A^VB^{VII}$, en donde A y B son átomos pertenecientes a las familias (I-VII) de la tabla periódica. Sus estructuras son del tipo de la esfalerita y la wurzita. Los cristales covalentes son, por lo general, semiconductores.

c) Cristales iónicos.- Como su nombre lo indica son aquéllos en los que prevalece el carácter iónico del enlace químico, en cuya base se encuentra la interacción electrostática entre los iones con carga. Son representantes típicos de los cristales iónicos los halógenuros alcalinos, como el NaCl y el CsCl. En estos compuestos los átomos de los halógenos, que tienen gran afinidad electrónica, capturan los electrones de valencia de los metales alcalinos. Con esto se forman iones positivos y negativos cuyas capas electrónicas se asemejan a las capas s^2p^6 de simetría esférica, cuyo número de coordinación, igual a 6, corresponde a los seis enlaces de valencia de cada átomo con sus vecinos. Así, en la estructura de NaCl los grandes aniones de Cl forman un empaquetamiento cúbico denso, en el cual todos los huecos octaédricos están ocupados por los pequeños cationes de Na. De acuerdo con el mecanismo así descrito se forman no sólo los halógenuros alcalinos, sino también los nitruros y carburos de los multivalentes metales de transición, la mayoría de los cuales tienen estructura del tipo NaCl.

d) Conductores metálicos y aleaciones.- El enlace metálico se produce cuando interactúan átomos de los elementos electropositivos, cuyos electrones exteriores de valencia están

débilmente ligados con el núcleo. A diferencia del enlace covalente, en el que cada par de electrones transita "libremente" entre dos átomos vecinos, aquí un electrón transita entre varios átomos, visitando sucesivamente cada átomo (ión positivo) del sólido. Entonces, en el metal, los electrones de valencia se encuentran "colectivizados" y forman un gas electrónico que llena el espacio interiónico. Los iones, cargados positivamente, son oprimidos por el gas electrónico, cargado negativamente, en el cristal. Los electrones libres determinan no sólo las propiedades eléctricas y físicas del cristal, sino también su estructura cristalina, la cual suele ser hexagonal, ó cúbica centrada en el cuerpo.

CAPITULO II.

Teoria del Seudopotencial.

2.1 El problema del pseudopotencial.-

Al final del capítulo anterior se mencionó que los electrones de valencia son los directamente responsables de la formación de una molécula ó de un sólido. Sin embargo, cuando se intenta hacer una descripción cuantitativa de sus propiedades (energías de Fermí, conductividad eléctrica etc.), hay que considerar explícitamente los electrones del carozo (éstos electrones son aquéllos comprendidos en la configuración del gas noble anterior más cercano al elemento). De esta forma, el éxito de un cálculo cuantitativo depende de la consideración de todos los electrones, de todos los átomos.

El método por excelencia para llevar a cabo un cálculo como el que acabamos de mencionar, es el método del campo autoconsistente, llamado Hartree-Fock [11] en honor a sus creadores. Este cálculo parte de la suposición de que cada electrón en un átomo se mueve bajo la acción de un campo central. En este se reemplaza la acción instantánea de todos los electrones sobre cada uno de ellos (lo cual es un problema mecánico imposible de resolver), por el problema mucho más sencillo en el cual cada electrón es afectado por la distribución de carga promedio de los demás electrones y por el promedio del acoplamiento de espín de todos los electrones. Para resolver este problema se hace uso del cálculo variacional y se resuelve autoconsistentemente. Dada la complejidad de este cálculo para átomos con muchos electrones, existen muchas aproximaciones,

especialmente del término de intercambio-correlación, siendo una de las más populares la que suele denominarse como $X\alpha$ [12].

Además del método Hartree-Fock (H.F), existen otros métodos que hacen uso de la mecánica estadística y de la densidad de electrones, como el Thomas-Fermi, o la aproximación de densidad local, aunque varios autores no reconocen la utilidad de estos métodos, como J.C. Slater [13-14].

Desafortunadamente, la precisión de éstos métodos no tiene nada que ver con aspectos académicos, sino de la fuerza bruta del análisis numérico. Sin embargo, dada la estabilidad de los electrones del carozo (capa cerrada) y su comportamiento periódico, en el cual se basa la construcción de la exitosa tabla periódica, intuitivamente pareciera que el esfuerzo computacional puede simplificarse, y por tanto se puede pensar en otros tratamientos distintos.

Varias técnicas han surgido para eliminar la inclusión de los electrones del carozo en los cálculos cuantitativos. Algunos de estos modifican el hamiltoniano de los electrones de valencia para "camuflar" los efectos del carozo, que equivale a modificar sus elementos de matriz en un conjunto de bases dada. Este es el esquema empleado en la mayoría de los métodos que utilizan la estructura electrónica, y que son la base de muchos de los hamiltonianos usados en la discusión de la estructura electrónica del estado sólido [1,5]. La mayoría de estos esquemas son semiempíricos, en los cuales se fijan los elementos de matriz en concordancia con los datos experimentales.

Otro método, relacionado con el anterior, utiliza los pseudopotenciales semiempíricos. Los pseudopotenciales semiempíricos

fijan ciertas componentes (de Fourier) del potencial debido a los electrones del carozo que actúan en el espacio de valencia, en base a datos experimentales. Cuando el seudopotencial empírico es lo suficientemente preciso (de acuerdo a los datos experimentales), el comportamiento de los electrones de valencia se describe de acuerdo a primeros principios [15-17]. De esta forma el esquema del seudopotencial empírico resulta ser un puente entre el modelo de la aproximación del hamiltoniano semiempírico y el método, no empírico, del seudopotencial de primeros principios.

El método del seudopotencial fué inventado en 1934 por Fermi, quién lo usó para calcular la perturbación causada por átomos extraños en las órbitas externas de los átomos alcalinos en un gas. Fermi aproximó con bastante éxito la función de estado de los electrones de valencia por seudofunciones de estado suaves y sin nodos en la región del carozo.

2.2 Seudopotenciales de primeros principios.

El método de seudopotenciales de primeros principios consiste en aproximar los efectos de los electrones del carozo sobre los electrones de valencia por un operador efectivo que los reemplace completamente. La idea básica consiste en remover la constricción dada por la teoría H.F., la cual requiere que los electrones de valencia sean ortogonales a los electrones del carozo. Esto se logra añadiendo al hamiltoniano un término que es el seudopotencial de Phillips-Kleinman [15], el cual proyecta las componentes del carozo en una función de estado del tipo de los orbitales de valencia. Esto permite el uso de un seudoorbital de valencia suave y sin nodos, como los que se obtienen por una

transformación de los orbitales atómicos H.F. Otro término del seudopotencial aproxima los efectos, tanto de repulsión interelectrónica como de intercambio y correlación de los electrones del carozo. La transformación de la función de estado no es única, dado que hay un número infinito de formas para obtener funciones propias del hamiltoniano H.F. para obtener orbitales sin nodos. Así es que se escoge la transformación adecuada de los orbitales del H.F., de tal forma que los seudorbitales que resulten tengan el comportamiento deseado (es decir, que sean muy parecidos a los orbitales originales en la región del espacio deseada).

En el esquema del seudopotencial de H.F. existen tres suposiciones importantes [18]:

i) Los orbitales del carozo que se encuentran en la matriz de densidad y en el seudopotencial se encuentran "congelados" (frozen) en un estado electrónico de referencia, de tal forma que así permanecen para cualquier estado excitado.

ii) A diferencia del modelo H.F., aparece una parte radial local de la región del carozo, cuyo origen se debe al efecto local de los términos de Coulomb y de intercambio.

iii) Se supone que los seudopotenciales para todos los estados de momento angular l que no aparecen en el carozo son iguales.

Con este esquema se han hecho numerosos cálculos, logrando importantes resultados en moléculas y sólidos [19]. También se han hecho seudopotenciales semiempíricos, los cuales parametrizan ciertos términos del hamiltoniano H.F. que, sin embargo, dependen de la base que se esté usando [20,21].

Por otra parte el formalismo de las funcionales de densidad local (LDF) desarrollado por Hohenberg y Kohn [22] y Kohn y Sham [23] ofrece un camino distinto para resolver el problema de moléculas y sólidos, ya que parte de la ecuación de Shrödinger. Incorpora en un sólo potencial los efectos de intercambio y correlación, que simplifican muchísimo los cálculos, de tal forma que las aproximaciones ii) y iii) son innecesarias. A partir de este desarrollo surge la aproximación $X\alpha$ [12] (también llamado *Método Hartree-Fock-Slater*), de la cual se ha hecho una gran cantidad de cálculos para problemas de estructura en estado sólido, aproximaciones de las energías de las superficies de Fermi [13], etc., a pesar de que en este tratamiento se tienen los mismos problemas computacionales que en el H.F. ya que es un cálculo de todos los electrones. De esta forma, resulta conveniente la utilización de la teoría del seudopotencial, ya que simplifica mucho los cálculos.

2.3 El seudopotencial de Zunger.

De acuerdo a lo mencionado en la sección anterior, el seudopotencial de Phillips y Kleinman (20), se puede escribir de la forma:

$$V_{ps}(r, \epsilon^v) = \sum_{j \in C} (\epsilon^v - \epsilon^c) |\psi_j^c\rangle \langle \psi_j^c|.$$

donde $V_{ps}(r, \epsilon^v)$ es el seudopotencial, que es función de los valores propios ϵ^v de los electrones de valencia y de la posición r , y ϵ^c y $|\psi_j^c\rangle$ son los valores propios de la energía y los estados de ocupación, respectivamente, de los electrones del carozo. Este seudopotencial permite obtener funciones de estado sin nodos y

suaves en la región del carozo. Desgraciadamente este esquema presenta severas dificultades. Además de la no unicidad de las funciones de estado que describen a los estados de valencia, este esquema es difícil de llevar a la práctica, dado que se necesitan orbitales exactos de los estados del carozo (lo que equivale a llevar a cabo una solución completa de todos los electrones), y la necesidad de calcular los operadores de proyección para cada estado excitado. Este esquema de pseudopotencial, por lo tanto, ha tenido mucho más éxito en su forma semiempírica, en el que varios de las componentes de Fourier del sistema son usados como parámetros para obtener eigenvalores parecidos a los observados.

Para simplificar este problema A. Zunger propone un pseudopotencial partiendo del formalismo de las funcionales de densidad local (LDF) y de una modificación al esquema de Phillips Kleinman.

El formalismo de la densidad local de Hohenberg, Kohn y Sham [22,23] se basa en el teorema fundamental de que en presencia de de un campo externo $V_{ext}(r)$, la energía total de un gas electrónico, inhomogéneo e interactuante, puede ser escrita como:

$$E = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G[\rho]. \quad (1)$$

donde $G[\rho(r)]$ es una funcional de la densidad $\rho(r)$, independiente del potencial externo, y, en el estado base, E es un mínimo para la densidad, calculada autoconsistentemente, correcta¹.

¹Se entiende aquí como densidad correcta a aquella que logra la aproximación más precisa del valor de la energía del gas electrónico para el estado base. El segundo término de la ecuación (1) corresponde a la repulsión interelectrónica por lo que aparece el término $\rho(r')$.

Ahora escribimos

$$G[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2)$$

donde $T_s[\rho(r)]$ es la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan, $\rho(r)$ es su densidad y $E_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación de un sistema interactuante con, otra vez, la densidad $\rho(r)$. Si $\rho(r)$ varía lentamente, se puede demostrar: [18]

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr. \quad (3)$$

en donde $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas uniforme de electrones con densidad ρ .

Dado que se trata un estado estacionario en (1), se debe cumplir que:

$$\int \delta\rho(r) dr = 0 \quad (4)$$

se obtiene la ecuación

$$\int \delta\rho(r) \left\{ V(r) + \frac{dT_s[\rho(r)]}{d\rho(r)} + V_{xc}[\rho(r)] \right\} dr = 0 \quad (5)$$

en donde

$$V(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (6)$$

y

$$V_{xc}[\rho(r)] = d(\rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)]) / d\rho(r) \quad (7)$$

es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico del gas electrónico.

Ahora, dadas la forma de $V(r)$ y de $V_{xc}[\rho(r)]$, se encuentra una $\rho(r)$ que satisfaga todas las ecuaciones (1-7) resolviendo la ecuación de Shrödinger para una sola partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_{ee}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right\} \psi_{n1}^g(r) = \epsilon_{n1} \psi_{n1}^g(r) \quad (8)$$

con la densidad:

$$\rho(r) = \sum_{n1} N_{n1} |\psi_{n1}(r)|^2 \quad (9)$$

donde N_{n1} son los estados de ocupación del sistema en el estado base (g).

La forma del potencial de intercambio y correlación ha sido discutida por varios autores [12,22,23], y en el desarrollo del gradiente a primer orden esta dado por:

$$V_{xc}[\rho(r)] = V_x[\rho(r)] + V_c[\rho(r)].$$

El potencial de intercambio $V_x[\rho(r)]$ está dado a su vez por la densidad: $V_x[\rho(r)] = -(3/\pi)^{1/3} \rho^{1/3}$. Este resultado está relacionado con el "hoyo de Fermi", el cual, si lo consideramos como una esfera, tiene un radio proporcional a V_x . El potencial de correlación no es tan simple, pero está asociado al término $\alpha = 2/3$ dado por Kohn y Sham, aunque el resultado dado por Slater

[12,14] es un poco mayor.

Las ecuaciones (6-9) se resuelven autoconsistentemente, esto es, se propone un valor de ρ , se calcula V a partir de (1) y (8), y se calcula (9), y así hasta que el valor $n-1$ de ρ no difiera mucho del valor n -ésimo. Entonces la energía estará dada por:

$$E = \sum_{n1} N_{n1}^g \epsilon_{n1}^g - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (10)$$

En principio, el teorema de las Funcionales de Densidad Local (LDF), asegura que si conocemos la forma de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, podemos generar el potencial total (i.e. la suma de los demás potenciales), y resolver la ecuación (8) autoconsistentemente. Desgraciadamente, no se conoce la forma de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ para cualquier tipo de $\rho(\mathbf{r})$, y hay que conformarse con groseras aproximaciones (como las mencionadas anteriormente), fijar el potencial de intercambio y correlación empíricamente, ó más drásticamente, aplicar durante mucho tiempo la computadora. Dadas todas éstas dificultades, una reducción al pseudopotencial [12-17] es de lo más adecuada.

El propósito, como se mencionaba anteriormente, es reemplazar los efectos de los electrones del carozo por un potencial (seudopotencial), de tal forma que los electrones de valencia se muevan en un potencial efectivo:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ps}(\mathbf{r}) + V_{ee}[n_v(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_v(\mathbf{r})] \quad (11)$$

donde $n_v(\mathbf{r})$ es la densidad de los electrones de valencia, $V_{ee}[n_v(\mathbf{r})]$ y $V_{xc}[n_v(\mathbf{r})]$ son los potenciales de Coulomb y de intercambio-correlación respectivamente, y $V_{ps}(\mathbf{r})$ es el

seudopotencial. (El subíndice n es para denotar un estado electrónico específico).

Se resuelve ahora la ecuación de Shroedinger para este sistema:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ps}(r) + V_{ee}\{n_s(r)\} + V_{xc}\{n_s(r)\} \right\} \chi_n(r) = \lambda_{nl}\chi_{nl}(r) \quad (12)$$

En contraste con los pseudopotenciales empíricos, $V_{ps}(r)$ no se determina ajustando los eigenvalores λ_{nl} al experimento, dejando a la eigenfunción $\chi_{nl}(r)$ implícitamente determinada por dicho proceso. En su lugar, se construyen las funciones $\chi_{nl}(r)$ físicamente deseadas, y se resuelve autoconsistentemente para el pseudopotencial que producirá estas seudofunciones de onda junto con los eigenvalores correctos $\lambda_{nl} = \epsilon_{nl}$ (del estado base de la ecuación de todos los electrones).

Para hacer esto, se requiere que la función de onda $\chi_{nl}(r)$ esté dada como una combinación lineal de las funciones de onda "verdaderas" del problema original:

$$\chi_{nl}(r) = \sum_n^{core+1} C_{nl,nl'} \psi_{nl}(r) \quad (13)$$

donde $C_{nl,nl'}$ son los coeficientes que aproximan a las funciones de estado de los estados del carozo, más la función de estado del estado de valencia con las seudofunción de estado $\chi_{nl}(r)$. De aquí que ahora la densidad de seudocarga esté dada por:

$$n_s(r) = \sum_{o c c}^v N_{nl}^{g, v} |\chi_{nl}(r)|^2 \quad (14)$$

siendo la suma sobre los números de ocupación.

Dado que las seudofunciones de onda $\{\chi_{nl}(r)\}$ son los estados que conforman el estado base solución del pseudohamiltoniano (hermitiano, ec.12), no tendrán nodos para cada una de las más bajas simetrías angulares (s y p). Los coeficientes $\{C_{nl, n' l'}\}$ se escogen de tal forma que cumplan con la condición anterior, además de estar normalizados (Volveremos a este punto después).

Hasta este punto el desarrollo es general, dado que no se ha dado la forma de $V_{ext}(r)$. Si trabajamos en un cálculo electrónico para un átomo, el potencial externo será el producido por el núcleo:

$$V_{ext}(r) = -Z/r \quad (15)$$

De esta forma procedemos a escribir la ecuación (8) para este potencial y, resolviendo para la parte radial de la ecuación de Shrödinger, se tiene:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - (Z_c + Z_v)/r + l(l+1)/2r^2 + V_{ee}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \right\} \phi_{nl}(r) = \epsilon_{nl} \phi_{nl}(r) \quad (16)$$

donde $Z_c + Z_v = Z$, y $\phi_{nl}(r)$ son las funciones de estado radiales. Con esto se tiene que:

$$\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \Phi_{nl}(r)}{\Phi_{nl}(r)} = -(Z_c + Z_v)/r + l(l+1)/2r^2 + V_{ee}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] - \epsilon_{nl} \quad (17)$$

De igual forma podemos tratar a la ecuación (12):

Resolviendo la parte radial

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{ps}^{(1)}(r) + l(l+1)/2r^2 + V_{ee}[n_g(r)] + V_{xc}[n_g(r)] \right\} \chi_{nl}(r) \quad (18)$$

en en donde $\chi_{nl}(r)$ es la función de estado radial. Despejando el laplaciano:

$$\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \chi_{nl}(r)}{\chi_{nl}(r)} = V_{ps}^{(1)}(r) + l(l+1)/2r^2 + V_{ee}[n_g(r)] + V_{xc}[n_g(r)] - \lambda_{nl} \quad (19)$$

Ahora bien, dado que las funciones $\Phi_{nl}(r)$ intervienen en la definición de las funciones radiales $\chi_{nl}(r)$, se pueden igualar las ecuaciones (17) y (19), obteniéndose la ecuación para el seudopotencial:

$$V_{ps}^{(1)}(r) = U_l(r) + V_{tot}[\rho(r)] - V_v[n_g(r)]. \quad (20)$$

Donde $U_1(r)$ está dada por:

$$U_1(r) = \frac{\sum_{n'} C_{n, n'}^{(1)} (\epsilon_{n1} - \epsilon_{n'1}) \phi_{n'1}(r)}{\sum_{n'} C_{n, n'}^{(1)} \phi_{n'1}(r)} \quad (21)$$

En este "potencial", dado que en todos los casos se considera el estado base, se implica que $\lambda_{n1} = \epsilon_{n1}$ para el estado de valencia particular. El término $V_{tot}[\rho(r)]$ está dado por:

$$V_{tot}(r) = -Z/r + V_{ee}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (22)$$

mientras que $V_v[n_g(r)] = V_{ee}[n_g(r)] + V_{xc}[n_g(r)]$.

La ecuación (20) es la forma del pseudopotencial de Zunger. En la siguiente sección se discutirá su interpretación física, y algunas de sus propiedades.

Las pseudofunciones de onda definidas por la ecuación (13), dada la transformación de las eigenfunciones "verdaderas", no son únicas, como ya se había mencionado. Sin embargo esta libertad puede ser usada para obtener resultados muy útiles: Para que el pseudopotencial represente de la mejor manera posible los resultados del problema original, queremos que las pseudofunciones $\chi_{n1}(r)$ sean lo más parecidas posible a las funciones "verdaderas" $\psi_{n1}^v(r)$ en las regiones del espacio deseadas. También es deseable que las pseudofunciones sean espacialmente "suaves", sin los nodos radiales característicos de $\psi_{n1}(r)$ (dado que $\chi_{n1}(r)$ son las soluciones más bajas del pseudohamiltoniano de la ecuación (12)) de tal manera que puedan ser convenientemente expandidas en una base simple y pequeña [15], lo cual permite la comparación directa

entre los átomos de una misma columna en la tabla periódica, sin tener que hacer referencia a los electrones pasivos del carozo.

Un método que nos permite llevar acabo la similitud entre las funciones "verdaderas" y las seudofunciones, sujeto a la condición de una representación no ortogonal, es la minimización del valor esperado del operador de proyección del carozo [24],

$$\langle \chi_{nl}(r) | \hat{P}_c | \chi_{nl}(r) \rangle = \min. \quad (23)$$

para todos los estados de valencia nl , sujetos al requerimiento de no-nodicidad de $\chi_{nl}(r)$. Otra forma de llevar a cabo estas condiciones es minimizando la parte radial de la energía cinética:

$$\int_0^{\infty} \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{X_{nl}(r)}{r_l} \right) \right]^2 dr = \min. \quad (24)$$

Con ambos métodos es posible encontrar la transformación adecuada para determinar $\chi_{nl}(r)$ ó más convenientemente, $X_{nl}(r)$.

2.3 Interpretación física del seudopotencial de Zunger.

Desarrollando la ecuación (20) en todos sus términos, y tomando en cuenta la aproximación a primer término del potencial de intercambio-correlación, de tal forma que se obtenga:

$$V_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = -(Z_c + Z_v)/r + V_{ee}[\rho_c(\mathbf{r}) + \rho_v(\mathbf{r})] + V_x[\rho_c(\mathbf{r}) + \rho_v(\mathbf{r})] + V_{cr}[\rho_c(\mathbf{r}) + \rho_v(\mathbf{r})]. \quad (24)$$

$$\text{y } V_v[n_g(\mathbf{r})] = V_{ee}[n_g(\mathbf{r})] + V_x[n_g(\mathbf{r})] + V_{cr}[n_g(\mathbf{r})]. \quad (25)$$

donde $(Z_c + Z_v) = Z$,

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{n1}^c |\psi_{n1}^c(\mathbf{r})|^2$$

$$\rho_v(\mathbf{r}) = \sum_{n1}^v |\psi_{n1}^v(\mathbf{r})|^2 \quad (26)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n1}^v |x_{n1}(\mathbf{r})|^2$$

Ahora, sumando y restando $V_x[\rho_c(\mathbf{r})] + V_x[\rho_v(\mathbf{r})] + V_{cr}[\rho_c(\mathbf{r})] + V_{cr}[\rho_v(\mathbf{r})]$, y distribuyendo los términos adecuadamente, se obtiene para el pseudopotencial:

$$\begin{aligned} V_{ps}^{(1)}(\mathbf{r}) = & \left\{ U_1(\mathbf{r}) - Z_v/r \right\} + \left\{ -Z_c/r + V_{ee}[\rho_c] + V_x[\rho_c] + V_{cr}[\rho_c] \right\} + \\ & + \left\{ V_x[\rho_c + \rho_v] - V_x[\rho_c] - V_x[\rho_v] \right\} + \left\{ V_{cr}[\rho_c + \rho_v] - V_{cr}[\rho_c] - V_{cr}[\rho_v] \right\} \quad (27) \\ & + \left\{ V_{ee}[\rho_v] - V_{ee}[n] \right\} + \left\{ V_x[\rho_v] - V_x[n] \right\} + \left\{ V_{cr}[\rho_v] - V_{cr}[n] \right\}. \end{aligned}$$

Este pseudopotencial atómico, tiene una interpretación física simple [18]: El primer término de la ecuación (27) es el único

término del seudopotencial que depende de la función de estado sobre la que opera, y del momento angular (i.e. "no local", independiente de la densidad en el punto r), mientras que los demás términos en la ecuación (27) son comunes a todos los momentos angulares (i.e. "locales", dependientes de la densidad en el punto r). El término $U_1(r)$ reemplaza la restricción de la ortogonalidad de los orbitales del carozo-valencia, ya que han perdido los nodos dada la transformación de las funciones de estado. Para aquellos átomos que tienen un sólo electrón de valencia y que, por lo tanto, no tienen estados del carozo en la misma simetría angular, $U_1(r) = 0$, dado que $\chi_{n1}(r) = \psi_{n1}(r)$. Entonces, el seudopotencial es "local" en todos sus términos, y el primer término de la ecuación (27) tiende a $-Z/r$.

