

Universidad de Oviedo
Departamento de Química Física y Analítica
Área de Química Física

Seminario de Investigación

**Efectos de polarización en la predicción de
estructuras ortorrómbicas en haluros alcalinos**

Miriam Marqués Arias

Septiembre 2001

D. J. Manuel Recio Muñiz, Profesor Titular de Química Física del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo,

CERTIFICA:

Que el trabajo titulado **Efectos de polarización en la predicción de estructuras ortorrómbicas en haluros alcalinos**, ha sido realizado bajo su dirección por Dña. Miriam Marqués Arias, constituyendo el Trabajo de Investigación del Tercer Ciclo de Doctorado, cuya presentación autoriza.

Oviedo, 7 de noviembre de 2002.

Fdo.: J. Manuel Recio Muñiz.

Agradecimientos

Me gustaría dedicar este Seminario de Investigación a mis compañeros del grupo de Química Cuántica de la Materia Condensada, Lorenzo Pueyo, Margarita Bermejo, Víctor Luaña, Evelio Francisco, Manuel Flórez, José Manuel Recio, Ángel Martín Pendás, Miguel Álvarez, Aurora Costales, Víctor García, Ruth Franco, Gabriel Sanjurjo, Paula Mori, Pablo Palacios y José Manuel Menéndez Montes.

En especial, al resto de doctorandos del grupo: Gabriel, Pablo, Mamel y Paula con los que he compartido momentos inolvidables y que han sido un apoyo en los momentos de desánimo, al vivir aventuras paralelas.

El mayor agradecimiento se lo debo a mi director J. Manuel Recio, por darme la oportunidad de acercarme al mundo de la Química Cuántica, por sus enseñanzas y su gran generosidad para sobrellevar siempre con una sonrisa las innumerables fatigas que le he ocasionado.

Índice General

1	Introducción	8
2	Metodología	13
2.1	El Modelo <i>ab initio</i> del Ion Perturbado	14
2.2	Modelo de polarización	18
2.2.1	Ecuaciones básicas del modelo de polarización	19
2.2.2	Polarizabilidades iónicas	24
2.2.3	Evaluación de la contribución de polarización	29
2.3	Estudio de las propiedades termodinámicas	30
2.4	Las estructuras cristalinas B1, B2 y B33 en haluros alcalinos: descripción y relaciones de transformación	33
2.4.1	Descripción de las estructuras B1, B2 y B33	34
2.4.2	Relaciones entre las estructuras B1, B2 y B33	39
2.5	Estrategia computacional	44
3	Resultados	46
3.1	Polimorfismo del NaBr	46
3.1.1	Estudio de las fases B1 y B2 del NaBr	46
3.1.2	Descripción <i>ai</i> PI de la fase B33 sin corrección de polarización	56
3.1.3	Descripción <i>ai</i> PI de la fase B33 con corrección de polarización	65
3.1.4	Transición de fase B1 \rightarrow B33	72
3.2	Polimorfismo del NaI	79
3.2.1	Descripción <i>ai</i> PI de la fase B33 con corrección de polarización	79
3.2.2	Transición de fase B1 \rightarrow B33	86
3.3	Influencia de la polarización en la predicción de la estructura ortorrómbica	90
4	Conclusiones	101

Índice de Tablas

2.1	Polarizabilidades experimentales (en \AA^3) de algunos iones mono- valentes tabuladas por Tessman <i>et al</i> (Referencia [48])	26
2.2	Polarizabilidades experimentales (en \AA^3) de los iones que intervien- nen en los haluros alcalinos tabuladas por Mahan [47]	27
2.3	Entorno del catión A^+ en la fase B33.	37
2.4	Entorno del anión X^- en la fase B33.	37
2.5	Entornos de los cationes Na^+ y Ag^+ generados a partir de la información experimental de las Refs. [15] y [17]. En negrita se destaca la primera capa. La primera columna identifica la naturaleza de la capa de acuerdo con la Tabla 2.3.	38
2.6	Entornos de los aniones Br^- , I^- y Cl^- generados a partir de la información experimental de las Refs. [15] y [17]. La primera columna identifica la naturaleza de la capa de acuerdo con la Tabla 2.4.	38
2.7	Evaluación de la distorsión ortorrómbica de la fase B33 con respecto a la fase cúbica B1 a $V = 208.63 \text{ bohr}^3$	40
2.8	Descripción de las fases B1, B33 y B2 a $V = 208.63 \text{ bohr}^3$ utilizando una celda unidad monoclinica.	42
3.1	Energías de los iones Na^+ y Br^- en el vacío y de la molécula de NaBr a separación infinita (en hartrees)	47
3.2	Propiedades cohesivas del cristal NaBr en las fases B1 y B2 de acuerdo con los cálculos estáticos <i>ai</i> PI a $P=0$. Comparación con datos experimentales (exptal) y otros resultados teóricos (HF, LDA, GGA) (Ref.[63]).	52
3.3	Propiedades cohesivas de la fase B33 a presión cero de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI en ausencia de polarización. Opt1 y Opt2 se refieren a los resultados obtenidos en la primera etapa y en la optimización global, respectivamente.	59
3.4	Propiedades estructurales de la fase B33 del NaBr a $P = 39.6$ GPa de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI sin polarización.	63

3.5	Entornos del ion Na^+ en la fase B33 de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI sin polarización a 0 y 50 GPa y con los datos experimentales de Léger <i>et al.</i> [15]. Opt1 y Opt2 se refieren a los resultados obtenidos en la primera etapa y en la optimización global, respectivamente.	65
3.6	Propiedades cohesivas de la fase B33 del NaBr de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI en ausencia de polarización e incluyéndola según distintos esquemas. Las unidades de los parámetros geométricos, de E_{latt} y de B_0 son, respectivamente, bohr, kJ/mol y GPa.	69
3.7	Propiedades estructurales de la fase B33 del NaBr a $P = 39.6$ GPa de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI+Polar2 utilizando polarizabilidades constantes (α_1) y dependientes del entorno cristalino ($\alpha(V)$). Se incluyen los datos experimentales de Léger <i>et al.</i> [15].	73
3.8	Resultados teóricos y datos experimentales de las magnitudes asociadas a la transición B1→B33. Los valores de $P_{tr}^{teor}(\alpha)$ y $P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$ son, respectivamente, 12.45 GPa y 13.16 GPa.	78
3.9	Propiedades cohesivas de la fase B33 del NaBr de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI en ausencia de polarización e incluyéndola según distintos esquemas. Las unidades de los parámetros geométricos, de E_{latt} y de B_0 son, respectivamente, bohr, kJ/mol y GPa.	82
3.10	Propiedades estructurales de la fase B33 del NaI a $P = 31$ GPa de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI+Polar2 utilizando polarizabilidades constantes (α_1) y dependientes del entorno cristalino ($\alpha(V)$). Se incluyen los datos experimentales de Léger <i>et al.</i> [15].	85
3.11	Resultados teóricos y datos experimentales de las magnitudes asociadas a la transición B1→B33. Los valores de $P_{tr}^{teor}(\alpha)$ y $P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$ son respectivamente, 17.43 GPa y 18.72 GPa.	89
3.12	Resultados teóricos de las magnitudes asociadas a la transición B33→B2. Los valores de $P_{tr}^{teor}(\alpha)$ y $P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$ son respectivamente, 55.58 GPa y 42.31 GPa.	89
3.13	Variación del volumen y el <i>bulk modulus</i> en las transiciones de fase B1→B2 y B1→B33 para los haluros alcalinos NaF, NaCl, NaBr, NaI y LiBr.	100

Índice de Figuras

2.1	Celdillas unidad cúbicas (B1 y B2) y ortorrómbica (B33). Relaciones de transformación a una celdilla monoclinica tipo KOH.	41
2.2	Estrategia computacional	45
3.1	Efectos de base en las curvas $E_{crystal} - V$ de las fases B1 y B2 del NaBr obtenidas en los cálculos $aiPI$	49
3.2	Efectos de correlación electrónica en las curvas $E_{crystal} - V$ de las fases B1 y B2 del NaBr obtenidas en los cálculos $aiPI$. . .	49
3.3	Efectos de base y de corrección de la energía de correlación electrónica en las fases B1 y B2 del NaBr	50
3.4	Variación de V/V_0 y B en función de P de acuerdo con los cálculos $aiPI$ y las bases CR en el NaBr. La línea continua corresponde a la fase B1 y la línea de puntos a la fase B2. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales de la Ref. [13]	54
3.5	Variación de V/V_0 y B en función de P de acuerdo con los cálculos $aiPI$ y las bases KOGA. La línea continua corresponde a la fase B1 y la línea de puntos a la fase B2. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales de la Ref. [13] . . .	55
3.6	Variación del parámetro a en la fase B33 durante la primera etapa de optimización a tres volúmenes diferentes.	58
3.7	Variación del parámetro b en la fase B33 durante la primera etapa de optimización a tres volúmenes diferentes.	58
3.8	Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 correspondientes a los cálculos $aiPI$ en ausencia de polarización	59
3.9	Variación de los parámetros de red con la presión. Cálculo $aiPI$ en ausencia de polarización.	61
3.10	Variación de los parámetros internos con la presión. Cálculo $aiPI$ en ausencia de polarización.	62
3.11	Comportamiento de las 10 primeras capas del Na^+ frente a la presión de acuerdo con los cálculos $aiPI$ sin polarización Opt1.	64

3.12	Comportamiento de las 10 primeras capas del Na^+ frente a la presión de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI sin polarización Opt2.	64
3.13	Curvas $E_{\text{crystal}} - V$ de la fase B33 del NaBr obtenidas en los cálculos <i>ai</i> PI en ausencia de polarización e incluyéndola sin y con optimización de los parámetros de celda.	67
3.14	Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización según los distintos niveles de cálculo. Ver las definiciones en el texto.	68
3.15	Evolución con la presión de los parámetros de celda de la fase B33 del NaBr. Cálculos <i>ai</i> PI+ Polar2.	70
3.16	Dependencia con la presión de los parámetros de red reducidos a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 del NaBr en la fase B33 de acuerdo con el cálculo <i>ai</i> PI+Polar2(α_1). Las rectas del ajuste de Vinet para los parámetros de red son las curvas etiquetadas con a, b y c, respectivamente.	71
3.17	Comportamiento de las 10 primeras capas del Na^+ frente a la presión en el NaBr según los cálculos <i>ai</i> PI+ Polar2.	73
3.18	Curvas $E_{\text{crystal}} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaBr.	74
3.19	Diagrama $\Delta G - P$ para las fases B1, B2 y B33 del NaBr de acuerdo con los cálculos <i>ai</i> PI. El nivel de cálculo de la fase B33 es <i>ai</i> PI+Polar2(α_1).	75
3.20	Diagrama $V/V_0 - P$ calculado para las fases B1 y B33 del NaBr. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1.	77
3.21	Descripción de la evolución con la presión de los parámetros de celda de las fases B1 y B33 utilizando la celdilla monoclinica. Cálculos <i>ai</i> PI+Polar2(α_1).	79
3.22	Descripción de la evolución con la presión del ángulo β de las fases B1 y B33 utilizando la celdilla monoclinica. Cálculos <i>ai</i> PI+Polar2(α_1).	80
3.23	Curvas $E_{\text{crystal}} - V$ de la fase B33 del NaI obtenidas en los cálculos <i>ai</i> PI en ausencia de polarización e incluyéndola sin y con optimización de los parámetros de celda.	81
3.24	Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización según los distintos niveles de cálculo. Ver las definiciones en el texto.	82
3.25	Evolución con la presión de los parámetros de celda de la fase B33 del NaI. Cálculos <i>ai</i> PI+Polar2.	83

3.26	Dependencia con la presión de los parámetros de red reducidos a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 del NaI en la fase B33 de acuerdo con el cálculo $aiPI+Polar2(\alpha_1)$. Las rectas del ajuste de Vinet para los parámetros de red son las curvas etiquetadas con a, b y c, respectivamente.	84
3.27	Comportamiento de las 10 primeras capas del Na^+ frente a la presión en el NaI según los cálculos $aiPI+Polar2$	86
3.28	Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaI.	87
3.29	Diagrama $\Delta G - P$ para las fases B1, B2 y B33 del NaI de acuerdo con los cálculos $aiPI$. El nivel de cálculo de la fase B33 es $aiPI+Polar2(\alpha_1)$	88
3.30	Diagrama $V/V_0 - P$ calculado para las fases B1, B2 y B33 del NaI. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1.	88
3.31	Evolución con la presión de los parámetros de celda monoclinica del NaI en las fases B1, B33 y B2.	91
3.32	Evolución con la presión del ángulo β fase monoclinica del NaI	91
3.33	Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 del NaF. $aiPI$, $aiPI+Polar1$ y $aiPI+Polar2$ etiquetan, respectivamente, cálculos sin polarización, cálculos con polarización sin optimizar la geometría y cálculos con polarización y reoptimización de la geometría.	92
3.34	Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 del NaCl. $aiPI$, $aiPI+Polar1$ y $aiPI+Polar2$ etiquetan, respectivamente, cálculos sin polarización, cálculos con polarización sin optimizar la geometría y cálculos con polarización y reoptimización de la geometría.	93
3.35	Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 del LiBr. $aiPI$, $aiPI+Polar1$ y $aiPI+Polar2$ etiquetan, respectivamente, cálculos sin polarización, cálculos con polarización sin optimizar la geometría y cálculos con polarización y reoptimización de la geometría.	93
3.36	Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización en el NaF según los distintos niveles de cálculo. Las etiquetas están descritas en el texto.	94
3.37	Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización en el NaCl según los distintos niveles de cálculo. Las etiquetas están descritas en el texto.	95
3.38	Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización en el LiBr según los distintos niveles de cálculo. Las etiquetas están descritas en el texto.	95
3.39	Diagrama $V/V_0 - P$ para las fases B1, B33 y B2 del NaF. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1	96

3.40	Diagrama $V/V_0 - P$ para las fases B1, B33 y B2 del NaCl. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1	97
3.41	Diagrama $V/V_0 - P$ para las fases B1, B33 y B2 del LiBr. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1	97
3.42	Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaF. . . .	98
3.43	Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaCl. . . .	99
3.44	Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del LiBr. . . .	99

Capítulo 1

Introducción

El interés por conocer el comportamiento de los materiales en condiciones variadas de presión y temperatura ha generado en las dos últimas décadas un auge llamativo de las investigaciones en el área de las altas presiones. Este crecimiento ha estado facilitado por el desarrollo tanto de las técnicas experimentales como de las máquinas de cálculo y los métodos de obtención de la estructura electrónica y la energía de los sistemas cristalinos [1].

El fenómeno más característico que presentan los sólidos al aumentar la presión hidrostática es el del polimorfismo. El sistema sufre transiciones de fase a estructuras cristalinas más densas con propiedades elásticas y electrónicas diferentes involucrando un nuevo reordenamiento atómico que en la mayoría de los casos lleva asociado la ruptura y la creación de enlaces. La identificación y caracterización de las fases emergentes plantea serias dificultades en muchas ocasiones. Desde el punto de vista experimental, los problemas aparecen relacionados con el deterioro causado en las muestras al someterlas a presiones altas. Además, en los materiales reales los efectos cinéticos se traducen en barreras energéticas que pueden impedir o retrasar la transformación a la estructura estable, dando lugar al fenómeno de la histéresis. Puede ocurrir que otra estructura (metaestable) presente una barrera menor y que el material se transforme a ella. Estructuras metaestables con tiempos de vida largos hacen entonces muy problemática la determinación experimental de la fase de equilibrio verdadera.

Las simulaciones computacionales pueden ser de gran ayuda si tienen fiabilidad suficiente para distinguir diferencias energéticas pequeñas entre las distintas fases que compiten en una región de presión y temperatura determinada. La mayor dificultad estriba en la localización de la geometría de equilibrio de las celdas unidad de aquellas estructuras que contienen un número elevado de parámetros geométricos libres. La ventaja del tratamiento teórico se encuentra en la posibilidad de describir la termodinámica de

las diferentes estructuras en condiciones de difícil acceso experimental. Por ejemplo, muchas de las fases obtenidas en el régimen de altas presiones no son posibles de mantener en condiciones normales y aparecen entonces incertidumbres en los valores de los parámetros de sus ecuaciones de estado. Éstas pueden resolverse en los estudios teóricos ya que la calidad del cálculo de la energía del cristal se mantiene normalmente en intervalos amplios de las variables termodinámicas.

En la investigación que se describe en esta memoria nos hemos planteado como objetivo contribuir al entendimiento del comportamiento que exhiben los haluros alcalinos cuando son sometidos a presiones hidrostáticas. Todos los haluros alcalinos, excepto el CsCl, el CsBr y el CsI, cristalizan en la estructura cúbica denominada cloruro de sodio o B1 en condiciones ambiente de presión y temperatura. Los tres haluros de cesio lo hacen en la estructura cúbica denominada de cloruro de cesio o B2. Los haluros alcalinos han atraído tradicionalmente la atención para contrastar la validez de modelos fenomenológicos y metodologías llamadas de primeros principios. Existe recogida una cantidad exhaustiva de información para estos sistemas. Específicamente, el comportamiento bajo presión hidrostática de la mayoría de los veinte cristales AX (A:Li,Na,K,Rb,Cs; X:F,Cl,Br,I) ha sido analizado en profundidad con comparaciones entre datos teóricos y experimentales. Así, las propiedades cohesivas, las propiedades térmicas, las ecuaciones de estado, los rangos de estabilidad de las fases B1 y B2 y las magnitudes y mecanismos asociados con la transición de fase B1→B2 han sido investigados para cristales particulares o grupos de cristales dentro de la familia AX. Las referencias [2,3,4,5,6,7,8,9,10,11] y las contenidas en estos trabajos son ilustrativas de este escenario.

Es de especial relevancia para nuestro trabajo considerar, al menos de manera resumida, cuál es el conocimiento existente sobre el polimorfismo de los haluros alcalinos. El incremento de presión favorece la transformación B1→B2 ya que el empaquetamiento de iones es más eficiente en esta estructura en la cual la coordinación aumenta de seis a ocho. Hasta la fecha no son conocidas transformaciones inducidas por presión en los haluros de litio. En contraste, a 5 GPa, todos los haluros de potasio, rubidio y cesio ya se han transformado a la fase B2 [12]. Los haluros de sodio presentan un comportamiento menos claro. Para el NaF y el NaCl, la transformación B1→B2 se ha detectado a 27 GPa [13] y 29 GPa [14], respectivamente. Sin embargo para el NaBr y el NaI, los experimentos concluyen que existe un cambio a una fase no cúbica cerca de los 30 GPa [13,14,15]. Aunque inicialmente la asignación del grupo espacial de la fase de alta presión del NaBr y del NaI presentó dificultades, los datos de rayos-X obtenidos recientemente en celdas de yunque de diamante han determinado la estructura como ortorrómbica

(*Cmcm*) equivalente a la del TII o B33 [15].

La aparición de esta estructura ortorrómbica, aunque novedosa para los haluros alcalinos, ha sido detectada previamente en otros compuestos I-VII. En particular, el AgCl presenta una secuencia polimórfica inducida por presión que conecta las fases B1 (estable a $P=0$) con la B2 (estable a presiones superiores a 17 GPa) por medio de una fase monoclinica tipo KOH y de la estructura B33 [16]. La celda monoclinica sirve además para describir simultáneamente las estructuras B1, B2 y B33, aunque no es posible realizar una conexión continua a través de esta celda de los tres polimorfos [17].

La información hasta ahora conocida del polimorfismo del NaBr y del NaI consiste en la identificación experimental del cambio de fase $B1 \rightarrow B33$ en torno a los 30 GPa y en la caracterización de su celdilla unidad ortorrómbica a 39.6 GPa y 31 GPa, respectivamente, por Léger *et al.* [15]. Sólo existe un estudio teórico parcial de esta transición [18] que incluye únicamente (y de forma errónea) la predicción de la presión de transición y la comparación a través de la densidad de estados de la estructura electrónica de las fases B1 y B33. Existen por tanto carencias en la descripción global de la fase ortorrómbica. En concreto, el conocimiento del comportamiento de esta estructura bajo presión, tanto de su volumen molecular como de sus parámetros de celda, sería deseable. Podríamos así disponer de su ecuación de estado y de las compresibilidades lineales. Además se debería ahondar en las razones que explican la aparición de esta estructura no cúbica en estos dos cristales. Hasta ahora sólo se ha acudido a argumentos geométricos de tamaños de iones [14,18] que sugieren la presencia de la fase B33 en los haluros de litio a altas presiones, pero no han existido experimentos ni cálculos que hayan confirmado esta conjetura.

Nuestro trabajo ha ido encaminado a intentar eliminar estas carencias. Hemos llevado a cabo simulaciones atomísticas mecano-cuánticas de las fases B1, B2 y B33 en los cristales NaF, NaCl, NaBr, NaI y LiBr utilizando el modelo *ab initio* del Ion Perturbado (*ai PI*) [19]. En el NaBr la exploración ha sido muy minuciosa. Se han estudiado efectos de base y de corrección de la correlación electrónica para definir el nivel de cálculo más apropiado. El cálculo de la estructura ortorrómbica de este cristal pone de manifiesto que la principal aproximación del modelo *aiPI*, la consideración de deformaciones únicamente esféricas para las densidades electrónicas de los iones, conduce a una descripción anómala de la misma. Se hace por tanto necesario la introducción de mejoras que corrijan estas limitaciones.

Hemos adoptado un modelo semiclásico de inclusión de la polarización electrónica que considera la existencia de términos dipolares asociados a los iones situados en las posiciones no centrosimétricas de la celda unidad [20]. Este modelo también ha sido analizado con detalle en las simulaciones de la

fase B33 del NaBr. Se propone una alternativa al uso habitual de polarizabilidades iónicas constantes. Las distorsiones producidas en las densidades electrónicas iónicas deben variar con el entorno cristalino y pretendemos modelizar este efecto utilizando polarizabilidades dependientes de la geometría del cristal. La contribución de polarización no puede participar en el proceso autoconsistente de resolución de la estructura electrónica, dado el carácter semiclásico del modelo que utilizamos, y tiene por tanto un carácter perturbativo sobre la energía *ai*PI. No obstante, sí podemos utilizar la energía total del cristal (incluyendo la energía de polarización) como magnitud de referencia para optimizar la geometría de la celda unidad. La consideración de estos esquemas de cálculo en el NaBr nos permiten por una parte conocer cuál es el papel que juega la polarización electrónica en la descripción del polimorfismo de este cristal, y por otra parte determinar un procedimiento computacional homogéneo para el resto de los sistemas explorados.

La extensión del estudio al resto de haluros de sodio y al LiBr ha sido guiada con distintos criterios y realizada con distintos grados de profundidad. En el cristal NaI se pretende contrastar y completar la descripción experimental. Nuestra investigación también ha sido exhaustiva y similar a la llevada a cabo en el NaBr. El análisis de los resultados nos permite extraer conclusiones sobre los efectos de la polarización pues se puede llevar a cabo una comparación de forma inmediata entre los dos sistemas. Las simulaciones que llevamos a cabo en los otros tres cristales (NaF, NaCl y LiBr) deben entenderse todavía como preliminares y sirven como punto de partida para tratar de sistematizar el comportamiento general de los haluros alcalinos y otros compuestos I-VII bajo altas presiones. Nuestros resultados confirman que a medida que se desciende en el grupo VII los efectos de polarización en los haluros de sodio son más importantes, y la probabilidad de encontrar la fase ortorrómbica estable al incrementar la presión hidrostática crece. Además, predecimos por primera vez la transición B1→B33 en el LiBr y damos un límite superior para la presión termodinámica a la cual se produce la transformación.

La memoria ha sido organizada en cuatro capítulos: Introducción, Metodología, Resultados y Conclusiones. Tras este resumen conteniendo el planteamiento del problema, nuestros objetivos y el alcance de la investigación llevada a cabo, exponemos con brevedad en el segundo capítulo el método de cálculo de la energía cristalina, el modelo de polarización electrónica, los esquemas seguidos para incluir la contribución de polarización en el cómputo de la energía total del cristal y el procedimiento para la obtención de las ecuaciones de estado y los diagramas de estabilidad de las distintas fases. También presentamos en este capítulo una descripción detallada de las estructuras cristalinas, con especial énfasis en la fase ortorrómbica. El tercer

capítulo está dividido en tres bloques. El primero de ellos está dedicado al polimorfismo en el NaBr y contiene una descripción extensa de los diferentes niveles de cálculo utilizados así como una comparación de nuestros resultados con los datos experimentales disponibles. El segundo hace uso de la información obtenida en la sección anterior sobre los aspectos computacionales para describir de un modo más directo el polimorfismo inducido por presión en el NaI. La última sección de este apartado recoge de forma concisa la extensión de los cálculos al NaF, NaCl y LiBr. La memoria finaliza resumiendo las principales conclusiones del trabajo y resaltando las cuestiones que quedan abiertas.

