



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

PREDICCIÓN DE NUEVOS MATERIALES AURUROS  
CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA DOBLE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

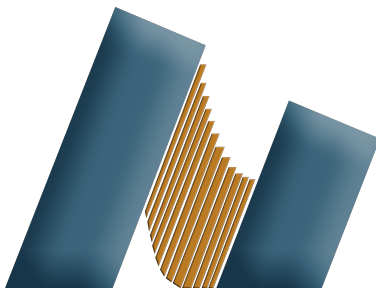
PRESENTA:

AXEL MELCHOR GAONA CARRANZA

TUTOR:

DR. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ

Ensenada, Baja California, Junio 2021



Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. obtenidos de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

---

Axel Melchor Gaona Carranza

*Para mi madre, María del Carmen, por todo su apoyo*

# Agradecimientos

Hoy miro hacia atrás y me pregunto: ¿En verdad hice esto? Tras analizarlo superficialmente llego a la conclusión de que sí. Pero cuando lo analizo un poco más a fondo me doy cuenta de que hice la pregunta equivocada. La correcta es: ¿En verdad hicimos esto? Y después de analizarlo muy a fondo me doy cuenta de que ahora sí, la respuesta es sí. Ahora que concluyo esta etapa de mi vida y formación a través de este trabajo de tesis, puedo decir que este trabajo también es suyo. Es hora de dar las gracias a aquellos que estuvieron *presentes* durante estos últimos 5 años y a lo largo de mi vida. Primero y sobre todo, a mi mamá que me ama siempre. A mi papá José Melchor, a mi tía Gaby y mis abuelitas Carmen y Gloria, por relevarla. A mis hermanos, Emmanuel e Irvin por ser mis mejores amigos, mis guías y confidentes con quienes tengo un vínculo de sangre que nadie ni nada podrá cortar.

Agradezco a mis asesores: el Dr. Jonathan Guerrero Sánchez y al Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones, por su apertura y su paciencia. Al Dr. Jonathan le agradezco la libertad y la confianza hacia nuevas ideas, siempre que cumplieran con una perspectiva científica bien fundamentada. Y cuando no lo hacían, le agradezco por guiar y corregir sin prejuicio. Al Dr. Siqueiros le agradezco por siempre impulsar mi entusiasmo por la ciencia, proporcionándome recursos de todo tipo de manera incondicional. A ambos les agradezco de corazón por su búsqueda genuina a por el bien de sus estudiantes. Ustedes son grandes ejemplos a seguir en mi carrera científica, profesional y como ser humano. Asimismo, agradezco al Dr. Espiridión Martínez por estar siempre dispuesto a compartir sus conocimientos conmigo.

Agradezco a mis amigos que conocí en Ensenada. A Daniel Maldonado y Alan Hirales, quienes me demostraron constantemente que los amigos auténticos están en las buenas y en las malas. A Andrés Téllez, Alberto “Capi” Santiago e Iván Saavedra por empujarme siempre a la mejor versión de mí mismo. A Etienne Palos por las idas a puestos de garnachas y las pláticas de química teórica y heavy metal con Daniel en el volkswagen rojo, que nos hacían olvidarnos de todos los problemas. A Jocelyn, Jazmín y Andrea por siempre animarme y aconsejarme. Luis Martínez por su franqueza y sus pláticas amenas. A Marianita por sacarme siempre una sonrisa y ser una voz de consciencia. Finalmente a los de mi generación, y generaciones de arriba y abajo, cuyas descripciones harían este apartado innecesariamente largo, pero cuyos nombres menciono, de mayor a menor, por completud: Baldo Nájera, Alam Tonaltzin, Brayen Keymolent, Santino Zapiain, Óscar Andrés, David Medina, Sebatián Álvarez, Cesar Pasarán, Alejandro Noguerón, Genaro Soto, Monsterrat Valdés, Christian López, Oswaldo Lara, Néstor Miguel, Daniel Jurado, Daniel Sosa, Ricardo Ruvalcaba, Alberto Blanco, América Mendoza, Jaime Sanchez,

Emmanuel Rojas, Valeria Ríos, Rommel Chiñas, Jesús Márquez y Anabelee Ochoa. A todos ustedes, gracias por siempre hacerme sentir como en casa.

Por otro lado, agradezco a mis amigos de Monterrey por mostrarme que las buenas personas y los alumnos de primera clase están en todas partes: Claudia Alarcón, Yeremi Pérez, Paola Hernández, José Mariano Flores y Karen Miroslava.

A mis amigos de Saltillo que quiero y admiro mucho: Roberto García, Valeria Canales, Javier Cabello, Alejandra del Río, Esteban Bueno, Alilia García, Tolentino Barrera y Jorge González. Gracias por estar ahí y otorgarme inspiración en cada una de sus formas.

Quiero agradecer a los profesores que me han enseñado durante mi carrera dentro del Centro de Nanociencias, ya que sin ustedes nada de esto sería posible. Muchas gracias a Carlos Ochoa, Gibraham Alejandro Graciano, Ma. de la Paz Cruz, Ernesto Cota Araiza, Manuel Herrera Zaldívar, Gabriela Guzmán Navarro y Óscar Raymon Herrera, por la constante transmisión de su pasión por la búsqueda de la verdad.

Finalmente, aprovecho para agradecer a los científicos que me abrieron las puertas a sus laboratorios fuera de la UNAM. Al Dr. Luis García y la Dra. Esmeralda Mendoza por abrirme las puertas en el CIQA a pesar de mi corta edad. Por otro lado, agradezco infinitamente a la Dra. Olivia Graeve por ser un puente para los jóvenes científicos mexicanos a través del programa ENLACE, y demostrar que las fronteras sólo están en la mente de las personas. A la Dra. Shirley Meng y la Dra. Andrea Tao por la apertura de sus laboratorios y sus ideas a través del programa ENLACE.

Se agradece a los proyectos IN101019 e IA100920 de DGAPA-UNAM, IN104320 de DGAPA-PAPIIT, así como a la concesión A1-S-9070 de Conacyt por el financiamiento parcial de este proyecto. Los cálculos fueron realizados en el centro de supercómputo DGCTIC-UNAM, a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-051, LANCAD-UNAM-DGTIC-348. Se agradece a los proyectos IN101019 e IA100920 de DGAPA-UNAM, IN104320 de DGAPA-PAPIIT, así como a la concesión A1-S-9070 de Conacyt por el financiamiento parcial de este proyecto. Los cálculos fueron realizados en el centro de supercómputo DGCTIC-UNAM, a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-051, LANCAD-UNAM-DGTIC-348 y LANCAD-UNAM-DGTIC-368.

Se agradece al Laboratorio Nacional de Supercómputo y LANCAD-UNAM-DGTIC-368. Se agradece al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, CONACYT, miembro de la red nacional de laboratorios por proporcionar sus recursos computacionales y apoyo técnico. También se agradece al centro de cómputo THUBAT KAAL IPICYT por proporcionar sus recursos computacionales. Finalmente, se agradece al Dr. Eduardo Murillo y Aldo Rodríguez Guerrero por su apoyo técnico.

# Resumen

Se realizaron simulaciones computacionales con base en la teoría del funcional de la densidad (DFT) de una nueva familia de aururos de metales alcalinos con una fórmula general  $A_2MAu_6$  ( $A = K^+, Rb^+$  o  $Cs^+$ ;  $M = Ti, Zr, Hf, Sn$  o  $Pb$ ) y estructura tipo perovskita doble, grupo de simetría cúbico  $Fm\bar{3}m$  (tipo  $K_2PtCl_6$ ). Se analizó su estabilidad dinámica a través de dispersiones fonónicas y se analizaron las densidades de estados vibracionales (VDOS) para determinar las contribuciones e interacciones en cada especie atómica.

Posteriormente, se calcularon las densidades de estados electrónicos, estructura de bandas y las contribuciones de los orbitales moleculares en cada fase dinámicamente estable. Finalmente, para encontrar la distribución de densidad electrónica, se realizó un análisis topológico basado en la teoría cuántica de átomos en moléculas desarrollada por Richard Bader así como el análisis de “crystal orbital Hamilton population” (COHP) para encontrar estados de enlace y anti-enlace en los sistemas propuestos.

Similar a las perovskitas dobles de haluro, la mayor parte de la densidad electrónica se encuentra alrededor de los seis iones de  $Au^+$  posicionados en los vértices de los octaedros. Su proximidad permite interacciones entre los electrones de los orbitales d del oro. Los compuestos de esta familia que tienen metales del grupo 4 sólo poseen estados de conducción alrededor del punto  $\Gamma$  ( $k = 0$ ). Por otro lado, los compuestos con metales del grupo 14 poseen estructuras de bandas electrónicas más complejas, con bolsillos de electrones. Estos compuestos proporcionan más información sobre el comportamiento aniónico del oro y presentan otras alternativas para la construcción de nanodispositivos divergentes.

**Palabras Clave:** Aururos, DFT, Estabilidad dinámica, Estructura electrónica, Análisis de Bader, COHP.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>1 Introducción y Antecedentes</b>	<b>1</b>
§1.1 Introducción . . . . .	1
§1.2 Antecedentes . . . . .	3
§1.2.1 Aururos . . . . .	3
§1.2.2 Estructura de perovskita doble . . . . .	4
§1.3 Justificación . . . . .	5
§1.4 Hipótesis . . . . .	6
§1.5 Objetivos . . . . .	7
§1.5.1 Generales . . . . .	7
§1.5.2 Específicos . . . . .	7
<b>2 Marco Teórico</b>	<b>8</b>
§2.1 Estructura electrónica . . . . .	8
§2.1.1 Ecuación de Schrödinger . . . . .	8
§2.1.2 Método Variacional . . . . .	9
§2.1.3 Teorema de Hellmann-Feynman . . . . .	11
§2.1.4 Sistemas cuánticos de muchos cuerpos . . . . .	12
§2.1.5 Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	13
§2.1.6 Sistemas de partículas idénticas: Simetría y Antisimetría . . . . .	16
§2.1.7 Antisimetría y la determinante de Slater . . . . .	17
§2.1.8 Método autoconsistente de Hartree-Fock . . . . .	18



§2.2	Teoría del funcional de la densidad . . . . .	23
§2.2.1	Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	24
§2.2.2	Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	27
§2.2.3	Correlación e intercambio . . . . .	29
§2.3	Sistemas cristalinos: Teorema de Bloch . . . . .	29
§2.4	Fonones . . . . .	30
§2.4.1	Método de desplazamientos finitos . . . . .	30
§2.4.2	Aproximación Armónica . . . . .	31
§2.5	Acoplamiento espín-órbita . . . . .	32
§2.5.1	Interacción espín-órbita aplicada en DFT . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>35</b>
§3.1	Detalles computacionales . . . . .	35
§3.2	Phonopy . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Resultados y Discusiones</b>	<b>38</b>
§4.1	Resultados . . . . .	38
§4.2	Discusiones . . . . .	39
§4.2.1	Propiedades Vibracionales . . . . .	39
§4.2.2	Distribución de densidad electrónica . . . . .	45
§4.2.3	Propiedades electrónicas . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Conclusiones y Direcciones Futuras</b>	<b>56</b>
	<b>Apéndice del Capítulo 4</b>	<b>IVIII</b>

# Índice de figuras

1.1	Modelos de oro humanoides fabricados por las culturas (a) La Tolita-Tumaco en América (100 A.C - 100 D.C.), (b) Egipcia en África (ca. 1981 - 1640 A.C.), (c) Hitita en Asia (ca. siglos 14 - 13 A.C) y (d) Griega en Europa (siglo 4 D.C.). . . . .	2
1.2	Representaciones de (a) celda unitaria y (b) celda primitiva de la estructura de perovskita doble de aururo con fórmula general $A_2MAu_6$ . Colores de código hexadecimal compatibles con los daltónicos: A=Hopbush (#cc79a7); M=Cian oscuro (#009e73); Au=Tenne (#d55e00). . . . .	5
2.1	Representaciones de (izquierda) electrón moviéndose en una órbita circular vista por el núcleo y (derecha) el mismo movimiento visto por el electrón en su marco de reposo; el electrón ve el núcleo moviéndose en una órbita circular alrededor de él. Imagen tomada del capítulo 9 de [1].	32
3.1	Zona de Brillouin de red centrada en las caras (FCC). Camino: $\Gamma$ -X-W-K- $\Gamma$ -L-U-W-L-K U-X. Obtenida de Creative Commons AFLOW [2]. . . . .	36
4.1	(a) Estructura de bandas de fonones calculada de $Rb_2TiAu_6$ y (b) densidad de estados vibracionales. . . . .	41

4.2	VDOS calculado para compuestos dinámicamente estables con metales del grupo 4. Código de color utilizado de la Fig. 1.2: Las líneas azules representan las brechas prohibidas de fonones; los diamantes azules ( $\diamond$ ) son puntos donde la densidad de estados vibracionales tienen valor cero; triángulos de color tenne invertidos ( $\blacktriangledown$ ) señalan el pico central de las ordenaciones de tres picos con Au dominante; los puntos llenos ( $\bullet$ ) y vacíos ( $\circ$ ) de color hophush señalan los picos de Rb y K respectivamente; cruces verticales (+) de color cian oscuro, cruces diagonales ( $\times$ ) y asteriscos (*) marcan los picos ópticos de Ti, Zr y Hf, respectivamente). . . . .	42
4.3	(a) Estructura de banda de fonones y (b) densidad de estados de fonones de $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ ; (c) estructura de la banda de fonones y (d) densidad de estados vibracionales de $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ . . . . .	44
4.4	(a) Densidad de estados electrónica calculada y (b) pCOHP e IpCOHP de $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ . . . . .	47
4.5	(a) Densidad de estados electrónica calculada y (b) pCOHP e IpCOHP de $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ . La línea punteada vertical representa el nivel de Fermi. La línea punteada horizontal representa estados de no enlace. . . . .	49
4.6	(a) Densidad de estados electrónica calculada y (b) pCOHP e IpCOHP de $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ . La línea punteada vertical representa el nivel de Fermi. La línea punteada horizontal representa estados de no enlace. . . . .	50
4.7	Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	51
4.8	Estructura de bandas electrónicas del compuesto $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ . La intensidad de color rojo corresponde a grado de contribución de los orbitales (a) $d$ del Ti, y (b) $s$ y (c) $d$ del Au. La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	52

4.9	Estructuras de bandas electrónicas de los compuestos (a) $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ y (b) $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita. La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	53
4.10	Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ . La intensidad de color rojo indica el grado de contribución de los orbitales $p$ del átomo de Sn. La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . .	54
4.11	Estructuras de bandas electrónicas del compuesto $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ . La intensidad de color rojo indica el grado de contribución de los orbitales (a) $s$ y (b) $d$ de los iones de Au. La línea punteada representa el nivel de Fermi.	55
6.1	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ .	61
6.2	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ .	61
6.3	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{K}_2\text{TiAu}_6$ .	62
6.4	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{K}_2\text{ZrAu}_6$ .	62
6.5	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{K}_2\text{HfAu}_6$ .	63
6.6	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{Cs}_2\text{TiAu}_6$ .	63
6.7	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{Cs}_2\text{ZrAu}_6$ .	64
6.8	Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de $\text{Cs}_2\text{HfAu}_6$ .	64
6.9	Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ .	65
6.10	Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ .	66
6.11	Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de $\text{K}_2\text{TiAu}_6$ .	67
6.12	Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de $\text{K}_2\text{ZrAu}_6$ .	68
6.13	Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de $\text{K}_2\text{HfAu}_6$ .	69
6.14	Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	70

6.15 Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	70
6.16 Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto $\text{K}_2\text{TiAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	71
6.17 Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto $\text{K}_2\text{ZrAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	71
6.18 Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto $\text{K}_2\text{HfAu}_6$ . Las líneas sólidas negras representan la estructura de bandas sin aco- plamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi. . . . .	72

# Capítulo 1

## Introducción y Antecedentes

### 1.1. Introducción

El oro, o *aurum* en latín, es un elemento químico con símbolo Au, que ha acompañado a la humanidad desde la antigüedad. Miles de años atrás distintas civilizaciones alrededor del mundo comenzaron a manufacturar piezas de oro complejas debido a su alta disponibilidad [3], su superioridad de maleabilidad y ductibilidad en comparación con cualquier otro metal [4]. En la figura 1.1 se muestran esculturas de oro fabricados por distintas civilizaciones en diferentes épocas de la historia.

La configuración electrónica del oro es  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ , actualmente su forma metálica con estado de oxidación  $\text{Au}^0$  sigue utilizándose para joyería, acuñación de algunas monedas, trabajos dentales y dispositivos científicos y tecnológicos. Por otro lado, los iones  $\text{Au}^{1+}$  y  $\text{Au}^{3+}$  son inestables en solución acuosa [4]. Los tres estados de oxidación del Au se presentan en reacciones de reducción-oxidación, que son ampliamente utilizadas para la síntesis de nanoestructuras plasmónicas, donde se debe considerar un equilibrio entre los tres estados, que puede moverse hacia reacciones de comproporciónación o desproporción, dependiendo de la estabilidad relativa de cada especie en la mezcla [5]:





Figura 1.1: Modelos de oro humanoides fabricados por las culturas (a) La Tolita-Tumaco en América (100 A.C - 100 D.C.), (b) Egipcia en África (ca. 1981 - 1640 A.C.), (c) Hitita en Asia (ca. siglos 14 - 13 A.C) y (d) Griega en Europa (siglo 4 D.C.).

En contraste con la plata, las propiedades químicas del oro están fuertemente influenciadas por efectos relativistas debido a las altas velocidades que los electrones alcanzan al moverse cerca del núcleo. Estos fenómenos cuánticos relativistas pueden ser descritos por la ecuación de Dirac. A pesar de poseer un radio atómico similar y ser del grupo 11, el oro posee mayor afinidad electrónica [6]. Del mismo modo, los efectos relativistas estabilizan y contraen al orbital  $6s$ , lo que explica la factibilidad del estado metálico y la facilidad para formar el anión aururo  $Au^{1-}$ , así como desestabilizan y expanden el orbital  $5d$ , lo que permite la formación eficiente del estado de oxidación  $Au^{3+}$  [7, 8].

El comportamiento aniónico aparece en los aururos metálicos  $AuCs$  [9, 10, 11] y  $AuRb$  [12] con estructura de  $CsCl$  [13, 14, 15], los óxidos ternarios  $Cs_3AuO$  [16] y  $Rb_3AuO$  [17], algunos platinuros de bario [18, 19] e incluso en presencia de moléculas polares y orgánicas como el aururo de cesio amoniaco  $CsAu \cdot NH_3$  [20] y el aururo de tetrametilamonio  $(NMe_4)Au$  [21]. Todos estos compuestos tienen en común la coexistencia de cationes de metales alcalinos, alcalinotérreos u orgánicos poco electronegativos ( $Cs$ ,  $Rb$ ,  $Ba$  o  $NMe_4$ ), y metales de transición ( $Pt$  o  $Au$ ) con altas afinidades electrónicas: 2,12 y 2,30 eV respectivamente [22]. Por lo tanto, la alta afinidad electrónica del oro le permite

estar negativamente cargado y formar el anión  $\text{Au}^{1-}$  cuando es rodeado por elementos altamente electropositivos.

Por otro lado, la química cuántica y la física de la materia condensada han avanzado, en términos de precisión y eficiencia computacional, a lo largo de los últimos años. Basado en los fundamentos de la mecánica cuántica, la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha permitido una reformulación a la solución de sistemas cuánticos de muchos cuerpos, cuyos métodos son posibles hoy en día gracias a la capacidad y disponibilidad de recursos de supercómputo alrededor del mundo.

Con esto, es posible estudiar sus estructuras de bandas electrónicas, dispersiones fonónicas y distribuciones de densidad de carga con el fin de elucidar sus propiedades físicas, químicas y estructurales.

Considerando el comportamiento halogenoide del oro en ciertas condiciones, en este estudio teórico computacional se propone y predice una nueva familia de aururos metálicos alcalinos con estructura de perovskita doble análoga a las perovskitas dobles de haluro [23].

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. Aururos

Los aururos alcalinos  $\text{CsAu}$  y  $\text{RbAu}$  fueron descubiertos en 1943 por Sommer [24], quien posteriormente reportó por primera vez el anión  $\text{Au}^-$  experimentalmente en el  $\text{CsAu}$  [10]. El  $\text{CsAu}$  es un compuesto iónico con una banda prohibida de  $2.6(\pm 0.2)$  eV [25], tiene una fusión congruente a  $590^\circ\text{C}$  cuyo líquido es esencialmente un líquido iónico ó sal fundida consistente de iones  $\text{Cs}^{1+}$  y  $\text{Au}^{1-}$  [11].

En tiempos más recientes los óxidos de aururos ternarios  $\text{M}_3\text{AuO}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) y los compuestos  $\text{Rb}_5\text{Au}_3\text{O}_2$ , y  $\text{M}_7\text{Au}_5\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) han sido descubiertos [26, 27, 28, 29]. Los últimos pueden ser descritos de manera general como intercrecimientos de  $\text{M}_3\text{AuO}_2$  y  $\text{MAu}$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ), constituyendo miembros de una serie homóloga  $[\text{M}\mathbf{Au}^{-1}]_n$   $[\text{M}_3\mathbf{Au}^{+1}\text{O}_2]$  donde  $n = 2$  o  $4$ . De esta forma, bases como los metales alcalinos son



capaces de desproporcionar oro metálico a auratos aururos, que contienen iones  $\text{Au}^{1+}$  y  $\text{Au}^{1-}$ .

Por otro lado, las moléculas individuales de tetra-aururos de metales del grupo 4 han sido propuestas y predichas teóricamente con la fórmula  $\text{MAu}_4$ , donde  $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ . En tales especies, el oro tiene una carga formal (-1) y actúa como ligando del centro metálico, análoga a la serie halógena [30]. De manera consecuente, experimentos con espectroscopía de fotoemisión (PES, por sus siglas en inglés) combinados con estudios de DFT confirman la existencia de la molécula de tetraaururo de titanio,  $\text{TiAu}_4$ , cuyos enlaces se encuentran nuevamente similares a los tetrahalógenos de titanio, sin embargo, ésta fase con simetría tetraédrica ( $T_d$ ) es metaestable. La fase que posee el mínimo de energía global es el isómero  $\text{TiAu}_4^-$  cuya estructura tiene la simetría tetraédrica ligeramente distorsionada  $D_{2d}$  debido a múltiples caracteres de enlace entre los orbitales 5d del oro y 3d del titanio [31].

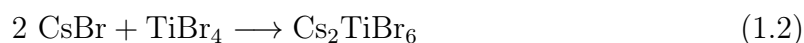
A pesar de que la existencia de oro aniónico en estado de oxidación  $\text{Au}^{1-}$  se ha demostrado experimentalmente a través de la realización varios compuestos, hasta la fecha no hay reportes de ningún material con la fórmula estequiométrica  $\text{A}_2\text{MAu}_6$  ( $\text{A} = \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ o } \text{Cs}^+$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, Sn or Pb}$ ).

### 1.2.2. Estructura de perovskita doble

En respuesta a la necesidad de nuevos materiales fotovoltaicos estables y libres de plomo, trabajos recientes buscan predecir nuevos compuestos análogos a las perovskitas de haluro [32] que sean capaces de realizar el efecto fotovoltaico con mayor eficiencia. Entre estas predicciones se ha demostrado teórica y experimentalmente la existencia de la familia de perovskitas dobles inorgánicas y con metilamonio o formamidinio ( $\text{MA}^+$  o  $\text{FA}^+$ ) basadas en el elemento ultra estable y abundante Ti(IV). Esta familia tiene la fórmula química general  $\text{A}_2\text{TiX}_6$  ( $\text{A} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{In}^+, \text{MA}^+ \text{ o } \text{FA}^+$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br, o I}$ ) y posee una estructura cristalina cúbica  $Fm\bar{3}m$  (tipo  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ), cuya isoestructura es mostrada en la figura 1.2. Los últimos estados electrónicos ocupados de esta estructura son de anti-enlace. Los enlaces Ti-I tienen un mayor grado de covalencia que los de Ti-Br [23].

### 1.3. Justificación

Debido a que el oro presenta características halogenoides en ciertas condiciones, es considerado un candidato para formar nuevos materiales isoestructurales a aquellos poseedores de elementos halógenos en presencia de metales alcalinos. Tomando el lugar en la sustitución iónica del elemento halógeno, el oro aniónico es capaz de mantener la neutralidad de carga de algunos compuestos. La estructura de perovskita doble, mostrada en la figura 1.2 y descrita en la sección 1.2.2, posee dichas características. Incluso, el compuesto  $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6$  se puede sintetizar con la reacción [33]:



cuyos compuestos reactivos,  $\text{CsBr}$  y  $\text{TiBr}_4$ , son isoestructurales a los compuestos  $\text{CsAu}$  y  $\text{TiAu}_4$  respectivamente, descritos en la sección 1.2.1.

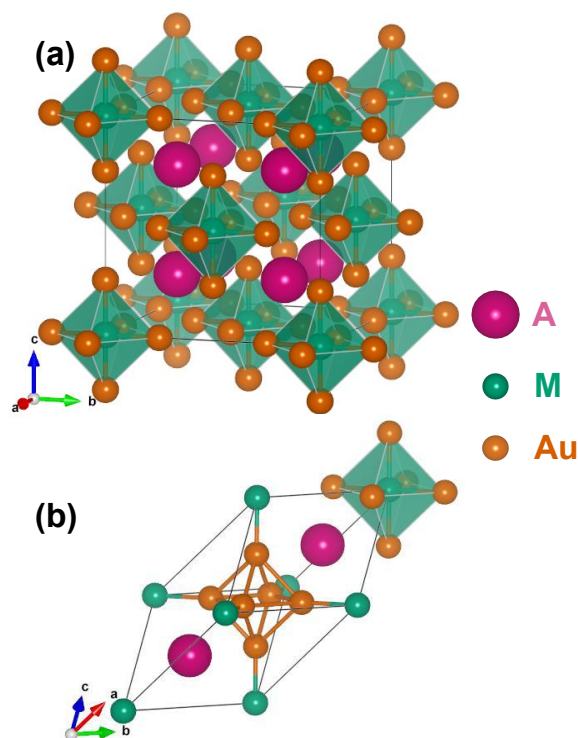


Figura 1.2: Representaciones de (a) celda unitaria y (b) celda primitiva de la estructura de perovskita doble de aurero con fórmula general  $\text{A}_2\text{MAu}_6$ . Colores de código hexadecimal compatibles con los daltónicos: A=Hopbush (#cc79a7); M=Cian oscuro (#009e73); Au=Tenne (#d55e00).