El segundo término de la ecuación (27) representa el potencial "apantallado" del núcleo por la carga del carozo. El tercero y cuarto términos representan la no-linealidad de los potenciales de intercambio-correlación con respecto a la interferencia de ρ_c y ρ_v . De alguna manera miden las interacciones carozo-valencia en el sistema, y son proporcionales a la penetrabilidad en el carozo por los electrones de valencia. El quinto término es "el potencial del hoyo ortogonal de Coulomb"[16]. Este tiene su origen en la fluctuación de carga $\Delta Q(r) = \rho_v(r) - n(r)$ que resulta de haber removido los nodos de la seudofunción de estado. De manera similar, los dos últimos términos en la ecuación (27) representan este tipo de "hoyos" debidos a la ortogonalidad $\Delta Q(r)$ en los potenciales de intercambio y correlación respectivamente.

2.4 Propiedades del seudopotencial de Zunger.

A. Zunger reporta [25] las componentes para $l=0$ del seudopotencial atómico de la ecuación (27) para el Sb. (fig.2.1). La curva (1) representa el término de Pauli $U_1(r)$, la curva (2) muestra la atracción Coulombiana $-Zv/r$, y la curva (3) representa los términos del apantallamiento (términos 2-6 de la ecuación (27)). Finalmente, la curva (4) muestra el seudopotencial total.

De la figura 2.1 se observa que existe un punto r_1^0 para el cual $V_{ps}(r_1^0)=0$. Este punto representa, de la ecuación (27), el punto en el que el "potencial de Pauli", que es repulsivo, se encuentra en equilibrio con el potencial Coulombiano atractivo $-Zv/r$, renormalizado por el potencial apantallado del carozo, la no-linealidad de los potenciales de intercambio-correlación, y la ortogonalidad de los "hoyos" de los potenciales de Coulomb e intercambio-correlación.

Usando el seudopotencial de la ecuación (27), se definen ahora los puntos cero (crossing points) del seudopotencial atómico apantallado, en el estado base $V_{err}^{(1)}(r)$:

$$V_{err}^{(1)}(r) = V_{ps}^{(1)}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{es}[n\sigma] + V_x[n\sigma] + V_{cr}[n\sigma] \quad (28)$$

como

$$V_{err}^{(1)}(r) = 0.$$

Este es el potencial total efectivo que experimentan los electrones de valencia, con momento angular l , debido al núcleo y al carozo. La tabla 2.1 muestra los valores $\{r_1\}$ para 70 elementos

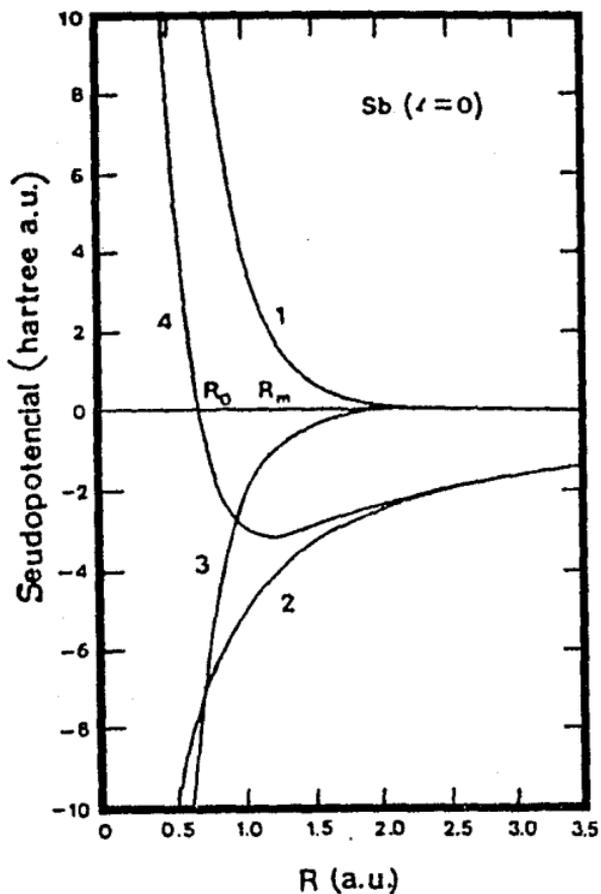


FIGURA 2.1 Componentes del pseudopotencial atómico $V_{Ps}^{(1)}(r)$ para $l=0$ del átomo del antimonio Sb: (1) Potencial de Pauli $U_l(r)$, (2) la atracción coulombiana $-Zv/r$, (3) apantallamiento del carozo, y (4) el pseudopotencial total. R_0 es el punto de cruce y R_m es el mínimo. [27].

para los cuales se ha resuelto el seudopotencial.

Se ha escogido este potencial efectivo para definir los índices $\{r_1\}$, en lugar del seudopotencial (que también presenta estos puntos cero), dada la forma arbitraria en que se ha partido al átomo en electrones del carozo y de valencia. En la presente teoría, los orbitales del carozo son aquéllos presentes en los estados de la configuración de los átomos de los gases raros de la fila precedente en la tabla periódica. Sin embargo esta partición no es absoluta, en el sentido de que los orbitales presentes en el carozo de un nivel atómico mayor, pueden entrar en resonancia con electrones de valencia de otro átomo con el mismo orbital, de tal forma que la partición y, por tanto, el seudopotencial puede no representar la situación real. De esta forma, el potencial efectivo apantallado de la ecuación (28) es un buen intento para evitar el problema de la asignación de los electrones. Esto se debe a que mientras $U_1(r)$ en la ecuación (27), depende únicamente de los orbitales con momento angular l , la seudodensidad de carga de la valencia $n(r)$ depende de todos los orbitales asignados a los estados de valencia. Consecuentemente, la barrera pseudopotencial $V_{ps}^{(l)}$, cambia dependiendo de la asignación de orbitales en el carozo o en la valencia. De la ecuación (27) se puede ver que:

$$V_{ps}^{(l)}(r) = U_1(r) + f(Z_c, Z_v, \rho_c, \rho_v, n). \quad (29)$$

mientras que de la ecuación (28):

$$V_{eff}^{(l)}(r) = U_1(r) + g(Z, \rho_c + \rho_v) \quad (30)$$

Atomo	rs	rp	rd	Atomo	rs	rp	rd
Li	0.195	0.225		Ir	0.550	0.650	0.110
Be	0.240	0.440		Pb	1.370	2.420	0.710
B	0.430	0.715		Er	1.425	1.750	0.677
C	0.390	0.270		r	1.320	1.620	0.560
N	0.370	0.270		Zr	1.265	1.560	0.540
O	0.285	0.180		Nb	1.230	1.530	0.510
F	0.250	0.155		Mo	1.220	1.500	0.490
Ne	0.220	0.140		Tc	1.160	1.470	0.455
Na	1.100	1.550		Ru	1.145	1.460	0.450
Mg	0.390	1.120		Rh	1.110	1.410	0.420
Al	0.370	0.405		Pd	1.080	1.370	0.400
Si	0.380	0.740		Ag	1.045	1.320	0.385
P	0.340	0.640		Cd	0.995	1.230	0.370
S	0.340	0.560		In	0.940	1.110	0.360
Cl	0.300	0.510		Zn	0.880	1.000	0.345
Ar	0.460	0.460		Sb	0.830	0.935	0.335
K	1.540	2.150	0.370	Te	0.790	0.880	0.325
Ca	1.320	1.680	0.340	I	0.755	0.820	0.315
Sc	1.220	1.530	0.310	Xe	0.750	0.810	0.305
Ti	1.150	1.420	0.260	Cs	1.710	2.600	
V	1.050	1.340	0.260	Ba	1.515	1.867	0.740
Cr	1.070	1.370	0.290	La	1.375	1.705	0.674
Mn	0.990	1.220	0.230	Hf	1.300	1.610	0.650
Fe	0.950	1.160	0.220	Ta	1.250	1.540	0.605
Co	0.920	1.100	0.210	W	1.220	1.515	0.570
Ni	0.900	1.220	0.195	Pt	1.190	1.470	0.565
Cu	0.890	1.160	0.185	Os	1.170	1.480	0.540
Zn	0.820	1.060	0.175	Ir	1.160	1.468	0.524
Ru	0.790	0.975	0.170	Pt	1.240	1.460	0.510
Ga	0.720	0.840	0.160	Au	1.210	1.450	0.480
As	0.670	0.745	0.155	Hg	1.070	1.340	0.475
Se	0.615	0.670	0.150	Tl	1.015	1.220	0.463
Br	0.580	0.620	0.145	Pb	0.960	1.130	0.450
				Bi	0.920	1.077	0.438
				Po	0.890	1.020	0.425
				At	0.850	0.930	0.415
				Fm	0.840	0.940	0.405

Tabla 2.1 Los radios atomicos para los primeros 70 elementos.

es invariante ante la asignación de electrones ya sea del carozo o de valencia.

Por ejemplo, el pseudopotencial $V_p^{(l)}$ del Zn es distinto para los electrones *s* y *p* si los electrones 3*d* se asignaran a la valencia, o si se toman como parte del carozo. En contraste, de la ecuación (30) el potencial $V_{eff}^{(l)}(r)$ para $l=0$ ó $l=1$ es invariante ante cualquier posible asignación de los electrones *d*.

Estos radios orbitales se presentarán en el siguiente capítulo como *índices estructurales*, de tal forma que tienen que ser independientes de la asignación de orbitales $\psi_{nl}(r)$ de otras *capas* angulares tanto del carozo como de valencia.

CAPITULO III

Coordenadas de Zunger

3.1 Seudopotenciales y escalas estructurales.-

El método que se ha seguido a lo largo de los años para comprender el mecanismo por el cual se forman la gran variedad de estructuras cristalinas, se ha desarrollado en dos líneas de trabajo distintas: Mecánica cuántica variacional y el enfoque semiclásico. En el capítulo anterior dimos un repaso a los diferentes métodos que ha seguido la mecánica cuántica, centrándonos en el proceso de los pseudopotenciales de densidad local.

La aproximación semiclásica a estructuras cristalinas y moleculares se basa en la construcción de escalas fenomenológicas en donde se miden varios aspectos de los enlaces y características moleculares. Este desarrollo incluye construcciones químicas, cristalográficas y metalúrgicas, tales como la electronegatividad, los factores geométricos y de tamaño, el número de coordinación, etc. Estos factores suelen representarse en varias escalas cuantitativas que se usan para deducir sistemáticamente una gran variedad de propiedades estructurales. Como ejemplo de estas escalas cuantitativas tenemos los trabajos de Mooser y Pearson [26], quienes lograron una separación exitosa de fases binarias AB, AB₂, etc. usando la diferencia de la electronegatividad de Pauling y el promedio del número cuántico principal (ver figura

3.1, en donde los puntos blancos corresponden a estructuras tetraédricas y los puntos negros a estructuras octaédricas). Además de este trabajo existen muchos otros, los cuales han logrado un gran éxito predictivo, demostrado sobre una gran base de datos.

Se sabe, gracias a la termodinámica, que en la mayoría de los sólidos la energía responsable de la estructura ΔE_s es mucho menor que la energía de cohesión ΔE_c . Mediciones sobre el calor de formación, amén de cálculos mecánico-cuánticos, muestran que $\Delta E_s/\Delta E_c$ puede ser del orden de 10^{-3} - 10^{-4} lo cual implica que la diferencia de energías entre estructuras probables de un compuesto son del orden de 0.1 eV /átomo. Esto representa una gran dificultad para el tratamiento variacional de la mecánica cuántica. Las aproximaciones que se realizan para calcular los potenciales interelectrónicos en los cálculos para muchos átomos hacen que ΔE_s sea inseparable de ΔE_c y, por lo tanto, la información que se obtiene resulta incapaz para caracterizar a una estructura cristalina. Por ejemplo, aunque los 12 metales de transición Sc, Ti, V, Cr, Fe, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, y W tienen potenciales efectivos (mecánico- cuánticos) muy distintos entre sí, si se caracterizan cada uno por su energía de cohesión ΔE_c , todos cristalizan en la misma forma cristalina: bcc.

A pesar de esto se han logrado describir las estructuras cristalinas de un gran número de sólidos elementales por medio de los métodos descritos anteriormente.

Un puente entre la mecánica cuántica y los desarrollos semiclassical resultan ser los pseudopotenciales empíricos, de los cuales se discutieron sus características más importantes en el

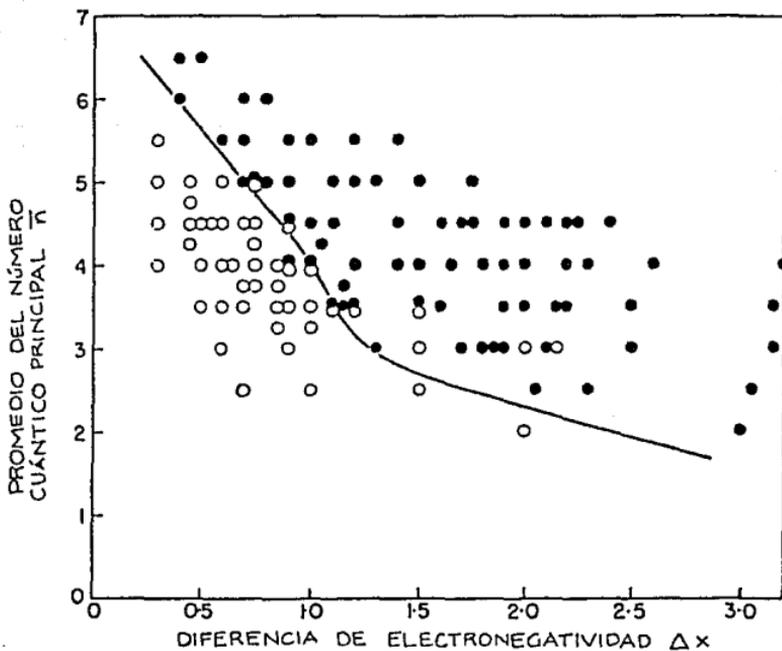


FIGURA 3.1 Trabajo de Mooser y Pearson: Estructuras AX con coordinación tetraédrica (puntos blancos) y octaédrica (puntos negros) [28].

capítulo anterior. Dentro del esquema de los pseudopotenciales empíricos resalta el desarrollo de Simmons y Bloch [16,17,19], quienes encontraron que existe al menos una clase de pseudopotenciales empíricos con un gran significado estructural. La forma del potencial apantallado es:

$$V_{eff}^{(l)}(r) = V_{ps}^{(l)}(r) + V_{scr}[n(r)] \quad (1)$$

en donde se observa que, al igual que en el desarrollo del pseudopotencial de Zunger, tanto el pseudopotencial como el potencial efectivo actúan sólo en la componente l del momento angular de la función de estado, siendo en este caso $V_{scr}[n(r)]$ el apantallamiento producido por los efectos, de Coulomb, correlación e intercambio, debidos a la pseudodensidad de carga $n(r)$ de los electrones de valencia. En el caso de que los iones tengan un sólo electrón, el pseudopotencial toma la forma:

$$V_{eff}^{(l)}(r) = V_{ps}^{(l)}(r) = B_1/r^2 - Z_v/r \quad (2)$$

en donde Z_v es la carga de valencia y el parámetro B_1 se ajusta de acuerdo al valor propio ϵ_{nl} de la ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{eff}^{(l)}(r) \right] \psi_{nl}(r) = \epsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \quad (3)$$

que esté de acuerdo con los valores observados de las energías de ionización de los iones unielectrónicos tales como Be^1 , C^{+3} , O^{+5} , etc. Este tipo de pseudopotenciales se caracterizan por un punto de cruce r_1^0 para el cual $V_{eff}^{(l)}(r_1^0) = 0$. Estos radios orbitales tienen

el mismo comportamiento periódico observado en las energías de ionización unieletrónicas, (es importante aclarar que es precisamente este desarrollo el que da lugar al seudopotencial de Zunger et al). Estos radios atómicos son característicos del carozo atómico y como tales se pueden transferir a átomos en diversas condiciones de enlaces, lo cual ha permitido la construcción de nuevas relaciones fenomenológicas $G=f(r_1^0)$ que permiten relacionar observables físicas en fases condensadas con los radios orbitales de los átomos constituyentes. Algunos ejemplos de esto son las funciones de trabajo ϕ^A para elementos dadas por Chelikowski y Phillips [20], como :

$$\phi^A = \sum_{i=0}^2 \frac{a_i}{r_i} + b \quad (4)$$

(en donde A se refiere al elemento y a_i y b son parámetros ajustados a los valores experimentales). Otro ejemplo es el punto de ebullición T^{AB} para compuestos binarios AB [20]:

$$T^{AB} = C_0 + C_1 R_{\sigma}^{AB} + C_2 R_{\pi}^{AB} + C_3 R_{\sigma}^{AB} R_{\pi}^{AB} + C_4 R_{\sigma}^{AB} R_{\sigma}^{AB} + C_5 R_{\pi}^{AB} R_{\pi}^{AB} \quad (5)$$

expresado como combinación lineal de las coordenadas estructurales R_{σ}^{AB} y R_{π}^{AB} , que son función de los radios de los seudopotenciales:

$$R_{\pi}^{AB} = \left(r_s^A - r_p^A \right) + \left(r_p^B - r_s^B \right) \quad (a)$$

(6)

$$R_{\sigma}^{AB} = \left(r_p^A + r_s^A \right) - \left(r_p^B + r_s^B \right) \quad (b)$$

St. John, Simmons y Bloch [34,37] muestran que éstas coordenadas estructurales tienen el mismo comportamiento que la electronegatividad de Pauling (6a) y la hibridización de los electrones *s-p* (6b), (Ver tabla 3.1). Los mismos autores muestran que estas coordenadas estructurales logran separar con gran eficacia las fases estructurales de 54 compuestos binarios graficando R_{σ}^{AB} vs R_{π}^{AB} , (ver figura 3.2).

Lo que se desprende de todos estos trabajos, es que las características de un carozo atómico aislado, representadas de alguna manera por los puntos r_i , son las responsables de la estructura cristalina que adopta un sistema poliatómico. St. John y Bloch [21] concluyen que ésta escala electronegativa es un buen indicador de las propiedades químicas de las estructuras cristalinas.

3.2 Coordenadas de Zunger.

Los puntos de cruce r_i^0 encontrados por los pseudopotenciales de Zunger tienen el mismo comportamiento que los puntos de cruce de Simmons et al. (21,23). Siguiendo la línea de trabajo de estos últimos, Zunger utiliza la forma de las escalas estructurales (ec.6) con los radios atómicos encontrados en los pseudopotenciales de densidad local. La ventaja que se tiene al utilizar los radios atómicos de Zunger, en lugar de los radios encontrados por los pseudopotenciales empíricos, radica en el hecho de que estos últimos sólo se han desarrollado con éxito para átomos con un sólo electrón de valencia, por lo que su tratamiento no puede ser llevado a cabo para átomos con potenciales de ionización difíciles de conocer (como por ejemplo I^{+6} , At^{+6}), con lo cual su aplicación

Li	Be	B	C	N	O	F
0.99	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00
1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00
1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.99	1.18	1.43	1.66	1.90	2.12	2.35
0.90	1.20	1.59	1.69	2.10	2.59	3.00
0.72	0.96	1.18	1.41	1.64	1.87	2.10
K	Ca	Zn	Ga	Ge	As	Se
0.79	1.10	1.40	1.50	1.66	1.81	1.96
0.80	1.00	1.60	1.60	1.80	2.00	2.40
0.79	0.91		1.13	1.35	1.57	1.79
Rb	Sr	Cd	In	Sn	Sb	Te
0.77	1.01	1.31	1.39	1.50	1.63	1.77
0.80	1.00	1.70	1.70	1.80	1.90	2.10
0.66	0.83		0.99	1.15	1.31	1.47
Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	
0.75	0.95	1.43	1.44	1.52	1.61	
0.70	0.90	1.90	1.80	1.80	1.80	
0.64	0.79		0.94	1.09	1.24	

Tabla 3.1. Comparación de la electronegatividad de St. John y Birch con las escalas de Pauling (en segundo lugar) y Phillips (en tercero). Esta escala se define como la suma de los inversos de los radios r_1 , siendo esta suma ajustada a la escala de Pauling.

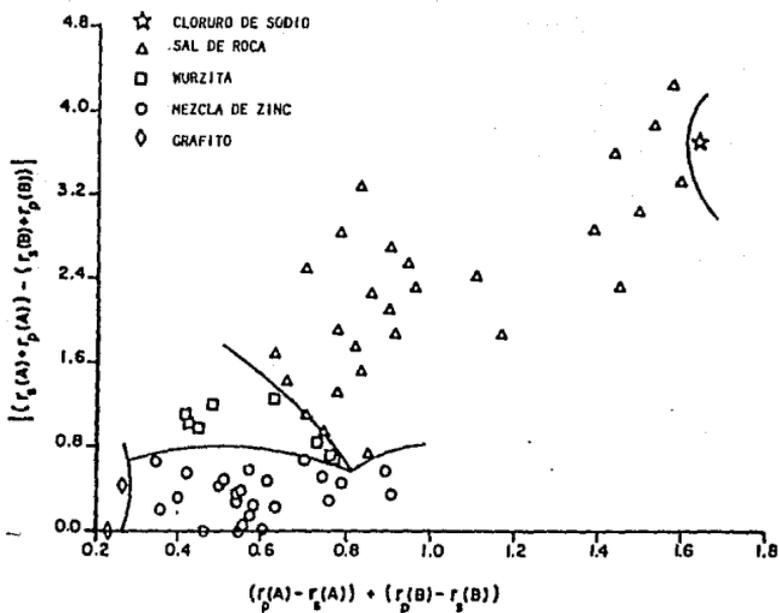


FIGURA 3.2 Diferencia de electronegatividades versus promedio de hibridación para compuestos binarios $AB_{N_A-N_B}$ [27].

resulta ser reducida.

Es importante hacer notar, también, que a pesar del comportamiento muy parecido entre ambos radios atómicos, en algunos casos discrepan cuantitativamente hasta en dos ordenes de magnitud (ver tabla 3.1). Zunger y Cohen reconocen las ventajas que la aproximación empírica goza sobre los radios de primeros principios (radios de Zunger), los cuales son:

i) Los radios de la aproximación semiempírica se determinan de manera mucho más fácil tanto para átomos simples como los más pesados, mientras que al determinarlos por el pseudopotencial de densidad local el tiempo de cálculo aumenta conforme al número atómico.

ii) Implícito en la construcción de los potenciales empíricos se encuentran efectos que no están tomados en cuenta en los pseudopotenciales de primeros principios, como, por ejemplo, correcciones relativistas, y efectos de polarización del carozo.

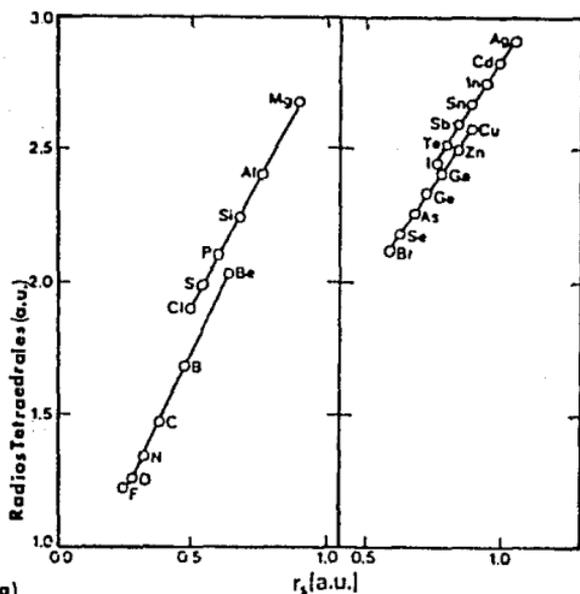
Sin embargo, son precisamente los pseudopotenciales de primeros principios los que, a pesar del esfuerzo computacional, se han desarrollado para un mayor número de átomos dada la dificultad para encontrar valores experimentales precisos.

Aunque cuantitativamente los radios de Zunger son mayores para algunos átomos, se encuentra que tienen el mismo comportamiento que los radios encontrados por el pseudopotencial de St. John, Simmons y Bloch. Esto significa que se comportan con las mismas características que las distintas escalas electronegativas, (Pauling, Martynov-Batsanov, Mulliken [7], etc.) a lo largo de la tabla periódica. La figura 3.3 muestra el comportamiento de la suma de los radios de Zunger:

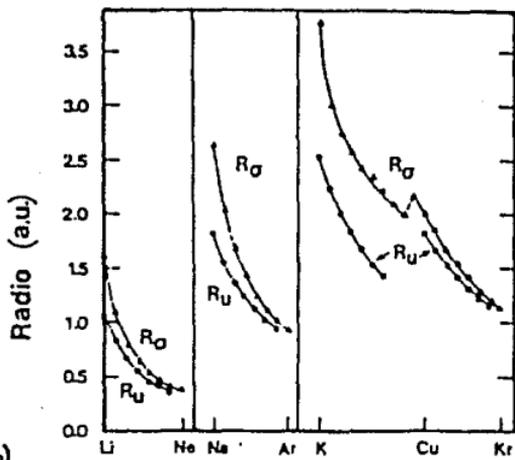
$$R^A = (r_s^A + r_p^A)$$

vs el número atómico ordenado por familia y grupo. (La razón de este ordenamiento es que de esta manera se pueden distinguir mucho mejor la periodicidad del comportamiento de esta función. En las figuras 3.4 se hace una comparación con otras escalas).