Capítulo 2

Metodología

El objetivo de nuestro trabajo es el estudio del polimorfismo que exhiben algunos haluros alcalinos. En este capítulo se expone brevemente la metodología empleada. El método *ai*PI es un método Hartree-Fock (HF) localizado muy eficiente que ha sido desarrollado en el Grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo [19,21,22] para tratar sistemas multielectrónicos, siempre que estos puedan ser divididos en grupos electrónicos débilmente correlacionados. Se ha aplicado con éxito a cristales impurificados [23], agregados moleculares o clústeres finitos [24] y a sistemas periódicos de variada simetría [5,25,26]. En los sólidos puros el método *ai*PI ha logrado identificar la secuencia polimórfica de cristales de haluros [26,27,28], óxidos [29] e incluso nitruros [30] de distinta complejidad caracterizando adecuadamente los parámetros estructurales y elásticos de las distintas fases.

La mayor limitación del método *ai*PI consiste en permitir únicamente deformaciones esféricas a las densidades electrónicas de los iones componentes de la estructura cristalina. Hemos detectado que esta limitación puede conducir al pronóstico incorrecto de las estabilidades relativas de las diferentes fases que compiten en unas condiciones de P y T dadas, debido al diferente trato energético de las fases de alta simetría con respecto a las que presentan iones en posiciones no centrosimétricas.

Estos problemas pueden solventarse de un modo aproximado mediante modelos que describan de forma razonable la anisotropía de las densidades electrónicas. En nuestra investigación hemos considerado primordial para la descripción de las estructuras de baja simetría la incorporación de los efectos de la polarización electrónica a través de un modelo semiclásico [22]. En este modelo el sistema se describe como una superposición de cargas (o densidades esféricas de carga) más dipolos eléctricos. La magnitud de los dipolos está gobernada por la polarizabilidad de cada ion, que es un tensor esférico y constituye un dato de partida. Exploramos, asimismo, la incorporación

de un modelo que permita introducir la dependencia de las polarizabilidades con la geometría cristalina. Esta consideración es, en principio, especialmente apropiada para la evaluación de la contribución aniónica a la energía de polarización en los procesos de optimización multidimensional.

El resultado final de los cálculos *ai*PI es la función de onda y la energía total del sistema cristalino ($E_{crystal}$). La alta eficiencia computacional del método *ai*PI permite explorar con garantías las hipersuperficies de energía si el número de variables geométricas no es muy elevado. A partir de los puntos $E_{crystal}$ –volumen (V) podemos acceder a la descripción estática (temperatura nula y ausencia de vibraciones de punto cero) del cristal. El procedimiento, aunque simple desde el punto de vista conceptual, debe realizarse con cuidado para asegurar la estabilidad numérica de los resultados en los ajustes a los datos obtenidos y en la evaluación de los parámetros que involucran derivadas de orden variado de la energía. El tratamiento de datos se lleva a cabo a través del código GIBBS desarrollado en nuestro laboratorio.

2.1 El Modelo *ab initio* del Ion Perturbado

A continuación describimos brevemente los fundamentos teóricos y aproximaciones básicas del modelo *ai*PI detallando solamente aquellos aspectos particulares que han sido explorados en este trabajo. Se trata de un método químico-cuántico local de simulación atómica. Está basado en la Teoría de Separabilidad Electrónica (TSE) desarrollada por los profesores McWeeny [31,32] y Huzinaga y colaboradores [33,34] y es aplicable a sistemas formados por grupos electrónicos débilmente correlacionados.

De acuerdo con la TSE, si un sistema puede ser dividido en grupos débilmente correlacionados, su función de onda puede escribirse como un producto antisimetrizado de las funciones de onda locales que describen la estructura electrónica de cada grupo. Cuando el solapamiento entre las funciones de grupo sea casi nulo (funciones fuertemente ortogonales) la energía total del sistema (E_{sis}) es expresable como suma de energías netas (internas) de grupo (E_{net}^R) y energías de interacción de cada grupo con el resto (E_{int}^{RS}):

$$E_{sis} = \sum_R E_{net}^R + \sum_R \sum_{S>R} E_{int}^{RS} \quad (2.1)$$

donde R y S recorren todos los grupos en los que se ha dividido el sistema. En el método *ai*PI, cada uno de estos grupos se corresponde con un átomo o ion, y su energía efectiva (E_{ef}^A) se define como la porción de energía total del sistema en la que participa la función de onda de ese átomo. Viene dada por la suma de la energía neta del grupo y la energía de interacción con los

restantes grupos del sistema:

$$E_{ef}^A = E_{net}^A + \sum_{S \neq A} E_{int}^{AS} = E_{net}^A + E_{int}^A \quad (2.2)$$

Cuando las funciones de grupo se describen mediante determinantes de Slater (por ejemplo en sistemas de capas cerradas dentro de un formalismo Hartree-Fock), la energía efectiva puede expresarse como el valor esperado de un hamiltoniano efectivo:

$$E_{ef}^A = \langle \Psi_A | \hat{H}_{ef}^A | \Psi_A \rangle - Z^A \sum_{S \neq A} \hat{V}_{int}^S(\vec{R}_A) \quad (2.3)$$

donde Ψ_A es la función de onda del grupo A , Z^A es el número atómico del núcleo asociado al grupo A , $\hat{V}_{int}^S(\vec{R}_A)$ es el potencial de interacción que crea el grupo S en la posición de dicho núcleo, y \hat{H}_{ef}^A es el hamiltoniano efectivo, que a su vez viene dado por:

$$\hat{H}_{ef}^A = \hat{H}_{net}^A + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_A} \sum_{S \neq A} \hat{V}_{int}^S(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

donde el hamiltoniano neto del grupo A , que es el que tendría el grupo en el vacío, puede expresarse como:

$$\hat{H}_{net}^A = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_A} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z^A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_A-1} \sum_{j=i+1}^{\mathcal{N}_A} r_{ij}^{-1} \quad (2.5)$$

En esta ecuación i recorre los \mathcal{N}_A electrones del grupo, Z^A es la carga nuclear, r_{iA} es la distancia electrón-núcleo y r_{ij} la distancia interelectrónica. El potencial de interacción entre dos grupos contiene la interacción de Coulomb, primordial en sistemas iónicos, y el término de cambio que surge como consecuencia del Principio de Pauli. Debido a que las funciones obtenidas al resolver el problema efectivo no son estrictamente ortogonales, la expresión del potencial de interacción como suma de la interacción de Coulomb y del término de cambio es aproximada, y es por ello que en \hat{V}_{int}^S , que representa la contribución del grupo S al potencial de interacción en un punto determinado del espacio, se incluye un operador de proyección que trata de satisfacer la ligadura de fuerte ortogonalidad entre las funciones de onda de los distintos grupos. Así:

$$\hat{V}_{int}^S(\vec{r}) = \hat{V}_{loc}^S(\vec{r}) + \hat{V}_x^S(\vec{r}) + \hat{P}^S(\vec{r}) \quad (2.6)$$

donde \hat{V}_{loc}^S es el término local de Coulomb, \hat{V}_x^S el término no local de cambio, y \hat{P}^S el operador de proyección. Cabe señalar que en la expresión del

potencial de interacción sobre un núcleo que aparece en la ecuación 2.3 sólo contribuye el potencial local (coulombiano), ya que el resto de términos carecen de sentido.

El principio variacional restringido establece que la función de onda solución de cada grupo (grupo activo) se obtiene al minimizar la energía efectiva del mismo en un proceso en el que el resto de grupos del sistema (grupos congelados) mantienen rígida su estructura electrónica. Asimismo, el principio variacional restringido conduce a ecuaciones de la forma de Hartree-Fock-Roothan (HFR) para cada grupo activo si sus funciones se expresan en serie de una base funcional conocida.

Por tanto, para obtener la estructura electrónica y la energía total de un cristal puro debemos elegir una partición adecuada del sistema en diferentes grupos electrónicos (iones o átomos en *ai*PI, y un conjunto de funciones de base para describirlos. El primer paso del proceso es la obtención de la función de onda HFR para el grupo activo. Obtenida ésta, el grupo activo pasa a ser grupo perturbante y uno de los grupos inicialmente perturbantes pasa a ser activo, resolviéndose de nuevo las ecuaciones HFR para este grupo. Se inicia de este modo un proceso iterativo, en el que todos los iones cristalográficamente no equivalentes hacen el papel de grupo activo, hasta alcanzar la convergencia en las energías efectivas y funciones de onda de los grupos.

El modelo *ai*PI, al ser un método HF, no incorpora la correlación electrónica. Esta ausencia se corrige de forma aproximada empleando distintos métodos propuestos para dar cuenta de la correlación intragrupo y que aparecen implementados en nuestra metodología. Estos métodos podemos clasificarlos en dos categorías. En la primera, la estimación de la energía de correlación se obtiene evaluando funcionales de correlación parametrizados, como los de Wigner, Gombas, Lee–Yang–Parr (que representaremos por LYP) y Brual–Rohstein (BR). El cálculo se lleva a cabo utilizando las densidades electrónicas HF y la energía final del sistema es la suma de la energía HF y la corrección obtenida con el funcional.

La posibilidad de utilizar funcionales de correlación para estimar la energía de correlación en los cálculos ha sido incorporada recientemente en el código *ai*PI. Es interesante, por tanto, conocer el comportamiento de esta alternativa que está bien consolidada en otras metodologías químico-cuánticas. La experiencia previa nos informa de que no hay diferencias significativas entre los distintos funcionales. Nosotros hemos optado por utilizar el funcional LYP [35], cuya fórmula analítica es la siguiente:

$$\epsilon_C(\rho) = -\frac{a}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ 1 + b\rho^{-5/3} \left[C_F\rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18}\nabla^2\rho \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\}$$

$$a = 0.049, b = 0.132, c = 0.2533, d = 0.349$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, t_w = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})^2|}{\rho} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho \quad (2.7)$$

donde ρ es la densidad electrónica.

En la segunda categoría hacemos uso del modelo semiempírico Coulomb-Hartree-Fock (CHF), propuesto por Clementi [36] y revisado por Chakravorty y Clementi [37]. En esta aproximación se simula un hueco esférico alrededor de cada electrón, cuyo radio depende de los solapamientos entre las funciones de base implicadas a través de dos parámetros semiempíricos, c_1 y c_2 , que se determinan para que reproduzcan las energías de correlación empíricas de los átomos de helio y neón. Esto provoca que en el cálculo de las integrales monocéntricas de repulsión bielectrónica se excluyan de la integración los puntos del espacio en los que la distancia interelectrónica sea menor que el radio de corte, es decir, se considera que el hueco es impenetrable.

El modelo CHF se puede emplear a su vez de dos formas diferentes. En la primera, llamada CHF no relajado (uCHF), la función de onda *ai*PI se mantiene fija y la energía de correlación se calcula a posteriori. Las energías uCHF son menores que las energías HF, ya que las integrales de repulsión disminuyen por la presencia del hueco. Dado que la corrección de correlación varía también con la geometría onduce a una modificación de las distancias de enlace de equilibrio y de la curvatura de las curvas energía-volumen, ya que varía con la geometría. La segunda implementación se denomina CHF relajado (rCHF), y en ella las funciones de onda y energías del proceso HFR son obtenidas tras haber considerado en el proceso autoconsistente el hueco de Coulomb en el computo de las integrales bielectrónicas. En general, las energías rCHF se encuentran entre los valores HF y uCHF, y más próximas a éstas.

En nuestro caso, utilizaremos la aproximación uCHF, debido a su mayor fiabilidad ya que todavía está sin explorar el hecho de que las ecuaciones del método *ai*PI conserven su estructura cuando se utilizan hamiltonianos efectivos que incorporan el hueco rígido de Coulomb.

El modelo *ai*PI contiene tres aproximaciones básicas. En primer lugar, el uso de bases finitas hace que las soluciones HFR no alcancen el límite Hartree-Fock, aproximación común en química cuántica. En el método *ai*PI no hay mezcla orbital, por lo que es necesario utilizar bases monocéntricas de gran tamaño construidas con orbitales de tipo Slater (STOs). El hecho de que las bases sean monocéntricas impide alcanzar la condición de fuerte ortogonalidad, siendo necesaria la presencia de operadores de proyección. En el presente trabajo hemos explorado la sensibilidad de los resultados con dos conjuntos de bases distintos: las bases de STOs publicadas por Clementi y

Roetti en 1974 [38], bases multi- ζ de alta calidad y cercanas al límite HF, y las bases de Koga *et al.* [39], también multi- ζ y en las que se han optimizado los números cuánticos principales. Las diferencias entre ambas bases de cálculo radican fundamentalmente en el número de funciones primitivas que define cada orbital, siendo generalmente mayor en el caso de las bases de Koga, y en el tipo de funciones empleadas.

En segundo lugar, el operador de cambio se sustituye por su resolución espectral no diagonal truncada y monocéntrica. Como se ha comprobado en cálculos realizados en nuestro grupo, el desarrollo espectral truncado corrige, de algún modo, la ausencia de efectos de correlación intergrupal. Esta aproximación es, por tanto, una aproximación básicamente de conveniencia, ya que las integrales de cambio bicéntricas exactas ya han sido implementadas en versiones previas del modelo.

En tercer lugar, el método *ai*PI considera que los iones componentes del cristal mantienen su simetría esférica dentro de cualquier sistema. Esta última aproximación surge por criterios de simplificación computacional, ya que permite calcular promedios esféricos de las integrales bicéntricas y acorta el tiempo de cálculo, que de otro modo, se vería fuertemente incrementado por el cálculo de las integrales de interacción ion-red. Sin embargo, esta aproximación impone una severa restricción al comportamiento de la densidad electrónica del grupo frente al entorno, ya que permite únicamente una deformación isótropa o esférica de la misma. Se desprecia, así, la polarización de la densidad electrónica en entornos no simétricos y las interacciones entre los multipolos que se crean en ellos. La solución a este problema ha sido uno de los objetivos básicos de nuestro grupo de investigación en los últimos años y el resultado de la investigación sobre el mismo ha conducido al método generalizado del Ion Perturbado, gPI, que requiere todavía de implementación computacional, una vez que se han fijado las bases teóricas del mismo. El paso del método *ai*PI estándar al método gPI necesita significativos cambios de naturaleza algorítmica, por lo que como paso previo, se ha desarrollado un modelo semiclásico de polarización, en el que se han solucionado varios de los problemas relacionados con el nuevo método generalizado. En la siguiente sección se presenta el modelo semiclásico de polarización, utilizado en nuestro trabajo, así como una modificación sobre el mismo que permite que las polarizabilidades iónicas se vean afectadas por la geometría cristalina.

2.2 Modelo de polarización

Como ya hemos señalado, una de las aproximaciones más drásticas del modelo *ai*PI es la suposición de simetría esférica en los iones, con lo que únicamen-

te se permite una deformación isotrópica o esférica de la densidad electrónica. Sin embargo, en un sistema cristalino arbitrario, el potencial creado por el resto de iones tiene una simetría puntual dada, inferior al grupo de rotaciones infinitas O_3^+ . Esto provoca una deformación no esférica de la densidad electrónica, denominada *polarización*. La polarización lleva asociada, asimismo, un término energético, la energía de polarización, E_{pol} . Este término no se considera en los cálculos *aiPI* convencionales, por lo que estos pueden denominarse cálculos de iones rígidos, frente a los de iones polarizables, en los que se incluye esta contribución.

En esta sección se presenta brevemente un modelo clásico de polarización dipolar desarrollado en nuestro grupo [20] para intentar corregir el problema antes mencionado. En segundo lugar, se definen las polarizabilidades iónicas y se propone un modelo que permite introducir la dependencia de las polarizabilidades con la geometría cristalina. Finalmente, se indican las distintas estrategias computacionales empleadas para incluir la energía de polarización en nuestros cálculos.

2.2.1 Ecuaciones básicas del modelo de polarización

Consideremos un conjunto de cargas puntuales q_i , momentáneamente situadas en las posiciones \vec{r}_i . En un punto lejano, a una distancia \vec{R} del origen, esta distribución producirá el potencial:

$$V = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} \quad (2.8)$$

Realizando un desarrollo en serie de Taylor en torno a $\vec{r}_i = 0$ llegamos a:

$$V = \frac{1}{R} \sum_i q_i + \frac{1}{R^2} \left(\frac{X}{R} \sum_i q_i x_i + \frac{Y}{R} \sum_i q_i y_i + \frac{Z}{R} \sum_i q_i z_i \right) + \frac{1}{R^3} [\dots] + \dots \quad (2.9)$$

donde X,Y,Z y x_i, y_i, z_i son las componentes de \vec{R} y \vec{r}_i , respectivamente. Definimos, ahora, los momentos eléctricos multipolares, a través de la expresión:

$$M_{\alpha\beta\gamma}^L = \sum_i q_i r_{i\alpha} r_{i\beta} \cdots r_{i\gamma}, \quad (2.10)$$

donde L indica el orden del momento eléctrico multipolar y α, β y γ recorren las componentes cartesianas de \vec{r}_i . En una distribución de cargas cualquiera pueden aparecer 2^L -polos, con $L = 0, 1, 2, \dots$. Desde el punto de vista geométrico, cada 2^L -polo corresponde a una distribución de L cargas con vectores de posición independientes. En la expresión previa del potencial aparece el momento de orden cero, monopolo, que corresponde a la carga

total del sistema $q = \sum_i q_i$ y el momento de orden uno o vector dipolar $p = \sum_i q_i r_i$. Empleando la notación de momentos eléctricos llegamos a una expresión más concisa:

$$V = q \frac{1}{R} + \sum_{\alpha} p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial X_{\alpha}} \left(\frac{1}{R} \right) + \dots \quad (2.11)$$

donde α recorre las componentes cartesianas de \vec{r}_i y \vec{R} . Los términos siguientes del desarrollo en serie involucran multipolos de orden superior. En el modelo desarrollado en nuestro grupo, estas series se han truncado a orden 1, considerando únicamente las contribuciones de cargas puntuales y las dipolares. El truncamiento a primer orden se ha realizado fundamentalmente por consideraciones computacionales, ya que el cálculo de cuadrupolos y momentos de orden superior es realmente complejo. Aunque no tiene una justificación física clara, esta aproximación se extrae de la expresión en serie de Taylor, en la que los diferentes multipolos aparecen multiplicados por $\frac{1}{r^{L+1}}$, con lo que las contribuciones de estos al potencial total decrecen tanto más rápidamente cuanto mayor es el orden del multipolo. El significado físico que conlleva esta aproximación es considerar que debido a que cada ion no es estrictamente una carga puntual, sino una determinada densidad de carga (electrónica+nuclear) localizada en torno a una cierta posición, la presencia del resto de las cargas (o densidades) inducirá en la misma un cierto momento dipolar, ya que el campo eléctrico sobre los núcleos y los electrones va en sentido contrario y por tanto los centros de gravedad de la carga electrónica y nuclear no coincidirán. Esto significa que en cada posición \vec{r}_i , además de la carga q_i , está localizado un momento dipolar $\vec{\mu}_i$.

La principal ventaja del desarrollo multipolar es la posibilidad de describir el sistema multicéntrico como un sistema monocéntrico. Los inconvenientes del modelo radican por un lado en el estudio de las interacciones con iones a distancias relativamente cortas. Por otra parte, el truncamiento a primer orden de la serie multipolar también provoca problemas. El más grave ocurre en los sistemas con carga neta cero, en los que los iones no presentan momentos dipolares, pero sí momentos de orden superior. Asimismo, el truncamiento también puede conducir a errores en sistemas con población electrónica apreciable en orbitales de momento angular elevado, cuya simetría cristalina motive la aparición de momentos cuadrupolares y de orden superior.

Cuando aparece un campo eléctrico $\vec{\varepsilon}_i$ sobre un ion del sistema, éste adquiere un momento dipolar, dado por:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{\varepsilon}_i \quad (2.12)$$

donde $\vec{\mu}_i$ es el momento dipolar inducido y α_i la polarizabilidad iónica, que

trataremos en el siguiente apartado. La red cristalina genera dos contribuciones al campo que actúa sobre el ion i -ésimo a través de:

- El campo creado por el resto de cargas puntuales.
- El campo dipolar creado por el resto de los iones.

El campo creado por el resto de N cargas puntuales q_j , $j = 1, N$, sobre el ion i -ésimo es:

$$\vec{\varepsilon}_{q_i} = \sum_{j \neq i}^N q_j \frac{r_{ij}^{\vec{}}}{r_{ij}^3}, \quad (2.13)$$

donde r_{ij} es la distancia entre q_i y q_j .

El campo creado por los dipolos d_j sobre el ion i -ésimo es:

$$\vec{\varepsilon}_{d_i} = \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left(3 \frac{(r_{ij}^{\vec{}} \mu_j^{\vec{}})}{r_{ij}^2} r_{ij}^{\vec{}} - \mu_j^{\vec{}} \right) \quad (2.14)$$

Para simplificar esta expresión se define la matriz \mathbf{B} , cuyos componentes \mathbf{B}_{ij} unen los dipolos de los iones j con los campos que estos crean sobre los iones i , y vienen dados por:

$$\mathbf{B}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(3 \frac{r_{ij}^{\vec{}} r_{ij}^{\vec{t}}}{r_{ij}^2} - \mathbf{I} \right), \quad (2.15)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad, \vec{r}_{ij} el vector columna de coordenadas relativas $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ y $\vec{r}_{ij}^{\vec{t}}$ el correspondiente vector fila. Así llegamos a:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{\varepsilon}_{q_i} + \alpha_i \sum_j \mathbf{B}_{ij} \vec{\mu}_j \quad (2.16)$$

Entonces para el sistema total y en notación matricial tenemos que:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{\varepsilon}_q + \alpha \mathbf{B} \vec{\mu} \quad (2.17)$$

donde $\vec{\mu}$ es un vector columna que contiene los momentos dipolares de los iones, $\vec{\varepsilon}_q$ es también un vector columna que contiene los campos creados sobre cada ion, α es una matriz diagonal que contiene las polarizabilidades de los iones y \mathbf{B} es una matriz de bloques 3x3 simétrica y con componentes diagonales nulas. La matriz \mathbf{B} es doblemente simétrica, tanto por bloques, ya que $\mathbf{B}_{ij} = \mathbf{B}_{ji}$, como dentro de cada bloque \mathbf{B}_{ij} . Agrupando términos tenemos que:

$$\mathbf{C} \vec{\mu} = \vec{\varepsilon}_q, \quad (2.18)$$

donde:

$$\mathbf{C} = \alpha^{-1} - \mathbf{B} \quad (2.19)$$

Llegamos, de este modo, a un conjunto de ecuaciones lineales, cuya resolución se realiza a través de una descomposición LU , el más estable de los métodos directos.

Las ecuaciones presentadas hasta ahora son válidas para un número finito de dipolos. En el caso de un cristal infinito se utiliza la propiedad de simetría traslacional para reducir las dimensiones de la ecuación 2.16 al número de iones de la celdilla unidad. La posición de un ion en el cristal viene dada por dos vectores: el vector \vec{R} que da la posición de la celda en que se encuentra y el vector \vec{r}_i que indica la posición del ion dentro de esta celda. Por la propiedad de simetría traslacional todos los iones con idéntico \vec{r}_i deben presentar las mismas propiedades. Una de estas es el momento dipolar, por lo que la ecuación 2.16 se reduce al número de iones de la celda. De acuerdo con la simetría traslacional del cristal, el campo creado por el resto de cargas puntuales es:

$$\vec{\varepsilon}_{q_i} = \sum_j \sum_{\vec{R}} \left(1 - \delta(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|)\right) \frac{q_j (\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R})}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|^3} \quad (2.20)$$

donde j recorre los iones, \vec{R} las distintas celdas del cristal y $\delta(x)$ es una función nula cuando su argumento no lo es, y con valor uno cuando su argumento es nulo, despreciándose de este modo las interacciones de cada ion consigo mismo.