Se realizarán simulaciones computacionales con base en la teoría del funcional de la densidad (DFT) de una nueva familia de aururos de metales alcalinos con una fórmula general  $A_2MAu_6$  ( $A = K^+, Rb^+$  o  $Cs^+$ ;  $M = Ti, Zr, Hf, Sn$  or  $Pb$ ) y una estructura de perovskita doble dentro del grupo de simetría cúbico  $Fm\bar{3}m$  (tipo  $K_2PtCl_6$ ). La estructura está compuesta por una red cristalina de octaedros con fórmula  $[MAu_6]$ , denotada para su análisis posterior con la letra “O” mayúscula (O), y suboctedros de oro, denotados con la letra “o” minúscula (o), estabilizada por los cationes del sitio A como se muestra en la Figura 1.2 (b).

Esta nueva familia de materiales jamás ha sido explorada, por lo que el análisis de su estructura de bandas electrónicas y fonónicas elucidará las propiedades físicas y químicas que están abiertas a ser parte del grupo de los conductores eléctricos, aislantes o semiconductores, así como del grupo de los materiales cuánticos cuyas propiedades emergentes podrían dar lugar a fenómenos topológicos o a la superconductividad, cuyas implementaciones prácticas van de la nanoelectrónica, espintrónica y nanofotónica, hasta la realización de fermiones de Dirac, Weyl ó Majorana.

Por ello, en el presente trabajo, además de buscar nuevas fases dinámicamente estables que contengan el ión aururo  $Au^{1-}$  con ayuda de simulaciones computacionales basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT), también se estudiarán sus propiedades electrónicas.

## 1.4. Hipótesis

Los compuestos aururos con estructura de tipo perovskita doble son dinámicamente estables debido a su comportamiento halogenoide en presencia de elementos altamente electropositivos.

## 1.5. Objetivos

### 1.5.1. Generales

Proponer nuevos materiales aururos, estudiar su estabilidad y determinar sus propiedades estructurales y electrónicas a partir de la teoría del funcional de la densidad.

### 1.5.2. Específicos

Determinar las estructuras en estado base a partir de optimizaciones estructurales en función de la variación isotrópica del volumen, así como de las posiciones atómicas.

Realizar cálculos de estabilidad dinámica utilizando la aproximación de desplazamientos finitos.

Describir su estructura electrónica a través de la distribución de carga, diagrama de bandas, densidades de estados electrónicas proyectadas y un análisis de estados de enlace y anti-enlace.

Finamente, se calcularán y analizarán las estructuras de bandas electrónicas, las contribuciones orbitales y los efectos al considerar interacciones de acoplamiento espín-órbita.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Estructura electrónica

*“ [...] una gran parte de la física, y toda la química son, por lo tanto, completamente conocidas, y la dificultad es solo que la aplicación exacta de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser solubles.”*

[— P. A. M. Dirac, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, 1929][34]

#### 2.1.1. Ecuación de Schrödinger

En el formalismo general de la mecánica cuántica [35], el estado físico de un sistema es representado por elementos de un espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$  ; estos elementos son llamados vectores de estado. Dirac definió el vector de estado de  $\psi$  por el símbolo  $|\psi\rangle$  al que nombró vector ket; del mismo modo, denotó a los elementos del espacio dual de Hilbert  $\mathcal{H}_d$  con el símbolo  $\langle\psi|$  al que denominó vector bra. Por tanto, a diferencia de la mecánica ondulatoria donde se tratan funciones de onda  $\psi(r, t)$ , en el formalismo más general de la mecánica cuántica se emplean los kets  $|\psi\rangle$ . Al conocer la función de onda o el vector de estado de un sistema, también se conoce toda la información física relevante.

Para un corpúsculo cuántico de masa  $m$  que se mueve a través de un potencial  $V$  que no varía con respecto al tiempo, es posible escribir la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [36] como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(r) \right] |\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.1)$$

Donde la expresión entre corchetes de la parte izquierda equivale al operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  correspondiente a la energía total del sistema. Dicho operador es Hermitiano y tiene unidades atómicas.

De acuerdo con los postulados de la mecánica cuántica, la solución de la ecuación de eigenvalores en (2.1) produce conjuntos completos ortonormales de eigenvectores  $\{|\phi_n\rangle\}$  con eigenvalores  $\{c_n\}$ :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (2.2)$$

Para cada observable A corresponde un operador Hermitiano  $\hat{A}$ ; el acto de medir A cambia el estado del sistema de  $|\psi\rangle$  a uno de los eigenestados  $|\phi_n\rangle$  del operador  $\hat{A}$ , y el resultado obtenido es el eigenvalor  $c_n$ . El valor esperado de  $\hat{A}$  con respecto al estado  $|\psi\rangle$  está definido como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_n c_n \frac{|\langle \psi_n | \psi \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.3)$$

donde  $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d^3r$  y la cantidad  $\frac{|\langle \psi_n | \psi \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}$  representa la probabilidad  $P_n$  de encontrar el valor  $c_n$  después de medir el observable A.

### 2.1.2. Método Variacional

Existen sistemas cuyos Hamiltonianos son conocidos, pero no pueden ser resueltos de manera exacta. Un método de aproximación viable para resolver este tipo de problemas es el método variacional, también llamado método de Rayleigh-Ritz.

Rayleigh observó que es posible determinar las frecuencias de los modos normales de oscilación de un sistema mediante un principio variacional. Demostró que la frecuencia fundamental de oscilación de un sistema clásico es un mínimo.[37] Este principio fue generalizado por W. Ritz en 1900, cuando propuso un método variacional para resolver en forma aproximada una ecuación de eigenvalores.[38]

Se define el funcional  $E[\psi]$  como el valor esperado del Hamiltoniano de un sistema en el estado  $|\psi\rangle$ , recordando la ecuación (2.3) entonces:

$$E[\psi] = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.4)$$

Sin embargo, en lugar de resolver la ecuación de eigenvalores en (2.1), se utiliza la idea variacional para aproximar las eigenenergías y eigenfunciones de la ecuación variacional:

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (2.5)$$

El método variacional es muy útil para determinar la energía del estado base y su eigenestado sin resolver explícitamente la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, el procedimiento se vuelve complicado al determinar los niveles de energía de estados excitados.

De hecho, es posible demostrar que el principio variacional en la ecuación (2.5) es equivalente a la ecuación de Schrödinger en (2.1), es decir  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ .

*Prueba:* Tomando la variación  $\delta(E[\psi]\langle\psi|\psi\rangle)$  en (2.4) tenemos que:

$$\delta E[\psi]\langle\psi|\psi\rangle + E[\psi]\langle\delta\psi|\psi\rangle + E[\psi]\langle\psi|\delta\psi\rangle = \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle$$

Ya que  $\hat{H}$  es Hermitiano, se establecen las siguientes equivalencias:

$$\delta E[\psi] = 0 \Leftrightarrow \langle\delta\psi|\hat{H} - E|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{H} - E|\delta\psi\rangle = 0 \Leftrightarrow (\hat{H} - E[\psi])|\psi\rangle = 0$$

*QED*

Debido a que las eigenfunciones de  $\hat{H}$  forman un conjunto completo, podemos expresar  $|\psi\rangle$  como la combinación lineal en la ecuación (2.2). Sea ahora  $\psi$  una función de onda normalizada, entonces se cumple:

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \left| \sum_n c_n \psi_n \right. \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \sum_n |c_n|^2$$

Al introducir el multiplicador de Lagrange  $E$ , entonces se tiene que:

$$\delta \left[ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \right] = 0 \quad (2.6)$$

El funcional en (2.4) nos provee de un límite superior para el estado base del sistema, que está definido como el estado de mínima energía  $E_0 = \min\{E_n\}$ . Así, la energía obtenida por la ecuación (2.4) siempre será mayor que la energía exacta  $E_0$ :

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq \frac{E_0 \sum_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_0 \quad (2.7)$$

### 2.1.3. Teorema de Hellmann-Feynman

Considere un Hamiltoniano  $\hat{H}$  con una eigenfunción normalizada  $|\psi\rangle$  y un eigenvalor de energía  $E$ ; entonces se cumple  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  y también la ecuación 2.4. Si  $\lambda$  es cualquier parámetro que aparece explícitamente en el Hamiltoniano, entonces:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} | \hat{H} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi^* \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi^* | \hat{H} \left| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right. \right\rangle \quad (2.8)$$

Ya que el operador  $\hat{H}$  es Hermitiano, podemos reescribir el tercer término como:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} | \hat{H} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi^* \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \hat{H} | \psi^* \right\rangle \quad (2.9)$$

y siendo que  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ ,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = E \left\langle \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi^* \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \right\rangle + E \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \psi^* \right\rangle \quad (2.10)$$

El primer y tercer término de la ecuación 2.10 suman cero:

$$E \left\langle \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} | \psi \right\rangle + E \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | \psi^* \right\rangle = E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi^* | \psi \rangle = E \frac{\partial}{\partial \lambda} (1) = 0 \quad (2.11)$$

tal que 2.10 se expresa como el Teorema de Hellman-Feynman [39, 40, 41]:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi^* \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \right\rangle \quad (2.12)$$



### 2.1.4. Sistemas cuánticos de muchos cuerpos

“ *Más es Diferente.* ”

[— Philip W. Anderson, *More is Different*, 1972][42]

Los sistemas físicos reales están compuestos de un conjunto de partículas *interactuantes*. La química y la física de la materia condensada se encargan de estudiar estos sistemas, que están compuestos por átomos, que a su vez poseen núcleos y electrones.

En el sistema de coordenadas molecular tratado, la interacción básica es electrostática o Coulómbica, es decir, un  $i$ -éstimo electrón en la posición  $\mathbf{r}_i$  es atraído a un  $A$ -éstimo núcleo de carga  $Z$  en la posición  $\mathbf{R}_A$ , a una distancia de  $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ , por una energía potencial  $-Z/r_{iA}$ , un par de electrones en  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$ , a una distancia de  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , se repelen uno al otro con una energía potencial  $1/r_{ij}$ , y dos núcleos en  $\mathbf{R}_A$  y  $\mathbf{R}_B$ , con distancia de  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ , se repelen uno al otro con  $1/R_{AB}$ . Así, el Hamiltoniano [43] en unidades atómicas para  $N$  electrones y  $M$  núcleos es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.13)$$

En la ecuación (2.13),  $M_A$  es la razón entre la masa de un núcleo  $A$  y la masa del electrón, y  $Z_A$  es el número atómico del núcleo  $A$ . Los operadores laplacianos  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_A^2$  implican la diferenciación con respecto a las coordenadas del  $i$ -éstimo electrón y el  $A$ -éstimo núcleo. Así, el primer término de la ecuación (2.13) representa el operador de energía cinética de los electrones; el segundo término, el operador de energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la atracción Coulombiana entre electrones y núcleos; y el cuarto y quinto término representan las repulsiones entre electrones y núcleos respectivamente

El sistema de muchos cuerpos cuántico actualmente no posee solución exacta, de hecho, sólo pocos problemas en mecánica cuántica, como el oscilador armónico cuántico o el problema del campo central, lo tienen. Philip W. Anderson, pionero en física de la materia condensada [44] y promotor de la filosofía reduccionista y de *fenómenos emergentes* [45],

escribió en su artículo "More is Different" de la revista Science [42]:

[...] *El comportamiento de agregaciones grandes y complejas de partículas elementales no debe entenderse en términos de una simple extrapolación de las propiedades de unas pocas partículas. En cambio, en cada nivel de complejidad aparecen propiedades completamente nuevas, y la comprensión de los nuevos comportamientos requiere una investigación que creo que es tan fundamental en su naturaleza como cualquier otra.*

### 2.1.5. Aproximación de Born-Oppenheimer

Resolver la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano en (2.13) es muy complejo. Debido a que la masa del electrón es aproximadamente tres órdenes de magnitud menor a la del núcleo (La masa del átomo más ligero, el hidrógeno, es 1836 veces la del electrón [46]), una buena aproximación es considerarlos fijos en el espacio, por tanto, su energía cinética es nula y la energía potencial entre núcleos es una constante [47]. Entonces, el segundo término de la ecuación (2.13), la energía cinética de los núcleos, puede ser descartada, y el último término de (2.13), la repulsión núcleo-núcleo, es constante. Una constante en un operador se suma en los eigenvalores y no tiene efecto en las eigenfunciones del operador. Los términos restantes son:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.14)$$

El Hamiltoniano en (2.14) es denominado el Hamiltoniano electrónico, el cual describe el movimiento de N electrones en el campo de M núcleos. [43]

La solución de la ecuación de Schrödinger implicando el Hamiltoniano electrónico en (2.14):

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec} = E_{elec}\psi_{elec} \quad (2.15)$$

es la función de onda electrónica,

$$\psi_{elec} = \psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.16)$$

que describe el movimiento electrónico y *explícitamente* depende de las coordenadas electrónicas, pero depende *paramétricamente* de las coordenadas nucleares, así como la energía electrónica,

$$E_{elec} = E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.17)$$

La dependencia paramétrica significa que, para distintos arreglos de la posición de los núcleos, la función  $\psi_{elec}$  será distinta. Las coordenadas nucleares no aparecen explícitamente en la función de onda  $\psi_{elec}$ .

La energía total de un sistema de núcleos fijos debe incluir la constante de repulsión nuclear, entonces:

$$E_{Tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.18)$$

Las ecuaciones (2.14) a (2.18) constituyen el problema electrónico. Una vez resuelto, es posible resolver el movimiento de los núcleos bajo las mismas asunciones utilizadas para formular el problema electrónico. Debido a que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos y su localización es indeterminada, es razonable una aproximación de (2.13) al reemplazar las coordenadas electrónicas por sus valores esperados. Esto entonces genera un Hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos bajo el campo promediado de los electrones,

$$\hat{H}_{Nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.19)$$

Tomando la definición de (2.3) en el Hamiltoniano (2.14):

$$\hat{H}_{Nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.20)$$

Substituyendo la ecuación (2.18) en (2.20) obtenemos:

$$\hat{H}_{Nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{Tot}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.21)$$

La energía total  $E_{Tot}(\{\mathbf{R}_A\})$  provee de un potencial para el movimiento nuclear. Por tanto, los núcleos en la aproximación Born-Oppenheimer se mueven en una superficie de energía potencial obtenida al resolver el problema electrónico.

La solución de la ecuación de Schrödinger implicando el Hamiltoniano nuclear en (2.21):

$$\hat{H}_{Nucl} \psi_{Nucl} = E_{Nucl} \psi_{Nucl} \quad (2.22)$$

es la función de onda electrónica,

$$\psi_{Nucl} = \psi_{Nucl}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.23)$$

que describe las vibraciones, rotaciones y traslaciones de los átomos. Así, la energía  $E$ , que es la aproximación de Born-Oppenheimer a la energía total de (2.13), incluye la energía electrónica, vibracional, rotacional y traslacional.

La correspondiente aproximación de la función de onda total está dada por el producto de la función electrónica y nuclear:

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \psi_{Nucl}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.24)$$

### 2.1.6. Sistemas de partículas idénticas: Simetría y Antisimetría

En mecánica clásica, las partículas idénticas no pierden su identidad, ya que es posible mantener un rastro de ellas, por tanto, son distinguibles. En mecánica cuántica las partículas idénticas son indistinguibles, por tanto, las partículas *idénticas* pierden su identidad (individualidad) ya que no existe mecanismo experimental que nos permita seguir el movimiento de un corpúsculo cuántico. Consideremos ahora un sistema de  $N$  partículas *idénticas*, cuya función de onda es  $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ , donde  $\xi_i$  representa las coordenadas de posición  $\mathbf{r}_i$ , espín  $\mathbf{s}_i$ , y cualquier otro grado de libertad. Al ser *idénticas*, ningún experimento puede determinar qué partícula tiene las coordenadas  $\xi_1$ , o cuál tenga  $\xi_2$ , etc. En otras palabras, imposible determinar la *identidad* de la partícula que se localiza en las coordenadas  $\xi_i$ . La única medición que podemos hacer es la probabilidad de cierta partícula tal que se localice en  $\xi_i$ .

Por tanto, la probabilidad debe de mantenerse igual al realizar un intercambio de las partículas. Es decir, un intercambio de las partículas  $i$  y  $j$  mantendrá la densidad de probabilidad sin cambios:

$$|\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N)|^2 = |\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)|^2 \quad (2.25)$$

Entonces tenemos:

$$\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = \pm \psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) \quad (2.26)$$

Esto significa que la función de onda de un sistema de  $N$  partículas *idénticas* puede ser simétrica o antisimétrica. El signo en (2.26) se relaciona con el espín de las partículas presentes: El signo positivo corresponde a partículas con espín entero (fotones, piones, partículas alfa), cuyas funciones de onda son simétricas; y el signo negativo corresponde a partículas con espín medio entero (electrones, positrones, protones, neutrones, quarks), con funciones de onda antisimétricas. [1]

### 2.1.7. Antisimetría y la determinante de Slater

Consideraremos el caso de  $N$  partículas idénticas no interactuantes y que experimentan el mismo potencial  $\hat{V}_i(\xi_i) = \hat{V}(\xi_i)$ , la ecuación de Schrödinger del sistema se separa en  $N$  ecuaciones idénticas, tal como la ecuación (2.1), de una sola partícula:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}(\xi_i) \right] |\psi_{n_i}(\xi_i)\rangle = \varepsilon_{n_i} |\psi_{n_i}(\xi_i)\rangle \quad (2.27)$$

Donde  $n_i$  indica el conjunto de números cuánticos de la  $i$ -ésima partícula. La energía del sistema está dada por la suma de las energías individuales de cada partícula:

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \quad (2.28)$$

Sin embargo, a diferencia de un sistema con partículas *distinguibiles* donde la función de onda toma la forma de un producto de cada uno los estados de una sola partícula, también conocidos como *orbitales*,  $\psi_{n_i}(\xi_i)$  como la siguiente:

$$\psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \varphi_{n_1}(\xi_1) \varphi_{n_2}(\xi_2) \dots \varphi_{n_N}(\xi_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{n_i}(\xi_i) \quad (2.29)$$

un sistema de  $N$  fermiones consta de partículas indistinguibles cuya función de onda debe ser antisimétrica, definida en (2.26), con respecto a el intercambio de un par ( $i, j$ ):

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = -\psi_a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N) \quad (2.30)$$

Así, para un sistema de 2 fermiones no interactuantes, en términos de funciones de onda de una partícula, podemos escribir:

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_{n_1}(\xi_1) \varphi_{n_2}(\xi_2) - \varphi_{n_1}(\xi_2) \varphi_{n_2}(\xi_1) \right] \quad (2.31)$$

Hemos supuesto que  $n_1 \neq n_2$  ya que cuando  $n_1 = n_2$  la función antisimétrica  $\psi_a(\xi_1, \xi_2) = 0$ . Esta desvanescencia de la función antisimétrica es un principio de la mecánica cuántica que se explicará a continuación. Note que podemos reescribir la ecuación anterior

en forma de un determinante:

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\xi_1) & \varphi_{n_1}(\xi_2) \\ \varphi_{n_2}(\xi_1) & \varphi_{n_2}(\xi_2) \end{vmatrix} \quad (2.32)$$

Donde el determinante de la ecuación anterior fue generalizada por Slater para  $N$  partículas:

$$\psi_a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\xi_1) & \varphi_{n_1}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{n_1}(\xi_N) \\ \varphi_{n_2}(\xi_1) & \varphi_{n_2}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{n_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{n_N}(\xi_1) & \varphi_{n_N}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

Un intercambio de cualquier par de las  $N$  partículas corresponde a un intercambio de dos columnas del determinante. Este intercambio induce un cambio de signo del determinante. Para permutaciones pares tendremos  $(-1)^P = 1$  y para impares  $(-1)^P = -1$ . Por otro lado, si  $n_j = n_i$ , la  $i$ ésima y  $j$ ésima fila del determinante (2.33) serán idénticas; entonces el determinante se desvanecerá.

Entonces, podemos inferir que en un sistema de  $N$  fermiones, su función de onda antisimétrica es distinta de cero sólo en el caso que todos sus números  $n_1, n_2, \dots, n_N$  sean diferentes. Es decir, *no hay dos fermiones que puedan ocupar el mismo estado a la vez*. Este es el principio de exclusión de Pauli, que postuló en 1925 para explicar la tabla periódica que afirma que *dos electrones no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico en un mismo átomo*. [1]

### 2.1.8. Método autoconsistente de Hartree-Fock

Uno de los métodos aproximados más importantes para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchos cuerpos es el *método del campo autoconsistente*, que fue propuesto por Hartree en 1928. [48] Se puede describir la idea básica del método de Hartree-Fock (HF) diciendo que, en el caso atómico, considera que cada electrón se mueve en un campo promedio producido por el resto de los electrones y núcleos y que, a su vez, contribuye a crear el campo efectivo para el resto de los electrones. [49]

Por simplicidad se discutirán las ecuaciones de Hartree, para después generalizarlas. Para ello consideraremos un átomo que contiene  $N$  electrones. El Hamiltoniano del  $i$ -ésimo electrón independiente es  $\hat{h}_1(i)$ , pero la repulsión coulombiana lo acopla al resto de electrones y el Hamiltoniano [50] del átomo resulta:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{v}_2(i, j) \quad (2.34)$$

donde

$$\hat{h}_1(i) = \frac{\hbar^2}{m^2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + v_{ext}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \quad (2.35)$$

describe el movimiento de un solo electrón interactuando con todos los núcleos del sistema y otros campos externos a través de  $v_{ext}$ . No incluye la interacción con los otros electrones, en cambio, esta es tomada en cuenta en el segundo término de la ecuación (2.34), que representa la interacción Coulombiana electrón-electrón:

$$\hat{v}_2(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.36)$$

Al no considerar el acoplamiento espín órbita, el Hamiltoniano será independiente del espín y las energías son degeneradas en la variable del espín. Se propone que la función de prueba  $\psi(\mathbf{r})$  es un producto de Hartree de todas las funciones de onda  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  de las partículas independientes, tal como en la ecuación (2.29).

La energía total del sistema electrónico en la aproximación autoconsistente de Hartree (HSCF) es el valor esperado del hamiltoniano calculado con esta función de onda:

$$E_{HSCF} = \langle \hat{H} \rangle = E^{(1)} + E^{(2)} \quad (2.37)$$

Donde  $E^{(1)}$  es la energía que proviene del operador electrónico individual  $\hat{h}_1(i)$  y  $E^{(2)}$  de la contribución electrón-electrón del operador  $\hat{v}_2$ . Buscamos que esta cantidad sea estacionaria y se aproxime a un mínimo frente a cambios arbitrarios pequeños de la



función de prueba.

Así,  $E^{(1)}$  puede ser expresado como:

$$E^{(1)} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \left( \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(i) \right) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{h}_1(i) \varphi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^N E_{ii} \quad (2.38)$$

La parte derecha de la ecuación anterior ha sido obtenida asumiendo que los orbitales individuales están normalizados y utilizando el hecho que  $\hat{h}_1(i)$  sólo depende de las variables del  $i$ -ésimo electrón.

Por otro lado,  $E^{(2)}$  puede ser expresado:

$$E^{(2)} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{v}_2(i, j) \right) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

A pesar que las integrales de 2 electrones no pueden ser factorizadas, el operador del potencial es multiplicativo. La expresión anterior puede ser reescrita en términos de las densidades parciales  $\rho_i(i) = |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2$  de los electrones individuales:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \hat{v}_2(i, j) \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \\ &= \int \int \rho_i(i) \hat{v}_2(i, j) \rho_j(j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \int \int \frac{\rho_i(i) \rho_j(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (2.40)$$

Estas son llamadas integrales de Coulomb. La contribución energética electrón-electrón es entonces:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (2.41)$$

Por tanto, al substituir las ecuaciones (2.38) y (2.41) en (2.37), la energía total de la aproximación HSCF es:

$$E_{HSCF} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (2.42)$$

Ahora podemos estudiar la variación de esta energía con respecto a  $\varphi_i^*(\mathbf{r}_i)$ , que se toman como independientes de  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ . La ecuación variacional resultante es:

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = \delta \left[ E_{HSCF} - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left( \int |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i - 1 \right) \right] = 0 \quad (2.43)$$

donde  $\varepsilon_i$  son los multiplicadores de Lagrange. Las ecuaciones de Lagrange correspondientes llevan a un conjunto de ecuaciones de Schrödinger de una partícula (2.1) en un potencial efectivo que toma en cuenta la interacción con el campo electrostático de otros electrones, como fue propuesto originalmente por Hartree:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

con

$$v_{eff}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.45)$$

Vemos que el procedimiento nos ha permitido convertir formalmente el problema de N partículas acopladas en N problemas de una partícula, cada una de las cuales se mueve en un potencial común determinado por las restantes.

Sin embargo, la falla más importante del método consiste en que no hemos tomado en cuenta el principio de exclusión en la solución del problema. Esto lo corrigió Fock al sustituir la función de prueba por la correspondiente función antisimétrica de la ecuación (2.33). Introducir el determinante de Slater permite incluir la dependencia espinorial al problema y el intercambio de manera exacta.