En el siguiente capítulo se analizará la aplicación más importante, que es en los "diagramas cuánticos estructurales".



a)



b)

FIGURA 3.4 a) Relación entre los radios tetraedrales de Pauling y los radios del orbital s del pseudopotencial apantallado de Zunger. b) Correlación entre los radios univalentes de Pauling R_U y la coordenada $R_G = r_s + r_p$. Solo el primer y último elemento en cada fila están escritos por su símbolo químico. Nótese la ruptura no monótona en R_U y R_G que ocurre al final de la serie de transición $3d$ [27].

CAPITULO IV

APLICACIONES

4.1 Mapa bidimensional de separación estructural con las coordenadas de Zunger.

Utilizando la misma idea de St. John, Simmons y Bloch, de que los radios atómicos encontrados por ellos tienen características que permiten distinguir las diferencias entre distintas estructuras cristalinas, A. Zunger utiliza las coordenadas R_{σ}^{AB} y R_{π}^{AB} (ecs. 3.6) para construir un mapa de R_{σ}^{AB} vs. R_{π}^{AB} , con los radios encontrados por él, para compuestos binarios [27]. Con estas coordenadas, Zunger consigue separar exitosamente 565 compuestos binarios, (formados por elementos de las primeras cinco columnas de la tabla periódica), en un mapa de estabilidad estructural. Se entiende aquí como mapa de estabilidad estructural, a la gráfica de propiedades atómicas que logra distinguir a la estructura cristalina de un compuesto dado.

Estos mapas se muestran en las figuras 4.1 (que corresponde a 112 compuestos octales), 4.2 (que corresponde a 356 compuestos no octales) y la figura 4.3 (correspondiente a otros 81 compuestos no-octales). Estos mapas se formaron a partir de una extensa base de datos de elementos binarios AB que muestra una amplia gama de propiedades estructurales (números de coordinación, tamaños iónicos relativos de los átomos A y B), propiedades químicas (tipos de enlace, diferencia de electronegatividades) y propiedades físicas (aislantes, conductores, semiconductores, superconductores, metales, semimetales) que comprende a la

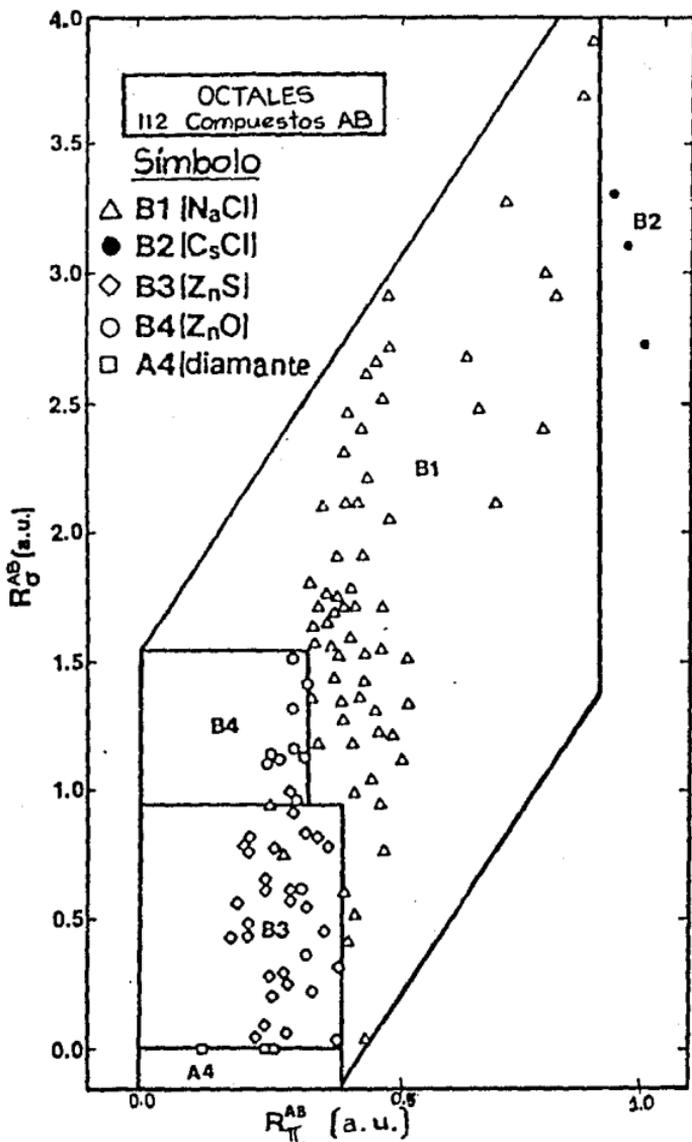


FIGURA 4.1 Separación estructural para 112 compuestos binarios octales $A^N B^N$ usando las coordenadas R_G^{AB} y R_{II}^{AB} [27].

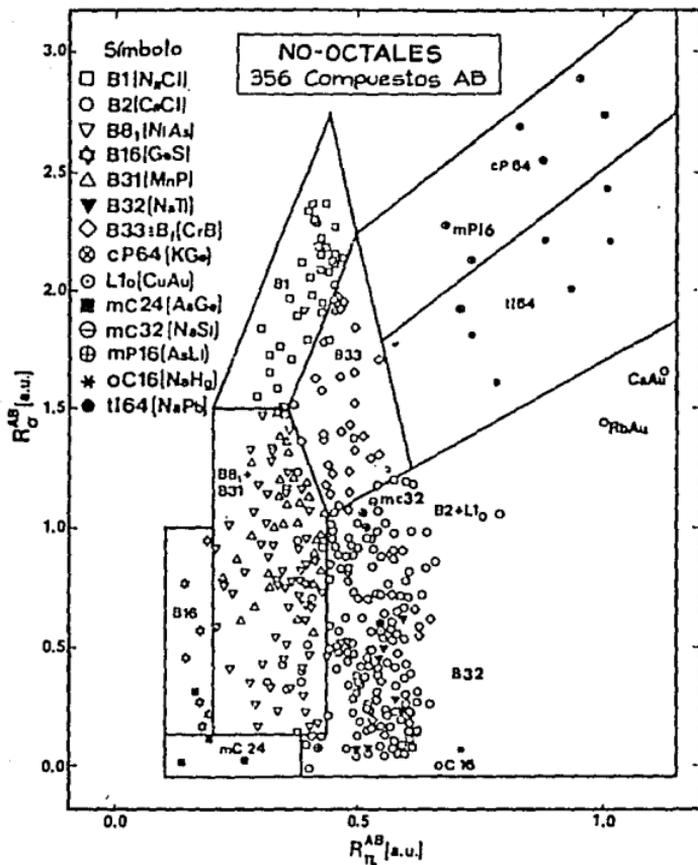


FIGURA 4.2 Separación estructural para 356 compuestos binarios no-octales usando las coordenadas de Zunger [27].

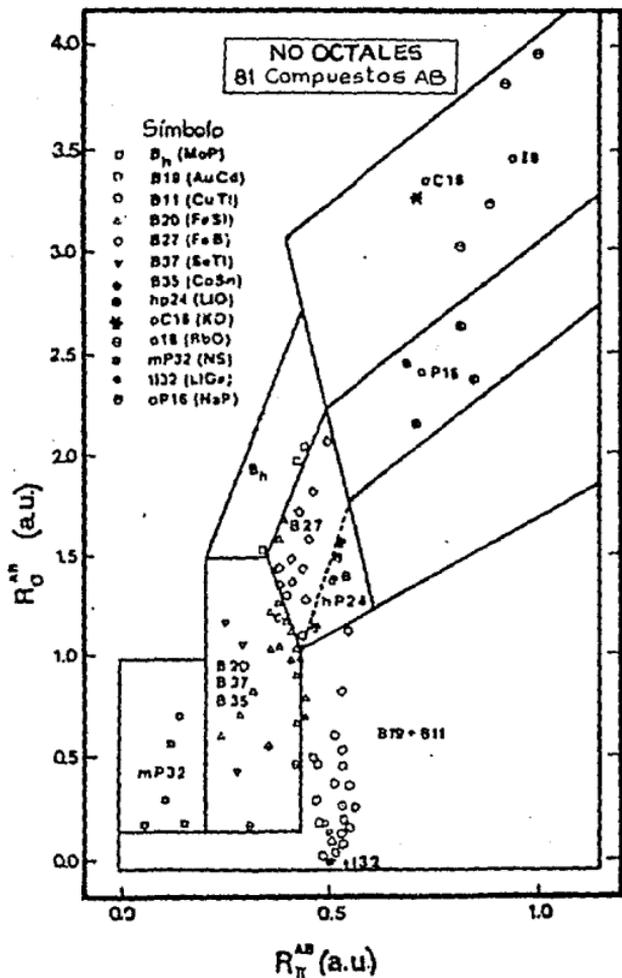


FIGURA 4.3 Separación estructural para 81 compuestos binarios no-octales usando las coordenadas de Zunger [27].

totalidad de los compuestos aquí graficados. Debe mencionarse que un compuesto octal es aquél en el cual la suma de los electrones de valencia de sus elementos constituyentes es 8.

En los mapas se ha identificado a cada estructura con un símbolo diferente, buscándose en el plano el menor número de líneas rectas que encerrarán áreas mínimas y que lograrán separar las diferentes estructuras. En algunos casos, la solución era única para éste problema topológico; en otros, existen varias soluciones posibles (e.g. las estructuras B33, cP64 y ti64), que sin embargo no importa demasiado que líneas se escojan. El hecho de que se escojan líneas rectas para separar las diferentes estructuras, en vez de utilizar líneas más complicadas, que las "separarían" mejor, responde a la necesidad de comprobar el verdadero éxito de éste método.

El resultado más importante de éstas gráficas es que, con la misma combinación lineal de los radios atómicos, se logra que la mayoría de las estructuras a las que pertenecen los 468 compuestos que aparecen en estas gráficas puedan ser separadas. Las locaciones relativas de los dominios estructurales parecen razonables. Así, las estructuras B27-B33 (número de coordinación CN=7) se encuentran entre la estructura B1 (CN=6) y la estructura B2-L1 (CN=8), mientras que la mayoría de los compuestos metálicos no-octales aparecen separados de los no-metálicos a la derecha (cP64, ti64, mc32, mP16, oC16).

Zunger menciona que hay estructuras estrechamente relacionadas que se superponen: CsCl (B2) de la CuAu (L1₀), NiAs(BB₁) de MnP(B31), y CrB (B33) de FeB(B27). Por claridad, se muestran los 81 compuestos que tienen éstas estructuras en la

figura 4.3 usándose las mismas líneas usadas para los otros compuestos no octales. No resulta extraño que éstas estructuras se superpongan, o que se dificulte la separación entre ellas, dado que son muy parecidas entre sí, además de que existen compuestos que pueden cristalizar tanto en una como en otra estructura, dependiendo de la temperatura. Por ejemplo, al AgCd (que tiene la estructura B19) tiene un calor de formación $\Delta H = 0.094 \pm 0.004$ eV, mientras que en la estructura B2 tiene un calor de formación de 0.080 ± 0.004 eV.

Sin embargo, aparecen 32 compuestos (de un total de 56) que aparecen "fuera de lugar". Esto es, compuestos con una estructura conocida, aparecen en los diagramas estructurales (6 mapas de separación estructural), en regiones asignadas a otras estructuras. Estos 32 compuestos aparecen en la tabla 4.1. La explicación que Zunger da a la localización de varios de estos compuestos es que no hay acuerdo entre distintos autores sobre su estructura. Este punto será discutido más adelante.

Un hecho importantísimo del presente esquema es que tiene la capacidad de predecir propiedades electrónicas inusuales de compuestos pertenecientes al mismo grupo estructural. Un ejemplo notable es el de los compuestos CsAu y RbAu (pertenecientes a la estructura B2) que aparecen en la figura 4.2 aislados de los otros 167 compuestos B2 que tienen propiedades semiconductoras, mientras que los otros compuestos tienen propiedades metálicas. En cálculos electrónicos, éstos compuestos aparecen como metales, pero al hacer correcciones relativistas, resultan ser semiconductores. Resulta sorprendente el poder predictivo de estos diagramas, con lo cual se pueden obtener interesantes consecuencias.

TABLA 4.1 32 compuestos en fuera de lugar en los diagramas bidimensionales de Zunger.

<i>Compuesto</i>	<i>Estructura esperada.</i>	<i>Dominio estructural en el cual es encontrado.</i>
		OCTALES
CuF	B3	B1
MgS	B1	B3
BeO	B4	B1-B3
MgTe	B4	B1-B3
MgSe	B1	B1-B3-B4
		NO OCTALES
CoAl	B2	B81-B31-B20
FeAl	B2	B81-B31-B20
NiAl	B2	B81-B31-B20
CoGa	B2	B81-B31-B20
FeGa	B2	B81-B31-B20
NiGa	B2	B81-B31-B20
NiIn	B2	B81-B31-B20
MnIn	B2	B81-B31-B20
CoPt	L1o	B81-B31-B20
TiAl	L1o	B81-B31-B20
OsSi	B2	B81-B31-B20
CoBe	B2	B81-B31-B20
PdBe	B2	B33-B27
NaPb	tI64	B2-L1o-B32
AuBe	B20	B1-B33-B27
FeC	B1	B1-B81-B31
TiB	B1	B1-B33-B27
PtB	B81	B1-B33-B27
IrPb	B81	B81-B31-B2
AgCa	B33	B1-L1o
HfPt	B33	B2-L1o
NiHf	B33	B2-L1o
NiLa	B33	B2-L1o
NiZr	B33	B2-L1o
PtLa	B33	B2-L1o
RhLa	B33	B2-L1o
ZrPt	B33	B2-L1o
PdLa	B33	B2-L1o
AuLa	B33-B27	B2-L1o
NiY	B27	B2-L1o
PtY	B27	B2-L1o
LaCu	B27	B2-L1o

4.2 Mapa tridimensional de separación estructural: Las coordenadas doradas.

Se mencionaba en la sección anterior la necesidad de hacer otra gráfica (figura 4.3) para 81 compuestos no-octales cuyas estructuras se superponían con otras. Además de tener que hacer la separación entre compuestos octales y no-octales. Estos hechos sugieren que dos coordenadas no son suficientes para llenar todas las necesidades topológicas del problema, dado que el plano de coordenadas R_{σ}^{AB} vs. R_{π}^{AB} parece más o menos acotado. Entonces, si se quisiera agregar más compuestos a estos diagramas, se tendría una sobrepoblación que haría imposible la distinción de un compuesto con otro. El mismo Zunger reconoce esta limitación, y menciona la necesidad de agregar otra coordenada: la suma de los electrones de valencia de los elementos que componen el compuesto (i.e. $Z^A + Z^B$).

La necesidad de utilizar una tercer coordenada para los diagramas cuánticos (mapas de estabilidad estructural) impulsa el trabajo de P.Villars para encontrar las tres coordenadas más adecuadas para lograr la mejor separación estructural.

Para este propósito examinó 53 propiedades físicas y propiedades atómicas calculadas en función del número atómico, encontrando que existen solamente cinco tipos específicos de diagramas de propiedades v.s número atómico, los cuales se muestran en la figura 4.4. Estos patrones son similiares cualitativamente, más no cuantitativamente.

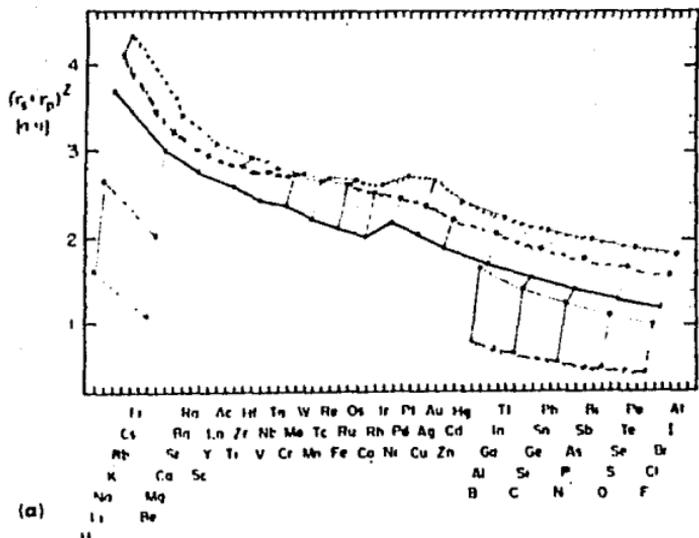


FIGURA 4.4 Los cinco diagramas de propiedad vs. número atómico. () posición del elemento. —'—, primer período corto; — — — segundo período corto; ———, primer período largo; ---, segundo período largo; ———, número de grupo 1-12): (a) Suma de los radios de Zunger $(r_s + r_p)^2$ vs. número atómico (patrón A); (b) Número atómico vs. Número atómico (patrón B); (c) Energía de Brewer $\Delta H_0/R$ de atomización de 1g átomo del elemento sólido a 0K vs. Número atómico (patrón C); (d) Electronegatividad de Martynov y Batsanov vs. Número atómico (patrón D); (e) Número de electrones de valencia vs. Número atómico (Patrón E) [30].

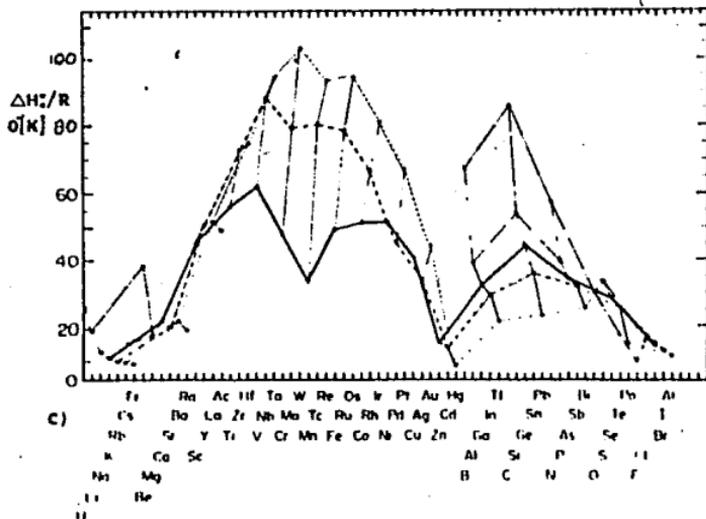
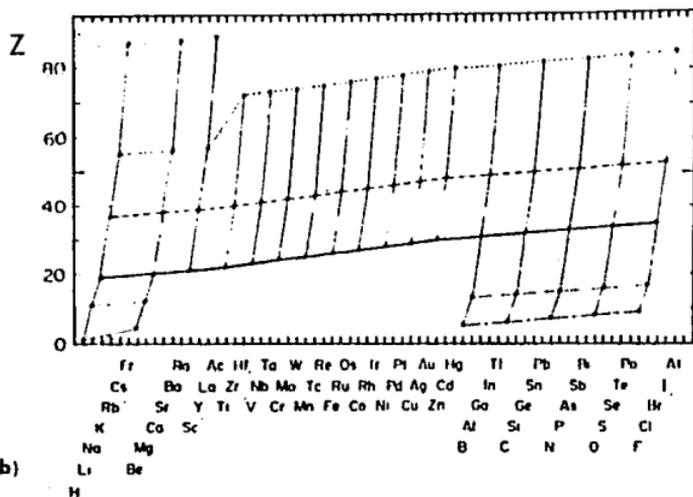


FIGURA 4.4 (continuación).

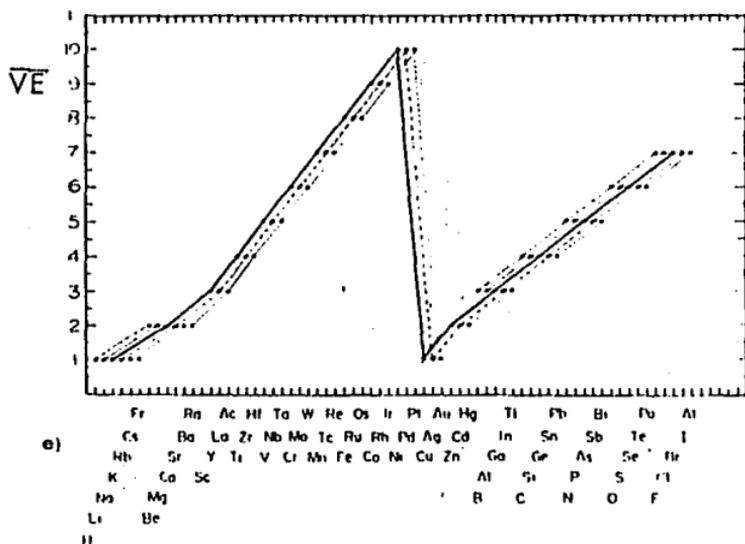
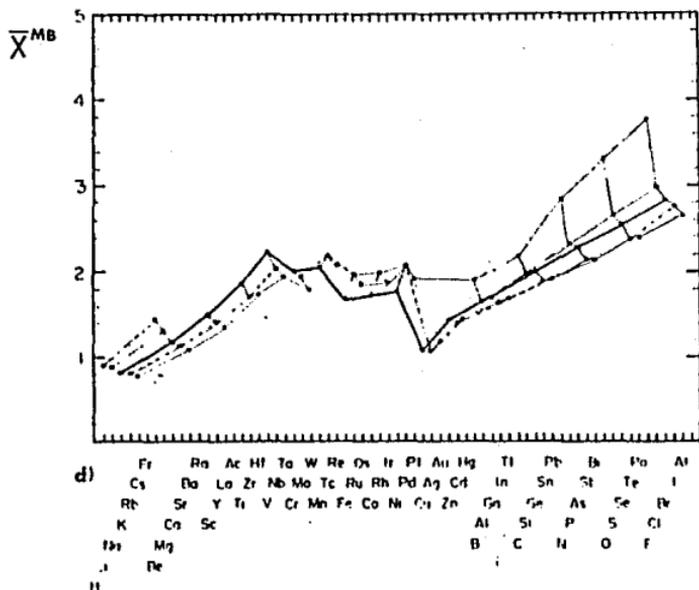


FIGURA 4.4 (continuación).

En estos diagramas, los elementos fueron ordenados de acuerdo al número del grupo atómico y cada grupo fué ordenado incrementando el número cuántico. Es así que se puede apreciar de mejor manera el patrón que siguen las propiedades atómicas entre los átomos a lo largo de cualquier grupo, y también a lo largo de cualquier período. Las 53 propiedades físicas y atómicas calculadas están en la tabla 4.2 distribuidas en los cinco patrones encontrados. Para escoger las propiedades más adecuadas para formar los ejes de los mapas estructurales, se tomó una propiedad de cada clase (patrón) que tuviera el conjunto de datos más completo. De esta forma las cinco que se tomaron fueron: clase A₁, los radios del pseudopotencial de Zunger; clase A₂ los radios iónicos de Kordes; clase A₃, radios metálicos; clase B, número atómico; clase C, la energía de atomización de 1 g átomo del elemento sólido a 0 K; clase D, la electronegatividad de Pauling; clase E, el número de electrones de valencia correspondiente al número de grupo.

Utilizándose una base de datos sobre el tipo de estructuras del NaCl y CsCl, se logró encontrar, por medio de ensayo y error (que consistió en que las propiedades de cada elemento A y B constituyentes de un compuesto AB con alguna de las dos estructuras mencionadas arriba, fueron combinadas como sumas, diferencias, productos y fracciones) que la mejor separación de las estructuras cristalinas se lograba usando la diferencia entre las propiedades elementales en las clase A₁ y D y la suma de las propiedades elementales de la clase E. Y otra vez, fué tan sólo

Tabla 4.2

Propiedades físicas y propiedades atómicas calculadas agrupadas de acuerdo a su patrón en los diagramas de propiedad atómica vs. número atómico. (Ver fig. 4.4). (*a)

Clase	Propiedad elemental determinada experimentalmente o derivada a partir de un modelo.
A1	<p>Puntos clásicos de cruce de los autoco o nsistentemente pseudopotenciales atómicos.</p> <p>Radio de la máxima densidad electrónica radial para los orbitales externos de los cálculos de Herman-Skillman.</p> <p>Radio orbital renormalizado.</p> <p>Radio calculado con el método Hartree-Fock-Slater.</p>
A2	<p>Radio iónico.</p> <p>Parámetro de suavidad.</p> <p>Volumen atómico.</p>
A3	<p>Radio metálicos.</p> <p>Radio covalentes.</p> <p>Potencial termodinámico reducido a 298 K.</p> <p>Peso electroquímico equivalente.</p> <p>Entropía de elementos sólidos a 298K</p> <p>Densidad. (*b)</p>
B	<p>Número atómico.</p> <p>Peso atómico.</p> <p>Número atómico principal.</p> <p>Factor de dispersión atómica de electrones.</p> <p>Energía de enlace de electrones internos.</p> <p>Calor específico. (*c)</p>
C	<p>Longitud de onda de las series K y L.</p> <p>Máximo número de electrones en el elemento sólido.</p> <p>Punto de ebullición. Punto de fundición.</p> <p>Calor de fusión.</p> <p>Energía de atomización de 1g átomo del elemento sólido a 0K.</p> <p>Módulo de bulto (bulk).</p> <p>Módulo de Young.</p> <p>Módulo de compresión.</p> <p>Energía de la red cristalina.</p> <p>Energía de disociación de Dimer.</p> <p>Tensión superficial.</p> <p>Energía de la interfase sólido-Líquido.</p> <p>Entalpía de formación de las monovacancia.</p> <p>Energía de cohesión.</p> <p>Parámetro de solubilidad.</p> <p>Módulo de compresibilidad. (*d)</p>

Tabla 4.2 (continúa).