El campo dipolar creado por los dipolos de la red sobre el ion i es:

$$\vec{\varepsilon}_{d_i} = \sum_j \left\{ \sum_{\vec{R}} \left(1 - \delta(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|)\right) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|^3} \left(3 \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R})(\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R})^t \mathbf{G}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|^2} - \mathbf{I} \right) \right\} \vec{\mu}_j \quad (2.21)$$

donde \mathbf{G} es el tensor métrico de la red. Si definimos ahora las matrices \mathbf{B}_{ij} :

$$\mathbf{B}_{ij} = \sum_{\vec{R}} \left(1 - \delta(|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|)\right) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|^3} \left(3 \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R})(\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R})^t \mathbf{G}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{R}|^2} - \mathbf{I} \right) \quad (2.22)$$

tenemos que:

$$\vec{\varepsilon}_{d_i} = \sum_j bf B_{ij} \vec{\mu}_j \quad (2.23)$$

El dipolo inducido sobre el ion i es, entonces:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i \vec{\varepsilon}_{q_i} + \alpha_i \sum_j \mathbf{B}_{ij} \vec{\mu}_j, \quad (2.24)$$

donde la suma en j recorre el número de iones de la celda unidad. En notación matricial y para el cristal total:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{\varepsilon}_q + \alpha \mathbf{B} \vec{\mu} \quad (2.25)$$

En un cristal, la matriz \mathbf{B} no tiene por que ser doblemente simétrica, esto solo ocurre cuando el sistema del cristal sea cúbico, con lo que \mathbf{G} es un tensor esférico y por tanto cada una de las matrices \mathbf{B}_{ij} también. Por otra parte, en un cristal, las dimensiones de vectores y matrices son $3N$, siendo N el número de iones de la celda unidad. Llegamos, por tanto, a la misma expresión que en un sistema finito de dipolos. El algoritmo de resolución es el mismo salvo que los coeficientes \mathbf{B} y el campo inductor se convierten en sumas infinitas. Estas sumas pueden relacionarse con derivadas del potencial de Madelung:

$$\vec{\varepsilon}_{q_j}(\vec{r}_i) = -\vec{\nabla} V_{q_j}(\vec{r}_i) \quad (2.26)$$

$$\mathbf{B}_j(\vec{r}_i) = \vec{\nabla} \vec{\nabla}^t V_{q_j}(\vec{r}_i) \mathbf{G} \quad (2.27)$$

donde \mathbf{G} es el tensor métrico de la red y $V_{q_j}(\vec{r}_i)$ es el potencial de Madelung creado por la subred j , formada por todos los iones equivalentes al ion j , sobre la posición del ion i . Estas magnitudes se calculan de forma exacta a través de sumas de Ewald.

De acuerdo con nuestro modelo, la energía electrostática total (E_e) consta de dos contribuciones: la debida a la interacción de las cargas puntuales entre sí (E_{q-q}) y la energía de polarización (E_{pol}) que incluye las interacciones en las que los dipolos se ven involucrados, esto es, interacciones carga-dipolo (E_{q-d}), dipolo-dipolo (E_{d-d}) y la propia energía de formación de los dipolos (E_d):

$$E_e = E_{q-q} + E_{pol} = E_{q-q} + E_{q-d} + E_{d-d} + E_d \quad (2.28)$$

Desarrollando la expresión:

$$E_e = \sum_i \left(\sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{2} E_{q_i-q_j} + E_{q_i-d_j} + \frac{1}{2} E_{d_i-d_j} \right) + E_{d_i} \right) \quad (2.29)$$

donde i y j recorren los distintos iones del cristal y $E_{q_i-q_j}$, $E_{q_i-d_j}$ and $E_{d_i-d_j}$ son las energías de interacción carga-carga, carga-dipolo y dipolo-dipolo, y E_{d_i} es la autoenergía del dipolo i . En notación matricial:

$$E_e = E_{q-q} - \vec{\mu}^t \vec{\varepsilon}_q - \frac{1}{2} \vec{\mu}^t \vec{\varepsilon}_d + \frac{1}{2} \vec{\mu}^t \vec{\varepsilon} = E_{q-q} + E_{pol} \quad (2.30)$$

y considerando que $\vec{\varepsilon} = \vec{\varepsilon}_q + \vec{\varepsilon}_d$, la energía de polarización se puede expresar como:

$$E_{pol} = -\frac{1}{2} \vec{\mu}^t \vec{\varepsilon}_q \quad (2.31)$$

Por tanto, una vez que los momentos dipolares inducidos se han obtenido E_{pol} se obtiene a partir del producto escalar de estos con el campo creado por el sistema de cargas puntuales.

2.2.2 Polarizabilidades iónicas

Las polarizabilidades iónicas son funciones de respuesta. Cuando un ion se sitúa en presencia de una carga externa Z' se polariza y la distribución de carga resultante puede caracterizarse por series de momentos eléctricos multipolares inducidos, cada uno de los cuales es proporcional a Z' , siempre que Z' no sea muy grande. El momento dipolar inducido se relaciona con el campo eléctrico de la carga a través de la polarizabilidad dipolar, α_d . El momento cuadrupolar inducido, α_q se relaciona con el gradiente del campo eléctrico de la carga a través de la polarizabilidad de campo gradiente o atómica. Relaciones similares, que involucran derivadas de orden superior del campo eléctrico se aplican a las polarizabilidades de mayor orden. En el modelo desarrollado en nuestro grupo estas polarizabilidades multipolares se han despreciado, ya que, aunque no pueden considerarse necesariamente pequeñas, su contribución a cualquier propiedad decrece mucho más rápidamente que la de la polarizabilidad dipolar. Nos centramos, por tanto, en el estudio de las polarizabilidades dipolares.

Ante un campo eléctrico, un ion de simetría esférica desarrolla un momento dipolar inducido [40]:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{\varepsilon} + \frac{\gamma}{3!} \varepsilon^3 + \dots \quad (2.32)$$

donde α es la polarizabilidad lineal y γ una polarizabilidad no lineal o hiperpolarizabilidad. El término lineal significa que la respuesta medida es directamente proporcional a la intensidad de la perturbación, mientras que el término no lineal indica que la función de respuesta es proporcional a una potencia de la perturbación. En presencia de campos moderados, como

los habituales en los haluros alcalinos, el efecto de las hiperpolarizabilidades suele considerarse despreciable.

Es evidente que se requieren valores adecuados de las polarizabilidades para obtener momentos dipolares consistentes. La determinación de las polarizabilidades de los iones en los cristales ha sido un campo de trabajo muy fecundo y controvertido en las últimas décadas. Han surgido, así, diferentes criterios para explicar la variación que estas sufren al pasar los iones del vacío a la red. El criterio más antiguo se debe a Fajans y Joos [41] y establece que la polarizabilidad electrónica de los cationes aumenta y la de los aniones disminuye, respecto al valor que presenta en los iones *in vacuo*. Este criterio tiene su justificación en el hecho de que el potencial electrostático es negativo en la posición del catión y positivo en la posición del anión.

Brumer y Karplus [42] también encontraron el mismo comportamiento, aunque el origen físico de éste fue atribuido a que el solapamiento de los iones conduce a efectos de distorsión del dipolo que incrementan el momento dipolar de inducción de los cationes y reducen el de los aniones. En contraposición a este criterio, Pantelides [43] y Wemple [44] consideraron que las transiciones de los aniones a la banda de conducción constituyen la contribución dominante en la polarizabilidad cristalina. Las correspondientes transiciones para los cationes son considerablemente más altas en energía y por tanto las polarizabilidades catiónicas no tienen una contribución significativa a la polarizabilidad cristalina total. Sin embargo, este criterio basado en posiciones de niveles de energía no es consistente con el análisis de espectros de reflexión de sólidos iónicos y tampoco es capaz de explicar el comportamiento fotoelástico de los cristales de haluros alcalinos.

El tercer y último punto de vista fue inicialmente propuesto por Mayer [45], y más tarde por Coker [46] y Mahan [47]. De acuerdo con este criterio, las polarizabilidades de los cationes permanecen casi inalterables en el estado enlazado frente a aquellas del estado libre, mientras que las polarizabilidades aniónicas se reducen significativamente. Esto ocurre porque en los cationes los electrones están fuertemente atraídos por el núcleo y por tanto poco afectados por el entorno iónico, mientras que en los aniones la atracción es mucho menor y por tanto, la polarizabilidad de éstos está fuertemente afectada por el sólido en el que se encuentren y también varía respecto a la del anión libre.

El cálculo de las polarizabilidades dipolares en sólidos iónicos se ha realizado tradicionalmente a través de la ecuación de Clausius-Mossotti, que liga el índice de refracción n del cristal y la suma de las polarizabilidades dipolares

Tabla 2.1: Polarizabilidades experimentales (en \AA^3) de algunos iones monovalentes tabuladas por Tessman *et al* (Referencia [48])

Li ⁺	0.029		
Na ⁺	0.255	F ⁻	0.759
K ⁺	1.201	Cl ⁻	2.974
Rb ⁺	1.797	Br ⁻	4.130
Cs ⁺	3.137	I ⁻	6.199
Cu ⁺	1.6		

iónicas, $\alpha_{d,i}$. En el caso de cristales cúbicos, esta ecuación viene dada por:

$$\sum_i \alpha_{d,i} = \frac{3}{4\pi V_0} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.33)$$

siendo la parte izquierda de la ecuación el sumatorio de las polarizabilidades dipolares de todos los iones de la celdilla unidad de volumen V_0 . Para obtener esta fórmula se incluyeron únicamente fuerzas dipolares, despreciándose momentos electrostáticos de mayor orden, como cuadrupolos, octupolos, etc.

Pese a que la dependencia de la polarizabilidad con el entorno iónico ya está generalmente aceptada, muchos autores han estimado las energías de polarización en sistemas iónicos basándose en las polarizabilidades iónicas aditivas o "constantes" de Tessman, Kahn y Shockley [48]. Utilizando la familia de cristales de los haluros alcalinos y otros sistemas I-VII, estos autores generaron un conjunto de polarizabilidades iónicas. A partir de la hipótesis de transferibilidad de las polarizabilidades entre distintos sólidos. Asumen estimaciones independientes de las polarizabilidades de los iones más ligeros, como el Li⁺, y encuentran el conjunto de valores óptimo $\alpha_{d,i}$ compatible con los cristales objeto de estudio. Los valores finales que se muestran en la Tabla 2.1 han sido considerados valores "estándar" y se han utilizado en numerosos cálculos.

Parece razonable no obstante considerar al menos la dependencia de las polarizabilidades de los aniones con el cristal en el que se encuentran. La construcción de una tabla de polarizabilidades aniónicas empíricas es muy sencilla. Se tienen que asumir dos hipótesis: (i) la relación de Clausius-Mossotti es válida y (ii) las polarizabilidades catiónicas son transferibles. Las polarizabilidades dipolares aniónicas en redes binarias vienen dadas, entonces, por:

$$\alpha_{d,a} = \frac{3}{4\pi V_0} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \alpha_{d,c} \quad (2.34)$$

Tabla 2.2: Polarizabilidades experimentales (en \AA^3) de los iones que intervienen en los haluros alcalinos tabuladas por Mahan [47]

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cation	0.003	0.147	0.81	1.35	2.34
F ⁻	0.89	1.02	1.20	1.18	1.27
Cl ⁻	2.94	3.14	3.36	3.45	3.55
Br ⁻	4.13	4.28	4.54	4.58	4.66
I ⁻	6.19	6.35	6.66	6.80	6.81

donde $\alpha_{d,a}$ es la polarizabilidad dipolar aniónica y $\alpha_{d,c}$ la polarizabilidad dipolar catiónica. Así llegamos a la Tabla 2.2. La fila superior corresponde a los valores de las polarizabilidades constantes para los cationes, mientras que las filas inferiores contienen los valores de las polarizabilidades dipolares para los aniones que forman parte de la red binaria en la que participa el catión indicado en la fila superior (ver Ref. [47]).

Pese a que habitualmente se han incluido valores experimentales de polarizabilidades en cálculos teóricos, lo más razonable sería obtener éstas *ab initio*. Sin embargo, la necesidad de introducir aproximaciones para resolver las ecuaciones involucradas conduce a resultados poco satisfactorios. Se han buscado, por tanto, soluciones alternativas más sencillas. El tratamiento cuántico pionero más completo de polarizabilidades atómicas se debe a Buckingham [49]. Éste propuso obtener las polarizabilidades utilizando funciones Hartree autoconsistentes a través de un tratamiento perturbativo del efecto que un campo eléctrico uniforme externo tiene sobre la función de onda. Así, para iones con configuraciones electrónicas de capas cerradas, la polarizabilidad dipolar viene dada por la expresión:

$$\alpha_d = \frac{4}{9} a_0^3 \sum_{n,l} \nu_l \langle r^2 \rangle_{n,l}^2 \quad (2.35)$$

donde el valor esperado de la distancia electrón-núcleo $\langle r^2 \rangle$ aparece en unidades atómicas, n y l son los números cuánticos principal y orbital, $\nu_l = 2(2l+1)$ es el número de ocupación de la subcapa l y a_0 el radio de la primera órbita de Bohr del hidrógeno en \AA .

Tomando como base esta ecuación hemos desarrollado un modelo con objeto de compatibilizar el tratamiento cuántico con los datos experimentales. Algunos autores, como Vedam y Davis [50] han señalado que los cambios en la polarizabilidad debido a la presión deberían ser similares a los observados

al pasar del estado libre al estado enlazado. Asimismo, como hemos indicado anteriormente, la polarizabilidad aniónica es la más afectada por el entorno. Es por ello, que proponemos un escalado de la polarizabilidad aniónica en función de los valores esperados de las distancias al núcleo de los electrones, tomando como valor de referencia la polarizabilidad experimental. De este modo, la polarizabilidad va a presentar una dependencia con la geometría cristalina. Así, si $\alpha_{d,a}^{F_{ref}}$ es la polarizabilidad aniónica dipolar experimental de referencia, el valor correspondiente para el mismo anión en el entorno F_j , $\alpha_{d,a}^{F_j}$, viene dado por la expresión:

$$\alpha_{d,a}^{F_j} = \alpha_{d,a}^{F_{ref}} \frac{\sum_i n_i \langle r_i^2 \rangle_{F_j}^2}{\sum_i n_i \langle r_i^2 \rangle_{F_{ref}}^2} \quad (2.36)$$

donde n_i es el número de electrones de la subcapa i y $\langle r_i^2 \rangle$ el valor esperado de la distancia electrón-núcleo de la capa i . La ecuación que proponemos modula el valor de la polarizabilidad aniónica en el sentido de reducirlo o aumentarlo según la densidad electrónica sea más compacta o más difusa, respectivamente.

Nuestro modelo permite, asimismo, solucionar en parte una de las principales limitaciones del modelo de polarización desarrollado en nuestro grupo. El modelo de polarización expuesto en la sección 1.2 presenta dos problemas fundamentales. El primero se debe al truncamiento a orden 2 del desarrollo de expansión multipolar, apareciendo problemas en la descripción de sistemas con población electrónica apreciable en orbitales de momento angular elevado, e incluso errores más graves en la descripción de sistemas que únicamente presentan momentos de orden superior. El segundo problema procede del truncamiento de la expresión del momento dipolar inducido en el término lineal.

Si bien en los haluros alcalinos objeto de nuestro estudio no se espera que las hiperpolarizabilidades tengan una contribución significativa, en sistemas en que los campos eléctricos sean lo suficientemente grandes sí pueden tener una gran relevancia. La solución tradicional a este problema conduce a la utilización del método *shell model* [51] para introducir estas contribuciones. En este método cada ion se representa por un core y por una valencia o *shell*, unida a aquel por un muelle. La polarizabilidad del ion se modeliza con la carga de la *shell* y con la constante recuperadora del muelle. A pesar del éxito descriptivo y predictivo del *shell model*, el modelo presenta anomalías a distancias pequeñas, donde las polarizabilidades pueden transformarse en repulsivas, y por otra parte, incluye términos multipolares de forma descontrolada en la expansión del muelle. Wilson y Maden [52] proponen como

solución a estos problemas la inclusión de un término de corrección distinto para cada ion y dependiente de su distancia al ion objeto de estudio.

En conclusión, nuestra propuesta supone una alternativa semiempírica y teórica de modelización de la contribución dipolar de polarización en el cómputo de la energía del sistema. Además, la consideración de la dependencia geométrica de la polarizabilidad con la geometría (y por tanto con el campo sobre el ion) sirve para corregir de forma aproximada la ausencia de los términos superiores en el desarrollo del momento dipolar inducido.

2.2.3 Evaluación de la contribución de polarización

Tal como hemos señalado previamente, la suposición de simetría esférica para los iones del modelo *aiPI* elimina los efectos de polarización en los mismos. Para incluir éstos vamos a utilizar un modelo clásico de polarización dipolar, en el que se desprecian términos multipolares de mayor grado. En nuestro estudio nos proponemos describir fases de variada simetría. Las estructuras cúbicas B1 y B2 presentan celdillas unidad no polares en las que los iones se encuentran en posiciones centrosimétricas. El momento dipolar inducido en los mismos es nulo y la contribución de polarización es por tanto también nula. En otras estructuras exploradas, como la fase B33, aunque sus celdillas sean no polares, los iones pueden encontrarse en posiciones no centrosimétricas de menor simetría (*m2m*) en el caso de la B33) que la de la celdilla unidad (*Cmcm*). Esto conduce a la aparición de campos electrostáticos inductores sobre los iones, siendo primordial, por tanto, la inclusión de efectos de polarización para calcular la energía total de estas estructuras.

De acuerdo con las ecuaciones presentadas en la sección 1.2.1, la energía de polarización se añade como una contribución perturbativa a la energía total *aiPI*, con lo que tenemos:

$$E_{cristal} = E_{aiPI} + E_{pol} \quad (2.37)$$

La inclusión de E_{pol} se ha realizado utilizando dos esquemas: (i) sin relajación de la geometría y (ii) con relajación de la geometría. En el primer esquema, E_{pol} no se incluye en el proceso de optimización de los parámetros geométricos. Los parámetros geométricos óptimos a cada volumen se obtienen minimizando E_{aiPI} . La energía de polarización se añade perturbativamente sobre esta energía siendo la energía total la suma de ambas. En el segundo esquema, E_{pol} participa en el proceso de optimización de los parámetros geométricos. Así, los parámetros geométricos óptimos a cada volumen se obtienen minimizando $E_{cristal}$. Al incluir E_{pol} en el proceso de optimización, los parámetros geométricos óptimos a cada volumen serán previsiblemente diferentes de los obtenidos en ausencia de ésta. No olvidemos

que E_{pol} siempre tiene una naturaleza perturbativa, por lo que en este caso la diferencia entre las energías sin y con consideración de la polarización puede descomponerse rigurosamente en dos contribuciones: la contribución debida a la relajación geométrica (repulsiva) y la contribución propiamente de polarización (estabilizante).

Asimismo, para la evaluación de E_{pol} se han utilizado distintos valores de polarizabilidades: (i) las polarizabilidades empíricas y constantes obtenidas por Tessman *et al.* [48] en la fase B1 (Tabla 2.1), (ii) las polarizabilidades empíricas y constantes ajustadas a cada cristal particular en la fase B1 [47] (Tabla 2.2) y (iii) las polarizabilidades aniónicas variables dependientes de la geometría propuestas en nuestro modelo de la ecuación 2.36. Así, en el caso de la fase B33, la dependencia con la geometría de la polarizabilidad del anión ($\alpha_{d,a}^{B33}(\vec{x})$) se ha evaluado a través de la expresión:

$$\alpha_{d,a}^{B33}(\vec{x}) = \alpha_{d,a}^{B1} \left(\frac{\sum_i n_i \langle r_i^2 \rangle_{B33}^2}{\sum_i n_i \langle r_i^2 \rangle_{B1}^2} \right) \quad (2.38)$$

donde $\alpha_{d,a}^{B1}$ es la polarizabilidad experimental del anión (Tabla 2.1), n_i el número de electrones de la subcapa i , $\langle r_i^2 \rangle_{B1}$ el promedio del cuadrado de la distancia electrón-núcleo de la capa i , evaluado al volumen de equilibrio experimental de la fase B1 y $\langle r_i^2 \rangle_{B33}$ se evalúa para cada vector de configuración espacial \vec{x} que define la celda unidad de la fase B33.

2.3 Estudio de las propiedades termodinámicas

El estudio de los sólidos desde el punto de vista microscópico suele iniciarse mediante la aproximación estática, es decir considerando temperatura nula y despreciando los efectos de vibración de punto cero. La inclusión de los efectos térmicos es, sin embargo, necesaria si se persigue una comparación rigurosa con los resultados experimentales, ya que aun en el caso de que pudieran realizarse experimentos a temperatura cero, los efectos vibracionales no podrían eliminarse. No obstante, es sabido que el efecto de temperaturas moderadas no modifica apreciablemente muchas de las propiedades de los sólidos. Así, la geometría de equilibrio, la compresibilidad, y las ecuaciones de estado de cada fase pueden estimarse de forma razonable en la aproximación estática.

La herramienta computacional que hemos empleado para obtener las propiedades termodinámicas a cualquier presión ha sido el programa GIBBS, desarrollado en nuestro laboratorio. En primer lugar se debe disponer de un

número grande de parejas de puntos $E_{\text{latt}} - V$, donde E_{latt} es la energía de red por molécula, es decir, la diferencia entre la energía del cristal por molécula y la de los iones aislados, y V es el volumen molecular. Sin embargo, no hay una relación unívoca entre E_{latt} y V , al ser ambos funciones del vector de configuración \vec{x} , que contiene los parámetros de la celda (distancias y ángulos) así como las coordenadas internas de los iones que constituyen la celdilla unidad. De este modo, para un V determinado pueden existir varios vectores de configuración que conduzcan a valores de E_{latt} distintos. Es necesario, por tanto, una minimización inicial de E_{latt} a cada volumen que conduzca al vector de configuración óptimo (\vec{x}_{opt}). Llegamos así a una descripción numérica de la superficie de energía potencial $E_{\text{latt}} - V$ estática, a partir de la cual se puede examinar el efecto de la presión sobre el cristal, es decir su ecuación de estado (EOS).

De acuerdo con la aproximación estática, una vez conocida la energía de red podemos calcular la energía de Gibbs de no equilibrio estática a través de:

$$G^*(V(\vec{x}); P) = E_{\text{latt}}(V(\vec{x})) + PV(\vec{x}) \quad (2.39)$$

La ecuación de estado estática es la curva $V(P)$, que queda definida implícitamente a través de la relación:

$$\frac{dG^*(V(\vec{x}); P)}{dV} = 0 \quad (2.40)$$

La compresibilidad del cristal también es accesible a partir de la variación de G^* con el volumen ya que su inversa, el modulo de compresión o *bulk modulus* estático (B), definido por:

$$B(P) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (2.41)$$

puede ser expresado del siguiente modo:

$$B(P) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P)}{\partial V^2} \right) \quad (2.42)$$

El proceso de minimización y derivación requerido por las ecuaciones anteriores se lleva a cabo en el código **GIBBS** sobre funciones analíticas obtenidas a partir de ajustes polinómicos a los puntos (E_{latt}, V) :

$$E_{\text{latt}}(x) = \sum_{i=0}^n A_i x^i \quad (2.43)$$

donde A_i son parámetros de ajuste y $x = (V/V_{\text{ref}})^{1/3}$, siendo V_{ref} el valor de V con el valor más pequeño de E_{latt} . A pesar de la dependencia de los

resultados en el orden del polinomio de ajuste y en el conjunto de pares (E_{latt}, V) , la estabilidad numérica de los valores finales (tanto de la posición del mínimo como de las derivadas de orden superior) se asegura promediando los resultados obtenidos en una cantidad grande de ajustes polinómicos de grados diversos.

El procedimiento permite por tanto encontrar los valores del volumen molecular a las presiones hidrostáticas que deseemos. El conjunto de puntos (V, P) (incluyendo el dato a presión cero) puede describirse utilizando ecuaciones de estado universales, es decir, funciones analíticas $f(P, T, V)$ que se comportan bien para cualquier sustancia. En el programa GIBBS es posible elegir entre tres EOS universales: la EOS de Vinet *et al.* [53], la de Birch-Murnaghan de órdenes variados [54] y la de Baonza, Cáceres, Núñez y Taravillo [55]. Hemos encontrado gran consistencia entre los resultados provenientes de las tres EOS universales y también con los resultados de los ajustes numéricos. De manera general hemos utilizado la EOS de Vinet *et al.*, cuya fórmula es:

$$\ln H = \ln B_0 + A(1 - x), \quad H = \frac{Px^2}{3(1-x)}, \quad A = \frac{3}{2}(B'_0 - 1) \quad (2.44)$$

donde $x = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$ y V_0 , B_0 y B'_0 son el volumen de equilibrio y el módulo de compresión y su primera derivada respecto a P a presión cero. De este modo, a partir de un ajuste lineal de $\ln H$ frente a $1 - x$ se obtienen B_0 y B'_0 . Al introducir estos parámetros en la ecuación anterior disponemos también de una función analítica para conocer cuál es la presión a la que hay que someter al cristal para reducir su volumen de celdilla en una fracción determinada.