En ausencia de acoplamiento espín órbita se obtiene un sistema de ecuaciones orbitales análogo a la ecuación (2.44), pero más complejo. Al resolverlo, se obtiene la energía de Hartree-Fock:

$$E_{HF} = \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.46)$$

donde

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \hat{v}_2(i, j) \varphi_i(\mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.47)$$

Son las integrales de intercambio. [51] La energía asociada a éstas no corresponde a ningún término clásico, a diferencia del término  $J_{ij}$  que se asocian a términos de Coulomb.  $K_{ij}$  representa una energía de estabilización extra que surge de la antisimetrización de la función de onda.

Para la energía molecular total de un sistema considerando la aproximación HF, se incluye la interacción repulsiva núcleo-núcleo:

$$E_{HF} = \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_a \rangle = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.48)$$

El procedimiento numérico para resolverlas propuesto por Hartree consiste en encontrar una solución autoconsistente de la siguiente manera. Se hace una selección inicial  $\varphi_k^{(0)}$  de las funciones  $\varphi_k$ , con las que se calcula una primera aproximación a los potenciales con valores esperados  $J_{ij}$  (y  $K_{ij}$  en su caso), los cuales se introducen en el sistema de ecuaciones, que se resuelve para determinar una nueva aproximación  $\varphi_k^{(1)}$  de las funciones de onda. Con estos nuevos valores se recalculan los potenciales efectivos y se repite el proceso, para obtener una siguiente aproximación  $\varphi_k^{(1)}$ , y así sucesivamente. El procedimiento se continúa hasta que las funciones de onda que se obtienen coinciden (dentro de los errores permisibles) con las que se introdujeron en el paso anterior.

## 2.2. Teoría del funcional de la densidad

Los sistemas cuánticos de muchos cuerpos se han estado tratado con base en una función de onda  $\psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$  obtenida a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, los métodos de aproximación como el presentado en la sección (2.1.8) llevan a un problema dependiente de  $N$  partículas y un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  cuya solución depende de  $3N$  variables. Lo anterior hace que, conforme el número de partículas en el sistema aumente, el problema de muchos cuerpos aumente significativamente de complejidad.

Un método alternativo para describir la estructura electrónica de sistemas de muchos cuerpos fue propuesto por Llewellyn Thomas [52] y Enrico Fermi [53] de manera independiente, quienes desarrollaron su teoría basados en la interpretación probabilística de Max Born [54]. Para una función de estado  $\Psi_n$ , entonces  $|\Psi_n|^2 dv$  es la probabilidad de que se encuentre un electron en el elemento de volumen  $dv$

$$\int |\Psi_n|^2 dv = 1 \quad (2.49)$$

Esta integral normalizada no varía en el tiempo, incluso si no nos limitamos sólomente a estados estacionarios.

En un sistema electrónico, el número de electrones por unidad de volumen es la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ . En términos de una función de onda de muchos cuerpos es:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.50)$$

Esta función de densidad, a diferencia de la función de onda, sólo depende de tres variables espaciales:  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Integrando al número total de electrones, la función de onda normalizada es:

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.51)$$

La teoría de Thomas-Fermi permitió aproximar la energía cinética de los electrones de un sistema como un funcional explícito de la densidad  $E[n(\mathbf{r})]$ . La densidad del

estado base y su energía pueden ser encontrados al minimizar el funcional para todas las posibles densidades  $n(\mathbf{r})$  sujetas a la restricción sobre el número total de electrones [55] en la ecuación (2.51). Su sistema consistió en la idealización de un gas de electrones no interactuante con densidad igual a la densidad local en cualquier punto y no tomó en cuenta la correlación e intercambio, punto que Dirac [56] consideraría más tarde.

A pesar de que la teoría presentada no es lo suficientemente precisa ya que carece de la física esencial y falla al describir uniones moleculares, en ella existieron las ideas fundamentales para el desarrollo posterior de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ya que toma en cuenta las propiedades formales de los funcionales de densidad. Años más tarde, Hohenberg y Kohn mostrarían que la densidad electrónica del estado base de un sistema cuántico de muchos cuerpos puede ser considerada como una "variable básica", es decir, todas las propiedades u *observables* del sistema pueden ser consideradas como funcionales de la densidad del estado base.

### 2.2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En su trabajo *Inhomogeneous Electron Gas* [57] Hohenberg y Kohn sentaron las bases de la química computacional moderna al derivar una teoría capaz de determinar la energía del estado base de un sistema electrónico interactuante a partir de la variable de densidad  $n(\mathbf{r})$  y un funcional universal  $F[n(\mathbf{r})]$ .

Al considerar una colección de un número arbitrario de electrones  $N$  moviéndose bajo la influencia de un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  y la repulsión Coulombiana mutua, el Hamiltoniano que describe al sistema es  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ , donde los dos primeros términos representan la energía cinética y la repulsión Coulombiana, y el último término depende del potencial externo  $v(\mathbf{r})$ .

**Teorema 1: La densidad como variable básica.** *El potencial externo  $v(\mathbf{r})$  es un funcional único de la densidad de carga  $n(\mathbf{r})$ , excepto por una constante.*

*Prueba:* La prueba procede por *reductio ad absurdum*.

Asuma que otro potencial  $v'(\mathbf{r})$ , con estado base  $\Psi'$  da lugar a la misma densidad  $n(\mathbf{r})$ . A menos que  $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{const.}$ , entonces  $\Psi' \neq \Psi$  ya que cada una satisface las distintas ecuaciones de Schrödinger:  $\hat{H}'\Psi' = E'\Psi'$  y  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  respectivamente. Ya

que  $E$  y  $E'$  representan las energías del estado base de sus respectivos hamiltonianos, deben de satisfacer el principio variacional:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.52)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.53)$$

Entonces:

$$E < E' + \int n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.54)$$

$$E' < E - \int n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

La adición de (2.54) y (2.55) lleva a la inconsistencia:

$$E + E' < E + E' \quad (2.56)$$

*QED*

Así,  $v(\mathbf{r})$  es un *único* funcional de  $n(\mathbf{r})$ . En otras palabras, la densidad de carga del estado base determina el potencial externo de la ecuación de Schrödinger. Existe una correspondencia uno a uno.

**Teorema 2: El principio variacional de energía.** *Para una densidad de prueba  $n'(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int n'(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ .*

$$E_0 \leq E_v[n'(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n'(\mathbf{r})] \quad (2.57)$$

donde  $E_v[n'(\mathbf{r})]$  es el funcional de energía.

*Prueba:* Del Teorema 1 quedó demostrado que la densidad de carga del estado base  $n(\mathbf{r})$  determina el potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Ya que  $\Psi$  es un funcional de  $n(\mathbf{r})$ , entonces también la energía cinética y de interacción. De esta forma es posible definir:

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} | \Psi \rangle \quad (2.58)$$

donde  $F[n(\mathbf{r})]$  es un funcional universal, válido para cualquier número de partículas  $N$  y cualquier potencial externo.

Con el funcional universal en (2.58) es posible definir el funcional de energía del estado base:

$$E_v[n(\mathbf{r})] \equiv F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.59)$$

Dada una densidad de carga prueba  $n'(\mathbf{r})$  que determina un potencial externo y una función de onda base  $\Psi'$ . Entonces su valor esperado de energía

$$E_v[n'(\mathbf{r})] = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{v} | \Psi' \rangle = F[n'(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.60)$$

tiene un mínimo en el estado base correcto  $\Psi$ , relativo a variaciones arbitrarias de  $\Psi'$ , restringido la condición de la ecuación (2.51). Así, por el principio variacional en (2.7), se cumple  $E_v[n'(\mathbf{r})] \geq E_0$ . Donde la condición de igualdad se cumple sólo si  $\Psi'$  es la función de estado correspondiente al estado de mínima energía.

*QED*

La minimización del funcional de densidad de Hohenberg y Kohn para  $N$  electrones puede ser reescrito introduciendo un multiplicador de Lagrange:

$$\delta \left[ F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (2.61)$$

que es equivalente a la ecuación de Euler:

$$\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.62)$$

Los teoremas de Hohenberg y Kohn permiten una reformulación de la solución a la ecuación de Schrödinger para el estado base de un sistema de  $N$  partículas en un po-

tencial externo. Al considerar la densidad electrónica como *variable básica* y minimizar un funcional de densidad de solamente 3 dimensiones a partir del principio variacional, la complejidad del problema se reduce comparado a tratar con una función de onda de  $3N$  variables.

### 2.2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham introdujeron más tarde [58] un sistema de referencia de electrones no interactuantes bajo un potencial externo  $v_{KS}(\mathbf{r})$ , tal que el potencial  $\hat{U}_{e-e}$  en la ecuación (2.58) se desvanece, por tanto,  $F[n(\mathbf{r})]$  se reduce a

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \min_{\Psi_a \rightarrow n} \langle \Psi_a | \hat{T} | \Psi_a \rangle = \min_{\Psi_a \rightarrow n} \left[ \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \right] \quad (2.63)$$

Donde el  $T_s[n(\mathbf{r})]$  denota la energía calculada de la función asimétrica  $\Psi_a$  de la determinante de Slater en la ecuación (2.33). Con esta definición, el funcional universal  $F[n(\mathbf{r})]$  puede ser escrito como:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.64)$$

donde  $E_H[n(\mathbf{r})]$  es el componente de Hartree que describe la energía de interacciones electrostáticas:

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_i(i)\rho_j(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.65)$$

y el término de la derecha, la energía de correlación e intercambio  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  es la suma de las diferencias de entre la energía cinética del sistema y la interacción electrón-electrón, y  $T_s[n(\mathbf{r})]$  y  $E_H[n(\mathbf{r})]$  respectivamente. De hecho la ecuación (2.64) define la energía de correlación e intercambio (XC). El término  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  representa lo que no conocemos debido a la complejidad del problema de muchos cuerpos, Richard Feynman lo llamó *energía de estupidez* ya que es la diferencia entre lo que podemos calcular y lo que no. Así, la ecuación de Euler-Lagrange puede escribirse como:



$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ks}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.66)$$

Las ecuaciones de Euler en (2.62) y (2.66) son consistentes una con la otra si y sólo si:

$$\begin{aligned} v_{KS}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.67)$$

El método de Kohn Sham trata  $T_s[n(\mathbf{r})]$  de manera exacta, dejando sólo  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  de manera aproximada. Esto lo hace una buena aproximación ya que  $T_s[n(\mathbf{r})]$  constituye una gran parte de la energía, mientras que  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  representa una fracción muy pequeña de la energía total del sistema.

El hamiltoniano ficticio utilizado por Kohn-Sham es el correspondiente a la ecuación de Schrödinger de una sola partícula, utilizando el potencial efectivo de la ecuación (2.67):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.68)$$

Si escribimos una ecuación de eigenvalores con este Hamiltoniano efectivo, obtenemos la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.69)$$

Las ecuaciones (2.69) y (2.67) se calculan de manera iterativa y autoconsistente, hasta que el mínimo del funcional de Kohn-Sham sea alcanzado.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{xc}[n_0] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.71)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.72)$$

### 2.2.3. Correlación e intercambio

El verdadero éxito de la reformulación de Kohn-Sham radica en última instancia en el hecho de que  $E_{xc}$ , que es el término en el que finalmente se ha empujado toda la complejidad ineludible del problema de muchos cuerpos, es una pequeña fracción de la energía total y, lo que es más importante, que se puede aproximar sorprendentemente bien. [59]

La aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés: general gradient approximation) es un método que describe las inhomogeneidades de la densidad electrónica mediante una expresión de la energía de correlación e intercambio en términos de la densidad electrónica y su gradiente. La expresión de la energía de correlación e intercambio es

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{n_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))} d\mathbf{r} \quad (2.73)$$

Estos funcionales semilocales han demostrado tener mejoras útiles sobre métodos de Densidad de espín local en aplicaciones sobre átomos, moléculas y sólidos. [60]

## 2.3. Sistemas cristalinos: Teorema de Bloch

Los electrones independientes, cada uno de los cuales obedece a una ecuación de Schrödinger de un electrón con un potencial periódico, se conocen como electrones de Bloch (en contraste con los “electrones” libres a los que se reducen los electrones de Bloch cuando el potencial periódico es idénticamente cero).

Los electrones de Bloch son descritos por el teorema de Bloch:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{R}) \quad (2.74)$$

El teorema de Bloch establece que en un sólido periódico las funciones de onda electrónicas se pueden representar como el producto de una parte periódica y una parte ondulatoria.

## 2.4. Fonones

Para un sistema periódico de átomos realista, los átomos no se encuentran fijos, sino que se desplazan alrededor de sus puntos de equilibrio. Estas oscilaciones son ondas de red colectivas llamadas fonones. Los fonones también pueden verse como cuasi-partículas que se caracterizan por una relación de dispersión particular y permite la construcción de una densidad de estados vibracional.

### 2.4.1. Método de desplazamientos finitos

También llamado aproximación de fonones congelados, el método de desplazamientos finitos se basa en pequeños desplazamientos iónicos a volumen constante. El método se basa en el análisis de las fuerzas sobre los átomos inducidas por el desplazamiento de otros átomos en una supercelda. A partir de las fuerzas calculadas mediante el teorema de Hellmann-Feynman (sección 2.1.3), se pueden evaluar ciertos elementos de la matriz de la constante de fuerza.

Recordando la ecuación (2.12), y substituyendo el parámetro general  $\lambda$  por una coordenada de un núcleo A, es decir  $x_A$ , entonces:

$$\frac{\partial E}{\partial x_A} = \left\langle \psi^* \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_A} \right| \psi \right\rangle \quad (2.75)$$

Dado que el gradiente de la energía es el negativo de una fuerza, la ecuación (2.75) dará la componente  $x$  de la fuerza que siente el núcleo A.

Así, este enfoque de constantes de fuerza *ab initio* se basa en superceldas que se repiten periódicamente. El desplazamiento de un solo átomo  $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$  en la supercelda ( $l$  etiqueta a las celdas elementales y  $k$  a los átomos de la base) por un vector  $\mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$  induce una serie de fuerzas  $\mathbf{F} \begin{pmatrix} ml \\ \mu k \end{pmatrix}$  que actúan en los átomos circundantes [61].

El problema de las vibraciones atómicas se resuelve con los términos de la energía potencial cristalina  $\Phi$  de segundo orden como aproximación armónica, descrita en la sección 2.4.2, mientras que los términos de orden superior son tratados por la teoría de perturbaciones.

Con una fuerza  $F_\alpha(lk) = -\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha(lk)}$ , obtenida a partir de las fuerzas de Hellman-Feynman calculadas a través de primeros principios de DFT, un elemento de las constantes de fuerza  $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$  de segundo orden se obtiene por [62]:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha(lk)\partial u_\beta(l'k')} = \frac{\partial F_\beta(l'k')}{\partial u_\alpha(lk)} \quad (2.76)$$

### 2.4.2. Aproximación Armónica

En los cristales, los átomos se mueven alrededor de sus posiciones de equilibrio  $\mathbf{r}(lk)$  con desplazamientos  $\mathbf{u}(lk)$ , donde  $l$  y  $k$  son las etiquetas de las celdas unitarias y los átomos en cada celda unitaria, respectivamente. La energía potencial cristalina  $\Phi$  es una función analítica de los desplazamientos de los átomos, y  $\Phi$  se expande como:

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \sum_{lk} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(lk)u_{\alpha}(lk) + \frac{1}{2} \sum_{l'l'kk'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')u_{\alpha}(lk)u_{\beta}(l'k') \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{l'l''kk'k''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') \times u_{\alpha}(lk)u_{\beta}(l'k')u_{\gamma}(l''k'') + \dots \end{aligned} \quad (2.77)$$

donde  $\alpha, \beta, \dots$  son los índices cartesianos. Los coeficientes de la expansión de la serie,  $\Phi_0$ ,  $\Phi_{\alpha}(lk)$ ,  $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$ , y  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'')$ , son las constantes de fuerza de orden cero, primero, segundo y tercero, respectivamente. En la aproximación armónica la energía potencial interatómica se expande al segundo orden, es decir, solamente hasta el tercer término de la ecuación (2.77). Por tanto, el hamiltoniano resultante se transforma en una suma de osciladores armónicos independientes.

## 2.5. Acoplamiento espín-órbita

El modelo más sencillo para explicar el acoplamiento espín-órbita (SOC, por sus siglas en inglés: Spin-Orbit Coupling) es el del átomo de hidrógeno. El SOC surge de la interacción entre el momento magnético de espín del electrón,  $\boldsymbol{\mu}_s = -e\mathbf{S}/m_e c$  (donde  $e$  es la carga del electrón,  $c$  es la velocidad de la luz,  $m_e$  es la masa del electrón y  $\mathbf{S}$  es el momento magnético de espín), y el campo magnético orbital del protón  $\mathbf{B}$ .

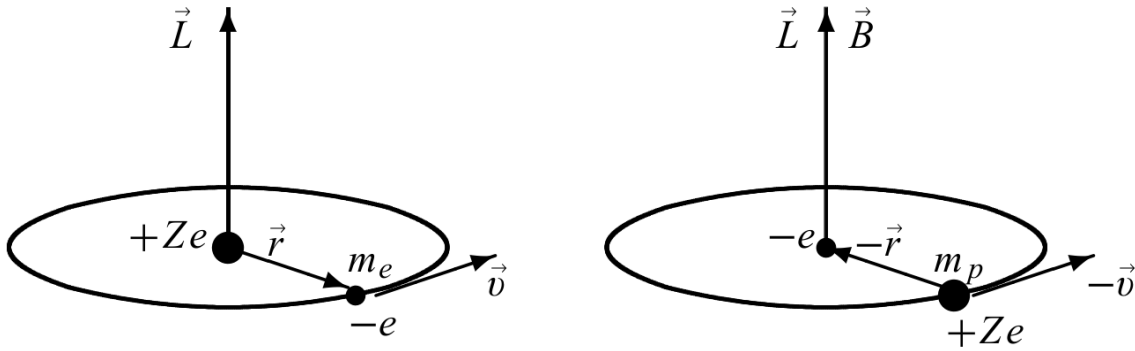


Figura 2.1: Representaciones de (izquierda) electrón moviéndose en una órbita circular vista por el núcleo y (derecha) el mismo movimiento visto por el electrón en su marco de reposo; el electrón ve el núcleo moviéndose en una órbita circular alrededor de él. Imagen tomada del capítulo 9 de [1].

El origen del campo magnético experimentado por el electrón que se mueve a una velocidad  $\mathbf{v}$  en una órbita circular alrededor del protón se puede explicar clásicamente de la siguiente manera. El electrón, dentro de su marco de reposo, ve al protón moviéndose a  $-\mathbf{v}$  en una órbita circular a su alrededor (Figura 2.1). De la electrodinámica clásica, el campo magnético experimentado por el electrón es:

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{E} = -\frac{1}{m_e c}\mathbf{p} \times \mathbf{E} = \frac{1}{m_e c}\mathbf{E} \times \mathbf{p} \quad (2.78)$$

donde  $\mathbf{p} = m_e \mathbf{v}$  es el momento lineal del electrón y  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico generado por el campo Coulómbico del protón:  $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = (e/r^2)(\mathbf{r}/r) = e\mathbf{r}/r^3$ . Para un problema más general de átomos hidrogenoides, es decir, átomos con un electrón de valencia fuera de una capa cerrada donde un electrón se mueve alrededor de un potencial central de un núcleo  $V(r) = -e\phi(r)$ , el campo eléctrico es:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(r) = \frac{1}{e}\nabla V(r) = \frac{1}{e} \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr} \quad (2.79)$$

tal que el campo magnético del núcleo calculado en el marco de referencia inercial del electrón se obtiene al insertar (2.79) en (2.78):

$$\mathbf{B} = \frac{1}{m_e c} \mathbf{E} \times \mathbf{p} = \frac{1}{em_e c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{1}{em_e c} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \quad (2.80)$$

donde  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  es el momento angular orbital del electrón.

La interacción del momento dipolo del espín del electrón  $\boldsymbol{\mu}_s$  con el campo magnético orbital  $\mathbf{B}$  del núcleo da lugar a la energía de interacción:

$$\hat{H}_{soc} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{m_e c} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (2.81)$$

Esta energía resulta ser el doble de la interacción espín-órbita observada. Esto se debe al hecho de que (2.81) se calculó dentro del marco de reposo del electrón. Este marco no es inercial, ya que el electrón acelera mientras se mueve en una órbita circular alrededor del núcleo. Para un tratamiento correcto, debemos transformar al marco de reposo del núcleo (es decir, el marco de laboratorio). Esta transformación, que implica una transformación relativista de velocidades, da lugar a un movimiento adicional resultante de la precesión de  $\boldsymbol{\mu}_s$ ; esto se conoce como la *precesión de Thomas*. La precesión del momento de espín del electrón es un efecto relativista que ocurre incluso en ausencia de un campo magnético externo. La transformación de vuelta al marco de reposo del núcleo conduce a una reducción de la energía de interacción (2.81) por un factor de 2. Como esta relación se derivó de un tratamiento clásico, ahora podemos obtener la expresión mecánica cuántica correspondiente reemplazando las variables dinámicas con los operadores correspondientes:

$$\hat{H}_{soc} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\hat{V}}{dr} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (2.82)$$

Ésta es la energía de espín-órbita.

Para un electrón de un átomo de hidrógeno,  $V(r) = -e^2/r$  y  $dV/dr = e^2/r^2$ , la ecuación (2.82) se reduce a:

$$\hat{H}_{soc} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (2.83)$$

Ahora podemos utilizar la teoría de perturbaciones para calcular la contribución del SOC en un átomo de hidrógeno:

$$\hat{H}_{soc} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{soc} \quad (2.84)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el Hamiltoniano no perturbado y  $\hat{H}_{soc}$  es la perturbación [1].

### 2.5.1. Interacción espín-órbita aplicada en DFT

En el presente trabajo se utilizó el paquete de simulaciones *ab initio* de Vienna (VASP, por sus siglas en inglés: Vienna Ab initio Simulation Package) para los cálculos de DFT y DFT+SOC. En VASP, activar la opción de SOC en un cálculo de DFT añade un término adicional  $\hat{H}_{SOC}^{\alpha\beta} \propto \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L}$  al Hamiltoniano que acopla las matrices de espín de Pauli  $\boldsymbol{\sigma}$  con el operador de momento angular orbital  $\mathbf{L}$ . Del mismo modo,  $\alpha$  y  $\beta$  representan las componentes de espín arriba y espín abajo de cada función de onda [63].

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Detalles computacionales

Se llevaron a cabo cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de Kohn-Sham [58] por medio del método del proyector de ondas aumentadas (PAW) [64] implementado en el paquete VASP [65]. Los efectos de correlación e intercambio electrónico fueron aproximados con el funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [66]; se incluyeron correcciones van der Waals [67]. Las configuraciones de electrones de valencia de los pseudopotenciales de PAW utilizados se muestran en la tabla 3.1. Se utilizó un valor de energía de corte de onda plana de 600 eV. Para lograr la convergencia del ciclo electrónico autoconsistente, establecemos una diferencia de energía total de  $10^{-8}$  eV. Dado que tratamos con elementos pesados, el efecto de acoplamiento de espín-órbita (SOC) se empleó mediante el método implementado en el código VASP.

Las estructuras del estado base fueron encontradas al variar el volumen de las celdas unitarias isotrópicamente. Las posiciones atómicas se relajaron hasta que las fuerzas residuales de Hellmann-Feynman fueron inferiores a  $10^{-5}$  eV/Å por átomo. Una vez encontrado el mínimo energético, se procedió a realizar el cálculo de la dispersión fonónica con ayuda del paquete de código abierto Phonopy [68].

Para la integración de los estados electrónicos en el espacio recíproco se utilizaron mallas centradas en el punto Gamma ( $\Gamma$ ) en el esquema de Monkhorst-Pack [69]. Se



Tabla 3.1: Configuraciones electrónicas de valencia y masas atómicas consideradas en los pseudopotenciales PAW (masas en  $g/mol$ )

	Configuración electrónica	Masa atómica
Au	$5d^{10} 6s^1$	196.96
K	$3p^6 3s^2 4s^1$	39.09
Rb	$4p^6 4s^2 5s^1$	85.46
Cs	$5p^6 5s^2 6s^1$	132.90
Ti	$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	47.86
Zr	$4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$	91.22
Hf	$5p^6 5d^2 6s^2$	178.49
Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	118.71
Pb	$5d^{10} 6s^2 6p^2$	207.20

utilizaron mallados de  $8 \times 8 \times 8$  para muestrear la primera zona Brillouin durante las optimizaciones de parámetros de red y posiciones atómicas. Se utilizaron mallas más densas de  $24 \times 24 \times 24$  para calcular las propiedades electrónicas. Se utilizó el código PyProcar [70] para el postprocesamiento de las estructuras de bandas electrónicas. La ruta a través de la primera zona de Brillouin utilizada para los cálculos de estructura de bandas, que se muestra en la Fig. 3.1, fue determinada por las herramientas de AFLOW-online [2].

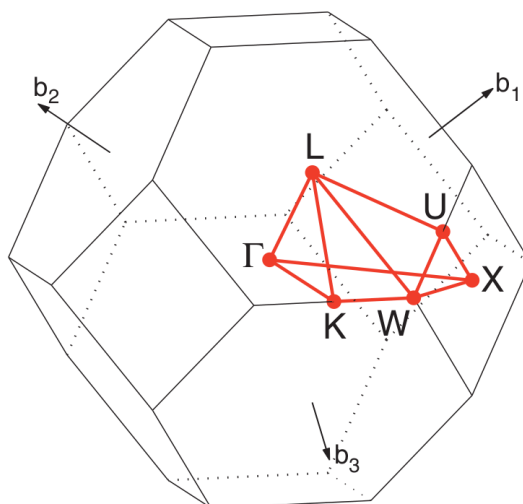


Figura 3.1: Zona de Brillouin de red centrada en las caras (FCC). Camino:  $\Gamma$ -X-W-K- $\Gamma$ -L-U-W-L-K|U-X. Obtenida de Creative Commons AFLOW [2].