Clase	Propiedad experimentalmente o derivada de un modelo elemental determinada
C(continúa)	Coefficiente lineal de expansión térmica a 273 K. (*d)
D	Electronegatividad. Potencial químico (después Hiedema). N _{ms} (después Hiedema). Energía de ligadura de los electrones s. Parámetro s-p. Rango de aniquilación del positrón. Afinidad electrónica. Dureza. Potencial de electrodo normal. Primer potencial de ionización. Valor de término (después de Herman-Skillmann).
E	Número de los electrones de valencia. (correspondiente al número de grupo). Número de vacantes u hoyos en las bandas d arriba del nivel de Fermi. (*e).

*a. Solo se han listado aquí los conjuntos de propiedades físicas y las propiedades atómicas calculadas existentes para más del 60% de los elementos. También se han omitido 19 de las 182 propiedades que no mostraban ningún patrón simétrico.

*b. Este patrón se obtiene dividiendo B por A3.

*c. Este patrón se obtiene dividiendo 1 por B.

*d. Este patrón se obtiene dividiendo 1 por C.

*e. Este patrón se obtiene sustrayendo de E una constante.

de ensayo y error el determinar las tres propiedades de la clase A1, D y E que mejor funcionaran. La mejor separación se obtuvo con las siguientes propiedades:

$$1) \text{ La magnitud } |A(r_s + r_p) \bar{z}_{AB}| = R_{\sigma}^{AB}.$$

2) La magnitud $|\Delta X^{NB}_{AB}|$ de la electronegatividad de Martynov y Batsanov [27]. Esta electronegatividad se define como la raíz cuadrada del promedio del potencial de ionización de los electrones de valencia, dando las mismas dimensiones para los

valores de la electronegatividad de la formulación de Mulliken y Pauling.

3) La suma $\sum VE_{AB}$ del número de valencia de los átomos.

En la tabla 4.3 se muestran los valores de éstas propiedades para cada elemento. Es también en la tabla 4.3 que se explican los métodos para encontrar los valores de los elementos no reportados, tanto de la electronegatividad de Martynov-Batsanov como de los radios de Zunger.

Estas coordenadas cuánticas, también llamadas "coordenadas doradas" son usadas en un mapa tridimensional de separación estructural, al que Villars bautiza como "diagramas cuánticos estructurales", de modo que cada propiedad es un eje ortogonal.

4.3 Diagramas cuánticos estructurales para compuestos binarios, ternarios, etc.

Estos mapas se han realizado para:

a) 988 compuestos binarios AB, donde A y B incluyen a todos los elementos excepto los gases nobles y los actínidos con número atómico mayor a 95 [28].

b) 1011 compuestos binarios intermetálicos AB₂, donde A y B son todos los elementos excepto los gases nobles, los halógenos y los actínidos con número mayor a 95 [29].

c) 648 compuestos intermetálicos AB₃, con, otra vez, A y B todos los elementos excepto los gases nobles y los actínidos con número atómico mayor a 95 [30].

d) 389 compuestos intermetálicos A₃B₅ con, otra vez, A y B todos los elementos excepto los gases nobles y los actínidos con número atómico mayor a 95 [30].

TABLA 4.3. Valores de la valencia electrónica EV., la electronegatividad X de Martynov y Batsanov y la coordenada Rs de Zunger.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7													
H																													
2,100a																													
1,250 b																													
Li Be												B		C		N		O		F									
0,900 1,450												1,900		2,370		2,850		3,320		3,700									
1,610 1,080												0,795		0,640		0,540		0,465		0,405									
Na Mg												Al		Si		P		S		Cl									
0,890 1,310												1,640		1,980		2,320		2,650		2,980									
2,650 2,030												1,675		1,420		1,240		1,100		1,010									
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br																													
0,800 1,170 1,500 1,860 2,220 2,000 2,040 1,670 1,720 1,760 1,080 1,440 1,700 1,990 2,227 2,540 2,830																													
3,690 3,000 2,750 2,580 2,430 2,440 2,220 2,110 2,020 2,180 2,040 1,880 1,695 1,560 1,415 1,285 1,200																													
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I																													
0,800 1,130 1,410 1,700 2,030 1,940 2,180 1,970 1,990 2,080 1,070 1,400 1,630 1,880 2,140 2,380 2,760																													
4,100 3,210 2,940 2,825 2,760 2,720 2,650 2,605 2,520 2,450 2,375 2,215 2,050 1,880 1,765 1,670 1,585																													
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At																													
0,770 1,080 1,350 1,730 1,940 1,790 2,060 1,850 1,910 1,990 1,190 1,490 1,690 1,920 2,140 2,400 2,640																													
4,310 3,402 3,080 2,910 2,790 2,735 2,660 2,650 2,628 2,700 2,660 2,410 2,235 2,090 1,997 1,900 1,830																													
Fr Ra Ac																													
0,700 0,900 3,120 a																													
4,370 3,530 3,120 b																													
1,100 1,100 1,200 1,150 1,200 1,150 1,200 1,150 1,100 1,200 1,150 1,200 1,150 1,200 1,200 1,100 1,200																													
4,500 4,480 3,990 3,990 4,140 3,940 3,910 3,890 3,670 3,650 3,630 3,600 3,590 3,370																													
Th Pa U Np Pu Am																													
1,300 1,500 1,700 1,300 1,300 1,300 a																													
4,980 4,960 4,720 4,930 4,910 4,890 b																													

El encabezado de cada columna nos dice los electrones de valencia, la segunda línea corresponde a la electronegatividad de Martynov y Batsanov, y la tercera línea es la coordenada Rs de Zunger.
 El subíndice a después de cada línea índice que se ha usado la electronegatividad de Pauling, dado que esos valores no están dados por Martynov y Batsanov. El subíndice b corresponde a los valores de Rs que no son calculados por Zunger. Estos valores son calculados extrapolando los radios de Herran Skillman, los cuales tienen un correlación casi lineal con los radios de Zunger. Los sub-índices a y b corresponden a todos los átomos de la misma línea.

e) Cuasicristales icosaédricos del tipo $A_{15}B_{35}C_{50}$, donde A es un elemento p (como Al, Ga, Ge, ó Sr), B es un elemento s (Como Li, Na, ó Mg) y C es un metal cercano a los nobles (como Ni, Cu, ó Zn) [31].

f) 60 compuestos superconductores con $T_c > 10$ K. [32].

Ahora se discutirán brevemente los aspectos relevantes de cada aplicación.

a) Al igual que Zunger, Villars utiliza una base de datos bastante amplia: 1121 compuestos binarios, en donde se muestra una gran cantidad de propiedades físicas, químicas, etc. De esta base de datos fueron excluidos compuestos y fases problemáticas (como fases de alta presión, metaestables, con estabilización de impurezas, desordenadas, y películas delgadas), además de compuestos con menos de seis fases representativas. Los compuestos con la estructura del tipo AsTi fueron excluidos también, dado que en los diagramas aparecieron graficados a lo largo de todo el diagrama. De esta forma, quedaron 988 compuestos binarios AB, cristalizando en 20 diferentes tipos de estructuras. Estas 20 estructuras y el número de fases asociadas a ellas aparecen en la tabla 4.4. Estas 20 estructuras-tipo aparecen en la figura 4.5, (dado que es difícil manipular una gráfica en tres dimensiones, se muestran las curvas de nivel para diferentes valores de $\sum EV_{AB}$). Las fronteras de estas regiones, (que aparecen como áreas en las gráficas, son en verdad volúmenes) se escogieron a la manera de Zunger, y de tal forma que no existieran "violaciones", que se definen como: 1) una violación ocurre cuando un compuesto con una estructura conocida aparece en una región asignada a otra estructura. 2) No ocurre una violación cuando el compuesto aparece

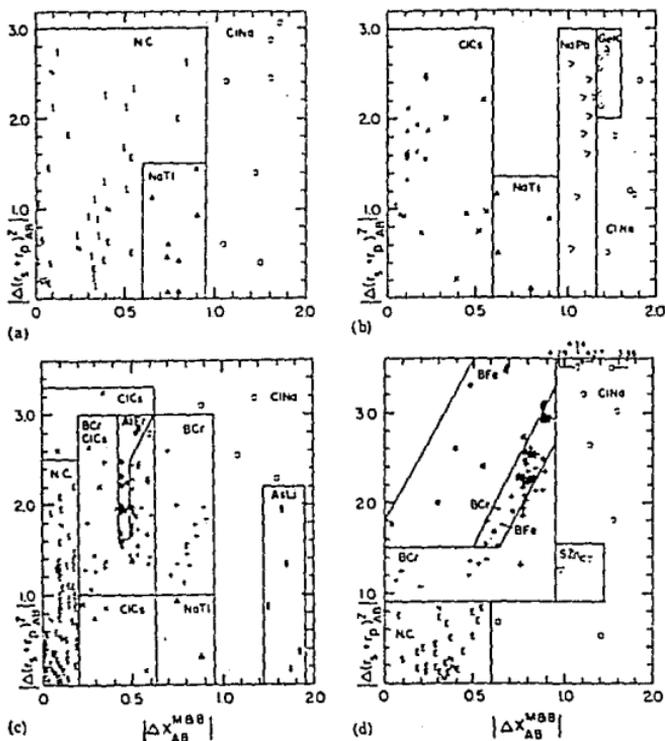


FIGURA 4.5 Diagramas de estabilidad estructural en tres dimensiones para compuestos AB, presentando 16 secciones de $\sum EV_{AB}$

para $|\Delta X_{AB}^{MAB}|$ vs. R^{AB} de 988 compuestos, excepto 22 violaciones: I, AsLi; ●, AuCd; *, BFe; ◁, GeS; ▼, HnP; ●, AlEr; +, BCr; ■, AuCu; —, γ -CuTi; ▷, NaPb; ▲, CW; Δ, SZnb; □, HgS; ◆, AsTi; ×, ClCs; ◊, FeSi; ◇, GeK; ▽, SZnc; ○, ClNa; ►, NaTi; NC, no compounds; I, insolubilidad completa de acuerdo al diagrama de fase; S, solubilidad completa de acuerdo al diagrama de fase; E, sistema eutectico peritectico sin ningún compuesto formado; N, no existe compuesto en el sistema pero no hay información del tipo I, S, o E. (símbolos más grandes indican compuestos polimórficos). a)

$\sum EV_{AB}=2-4$; b) $\sum EV_{AB}=5$; c) $\sum EV_{AB}=6$; d) $\sum EV_{AB}=7$; e) $\sum EV_{AB}=8$; f) $\sum EV_{AB}=9$; g) $\sum EV_{AB}=10$; h) $\sum EV_{AB}=11$; i) $\sum EV_{AB}=12$; j) $\sum EV_{AB}=13$; k) $\sum EV_{AB}=14$; l) $\sum EV_{AB}=15$; m) $\sum EV_{AB}=16$; n) $\sum EV_{AB}=17$; o) $\sum EV_{AB}=18$; p) $\sum EV_{AB}=19-23$. [30].

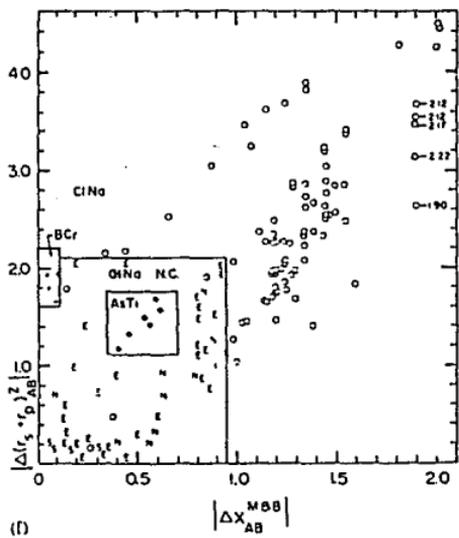
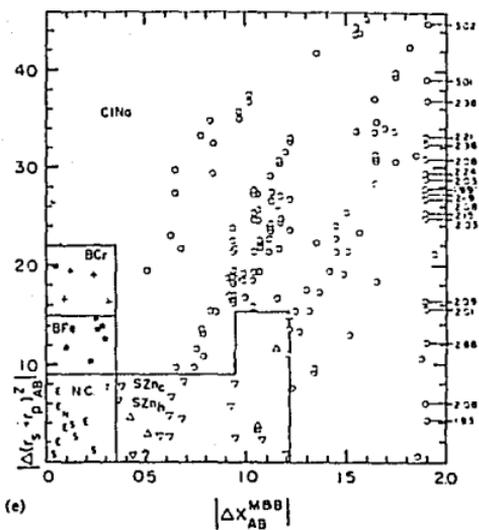


FIGURA 4.5 (continuación).

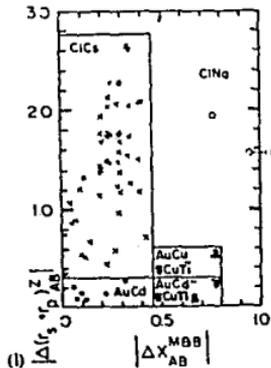
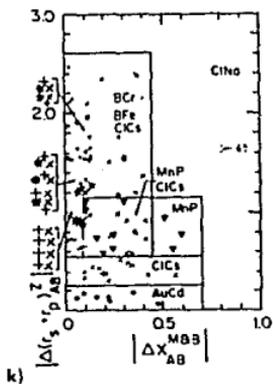
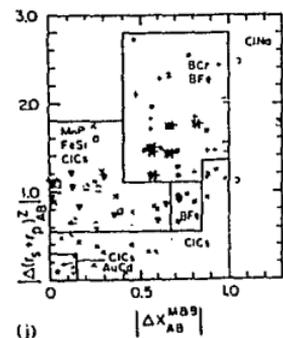
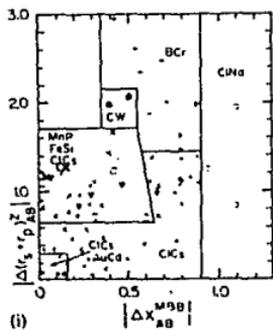
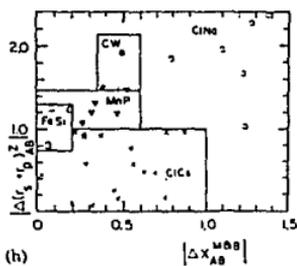
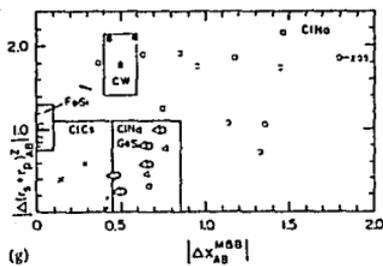


FIGURA 4.5 (continuación).

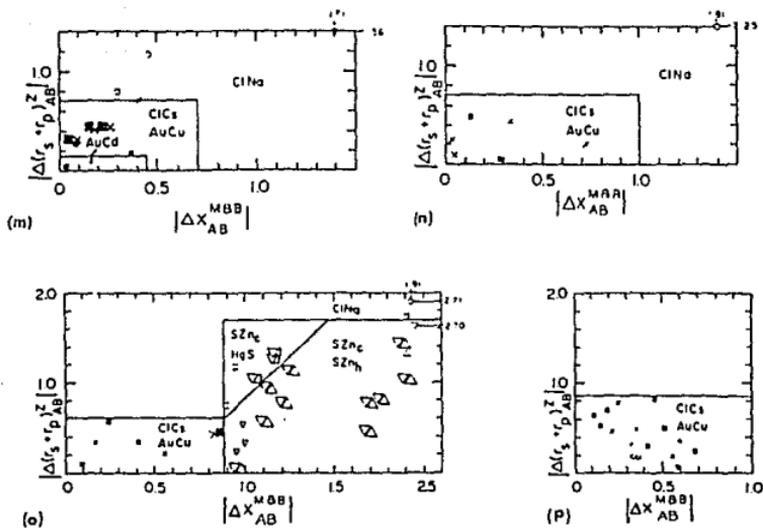


FIGURA 4.5 (continuación).

en la línea o superficie que separa las regiones asignadas a dos estructuras distintas. 3) No ocurre una violación en regiones donde dos ó tres fases se superponen, donde éstas se encuentran definidas por fases conocidas con la región prototípica que adopta a ambas o a todas las estructuras tipo.

De esta forma se encontraron 22 compuestos (de los 988) que aparecen fuera de lugar. Estos compuestos están en la tabla 4.5. Las 20 estructuras tipo aparecen en la tabla 4.4.

De estos diagramas se obtienen varias cosas: En primer lugar, los diagramas representan bastante bien el polimorfismo, esto es, compuestos que cristalizan en dos (tres) modificaciones (ver tabla 4.6). También muestran regiones en donde no se formaría ningún compuesto.

Una comparación con el trabajo de Zunger resulta difícil, dado que este permite que se traslapen regiones como las de las estructuras BCr y BFe, las estructuras AsNi, FeSi, y MnP, las estructuras AuCd, AuCu, ClCs, γ -CuTi y NaTl, mientras que Villars permite esto sólo cuando experimentalmente se encuentra polimorfismo, excluyendo las estructuras del tipo AsTi. Además mientras que en los diagramas de Zunger aparecen 37 violaciones en 550 compuestos, en los diagramas de Villars sólo aparecen 22 violaciones en 988 compuestos. Es, pues, evidente la superioridad de los diagramas en tres dimensiones que en dos.

b) Dado el éxito obtenido para compuestos intermetálicos AB, Villars continúa este desarrollo para compuestos binarios del tipo AB₂. Para este propósito realiza un cambio en las coordenadas: en lugar de usar los valores absolutos de las coordenadas, se

Tabla 4.4 Estructuras cristalinas usadas en los diagramas de estabilidad estructural.

Prototipo	Estructura	Grupo Espacial.	Número de Compuestos.
Estructuras AB.			
AsLi	-	P2 ₁ /c	6
AuCd ●	B19	Pmma	12
BFe *	B27	Pnma	74
GeS ◁	B16	Pnma	7
MnP ▼	B31	Pnma	30
AlEr ◆	-	Pnma	12
BCr +	B33	Cmcm	117
AuCu ■	L1 ₀	P4/mmm	32
γ-CuTi-	B11	P4/nmm	7
NaPb ▷	-	I4 ₁ /acd	9
CW ▲	B _h	P6m2	9
SZn △	B4	P6 ₃ mc	21
HgS □	B9	P3 ₂ 21	5
AsTi (γ'-MoC) ◆	B ₁	P6 ₃ /mmc	6
ClCs ×	B2	Pm3m	298
FeSi ⊕	B20	P2 ₁ 3	18
GeK ◇	-	P43n	6
SZn ▽	B3	F43m	33
ClNa ○	B1	Fm3m	282
NaTl ▲	B32	Fd3m	14
-			998
Compuestos AB₂			
O ₂ V ▷	-	P2 ₁ /c	6
FeS ₂ □	C18	Pnnm	19
AlHo ₂ □	-	Pnma	9
CV ₂ □	-	Pbcn	6
Cl ₂ Pb +	C23	Pnma	46
Co ₂ Si ⊥	C37	Pnma	13
MoPt ₂ ◇	-	Immm	8
Si ₂ Zr ▽	C49	Cmcm	6
CeCu ₂	-	Imma	55
α-GdSi ₂ ◆	-	Imma	15
Cu ₂ Sb ⊔	C38	P4/nmm	20
O ₂ Ti ▲	C4	P4 ₂ /mnm	10
C ₂ Ca ⊥	C11	I4/mnm	30
MoSi ₂ ×	C11	I4/mnm	56
Al ₂ Cu ■	C16	I4/mcm	56
Si ₂ Th ⊕	C _c	I4 ₁ /amd	20
AlB ₂ *	C32	P6 ₃ /mmm	102
Cd ₂ Ce ⊔	-	P3m1	24
CdI ₂ ▲	C6	P3m1	30
CaIn ₂ ▲	-	P6 ₃ /mmc	7
CrSi ₂ ◆	C40	P6 ₂ 22	10
MgZn ₂ □	C14	P6 ₃ /mmc	130
MgNi ₂ △	C36	P6 ₃ /mmc	13
FeS ₂ - -	C18	Pa3	27

CaF ₂ ●	C1	Fm3m	75
Cu ₂ Mg ○	C15	Fd3m	218 Total:1011

Tabla 4.4 (continuación)

Prototipo	Estructura	Grupo Espacial	Número de Compuestos
Estructuras AB₃			
Se ₃ Zr □	-	P2 ₁ /m	8
AlCl ₃ □	-	C2/m	15
β-Cu ₃ Ti	-	Pmmm	17
CFe ₃ □	DO ₁₁	Pnma	29
F ₃ Y ◇	-	Pnma	16
Br ₃ Pu	-	Ccmm	21
Cu ₃ Ti ₃ ◇	L6 ₀	P4 ₁ /mmm	12
CoGa ₃ ►	-	P4n2	10
Al ₃ Ti +	DO ₂₂	I4 ₁ /mmm	20
Ni ₃ P ▲	DO ₆	I4	8
AsNa ₃ □	DO ₁₀	P6 ₃ /mmc	12
Ni ₃ Sn ×	DO ₁₉	P6 ₃ /mmc	21
Cl ₃ U -	-	P6 ₃ /m	22
Ni ₃ Ti ✕	DO ₂₄	P6 ₃ /mmc	11
D ₃ Ho ⊥	-	P3c1	8
F ₃ La □	-	P6 ₃ /mcm	20
Cl ₃ Fe ▽	-	R3	30
AuCu ₃ ●	L1 ₂	Fm3m	253
Cr ₃ Si Δ	A15	Pm3n	66
As ₃ CO L	DO ₂	Im3	12
BiF ₃ ○	DO ₃	Fm3m	37
			648
Estructuras A₃B₃			
Ge ₃ Rh ₃ □	-	Pbam	11
SsU ₃ □	-	Pnma	32
Nb ₃ Ps ■◇	-	Pnma	5
PdsPu ₃ ■	-	Cmcm	16
Pu ₃ Rh ₃ ○	-	P4/ncc	19
B ₃ Cr ₃ ×	D8 ₁	I4 ₁ /mcm	45
Si ₃ W ₃ ●	D8 _m	I4 ₁ /mcm	55
PdsTh ₃ *	-	P6 ₂ m	6
MnsSi ₃ Δ	D8 ₈	P6 ₃ /mcm	200
			389

encontró que la mejor separación se lograba con las diferencias en lugar de los valores absolutos¹. El procedimiento a seguir fué el

Por ejemplo, en lugar de tener $|X^A - X^B|$, se utiliza $X^A - X^B$ únicamente.

mismo que con los compuestos AB, excepto que se excluyeron los halógenos. De una base de datos de 1155 compuestos, se eliminaron aquéllos compuestos difíciles (ver apartado anterior), quedando tan sólo 1011 fases binarias AB₂ las cuales cristalizan en 26 distintos tipos de estructuras, las cuales están en la tabla 4.4. En la tabla 4.6 aparecen los compuestos que se conoce cristalizan en dos (tres) modificaciones. La figura 4.6 muestra las diferentes regiones asignadas a las 26 estructuras típicas. En este caso, también se encontró un número pequeño de violaciones: 27 (ver tabla 4.5). Como en el caso anterior se encuentran regiones donde no se da la formación de compuestos. Un hecho muy importante es que se logró predecir la estructura cristalina de 257 compuestos AB₂ (ver tabla 4.7). En 152 casos una sola estructura tipo fué determinada, mientras que en todos los demás casos aparecen en dos estructuras-tipo parecidas.

c) y d) El desarrollo para compuestos AB₃ y AB₅ es igual al desarrollado para los compuestos del inciso anterior, aunque aquí se se incluyen los halógenos. Por ende tenemos 7832 compuestos posibles. De la base de datos disponible se excluyeron, otra vez, compuestos difíciles, de tal manera que se tienen 648 compuestos AB₃ que cristalizan en 21 estructuras típicas y 389 compuestos A₃B₅ que cristalizan en 9 estructuras típicas distintas (tabla 4.4); en las figuras 4.7 y 4.8 se muestran las regiones para los compuestos AB₃ y A₃B₅ respectivamente.