La función $V - P$ y la relación $V(\vec{x}_{opt})$ nos permiten además conocer cómo varían los parámetros geométricos de la estructura cristalina (distancias de enlace, parámetros de red, etc.) con la presión hidrostática. En particular, podemos obtener la variación de las longitudes de la celda unidad con P y calcular entonces las compresibilidades lineales, κ_a , κ_b y κ_c . El proceso seguido es formalmente análogo al anterior. A partir de los puntos $P - a$ (y similarmente para $P - b$ y $P - c$) se utiliza una ecuación de Vinet modificada de ajuste [28]:

$$\ln H_i = \ln \alpha_i + \beta_i(1 - \eta_i), \quad i = 1 - 3, \quad H_i = \frac{P\eta_i^2}{(1 - \eta_i)},$$

$$\eta_1 = \frac{a}{a_0}, \quad \eta_2 = \frac{b}{b_0}, \quad \eta_3 = \frac{c}{c_0} \quad (2.45)$$

Los parámetros de ajuste α_i y β_i están relacionados con las compresibilidades lineales del cristal. En concreto, se puede demostrar fácilmente que el

inverso de α_i es la compresibilidad lineal a presión cero, pudiéndose entonces recuperar el *bulk modulus* del cristal:

$$\alpha_i = - \left(\frac{d\eta_i}{dP} \right)_0, \quad B_0^{-1} = \sum_i^3 \alpha_i^{-1} \quad (2.46)$$

Observamos entonces que disponemos de vías alternativas para evaluar B_0 que sirven para controlar y calibrar la calidad de los procedimientos de ajuste.

Finalmente, los valores de $G(\vec{x}_{opt}; P)$ permiten además realizar un estudio de la estabilidad relativa de las distintas fases de un compuesto. A una P y T dadas, la condición de equilibrio termodinámico de dos fases F_1 y F_2 se alcanza cuando sus energías de Gibbs se igualan. Por tanto, en condiciones estáticas tenemos que:

$$G^{F1} = G^{F2}, \quad E_{\text{latt}}^{F1} + P_{tr}V^{F1} = E_{\text{latt}}^{F2} + P_{tr}V^{F2} \quad (2.47)$$

El diagrama de fases lo podemos construir a partir de las curvas G^{F_i} determinando las presiones de transición directamente de los puntos de corte de las mismas.

2.4 Las estructuras cristalinas B1, B2 y B33 en haluros alcalinos: descripción y relaciones de transformación

Esta sección esta dividida en dos apartados. El primero está dedicado al estudio geométrico de las estructuras de las tres fases detectadas experimentalmente en los haluros alcalinos. Las fases cúbicas B1 y B2 han sido ya ampliamente discutidas en la literatura y no requieren una descripción detallada. La fase B33 es menos conocida y más compleja. Los entornos de los iones muestran una gran variabilidad por lo que es necesario concretar además su descripción en compuestos específicos. Una exploración bibliográfica nos ha permitido recopilar datos sobre los cristales donde esta estructura aparece. Pensamos que esta información es útil para el entendimiento del polimorfismo de los compuestos binarios AX. Además incluimos algunas ideas que se utilizan para explicar la aparición de esta estructura. Los argumentos geométricos conducen a consideraciones energéticas que sugieren por un lado la necesidad de la incorporación de los efectos de polarización en las simulaciones atómicas y por otro la investigación de la estructura B33 en otros cristales.

El segundo apartado contiene la comparación estructural de las tres fases. La fase B1 puede describirse también con el grupo espacial de simetría

ortorrómbica de la fase B33 y esto nos permite conocer el grado de distorsión existente entre ambas estructuras. Existe además la posibilidad de describir las tres fases utilizando una celda unidad común monoclinica que contiene dos moléculas. Presentamos las relaciones de transformación de los parámetros estructurales de las celdillas cúbicas y ortorrómbica a la monoclinica y realizamos la comparación de las tres fases utilizando la información experimental obtenida en la estructura B33 del NaBr. Esta descripción es muy valiosa para la búsqueda e interpretación de los mecanismos de transición de fase.

2.4.1 Descripción de las estructuras B1, B2 y B33

En condiciones ambiente, todos los haluros alcalinos cristalizan en la estructura cúbica centrada en las caras, B1, salvo los haluros CsCl, CsBr y CsI que lo hacen en la estructura cúbica simple, B2. La estructura cúbica centrada en las caras, B1, pertenece al grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Las posiciones iónicas en la celdilla unidad son A^+ (0,0,0) y X^- $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, siendo A^+ y X^- el catión y el anión, respectivamente. El número de fórmulas por celdilla unidad, Z , es cuatro. Los cationes se sitúan en los vértices del cubo y en el centro de las caras y los aniones en la mitad de las aristas y en el centro del cubo. La subred de cationes es equivalente a la de aniones, estando el origen de una desplazada con respecto al de la otra en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Las distancias de primeros vecinos catión-catión y anión-anión son por tanto iguales. Esta estructura también puede entenderse como un empaquetamiento cúbico compacto de aniones (cationes) en el que los cationes (aniones) ocupan todos los huecos octaédricos. La coordinación es, por tanto, seis, tanto para cationes como para aniones. La segunda esfera de coordinación esta formada por doce iones del mismo signo. Debido a la simetría de esta fase, la única variable geométrica independiente es el parámetro de celda.

La estructura cúbica simple, B2, pertenece al grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Las posiciones cristalográficas para el catión y el anión son las mismas que las de la fase B1, esto es, A^+ (0,0,0) y X^- $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Sin embargo, la simetría genera una sólo molécula por celda primitiva, con lo cual, los cationes se sitúan ahora únicamente en los vértices del cubo, mientras que los aniones lo hacen en el centro de estos. Al igual que en la B1, las subredes de aniones y cationes son idénticas coincidiendo la distancia entre iones más próximos del mismo signo. En esta estructura cada ion puede considerarse como el centro de un cubo de iones de la clase opuesta, de forma que el número de vecinos más próximo o número de coordinación es ocho. Aquí, los segundos vecinos son seis iones del mismo signo. El único grado de libertad geométrico de la estructura es la longitud del parámetro de celda.

La fase B33 se denomina también tipo-TII porque es en esta estructura en la que cristaliza el TII en condiciones ambiente. Pertenece al sistema ortorrómbico y su grupo espacial es el $Cmcm$ (63). Las posiciones atómicas en la celdilla unidad son: A^+ $(0, y_{A^+}, \frac{1}{4})$ y X^- $(0, y_{X^-}, \frac{1}{4})$. El número de fórmulas por celdilla unidad, Z , es cuatro. Todos los aniones son cristalográficamente equivalentes y los cationes también. La estructura tipo-TII es un antitipo de la estructura CrB. Esta estructura es más conocida [56], y en ella los átomos de boro están en el centro de prismas trigonales en cuyos vértices se sitúan los átomos de cromo. En el TII, el Tl no se sitúa en el centro de los prismas trigonales de I, sino que se desplaza hacia una cara cuadrada del prisma. Este hecho se explica por la presencia del par solitario de electrones del ion Tl^+ .

En condiciones ambiente, la presencia de esta estructura no es muy habitual en los compuestos AX. Si exceptuamos el TII, esta estructura sólo se observa en el NaOH y en el KOH. Por otra parte se transforma fácilmente por efecto de la presión hidrostática. Así, el TII sufre una transición a la fase B2 a 0.3 GPa [12] y NaOH y KOH se transforman por debajo de 1 GPa a otras estructuras ortorrómbicas o estructuras monoclinicas [57]. Bajo presión, la aparición de la estructura B33 es también rara. Aparece en el AgCl, que sufre una transición de fase $B1 \rightarrow KOH \rightarrow B33 \rightarrow B2$ [16], en el NaSH, para el que no se ha observado ninguna segunda transformación a la fase B2 hasta 20 GPa, y en KSH que también sufre una transformación $B1 \rightarrow B33 \rightarrow B2$, si bien todas las estructuras están ligeramente distorsionadas [58]. Los compuestos PbS y PbSe se transforman bajo presiones de 2.2 y 4.5 GPa a una estructura ortorrómbica que probablemente también es del tipo B33 [59]. Como hemos señalado en la introducción, la fase B33 ha sido identificada recientemente en los experimentos de alta presión por Léger *et al.* en el NaBr y NaI [15].

La presencia de esta estructura de alta presión en lugar de la fase B2 ha sido justificada en términos geométricos por Yagi *et al.* [14]. Para que la fase B2 se detecte el cociente de radios iónicos r_c/r_a debe ser superior a 0.73, donde r_c es el radio catiónico y r_a el radio aniónico. Para el NaBr y el NaI este cociente cae en el rango 0.5-0.6. El cociente es todavía más bajo para los haluros del litio, por lo cual sería esperable la presencia de la estructura B33 en estos cristales, si bien todavía no se ha observado ninguna transición de fase en ellos. Además, tanto la presión de aparición de la fase B33 como el rango de presiones en el que esta fase muestra estabilidad termodinámica parecen asociados a las diferencias entre tamaños de los iones.

La aparición de esta estructura se relaciona, por tanto, con la presencia de aniones fuertemente polarizables. La estructura de capas en torno a los dos iones tiene simetría local C_{2v} , siendo la simetría global $Cmcm$. Las posiciones de los iones no son centrosimétricas, lo que, como ya hemos indicado en la

sección anterior, conduce a la aparición de momentos dipolares en la posición de los iones, siendo, por tanto, importantes los efectos de la polarización electrónica.

En condiciones ambiente, la fase B33 del TII es una estructura en capas en la que el número de coordinación catiónico es 5+2, ya que dos de los aniones que descansan en el plano del catión están un 15% más lejos que los cuatro aniones de la cara cuadrada del prisma y que el anión restante del plano catiónico. La distancia anión-anión entre capas adyacentes es un 10% mayor que la mayor distancia anión-anión dentro de la capa. La estructura tipo-TII observada en condiciones de alta presión en los haluros NaBr y NaI es ligeramente diferente, ya que se trata de una estructura compacta en la que la distancia anión-anión entre capas adyacentes (6.1626 bohr y 6.7883 bohr, para el NaBr y el NaI, respectivamente) es más corta que las distancias anión-anión dentro de cada capa (6.1809 bohr y 6.3759 bohr para el NaBr y 6.7705 y 6.7900 bohr para el NaI).

La celdilla unidad de la fase B33 está caracterizada por cinco parámetros: las tres longitudes de celda (a , b , c) y las dos coordenadas internas (y_{A+} , y_{X-}). Los valores de estos parámetros influyen críticamente en las esferas de coordinación de los iones. En las Tablas 2.3 y 2.4 se muestran los entornos (distancias, números y tipos de iones de cada capa) del catión y del anión de la estructura B33, siendo $y_t = y_{A+} + y_{X-}$ y $\Delta y = y_{A+} - y_{X-}$, de acuerdo con la información experimental obtenida por Léger *et al.* [15] a $P=39.6$ GPa para el NaBr. Las expresiones analíticas para las distancias se han obtenido a través de la expresión de la distancia entre dos iones A y B del cristal situados en las posiciones (x_A, y_A, z_A) y (x_B, y_B, z_B) , respectivamente.

$$d = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} \quad (2.48)$$

donde:

$$X = (x_A - x_B)a; \quad Y = (y_A - y_B)b; \quad Z = (z_A - z_B)c \quad (2.49)$$

En las expresiones analíticas de las distancias a las diferentes capas se aprecia una compleja dependencia con los parámetros de red y los parámetros internos. Esto provoca que pequeñas variaciones de los parámetros implicados conduzcan a una reorganización de las esferas de coordinación. Para ilustrar esto se muestran en las Tablas 2.5 y 2.6 las distancias a las que aparecen las diferentes capas para los sistemas NaBr, NaI y AgCl utilizando los datos experimentales disponibles.

De la observación de estas tablas se pueden extraer varias conclusiones. Por una parte, el entorno de los iones varía considerablemente de unos compuestos a otros. Así, para el ion sodio las tres primeras capas de coordinación

Tabla 2.3: Entorno del catión A^+ en la fase B33.

CAPA	Distancias	Número y tipo de iones
1	$d_1 = \sqrt{b^2(2y_{A^+} - 1)^2 + 0.25c^2}$	2 A^+
2	$d_2 = \sqrt{0.25(a^2 + c^2) + (y_t - 0.5)^2b^2}$	4 X^-
3	$d_3 = \sqrt{0.25a^2 + (\Delta y - 0.5)^2b^2}$	2 X^-
4	$d_4 = b\Delta y$	1 X^-
5	$d_5 = a$	2 A^+
6	$d_6 = c$	2 A^+
7	$d_7 = \sqrt{0.25(a^2 + c^2) + (2y_{A^+} - 0.5)^2b^2}$	4 A^+
8	$d_8 = \sqrt{a^2 + (2y_{A^+} - 1)^2b^2 + 0.25c^2}$	4 A^+
9	$d_9 = \sqrt{a^2 + \Delta y^2b^2}$	2 X^-
10	$d_{10} = \sqrt{(y_t - 1)^2b^2 + 0.25c^2}$	2 X^-

Tabla 2.4: Entorno del anión X^- en la fase B33.

CAPA	Distancias	Número y tipo de iones
1	$d_1 = \sqrt{0.25(a^2 + c^2) + (y_t - 0.5)^2b^2}$	4 A^+
2	$d_2 = \sqrt{0.25a^2 + (\Delta y - 0.5)^2b^2}$	2 A^+
3	$d_3 = b\Delta y$	1 A^+
4	$d_4 = a$	2 X^-
5	$d_5 = \sqrt{4y_{X^-}^2 - b^2 + 0.25c^2}$	2 X^-
6	$d_6 = \sqrt{0.25(a^2 + c^2) + (2y_{Br^-} - 0.5)^2b^2}$	4 X^-
7	$d_7 = c$	2 X^-
8	$d_8 = \sqrt{a^2 + \Delta y^2b^2}$	2 A^+
9	$d_9 = \sqrt{a^2 + 4y_{X^-}^2 - b^2 + 0.25c^2}$	4 X^-
10	$d_{10} = \sqrt{(y_t - 1)^2b^2 + 0.25c^2}$	2 A^+

Tabla 2.5: Entornos de los cationes Na^+ y Ag^+ generados a partir de la información experimental de las Refs. [15] y [17]. En negrita se destaca la primera capa. La primera columna identifica la naturaleza de la capa de acuerdo con la Tabla 2.3.

	NaBr (P=39.6)	NaI (P=31)	AgCl (P=10.8)	AgCl (P=10.6)
d_1	4.7875	5.1423	5.2871	5.4235
d_2	4.9289	5.3220	5.0583	5.0437
d_3	5.0256	5.5670	5.5567	5.4990
d_4	5.1198	5.4449	5.0319	4.7766
d_5	6.1626	6.7883	6.4237	6.2741
d_6	7.4495	7.8898	7.6199	7.7632
d_7	7.7693	8.3726	7.7232	7.4306
d_8	7.8037	8.5161	8.3197	8.2933
d_9	8.0119	8.7021	8.1599	7.8854
d_{10}	8.9404	9.58621	9.4955	9.4029

Tabla 2.6: Entornos de los aniones Br^- , I^- y Cl^- generados a partir de la información experimental de las Refs. [15] y [17]. La primera columna identifica la naturaleza de la capa de acuerdo con la Tabla 2.4.

	NaBr (P=39.6)	NaI (P=31)	AgCl (P=10.8)	AgCl (P=10.6)
d_1	4.9289	5.3220	5.0583	5.0437
d_2	5.0256	5.5670	5.5567	5.4990
d_3	5.1198	5.4449	5.0319	4.7766
d_4	6.1626	6.7883	6.4237	6.2741
d_5	6.1809	6.7900	6.6113	6.5250
d_6	6.3759	6.7705	6.4934	6.4260
d_7	7.4495	7.8898	7.6199	7.7632
d_8	8.0119	8.7021	8.1599	7.8854
d_9	8.7282	9.6013	9.2181	9.0521
d_{10}	8.9404	9.5923	9.4955	9.4029

aniónicas son 4Br–2Br–1Br en el NaBr, mientras que en el NaI son 4I–1I–2I. En el AgCl las tres primeras capas de coordinación aniónicas para el catión difieren de las anteriores y son 1Cl–4Cl–2Cl. Sin embargo, se presentan características comunes en todos los compuestos. Lo más destacable es que en todos ellos el número de coordinación catiónico y aniónico es 7, ya que cada anión (catión) está rodeado por 7 cationes (aniones). Las distancias a los 7 iones de signo opuesto no son coincidentes pero están dentro de un intervalo que no supera 0.2 bohr en el NaBr, localizándose la siguiente esfera de coordinación del mismo tipo de iones a distancias cercanas a 3 bohr con respecto a esta capa de primeros vecinos. En el NaI y en el AgCl la situación es análoga, aunque en este último el intervalo de distancias en el que aparecen las tres capas conteniendo a los 7 iones aumenta hasta 0.7 bohr.

En segundo lugar, la distancia más corta catión-catión es mucho más pequeña que la correspondiente distancia anión-anión. Esta es una característica típica de la estructura B33 que la distingue de las estructuras cúbicas B1 y B2. El desdoblamiento de la distancia entre iones más próximos del mismo signo en dos valores, uno menor para los cationes y otro mayor para los aniones, muestra una dependencia con la relación de tamaños entre los dos tipos de iones. Observamos así que la diferencia entre las distancias anión-anión y catión-catión evoluciona desde 1.7 bohr en el NaI hasta 1.1 bohr en el AgCl, pasando por 1.4 bohr en el NaBr. La misma secuencia es seguida por la relación entre los tamaños anión-catión. Este hecho se ha utilizado para argumentar que los haluros de litio serían candidatos potenciales para presentar a la estructura ortorrómbica B33 a altas presiones pues sus iones componentes presentan mayores diferencias de tamaño [17]. Desde el punto de vista energético, podemos asociar una diferencia grande entre los tamaños de los dos iones componentes del cristal con una mayor contribución del término de polarización a la energía total. Esto es compatible con la idea de hacer corresponder la aparición de fases no cúbicas en la secuencia B1-B2 de los compuestos I-VII con aquellos cristales que más se apartan del comportamiento genuinamente iónico.

2.4.2 Relaciones entre las estructuras B1, B2 y B33

Podemos discutir la disposición atómica en la estructura B33 a partir de la estructura B1. La principal distorsión respecto a la fase cúbica es un desplazamiento de planos (001) alternos a lo largo de direcciones $\pm y$, de forma que el primer plano se desplaza en sentido positivo, el segundo en sentido negativo, y así sucesivamente. Además, existe también una distorsión adicional debida a que Δy difiere de 0.5. Esta distorsión origina un $\pm(0.5 - \Delta y)/2$ zigzag a lo largo del eje x. Cuando $\Delta y \leq 0.5$ el desplazamiento alternado $\pm y$

Tabla 2.7: Evaluación de la distorsión ortorrómbica de la fase B33 con respecto a la fase cúbica B1 a $V = 208.63 \text{ bohr}^3$

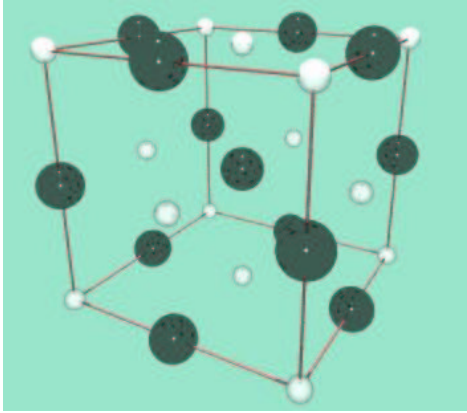
	$a(\text{bohr})$	$b(\text{bohr})$	$c(\text{bohr})$	$(x_{\text{Na}}, y_{\text{Na}}, z_{\text{Na}})$	$(x_{\text{Br}}, y_{\text{Br}}, z_{\text{Br}})$
B33	6.1624	18.1791	7.4493	(0,0.41728,0.25)	(0,0.13566,0.25)
B1	9.4148	9.4148	9.4148	(0,0.75,0.25)	(0,0.25,0.25)

de los planos (001) provoca que la distancia más pequeña catión-catión sea menor que la correspondiente distancia anión-anión. $\Delta y \geq 0.5$ provocaría el efecto contrario [60].

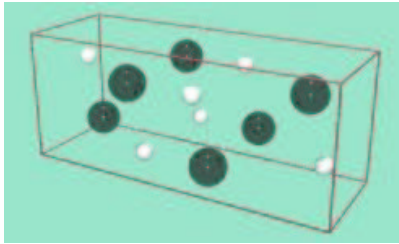
Para cuantificar la distorsión de la celda unidad de la estructura B33 con respecto a la de la estructura B1 debemos acudir a una descripción de ambas con el mismo grupo espacial. Así, la estructura cúbica centrada en las caras, B1, se recupera si adoptamos la celda ortorrómbica con las restricciones $a = b = c$, $y_{A^+} = \frac{3}{4}$ y $y_{X^-} = \frac{1}{4}$. La comparación aparece en la Tabla 2.7 en donde hemos generado la celda B1 asignándole el mismo volumen molecular que el que presenta el NaBr en la fase ortorrómbica a 39.6 GPa.

Los parámetros estructurales para la fase B33 se corresponden con los valores experimentales encontrados por Léger *et al.* [15]. a y c son un 52% y un 26% más pequeños, respectivamente, en la B33, mientras que el valor de b en la B1 es casi la mitad del valor en la B33. Estas diferencias son enormes. Sin embargo deben entenderse en relación con las posiciones que presentan los iones en la celdilla unidad. Observamos que las coordenadas y del anión y del catión (las únicas no coincidentes en las dos estructuras) son ahora cercanas al doble en la estructura B1. Como consecuencia, la distancia catión-anión más corta es 4.705 bohr y la primera distancia entre vecinos del mismo signo es 6.654 bohr en la fase B1, mientras que los valores correspondientes para la B33 son 4.929 bohr y 5.473 bohr (promediando entre las parejas Na-Na y Br-Br). Obviamente las esferas de coordinación son muy distintas, como ya hemos discutido, pero la comparación entre las distancias de enlace parece indicar que las diferencias en los parámetros de red de las dos estructuras se amortiguan por las diferencias en los valores de las coordenadas y_X^- e y_A^+ en las dos estructuras, dando lugar a distancias interiónicas similares.

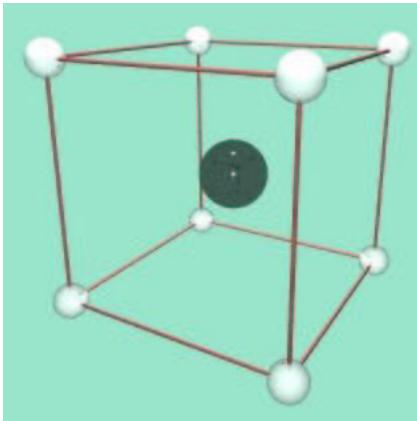
Existe además la posibilidad de describir las estructuras B1, B33 y B2 utilizando una celda unidad común de menor simetría. Kusaba *et al.* [16] y Hull y Keen [17] han mostrado que dentro del grupo espacial $P2_1/m$ de simetría monoclinica, con $Z = 2$, se pueden determinar las tres estructuras cristalinas. Esta celdilla monoclinica es la correspondiente a la fase denomi-



B1
 $Fm\bar{3}m; Z=4$
 $a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90$
 $A^+(4a)(0, 0, 0)$
 $X^-(4b)(0.5, 0.5, 0.5)$
 $a_{KOH}=a_{RS}/\sqrt{2}; b_{KOH}=a_{RS}/\sqrt{2}$
 $c_{KOH}=a_{RS}; \beta_{KOH}=90; Z=2$
 $A^+(2e)(0.25, 0.25, 0.75)$
 $X^-(2e)(0.25, 0.25, 0.25)$



B33
 $Cmcm; Z=4$
 $a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90$
 $A^+(4c)(0, y_{Na}, 0.25)$
 $X^-(4c)(0, y_{Br}, 0.25)$
 $a_{KOH}=a_{TII} \quad b_{KOH}=c_{TII}$
 $c_{KOH}=b_{TII}/2\sin\beta_{KOH}$
 $\beta_{KOH}=90 + \tan^{-1}(a_{TII}/b_{TII}); Z=2$
 $A^+(2e)(y_{A^+}, 0.25, 2y_{A^+})$
 $X^-(2e)(y_{X^-}, 0.25, 2y_{X^-})$



B2
 $Pm\bar{3}m; Z=1$
 $a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90$
 $A^+(1a)(0, 0, 0)$
 $X^-(1b)(0.5, 0.5, 0.5)$
 $a_{KOH}=a_{CsCl} \quad b_{KOH}=\sqrt{2}a_{CsCl}$
 $c_{KOH}=\sqrt{3}a_{CsCl}; \beta_{KOH}=\cos^{-1}(-1/\sqrt{3});$
 $Z=2$
 $A^+(2e)(0.25, 0.25, 0.75)$
 $X^-(2e)(0.25, 0.25, 0.25)$

Figura 2.1: Celdillas unidad cúbicas (B1 y B2) y ortorrómbica (B33). Relaciones de transformación a una celdilla monoclinica tipo KOH.