Para encontrar la distribución electrónica se realizó un análisis topológico de la densidad de electrones basado en la teoría de átomos en moléculas de Bader [71]. Las regiones

de energía de enlace y antienlace para diferentes interacciones entre especies químicas fueron determinadas por el análisis de “crystal orbital Hamilton population” (COHP), implementado en el programa LOBSTER [72]. El código PHONOPY se utilizó para realizar cálculos de dinámica de red utilizando el enfoque de desplazamientos finitos a partir de las constantes de fuerza interatómicas obtenidas por las fuerzas de Hellman-Feynman de VASP y para el posprocesamiento de fonones. Los cálculos de fonones se realizaron para superceldas de  $2 \times 2 \times 2$  con mallados de puntos K de  $5 \times 5 \times 5$ .

## 3.2. Phonopy

Phonopy es un paquete de código abierto para cálculos de fonones disponible para distintas plataformas de cálculos ab initio como VASP, Quantum ESPRESSO, Wien2k, entre otros; el cual utiliza el método de Parlinski-Li-Kawazoe basado en el enfoque de superceldas con el método de desplazamientos finitos ([73, 68]). A partir de las fuerzas obtenidas de cálculos autoconsistentes de DFT en una serie de superceldas de la estructura propuesta, es posible proyectar la estructura de bandas fonónica de las estructuras cristalinas. Es decir, de la estructura propuesta se realizan una serie de superceldas con pequeños desplazamientos de los átomos, posterior a esto se hacen cálculos autoconsistentes en cada una de las superceldas para obtener las fuerzas resultantes en cada átomo. Finalmente, el análisis de las fuerzas asociadas con un conjunto sistemático de desplazamientos proporciona una serie de frecuencias de fonones, que puede ser graficado como una densidad de estados fonónica y la estructura de bandas fonónica.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusiones

### 4.1. Resultados

Los cálculos muestran que los ocho compuestos de la familia  $A_2MAu_6$ :  $Rb_2TiAu_6$ ,  $Rb_2ZrAu_6$ ,  $Rb_2HfAu_6$ ,  $K_2TiAu_6$ ,  $K_2ZrAu_6$ ,  $K_2HfAu_6$ ,  $Cs_2PbAu_6$  y  $Cs_2SnAu_6$  son dinámicamente estables. Se dividieron en dos subfamilias, si bien las estructuras electrónicas y fonónicas de los seis compuestos que tienen metales del grupo 4 son similares, difieren de los otros dos que poseen metales del grupo 14. Estas diferencias están relacionadas con la interacción de los orbitales  $d$  ó  $p$  del ion metálico tetravalente (M) con los seis aniones de oro circundantes en la geometría octaédrica.

Los parámetros de red, distancias interatómicas M—Au, A—Au, Au—Au octaédrico (O), Au—Au suboctaédrico (o), y la estabilidad dinámica fonónica de todos estos compuestos se pueden encontrar en la Tabla 6.1 del Apéndice y, para los ocho compuestos dinámicamente estables obtenidos, se muestran en la Tabla 4.1.

Las estructuras de fonones muestran una variedad de frecuencias máximas que van de 3.5 a 7 THz, que dependen principalmente de la masa atómica del metal M y son mucho más bajas que las de la mayoría de los materiales. También exhiben una serie de bandas de fonones prohibidas acústico-ópticos y óptico-ópticos que pueden modularse haciendo sustituciones iónicas específicas. Esta familia de materiales ofrece un estudio de caso de ingeniería de la estructura de fonones al aumentar o reducir las bandas prohibidas de fonones mediante la sustitución de iones de metales alcalinos o tetravalentes.

Tabla 4.1: Distancias optimizadas de los compuestos dinámicamente estables (en Å). “ $a$ ” significa parámetro de red, ( $O$ ) y ( $o$ ) significan las distancias interatómicas Au—Au octaedral y Au—Au suboctaedral respectivamente. M—Au y A—Au significan las distancias interatómicas entre los iones de metales tetravalentes y Au, e iones alcalinos y Au, respectivamente.

	$a$	M—Au	A—Au	$O$	$o$
Rb <sub>2</sub> TiAu <sub>6</sub>	6.735	2.622	3.376	3.709	3.025
Rb <sub>2</sub> ZrAu <sub>6</sub>	6.865	2.721	3.445	3.849	3.015
Rb <sub>2</sub> HfAu <sub>6</sub>	6.839	2.698	3.430	3.816	3.022
K <sub>2</sub> TiAu <sub>6</sub>	6.626	2.592	3.322	3.665	2.961
K <sub>2</sub> ZrAu <sub>6</sub>	6.771	2.694	3.398	3.881	2.959
K <sub>2</sub> HfAu <sub>6</sub>	6.746	2.673	3.385	3.780	2.965
Cs <sub>2</sub> SnAu <sub>6</sub>	6.902	2.785	3.468	3.938	2.963
Cs <sub>2</sub> PbAu <sub>6</sub>	6.991	2.873	3.518	4.064	2.926

Una razón por la que la subfamilia Cs<sub>2</sub>MAu<sub>6</sub> con metales del grupo 4 es dinámicamente inestable es el gran radio iónico de Cs. Esto se refleja como fonones imaginarios alrededor del punto  $\Gamma$  de las dispersiones de fonones que se muestran en las Figs. 6.6, 6.7 y 6.8 del Apéndice.

A partir de ahora nos centramos en el estudio de varios miembros representativos de la familia A<sub>2</sub>MAu<sub>6</sub>: Rb<sub>2</sub>TiAu<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>SnAu<sub>6</sub> y Cs<sub>2</sub>PbAu<sub>6</sub>. Primero, discutiremos las vibraciones de red de las estructuras de bandas de fonones y la densidad de estados vibracional (VDOS, por sus siglas en inglés) en la Sección 4.2.1. Luego, demostraremos el carácter aniónico del oro y las interacciones de enlace a través de la teoría de AEM de Bader y los análisis de COHP en la Sección 4.2.2. Finalmente, analizaremos las estructuras de bandas electrónicas y sus efectos cuando las interacciones de acoplamiento espín-órbita (SOC) son tomadas en cuenta en la sección 4.2.3.

## 4.2. Discusiones

### 4.2.1. Propiedades Vibracionales

Las dispersiones fonónicas mostradas en la Fig. 4.1 (a) indican que el compuesto Rb<sub>2</sub>TiAu<sub>6</sub> es dinámicamente estable debido a que todos sus modos vibracionales acús-

ticos y ópticos tienen frecuencias positivas. Usualmente, la existencia de frecuencias imaginarias ( $\omega < 0$ ) se interpreta como inestabilidades estructurales o transiciones de fase. El VDOS, mostrado en la Fig. 4.1 (b), revela que de bajas frecuencias hasta 2 THz las ramas acústicas son movimientos colectivos hibridizados de todas las especies atómicas, sin embargo, la mayoría de los modos vibracionales surgen por contribuciones de Au. A frecuencias más altas, de 2 a 3 THz, la densidad de estados vibracional está dominada por modos acústicos de Au, causados por tres ramas de fonones ópticas y formando un ordenamiento de tres picos que está presente en todos los VDOS pertenecientes a los compuestos de la subfamilia de aururos metálicos del grupo 4. Es de destacar que las dos bandas superiores que forman este orden de tres picos son simétricas en la trayectoria de momento  $\Gamma - X - W - K - \Gamma$ , alrededor de 2.75 THz. A este pico triple le sigue una cresta pronunciada causada principalmente por los iones alcalinos A, en este caso Rb, alrededor de 3.5 THz. Posteriormente, existe una banda prohibida de fonones óptico-óptico (BFOO) de 1.68 THz en el que los modos vibracionales están prohibidos. El valor de esta brecha de frecuencia es el más alto de la familia de aururos estudiados aquí, como se puede ver en la Fig. 4.2, y se debe principalmente a la considerable diferencia entre la baja masa atómica de Ti y las altas masas atómicas de los iones de Rb y Au. Finalmente, alcanzando las frecuencias máximas, desde 5.3 hasta 6.8 THz, los modos vibracionales ópticos son causados por tres ramas de fonones de alta frecuencia causadas por átomos de Ti con ligeras contribuciones de Au.

Las VDOS totales de los seis compuestos que tienen metales del grupo 4 se muestran en la Fig. 4.2. Las dispersiones de fonones así como las contribuciones iónicas de los VDOS de todos estos compuestos son mostradas en las Figuras 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, y 6.5 del Apéndice. Los modos acústicos híbridos a bajas frecuencias de la mayoría de los compuestos alcanzan su máximo alrededor de 2 THz. Sin embargo, en comparación con sus contrapartes de Rb, los compuestos con K poseen frecuencias acústicas máximas más altas, lo que da lugar a un endurecimiento de los modos acústicos de alta frecuencia y un aumento de todas las frecuencias de las VDOS. Esta tendencia se puede observar comparando los pares K—Rb en la Fig. 4.2: los valores de frecuencia del orden de tres picos asociado con el oro, la cresta de iones alcalinos, así como los valores de

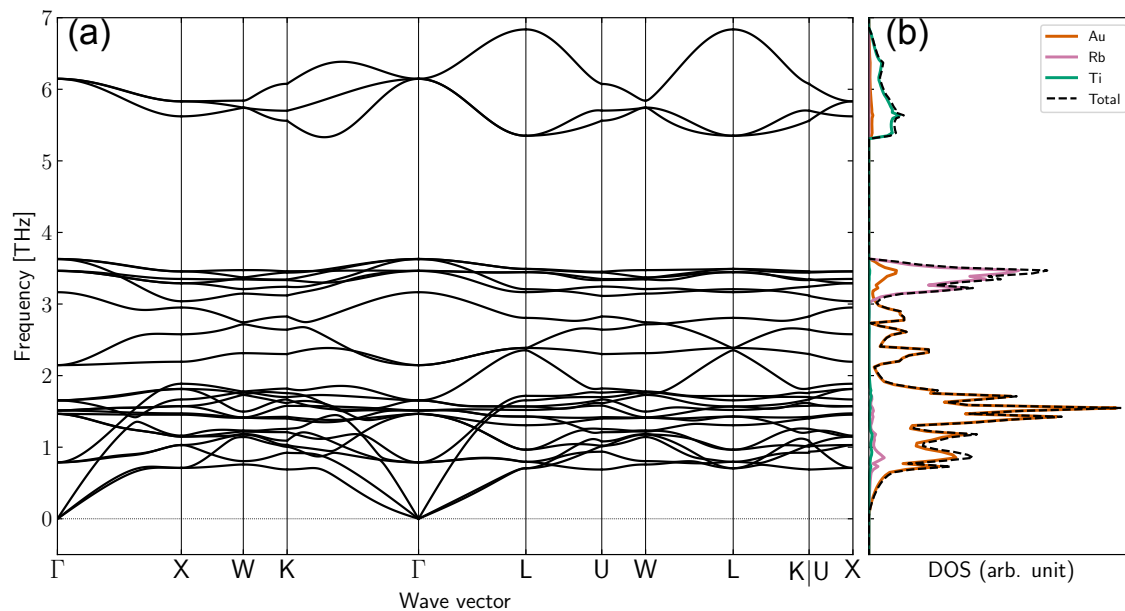


Figura 4.1: (a) Estructura de bandas de fonones calculada de  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$  y (b) densidad de estados vibracionales.

frecuencia máxima de las ramas ópticas asociadas con los iones metálicos M son mayores en presencia de K.

Los valores máximos de frecuencia de las ramas ópticas están fuertemente influenciados por la masa atómica de los iones metálicos M. Como resultado del aumento de masa M, la frecuencia máxima disminuye y las vibraciones de los aniones de Au comienzan a acoplarse gradualmente con esas frecuencias (véanse las Figuras 6.1 - 6.5 del Apéndice), lo que lleva aumentos de los valores de los VDOS, y rangos de frecuencia más estrechos. Estos fenómenos desencadenan el cierre de BFOO.

Por otro lado, el valor de frecuencia de la cresta de iones alcalinos permanece casi constante, dependiendo de si es Rb o K. Mientras que las crestas tienen un leve aumento de frecuencia en los compuestos con Ti, los que poseen Zr y Hf muestran rangos de frecuencia casi idénticos. Esto no está relacionado con las masas de las dos últimas especies químicas, ya que la diferencia entre ambas es de casi 200 % (Ver Tabla 3.1), sino con sus radios iónicos casi iguales, que se reflejan en los parámetros de red muy coincidentes, y las distancias interatómicas de M—Au y A—Au de los compuestos con Zr y Hf, como se puede observar en la Tabla 4.1. A medida que se aumenta el parámetro

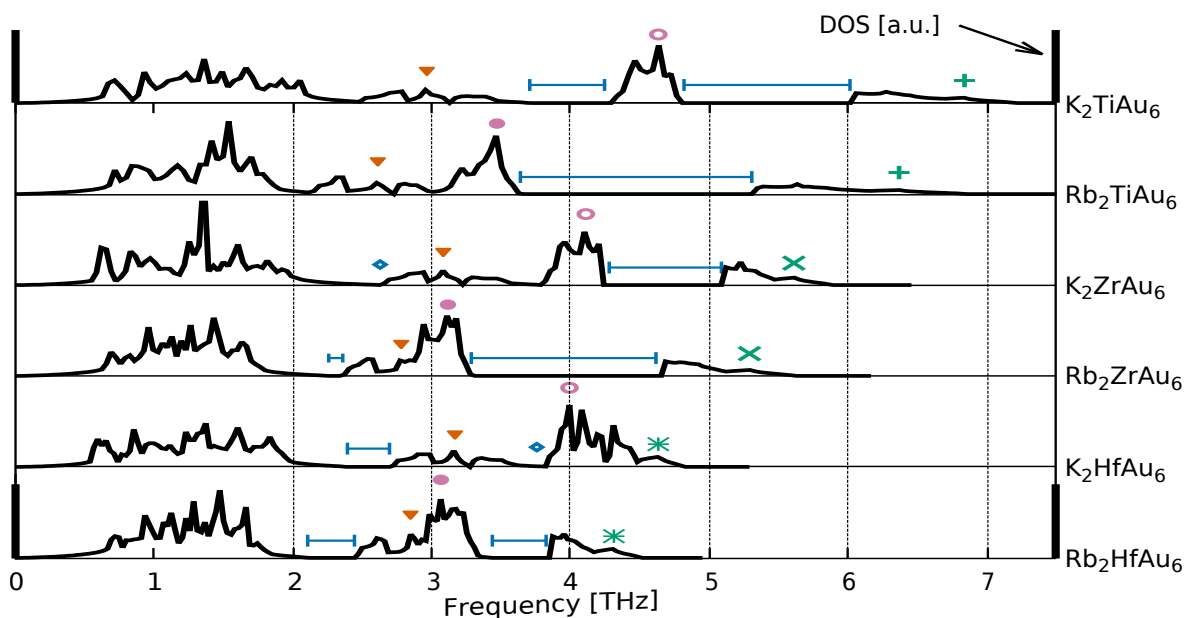


Figura 4.2: VDOS calculado para compuestos dinámicamente estables con metales del grupo 4. Código de color utilizado de la Fig. 1.2: Las líneas azules representan las brechas prohibidas de fonones; los diamantes azules ( $\diamond$ ) son puntos donde la densidad de estados vibracionales tienen valor cero; triángulos de color tenne invertidos ( $\blacktriangledown$ ) señalan el pico central de las ordenaciones de tres picos con Au dominante; los puntos llenos ( $\bullet$ ) y vacíos ( $\circ$ ) de color hopbush señalan los picos de Rb y K respectivamente; cruces verticales (+) de color cian oscuro, cruces diagonales ( $\times$ ) y asteriscos (\*) marcan los picos ópticos de Ti, Zr y Hf, respectivamente).

de red y las distancias interatómicas de la subred octaédrica Au—Au ( $O$ ), el volumen disponible para el ion alcalino aumenta, esta consecuencia se puede rectificar observando las distancias interatómicas A—Au en la Tabla 4.1 y ver los volúmenes calculados por el análisis de Bader en la Tabla 4.2 y las Tablas 6.2 - 6.6 del Apéndice. En otras palabras, la presencia de metales M más grandes aumenta las distancias interatómicas Au—Au octaédricas ( $O$ ), expandiendo el volumen disponible y aumentando los desplazamientos medios cuadrados del ión alcalino A, lo que disminuye el valor de frecuencia de los picos. Finalmente, el orden de tres picos en los VDOS correspondientes a las interacciones Au—Au se ve afectado por las masas de los iones A y M. Anteriormente se encontró que el ion K induce un endurecimiento completo en los modos fonónicos. Este fenómeno junto con una mayor masa del metal M conducen a la apertura de una brecha de fonón acústico-óptico (BFAO) de baja frecuencia debido a los ablandamientos de las ramas acústicas y leves aumentos de los ordenamientos de tres picos. La falta de la BFAO en

los compuestos de titanio está relacionada con un cruce de bandas que ocurre entre los modos acústicos y las bandas de fonones ópticos correspondientes al ordenamiento de tres picos en el punto L de alta simetría de la zona de Brillouin (ver Fig. 4.1 y 6.3 del Apéndice).

La tendencia observada en la Fig. 4.2 sugiere una forma de “V” trazada de frecuencias bajas a altas por los ordenamientos de tres picos, y de frecuencias altas a bajas por los picos superiores de fonones ópticos. Siguiendo esta tendencia en forma de “V” mediante sustituciones iónicas específicas, se pueden inducir reducciones de BFOOs de alta frecuencia al mismo tiempo de ampliaciones de BFAOs de baja frecuencia con una variedad de etapas intermedias. Hay algunos casos especiales para el comportamiento de las bandas prohibidas de fonones, por ejemplo, en el compuesto  $K_2TiAu_6$  en el que un segundo BFOO aparece debajo de la cresta de iones alcalinos y es causado principalmente por la similitud de masa entre K y Ti, o en los compuestos  $K_2ZrAu_6$  y  $K_2HfAu_6$  en los que hay brechas de fonones casi insignificantes (marcados con diamantes azules en la Fig. 4.2).

Las dispersiones de fonones de los miembros de la segunda subfamilia,  $Cs_2SnAu_6$  y  $Cs_2PbAu_6$ , se muestran en la Fig. 4.3. Como los casos anteriores, son dinámicamente estables debido a la falta de frecuencias imaginarias, y tienen un BFOO único de 0.4 y 0.06 THz respectivamente.

Las ramas ópticas con frecuencias superiores son causadas por los modos vibracionales de los metales M y Au, alrededor de 4 y 3.4 THz respectivamente. Para el  $Cs_2SnAu_6$ , el compuesto mantiene la cresta causada por los iones alcalinos en 2.9 THz, y las ramas altamente dominadas por el oro a frecuencias más bajas donde también existen los cruces de las ramas acústico-ópticas en el punto L.

Por otro lado, el compuesto  $Cs_2PbAu_6$  no posee casi ninguna de las propiedades vibratorias previamente observadas, sino una variedad más compleja de hibridaciones a lo largo de toda la VDOS, como puede observarse en la Fig. 4.3 (d). Este compuesto es el único de la familia de aururos en la que solo hay una rama superior de fonones ópticos que está dominada por los modos vibracionales de los aniones de Au. Estos fenómenos contrastantes se atribuyen al hecho de que el Pb es el elemento más pesado



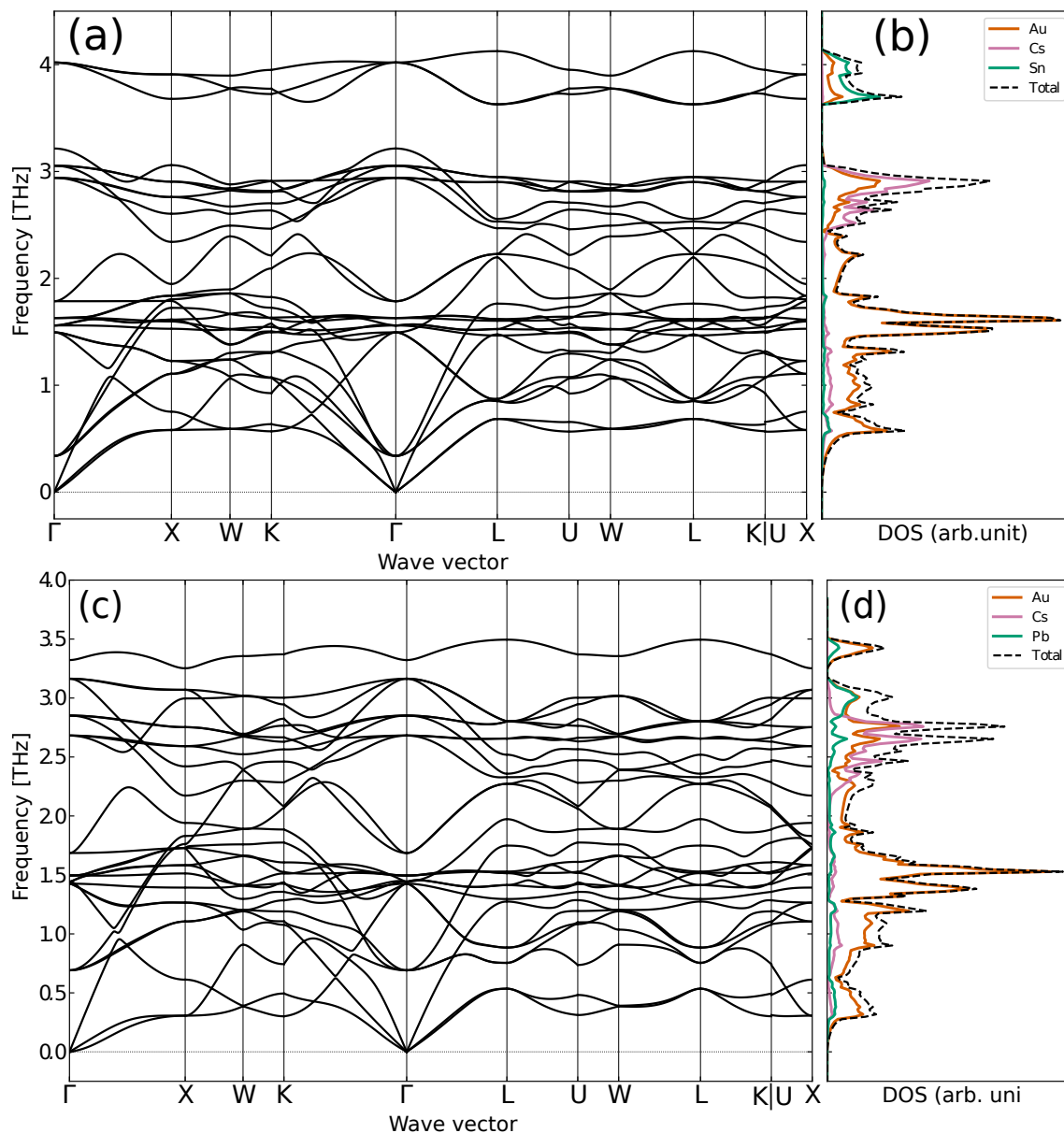


Figura 4.3: (a) Estructura de banda de fonones y (b) densidad de estados de fonones de  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ ; (c) estructura de la banda de fonones y (d) densidad de estados vibracionales de  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ .

de la familia  $A_2MAu_6$ , y el único que supera la masa atómica de los aniones de Au. Como puede verse en la Fig. 4.2, a medida que aumenta la masa atómica del ion M, el valor de la frecuencia óptica superior disminuye. Por lo tanto, el ion Pb pesado desencadena una disminución extrema de las frecuencias de sus ramas ópticas, provocando fuertes hibridaciones de fonones ópticos y un ablandamiento completo de la dispersión de fonones.

### 4.2.2. Distribución de densidad electrónica

Las cargas atómicas se obtuvieron a partir del análisis topológico de la densidad de electrones según la teoría AEM de Bader. Las densidades de electrones de valencia integrados dentro de los átomos obtenidas a partir de cálculos de DFT para  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$  se muestran en la Tabla 4.2. En el caso no relativista, la suma de todos los electrones adicionales en los seis átomos de Au es 2.944, mientras que los átomos de Rb y Ti ceden 2.949 electrones juntos. Por otro lado, el uso de funcionales DFT-SOC no cambia significativamente estos resultados al obtener 2.934 electrones adicionales para los seis iones Au y 2.937 electrones dados de Rb y Ti.

Tabla 4.2: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ .  $e_i$  representa los electrones de valencia iniciales;  $\rho_B$  y  $\rho_{B-SOC}$  representan las densidades electrónicas de Bader obtenidas de los funcionales de DFT y DFT-SOC, respectivamente.  $\Omega_B$  representa el volumen de Bader (en  $\text{Å}^3$ ).

Átomo	$e_i$	$\rho_B$	$\rho_{B-SOC}$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.487	11.485	26.88
Au (2)	11	11.491	11.485	26.90
Au (3)	11	11.504	11.502	27.02
Au (4)	11	11.507	11.505	27.05
Au (5)	11	11.481	11.480	26.82
Au (6)	11	11.474	11.477	26.76
Rb (1)	9	8.268	8.270	21.64
Rb (2)	9	8.268	8.270	21.64
Ti (1)	12	10.515	10.523	11.27

Estos resultados apoyan la descripción de los átomos de Au como especies halogenoides y aniónicas en este sistema. Sin embargo, no aclara si se comportan más como yoduros o bromuros, ya que este ion aururo se observó como un intermedio entre ellos en trabajos previos sobre moléculas tetraédricas  $\text{MAu}_4$  con metales del grupo 4 [30] y en moléculas de aururos alcalinos [74]. Como prueba de concepto, también se calcularon las cargas de Bader para estructuras optimizadas de  $\text{Rb}_2\text{TiI}_6$  y  $\text{Rb}_2\text{TiBr}_6$  con parámetros de red de 8.108  $\text{Å}$  y 7.509  $\text{Å}$  respectivamente. Las densidades de electrones calculadas para ambos, en los casos no relativistas, se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Cargas calculadas por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader de los compuestos  $\text{Rb}_2\text{TiI}_6$  y  $\text{Rb}_2\text{TiBr}_6$ .