Para el caso de los compuestos AB₃ se encontraron 11 violaciones (tabla 4.5); también se encontraron compuestos que se conoce cristalizan en dos estructuras distintas (tabla 4.6), encontrándose además regiones para las cuales no hay formación de

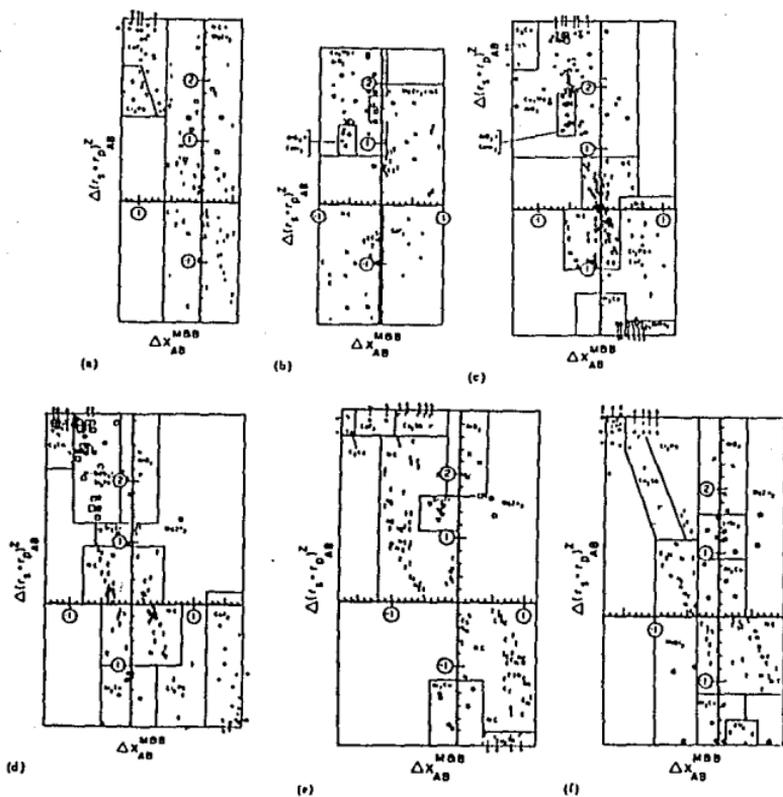


FIGURA 4.6 Diagrama de estabilidad estructural tridimensional para compuestos AB_2 presentados en 16 secciones de $\sum EV_{AB}$ constantes para las gráficas de ΔX_{AB}^{MOB} vs R_G^{AB} . Todos los 1011 compuestos, excepto las 27 violaciones, han sido incluidas en las gráficas. Los símbolos I, S, E, N, son iguales a los explicados en la tabla 4.4. a) $\sum EV_{AB}= 2-4$; b) $\sum EV_{AB}= 5$; c) $\sum EV_{AB}= 6$; d) $\sum EV_{AB}= 7$; e) $\sum EV_{AB}= 8$; f) $\sum EV_{AB}= 9$; g) $\sum EV_{AB}= 10$; H) $\sum EV_{AB}= 11$; i) $\sum EV_{AB}= 12$; j) $\sum EV_{AB}= 13$; k) $\sum EV_{AB}= 14$; l) $\sum EV_{AB}= 15$; m) $\sum EV_{AB}= 16-22$. [31].

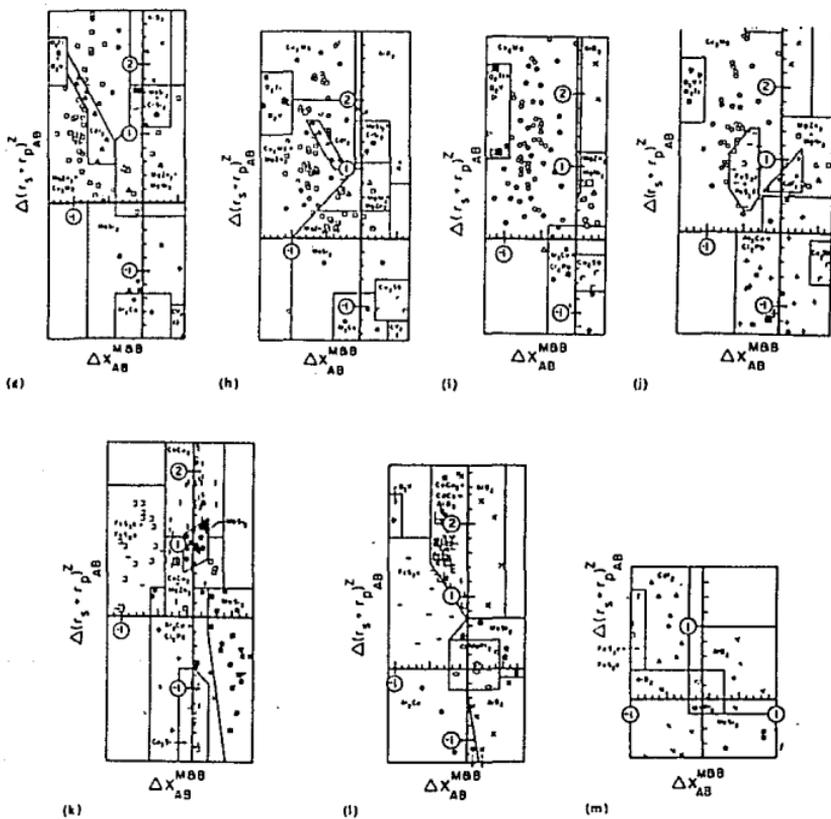


FIGURA 4.6 (continuación).

TABLA 4.5 Compuestos que se encuentran en fuera de lugar. (Violaciones).

Número	Compuesto	Estructura experimental	Dominio estructural en el cual es encontrado.
Compuestos AB.			
1	AlTi	AuCu	BCr
2	AlV	MnP	SZnc-SZnh
3	AsV	MnP	FeSi
4	BFe	BFe	MnP
5	BNi	BCr	AlCs-FeSi-MnP
6	BiLi	AuCu	AsLi
7	BiNa	AuCu	AsLi
8	BrCs	ClCs	ClNa
9	ClCs	ClCs	ClNa
10	HgPo	ClNa	SZnc-SZnh
11	InPu	AuCu	BCr-ClCs
12	LaNi	BCr	ClCs-FeSi-MnP
13	LaPt	BCr	ClCs
14	LaRh	BCr	ClCs
15	LiTi	ClCs	NaTi
16	LiZn	NaTi	ClCs
17	MnS	ClNa	BCr-BFe
18	MnSe	ClNa	ClCs-FeSi-MnP
19	PtY	BFe	ClCs-FeSi-MnP
20	PuRu	ClCs	ClNa
21	RuTh	BCr	ClNa
22	SnYb	AuCu	BCr
Compuestos AB₂			
1	Ag ₂ Gd	MoSi ₂	CeCu ₂
2	Al ₂ Au	CaF ₂	FeS ₂ (o) - FeS ₂ (c)
3	AuGaz	CaF ₂	FeS ₂ (o) - FeS ₂ (c)
4	Au ₂ Pb	Cu ₂ Mg	AlB ₂
5	AuPb ₂	Al ₂ Cu	FeS ₂ (o) - FeS ₂ (c)
6	Be ₂ Cu	Cu ₂ Mg	FeS ₂ (o) - FeS ₂ (c)
7	Be ₂ Ta	Cu ₂ Mg	MgZn ₂
8	BiTi ₂	Cu ₂ Sb	NC
9	CaHg ₂	AlB ₂	CeCu ₂ -MgZn ₂
10	Co ₂ P	Cl ₂ Pb	MoSi ₂
11	CrH ₂	CaF ₂	Si ₂ Zr
12	Cu ₂ Mg	Cu ₂ Mg	Cl ₂ Pb-Al ₂ Cu
13	Cu ₂ Sb	Cu ₂ Sb	MOSi ₂
14	HfSb ₂	Cu ₂ Sb	NC
15	Hg ₂ K	CeCu ₂	Cu ₂ Mg
16	Hg ₂ Sr	AlB ₂	CeCu ₂ -MgZn ₂
17	Mn ₂ Y	Cu ₂ Mg	CdI ₂
18	MoRe ₂	MgZn ₂	Cl ₂ P-AlCu ₂
19	NbZn ₂	Cu ₂ Mg	AlB ₂
20	NiSi ₂	CaF ₂	CeCu ₂ -MgZn ₂
21	PRh ₂	CaF ₂	Cl ₂ Pb-Al ₂ Cu
22	PtSn ₂	CaF ₂	MoSi ₂
23	PuZn ₂	Cu ₂ Mg	CeCu ₂ -(AlB ₂ -Cd ₂ Ce-CdI
24	RhTi ₂	MoSi ₂	Cl ₂ Pb-Al ₂ Cu

TABLA 4.5 (continuación).

Número	Compuesto	Estructura experimental	Dominio estructural en el cual es localizado.
Compuestos AB₂ (continuación).			
25	Sb ₂ V	Al ₂ Cu	MgZn ₂ -MgNi ₂
26	SiTe ₂	CdI ₂	MoSi ₂
27	W ₂ Zr	Ci ₂ Mg	MgZn ₂ -MgNi ₂
Compuestos AB₃			
1	CrIr ₃	AuCus	β-Cu ₃ Ti-Al ₃ Ti
2	Fe ₃ Ga	AuCus	Ni ₃ Sn
3	GaTi ₃	Ni ₃ Sn	NC
4	HgMg ₃	AsNa ₃	Ni ₃ Ti-AuCus-Cr ₃ Si
5	Hg ₃ Li	Ni ₃ Sn	CuTi ₃ -AuCus
6	InNi ₃	Ni ₃ Sn	CuTi ₃ -AuCus
7	Nb ₃ Os	Cr ₃ Si	CuTi ₃ -AuCus
8	Ni ₃ Sn	Ni ₃ Sn	Ni ₃ Ti-AuCus-Cr ₃ Si
9	Pd ₃ Th	Ni ₃ Ti	AuCus
10	PtaU	Ni ₃ Sn	AuCus
11	SnTi ₃	Ni ₃ Sn	Cr ₃ Si
Compuestos A₃B₅			
1	Ga ₃ Las	B ₃ Cr ₅	Si ₃ W ₅ Mn ₅ Si ₃

NC= no hay compuesto.

compuestos, lo cual también ocurre en los compuestos A₃B₅. En este caso se encontró un sólo compuesto en fuera de lugar: Ga₃Las, el cual aparece en la región asignada al dominio Si₃W₅-Mn₅Si₃, pero que experimentalmente se conoce que tiene el tipo de estructura B₃Cr₅. En los compuestos A₃B₅ fué en donde se encontró el mayor número de compuestos que cristalizan en dos (tres) estructuras tipo. (tabla 4.6).

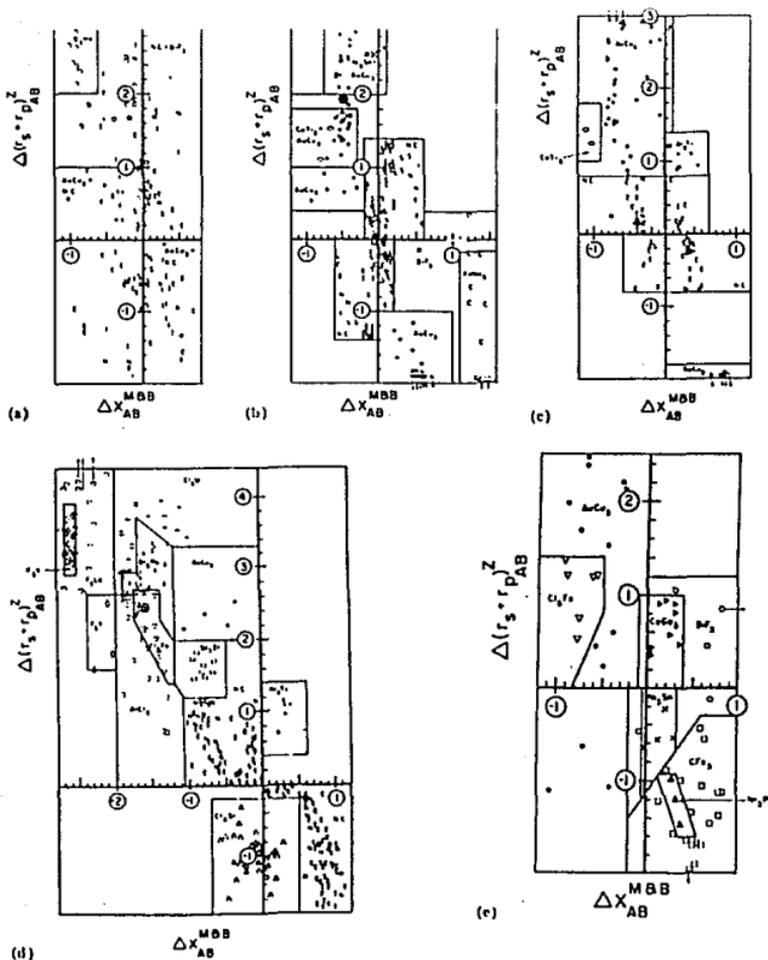


FIGURA 4.7 Diagrama de estabilidad estructural tridimensional para compuestos AB_3 presentados en 9 secciones de $\sum EV_{AB}$ constantes para las gráficas de ΔX_{AB}^{MBB} vs R_G^{AB} . Todos los 648 compuestos, excepto las 11 violaciones, han sido incluidas en las gráficas. Los símbolos de cada estructura se presentan en la tabla 4.4. Los símbolos I, S, E, N, son iguales a los explicados en la figura 4.5. a) $\sum EV_{AB} = 2-5$; b) $\sum EV_{AB} = 6$; c) $\sum EV_{AB} = 7$; d) $\sum EV_{AB} = 8-10$; f) $\sum EV_{AB} = 13$; g) $\sum EV_{AB} = 14$; h) $\sum EV_{AB} = 15$; i) $\sum EV_{AB} = 16-22$ [32].

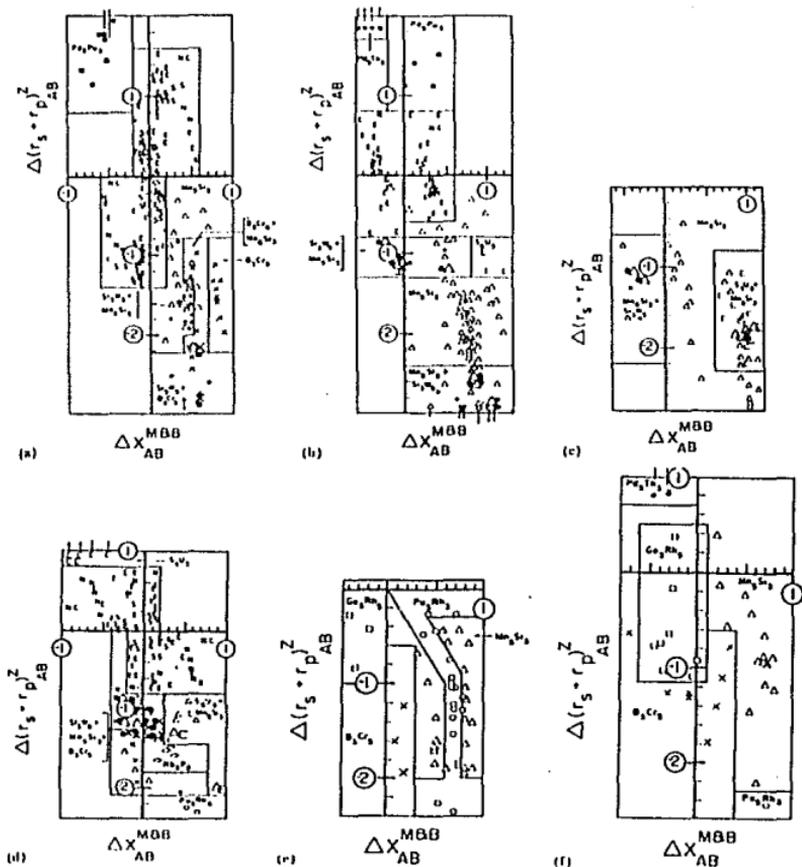


FIGURA 4.8 Diagrama de estabilidad estructural tridimensional para compuestos AB s presentados en 6 secciones de $\sum EV_{AB}$ constantes para las gráficas de ΔX_{AB}^{MBB} vs R_G^{AB} . Todos los 389 compuestos, excepto las una violación, han sido incluidas en las gráficas. Los símbolos de cada estructura se presentan en la tabla 4.4. Los símbolos I, S, E, N, son iguales a los explicados en la figura 4.5. a) $\sum EV_{AB} = 6$; b) $\sum EV_{AB} = 7$; c) $\sum EV_{AB} = 8$; d) $\sum EV_{AB} = 9-11$; e) $\sum EV_{AB} = 12$; f) $\sum EV_{AB} = 13, 14$. [32].

TABLA 4.6. Compuestos que experimentalmente se conoce cristalizan en dos (tres) modificaciones.

<i>Tipos de estructuras relacionadas a través del polimorfismo.</i>	<i>Representantes.</i>	<i>Tipos de estructuras que se traslapan en los diagramas.</i>
Compuestos AB.		
AuCd(oP4) — γ -CuTi (tP4)	AuTi	AuCd — γ -CuTi
BFe(oP8) -BCr(oC8)	DySi, EuSi, GdNi, GePr, HoNi, HoSi, LuNi, NiTm, NiYV, PrPt.	BFe-BCr
BFe-BCr-ClCs	AuCe, AuGd, AuNd, AuPr, AuSm, AuTb.	BFe-BCr-ClCs
BFe-ClCs	AgYb, AuPm, AuYb.	BFe-ClCs
BCr-ClCs	AuDy, AuEr, AuHo, AuTm.	BCr-ClCs.
MnP-FeSi	RhSi	MnP-FeSi
GeS-ClNa	PbS, PbSe, PbTe, SnTe.	GeS-ClNa
AuCu — γ -CuTi	AgTi, CuTi.	AuCu — γ -CuTi.
AuCu-ClCs	AuMn, IrMn, MnRh.	AuCu-ClCs.
SZnh-SZnc	AgI, BrCu, CdS, CdSe, ClCu, CuI, OZn, PoZn, SZn, SeZn.	SZnh-SZnc
HgS-SZnc	HgS, HgSe.	HgS-SZnc
AsNi-ClNa	PdSb, PdTe.	Excluído.
ClCs-FeSi.	OsSi, RuSi	ClCs-FeSi.
Estructuras AB₂		
O ₂ V-O ₂ Ti	MoO ₂ , O ₂ V, O ₂ W	O ₂ V-O ₂ Ti
FeS ₂ (Pnnm) -FeS ₂ (Pa $\bar{3}$).	FeS ₂	FeS ₂ (Pnnm) -FeS ₂ (Pa $\bar{3}$).
Cl ₂ Pb-Al ₂ Cu	Rh ₂ Si	Cl ₂ Pb-Al ₂ Cu.
Cl ₂ Pb-CaF ₂	Mg ₂ Pb	Cl ₂ Pb-CaF ₂
α -GdSi ₂ -Si ₂ Th	CeGe ₂ , Ge ₂ La, NdSi ₂ .	α -GdSi ₂ -Si ₂ Th

TABLA 4.6. (Continuación).

<i>Tipos de estructuras relacionadas a través del polimorfismo.</i>	<i>Representantes.</i>	<i>Tipos de estructuras que se traslapan en los diagramas.</i>
Estructuras AB₂ (Continuación).		
CeCu ₂ -Cd ₂ Ce	Cd ₂ Eu	CeCu ₂ -Cd ₂ Ce
CeCu ₂ -MgZn ₂	CaCd ₂	CeCu ₂ -(Cd ₂ Ce, CdI ₂ AlB ₂).
MoSi ₂ -CrSi ₂	MoSi ₂	MoSi ₂ -CrSi ₂
Cd ₂ Ce-CdI ₂	Cd ₂ La	Cd ₂ Ce-CdI ₂
AlB ₂ -CaIn ₂	EuIn ₂ , In ₂ Yb	AlB ₂ -CaIn ₂
AlB ₂ -Cu ₂ Mg	Al ₂ Ca, Al ₂ Pr	AlB ₂ -Cu ₂ Mg
MgZn ₂ -MgNi ₂	Cr ₂ Hf, Fe ₂ Hf, HfMn ₂ .	MgZn ₂ -MgNi ₂
MgZn ₂ -Cu ₂ Mg.	OsPr, V ₂ Zr	MgZn ₂ -Cu ₂ Mg.
Estructuras AB₃		
β-Cu ₃ Ti--Al ₃ Ti	NaTi ₃ , Pt ₃ Ta	Cu ₃ Ti--Al ₃ Ti
CuTi ₃ -AuCu ₃ .	DyIn ₃ , GaPt ₃ , InPt ₃	CuTi ₃ -CuCu ₃ .
Ni ₃ Sn-AuCu ₃ .	ThTi ₃	Ni ₃ Sn-AuCu ₃ .
Ni ₃ Ti-AuCu ₃	TiPt ₃	Ni ₃ Ti-AuCu ₃
AuCu ₃ -Cr ₃ Si	AuTi ₃ , AuV ₃ , Cr ₃ Pt, HgTi ₃ , PtV ₃ .	AuCu ₃ -Cr ₃ Si
Estructuras A₃B₅		
SsU ₃ -Mn ₅ Si ₃	Ae ₅ As ₃ , Bi ₃ Gd ₅ , Bi ₃ Tb ₅ , N ₃ Ti ₅ , PtTi ₅ .	SsU ₃ -Mn ₅ Si ₃
B ₃ Cr ₅ -Si ₃ W ₅	Sd ₃ V ₅ , CesGa ₃ , Cr ₅ Si ₃ , Ge ₃ Ta ₅ , Ge ₃ W ₅ , Nb ₅ Si ₃ , Si ₃ Ta ₅ .	B ₃ Cr ₅ -Si ₃ W ₅
B ₃ Cr ₅ -Si ₃ W ₅ -Mn ₅ Si ₃	Mo ₅ Si ₃	B ₃ Cr ₅ -Si ₃ W ₅ -Mn ₅ Si ₃
B ₃ Cr ₅ -Mn ₅ Si ₃	Ga ₃ Gd ₅	B ₃ Cr ₅ -Mn ₅ Si ₃
Si ₃ W ₅ -Mn ₅ Si ₃	Al ₃ Zr ₅ , CesSi ₃ , CesSn ₃ , Cr ₅ Ge ₃ , Fe ₅ Si ₃ , Ga ₃ Ta ₅ , Ga ₃ Ti ₅ , Ga ₃ Zr ₅ , Ge ₃ Nb ₅ , Ge ₃ V ₅ , Ho ₅ In ₃ , La ₅ Sn ₃ , Nd ₅ Si ₃ , Pr ₅ Sn ₃ , Si ₃ V ₅ , Si ₃ W ₅ .	Si ₃ W ₅ -Mn ₅ Si ₃

En la tabla 4.7 se pueden observar las estructuras predichas para 220 compuestos AB_3 y de 41 compuestos A_3B_5 .

f) En el desarrollo para cuasicristales se hizo necesaria la introducción de un nuevo arreglo de las coordenadas cuánticas, dado de que se trata de compuestos ternarios y cuaternarios. Para compuestos $A_xB_yC_z$ ($x \leq y \leq z$), definimos las coordenadas correspondientes:

$$\begin{aligned} \phi &= x \phi_A + y \phi_B + z \phi_C, & 1) \\ \psi &= 2x(\psi_A - \psi_B) + 2x(\psi_A - \psi_C) + \\ &+ 2y(\psi_B - \psi_C) & 2). \end{aligned}$$

donde ϕ es la coordenada correspondiente a la suma de las coordenadas de valencia, y ψ corresponde tanto a la electronegatividad como a los radios de Zunger.

La pregunta en este problema es que si los cuasicristales son una forma curiosa de cristales, o más bien corresponden a materiales que están en la frontera de los materiales sólidos (cristalinos) o son algún tipo de vidrio. Si los cuasicristales son en verdad cristales, entonces los diagramas cuánticos funcionarán para describirlos y predecir nuevos compuestos de este tipo.

Se tomaron 10 ejemplos de cuasicristales con la estructura del tipo (cI162) $Al_6Mg_{11}Zn_{11}$. Estos diez ejemplos se encuentran graficados en la figura 4.9, y listados en la tabla 4.8.