Tabla 2.8: Descripción de las fases B1, B33 y B2 a $V = 208.63 \text{ bohr}^3$ utilizando una celda unidad monoclinica.

	B1	B33	B2
$a(\text{bohr})$	6.6573	6.1624	5.9309
$b(\text{bohr})$	6.6573	7.4493	8.3856
$c(\text{bohr})$	9.4148	9.5976	10.2727
(x_{Na}, y_{Na}, z_{Na})	(0.25,0.25,0.75)	(0.41728,0.25,0.83456)	(0.25,0.25,0.75)
(x_{Br}, y_{Br}, z_{Br})	(0.25,0.25,0.25)	(0.13566,0.25,0.27132)	(0.25,0.25,0.25)
β	90°	108.73°	125.77°

nada KOH detectada también bajo presión en distintos compuestos binarios I-VII como el AgCl, AgBr y AgI. Así en el AgCl, la secuencia completa $B1 \rightarrow KOH \rightarrow B33 \rightarrow B2$ ha sido encontrada experimentalmente por difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino [16]. Las expresiones que relacionan los parámetros de las estructuras cúbicas y ortorrómbica con los de la estructura monoclinica se incluyen en la Fig. 2.1, donde se visualizan además las celdillas unidad correspondientes.

Hemos elegido el conjunto de datos experimentales obtenidos en la fase B33 del NaBr por Léger *et al.* [15] a 39.6 GPa para ilustrar la relación entre las tres estructuras. A partir del volumen de la celdilla ortorrómbica podemos evaluar el parámetro de red de las estructuras B1 y B2 y disponer así de valores $\{a_{KOH}, b_{KOH}, c_{KOH}\}$ comparables para las tres fases bajo la condición de que el volumen molecular sea el mismo. Los resultados de esta comparación aparecen en la Tabla 2.8. En la celdilla monoclinica, el ángulo β está forzado a tener valores de 90° y 125.27° para las fases B1 y B2, respectivamente. Para la celdilla ortorrómbica, β se obtiene a partir de los parámetros a y b , encontrándose un valor intermedio, 108.73° . En el AgCl, este valor es casi idéntico, 108.67° [16].

Las coordenadas de posición de los dos iones no equivalentes de las fases B1 y B2 también están determinadas al pasar de las estructuras cúbicas a la monoclinica, mientras los valores y_{A^+} y y_{X^-} de la celda ortorrómbica intervienen en las coordenadas (x_{A^+}, z_{A^+}) y (x_{X^-}, z_{X^-}) , respectivamente, de la celda monoclinica. Observamos que las coordenadas x_{Na} y x_{Br} en la fase B33 son las que más se diferencian de los valores correspondientes en las fases cúbicas, mientras que las desviaciones son menores para z_{Na} y z_{Br} . Las coordenadas y son coincidentes en las tres estructuras.

La forma de la celdilla unidad se ve afectada en primer lugar por el ángulo β . La distorsión es de 18.73° al comparar la fase B1 y B33 y de 16.54° entre la B33 y la B2. Los parámetros de red muestran variaciones menores. Las diferencias entre las estructuras B1 y B33 y entre la B33 y la B2 son cualitativamente similares: Δa (donde Δ significa $a_{B1} - a_{B33}$ ó $a_{B33} - a_{B2}$) es positivo, pero Δb y Δc son negativos. Las variaciones porcentuales no llegan al 13%.

La comparación de los entornos es obviamente independiente de la celdilla unidad que adoptemos. Completamos la discusión iniciada entre la B1 y B33 dando los datos correspondientes a la fase B2. La distancia catión-anión más corta en esta estructura es de 5.136 bohr y la distancia más próxima entre iones del mismo signo es de 5.931 bohr. Estos valores son comparables con los anteriores ya que hemos utilizado el mismo volumen molecular. Detectamos una secuencia llamativa: la distancia entre primeros vecinos aumenta al pasar de la fase B1 a la B33 y de ésta a la B2. La comparación es más difícil si utilizamos distancias entre cationes o aniones ya que en la B33 estos valores son diferentes. Además hay que alejarse hasta las capas octava (catión-catión) y novena (anión-anión) si se quiere llegar hasta los doce iones que presenta la esfera de coordinación de iones del mismo signo de la estructura B1. Para el caso de la B2 sólo debemos de llegar hasta la sexta capa porque aquí esta esfera de coordinación sólo contiene 6 iones. En este último caso, los promedios de las distancias $\text{Na}^+\text{-Na}^+$ y $\text{Br}^-\text{-Br}^-$ nos dan un valor de 6.186 bohr que vuelve a recuperar la secuencia B1–B33–B2.

Estos datos podemos interpretarlos en relación con los argumentos cualitativos de Ahuja *et al.* [18]. Estos autores asocian la aparición de las fases de mayor coordinación con la disminución que experimenta la repulsión de corto rango al aumentar la presión dado que las distancias más cortas entre primeros vecinos son mayores que en las estructuras con menor índice de coordinación. En cualquier caso, pensamos que el análisis geométrico puede proporcionar información sugerente sobre la conexión entre las diferentes estructuras. Debemos señalar, para finalizar, que la presencia de la estructura ortorrómbica a altas presiones hace necesaria una modificación de los modelos propuestos para explicar el mecanismo de la transición B1→B2 al menos en estos sistemas. El más popular de ellos, que fue inicialmente propuesto por Shoji [61] y modificado más tarde por Buerger [62], utiliza una celda romboédrica para la que $\alpha = 60^\circ$ en la B1 y $\alpha = 90^\circ$ en al B2. Una contracción de uno de los ejes ternarios posibilita el paso de una a la otra. Aunque queda alejado de los propósitos de nuestro trabajo, nosotros hemos comprobado que este modelo es equivalente al que supone la transformación de la celda monoclinica desde $\beta = 90$ (B1) a $\beta = 125.77^\circ$ (B2). La discusión de cómo incorporar la fase B33 parece lógico que deba realizarse adoptando

la estructura monoclinica.

2.5 Estrategia computacional

La estrategia computacional seguida en nuestro trabajo para la modelización de fases cristalinas se muestra gráficamente en la Figura 2.2. El fichero ORDEN, que contiene los valores de los volúmenes a los que se realiza la optimización, es el fichero maestro que controla la ejecución global del procedimiento. Este fichero recibe un vector de configuración inicial y lo envía al programa PI. El programa PI devuelve, a su vez, el valor de E_{latt} al fichero ORDEN y éste lo redirige al programa OPTIM. OPTIM utiliza un algoritmo Downhill Simplex (DS) o Fletcher-Powell (FP) modificado y genera un vector \vec{x} óptimo. El proceso se repite hasta que OPTIM encuentra un mínimo. La sucesiva realización de este procedimiento para el conjunto de volúmenes que aparece en el fichero ORDEN conduce a una colección de puntos $(E_{crystal}, V)$, a partir de los cuales, se obtienen fácilmente los puntos (E_{latt}, V) , entrada del programa GIBBS, sin más que restar de $E_{crystal}$ los valores de energía correspondientes a los iones vacío. Obtenida la curva $(E_{latt}(V))$ por medio del programa GIBBS se obtienen las ecuaciones de estado y distintas propiedades termodinámicas. La polarización puede incluirse en el diagrama de flujo de dos maneras: En la primera, que es la que aparece representada en el diagrama, la energía de polarización se añade como una contribución perturbativa a la energía obtenida según el modelo *aiPI*. La energía de polarización puede incluirse también en el diagrama de flujo substituyendo *aiPI* por *aiPI* + E_{pol} , con lo que la energía de polarización si influirá en el proceso de optimización de los parámetros geométricos de la celda.

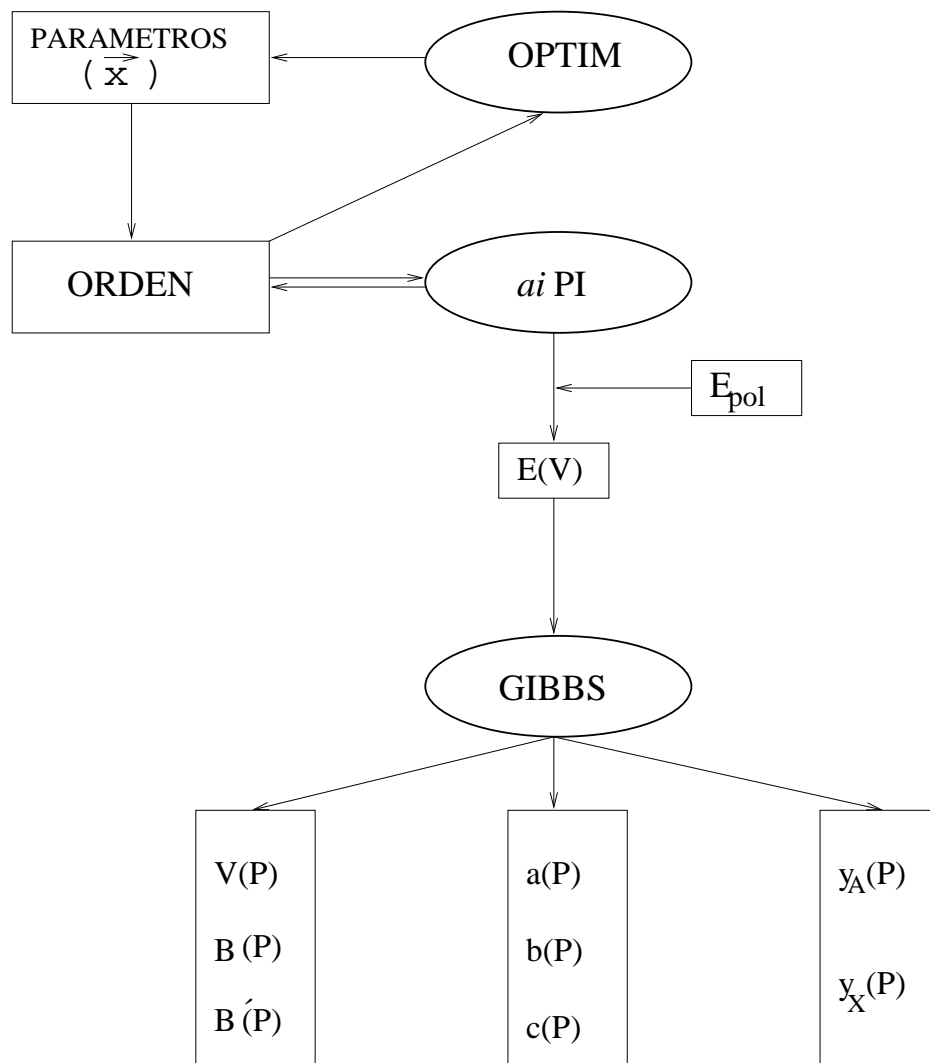


Figura 2.2: Estrategia computacional

Capítulo 3

Resultados

3.1 Polimorfismo del NaBr

El estudio de las fases B1 y B2 de los haluros alcalinos ha sido abordado con notable éxito a través del método *ai*PI. Las propiedades cohesivas, ecuaciones de estado estáticas, los rangos de estabilidad termodinámica de cada fase, el comportamiento universal de las curvas $E_{latt} - V$ y el mecanismo de la transición B1→B2 han sido explorados con detalle [5,6,7] aprovechando la rica capacidad interpretativa de la metodología *ai*PI. La investigación previa ha permitido racionalizar con éxito el comportamiento macroscópico en términos microscópicos que permiten explicar las variaciones y tendencias observadas en muchas de las propiedades de estos compuestos. Disponemos, por tanto, de un marco apropiado para analizar el novedoso polimorfismo encontrado en algunos cristales particulares de esta familia. En el caso del NaBr, al contener éste un átomo pesado (el Br), el estudio ha de realizarse cuidadosamente y asumiendo que los cálculos están afectados por el hecho de no incluir correlación dinámica ni efectos relativistas. El NaBr cristaliza en la fase B1 en condiciones ambiente de temperatura y presión. Hemos señalado en los capítulos anteriores que, a diferencia de la mayoría de los haluros alcalinos que presentan una transición inducida por presión a la fase cúbica B2, este haluro sufre una transición a la fase B33, de simetría ortorrómbica. La caracterización de esta nueva fase y de la transición B1→B33 es el objeto principal de esta sección.

3.1.1 Estudio de las fases B1 y B2 del NaBr

El estudio de las fases B1 y B2 del NaBr trata de cubrir tres aspectos fundamentales:

Tabla 3.1: Energías de los iones Na^+ y Br^- en el vacío y de la molécula de NaBr a separación infinita (en hartrees)

	CR		KOGA	
	HF	HF+uCHF	HF	HF+LYP
Na^+	-161.676916	-162.091734	-161.676962	-162.0748237
Br^-	-2572.535518	-2574.696184	-2572.5362705	-2574.248941
NaBr	-2734.212433	-2736.787918	-2734.213232	-2736.313765

- analizar la influencia de la base de cálculo y de la correlación electrónica en los resultados *aiPI*.
- determinar, en base a los anteriores apartados, y por comparación con datos experimentales y teóricos disponibles, el nivel de cálculo que será utilizado en la simulación de la fase B33.
- describir el comportamiento presión-volumen de las fases B1 y B2

La influencia de la base de cálculo la hemos llevado a cabo explorando dos conjuntos de bases de STOs de calidad multi- ζ . El primero de ellos es el de Clementi y Roetti [38] (abreviadamente CR). Éstas han sido las bases que han sido utilizadas casi de un modo exclusivo en la mayoría de las simulaciones *aiPI* previas. La segunda elección son las bases desarrolladas por Koga *et al.* [39] (abreviadamente KOGA) que ya han sido introducidas con éxito en las últimas simulaciones llevadas a cabo con nuestra metodología [26].

Como hemos descrito brevemente en el capítulo anterior, para la estimación de la energía de correlación hemos seguido dos vías: el modelo del hueco duro de Coulomb (uCHF) y la evaluación del funcional de la densidad electrónica de Lee, Yang y Parr (LYP). En los dos casos, el tratamiento es perturbativo, es decir, estimaremos la energía de correlación usando las funciones de onda solución del cálculo HF. La exploración que presentamos la hemos reducido a la comparación de los cálculos HF en las dos bases y a las combinaciones de la base CR con la correlación uCHF (CR+uCHF) y la base KOGA con el funcional LYP (KOGA+LYP).

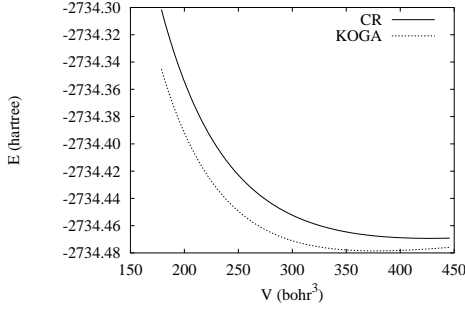
Información preliminar acerca de las diferencias energéticas entre los dos conjuntos de bases y entre los dos procedimientos de estimar la energía de correlación electrónica se puede extraer del análisis de las energías de los iones en el vacío. La Tabla 3.1 contiene estos datos. Añadimos en esta tabla el valor de la suma de la energía de los dos iones, que es la energía de referencia

para obtener E_{latt} . Para completar la comparación es necesario describir el tamaño y naturaleza de los dos conjuntos de bases. Así, el ion Na^+ contiene 5 funciones de base de tipo s y 4 de tipo p en la base CR. En notación reducida escribimos (5s/4p). El desglose de estas funciones es el siguiente. De las 5 funciones s, 2 son 1s y 3 son 2s, mientras que las 4 funciones p son STOs 4p. Podemos simbolizar esta descomposición del modo siguiente: (11222/2222). Utilizando esta notación, la base KOGA para el Na^+ es (7s/5p) que desglosada puede escribirse así: (1111222/22223). Las bases CR y KOGA correspondientes para el Br^- son, respectivamente, (10s/9p/5d) y (12s/11p/6d) que pueden detallarse de este modo: (1122333444/223334444/33333) para la base CR y (111122222333/22222233333/333334) para la base KOGA.

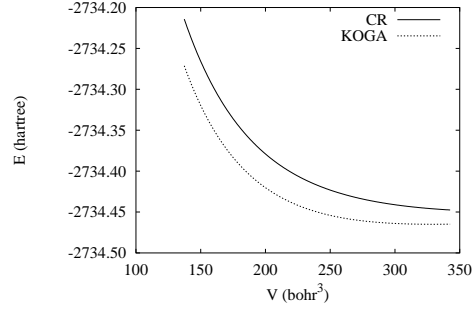
Las bases KOGA presentan entonces un mayor tamaño y una mayor flexibilidad que las bases CR. Esto no se traduce en una disminución apreciable de la energía de los iones en el vacío. El ion Br^- es sólo 2 meV más estable en la base KOGA, y la diferencia es aún menor para el Na^+ . Además, el efecto de la correlación uCHF hace que las energías totales de los dos iones descritos con las bases CR sean menores que las obtenidas en los cálculos KOGA+LYP. De este modo, la energía HF de la molécula NaBr a separación infinita es prácticamente idéntica en las dos bases, mientras que el cálculo CR+uCHF da una energía de 12.63 eV menor que la obtenida en el cálculo KOGA+LYP.

Estas tendencias se mantienen en gran medida en el cálculo cristalino. Debido a la simetría de las fases B1 y B2, la optimización de sus estructuras se reduce a la minimización de la energía del cristal en función del parámetro de red a . De acuerdo con esto, para obtener la curva $E_{latt} - V$ de la fase B1 se construye una rejilla de 300 volúmenes entre $0.5V_{\text{exp}}$ y $1.25 V_{\text{exp}}$ (V_{exp} es el volumen de equilibrio experimental), muestreando volúmenes suficientemente bajos ya que son necesarios para describir el comportamiento a altas presiones. Con el modelo ai PI se determina para cada volumen la energía del cristal a la que se sustrae la energía de la molécula a separación infinita para obtener E_{latt} . El procedimiento seguido para obtener la curva $E_{latt} - V$ de la fase B2 es el mismo, salvo que la rejilla es desplazada a volúmenes inferiores, dado el previsible menor volumen de equilibrio de esta fase. Finalmente, el programa GIBBS nos permite determinar las ecuaciones de estado estáticas para estas fases y el diagrama de estabilidad termodinámica.

En primer lugar presentamos las curvas de energía total frente al volumen para las dos fases según los distintos niveles de cálculo (ver Figuras 3.1(a),3.1(b),3.2(a) y 3.2(b)). Los efectos de base y de correlación son independientes de la estructura. En el nivel HF las curvas obtenidas con la base KOGA se sitúan por debajo de las del cálculo CR. En el cálculo incluyendo la corrección de la energía de correlación la situación se invierte. La separación

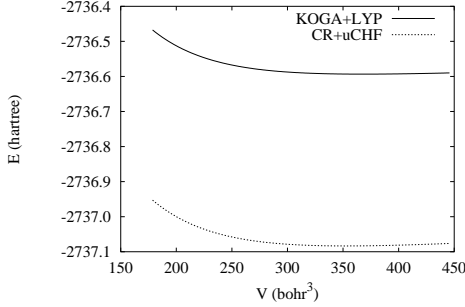


(a) Fase B1

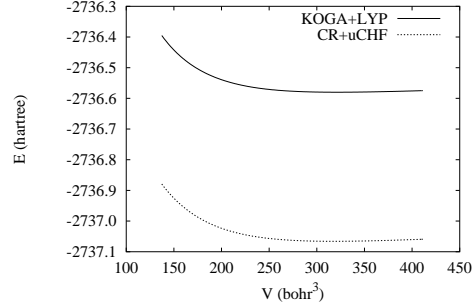


(b) Fase B2

Figura 3.1: Efectos de base en las curvas $E_{crystal} - V$ de las fases B1 y B2 del NaBr obtenidas en los cálculos *ai*PI.



(a) Fase B1



(b) Fase B2

Figura 3.2: Efectos de correlación electrónica en las curvas $E_{crystal} - V$ de las fases B1 y B2 del NaBr obtenidas en los cálculos *ai*PI

entre las dos curvas es mucho mayor en este último caso. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en los iones en el vacío, si bien observamos que los efectos de base en los cálculos HF son mayores en el sistema cristalino. Esta característica nos informa de la mejor adecuación de la base KOGA al cristal.

La variación de las diferencias energéticas con el volumen nos permite conocer con más detalle la influencia que la base de cálculo y la correlación tienen sobre las propiedades de equilibrio del cristal. En las figuras 3.3(a) y 3.3(b) se muestran estas diferencias utilizando la etiquetas Base, Corr1 y Corr2 que corresponden, respectivamente, a $\Delta E_{Base} = E_{HF(KOGA)} - E_{HF(CR)}$, $\Delta E_{Corr1} = E_{uCHF(CR)} - E_{HF(CR)}$ y $\Delta E_{Corr2} = E_{HF+LYP(KOGA)} - E_{HF(KOGA)}$.

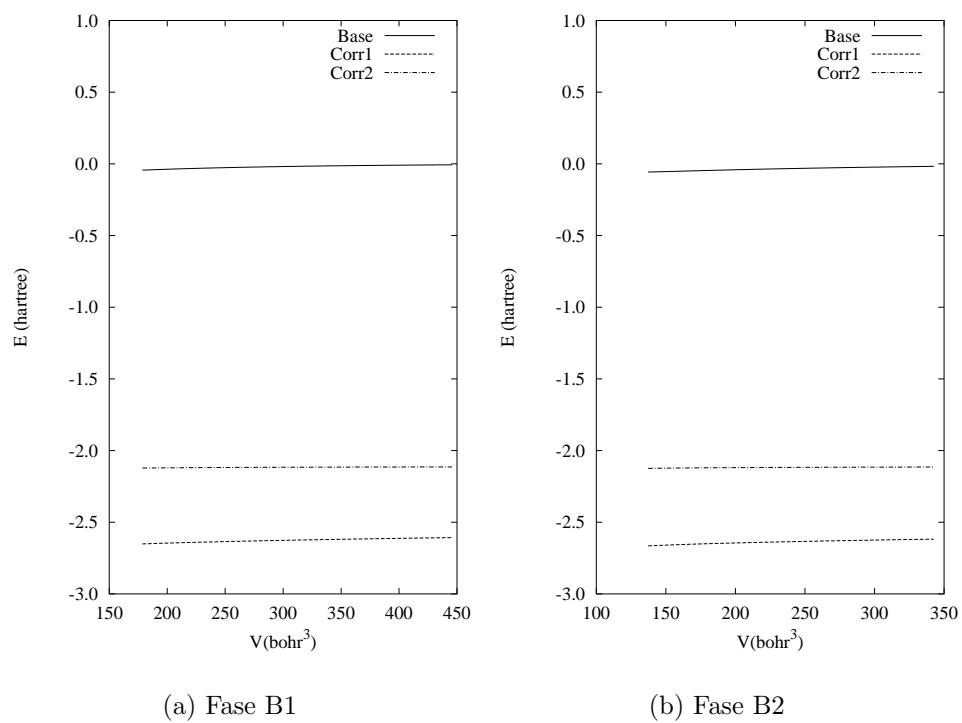


Figura 3.3: Efectos de base y de corrección de la energía de correlación electrónica en las fases B1 y B2 del NaBr

Tal y como se observa en las gráficas 3.3(a) y 3.3(b) el cambio de base CR→KOGA y la inclusión de correlación electrónica conducen a una disminución energética, siendo el efecto de la energía de correlación mucho mas pronunciado debido a que la presencia de un átomo pesado en el sistema hace que el número de electrones sea elevado. Por otra parte, la disminución energética procedente tanto del cambio de base como de la inclusión de correlación es mayor a volúmenes pequeños por la mayor concentración de la densidad electrónica. Esto conduce por un lado a la aparición de la geometría de equilibrio a volúmenes menores y por otro a un aumento de la curvatura de la curva energía-volumen.