$\text{Rb}_2\text{TiI}_6$			$\text{Rb}_2\text{TiBr}_6$		
Átomo	$e_i$	$\rho_B$	Átomo	$e_i$	$\rho_B$
I (1)	7	7.544	Br (1)	7	7.583
I (2)	7	7.545	Br (2)	7	7.584
I (3)	7	7.548	Br (3)	7	7.587
I (4)	7	7.553	Br (4)	7	7.590
I (5)	7	7.553	Br (5)	7	7.591
I (6)	7	7.548	Br (6)	7	7.587
Rb (1)	9	8.145	Rb (1)	9	8.134
Rb (2)	9	8.145	Rb (2)	9	8.134
Ti (1)	12	10.414	Ti (1)	12	10.207

El carácter aniónico de los iones de Au en  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$  no es tan fuerte como en los halógenos de los compuestos  $\text{Rb}_2\text{TiI}_6$  y  $\text{Rb}_2\text{TiBr}_6$ . Las ganancias de electrones de los halógenos para los dos últimos son 3.291 y 3.522 electrones respectivamente, mientras que las especies donantes (Rb y Ti) confieren 3.296 y 3.525 electrones respectivamente. Esto difiere del concepto de halogenoide intermedio entre I y Br de [30] y [74], lo que podría deberse a que en el presente trabajo el sistema no tiene una relación 1:1 entre las especies A:Au, sino una relación 1:3. Otra razón podría ser que aquí el compuesto se estudia como una combinación en forma cristalina entre los casos de AAu y de las moléculas con metales del grupo 4 MAu<sub>4</sub>, mientras que en las investigaciones anteriores se estudiaron como casos particulares de moléculas aisladas.

En la Fig. 4.4 se pueden observar las contribuciones de enlace y antienlace de las interacciones de Ti—Au (6 interacciones) y Au—Au (12 interacciones) a través del espectro de energía hecho con el análisis de "projected COHP" (pCOHP) y pCOHP integrado (IpCOHP); ambos métodos son las implementaciones de COHP e ICOHP para el método de PAW [75]. El valor del IpCOHP negativo promediado de las interacciones de Ti—Au es de 0.381, indicando la existencia enlaces que exhiben características covalentes.

En estos sistemas, la estructura suboctaédrica (*o*) de oro toma relevancia ya que las distancias interatómicas Au—Au, que se muestran en la Tabla 4.1 permanecen casi constantes. Esto sugiere que las interacciones de los átomos de oro del suboctaedro formado en el centro de la celda primitiva que se muestra en la Fig. 1.2 (b) tienen estados

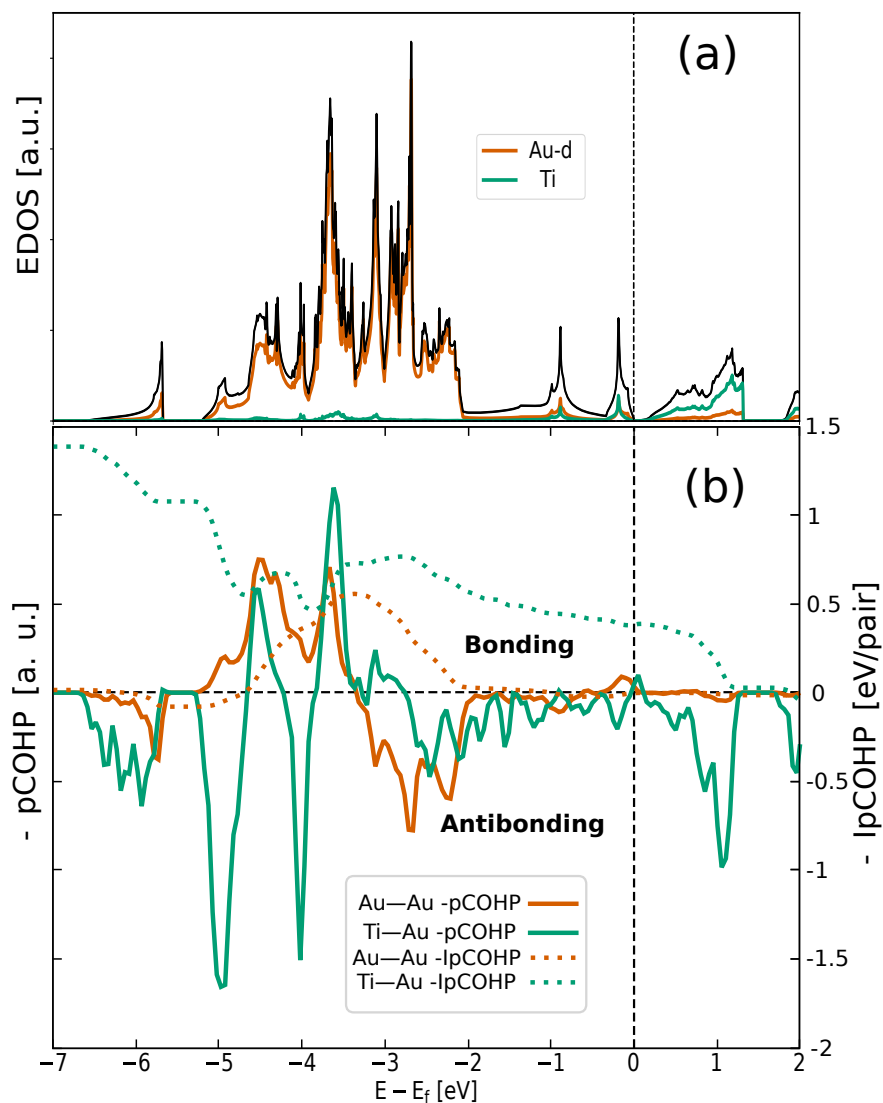


Figura 4.4: (a) Densidad de estados electrónica calculada y (b) pCOHP e IpCOHP de  $Rb_2TiAu_6$ .

de enlace que restablecen la distancia entre ellos. La densidad de estados electrónica (EDOS) del  $Rb_2TiAu_6$ , que se muestra en la Fig. 4.4 (a), revela que la mayoría de los estados electrónicos correspondientes a los orbitales d de los iones de Au se extienden desde -5 a -2 eV. Además, el análisis de pCOHP tomado de las 12 interacciones de los pares Au—Au (con los vecinos más cercanos) muestra que los estados de enlace están presentes desde -5.3 hasta -3.34 eV mientras que los estados de antienlace de -3.34 a -0.62 eV.

En esta subfamilia de aururos con metales del grupo 4, el oro se comporta como un anión con interacciones complejas entre los iones de  $\text{Au}^{1-}$  en la estructura suboctaédrica (*o*), así como entre los enlaces Ti—Au. Estos electrones altamente localizados generan una EDOS muy baja en los estados cercanos al nivel de Fermi, lo que sugiere un comportamiento muy semejante al de un semiconductor o un semimetal.

Tabla 4.4: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ .  $e_i$ ,  $\rho_B$  and  $\rho_{B-SOC}$  y  $\Omega_B$  representan lo mismo que en la Tabla 4.2.

Atom	$e_i$	$\rho_B$	$\rho_{B-SOC}$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.340	11.338	25.72
Au (2)	11	11.343	11.338	25.74
Au (3)	11	11.358	11.359	25.86
Au (4)	11	11.361	11.359	25.88
Au (5)	11	11.379	11.375	26.03
Au (6)	11	11.373	11.375	25.98
Cs (1)	9	8.279	8.278	28.37
Cs (2)	9	8.279	8.278	28.37
Sn (1)	14	13.284	13.294	20.49

Tabla 4.5: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ .  $e_i$ ,  $\rho_B$  and  $\rho_{B-SOC}$  y  $\Omega_B$  representan lo mismo que en la Tabla 4.2.

Atom	$e_i$	$\rho_B$	$\rho_{B-SOC}$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.311	11.325	26.30
Au (2)	11	11.314	11.325	26.32
Au (3)	11	11.329	11.304	26.45
Au (4)	11	11.332	11.304	26.47
Au (5)	11	11.301	11.296	26.23
Au (6)	11	11.295	11.296	26.18
Cs (1)	9	8.274	8.274	29.50
Cs (2)	9	8.274	8.274	29.50
Pb (1)	14	13.565	13.598	24.60

Por otro lado, las densidades de electrones de valencia integrados dentro de los átomos obtenidas con el análisis de Bader a partir de los cálculos con los funcionales DFT y DFT-SOC para los compuestos  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$  se muestran en las Tablas 4.4 y 4.5. En los casos no relativistas, la suma de todos los electrones adicionales en los seis iones de Au son 2.154 y 1.882 respectivamente, mientras que los iones metálicos

Cs y M juntos ceden 2.158 y 1.887 electrones respectivamente. Por otro lado, el uso de funcionales DFT-SOC conducen a obtener 2.144 y 1.850 electrones adicionales para los seis iones Au, mientras que la densidad electrónica dada de los iones Cs y M es de 2.150 y 1.854, por lo que no representa un cambio significativo en las propiedades químicas de los compuestos.

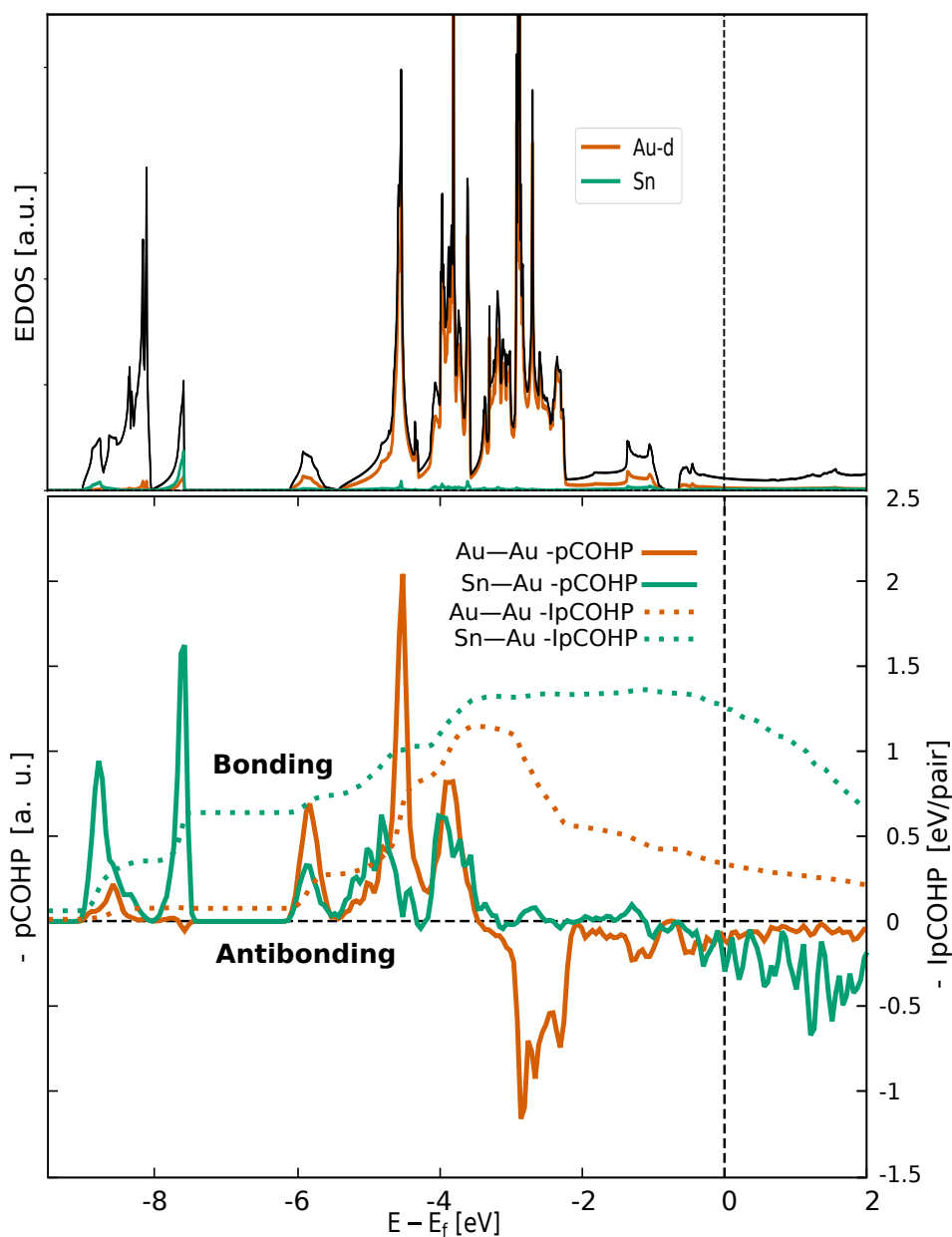


Figura 4.5: (a) Densidad de estados electrónica calculada y (b) pCOHP e IpCOHP de  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ . La línea punteada vertical representa el nivel de Fermi. La línea punteada horizontal representa estados de no enlace.

En esta subfamilia de aururos con metales del grupo 14, el oro todavía se comporta como un anión con interacciones complejas entre todas las especies. Sin embargo, éstos dos compuestos difieren del  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ , que posee aniones de Au que suman 2.944 electrones recibidos, por 0.79 y 1.062 electrones respectivamente. Como en el  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ , existen contribuciones importantes de orbitales d de los octaedros pequeños de oro e interacciones de enlace M—Au, como puede observarse en las Figs. 4.5 y 4.6.

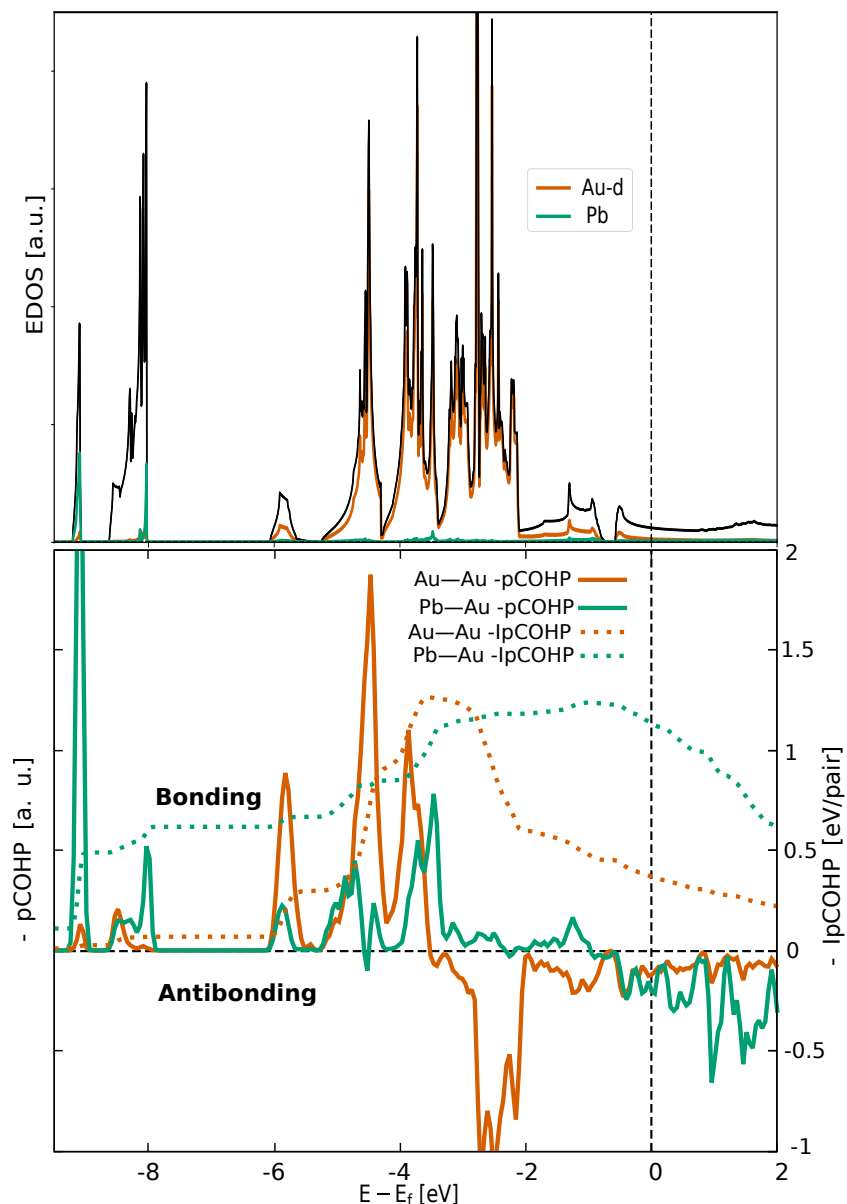


Figura 4.6: (a) Densidad de estados electrónica calculada y (b) pCOHP e IpCOHP de  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ . La línea punteada vertical representa el nivel de Fermi. La línea punteada horizontal representa estados de no enlace.

A partir del análisis del  $I_p\text{COHP}$  negativo en ambos compuestos, se puede observar que debajo de los  $-6$  eV ocurre la mayor contribución de estados de enlace covalente de las interacciones  $M\text{—Au}$ . Después de este valor energético las interacciones de los pares  $\text{Au—Au}$  correspondientes a los electrones de los orbitales  $d$  comienzan a tomar lugar, alcanzando un máximo de  $I_p\text{COHP}$  negativo entre  $-4$  y  $-2$  eV.

Las  $I_p\text{COHPs}$  negativas de ambos tipos de interacción,  $M\text{—Au}$  y  $\text{Au—Au}$ , son valores positivos lo que indican interacciones de enlace tipo covalente entre las especies atómicas. Todas las EDOS,  $p\text{COHPs}$  e  $I_p\text{COHP}$  restantes de la subfamilia de aururos con metales tetravalentes del grupo 4 se muestran en las Figs. 6.9 - 6.13 del Apéndice.

### 4.2.3. Propiedades electrónicas

Las estructuras de bandas electrónicas calculadas del compuesto  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$  se muestran en la Fig. 4.7. Sin considerar efectos de acoplamiento espín-órbita (SOC), existen algunas bandas electrónicas con degeneraciones de energía en los puntos de alta simetría, que se desdoblán al considerar el SOC. Por ejemplo, alrededor de  $-0.25$  eV en el punto  $\Gamma$ ; y también cerca de la energía de Fermi y alrededor de  $-1$  eV en el punto  $L$ . Solo hay estados electrónicos de conducción sobre la energía de Fermi alrededor del punto  $\Gamma$  y no existen estados de conducción en el punto  $L$ , a pesar de que las movilidades son altas.

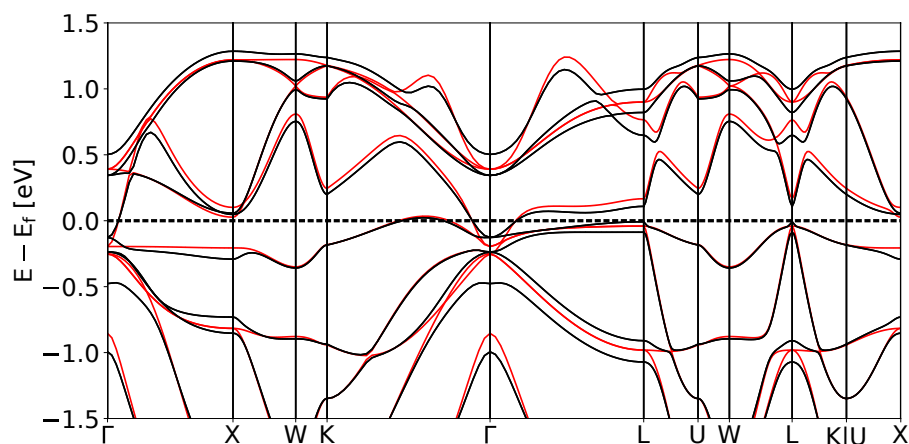


Figura 4.7: Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi.



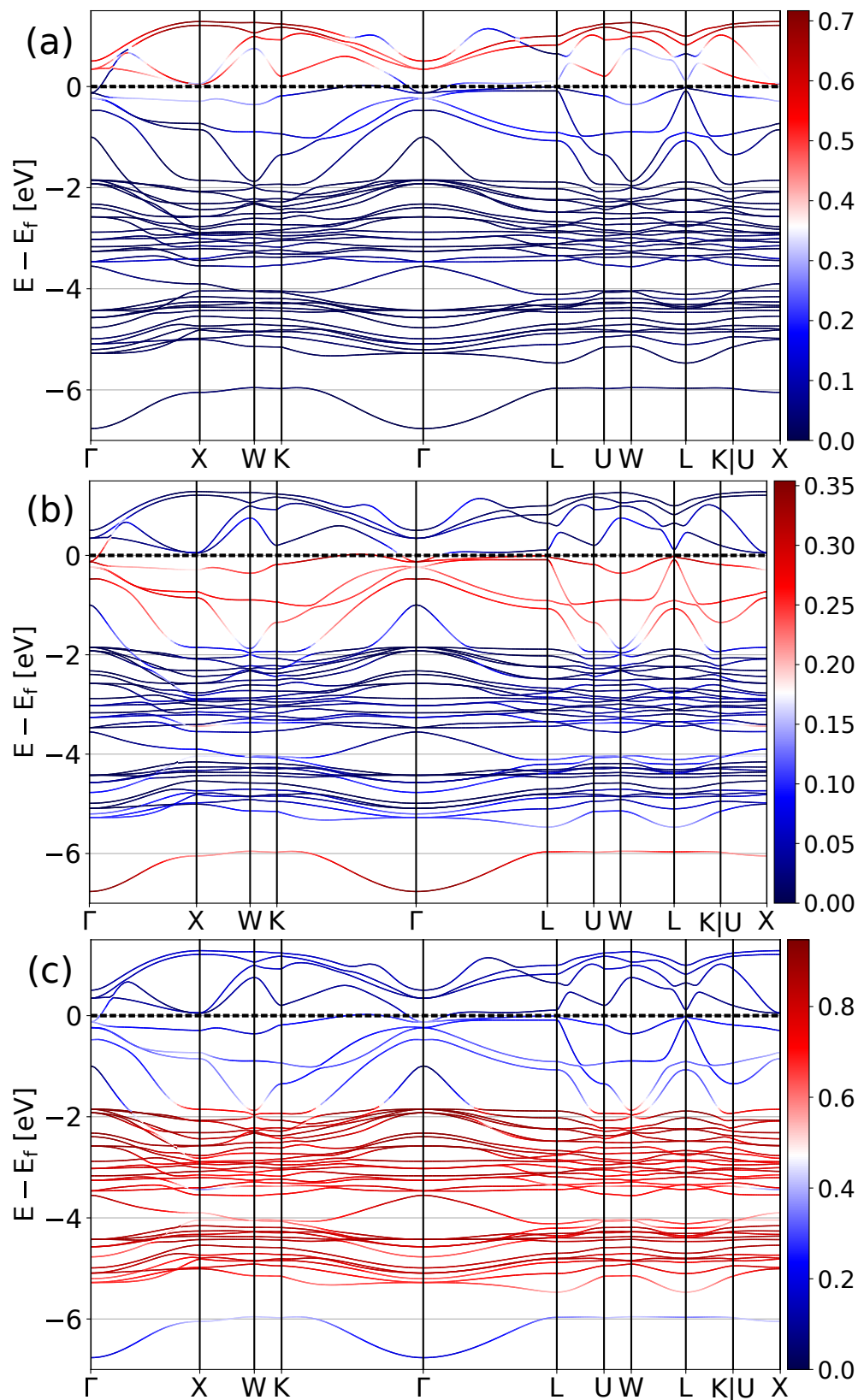


Figura 4.8: Estructura de bandas electrónicas del compuesto  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ . La intensidad de color rojo corresponde a grado de contribución de los orbitales (a)  $d$  del Ti, y (b)  $s$  y (c)  $d$  del Au. La línea punteada representa el nivel de Fermi.

Mediante proyecciones de orbitales atómicos en la estructura de bandas, mostradas la Fig. 4.8, es posible determinar que los estados electrónicos correspondientes a los orbitales s de los iones de Au son los últimos estados ocupados y tienen una participación importante en los estados de conducción. Del mismo modo, es posible observar que los estados electrónicos de los orbitales d del titanio se encuentran mayormente en los estados desocupados con energías mayores al del nivel de Fermi. Por último, es posible observar que los estados correspondientes a los orbitales d del Au se encuentran mayormente desde el rango de -5 a -2, como se analizó previamente en la sección 4.2.2. Por otro lado, las estructuras de bandas electrónicas calculadas de los compuestos  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$  cercanas al nivel de Fermi se muestran en la Fig. 4.9. Como ocurrió con el caso del compuesto anterior, con ausencia de SOC, existen algunas bandas electrónicas con estados electrónicos degenerados de energía en los puntos de alta simetría como L,  $\Gamma$  y X, que son desdobladas por los cálculos de SOC.