De la figura 4.9 es posible observar que caen en una misma región, la cual excluye al 90% de las aproximadamente 100,000

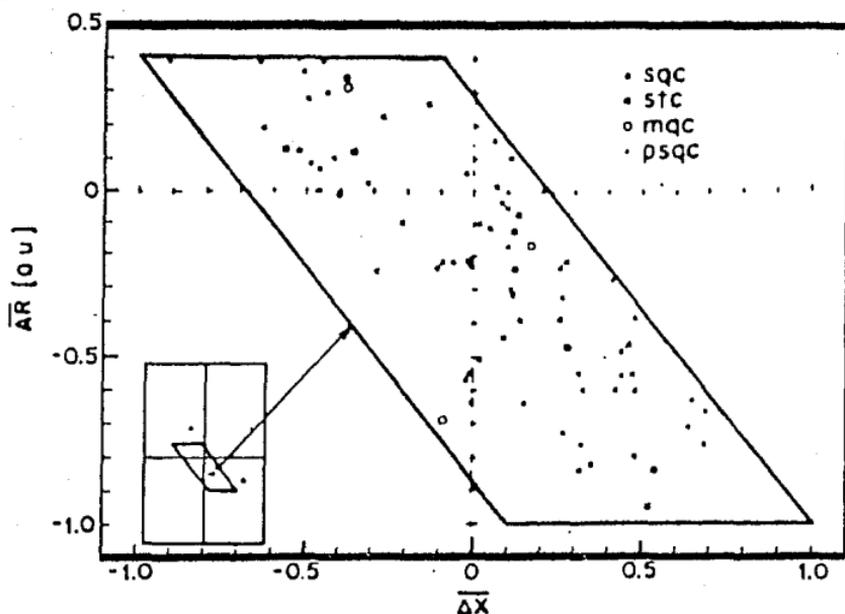


FIGURA 4.9 Diagramas cuánticos estructurales para compuestos icosaédricos y cuasicristales. La inserción muestra la región para la cual $\sum EV_{AB} = 1.3-2.5$. Los dos puntos marcados se refieren a las aleaciones (CI 160) NiLiSi y CuLiSi listadas al final de la tabla 4.10. Las abreviaciones son como en la tabla 4.10 también. [33].

TABLA 4.7, Estructuras predichas usando los diagramas de estabilidad estructural, para compuestos observados experimentalmente.

<i>Estructura predicha (Notación de Pearson).</i>	<i>Compuesto con estructura desconocida.</i>
Compuestos AB.	
AsLi (mP16)	AsNa
AuCd (oP4)	CrPd, FeMn, MgZn, MoRh, PtTa.
BFe (oP8)	GeTi
MnP (oP8)	NbSe, NbTe, TaTe
AlEr (oP16)	EuIn, InTb
BCr (oC8)	BaSi, BaGe, CFe, CeIr, DyPb, GaHf, GaZr, GdPb, GeSr, LaSn, PbSr, PuRh, SnY
NaPb (tI64)	LiSn, NaSn
ClCs (cP2)	Ash, AsP, AsSe, BaIn, BiPd, CaGa, CaPr, GaMn, HZr, HfRe, HgIn, HgTh, InMg, InSr, IrLa, IrZr, MnMo, NSe, NiSr, NiTa, PbPd, PdY, PdZr.
FeSi (cP8)	GaOs.
ClNa (cF8)	AgC, AgPo, AgTe, AlS, AsGe, AsK, AsNp, AsSi, AuC AuTa, BIR, BRu, BiN, BiTh, BiZn, CCu, CLi, CPa, CPr, CTC, CaP, CdP, CrGa, CrO, CsSb, CuO, GaO, GeP, GeU, HfS, HfSe, HfTe, IrS, IrU, KS, KSe, LiO, NPd, NSb, NSi, NSr, NTl, NaPt, NaSe, NaTe, NbZn, NdPo, NiP, NiU, OPD ORB, OSi, OTC, PSI, PSn, PbU, RbSb, RbSe, RuU, TeTl, UZr, ZnZr.
SZn (cF8)	BiSr, SbSr
AuCd (oP4) - ClCs (cP2)	IrTi
BFe (oP8) - BCr (oC8)	CePb, CsHg, NdPb, PbPr, PdPu, PtPu, ReS
MnP (oP8) - ClCs (cP2)	AuIn, CaZn, CoTa.
GeS (oP8) - ClNa (cF8)	AsN, GeSe, SSI, SeSi, TeTi.
BCr (oC8) - ClCs (cP2)	CeY, GaPm, PrY
AuCu (tP4) - γ -CuTi (tP4)	AgHf
AuCu (tP4) - ClCs (cP2)	AgAu, AgPt, AuPt, CdHf, CdNi, CdTi, FeIr, MoPd CrMg
SZn (hP4) - SZn (cF8)	AuPu
BFe (oP8) - BCr (oC8) - ClCs (cP2)	AgSr, AuK, BaCu, CoLa, CoY, CuSr, FeTa, InPt, PRE, PoS.
MnP (oP8) - ClCs (cP2) - FeSi (cP8)	
Compuestos AB₂	
AlHo ₂ (oP12)	AlCe ₂ , Ce ₂ In, Cs ₂ Sb, InPr ₂ , K ₂ N, K ₂ P
Cv ₂ (oP12)	Gd ₂ Ru, Hf ₂ S, Mo ₂ N, NW ₂ , OTI ₂ , OSpu ₂
Co ₂ Si (oP12)	BeHg ₂
Cl ₂ Pb (oP12)	Ba ₂ Bi, BiSr ₂ , CER ₂ , CPu ₂ , CSC ₂ , CY ₂ , Ce ₂ Pb, CeSe ₂ , Ce ₂ Si, Ce ₂ Sn, Er ₂ Sn, Gd ₂ Ge, GeLa ₂ , NdS ₂ , PrSe ₂ , Pr ₂ Sn, S ₂ Sm, SbSr ₂ , SiTb ₂ , Te ₂ Th
MoPt ₂ (oI6)	Cd ₂ Fe
Si ₂ Zr (oC12)	C ₂ Pb
Cu ₂ Sb (tP6)	AlRu ₂ , BiGd ₂ , Bi ₂ Se, Ce ₂ Sb, Dy ₂ Ru, ErSe ₂ , Fe ₂ Ge, GdTe ₂ , HZn ₂ , HgNa ₂ , LaS ₂ , NdSe ₂ , S ₂ Tb, S ₂ Tm, S ₂ Y, Se ₂ Tb.

TABLA 4.7. (Continuación).

Estructura predicha (Notación de Pearson).	Compuesto con estructura desconocida.
Compuestos AB₂.	
CaCa (tI6)	BaN ₂ , BaP ₂ , KN ₂ , NaO ₂ , RbSe ₂ kkkk.
MoSi ₂ (tI6)	AlAu ₂ , AsTe ₂ , Au ₂ Cr, Au ₂ Hg, Bi ₂ Te, CSe ₂ , Co ₂ Cr Cu ₂ Se, Ge ₂ Pt, OTl ₂ , PTi ₂ , PtZr ₂ , ReZr ₂ , RuY ₂ .
Al ₂ Cu (tI12)	CoIn ₂ , Cr ₂ P, FeMn ₂ , FeRe ₂ , GeNb ₂ , GaTa ₂ , GeZr ₂ ReU ₂ ,
AlB ₂ (hP3)	Ag ₂ Cd, AsN ₁₂ , Be ₂ Ir, Be ₂ Rh, Hg ₂ Mo, Hg ₂ Rh, Ir ₂ Te
CdI ₂ (hP3)	CoH ₂
MgZn ₂ (hP12)	AlLi ₂ , Al ₂ Mg, Al ₂ S, BeH ₂ , Ga ₂ Li, GaLi ₂ , Ga ₂ Mg, GeH ₂ , Li ₂ Tl, NaSi ₂ , Na ₂ Tl.
CaF ₂ (cF12)	AgCa ₂ , AlMg ₂ , AmH ₂ , Au ₂ Ba, Au ₂ Ca, AuMg ₂ , Ba ₂ N Ba ₂ P, CeS ₂ , CsGa ₂ , Cs ₂ O, Cs ₂ Se, Cs ₂ Te, Ga ₂ K, GaMg ₂ , Ga ₂ Rb, GdS ₂ , H ₂ Tm, H ₂ Zr, K ₂ Pb, K ₂ Sn, Li ₂ Si, NSr ₂ , Na ₂ Pb, Na ₂ Sn, PrS ₂ , Rb ₂ Se, Rb ₂ Tl ₂ .
Cu ₂ Mg (cF24)	As ₂ Re, AuBe ₂ , Au ₂ K, Au ₂ Rb, Be ₂ Ni, CrTe ₂ , DyPd ₂ , ErPd ₂ , GdPd ₂ , Ge ₂ Os, Ge ₂ Ru, HfRu ₂ , Hg ₂ Rb, HoPd ₂ , LiZn ₂ , O ₂ Se, OsSi ₂ , Pd ₂ Sc, Pd ₂ Sm, Pd ₂ Th, Pd ₂ Y, Pd ₂ Yb, ReSe ₂ , S ₂ W, Se ₂ W, TcV ₂ .
O ₂ V (mP12) - O ₂ Ti (tP6)	NbO ₂ , O ₂ Se.
FeS ₂ (oP6) - FeS ₂ (cP6)	AgAl ₂ , AgP ₂ , C ₂ Cu, C ₂ Hg, C ₂ Zn, CdH ₂ , CdP ₂ , CuSe ₂ , H ₂ Hg, H ₂ Zn, Hg ₂ Li, IrSe ₂ , NiO ₂ , NiP ₂ , O ₂ Os, O ₂ Ru, ReTe ₂ .
Cl ₂ Pb (oP12) - Al ₂ Cu (tI12)	AlPt ₂ , AsRe ₂ , AsRu ₂ , AuCa ₂ , Au ₂ Ca, AuK ₂ , Au ₂ Pa, AuSc ₂ , BPT ₂ , Ba ₂ Cd, Bi ₂ Ir, Bi ₂ Ir ₂ , Ca ₂ Zn, CdSr ₂ , CoZr ₂ , Er ₂ Pt, GeNi ₂ , Hf ₂ Ir, Hf ₂ Pt, Hf ₂ Rh, HgMg ₂ , HgSr ₂ , InPt ₂ , IrZr ₂ , MnMo ₂ , PdTl ₂ , Pd ₂ Tl, Rh ₂ Sb.
Cl ₂ Pb (oP12) - CaF ₂ (cF12)	AlLu ₂ , AlSc ₂ , AsNa ₂ , Ba ₂ Ge, Ba ₂ Sn, Gd ₂ In, GeSr ₂ , Mg ₂ Sn, Nd ₂ Y, PbSr ₂ , SnSr ₂ .
MoSi ₂ (tI6) - CrSi ₂ (HP9)	Ge ₂ Re, P ₂ V, Si ₂ Tc.
α-GdSi ₂ (oI12) - Si ₂ Th (tI12)	DyPb ₂ , GdPb ₂ , NdPb ₂ , Pb ₂ Th.
CeCu ₂ (oI12) - MgZn ₂ (hP12)	Ag ₂ Y, Pd ₂ Ti.
AlB ₂ (hP3) - Cu ₂ Mg (cF24)	As ₂ K, BaGe ₂ , BaIn ₂ , C ₂ Mg, CsSb ₂ , Ga ₂ Pm, Ga ₂ Sc, H ₂ Ta, H ₂ Ti, KSb ₂ , KSn ₂ , Pb ₂ Rb, RbSb ₂ .
MgZn ₂ (hP12) - MgNi ₂ (hP24)	Al ₂ Pd, Al ₂ Re, Al ₂ Rh, AuLi ₂ , BePd ₂ , Ga ₂ Ir, Ga ₂ Rh, HgLi ₂ , Mg ₂ Ni, Mg ₂ Pt, Si ₂ Te, Te ₂ V.
MgZn ₂ (hP12) - Cu ₂ Mg (cF24)	B ₂ Fe, Co ₂ Na, CrN ₂ , CrP ₂ , H ₂ Ni, LiPd ₂ , N ₂ Nb, N ₂ V, NbS ₂ , O ₂ Sb, P ₂ Ta, S ₂ Si.
Compuestos AB₃	
Se ₃ Zr (mP8)	HoTe ₃ , LaTe ₃ , N ₃ Tl.
β-Cu ₃ Ti (oP8)	Ag ₃ Er, Ag ₃ Gd, Ag ₃ Sm, Ag ₃ Th, Ag ₃ Tm, Au ₃ Pu, Au ₃ Th, Cu ₃ Er, Cu ₃ Yb.
CFe ₃ (oP16)	AsMn ₃ , AsPd ₃ , Be ₃ Co, Ca ₃ Zn, Ce ₃ Ir, Co ₃ Si, Dy ₃ Ru, Er ₃ Ni, Gd ₃ Ru, Gd ₃ Ni, IrLa ₃ , IrNp ₃ , IrU ₃ , Mn ₃ N, Na ₃ Sn, Nd ₃ Rh, NiTb ₃ , Np ₃ Os, OsU ₃ , Re ₃ Ru.

TABLA 4.7. (Continuación).

Estructura predicha (Notación de Pearson). Compuesto con estructura desconocida.

Compuestos AB₃. (Continuación).

CoGa ₃ (tP16)	Al ₃ Co, Al ₃ Os, In ₃ Ru.
Al ₃ Ti (tI8)	Al ₃ Cr, Al ₃ W, CrIn ₃ , CrMg ₃ .
AsNa ₃ (hP8)	K ₃ Sb, Li ₃ P.
Ni ₃ Sn (hP8)	Bi ₃ Ir, Bi ₃ Pt, CoIn ₃ , DyHg ₃ , Fe ₃ Ga, Hg ₃ Tb, Hg ₃ Yb, Ni ₃ Zr, Te ₃ V, YZn ₃ .
D ₃ Ho (hP16)	CsTl ₃ .
AuCu ₃ (cP4)	AgBe ₃ , AgMg ₃ , Ag ₃ N, Al ₃ Pt, Al ₃ Sc, Al ₃ Y, As ₃ Eu, AsNa ₃ , Au ₃ Ca, Au ₃ Cd, Au ₃ Pt, Ba ₃ In, BaP ₃ , BaS ₃ , BaSe ₃ , BeCo ₃ , BePd ₃ , Bi ₃ Ca, CSm ₃ , Ce ₃ Ge, CeIr ₃ , CePt ₃ , CoFe ₃ , CrNi ₃ , ErPt ₃ , Fe ₃ Gd, Fe ₃ Ho, Fe ₃ La, Fe ₃ Th, Fe ₃ Tm, Fe ₃ Y, Ga ₃ Na, GaPm ₃ , GaPu ₃ , GdGe ₃ , GdNi ₃ , GdPt ₃ , GdTe ₃ , GeLa ₃ , GeLi ₃ , GePr ₃ , GePu ₃ , H ₃ Ta, Hg ₃ N, Hg ₃ Ni, Hg ₃ Pd, In ₃ Mg, InRh ₃ , Ir ₃ La, Ir ₃ Sr, Ir ₃ Th, KO ₃ , LaNi ₃ , LaRh ₃ , MgPt ₃ , Mn ₃ Ti, MoSe ₃ , N ₃ Ti, NaSn ₃ , NaTe ₃ , NbS ₃ , NbTe ₃ , NdRh ₃ , NdTe ₃ , Ni ₃ Pr, Ni ₃ Th, Ni ₃ Zn ₃ , Os ₃ Se, OsU, OsW, Os ₃ Pu, OsRe, PrSe ₃ , Pt ₃ S, Pt ₃ Sr, Pt ₃ Th, Pu ₃ Tl, RbSe ₃ , S ₃ U, S ₃ W, SbSr ₃ , Se ₃ U, Se ₃ W, Te ₃ Th, Te ₃ U, Zn ₃ Zr. CGe ₃ , CdLi ₃ , Fe ₃ Ta, Fe ₃ V, GeHf ₃ , GeTa ₃ , GeZr ₃ , Hf ₃ Sb, HgNa ₃ , InMn ₃ , NiY ₃ , PSn ₃ , PTi ₃ , PTL ₃ , PV ₃ , PZr ₃ , SbZr ₃ , SiTa ₃ , SiTi ₃ .
Cr ₃ Si (cP8)	
As ₃ Co (cI32)	AuPb ₃ , IrSe ₃ , IrTe ₃ , OsRu, RhS ₃ .
BiF ₃ (cF16)	Al ₃ Pd, CeZn ₃ , Hg ₃ Pu, InLi ₃ , IrMg ₃ , Li ₃ Tl, Mg ₃ Pd, Mg ₃ Sr, NdZn ₃ , OsY ₃ , Pb ₃ Rb, PrZn ₃ , RbTl ₃ , RuSc ₃ , RuY ₃ .
β-Cu ₃ Ti (oP8) - Al ₃ Ti (tI8)	Ag ₃ Sn, BiPd ₃ , Co ₃ Cr, CrRh ₃ , Cu ₃ Hf, Hg ₃ Tl.
CuTi ₃ (tI8) - AuCu ₃ (cP4)	Al ₃ Lu, AuSr ₃ , BaSn ₃ , CaSb ₃ , Cd ₃ Li, GaPd ₃ , InPd ₃ , Rh ₃ Sn, Sb ₃ Sr, Sm ₃ Sr.
Ni ₃ Sn (hP8) - AuCu ₃ (cP4)	Al ₃ Tb, EuGa ₃ .
AsNa ₃ (hP8) - BiF ₃ (cF16)	Cs ₃ N, Li ₃ N.
Ni ₃ Ti (hP16) - AuCu ₃ (cP4) - Cr ₃ Si (cP4)	Ag ₃ Li, Ag ₃ Y, Co ₃ Nb.
AuCu ₃ (cP4) - Cr ₃ Si (cP8)	AgCd ₃ , AgN ₃ , AgP ₃ , AgTi ₃ , AuCd ₃ , AuMn ₃ , AuPt ₃ , AuSb ₃ , AuZn ₃ , Cd ₃ Cu, Co ₃ Fe, CoNi ₃ , HgN ₃ , HgPb ₃ , HgSn ₃ , OsPt.
Compuestos A ₃ B ₅	
Ge ₃ Rh ₅ (oP16)	Cd ₃ Mg ₅ , La ₃ Rh ₅ , Nb ₃ Pt ₅ , Nb ₃ Rh ₅ , Pd ₅ Ti ₃ , Rh ₅ Ti ₃ , Rh ₅ Zr ₃ .
SsU ₃ (oP32)	NsNb ₃ , OsTi ₃ , RusU ₃ , SsTh ₃ , Ti ₃ Ss.
Pd ₃ Pu ₃ (oC32)	Gd ₃ Tl ₅ , In ₃ Pu ₃ .

TABLA 4.7. (Continuación).

Estructura predicha (Notación de Pearson) Compuesto con estructura desconocida.

Compuestos A₃B₅. (Continuación).

Pu ₃ Rh ₃ (tP32)	N ₃ Nb ₅
B ₃ Cr ₅ (tI32)	Ag ₃ Eu ₅ , As ₃ Rh ₅ .
Pd ₃ Th ₃ (hP8)	Ca ₃ P ₅ , Ce ₃ Si ₅ , Dy ₃ Pd ₅ , Ge ₃ La ₃ , Ge ₃ Pr ₃ , Ir ₃ Th ₃ , Pd ₃ Pu ₃ h, Pt ₃ Pu ₃ , Pu ₃ Si ₅ , Rh ₃ Th ₃ , Rh ₃ U ₃ , SnsU ₃ .
MnsSi ₃ (hP16)	Ag ₃ Lu ₃ , Ag ₃ Sr ₃ , As ₃ Ni ₅ , Cu ₃ Ga ₃ , Fe ₃ Mo ₃ , Er ₃ Ni ₃ , Eu ₃ Ge ₃ , Nd ₃ Rh ₃ .
B ₃ Cr ₅ (tI32)-Si ₃ W ₅ (tI32)	Eu ₃ Ga ₃ , Ga ₃ Pms.
B ₃ Cr ₅ (tI32)-MnsSi ₃ (hP16)	Ga ₃ Ybs.
Si ₃ W ₅ (tI32)-MnsSi ₃ (hP16)	Ge ₃ Th ₅ .

combinaciones posibles de compuestos ternarios intermetálicos. Es entonces claro que los cuasicristales si son una forma cristalina, además de que se muestra el poder predictivo de estos diagramas.

g) Usando la definición de las coordenadas hecha para los cuasicristales, elementos ternarios en general, se graficaron 70 superconductores con $T_c > 10$ K., los cuales cayeron en tres "islas" o regiones en los diagramas cuánticos.

En la región A se encuentran compuestos de la forma A₁₅(CP₈), con la fórmula T₃M (La familia TM son los compuestos que contienen T = Ti, V, Zr, Nb ; M= C, N, O.). En la región B más de la mitad de los compuestos bóricos, carbónicos y nítricos que tienen la estructura B₁ (NaCl (cF8)). La isla C contiene compuestos cuaternarios como YBa₂Cu₃O₇.

4.4 Generalización de las coordenadas.

Un desarrollo general de los diagramas cuánticos es de lo más necesario, ya que es mucho mejor no tener que diferenciar los diagramas para compuestos de la forma AB, AB₂, AB₃, A₃B₅, etc. Sino que en un sólo diagrama aparezcan todo tipo de compuestos.

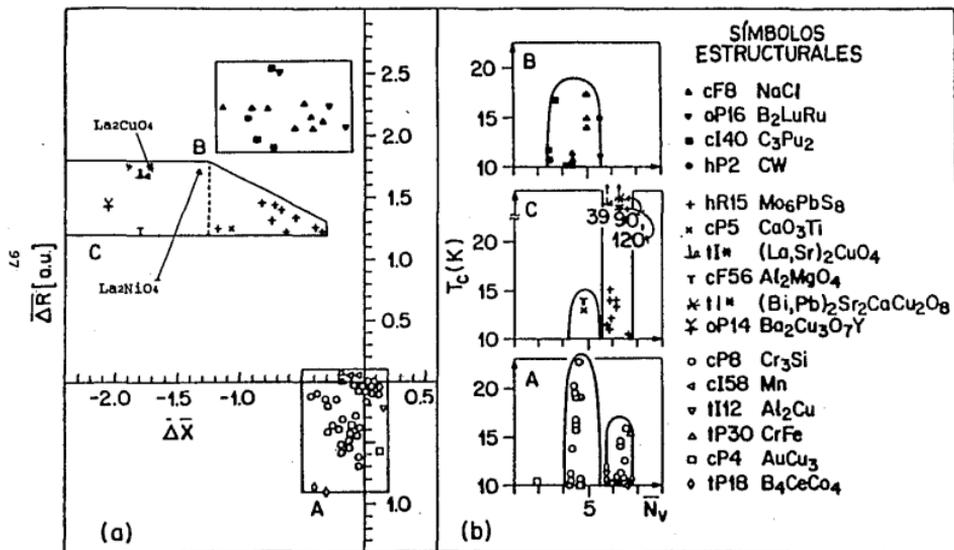


FIGURA 4.10 a) Diagramas cuánticos estructurales para materiales superconductores; b) Gráfica de T_c (K) vs. promedio de electrones de valencia de los compuestos que aparecen en a). [36].

Así, para los distintos tipos de compuestos tenemos las siguientes coordenadas:

Para compuestos binarios de la forma A_xB_y $x \leq y$, y , $x + y = 1$, los parámetros atómicos se vuelven:

$$\overline{VE} = x(EV)_A + y(EV)_B$$

$$\overline{\Delta\chi} = 2x(\chi_A - \chi_B)$$

$$\overline{\Delta R} = 2x\{(r_s + r_p)_A - (r_s + r_p)_B\}.$$

Para compuestos ternarios, tenemos:

$$\overline{EV} = x(EV)_A + y(EV)_B + z(EV)_C$$

$$\overline{\Delta\chi} = 2x(\chi_A - \chi_B) + 2x(\chi_A - \chi_C) + 2y(\chi_B - \chi_C)$$

$$\overline{\Delta R} = 2x\{R_{\sigma}^A - R_{\sigma}^B\} + 2x\{R_{\sigma}^A - R_{\sigma}^C\} + 2y\{R_{\sigma}^B - R_{\sigma}^C\},$$

donde $R_{\sigma} = (r_s + r_p)$, para compuestos $A_xB_yC_z$, $x \leq y \leq z$, y , $x+y+z=1$.

La condición $x \leq y$ para compuestos binarios y la condición $x \leq y \leq z$ para compuestos ternarios, son muy importantes dado que con $x=y$, ó $y=z$ existen dos soluciones del problema, y si en el caso de compuestos ternarios se tiene que $x=y=z$ pueden existir hasta seis soluciones. Sin embargo, en muchos sólidos es posible escribir al compuesto ternario como un compuesto pseudobinario:

$$(A_{1-x}B_x)_{1-z}C_z, \text{ con } x=\text{variable}, y=\text{constante}.$$

Las fase cuaternarias pueden tratarse como compuestos pseudoternarios promediando las coordenadas de los dos elementos con el mismo estado electrónico de valencia (elementos s, p, d y f).