Las diferencias entre los distintos niveles de cálculo se pueden cuantificar evaluando las propiedades cohesivas de equilibrio en las dos fases. En la Tabla 3.2 se muestran los valores calculados, junto con resultados teóricos recientes y datos experimentales disponibles. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, nuestros cálculos generan resultados consistentes con los efectos esperados para la energía de correlación: una reducción de la constante de celda, un aumento del *bulk modulus* y un aumento (en valor absoluto) de la energía de cohesión del cristal. Por otra parte, la inclusión de la correlación a través del modelo del hueco duro de Coulomb (uCHF) conduce a una disminución del volumen molecular mayor que cuando se incluye a través del funcional de la densidad electrónica LYP. De este modo, en la fase B1, la reducción del volumen molecular es del 17.52 % con el modelo uCHF mientras que es del 2.48 % con el funcional LYP. Asimismo, en la fase B2, la disminución es del 22.76 % con el modelo uCHF, y del 2.44 % con el funcional LYP. Todas estas variaciones tienen como referencia los valores de correspondientes cálculos HF.

Observamos que la descripción HF de la fase B1 proporciona discrepancias con los datos experimentales del parámetro de red, a , del *bulk modulus*, B_0 , y de la energía de red, E_{latt} , que son corregidas simultáneamente y para las dos bases cuando incluimos la corrección de la energía de correlación. Lo más llamativo es que el pronóstico HF de los cálculos KOGA genera ya resultados muy razonables de los tres observables. No ocurre lo mismo cuando utilizamos la base CR. Éste es uno de los principales argumentos que nos apoyan a realizar las simulaciones en la fase ortorrómbica utilizando el esquema KOGA+LYP. Además es en este nivel de cálculo donde el acuerdo global con los valores experimentales es mejor.

Los valores teóricos que incluimos en la Tabla 3.2 provienen de cálculos periódicos HF y basados en la teoría del funcional de la densidad utilizando funcionales locales (LDA) y no locales (GGA) [63]. Estos cálculos tienen una mayor complejidad que los nuestros y han sido realizados con bases especialmente optimizadas para el cristal. Observamos que nuestras simulaciones

Tabla 3.2: Propiedades cohesivas del cristal NaBr en las fases B1 y B2 de acuerdo con los cálculos estáticos *ab*PI a P=0. Comparación con datos experimentales (exptal) y otros resultados teóricos (HF, LDA, GGA) (Ref.[63]).

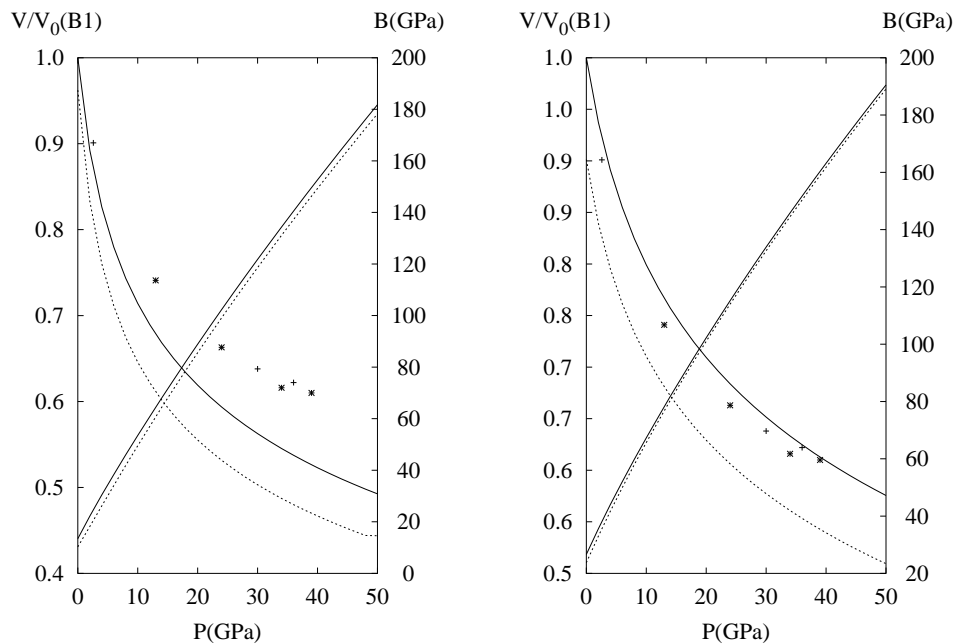
		a (Å)	E_{latt} (KJ/mol)	B_0 (GPa)	B'_0
B1	CR+HF	6.329	-674.43	13.45	4.8119
	CR+uCHF	5.935	-776.01	26.63	4.6543
	KOGA+HF	6.070	-696.42	17.16	5.119
	KOGA+LYP	6.020	-708.03	18.39	5.1233
	exptal	5.961	-726.34	18.5 [13] 21.0[15]	5.8[13] 5.3[15]
	HF	6.15	-740.5	18.8	
	LDA	5.74	-826.1	35.8	
	GGA	6.08	-738.6	19.2	
B2	CR+HF	3.939	-624.25	10.30	3.8656
	CR+uCHF	3.612	-730.12	23.75	4.8117
	KOGA+HF	3.874	-660.96	18.93	5.3728
	KOGA+LYP	3.624	-672.87	20.24	5.4131

atomísticas KOGA (HF) y KOGA+LYP producen resultados de calidad semejante a la de los cálculos HF y GGA y mejores que los LDA.

No existen obviamente resultados experimentales para la fase B2 ya que ésta no ha sido detectada en el NaBr. Sí podemos conjeturar sobre los pronósticos que hemos generado a partir del conocimiento de las tendencias que presentan las propiedades cohesivas obtenidas en otros haluros alcalinos en la fase B2. En primer lugar, nuestros cálculos (en todos los niveles) informan, en acuerdo con las observaciones experimentales, que la fase B2 es inestable termodinámicamente respecto a la B1, pues el valor de E_{latt} en la B2 está por encima de la de la B1 en más de 35 kJ/mol (KOGA+LYP). El valor del volumen de equilibrio de la fase B2 es también menor que el de la B1 como sucede en todos los cristales de haluros alcalinos que presentan en condiciones normales ésta estructura.

Por otra parte, el cambio de B_0 en la transición B1-B2 ha sido objeto de numerosos estudios. Los cálculos Hartree-Fock de Aprá *et al* [64], los cálculos de ondas planas de Feldman *et al* [65] y los cálculos LDA de Bukowinski y Aidum [66] predicen un pequeño incremento de B_0 al cambiar de estructura. Cálculos *ai*PI previos en los cloruros alcalinos [5] informan de una variación sistemática de la diferencia $B_0(B2)-B_0(B1)$ al aumentar el tamaño del catión. Así, para los cloruros de litio y sodio esta diferencia es negativa y para los haluros de potasio y rubidio es positiva. Hoffmeister [8], utilizando una relación semiempírica entre B_0 y las principales frecuencias de vibración cristalinas observadas bajo presión en el infrarrojo, sugirió que B_0 disminuía durante la transición, debido a la disminución de la fortaleza del enlace al aumentar la separación interiónica. Este argumento es incompleto debido a que las interacciones con segundos vecinos no se consideran. En nuestro caso, observamos que las diferencias son siempre muy pequeñas y no existe un comportamiento uniforme. Dependiendo de la base de cálculo utilizada, B_0 disminuye o aumenta al cambiar de fase. Así, con la base CR, B_0 disminuye, independientemente de la inclusión o no de correlación, mientras que con la base de Koga el comportamiento es el opuesto.

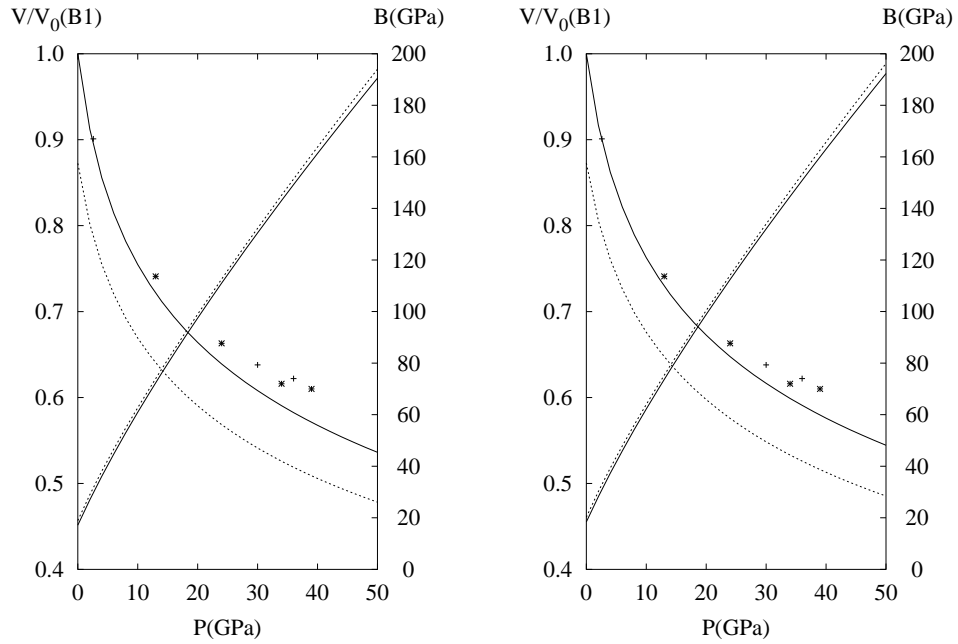
Analizamos a continuación la compresibilidad cristalina de las dos fases. Ya hemos indicado que la inclusión de correlación conduce a un aumento de B_0 , siendo éste mucho más pronunciado cuando la correlación se introduce a través del modelo uCHF. Dentro de los resultados teóricos obtenidos, los cálculos KOGA+LYP presentan un mejor acuerdo con los resultados experimentales disponibles. En las Figuras 3.4(a), 3.4(b), 3.5(a), 3.5(b) mostramos las curvas $V/V_0 - P$ y $B - P$ para el NaBr, siendo V_0 el volumen de equilibrio de la fase B1 a presión nula. En estas figuras también hemos incluido los resultados experimentales obtenidos a través de difracción de rayos X [13]. De la observación de estas gráficas podemos extraer varias conclusiones. En



(a) CálculoHF

(b) Cálculo uCHF

Figura 3.4: Variación de V/V_0 y B en función de P de acuerdo con los cálculos *aiPI* y las bases CR en el NaBr. La línea continua corresponde a la fase B1 y la línea de puntos a la fase B2. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales de la Ref. [13]



(a) Cálculo HF

(b) Cálculo LYP

Figura 3.5: Variación de V/V_0 y B en función de P de acuerdo con los cálculos *ai*PI y las bases KOGA. La línea continua corresponde a la fase B1 y la línea de puntos a la fase B2. Los símbolos se corresponden con los datos experimentales de la Ref. [13]

primer lugar, el módulo de compresión crece de forma casi lineal con la presión con curvaturas ligeramente negativas, por lo que las curvas $V/V_0 - P$ van a estar fuertemente determinadas por B_0 y por su derivada primera a presión cero, B'_0 . En todos los niveles de cálculo, las pendientes de las curvas $B - P$ en la fase B2 son muy similares a las de la fase B1 si bien, cuando la base utilizada es la de Clementi-Roetti, $B(\text{B1})$ es mayor que $B(\text{B2})$, mientras que cuando la base utilizada es la de Koga, $B(\text{B1})$ es menor que $B(\text{B2})$. Por otra parte, las curvas $V/V_0 - P$ tienden a estar más separadas cuando la presión disminuye. La comparación con los datos experimentales muestra que las menores discrepancias se producen con el cálculo KOGA+LYP, resultado esperable, debido al mayor acuerdo que presentaba este nivel de cálculo con los valores B_0 y B'_0 experimentales.

3.1.2 Descripción *ai*PI de la fase B33 sin corrección de polarización

Abordamos en primer lugar la caracterización de la geometría y el comportamiento bajo presión hidrostática de la fase B33 con el modelo *ai*PI asumiendo que la energía de polarización para el sistema es nula. Esta es una aproximación cruda que conducirá previsiblemente a una descripción errónea de la fase. No obstante, la consideración de esta hipótesis supone un paso previo necesario que nos permitirá determinar la influencia que tendrá la inclusión de la energía de polarización en la simulación global del cristal.

Tal y como se ha indicado en el capítulo dedicado a los aspectos metodológicos, la evaluación de los parámetros geométricos de la celdilla unidad (a , b , c , y_{Na} , y_{Br}) de la estructura ortorrómbica se realiza siguiendo un procedimiento que utiliza la estrategia combinada *ai*PI+OPTIM. El objetivo computacional consiste en determinar el vector de configuración óptimo que contiene estos parámetros estructurales (\vec{x}_{opt}) para un conjunto de volúmenes. Dentro de los métodos de optimización multidimensionales implementados en OPTIM hemos elegido el de Fletcher-Powell (FP), ya que se ha comprobado que ha dado resultados óptimos en anteriores cálculos realizados en nuestro grupo. E_{crystal} se obtiene con el método *ai*PI y es la magnitud que tiene que ser mínima con respecto a todos los parámetros contenidos en \vec{x} . Enfrentarse a la optimización simultánea de los cuatro parámetros (los parámetros de red a y b , ya que c queda determinado por la relación $c = \frac{4V}{ab}$, y los dos parámetros internos y_{Na} y y_{Br}) es una tarea difícil y que no siempre conduce a resultados satisfactorios.

Nosotros hemos explorado el procedimiento de búsqueda de los parámetros estructurales de equilibrio a cada volumen por medio de un proceso

iterativo que consta de dos etapas:

- a) $E_{cristal}$ se minimiza respecto a los parámetros de celda, manteniendo las coordenadas internas fijas a los valores experimentales determinados por Léger *et al* [15].
- b) Optimizamos los parámetros internos, fijando los parámetros de celda a los valores obtenidos en la etapa previa.

Estas dos etapas se repiten sucesivamente hasta llegar a la convergencia en los valores de los cuatro parámetros. Además, se han realizado optimizaciones involucrando simultáneamente los cuatro parámetros y partiendo de valores cercanos a las soluciones encontradas en el proceso iterativo,

En las Figuras 3.6 y 3.7 se muestra el comportamiento de los parámetros de red en la primera etapa del proceso de optimización. Cada ciclo de convergencia se corresponde con un cálculo *aiPI*. La curva asociada a $V = 208.63 \text{ bohr}^3$ ha sido generada utilizando como punto de partida los valores experimentales de los parámetros a y b . En las curvas correspondientes a los otros dos volúmenes de cada gráfica la optimización se inicia con los valores óptimos obtenidos en un volumen próximo. Por este motivo la convergencia se alcanza en un número menor de ciclos. El algoritmo FP recorre amplias zonas del espacio de parámetros mediante saltos bruscos, pero invierte la mayor parte del recorrido en el entorno de la solución. Es por tanto una opción adecuada para la determinación de los parámetros estructurales.

Las curvas $E_{cristal} - V$ obtenidas en la primera etapa del proceso de optimización (Opt1) y en la optimización global (Opt2), que corresponde a la optimización simultánea de todos los parámetros, son presentadas en la Figura 3.8. Obviamente, $E_{cristal}$ es siempre menor en el cálculo Opt2, aunque esta disminución no es uniforme y muestra una dependencia significativa con el volumen molecular. Para volúmenes menores de 250 bohr^3 las diferencias energéticas no son muy grandes. A partir de este volumen, la curvatura correspondiente al cálculo Opt2 disminuye y la situación de equilibrio se produce a un valor mayor que en el cálculo Opt1. Esto conduce a valores apreciablemente distintos de los parámetros geométricos a $P = 0$ y a comportamientos similares a altas presiones.

La comparación a $P = 0$ de estos dos conjuntos de resultados se ha recogido en la Tabla 3.3 donde incluimos las propiedades cohesivas obtenidas en la primera etapa y en la optimización global.

Observamos, en primer lugar, que la optimización global conduce a un volumen de equilibrio apreciablemente superior al obtenido en la primera etapa e incluso mayor que el correspondiente volumen de equilibrio de la fase B1. Por otra parte los cocientes $\frac{b}{a}$ y $\frac{c}{a}$ también difieren significativamente

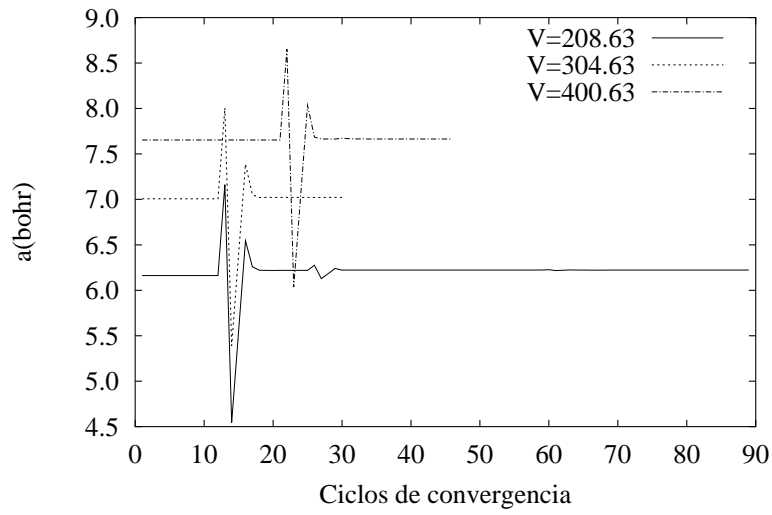


Figura 3.6: Variación del parámetro a en la fase B33 durante la primera etapa de optimización a tres volúmenes diferentes.

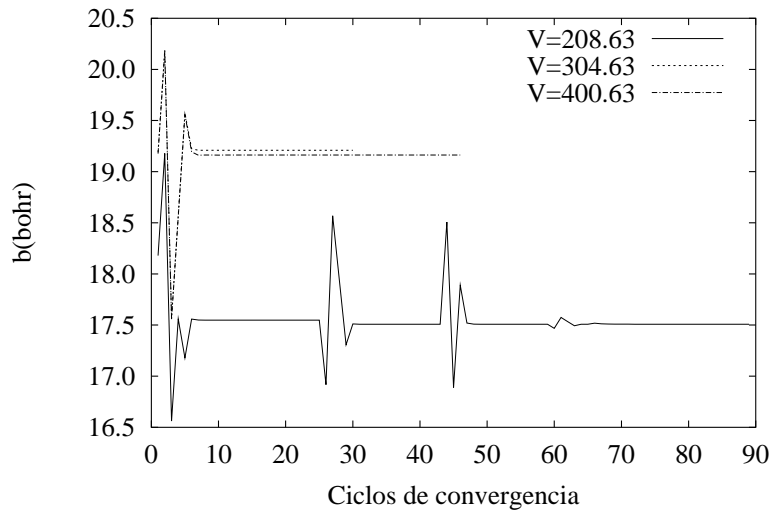


Figura 3.7: Variación del parámetro b en la fase B33 durante la primera etapa de optimización a tres volúmenes diferentes.

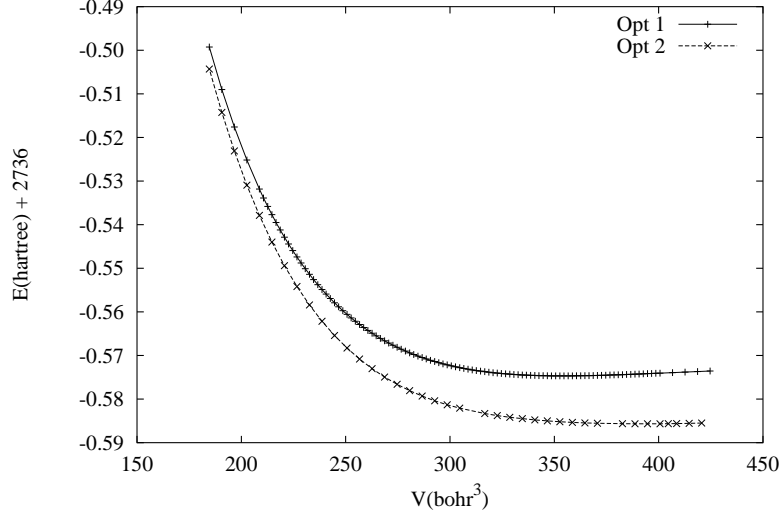


Figura 3.8: Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 correspondientes a los cálculos $aiPI$ en ausencia de polarización

Tabla 3.3: Propiedades cohesivas de la fase B33 a presión cero de acuerdo con los cálculos $aiPI$ en ausencia de polarización. Opt1 y Opt2 se refieren a los resultados obtenidos en la primera etapa y en la optimización global, respectivamente.

Parámetros	Opt1	Opt2
a (bohr)	7.376	7.686
b (bohr)	19.353	24.864
c (bohr)	9.916	8.202
$\frac{b}{a}$	2.624	3.235
$\frac{c}{a}$	1.344	1.067
y_{Na}	0.41728	0.36574
y_{Br}	0.13566	0.13445
V (bohr ³)	353.89	391.85
E_{latt} (kJ/mol)	-658.79	-687.65
B_0 (GPa)	12.18	6.30
B'_0	6.34	7.24

de los valores obtenidos en la primera etapa. Pensamos que la optimización global conduce a una sobreestimación del parámetro b y que este hecho puede ser independiente de la no consideración de los efectos de polarización en nuestros cálculos. Resulta también muy significativo el valor obtenido en la optimización global para el parámetro interno y_{Na} , más de 0.05 unidades cristalográficas menor que el valor experimental a 39.6 GPa. No es frecuente encontrar alteraciones de los valores de estos parámetros internos más allá del orden de las milésimas, tanto cuando el cristal se somete a presión hidrostática como cuando la estructura se presenta en otros cristales de la misma familia. Así, en el NaI el valor experimental de y_{Na} es 0.41634 a 31 GPa [15] sólo 0.0009 menor al medido en el NaBr.

En los dos tipos de cálculos E_{latt} se pronostica por encima del valor obtenido en la estructura B1. La optimización global estabiliza la fase B33 en casi 30 kJ/mol con respecto al resultado obtenido cuando se mantienen fijos los parámetros internos. De este modo, si comparamos el orden relativo de las energías de las estructuras B1, B2 y B33, encontramos la secuencia B1-B2-B33 en el cálculo Opt1 y la secuencia B1-B33-B2 en el cálculo Opt2. Si utilizamos los volúmenes de equilibrio la secuencia obtenida sería B1-B33-B2 y B33-B1-B2 utilizando los resultados Opt1 y Opt2, respectivamente. Vemos que la optimización simultánea conduce a una descripción de la fase B33 contraria al pronóstico de una transición B1→B33, siempre y cuando este comportamiento sea trasladable a presiones superiores. Por otra parte, el cálculo Opt1 parece compatible con la aparición de la transformación B1→B33 dado que es necesario incluir todavía los efectos estabilizantes en la estructura ortorrómbica asociados a la polarización electrónica.

Los valores que aparecen en la Tabla 3.3 para B_0 y B'_0 corresponden al ajuste de Vinet, siendo el coeficiente de regresión que mide la calidad del ajuste en los dos casos 0.998. B_0 toma valores pequeños si los comparamos con los de las estructuras B1 y B2 y con las tendencias generales encontradas para esta magnitud en la familia de los haluros alcalinos. En el caso del cálculo Opt2 la predicción es anormalmente baja. Sería esperable una menor compresibilidad para esta fase ortorrómbica, lo cual sugiere la necesidad de contribuciones atractivas que aumenten (en valor absoluto) a medida que el volumen disminuya. Esto está en concordancia con el comportamiento que debe presentar la energía de polarización. Por otra parte, los valores altos de B'_0 suelen relacionarse con descripciones insuficientes de la ecuación de estado que son detectadas en nuestro caso por la sensibilidad grande de los puntos (E_{latt}, V) a los distintos procedimientos de ajuste.