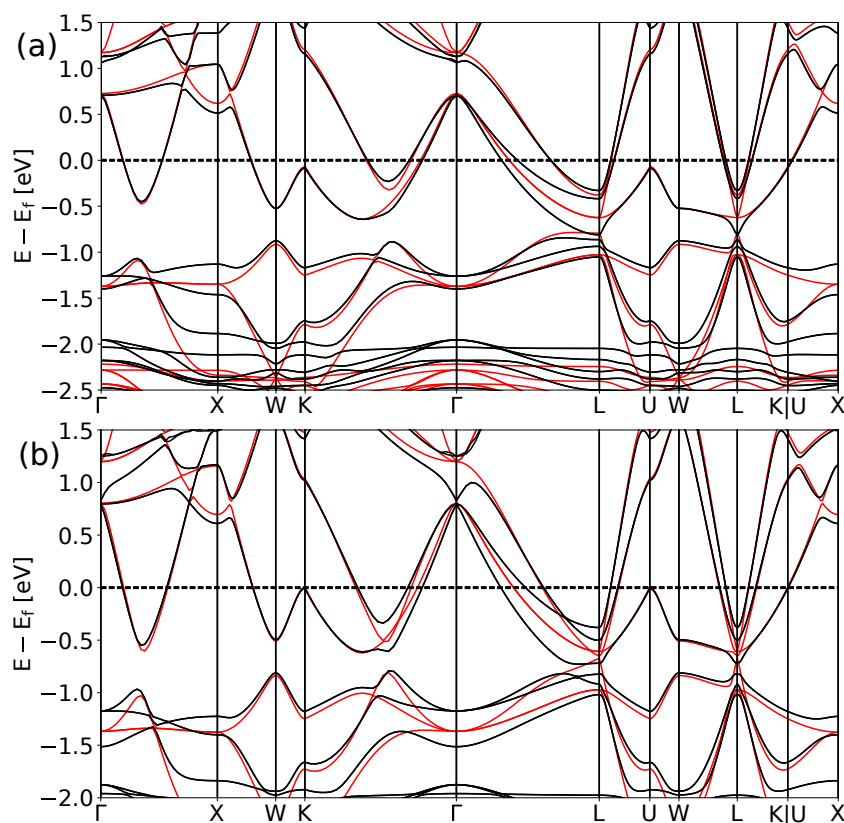


Figura 4.9: Estructuras de bandas electrónicas de los compuestos (a)  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$  y (b)  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita. La línea punteada representa el nivel de Fermi.

Sin embargo, a diferencia de los compuestos con metales tetravalentes del grupo 4, en estos dos compuestos existen estados electrónicos de conducción sobre la energía de Fermi alrededor de casi toda la zona de Brillouin, incluyendo un "bolsillo" de electrones en el camino de momento  $\Gamma$ —X, lo que indica un comportamiento más metálico. Esto se debe a la diferencia del tipo de orbital de valencia del metal tetravalente M, donde los del grupo 4 poseen orbitales  $d$ , mientras que los del grupo 14 poseen orbitales tipo  $p$  (observe la Tabla 3.1). También existe una zona energética, entre -0.8 y -0.9, donde todos los estados electrónicos no están permitidos.

Las proyecciones de orbitales atómicos en la estructura de bandas del  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ , que también representan la química del  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$ , muestran un carácter incluso más anisotrópico que el de los casos anteriores. Por ejemplo, en la Fig. 4.10 se muestra que los orbitales  $p$  del Sn se encuentran en estados ocupados y desocupados que van desde rangos de -4 a -3 eV en los puntos X y W, hasta niveles energéticos posteriores al nivel de Fermi, alrededor del punto  $\Gamma$ .

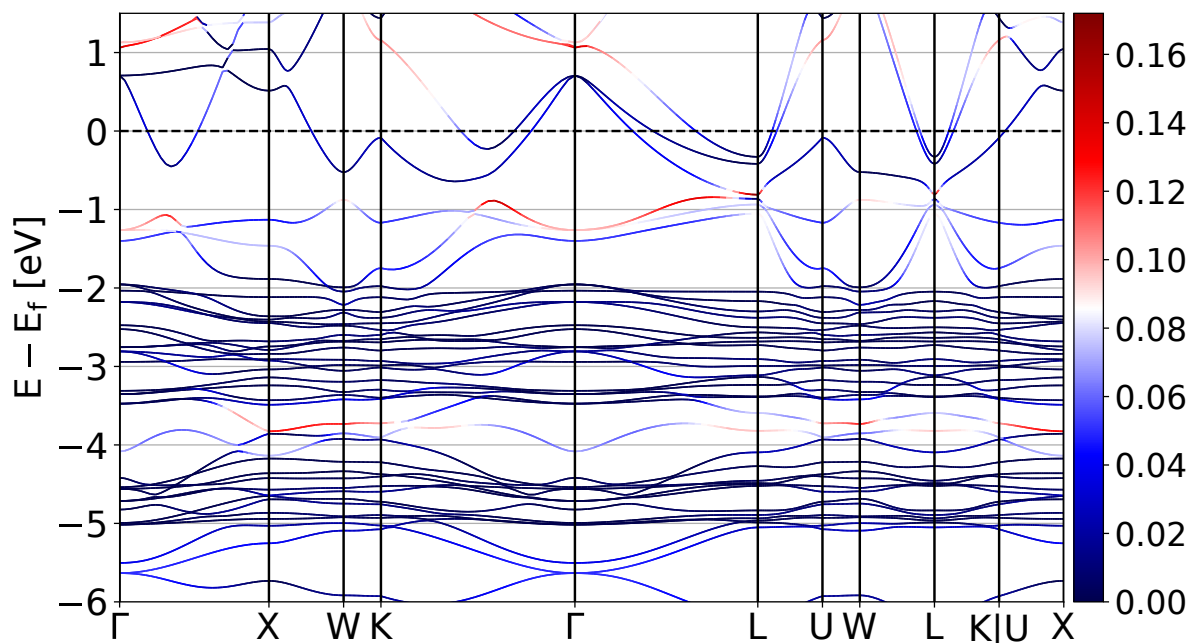


Figura 4.10: Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ . La intensidad de color rojo indica el grado de contribución de los orbitales  $p$  del átomo de Sn. La línea punteada representa el nivel de Fermi.

Por otro lado, los orbitales  $d$  y  $s$  de los iones de Au presentan características similares a las de los casos anteriores, observados en la Fig. 4.8 para el compuesto  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ ,

donde las contribuciones de los orbitales  $d$  se encuentran debajo de  $-2$  eV y las de los orbitales  $s$  se encuentran cercanos al nivel de Fermi. En estos compuestos con metales tetravalentes del grupo 14, los orbitales  $s$  de los iones de Au también se encuentran en los últimos estados ocupados, sin embargo, también hay bandas con contribuciones significativas de estados  $s$  desocupados, como se observa en la Fig. 4.11.

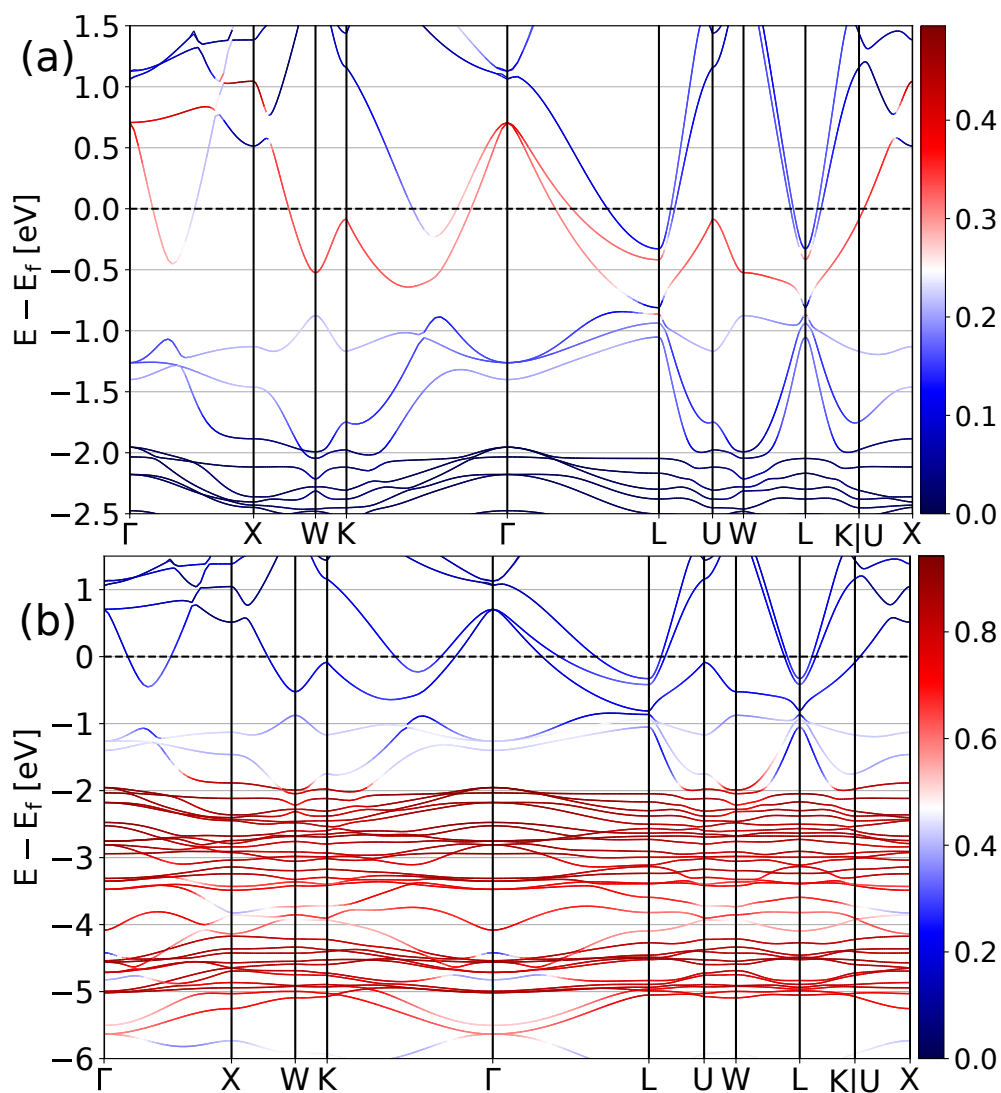


Figura 4.11: Estructuras de bandas electrónicas del compuesto  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$ . La intensidad de color rojo indica el grado de contribución de los orbitales (a)  $s$  y (b)  $d$  de los iones de Au. La línea punteada representa el nivel de Fermi.

Todas las estructuras de bandas electrónicas restantes de la subfamilia de aureros con metales tetravalentes del grupo 4 se muestran en las Figs. 6.14 - 6.18 del Apéndice.

# Capítulo 5

## Conclusiones y Direcciones Futuras

En la presente tesis se emplearon métodos computacionales basados en los principios de la mecánica cuántica para proponer nuevos materiales y predecir sus propiedades físicas y químicas. En particular, se presentan estudios teórico-computacionales de una nueva familia de materiales aururos alcalinos con propiedades electrónicas poco usuales.

Los cálculos de dispersiones de fonones muestran que los ocho compuestos  $\text{Rb}_2\text{TiAu}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TiAu}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrAu}_6$ ,  $\text{K}_2\text{HfAu}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{PbAu}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{SnAu}_6$  de la familia de aururos con fórmula general  $\text{A}_2\text{MAu}_6$  son dinámicamente estables en la estructura de perovskita doble dentro del grupo de simetría cúbico  $Fm\bar{3}m$  (tipo  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ). Las variaciones de las bandas prohibidas de fonones en estos materiales podrían conducir a la futura ingeniería de la estructura de fonones y al ajuste de bandas prohibidas de fonones [76]. Por ejemplo, al diseñar dos materiales con brechas prohibidas de fonones que no coinciden, se podría tener una gran resistencia térmica interfacial [77].

El análisis topológico de Átomos en Moléculas de Bader muestra que los compuestos presentan iones de Au con carácter aniónico. También se demostró que existen interacciones de enlace en los pares Au—M y Au—Au, que fueron analizadas por el método de análisis de Crystal Orbital Hamilton Population (COHP).

Finalmente, los cálculos de la estructura de bandas electrónicas muestran desdoblamientos de energía generalmente causados por átomos pesados con fuertes interacciones de acoplamiento espín-órbita. En la subfamilia con metales de grupo 4, los últimos estados electrónicos ocupados cerca de la energía de Fermi están gobernados por orbitales  $s$

de los átomos de oro; los estados de conducción solamente se encuentran alrededor del punto  $\Gamma$  de momento cero. Por otro lado, en la subfamilia con metales de grupo 14, los últimos estados electrónicos ocupados cerca de la energía de Fermi también están gobernados por orbitales  $s$  de átomos de oro, sin embargo, existen bandas con estados de orbitales  $s$  desocupados, así como estados de conducción en toda la primera Zona de Brillouin y un "bolsillo" de electrones en el camino de momento  $\Gamma-X$ .

Las diferencias de las propiedades químicas y físicas de los compuestos son atribuidos a la interacción de los orbitales  $d$  ó  $p$  del ion metálico tetravalente (M) con los seis aniones de oro circundantes en la geometría octaédrica.

Los materiales aururos son un tema de la ciencia de materiales muy poco explorado que podría dar lugar a un amplio abanico de oportunidades. En el futuro se apunta a realizar una búsqueda más exhaustiva de materiales aururos que podrían presentar desde un carácter semiconductor, como es el caso del CsAu, hasta materiales con fuertes correlaciones electrónicas que debieran ser investigadas y explicadas a través de teorías más sofisticadas como la Teoría del Campo Medio Dinámico (DMFT) [78].

# Apéndice del Capítulo 4

Tabla 6.1: Distancias optimizadas de la familia de compuestos de aururo (en Å)

Composición	Parámetro	M—Au	Au—Au (O)	Au—Au (o)	Fonones
Cs <sub>2</sub> TiAu <sub>6</sub>	6.874	2.649	3.747	3.126	NO
Cs <sub>2</sub> ZrAu <sub>6</sub>	6.988	2.747	3.886	3.101	NO
Cs <sub>2</sub> HfAu <sub>6</sub>	6.964	2.722	3.849	3.114	NO
Cs <sub>2</sub> SnAu <sub>6</sub>	6.902	2.785	3.938	2.963	Sí
Cs <sub>2</sub> PbAu <sub>6</sub>	6.991	2.873	4.064	2.926	Sí
Rb <sub>2</sub> TiAu <sub>6</sub>	6.735	2.622	3.709	3.025	Sí
Rb <sub>2</sub> ZrAu <sub>6</sub>	6.865	2.721	3.849	3.015	Sí
Rb <sub>2</sub> HfAu <sub>6</sub>	6.839	2.698	3.816	3.022	Sí
Rb <sub>2</sub> SnAu <sub>6</sub>	6.794	2.737	3.872	2.921	NO
Rb <sub>2</sub> PbAu <sub>6</sub>	6.883	2.818	3.986	2.896	NO
K <sub>2</sub> TiAu <sub>6</sub>	6.626	2.592	3.665	2.961	Sí
K <sub>2</sub> ZrAu <sub>6</sub>	6.771	2.694	3.881	2.959	Sí
K <sub>2</sub> HfAu <sub>6</sub>	6.746	2.673	3.780	2.965	Sí

Tabla 6.2: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ .  $e_i$ ,  $\rho_B$  y  $\Omega_B$  representan lo mismo que en la Tabla 4.2.

Átomo	$e_i$	$\rho_B$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.537	28.05
Au (2)	11	11.540	28.08
Au (3)	11	11.554	28.20
Au (4)	11	11.556	28.22
Au (5)	11	11.530	27.98
Au (6)	11	11.524	27.93
Rb (1)	9	8.259	22.69
Rb (2)	9	8.259	22.69
Zr (1)	12	10.236	14.89

Tabla 6.3: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ .  $e_i$ ,  $\rho_B$  y  $\Omega_B$  representan lo mismo que en la Tabla 4.2.

Átomo	$e_i$	$\rho_B$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.523	27.58
Au (2)	11	11.526	27.60
Au (3)	11	11.538	27.72
Au (4)	11	11.542	27.75
Au (5)	11	11.559	27.90
Au (6)	11	11.552	27.85
Rb (1)	9	8.259	22.45
Rb (2)	9	8.259	22.45
Hf (1)	10	8.237	14.85

Tabla 6.4: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $\text{K}_2\text{TiAu}_6$ .  $e_i$ ,  $\rho_B$  y  $\Omega_B$  representan lo mismo que en la Tabla 4.2.

Átomo	$e_i$	$\rho_B$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.484	26.57
Au (2)	11	11.489	26.62
Au (3)	11	11.502	26.72
Au (4)	11	11.507	26.77
Au (5)	11	11.481	26.57
Au (6)	11	11.471	26.48
K (1)	9	8.254	17.42
K (2)	9	8.254	17.42
Ti (1)	12	10.554	11.09



Tabla 6.5: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $K_2ZrAu_6$ .  $e_i$ ,  $\rho_B$  y  $\Omega_B$  representan lo mismo que en la Tabla 4.2.

Átomo	$e_i$	$\rho_B$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.538	27.98
Au (2)	11	11.541	28.01
Au (3)	11	11.556	28.14
Au (4)	11	11.560	28.17
Au (5)	11	11.530	27.90
Au (6)	11	11.523	27.85
K (1)	9	8.240	18.34
K (2)	9	8.240	18.34
Zr (1)	12	10.267	14.72

Tabla 6.6: Carga calculada por átomo a través del análisis topológico de AEM de Bader para el compuesto  $K_2HfAu_6$ .  $e_i$ ,  $\rho_B$  y  $\Omega_B$  representan lo mismo que en la Tabla 4.2.

Átomo	$e_i$	$\rho_B$	$\Omega_B$
Au (1)	11	11.521	27.50
Au (2)	11	11.524	27.53
Au (3)	11	11.538	27.65
Au (4)	11	11.542	27.68
Au (5)	11	11.561	27.84
Au (6)	11	11.554	27.79
K (1)	9	8.240	18.15
K (2)	9	8.240	18.15
Hf (1)	10	8.275	14.75

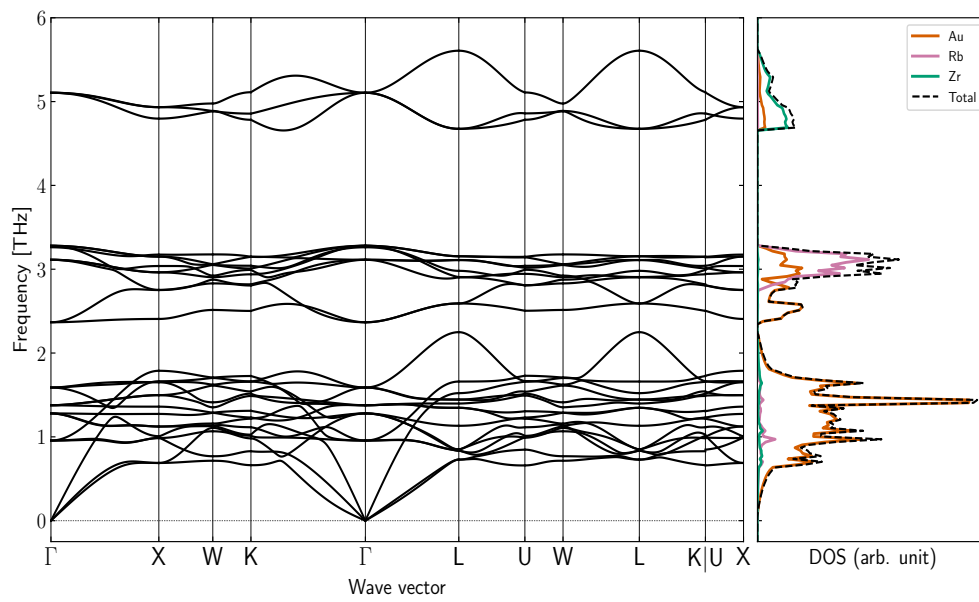


Figura 6.1: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ .

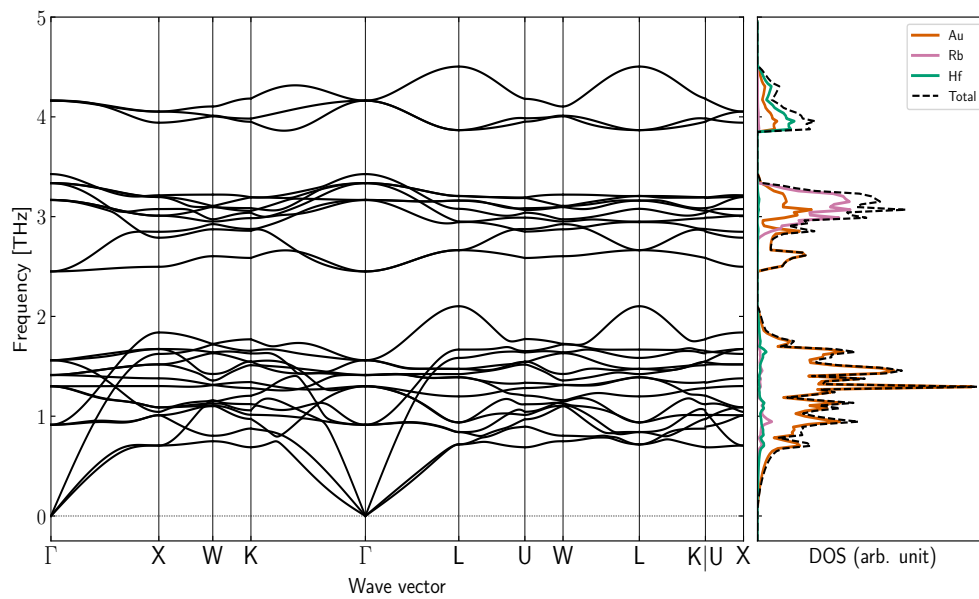


Figura 6.2: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ .

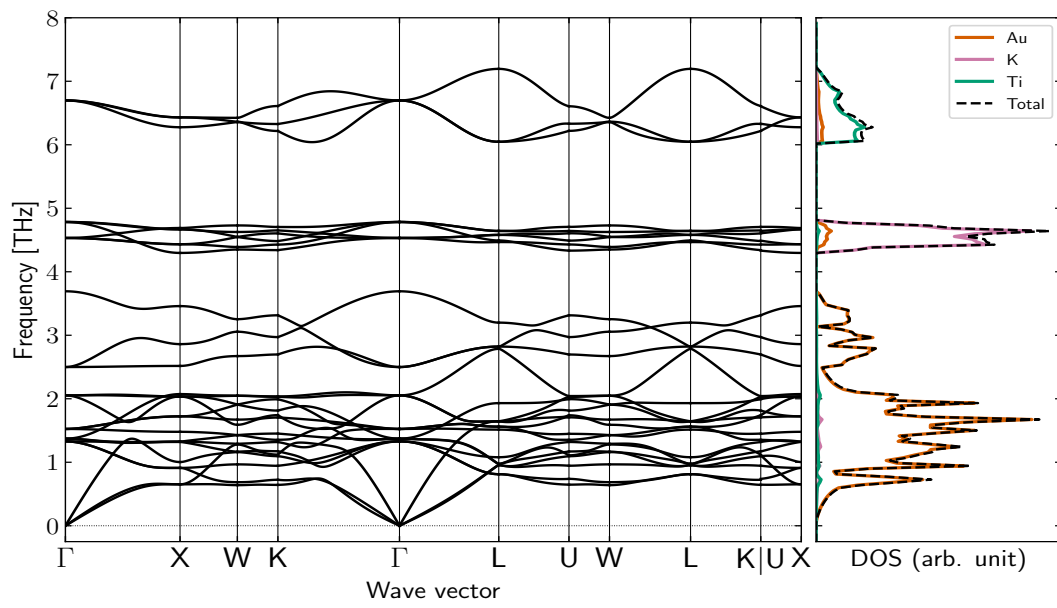


Figura 6.3: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $K_2TiAu_6$ .

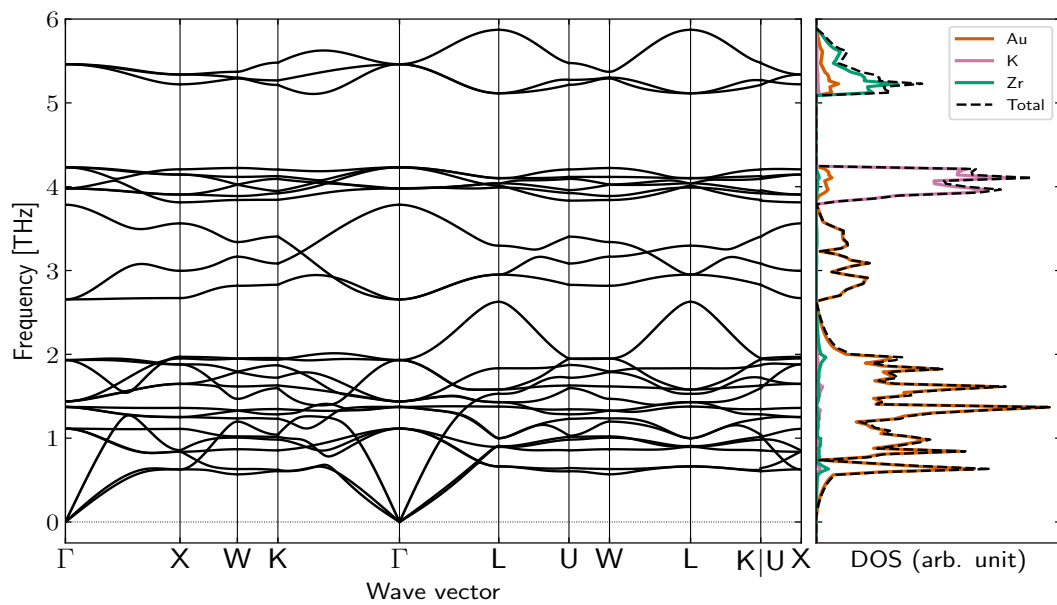


Figura 6.4: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $K_2ZrAu_6$ .