Usando la definición de la tabla 1.1 para el poliedro de coordinación, se pueden agrupar en cinco tipos generales las 76 estructuras que se habían encontrado en los distintos diagramas (AB, AB₂, etc.), quedando tan sólo 47 estructuras patrón (listadas en la tabla 1.1).

TABLA 4.8. Combinaciones de elementos que forman compuestos icosaédricos ternarios y cuasicristales conocidos. Abreviaciones: stc, compuesto ternario estable; s(m)qc, cuasicristal (metaestable) estable.

Material.	Estructura.
Cu ₁₀ Li ₃₀ Al ₆₀	sqc
Al ₂₅ Mg ₃₆ Zn ₃₈	mqc
Cu ₉ Mg ₃₆ Al ₅₅	mqc
Cu ₁₁ Li ₃₂ Al ₅₇	stc
Zn ₁₇ Li ₃₂ Al ₅₁	stc
Al ₂₅ Li ₃₂ Zn ₄₃	stc
Al ₂₁ Mg ₃₉ Zn ₄₀	stc
Ge ₁₉ Na ₃₂ Au ₄₉	stc
Si ₁₉ Na ₃₂ Au ₄₉	stc
Sn ₁₅ Na ₃₇ Au ₄₈	stc
Ga ₁₆ Li ₃₂ Zn ₅₂	stc
Ga ₁₆ Mg ₃₂ Zn ₅₂	stc
Cu ₈ Mg ₄₀ Al ₅₂	stc
Ni ₂₅ Li ₃₁ Si ₄₄	...
Cu ₃₆ Li ₃₃ Si ₃₁	...

En las figuras 4.11 se encuentran graficadas 2511 compuestos binarios, ternarios y cuaternarios. En estos diagramas las superficies de separación están dadas de la manera más simple posible que minimize el número de violaciones, aunque existen dominios en donde los compuestos pueden cristalizar con dos o más modificaciones (polimorfismo). Los compuestos que se sabe experimentalmente cristalizan en dos o más estructuras diferentes se muestran en la tabla 4.9. Las violaciones (compuestos que aparecen en fuera de lugar) son un total de 66 en 2483 compuestos binarios, ternarios y cuaternarios, se presentan en la tabla 4.10.

Las estructuras que se manejan aquí son aquéllas de coordinación única (número de coordinación igual a uno), pero desgraciadamente la mayoría de los compuestos muestran tipos de

estructura más complicados, requiriéndose la introducción de dos y

TABLA 4.9. *Compuestos que experimentalmente se encuentra que cristalizan en dos modificaciones pertenecientes a dos tipos de "coordinación única" distintas. (Usando las estructuras de la tabla 1.1).*

Tipos de estructuras relacionadas a través del polimorfismo.	Representantes.
Tipos tetraedro y octaedro.	
ClNa-CuFeS ₂	AgInS ₂ , AgInSe ₂ , CdGeP ₂ , CuGaSe ₂ , CuInSe ₂ .
ClNa-SZnc	As ₂ CdSn, CdIn ₂ Se ₄ , CdIn ₂ Te ₄ , CdS, CdSe CdTe, CoO, HgTe, MgTe, MnS, OZn, SSn.
ClNa-SZnh	CdS, CdSe, CeTe, CoO, InSb, MnS, MnSe
Tipos octaedro y dodecaedro rómbico.	
ClCs-ClNa	SbSn
ClNa-W	PbSb
Tipos Cubo-octaedro y dodecaedro rómbico.	
AuC _u -ClCs	IrMn, MnRh, NiZn
AuC _u -HgMn	CoPt
AuC _u -W	MnNi
AuC _u -ClCs	Ni ₃ Si
ClCs-Cu	FeRh.
Tipos cubo-octaedro y bipirámide eclipsada hexagonal truncada.	
AuCd-AuCu	PtV
Tipos dodecaedro-rómbico y bipirámide eclipsada hexagonal truncada.	
AuCd-ClCs	AuCd, AuTi, PdTi, PtTi.
BiF ₃ -Mg	Cu ₂ FeSn, Cu ₂ MnSn
ClCs-Mg	AgCd
Mg-MoS ₂	Au ₂ Ti

hasta cuatro poliedros de coordinación al mismo tiempo. Es entonces necesario ampliar el número de estructuras patrón para abarcar la mayor parte de los compuestos.

Con este desarrollo es posible calcular las tres coordenadas

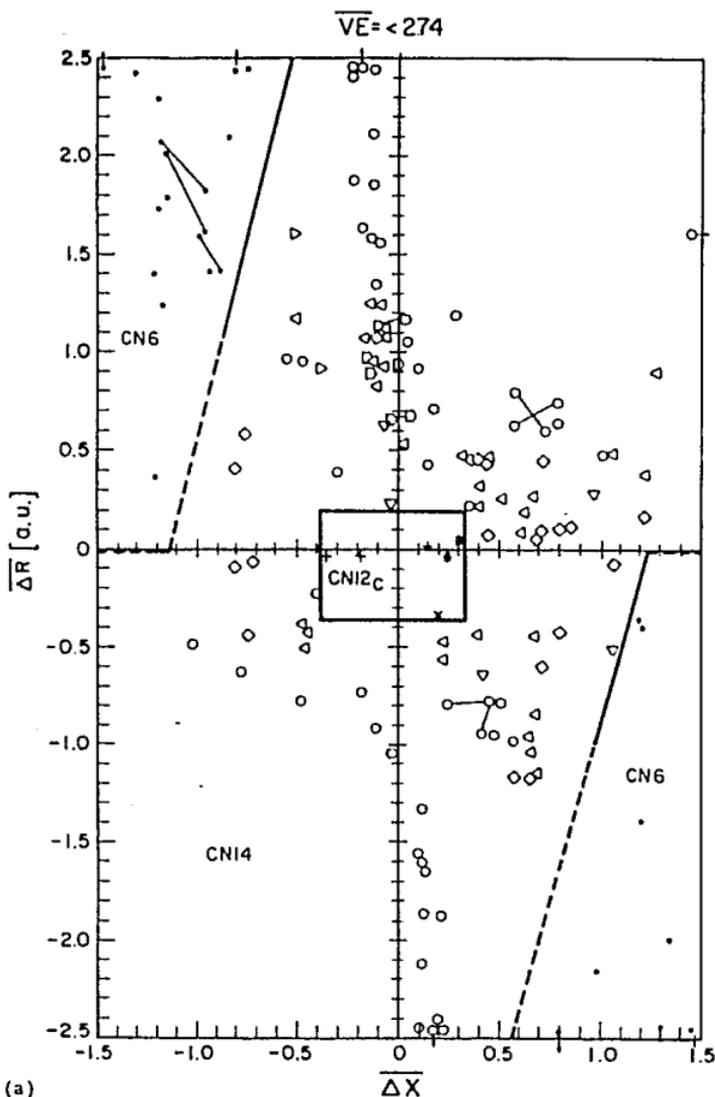
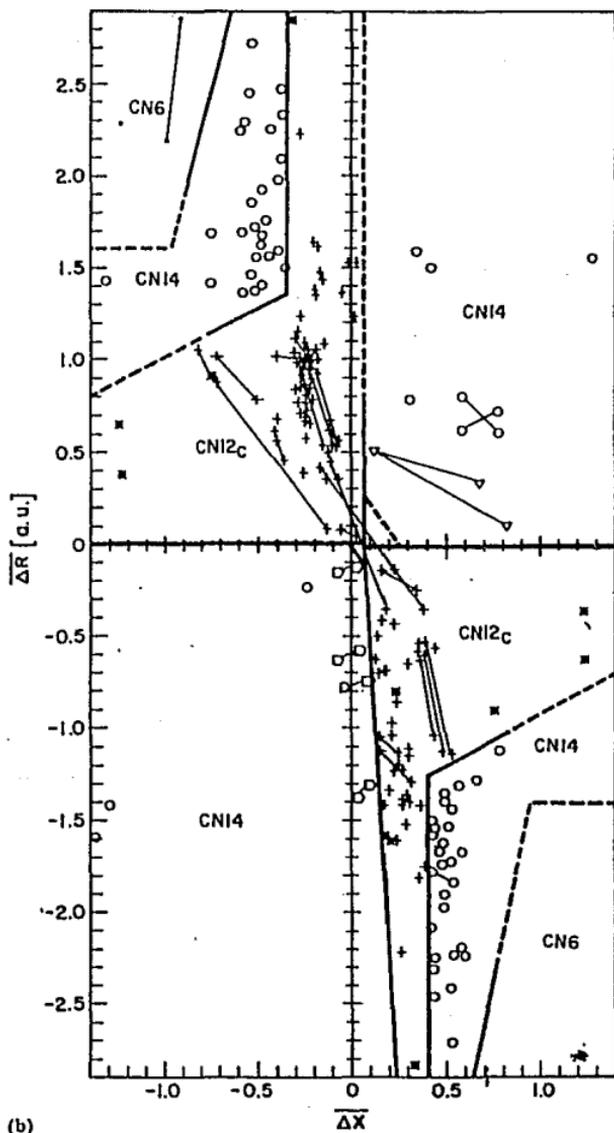


FIGURA 4.11 Diagramas de estabilidad estructural tridimensionales para compuestos tipo de coordinación única, presentados en 16 secciones constantes de EV de ΔR vs. ΔX para 2483 fases daltónicas y beltónicas binarias, ternarias y cuaternarias. Las 66

VE = 275-324



(b)

FIGURA 4.11 (continuación).

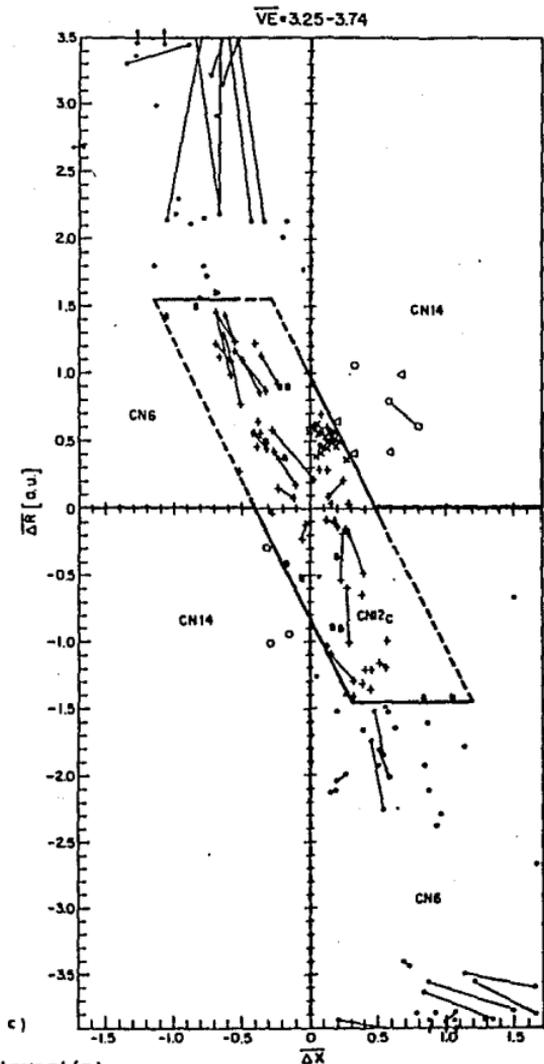


FIGURA 4.11 (continuación).

violaciones se encuentran excluidas en éstas figuras. Los símbolos usados se encuentran en la tabla 1.1. CN4 representa al tipo tetraedro, CN6 al tipo octaedro, CN12_c al tipo cubo octaedro, CN12_m al tipo bipirámide eclipsada hexagonal truncada y CN14 para el tipo dodecaedro rómbico. (Los compuestos que caen fuera de éstas fronteras han sido movidos dentro de la región indicado por

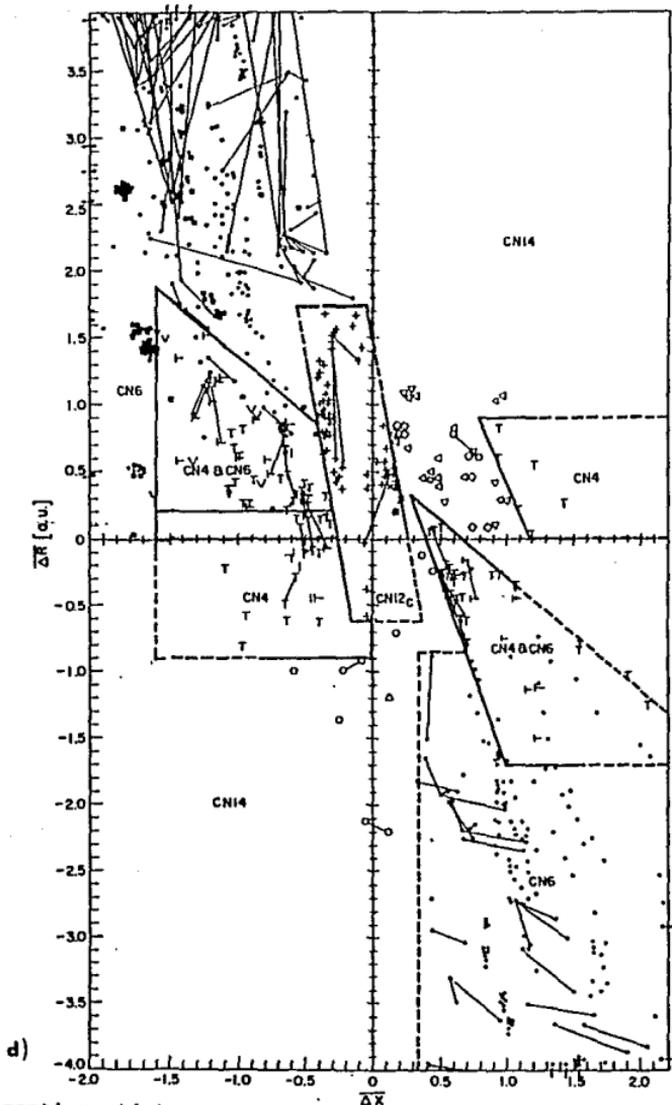


FIGURA 4.11 (continuación).

las flechas; los símbolos más grandes indican compuestos polimórficos que cristalizan en dos tipos diferentes de estructuras generales). [9].

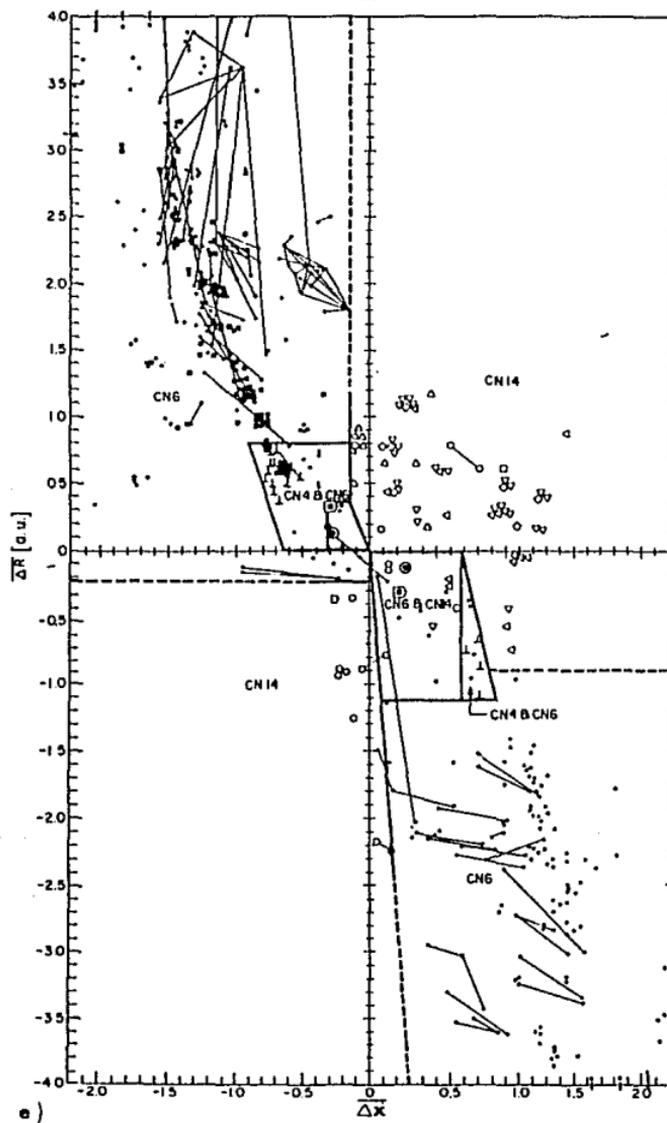


FIGURA 4.11 (continuación).

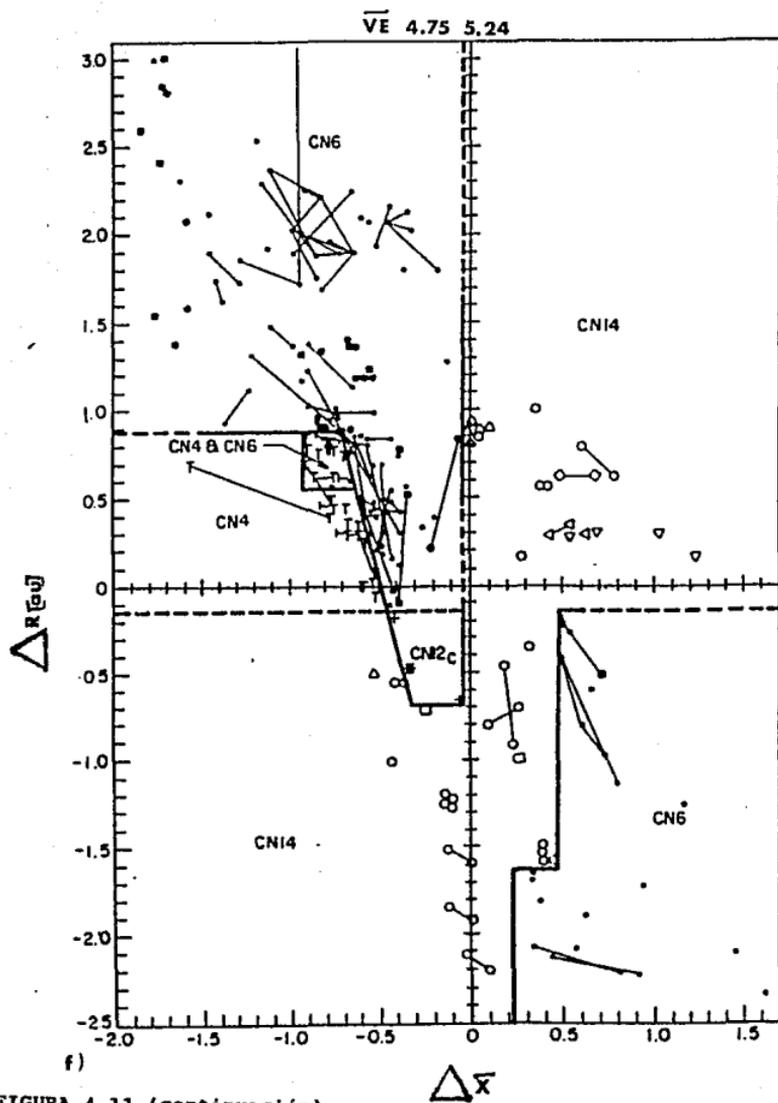


FIGURA 4.11 (continuación).

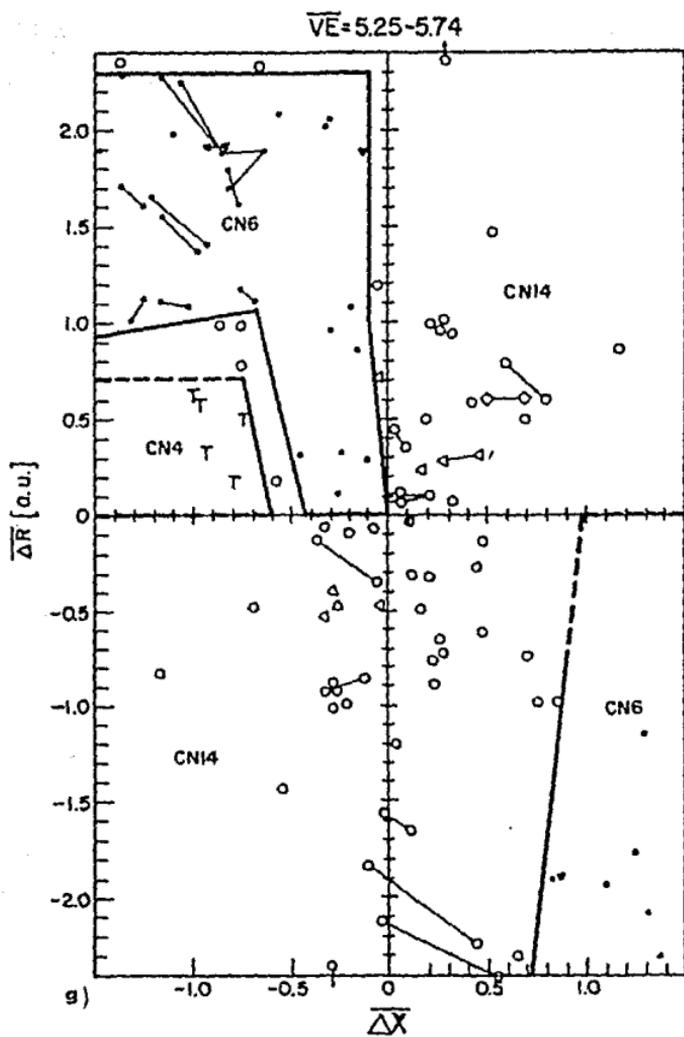


FIGURA 4.11 (continuación).

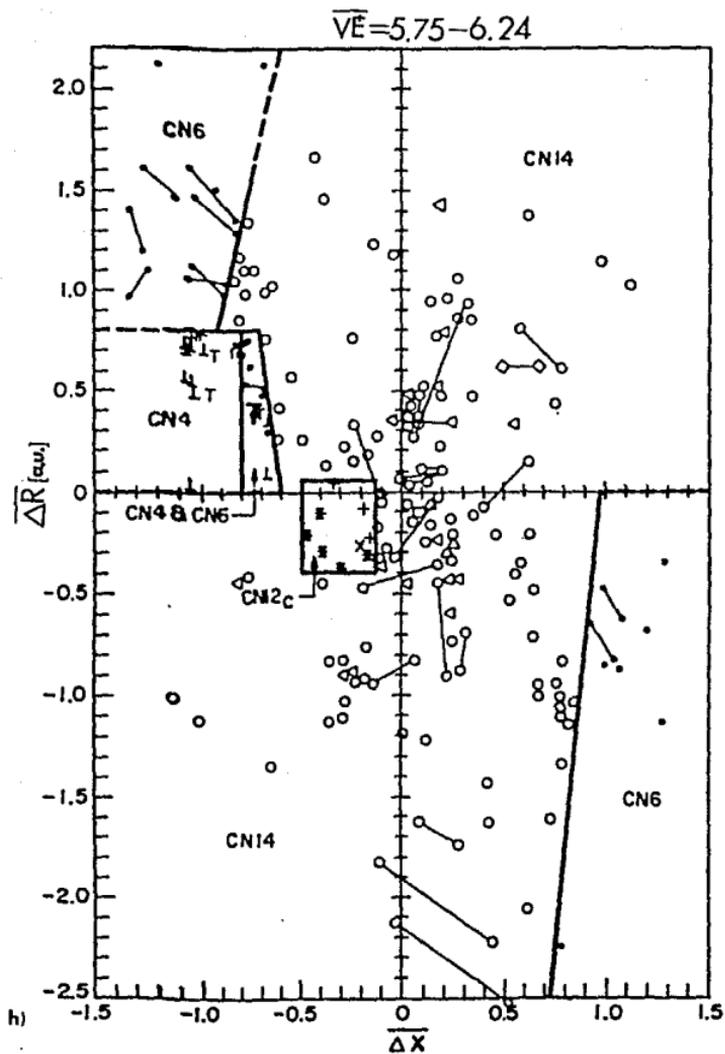


FIGURA 4.11 (continuación).

$$\overline{VE} = 6.25 - 7.24$$

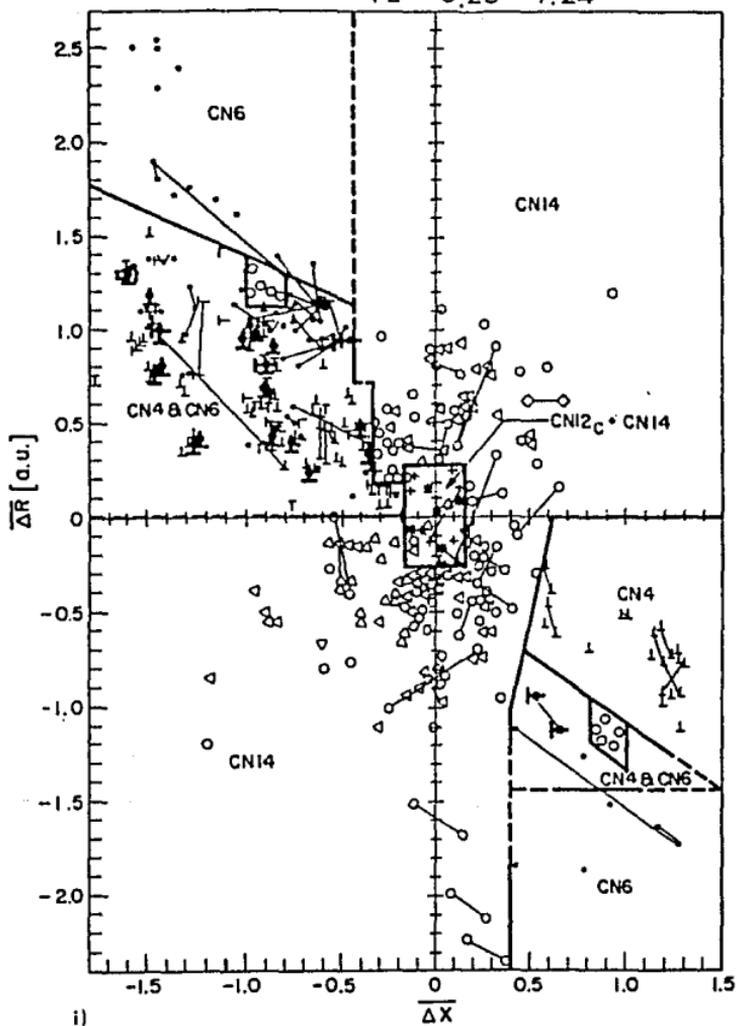


FIGURA 4.11 (continuación).