Como se señaló en el capítulo metodológico, el comportamiento de los parámetros de red y los parámetros internos frente a la presión se puede obtener una vez que dispongamos de una función analítica $V - P$. En nuestro

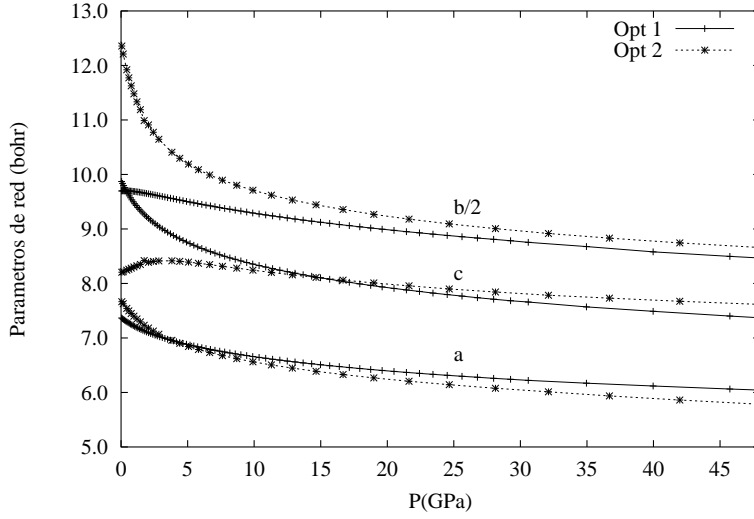


Figura 3.9: Variación de los parámetros de red con la presión. Cálculo *ai*PI en ausencia de polarización.

caso hemos utilizado la ecuación de Vinet *et al.* para asignar presiones a los valores de los parámetros geométricos optimizados a cada volumen. Las gráficas correspondientes aparecen en las Figuras 3.9 y 3.10.

En la Figura 3.9 se observa un comportamiento anómalo de los parámetros de red a presiones cercanas a 0 GPa, tanto en los cálculos Opt1 como en la optimización global. Los resultados Opt1 muestran para el parámetro *c* una cúspide cerca de 0 GPa, mientras que los parámetros *a* y *b* disminuyen de forma casi exponencial con la presión. En la optimización global es el parámetro *b* el que presenta una cúspide, mientras que son ahora los otros dos parámetros los que disminuyen casi exponencialmente al aumentar la presión. La variación de los parámetros internos con *P* muestra también dos regímenes diferentes. Inicialmente y_{Na} aumenta y y_{Br} decrece de forma más pronunciada manteniéndose después un comportamiento casi constante. De forma general, podemos concluir que las diferencias entre los dos tipos de cálculo son apreciables a presiones bajas, mientras que se observan resultados similares en el régimen de altas presiones tal y como adelantábamos en el análisis de las curvas $E_{\text{crystal}} - V$.

La descripción estructural a $P = 39.6$ GPa aparece en la Tabla 3.4, junto con la información experimental disponible procedente de las medidas de Léger *et al.* [15]. Observamos ahora que las diferencias entre los cálculos Opt1 y Opt2 han disminuido. En particular, el pronóstico del parámetro *b* en la optimización global es sólo 0.335 bohr mayor que el correspondiente

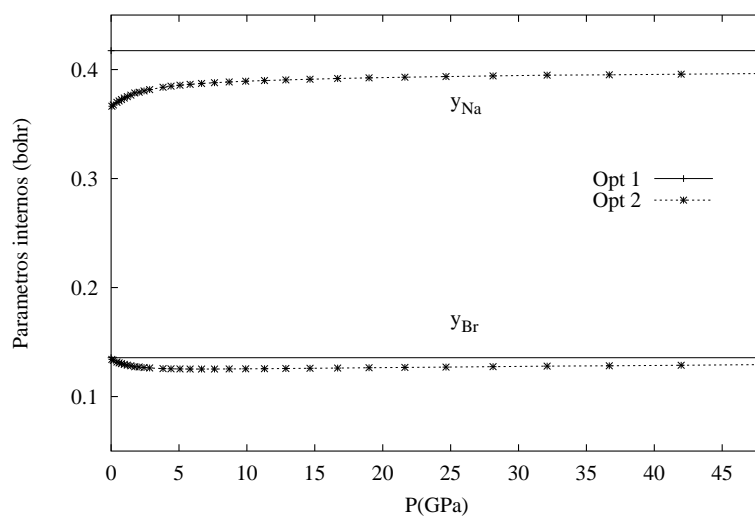


Figura 3.10: Variación de los parámetros internos con la presión. Cálculo *ai*PI en ausencia de polarización.

Tabla 3.4: Propiedades estructurales de la fase B33 del NaBr a $P = 39.6$ GPa de acuerdo con los cálculos *ai*PI sin polarización.

Parámetros	Opt1	Opt2	Exptal.
a (bohr)	6.112	5.880	6.1624
b (bohr)	17.188	17.523	18.1791
c (bohr)	7.481	7.685	7.4493
$\frac{b}{a}$	2.812	2.981	2.9500153
$\frac{c}{a}$	1.224	1.307	1.2088442
y_{Na}	0.41728	0.3955	0.41728
y_{Br}	0.13566	0.1284	0.13566
V (bohr ³)	196.48	198.02	208.63
Na-Br (bohr)	4.8402 x 2	4.6802 x 1	4.9289 x 4
	4.8405 x 1	4.8565 x 4	5.0256 x 2
	4.9152 x 4	5.0323 x 2	5.1198 x 1

al nivel Opt1. La diferencia obtenida a presión cero era de más de 5 bohr. Esto hace que las relaciones entre los parámetros de celdilla sean ahora similares. También se ha corregido la evaluación de la coordenada interna x_{Na} acercándose al valor experimental. Globalmente los resultados para esta presión son razonables en los dos niveles de cálculo, aunque ya hemos indicado que en el análisis del comportamiento general de esta estructura bajo presión se detectan carencias asociadas a la falta de la contribución de la energía de polarización. Además, el estudio de los entornos iónicos manifiesta de nuevo discrepancias cualitativas con los datos experimentales. La esfera de coordinación de iones de distinto signo en torno al Na^+ contiene siete Br^- situados a una distancia cercana a los 5 bohr. En la descripción experimental la coordinación es también siete y el promedio de la distancia Na-Br es 4.9838 bohr. Sin embargo, observamos una alteración del orden en el que aparecen las primeras capas Na-Br entre los distintos niveles de cálculo y con respecto a la información experimental.

Para analizar con más detalle este hecho presentamos en las Figuras 3.11 y 3.12 el comportamiento de las 10 primeras capas que rodean al Na^+ con la presión. Utilizamos la notación presentada en el capítulo anterior para identificar la naturaleza del entorno del ion Na^+ .

En las dos gráficas observamos dos hechos llamativos. Por una parte, el entorno del ion Na^+ varía con la presión ya que aparecen cortes entre las diferentes curvas. Por otra parte, el entorno calculado a 39.6 GPa no es

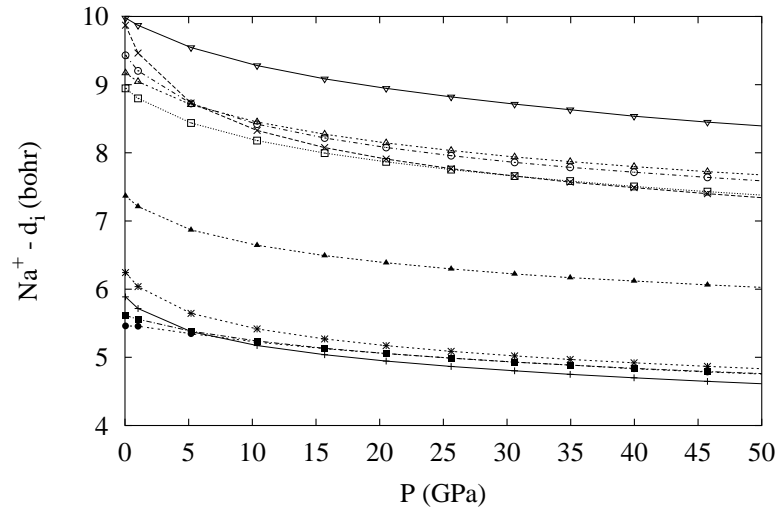


Figura 3.11: Comportamiento de las 10 primeras capas del Na⁺ frente a la presión de acuerdo con los cálculos *ai*PI sin polarización Opt1.

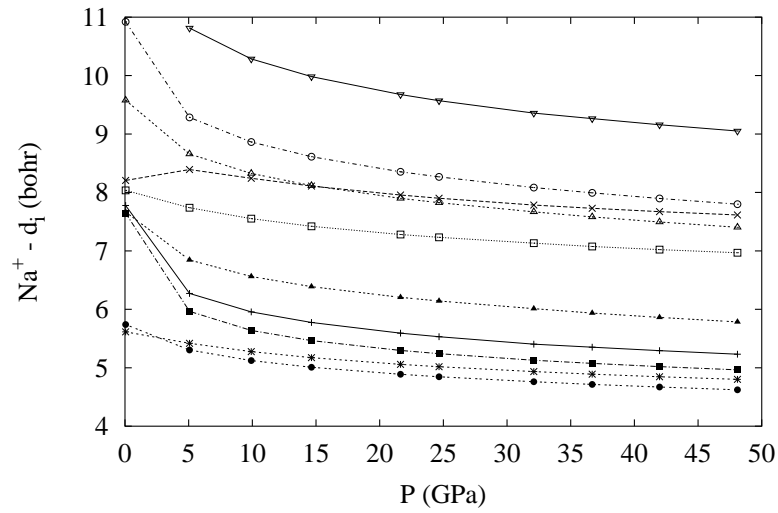


Figura 3.12: Comportamiento de las 10 primeras capas del Na⁺ frente a la presión de acuerdo con los cálculos *ai*PI sin polarización Opt2.

Tabla 3.5: Entornos del ion Na^+ en la fase B33 de acuerdo con los cálculos *aiPI* sin polarización a 0 y 50 GPa y con los datos experimentales de Léger *et al.* [15]. Opt1 y Opt2 se refieren a los resultados obtenidos en la primera etapa y en la optimización global, respectivamente.

Opt1		Opt2		exptal
$P = 0$	$P = 50$	$P = 0$	$P = 50$	$P = 39.6$
1Br	2Na	4Br	1Br	2Na
2Br	1Br	1Br	4Br	4Br
2Na	2Br	2Br	2Br	2Br
4Br	4Br	2Na	2Na	1Br
2Na	2Na	2Na	2Na	2Na
4Na	2Na	4Na	4Na	2Na
2Br	4Na	2Na	2Br	4Na
4Na	4Na	2Br	2Na	4Na
2Na	2Br	2Br	4Na	2Br
2Br	2Br	4Na	2Br	2Br

coincidente con el detectado experimentalmente. Así, los resultados Opt1 producen a $P = 0$ GPa el siguiente entorno por orden creciente de distancias al ion Na^+ : $d_4, d_3, d_1, d_2, d_5, d_7, d_9, d_8, d_6, d_{10}$. A $P = 50$ GPa la disposición de capas pasa a ser: $d_1, d_4, d_3, d_2, d_5, d_6, d_7, d_8, d_9, d_{10}$. En la optimización global la situación es todavía más compleja ya que se intercalan capas que no aparecen presentes en la información experimental. La influencia de la presión hidrostática en el entorno también aparece en este nivel de cálculo. Los entornos obtenidos a $P = 0$ GPa y a $P = 50$ GPa son, respectivamente, $d_2, d_4, d_3, d_1, d_5, d_7, d_6, d_9, d_8, d_{10}$ y $d_4, d_2, d_3, d_1, d_5, d_6, d_7, d_9, d_8, d_{10}$. De forma más detallada recogemos en la Tabla 3.5 la naturaleza a esta presiones de las diez primeras capas para el ion sodio.

3.1.3 Descripción *aiPI* de la fase B33 con corrección de polarización

Pasamos ahora a analizar los efectos de la inclusión de la corrección de polarización en la descripción de la fase ortorrómbica. Tal y como se ha indicado en la sección 1.2.3, la inclusión de la polarización se realiza utilizando dos esquemas:

- Sin relajación de la geometría.

- Con relajación de la geometría.

En el primer esquema la contribución de la polarización es únicamente energética, ya que E_{pol} no se incluye en el proceso de optimización de los parámetros geométricos. Así, a cada volumen, el vector de configuración conteniendo los parámetros óptimos es el mismo que en el cálculo sin polarización, y muchas de las anomalías detectadas en esos cálculos se trasladan aquí. Es preferible, por tanto, el segundo esquema en el que E_{pol} sí participa en el proceso de optimización de la celdilla unidad. Si E_{pol} es realmente una contribución significativa en esta estructura, sería esperable una modificación de los pronósticos obtenidos en su ausencia. Este último esquema puede presentar, sin embargo, problemas asociados al fenómeno de la sobrepolarización que son más probables cuando llevamos a cabo optimizaciones globales. Así, el hecho de fijar un volumen y dejar libres los parámetros internos puede conducir a situaciones catastróficas, ya que los dipolos tienden a alinearse, y en nuestro caso, en el que los iones son colineales (las coordenadas internas x y z son las mismas para el Na^+ y el Br^-), es previsible que tiendan a estar en la misma posición. Además, hemos encontrado anomalías inherentes a este tipo de simulaciones en los cálculos sin polarización que hacen razonable adoptar un nivel de cálculo menos ambicioso. Nos centramos, por tanto, en la investigación de la fase ortorrómbica del NaBr incluyendo los efectos de polarización en la optimización de los parámetros de celdilla y manteniendo los parámetros internos fijos en los valores experimentales encontrados por Léger *et al.* en el NaBr a 39.6 GPa [15].

En la Figura 3.13 aparecen las curvas $E_{crystal} - V$ para los cálculos sin polarización (*aiPI*), con polarización sin relajación geométrica (Polar1) y con relajación geométrica (Polar2). La contribución de polarización se ha obtenido utilizando las polarizabilidades empíricas constantes de Tessman *et al* [48]. La descripción general de la celda unidad no se ve alterada cualitativamente por el uso de otras polarizabilidades empíricas constantes [47], ni por el uso de polarizabilidades dependientes de la geometría. Observamos que los cálculos que incluyen polarización producen curvas con menor energía, con volúmenes de equilibrio menores y curvaturas mayores que en el caso en el que sólo se consideran contribuciones energéticas de iones esféricos. Además, la estabilización es mayor cuando se reoptimiza la geometría, a pesar del gasto energético que esto conlleva al ser la contribución de polarización una componente perturbativa.

Para analizar con más detalle la influencia de la polarización en los distintos niveles de cálculo presentamos la Figura 3.14. Definimos ΔE_{Pol2} y ΔE_{Pol1} como las diferencias, a cada volumen, de las energías del cristal en los cálculos Polar1 y Polar2, respectivamente, relativas al cálculo en ausencia

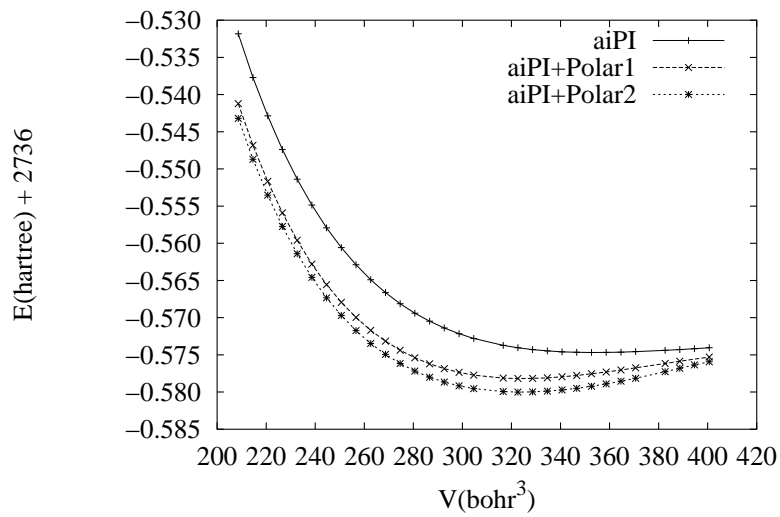


Figura 3.13: Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 del NaBr obtenidas en los cálculos *aiPI* en ausencia de polarización e incluyéndola sin y con optimización de los parámetros de celda.

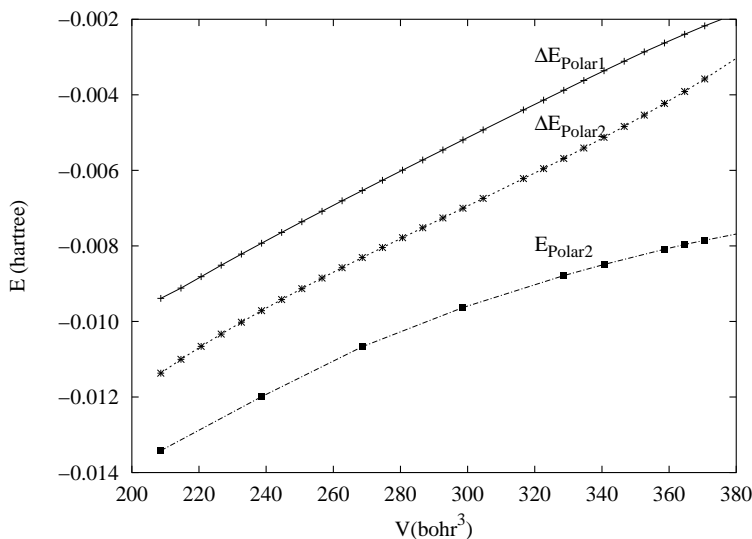


Figura 3.14: Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización según los distintos niveles de cálculo. Ver las definiciones en el texto.

de polarización. Como hemos indicado, el cálculo con relajación geométrica (Polar2) incluye también un término desestabilizante con respecto al que no considera la reoptimización de la geometría, debido a la modificación de los vectores de configuración óptimos del cálculo *ai*PI. De este modo, definimos E_{Polar2} como la diferencia de energías cristalinas entre los dos niveles de cálculo a la geometría del cálculo Polar2. Las tres magnitudes (ΔE_{Pol2} , ΔE_{Pol1} y E_{Polar2}) muestran un comportamiento cualitativamente similar: son funciones monótonamente crecientes en V con valores negativos en todo el rango estudiado. El orden de magnitud (en valor absoluto) decrece al pasar de E_{Polar} a ΔE_{Pol2} y a ΔE_{Pol1} .

La comparación de las propiedades de equilibrio óptimas obtenidas en el cálculo en ausencia de polarización y en los distintos niveles de cálculo en los que se incluye esta corrección se recoge en la Tabla 3.6. La Tabla es ilustrativa y contiene información exhaustiva de algunos de los fenómenos más interesantes que hemos detectado. Recordemos en primer lugar que todos los resultados provienen de curvas de energía cristalina obtenidas manteniendo los parámetros internos fijos y optimizando las constantes de celda. Hemos separado por líneas horizontales en tres grupos los resultados provenientes de cálculos sin polarización (*ai*PI), con polarización sin relajación de la geometría (*ai*PI+Polar1) y con polarización y relajación de la geometría (*ai*PI+Polar2(α_1), *ai*PI+Polar2(α_2) y *ai*PI+Polar2($\alpha(V)$)). α_1 , α_2 y $\alpha(V)$

Tabla 3.6: Propiedades cohesivas de la fase B33 del NaBr de acuerdo con los cálculos *ai*PI en ausencia de polarización e incluyéndola según distintos esquemas. Las unidades de los parámetros geométricos, de E_{latt} y de B_0 son, respectivamente, bohr, kJ/mol y GPa.

	V_0	a_0	b_0	c_0	E_{latt}	B_0	B'_0
<i>ai</i> PI	353.89	7.376	19.353	9.916	-658.79	12.18	6.34
<i>ai</i> PI + Polar1	324.32	7.167	19.343	9.357	-667.99	19.51	7.20
<i>ai</i> PI + Polar2 (α_1)	323.74	6.796	21.127	8.786	-672.75	21.36	5.42
<i>ai</i> PI + Polar2 (α_2)	323.41	6.964	21.216	9.011	-673.29	21.49	5.46
<i>ai</i> PI + Polar2 ($\alpha(V)$)	325.69	6.995	21.141	8.809	-672.71	21.12	5.45

hacen referencia al uso de polarizabilidades fijas de Tessman *et al.* [48], de Mahan [47] y dependientes de la geometría del cristal según el modelo que hemos descrito en el capítulo anterior.

Del análisis de la Tabla 3.6 podemos concluir que la inclusión de polarización conduce a una importante estabilización energética, así como a un desplazamiento del volumen de equilibrio hacia valores alrededor de un 8% más pequeños. Este es el comportamiento esperable, debido a que la polarización tiene un efecto atractivo. E_{latt} disminuye casi 10 kJ/mol cuando incluimos la contribución de polarización sin reoptimizar la geometría. En la nueva geometría de equilibrio inducida por los efectos de la polarización electrónica existe una estabilización adicional cercana a los 5 kJ/mol. El efecto global no produce un cambio en el pronóstico de cuál es la estructura del NaBr más estable a $P=0$, que sigue siendo la fase B1 por más de 30 kJ/mol. Sin embargo, los valores de E_{latt} para las fases B2 y B33 están ahora prácticamente degenerados. La magnitud de la contribución de la energía de polarización se revela por tanto como determinante para la caracterización adecuada de la estabilidad de fases.

La inclusión de la polarización también provoca un aumento del *bulk modulus* estático, con lo cual la fase se hace menos compresible. Los valores obtenidos cuando se incluye la polarización son ahora ligeramente superiores a los de la fase B1. Debemos señalar que nuestras predicciones son un límite superior pues la relajación de los parámetros internos debe reducir la curvatura de las curvas $E_{\text{crystal}} - V$. Resulta llamativo que algunas de las propiedades obtenidas a presión nula sean caracterizadas de manera parecida independientemente de que en los cálculos introduzcamos o no la contribución de polarización en las optimizaciones geométricas. Las diferencias funda-

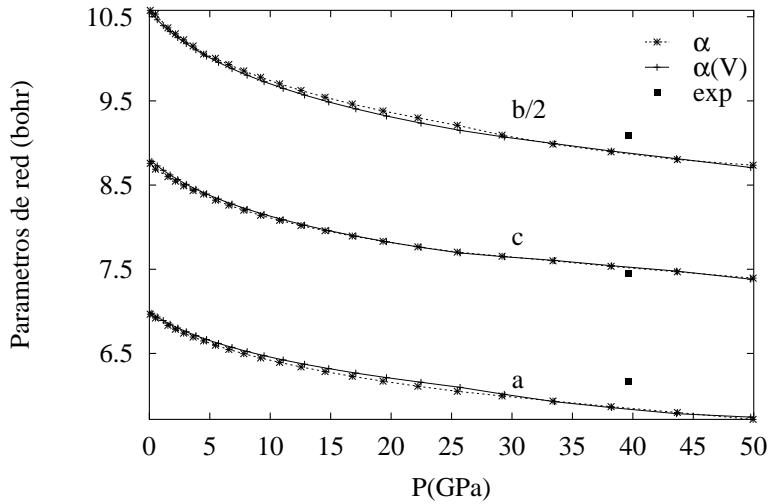


Figura 3.15: Evolución con la presión de los parámetros de celda de la fase B33 del NaBr. Cálculos *ai*PI+ Polar2.

mentales se observan en los cocientes entre los parámetros de celda. Cuando E_{pol} participa en el proceso de optimización de los parámetros geométricos (*ai*PI+Polar2), el cociente b_0/a_0 aumenta, pasando a ser ligeramente superior a 3 con independencia de las polarizabilidades utilizadas, siendo el valor correspondiente al cálculo *ai*PI y *ai*PI+Polar1 2.70, mientras que el cociente c_0/a_0 disminuye, pasando a ser cercano a 1.29 siendo el valor correspondiente en ausencia de polarización 1.34 y en el cálculo *ai*PI+Polar1 1.31.

El comportamiento de los parámetros de red frente a la presión se ha generado siguiendo el mismo procedimiento que para el caso en el que la contribución de la polarización estaba ausente, es decir, se utiliza la relación entre el volumen y la presión obtenida de la EOS de Vinet en el cristal. Aunque los cálculos que hemos denominado Polar1 no incluyen una nueva optimización de los parámetros geométricos, la variación de estos con la presión es ahora distinta de la obtenida en ausencia de la polarización debido al cambio que ΔE_{Pol1} produce en la EOS correspondiente. El cambio se debe fundamentalmente a la modificación de la posición de equilibrio. Mostramos en la Figura 3.15 únicamente las curvas calculadas cuando la polarización interviene en la optimización de la geometría del cristal. Al contrario de lo que ocurría en el cálculo *ai*PI sin polarización, en el que el parámetro c presentaba una cúspide en las proximidades de $P = 0$ GPa, ahora observamos que independientemente de las polarizabilidades utilizadas, la disminución de los parámetros con la presión no presenta ningún comportamiento extraño.