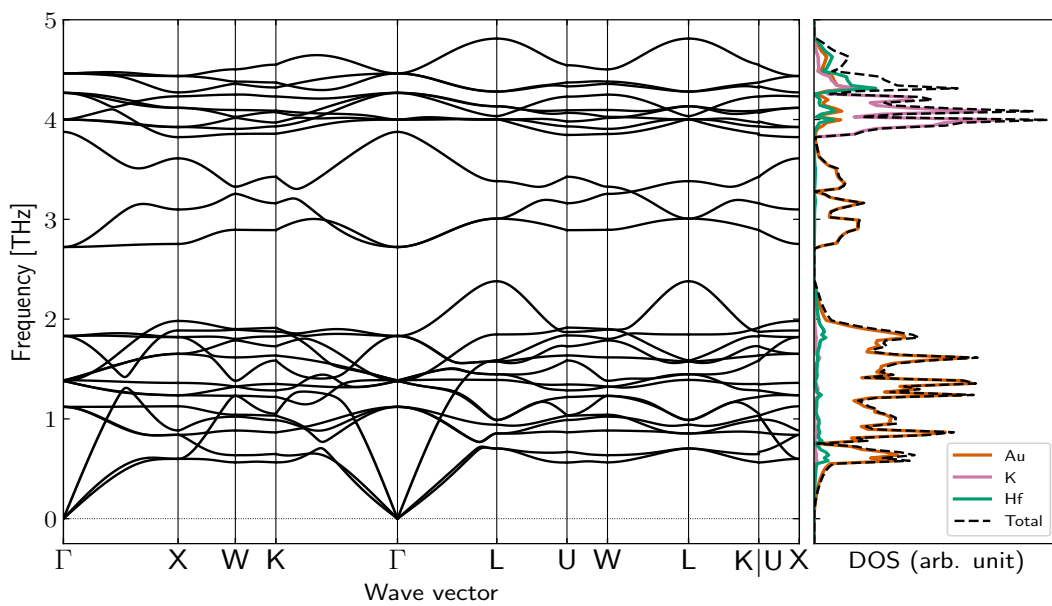


Figura 6.5: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $K_2HfAu_6$ .

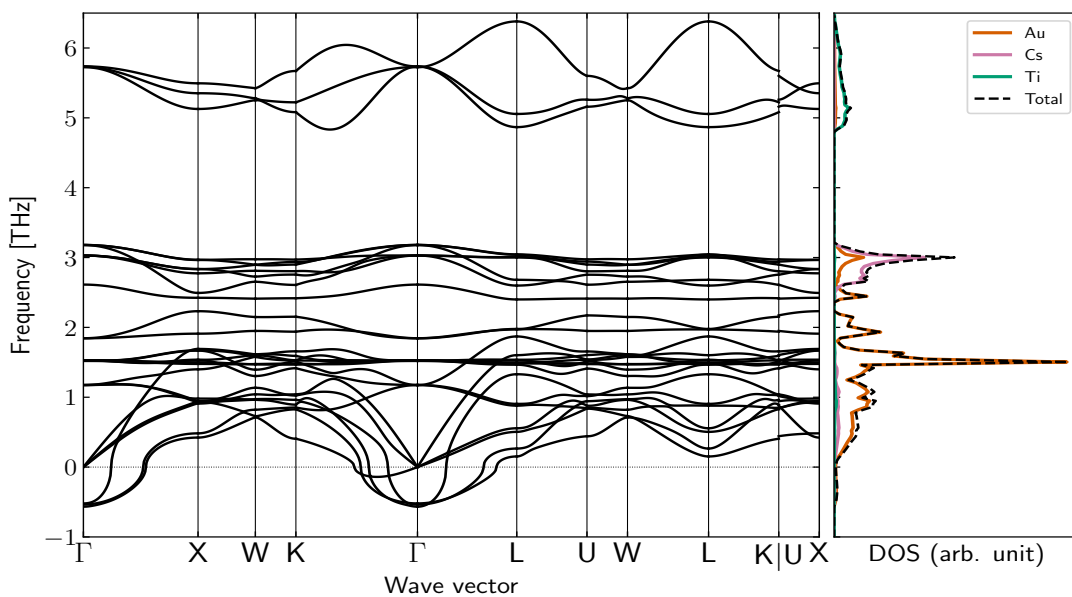


Figura 6.6: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $Cs_2TiAu_6$ .

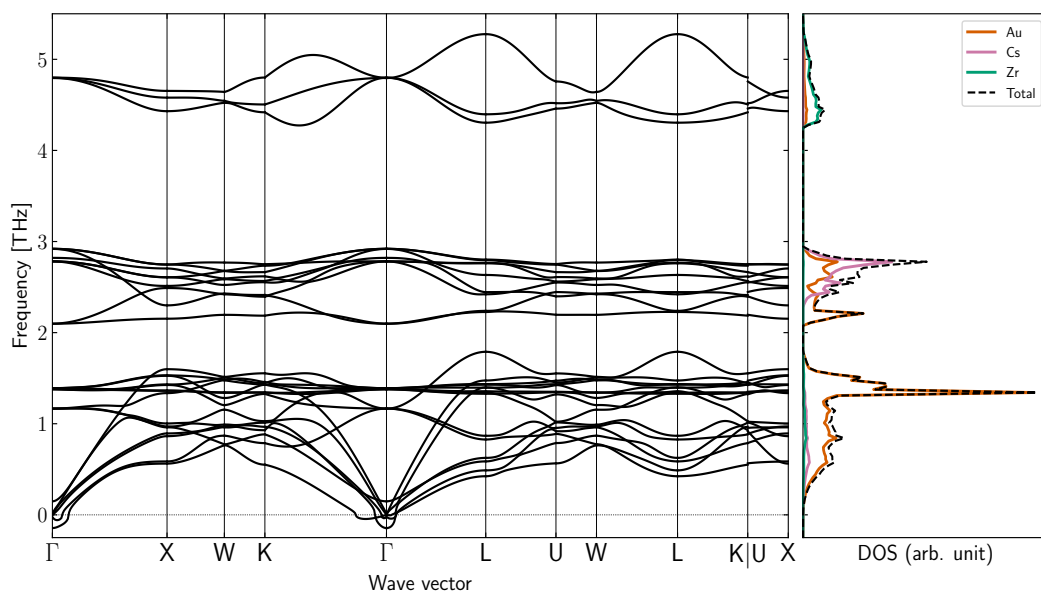


Figura 6.7: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $\text{Cs}_2\text{ZrAu}_6$ .

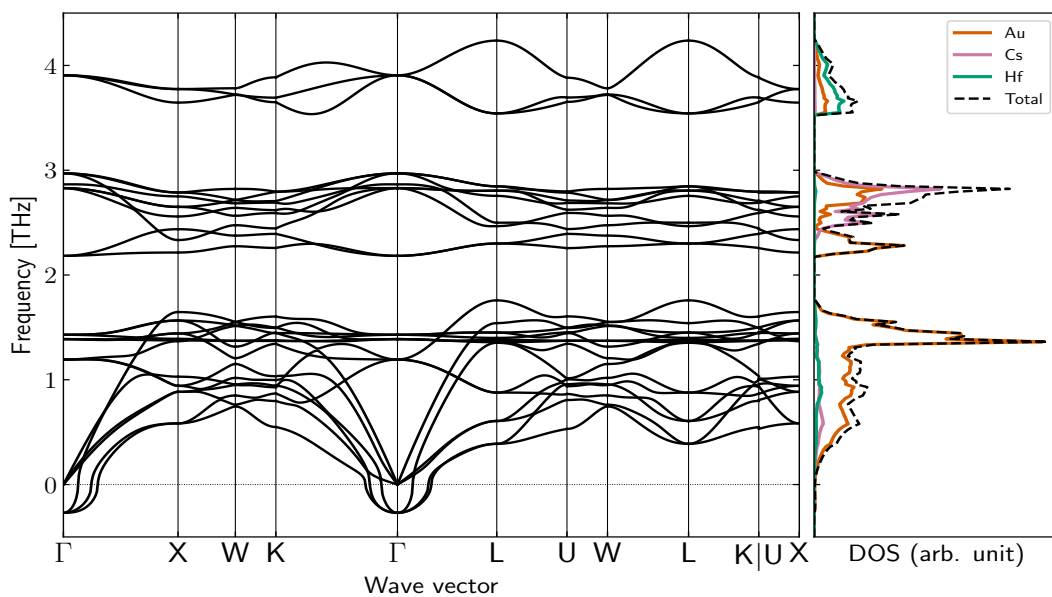


Figura 6.8: Dispersión de fonones y densidad de estados vibracionales de  $\text{Cs}_2\text{HfAu}_6$ .

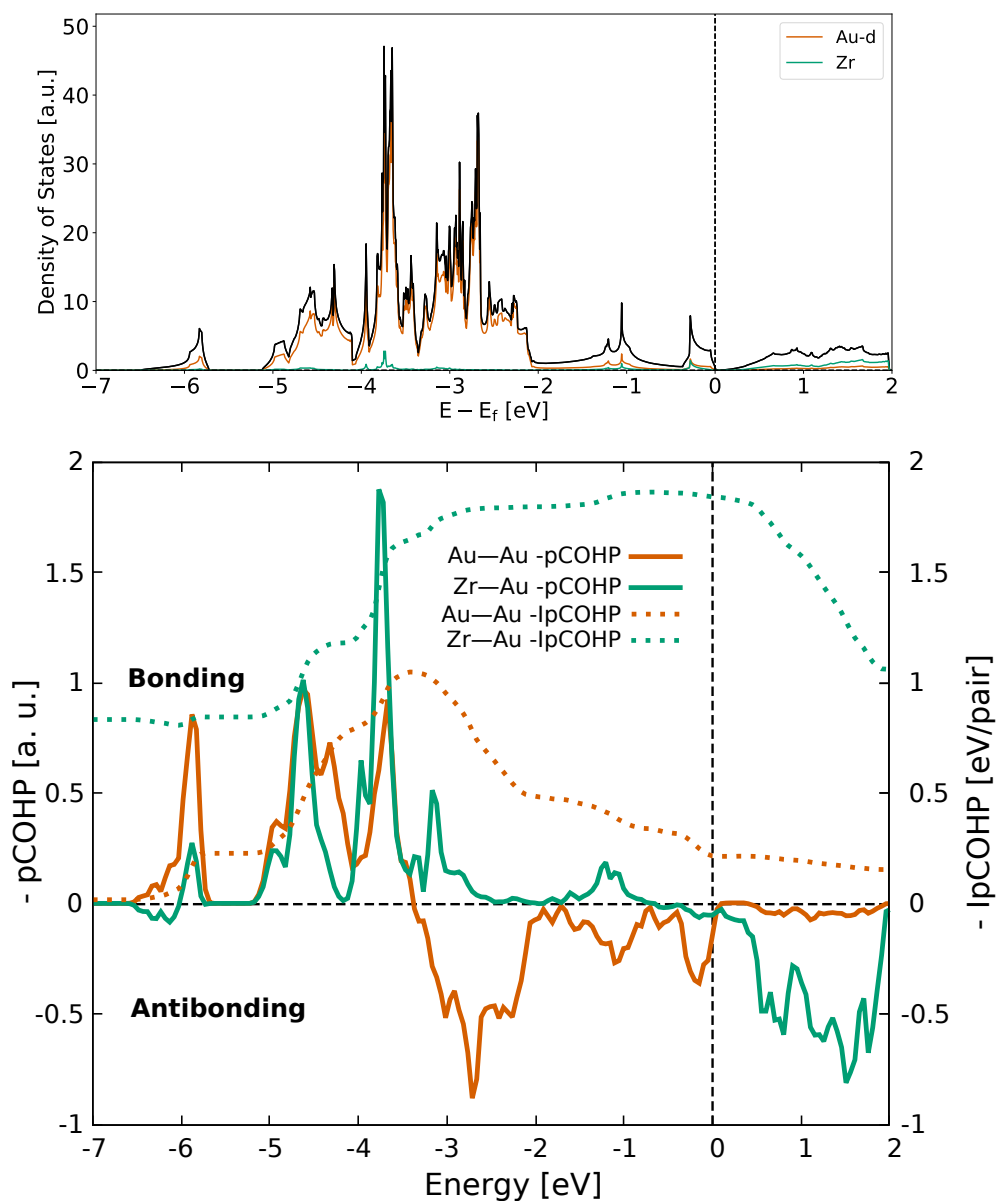


Figura 6.9: Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de  $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ .

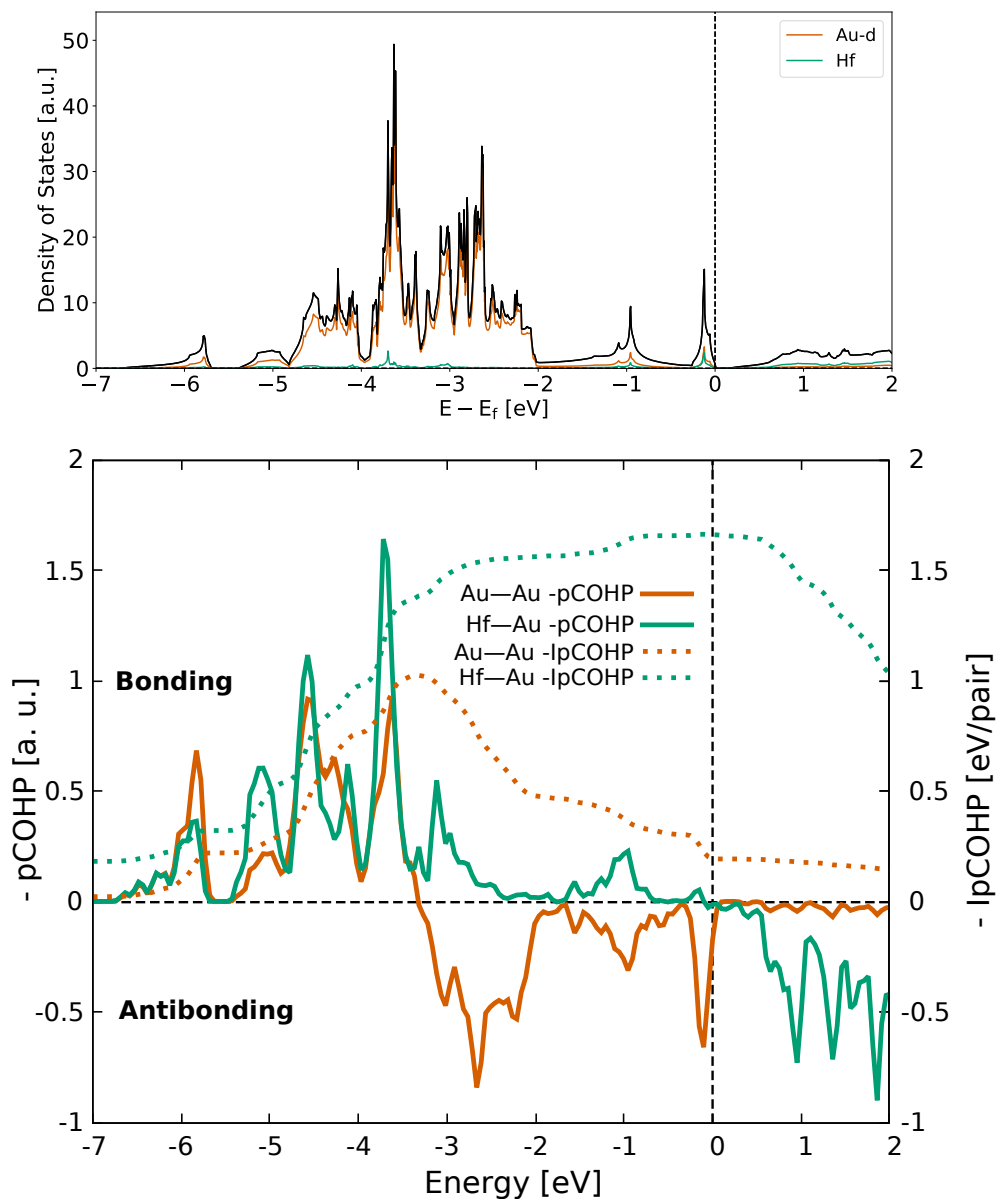


Figura 6.10: Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de  $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ .

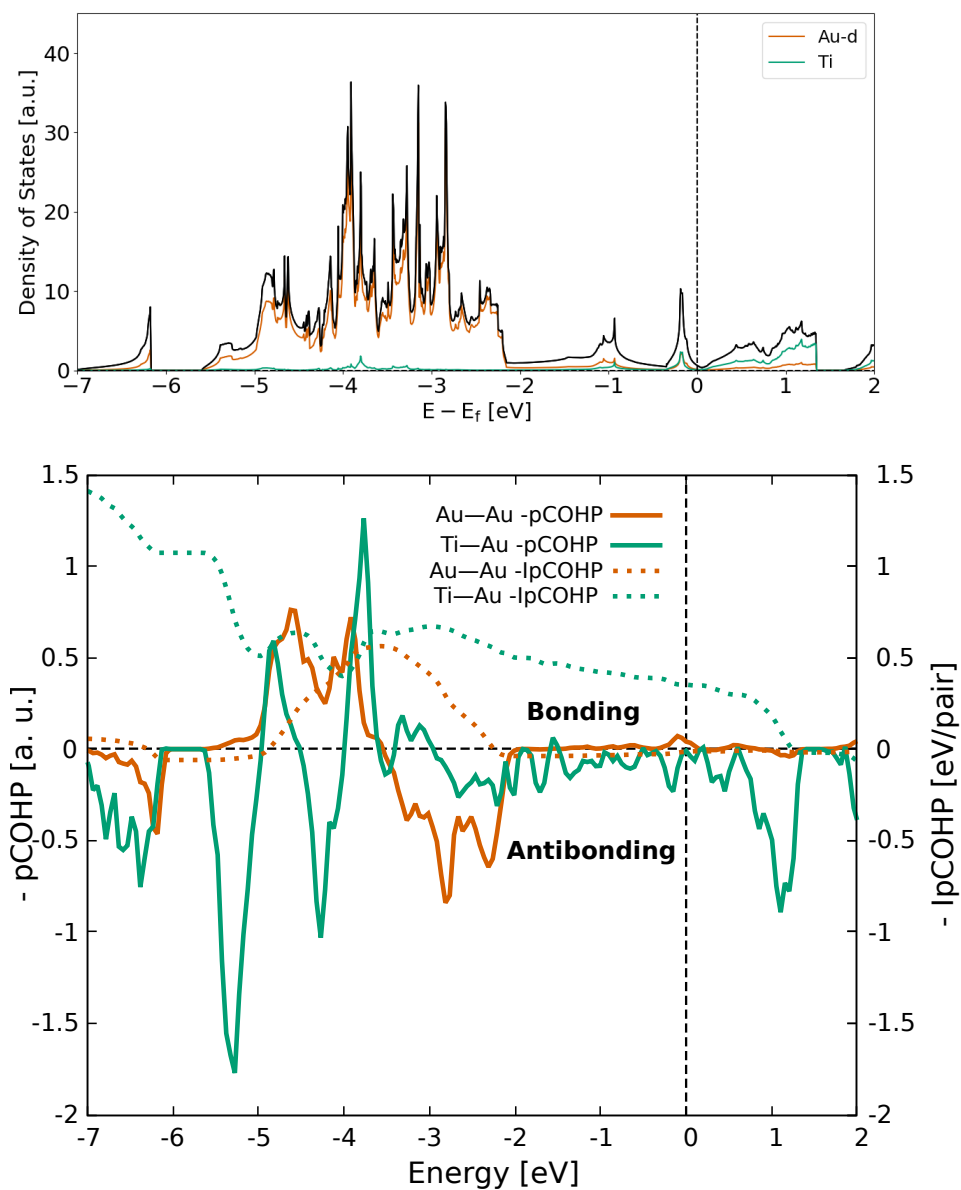


Figura 6.11: Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de  $K_2TiAu_6$ .



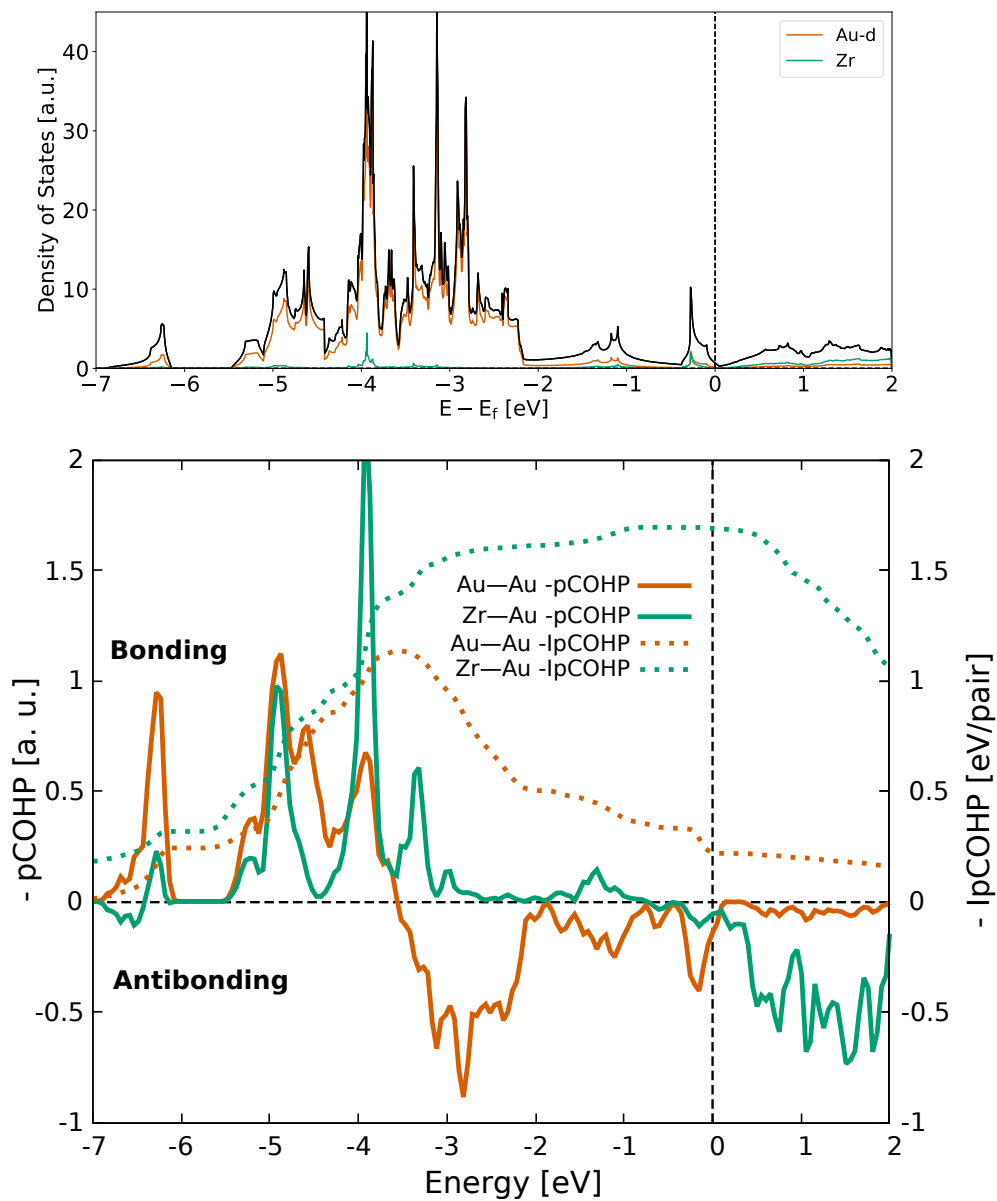


Figura 6.12: Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de  $K_2ZrAu_6$ .

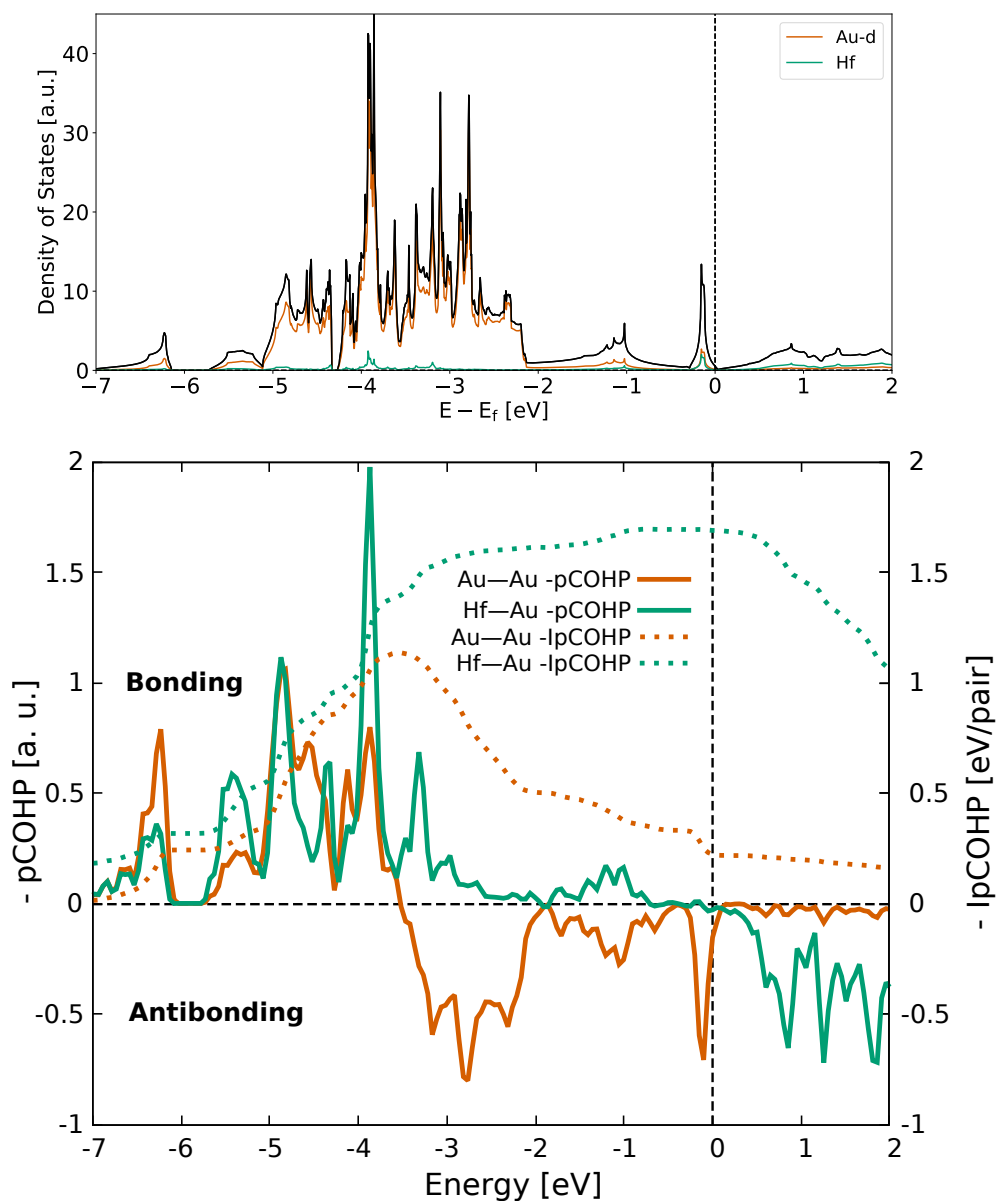


Figura 6.13: Densidad de estados electrónica calculada y pCOHP e IpCOHP de  $K_2HfAu_6$ .