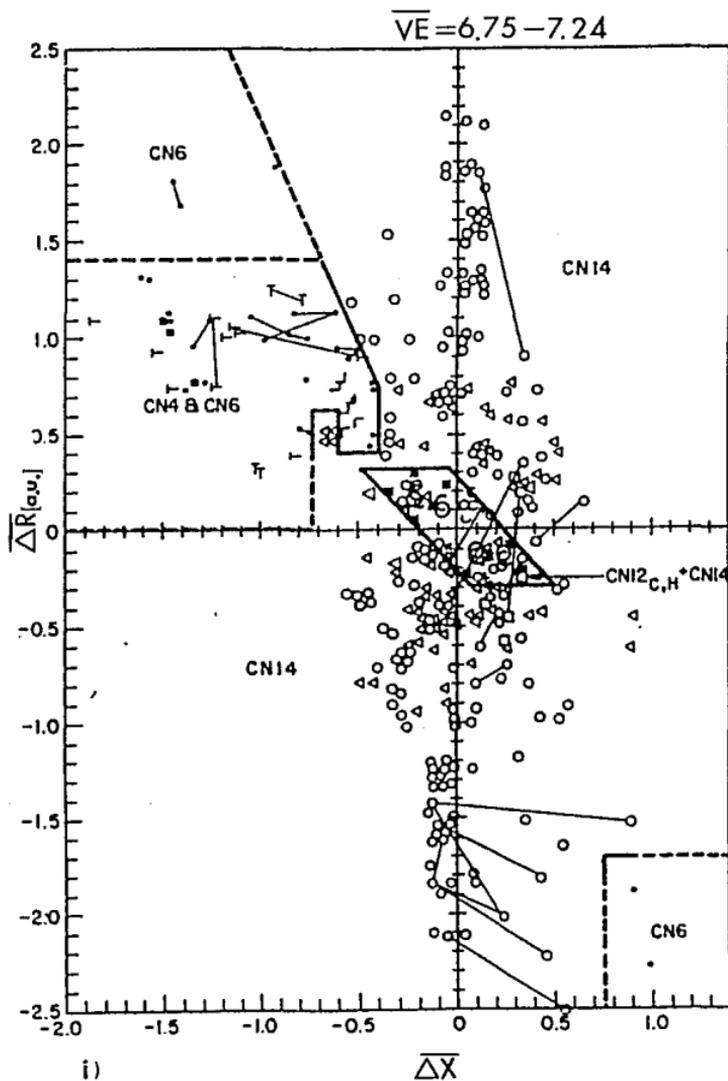


FIGURA 4.11 (continuación).

$\overline{VE} = 7.25-7.74$

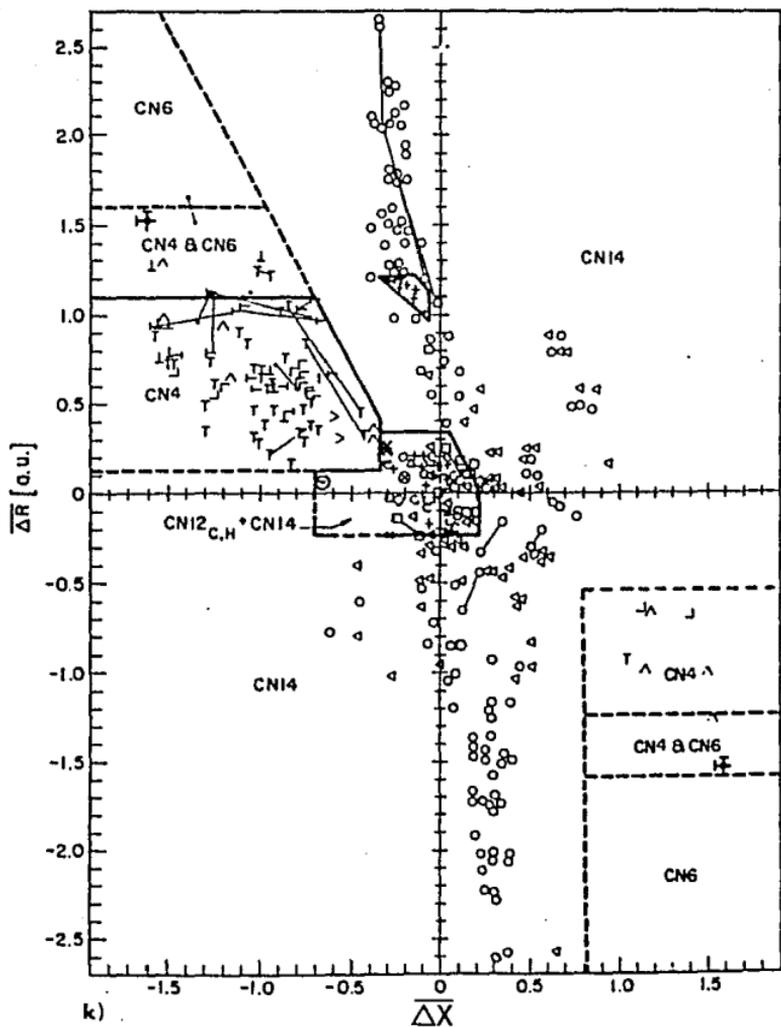


FIGURA 4.11 (continuación).

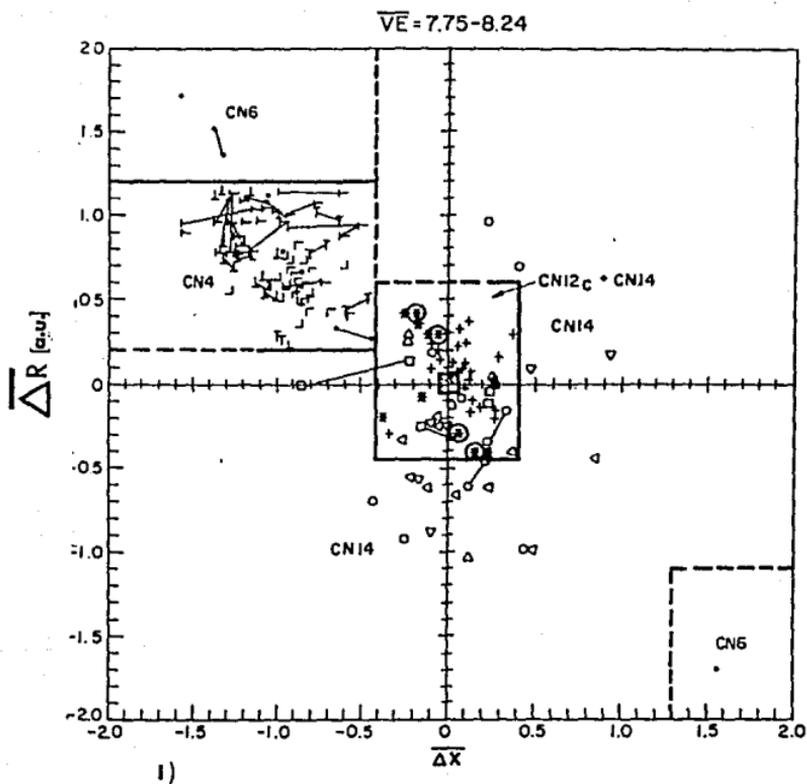


FIGURA 4.11 (continuación).

VE=825-8/4

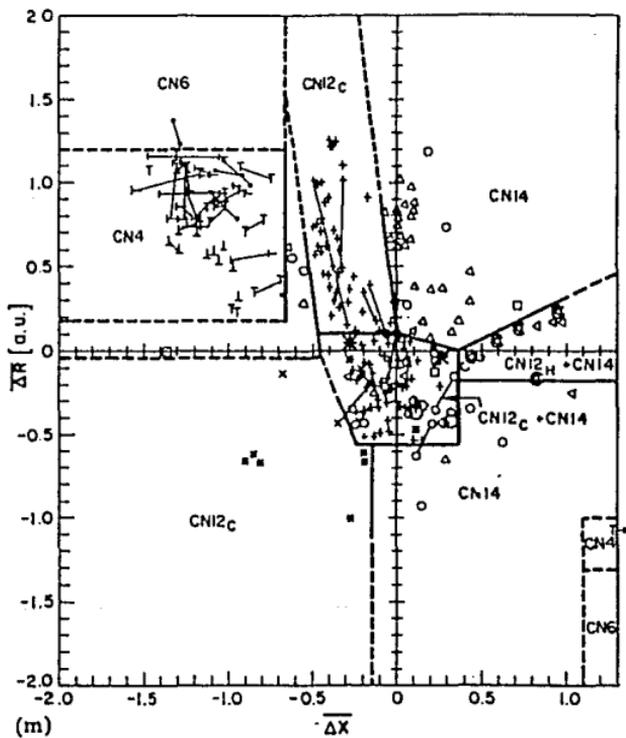


FIGURA 4.11 (continuación).

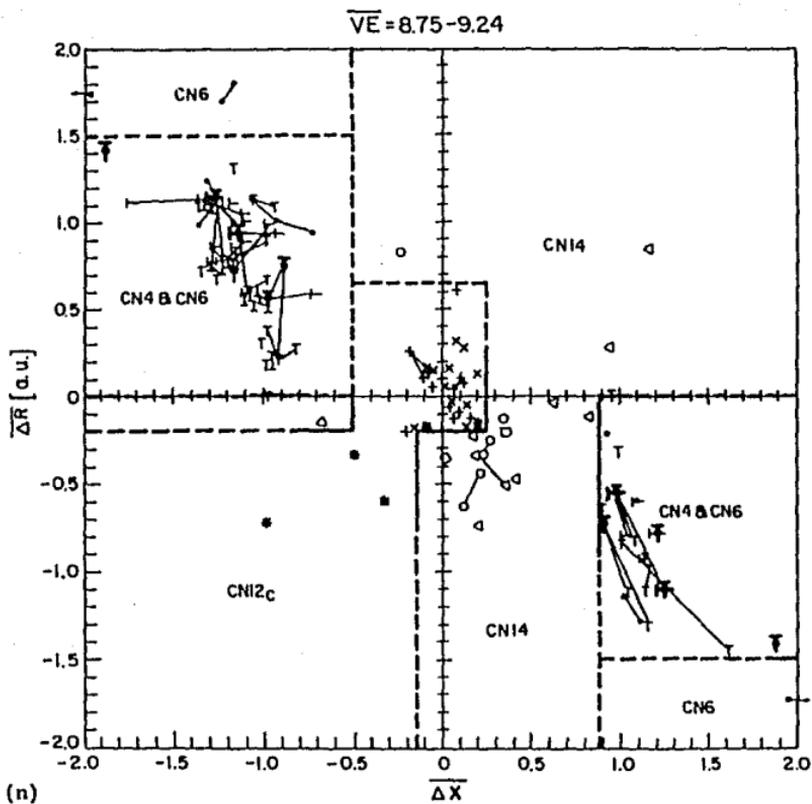


FIGURA 4.11 (continuación).

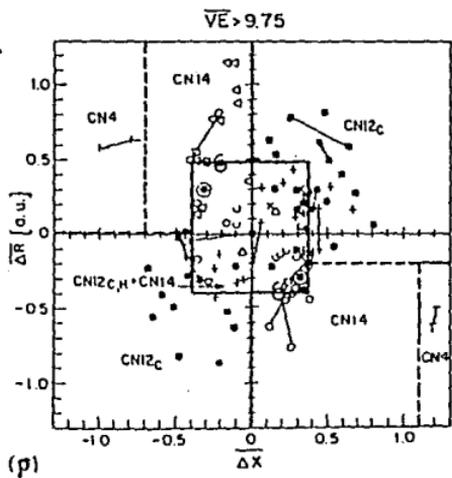
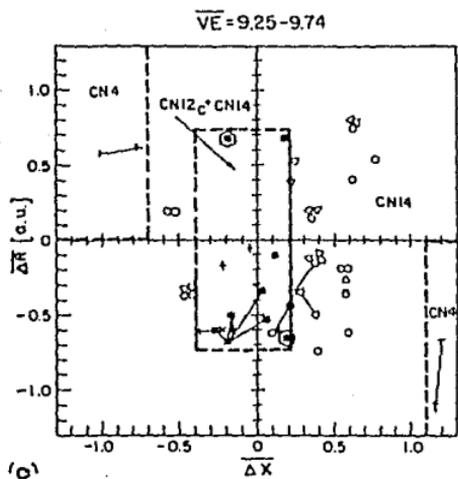


FIGURA 4.11 (continuación).

de un compuesto dado, y encontrar en la sección adecuada su

TABLA 4.10 *Compuestos que están fuera de lugar en los diagramas generales de estabilidad estructural (figuras 4.11). 66 violaciones de 2483 fases binarias, ternarias y cuaternarias.*

AgBiTe ₂ (CrNaS ₂)	Ag-Bi-Ge-Te (ClNa)	Ag-Gd-In (ClCs)
Ag-S-Sb-Se (ClNa)	Ag-Sb-Se-Te (ClNa)	Al ₃ CuMo ₂ (Al ₃ Ti)
Al ₂ CuU (Al ₃ Ti)	Al-Fe-Pd (AuCu ₃)	Al-Ga-Nb (Al ₃ Ti)
Al ₂ HfZn (AuCu ₃)	Al ₃ Mo ₂ Ni (Al ₃ Ti)	Al-Sn-U (AuCu ₃)
As-Cd-S (SZnc)	As-Ga-Se (SZnc)	As-Ga-Te (SZnc)
As-Ge-In-Zn (CuFeS ₂)	As-In-Te (SZnc)	As ₂ S ₄ Sr (SZnc)
As-Te-Zn (SZnc)	BeO (SZnc)	Bi ₃ Sr (AuCu ₃)
Ca ₃ Pb (AuCu ₃)	CaHN (ClNa)	Cd-Ga-Se (SZnc)
Cd-Ga-Te (SZnc)	Cd-In-Se (SZnc)	Cd-P-Se (SZnc)
Cd-P-Te (SZnc)	Ce-Pd-Rh (AuCu ₃)	CeRh ₃ (AuCu ₃)
CrH (SZnc)	Cu-Ge-Se-Sn (SZnc)	CuTi (AuCu)
EuPb (AuCu)	Fe ₃ Pt (AuCu ₃)	Ga-Hg-Te (SZnc)
GaLiS ₂ (MnN ₂ Si)	Ga-S-Zn (SZnc)	Ga-Sb-Te (SZnc)
Ga-Se-Sm (SZnc)	Ga-Se-Te (SZnc)	Ga-Sb-Yb (SZnc)
Ga-Se-Zm (SZnc)	Ga-Te-Zn (SZnc)	Gayb (AuCu)
GdRh (ClCs)	GeMnN ₂ (MnN ₂ Si)	Ge-Mn-Te (SZnc)
In-Sn-Th (AuCu ₃)	In-Te-Zn (SZnc)	InY (ClCs)
Ge-Si-U (AuCu ₃)	InLa (ClCs)	In-Sb-Te (SZnc)
LaTl (ClCs)	LiN ₂ Si (MnN ₂ Si)	LuPb ₂ (MoSi ₂)
LuPd (ClCs)	LiN ₂ P (CuFeS ₂)	Mn-Se-Te (ClNa)
OPb (OPb)	Pd-Pt-Sn (AuCu ₃)	Ru ₃ U (AuCu ₃)
SmTl (AuCu)	SnYb (AuCu)	TlY (ClCs)

Nota: La estructura tipo está dada entre paréntesis.

localización. Si la estructura del compuesto pertenece a uno de los cinco tipos generales de estructura, entonces su estructura puede ser predicha, utilizando los diagramas particulares de las estructuras binarias, ternarias o cuaternarias.

Este desarrollo lo hice para los compuestos La₂CuO₄ y La₂NiO₄, observándose en la figura 4.10a que estos caen en la región C, asignada a los superconductores como (La,Sr)₂CuO₄ e YBa₂Cu₃O₇. Sin embargo el La₂NiO₄ no es superconductor mientras que el La₂CuO₄ si lo es aunque no tiene una T_c tan alta como el (La,Sr)₂CuO₄ o el YBa₂Cu₃O₇. Este desarrollo es general, ya que es imposible distinguir, por ejemplo, las concentraciones de Sr en el La, quedándose en la forma general (La,Sr)₂CuO₄, cuando se debería

(La,Sr)₂CuO₄, cuando se debería tener La_{2-x}Sr_xCuO₄.

4.4 Conclusión.

En la sección anterior se han investigado los tipos de estructura para los cuales cada posición atómica de la estructura tiene la misma vecindad. A esto le llamamos tipos de coordinación única. Existen 47 estructuras cristalinas "clásicas" del tipo de coordinación única, las cuales contienen 2511 compuestos binarios, ternarios y cuaternarios. Para 44 de éstas estructuras patrón se encontró que 2483 (99%) de estos compuestos cristalizan en una de las siguientes tipos de estructuras generales: tetraedro, octaedro, cubo-octaedro, dodecaedro rómbico ó bipirámide eclipsada hexagonal truncada. Un único diagrama tridimensional de estabilidad estructural separa 2483 de los compuestos dentro de los cinco tipos de estructuras generales con una precisión del 97%

El carácter predictivo de estos diagramas radica en el hecho de que las tres coordenadas describen satisfactoriamente la estructura cristalina del sólido:

La suma de los electrones de valencia nos habla acerca del número de cargas que intervienen en el enlace atómico, estando el carácter de este enlace determinado por la diferencia de electronegatividades. La última coordenada ΔR_G mide el tamaño del espacio interatómico ocupado por el gas de electrones de valencia. Este espacio está determinado, en buena medida, por los electrones s y p del carozo atómico a los cuales Zunger califica como responsables de la estructura cristalina.

Sería sorprendente que un método simple y general como el aquí expuesto fuese capaz de predecir con todo detalle las propiedades de transporte de las estructuras cristalinas. De hecho, es notable que el método haga predicciones confiables de éstas últimas, y en tal habilidad radica su utilidad. A pesar de esta limitación, la ubicación de diferentes compuestos en una misma región de un diagrama es un indicativo de que alguno de entre esos compuestos puede tener las propiedades buscadas. En última instancia, separar una serie de tales compuestos mediante un diagrama estructural sería el primer paso para el estudio de familias con propiedades similares, aunque los diferentes compuestos de estas familias puedan diferir en otros aspectos, principalmente en sus propiedades de transporte.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] PÁVLOV, P.V., JOJLOV, A.F. *Física del estado sólido*, 1a ed. Moscú, Ed. MIR, 1987, 431pp.
- [2] BIJVOET, J.M., KOLKMEYER, N.H., MACGILLAVRY, CAROLINE H. *X-Ray Analysis of Crystals*; 1a ed. en inglés, Londres, Ed. Butterworths Scientific Publications, 1951, 304 pp. 1, 304 pp.
- [3] HALL, H.E. *Física del Estado Sólido*; 1a ed., México, Ed. Limusa, 1978, 401pp.
- [4] BRUHNS, W., RAMDOHR, P., *Cristalografía*; 5a ed., México, Ed. U.T.E.H.A., 1965, 127 pp., Manuales U.T.E.H.A. no. 38.
- [5] OMAR, M.ALI., *Elementary Solid State Physics*; 1a ed. U.S.A., Ed. Addison-Wesley, 1975, 669 pp.
- [6] BROWN, P.J., FORSYTH, J.B., *The Crystal Structure of Solids*; 1a reimpresión con correcciones, Londres, Ed. Edward Arnold., 1979, 172 pp., 172 pp.
- [7] LEON LOPEZ ENRIQUE G. *Física de los cristales*. Ed. LIMUSA. Méx. 1984.
- [8] FABRGAT G. FRANCISCO J. *Cristalografía Geométrica*. Ed. UNAM, Méx. 1971.
- [9] P. VILLARS, F. HULLIGER, J. *Less-Common Met.*, 132 (1987) 289-315.
- [10] COULSON, C.A. *Valence*; 2a ed. Oxford, Ed. Oxford University Press, 1972, 406 pp.

- [11] SLATER, J.C. *Quantum Theory of Atomic Structure*, vols. I & II; 1a ed. New York, Ed. MacGraw-Hill, 1960, 502 pp. (vol I), 439 pp. (vol II)
- [12] SLATER, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. IV; 1a ed. New York, Ed. MacGraw-Hill, 1974, 583 pp.
- [13] SLATER, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. III; 1a ed. New York, Ed. MacGraw-Hill, 1967, 549 pp.
- [14] SLATER, J.C. *Quantum Theory of Matter*; 2a ed. New York, Ed. MacGraw-Hill, 1968, 763 pp.
- [15] PHILLIPS, J.C., KLEINMAN, L. *Phys. Rev.* **116** 287 (1959).
- [16] G. SIMMONS. *J. Chem. Phys.* **55** 756 (1971 a).
- [17] G. SIMMONS. *Chem. Phys. Lett.* **12** 404 (1971 b).
- [18] A. ZUNGER, S. TOPIOL, M. A. RATNER, *Chem. Phys.* **39** (1979) 75-90
- [19] A. ZUNGER, M. A. RATNER, *Chem. Phys.* **30** (1978) 423-443.
- [20] A. ZUNGER, M. L. COHEN, *Phys. Rev.* **B18** 5449 (1978)
- [21] G. SIMMONS, A. N. BLOCH. *Phys. Rev.* **B7** 2754 (1973).
- [22] CHELLIKOWSKI, J. J. C. PHILLIPS. *Phys. Rev.* **B17**, 2493 (1973);
Phys. Rev. Lett. **24** 1687 (1977)
- [23] J. SAINT JOHN, A. BLOCH. *Phys. Rev. Lett.* **33** 1095 (1974).
- [24] P. HOHENBERG, W. KOHN, *Phys. Rev.* **136** B864 (1964).
- [25] W. KOHN, L. J. SHAM, *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965).
- [26] A. ZUNGER, M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **20** 4082 (1979)
- [27] A. ZUNGER, *Phys. Rev. B* **22** 5839 (1980).
- [28] E. MOOSER, W. B. PEARSON. *Acta Cryst.* **12** 1015 (1959).
- [29] A. ZUNGER, *Phys. Rev. Lett.* **44** 582 (1980)
- [30] P. VILLARS, *J. Less-Common Met.*, **92** (1983) 215-238.
- [31] P. VILLARS, *J. Less-Common Met.*, **99** (1984) 33-43.
- [32] P. VILLARS, *J. Less-Common Met.*, **102** (1984) 199-211.

- [33] P.VILLARS, J.C.PHILLIPS, H.S.CHEN., *Phys. Rev. Lett.* **57** 3085 (1986)
- [34] P.VILLARS, J.C.PHILLIPS, *Phys. Rev. B.* **7** 3245 (1988).
- [35] A.J.MARTYNOV, S.S.BATSANOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **25**(1980)1737.
- [36] P.VILLARS, J.C.PHILLIPS, K.RABE, I.D.BROWN, *Chemical Trends in High-Tc Ferroelectricity and Superconductivity.*
En prensa.
- [37] M.L.COHEN, *Science.* **234** 549 (1986).