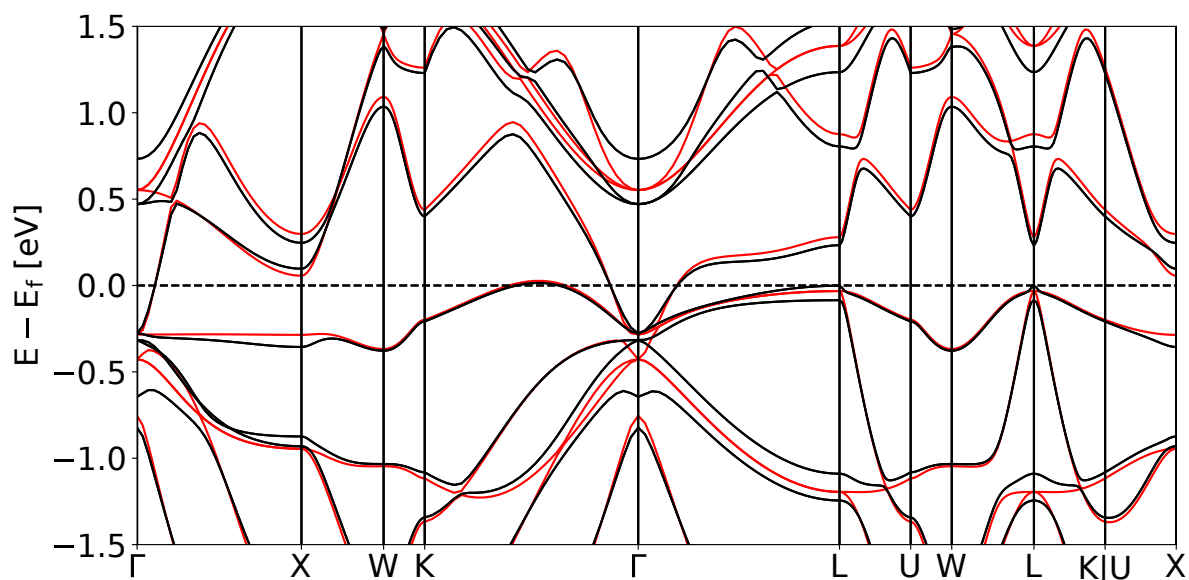


Figura 6.14: Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto  $\text{Rb}_2\text{ZrAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi.

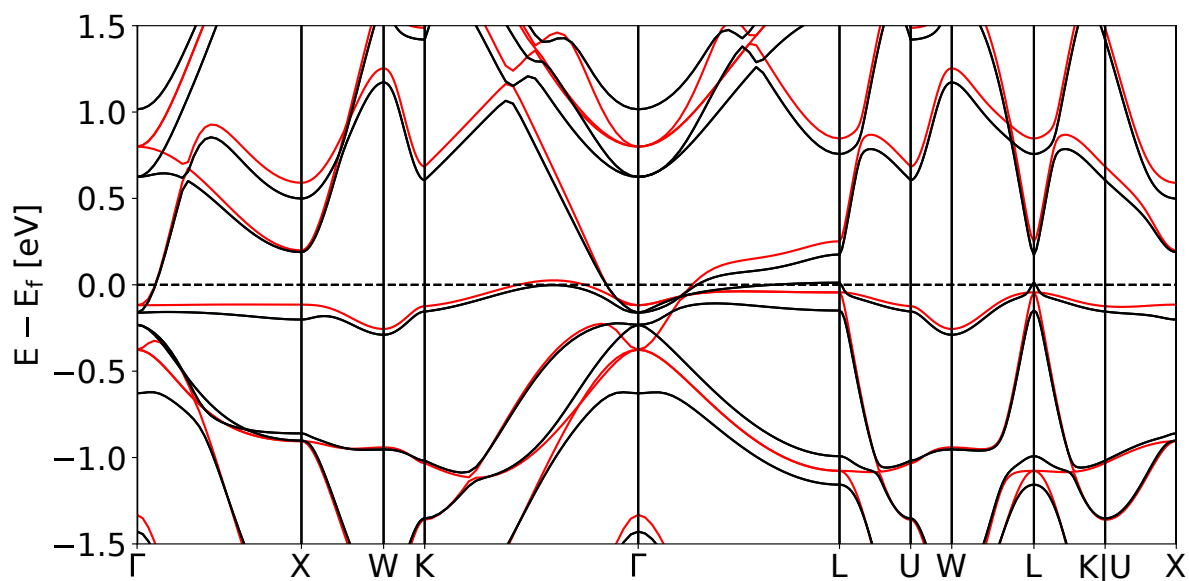


Figura 6.15: Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto  $\text{Rb}_2\text{HfAu}_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi.

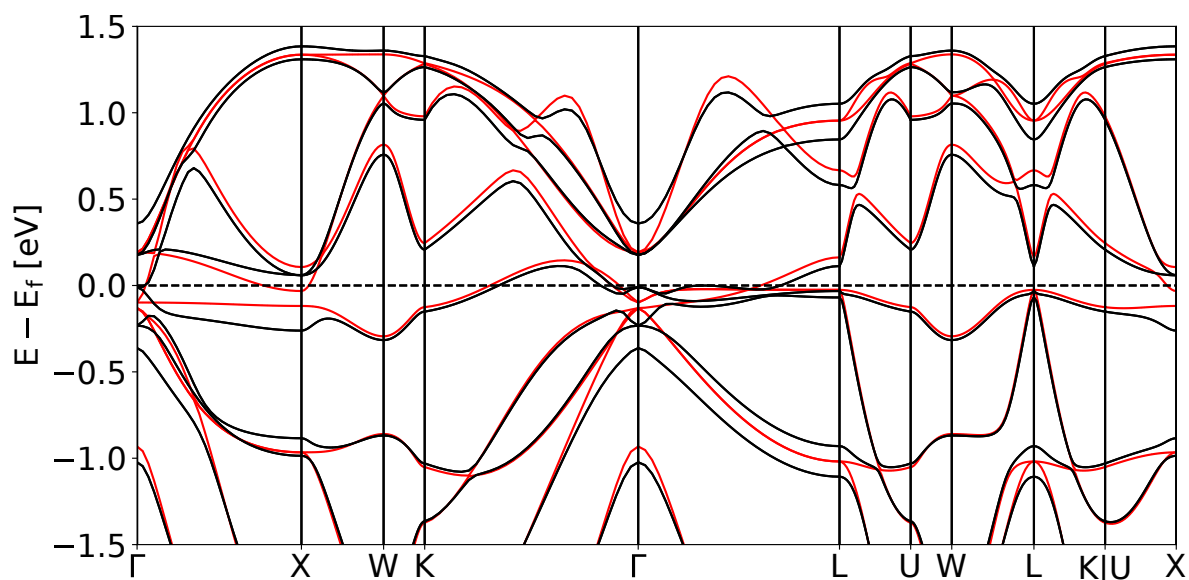


Figura 6.16: Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto  $K_2TiAu_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi.

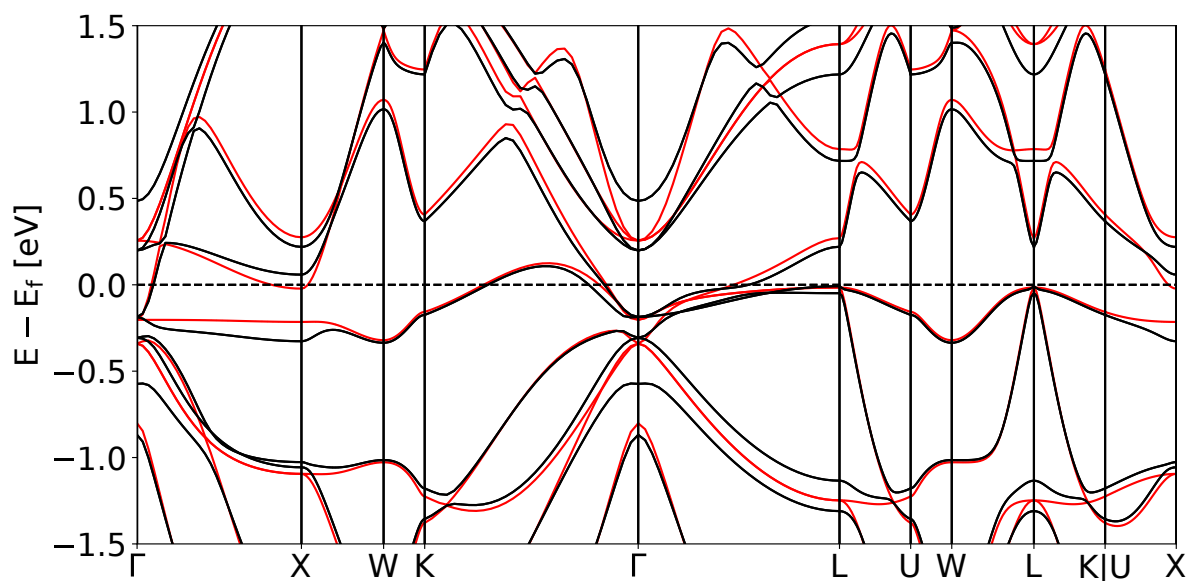


Figura 6.17: Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto  $K_2ZrAu_6$ . Las líneas sólidas negras (rojas) representan la estructura de bandas con (sin) acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi.

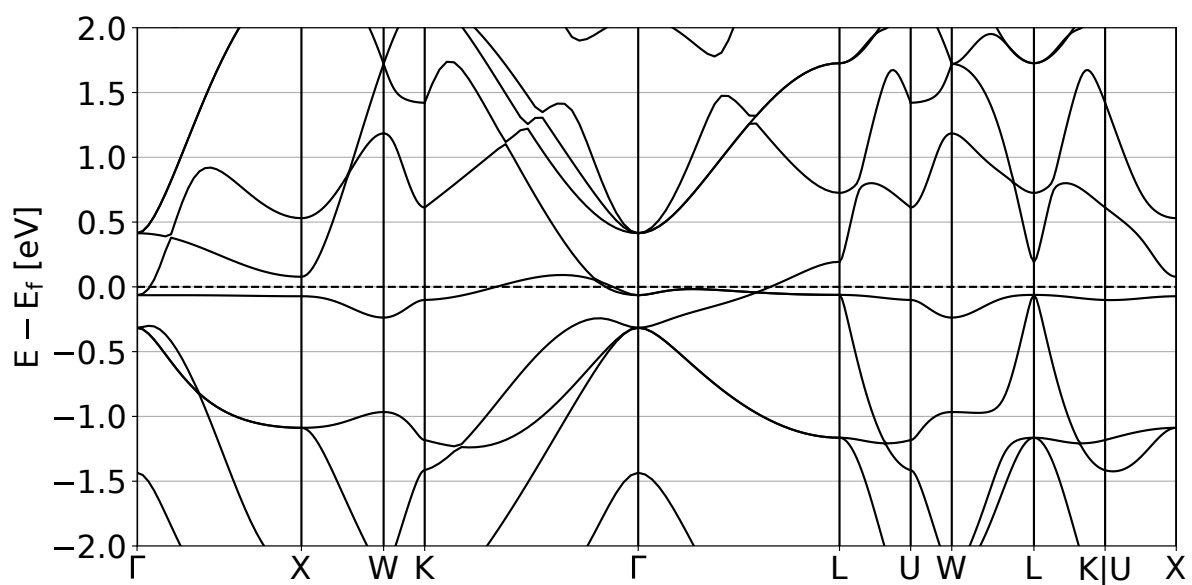


Figura 6.18: Estructura de bandas electrónicas calculada del compuesto  $K_2HfAu_6$ . Las líneas sólidas negras representan la estructura de bandas sin acoplamiento espín-órbita (SOC). La línea punteada representa el nivel de Fermi.

# Bibliografía

- [1] Zettili, N. *Quantum Mechanics: Concepts and Applications* (Wiley, 2009). URL <https://books.google.com.mx/books?id=6jXlpJCSz98C>.
- [2] Curtarolo, S. *et al.* Aflow: An automatic framework for high-throughput materials discovery. *Computational Materials Science* **58**, 218 – 226 (2012). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025612000717>.
- [3] Schorsch, D. Gold in ancient egypt. URL [https://www.metmuseum.org/toah/hd/egold/hd\\_egold.htm](https://www.metmuseum.org/toah/hd/egold/hd_egold.htm).
- [4] Pauling, L. *General chemistry* (Dover Publ., 1988), 3rd edn.
- [5] Scarabelli, L., Sánchez-Iglesias, A., Pérez-Juste, J. & Liz-Marzán, L. M. A “tips and tricks” practical guide to the synthesis of gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 4270–4279 (2015). URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02123>.
- [6] Pyykkö, P. Relativity, gold, closed-shell interactions, and csaunh3. *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 3573–3578. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-3773%2820021004%2941%3A19%3C3573%3A%3AAID-ANIE3573%3E3.0.CO%3B2-R>.
- [7] Gimeno, M. C. & Laguna, A. Some recent highlights in gold chemistry. *Gold Bulletin* **36**, 83–92 (2003). URL <https://doi.org/10.1007/BF03215495>.
- [8] Schwerdtfeger, P. Relativistic effects in properties of gold. *Heteroatom Chemistry* **13**, 578–584 (2002). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/>

- 10.1002/hc.10093. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/hc.10093>.
- [9] Kienast, G., Verma, J. & Klemm, W. Das Verhalten der Alkalimetalle zu Kupfer, Silber und Gold. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **310**, 143–169.
- [10] Spicer, W. E., Sommer, A. H. & White, J. G. Studies of the semiconducting properties of the compound CsAu. *Phys. Rev.* **115**, 57–62 (1959). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.115.57>.
- [11] Pelton, A. D. The AuCs (gold-cesium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7**, 19–23 (1986). URL <https://doi.org/10.1007/BF02874975>.
- [12] Pelton, A. D. The AuRb (gold-rubidium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7**, 139–142 (1986). URL <https://doi.org/10.1007/BF02881551>.
- [13] Tinelli, G. & Holcomb, D. NMR and structural properties of CsAu and RbAu. *Journal of Solid State Chemistry* **25**, 157–168 (1978). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459678900993>.
- [14] Liu, T. L. Optical properties of RbAu and CsAu. *Phys. Rev. B* **12**, 3008–3012 (1975). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.3008>.
- [15] Miao, M. *et al.* On the stereochemical inertness of the auride lone pair: Ab initio studies of Au<sub>a</sub> (a = K, Rb, Cs). *Inorganic Chemistry* **52**, 8183–8189 (2013). URL <https://doi.org/10.1021/ic400947p>.
- [16] Feldmann, C. & Jansen, M. Cs<sub>3</sub>AuO, the first ternary oxide with anionic gold. *Angewandte Chemie International Edition in English* **32**, 1049–1050 (1993). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.199310491>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.199310491>.
- [17] Pantelouris, A., Kueper, G., Hormes, J., Feldmann, C. & Jansen, M. Anionic gold in Cs<sub>3</sub>AuO and Rb<sub>3</sub>AuO established by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 11749–11753 (1995). URL <https://doi.org/10.1021/ja00152a016>.

- [18] Karpov, A., Nuss, J., Wedig, U. & Jansen, M. Covalently bonded [pt]- chains in bap: extension of the zintl-klemm concept to anionic transition metals? *Journal of the American Chemical Society* **126**, 14123–14128 (2004). URL <https://doi.org/10.1021/ja0401186>.
- [19] Karpov, A., Konuma, M. & Jansen, M. An experimental proof for negative oxidation states of platinum: Esca-measurements on barium platinumides. *Chem. Commun.* 838–840 (2006). URL <http://dx.doi.org/10.1039/B514631C>.
- [20] Mudring, A.-V. *et al.* Cesiumauride ammonia (1/1), csaunh3: A crystalline analogue to alkali metals dissolved in ammonia? *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 120–124.
- [21] Dietzel, P. D. C. & Jansen, M. Synthesis and crystal structure determination of tetramethylammonium auride. *Chem. Commun.* 2208–2209 (2001). URL <http://dx.doi.org/10.1039/B105648B>.
- [22] Andersen, T., Haugen, H. K. & Hotop, H. Binding energies in atomic negative ions: Iii. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **28**, 1511–1533 (1999). URL <https://doi.org/10.1063/1.556047>, eprint={<https://doi.org/10.1063/1.556047>}.
- [23] Ju, M.-G. *et al.* Earth-abundant nontoxic titanium(iv)-based vacancy-ordered double perovskite halides with tunable 1.0 to 1.8 eV bandgaps for photovoltaic applications. *ACS Energy Letters* **3**, 297–304 (2018). URL <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01167>.
- [24] Sommer, A. Alloys of gold with alkali metals. *Nature* **152**, 215–215 (1943). URL <https://doi.org/10.1038/152215a0>.
- [25] Spicer, W. E. Photoemission and band structure of the semiconducting compound csau. *Phys. Rev.* **125**, 1297–1299 (1962). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.125.1297>.



- [26] Feldmann, C. & Jansen, M. Cs<sub>3</sub>AuO, the first ternary oxide with anionic gold. *Angewandte Chemie International Edition in English* **32**, 1049–1050 (1993). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.199310491>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.199310491>.
- [27] Pantelouris, A., Kueper, G., Hormes, J., Feldmann, C. & Jansen, M. Anionic gold in Cs<sub>3</sub>AuO and Rb<sub>3</sub>AuO established by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 11749–11753 (1995). URL <https://doi.org/10.1021/ja00152a016>.
- [28] Mudring, A.-V. & Jansen, M. Base-induced disproportionation of elemental gold. *Angewandte Chemie International Edition* **39**, 3066–3067. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-3773%2820000901%2939%3A17%3C3066%3A%3AAID-ANIE3066%3E3.0.CO%3B2-J>.
- [29] Mudring, A.-V., Nuss, J., Wedig, U. & Jansen, M. Mixed valent gold oxides: Syntheses, structures, and properties of Rb<sub>5</sub>Au<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, Rb<sub>7</sub>Au<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, and Cs<sub>7</sub>Au<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **155**, 29 – 36 (2000). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459600988819>.
- [30] Gagliardi, L. When does gold behave as a halogen? predicted uranium tetraauride and other MAu<sub>4</sub> tetrahedral species, (m = Ti, Zr, Hf, Th). *Journal of the American Chemical Society* **125**, 7504–7505 (2003). URL <https://doi.org/10.1021/ja035385a>.
- [31] Erdogdu, Y., Jian, T., Lopez, G. V., Li, W.-L. & Wang, L.-S. On the electronic structure and chemical bonding of titanium tetraauride: Tia<sub>4</sub> and tiau<sub>4</sub>. *Chemical Physics Letters* **610-611**, 23 – 28 (2014). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261414005946>.
- [32] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 6050–6051 (2009). URL <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.

- [33] Euvrard, J., Wang, X., Li, T., Yan, Y. & Mitzi, D. B. Is cs<sub>2</sub>tibr<sub>6</sub> a promising pb-free perovskite for solar energy applications? *J. Mater. Chem. A* **8**, 4049–4054 (2020). URL <http://dx.doi.org/10.1039/C9TA13870F>.
- [34] Dirac, P. A. M. & Fowler, R. H. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **123**, 714–733 (1929). URL <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1929.0094>. <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1929.0094>.
- [35] Dirac, P. A. M. *The principles of quantum mechanics* (Oxford university press, 1958).
- [36] Schrödinger, E. *Collected papers on wave mechanics*, vol. 302 (American Mathematical Soc., 2003).
- [37] Rayleigh, L. *The theory of sound*. mac millan (1945).
- [38] Ritz, W. Über eine neue methode zur lösung gewisser variations probleme der matematischen (1908).
- [39] Hellmann, H. Zur rolle der kinetischen elektronenenergie für die zwischenatomaren kräfte. *Zeitschrift für Physik* **85**, 180–190 (1933). URL <https://doi.org/10.1007/BF01342053>.
- [40] Feynman, R. P. Forces in molecules. *Phys. Rev.* **56**, 340–343 (1939). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>.
- [41] Politzer, P. & Murray, J. S. The hellmann-feynman theorem: a perspective. *Journal of Molecular Modeling* **24**, 266 (2018). URL <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3784-7>.
- [42] Anderson, P. W. More is different. *Science* **177**, 393–396 (1972). URL <http://www.jstor.org/stable/1734697>.

- [43] Szabo, A. & Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry (Dover Publications, 2012). URL <https://books.google.com.mx/books?id=KQ3DAgAAQBAJ>.
- [44] Taroni, A. Philip warren anderson (1923–2020). *Nature Physics* **16**, 502–502 (2020). URL <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0904-y>.
- [45] Coleman, P. *Introduction to Many-Body Physics* (Cambridge University Press, 2015). URL <https://books.google.com.mx/books?id=kcrZCgAAQBAJ>.
- [46] Tully, J. C. *Perspective on „Zur Quantentheorie der Molekeln“*, 173–176 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001). URL [https://doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7_3).
- [47] Born, M. & Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19273892002>.
- [48] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89–110 (1928).
- [49] de la Peña, L. *Introducción a la mecánica cuántica*. Ediciones científicas universitarias: Serie Texto Científico Universitario (Universidad Nacional Autónoma de México, 1991). URL <https://books.google.com.mx/books?id=LxweAAAACAAJ>.
- [50] Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press, 2006). URL <https://books.google.com.mx/books?id=v2ElZFCKeBsC>.
- [51] Parr, R. & Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. International Series of Monographs on Chemistry (Oxford University Press, 1994). URL <https://books.google.com.mx/books?id=mGOpScSIwU4C>.

- [52] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542–548 (1927).
- [53] Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 32 (1927).
- [54] Born, M., Blin-Stoyle, R. & Radcliffe, J. *Atomic Physics* (Blackie, 1969). URL <https://books.google.com.mx/books?id=60AIAAAAIAAJ>.
- [55] Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [56] Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**, 376–385 (1930).
- [57] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [58] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [59] Marzari, N. *Ab-initio molecular dynamics for metallic systems*. Ph.D. thesis (1996). URL [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:30045813](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:30045813). Bibliographic information available from INIS: [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:30045813](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:30045813); Available from British Library Document Supply Centre- DSC:D203390.
- [60] Perdew, J. P. *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* **46**, 6671–6687 (1992). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [61] Kresse, G., Furthmüller, J. & Hafner, J. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. *Europhysics Letters (EPL)* **32**, 729–734 (1995). URL <https://doi.org/10.1209/0295-5075/32/9/005>.

- [62] Togo, A. & Tanaka, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia* **108**, 1–5 (2015). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646215003127>.
- [63] Steiner, S., Khmelevskiy, S., Marsmann, M. & Kresse, G. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  alloys. *Phys. Rev. B* **93**, 224425 (2016). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.224425>.
- [64] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
- [65] Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **6**, 15 – 50 (1996).
- [66] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [67] Grimme, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787–1799.
- [68] Togo, A. & Tanaka, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scr. Mater.* **108**, 1–5 (2015).
- [69] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [70] Herath, U. *et al.* Pyprocar: A python library for electronic structure pre/post-processing. *Computer Physics Communications* **251**, 107080 (2020). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519303935>.
- [71] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, 1994).

- [72] Dronskowski, R. & Bloechl, P. E. Crystal orbital hamilton populations (cohp): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 8617–8624 (1993). URL <https://doi.org/10.1021/j100135a014>. <https://doi.org/10.1021/j100135a014>.
- [73] Parlinski, K., Li, Z. Q. & Kawazoe, Y. First-principles determination of the soft mode in cubic  $\text{ZrO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4063–4066 (1997).
- [74] Belpassi, L., Tarantelli, F., Sgamellotti, A. & Quiney, H. M. The electronic structure of alkali aurides. a four-component dirackohnsham study. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 4543–4554 (2006). URL <https://doi.org/10.1021/jp054938w>.
- [75] Deringer, V. L., Tchougréeff, A. L. & Dronskowski, R. Crystal orbital hamilton population (cohp) analysis as projected from plane-wave basis sets. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 5461–5466 (2011). URL <https://doi.org/10.1021/jp202489s>.
- [76] Jiang, J.-W. Phonon bandgap engineering of strained monolayer  $\text{MoS}_2$ . *Nanoscale* **6**, 8326–8333 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR00279B>.
- [77] Yin, Y. *et al.* Raman spectra and phonon structures of  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  crystal. *Communications Physics* **3**, 34 (2020). URL <https://doi.org/10.1038/s42005-020-0302-x>.
- [78] Kotliar, G. & Vollhardt, D. Strongly correlated materials: Insights from dynamical mean-field theory. *Physics Today* **57**, 53–59 (2004). URL <https://doi.org/10.1063/1.1712502>. <https://doi.org/10.1063/1.1712502>.