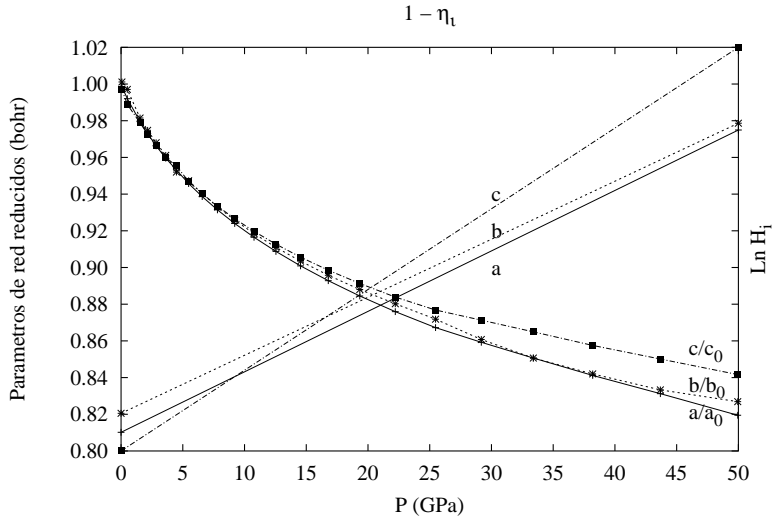


Figura 3.16: Dependencia con la presión de los parámetros de red reducidos a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 del NaBr en la fase B33 de acuerdo con el cálculo α_1 PI+Polar2(α_1). Las rectas del ajuste de Vinet para los parámetros de red son las curvas etiquetadas con a, b y c, respectivamente.

De la observación de la Figura se desprende que la celdilla ortorrómbica es ligeramente más fácil de comprimir a lo largo de los ejes a y b que a lo largo del eje c . Así, a $P = 10$ GPa a , b y c son 8.35 %, 8.15 % y 7.78 % menores que los respectivos valores a presión nula, mientras que a $P = 50$ GPa las reducciones son del 18.05 %, 17.31 % y 15.84 %, respectivamente.

Para establecer de un modo más cuantitativo la dependencia con la presión de los parámetros a , b y c , los valores numéricos de estos parámetros se han ajustado a través de la ecuación de Vinet modificada que hemos presentado en el capítulo anterior. En la Figura 3.16 se presenta el comportamiento de los parámetros reducidos (η) con la presión, así como las rectas del ajuste de Vinet para cada uno de los parámetros.

En la región de bajas presiones el comportamiento del cristal es prácticamente isótropo. A partir de 5 GPa observamos que la compresibilidad de los parámetros a y b es ligeramente superior a la del parámetro c . Curiosamente, a presión nula el parámetro c es el que tiene una compresibilidad mayor, si bien los tres parámetros presentan compresibilidades muy similares. Esto se deduce también analizando los valores numéricos procedentes de las rectas de ajuste de Vinet. Así tenemos que, pese a que la ordenada en el origen, relacionada con la inversa de la compresibilidad, es menor para el parámetro c , la pendiente de la recta asociada es mayor para c que para

los otros parámetros, con lo cual, a presiones mayores, el parámetro c pasa a ser el menos compresible. Las compresibilidades lineales a presión cero son, tal como hemos señalado en la sección 1.3, una vía para recuperar el *bulk modulus* del cristal. En nuestro caso, las compresibilidades lineales para los parámetros a , b y c son: $\kappa_a = 1.569 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$, $\kappa_b = 1.457 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ y $\kappa_c = 1.608 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$, y por tanto, el *bulk modulus* resultante de la relación $B_0^{-1} = \sum_i \kappa_i$ toma el valor de 21.58 GPa, valor razonablemente próximo al del ajuste de los datos $E_{\text{latt}} - V$ a través de la EOS de Vinet (21.48 GPa).

La descripción estructural a $P = 39.6 \text{ GPa}$ producida por los cálculos *aiPI+Polar2* aparece en la Tabla 3.7, junto con la información experimental disponible. Al igual que sucedía en los cálculos sin polarización, encontramos que los parámetros geométricos se pronostican de forma muy razonable en comparación con los datos experimentales. La calidad de la descripción es homogénea sin que haya ninguna magnitud que se desvíe apreciablemente del comportamiento experimental. Observamos también que la utilización de nuestro modelo de polarizabilidades adaptadas al entorno cristalino tiene un efecto pequeño sobre todas las propiedades y mejora de forma general los pronósticos de las mismas. Encontramos de nuevo que la coordinación aniónica del Na^+ esta constituida por siete iones situados a distancias ligeramente inferiores a las detectadas experimentalmente. A diferencia de lo que ocurría en el cálculo *aiPI* sin polarización, no observamos ahora alteración del orden en el que aparecen las tres primeras capas Na-Br entre los distintos niveles de cálculo y con respecto a la información experimental.

Para analizar con más detalle este hecho presentamos en la Figura 3.17 el comportamiento de las 10 primeras capas que rodean al Na^+ al aumentar la presión hidrostática. Al igual que en el cálculo sin polarización, utilizamos la notación introducida en el capítulo anterior para identificar la naturaleza de las capas que rodean al catión. En el cálculo sin polarización el entorno del ion sodio variaba con la presión y no coincidía con el entorno experimental. Ahora observamos que el cálculo en que la polarización se incluye en el proceso de optimización, el entorno es independiente de la presión (como se deduce fácilmente de la no existencia de puntos de corte entre las curvas de la figura) en todo el intervalo de presiones considerado, y coincidente con el entorno experimental obtenido a 39.6 GPa.

3.1.4 Transición de fase B1 \rightarrow B33

A continuación, nos centramos en el estudio del polimorfismo inducido por presión en el NaBr, con especial dedicación a la transición de fase B1 \rightarrow B33 encontrada experimentalmente por Léger *et al.* [15]. La estabilidad de las

Tabla 3.7: Propiedades estructurales de la fase B33 del NaBr a $P = 39.6$ GPa de acuerdo con los cálculos *ai*PI+Polar2 utilizando polarizabilidades constantes (α_1) y dependientes del entorno cristalino ($\alpha(V)$). Se incluyen los datos experimentales de Léger *et al.* [15].

Parámetros	α_1	$\alpha(V)$	Exptal.
a (bohr)	5.835	5.857	6.1624
b (bohr)	17.737	17.743	18.1791
c (bohr)	7.501	7.506	7.4493
$\frac{b}{a}$	3.040	3.030	2.9500153
$\frac{c}{a}$	1.286	1.281	1.2088442
y_{Na}	0.41728	0.41728	0.41728
y_{Br}	0.13566	0.13566	0.13566
V (bohr ³)	194.06	195.00	208.63
Na-Br (bohr)	4.8433 x 4 4.8490 x 2 4.9945 x 1	4.853 x 4 4.8566 x 2 4.9964 x 1	4.9289 x 4 5.0256 x 2 5.1198 x 1

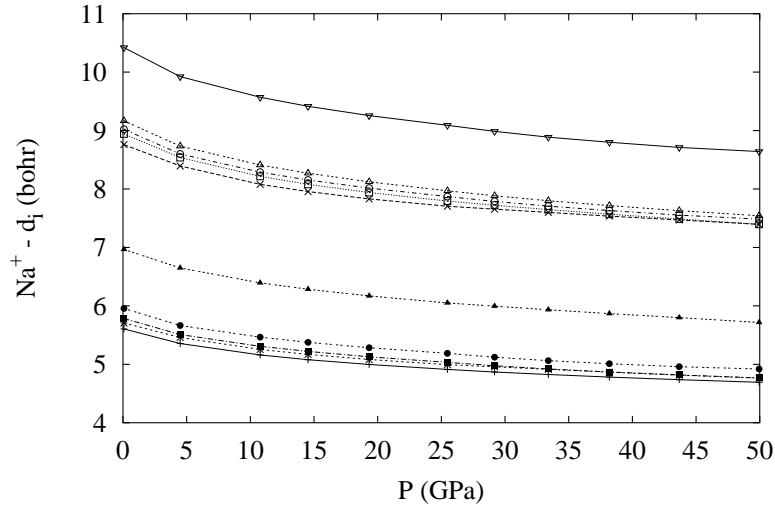


Figura 3.17: Comportamiento de las 10 primeras capas del Na^+ frente a la presión en el NaBr según los cálculos *ai*PI+ Polar2.

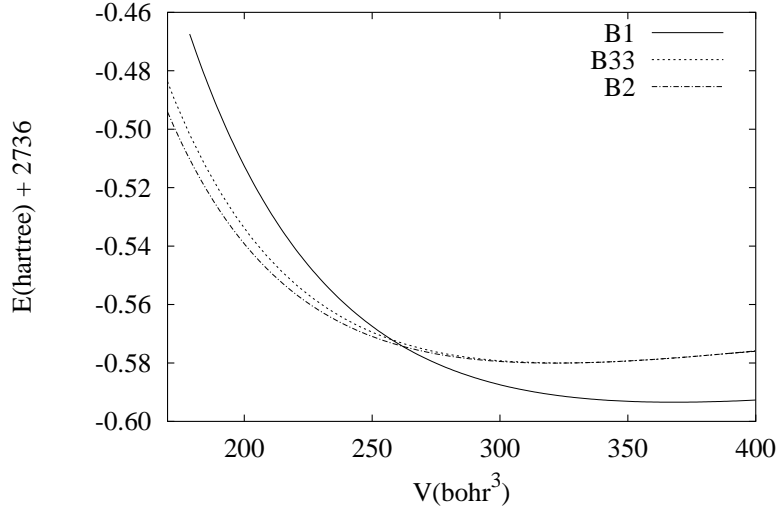


Figura 3.18: Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaBr.

distintas fases se puede explorar a partir de las curvas $E_{crystal} - V$ que hemos discutido en las secciones anteriores para las fases B1, B2 y B33 (ver Figura 3.18). Para el caso de la estructura B33 utilizamos los resultados de los cálculos $aiPI+Polar2(\alpha_1)$.

Observamos que la curva de la fase B2 es ligeramente más baja en energía que la curva de la fase B33 en todo el rango de volúmenes por debajo de la posición de equilibrio, lo que conduce a que termodinámicamente nuestra simulación pronostique la aparición de la fase B2 y no la B33. La transición $B1 \rightarrow B2$ se produce a una presión de 10.73 GPa y lleva asociada una disminución de volumen del 11.3% y un aumento del *bulk modulus* isotérmico a presión cero del 2.61%. Estos resultados encajan con los pronósticos encontrados teóricamente en otros haluros alcalinos. A esta presión la diferencia de energía de Gibbs entre las fases B1 o B2 y B33 ($G^{B33}(10.73) - G^{B1}(10.73)$) es sólo de 4.02 kJ/mol. En ausencia de la estructura B2, nuestros cálculos predecirían un cambio de fase $B1 \rightarrow B33$ a 12.45 GPa, muy cerca del valor de la presión de la transición $B1 \rightarrow B2$. A $P=12.45$ GPa, $G^{B33}(12.45) - G^{B2}(12.45)$ es también pequeña (5.17 kJ/mol). Las diferencias de energías de Gibbs entre las fases B1-B2 y B1-B33 en función de la presión hidrostática se presentan en la Figura 3.19.

Nos parece conveniente hacer notar una serie de consideraciones en relación al pronóstico termodinámico de nuestros cálculos. En primer lugar, debemos señalar que el cristal de NaBr constituye un sistema límite para detectar la aparición de la estructura ortorrómbica. Descendiendo en el grupo

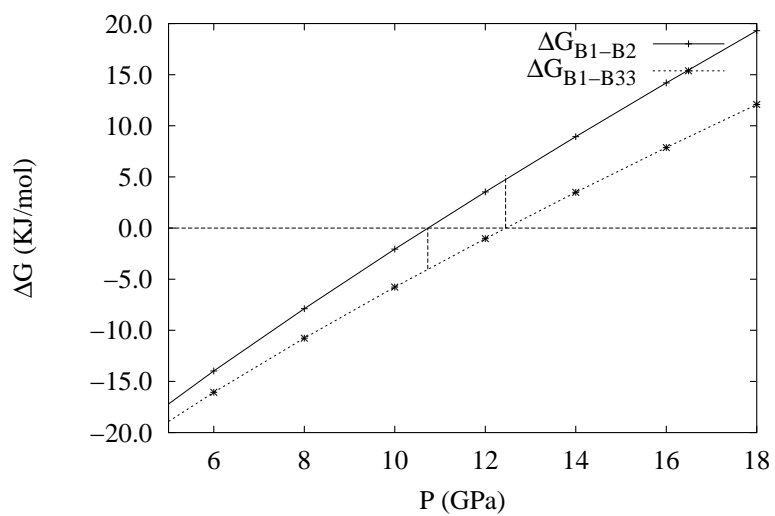


Figura 3.19: Diagrama $\Delta G-P$ para las fases B1, B2 y B33 del NaBr de acuerdo con los cálculos *aiPI*. El nivel de cálculo de la fase B33 es *aiPI*+Polar2(α_1).

de los haluros de sodio, los efectos de la distorsión electrónica no esférica deben crecer al aumentar el número atómico del anión, ya que éstos están asociados con la diferencia de los tamaños relativos de los dos iones. Como hemos discutido previamente, será por tanto esperable que tanto en el cristal de NaI como en el de LiBr la competencia entre las estructuras B2 y B33 se resolviese con una mayor estabilidad de la fase ortorrómbica que en el caso del NaBr. Recordemos, por ejemplo, que en el cristal de NaCl la transición detectada es B1→B2 y la fase B33 no aparece.

Dadas las pequeñas diferencias energéticas esperables y calculadas entre las dos fases (B2 y B33), la sensibilidad de la energía cristalina a los detalles computacionales y a la evaluación de la contribución de polarización puede manifestarse en un pronóstico de la secuencia polimórfica distinto del detectado experimentalmente. Este hecho es especialmente crucial en el NaBr. Así, el truncamiento adoptado en la aproximación dipolar y la consideración de los parámetros y_{Na} e y_{Br} fijos en las optimizaciones de la geometría de la fase B33 pueden ser factores determinantes en la identificación del polimorfismo en el NaBr. Recordemos que la consideración de una optimización global conlleva una disminución del *bulk modulus* del cristal con lo que el término PV de la energía de Gibbs disminuiría respecto al valor que se obtiene en los cálculos en los que estos parámetros se mantienen fijos.

Es importante señalar que nuestro tratamiento es termodinámico y los fenómenos detectados experimentalmente conllevan efectos cinéticos. Estos se traducen en la aparición de histéresis asociada a la transición produciéndose valores de presión distintos para las transformaciones B1→B2 y B2→B1 [67]. Es razonable suponer que la barrera cinética fuera mayor en la transición B1→B2 que en la transición B1→B33 y que la fase B33 pudiera entonces aparecer aun siendo menos estable termodinámicamente. En cualquier caso, el cómputo que nosotros llevamos a cabo de las magnitudes relacionadas con la transición B1→B33 supone una buena aproximación y permite describir razonablemente los aspectos macroscópicos de esta transformación.

Comenzamos comparando las ecuaciones de estado para ambas fases. Hemos representado en la Figura 3.20 el diagrama $V/V_0 - P$ para las fases B1 y B33, siendo V_0 el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1. El volumen de la estructura ortorrómbica es menor que el de la B1 en todo el rango de presiones, manteniéndose la diferencia prácticamente constante. Esto quiere decir que las dos fases se comprimen de forma similar como era esperable de los valores correspondientes de B_0 . Por otra parte, no existen diferencias apreciables entre los cálculos con polarizabilidades constantes o adaptadas al entorno cristalino.

En la Tabla 3.8 se presentan distintas magnitudes asociadas con la transición. Utilizamos la descripción en la celdilla monoclnica de las dos estruc-

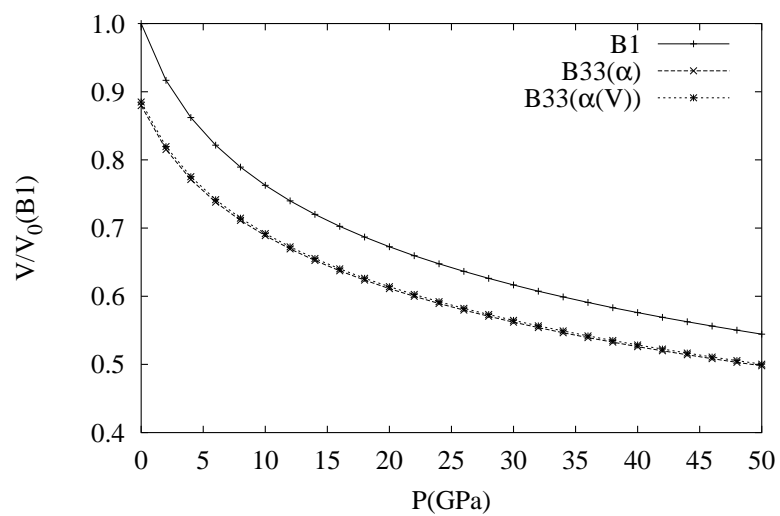


Figura 3.20: Diagrama $V/V_0 - P$ calculado para las fases B1 y B33 del NaBr. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1.

Tabla 3.8: Resultados teóricos y datos experimentales de las magnitudes asociadas a la transición B1→B33. Los valores de $P_{tr}^{teor}(\alpha)$ y $P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$ son, respectivamente, 12.45 GPa y 13.16 GPa.

	$\Delta V_{tr}(\%)$	$\Delta B_{tr}(\%)$	$\Delta a_{tr}(\%)$	$\Delta b_{tr}(\%)$	$\Delta c_{tr}(\%)$	$\Delta\beta^\circ$
$P_{tr}^{teor}(\alpha)$	-9.49	5.79	-12.592	10.685	-1.480	18.281
$P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$	-9.04	5.55	-12.289	10.974	-1.5416	18.358
$P_{tr}^{expt}(\alpha)$	-8.68	2.68	-12.894	11.982	-1.442	18.208
$P_{tr}^{expt}(\alpha(V))$	-8.24	2.94	-12.556	12.054	-1.377	18.269
expt[15]	-6.4		-9.453	9.456	-0.282	18.726

turas de acuerdo con la discusión que realizamos en el capítulo anterior. Los valores recopilados provienen de cálculos con polarizabilidades fijas y dependientes del volumen según el modelo que hemos introducido en el capítulo de la metodología. Hemos evaluado los cambios en los parámetros estructurales y en el *bulk modulus* tanto a las presiones de transición estimadas teóricamente (P_{tr}^{teor}) como a la presión de transición experimental (P_{tr}^{expt}). La notación ΔY_{tr} se debe entender como el cociente $(Y^{B33} - Y^{B1})/Y^{B1}$.

En primer lugar debemos notar que P_{tr}^{teor} es mucho menor que P_{tr}^{expt} . Este resultado aparece de forma general en los cálculos *aiPI* de la transición B1→B2 en los haluros alcalinos [7]. Pese a ello, los cambios en los parámetros estructurales muestran un razonable acuerdo con los resultados experimentales, estando $\Delta V_{tr}(\%)$ sobreestimado ligeramente. El uso de la celdilla monoclinica $P2_1/m$ nos permite hacer un seguimiento de los cambios en los parámetros de red. Observamos que en la transición de fase se produce una compresión de a y una expansión de b , permaneciendo c casi constante. El ángulo β , por su parte, aumenta en 18° , aproximadamente. Estos resultados son prácticamente independientes del tipo de polarizabilidades utilizado y del valor de P_{tr} . En el caso de ΔB_{tr} , los cálculos informan de un aumento de B al pasar a la fase B33, si bien la magnitud de esta variación disminuye cuando consideramos la P_{tr}^{expt} .

El seguimiento de la variación de los parámetros estructurales con la presión se ilustra bien dibujando los valores correspondientes a cada fase en los rangos de presión en donde las estructuras B1 y B33 muestran estabilidad termodinámica (ver Figuras 3.21 y 3.22). Se aprecia claramente el desdoblamiento del parámetro a (que en la celdilla monoclinica es igual a b) de la fase cúbica en un valor superior (b) y otro inferior (a) al pasar a la estructura ortorrómbica, mientras que c parece insensible al cambio de fase. El

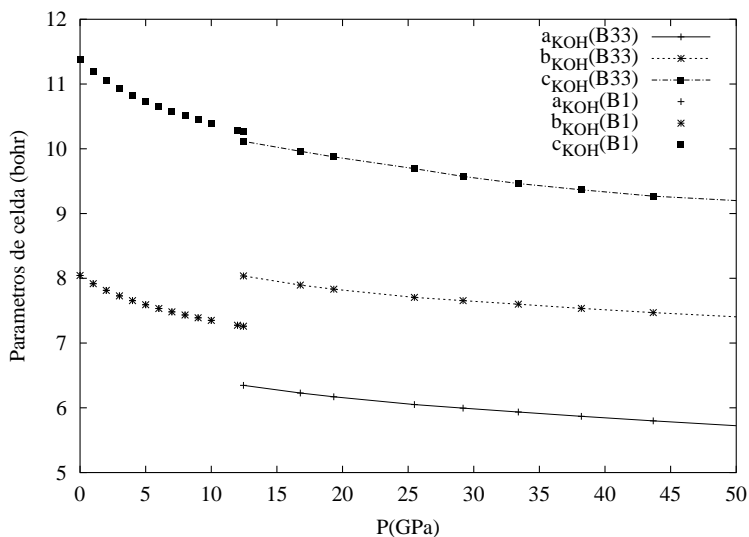


Figura 3.21: Descripción de la evolución con la presión de los parámetros de celda de las fases B1 y B33 utilizando la celdilla monoclinica. Cálculos $aiPI+Polar2(\alpha_1)$.

comportamiento del ángulo β con la presión no es completamente uniforme en la fase B33. Presenta ligeras oscilaciones en el rango $108.69^\circ - 108.19^\circ$. En la estructura B1, β está fijado al valor 90° .

3.2 Polimorfismo del NaI

3.2.1 Descripción $aiPI$ de la fase B33 con corrección de polarización

Tras un estudio exhaustivo de los distintos niveles de cálculo empleados en la fase ortorrómbica del NaBr, hemos comprobado que se puede obtener una descripción razonable de la misma llevando a cabo simulaciones en las que: (i) se optimizan los parámetros de red a , b y c a cada volumen, mientras que los parámetros internos se mantienen fijos, y (ii) se incorporan los efectos de la polarización electrónica en el proceso de optimización de la geometría cristalina. En base a esto, hemos llevado a cabo el estudio de la fase ortorrómbica del NaI. En este sistema los efectos de la polarización son mayores y es por tanto esperable que nuestro modelo pueda captar esta contribución y predecir la aparición de la fase B33 por efecto de un aumento de la presión hidrostática. De hecho, la estructura ortorrómbica también ha sido caracte-

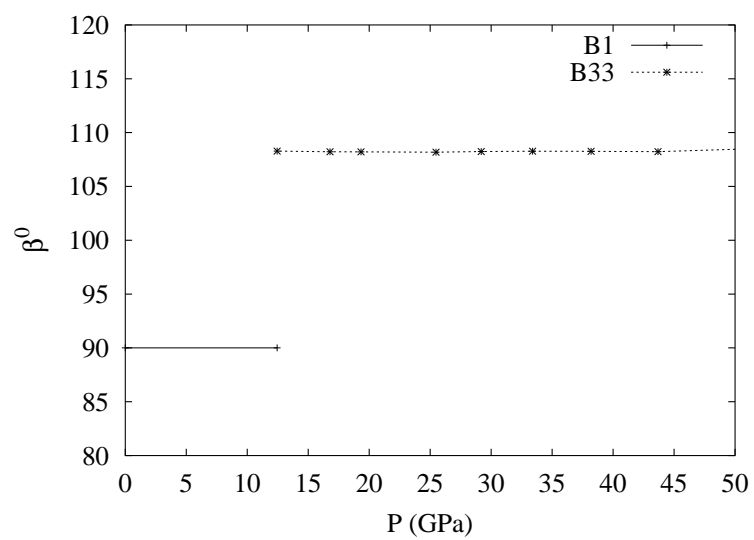


Figura 3.22: Descripción de la evolución con la presión del ángulo β de las fases B1 y B33 utilizando la celdilla monoclinica. Cálculos *aiPI*+*Polar2*(α_1).

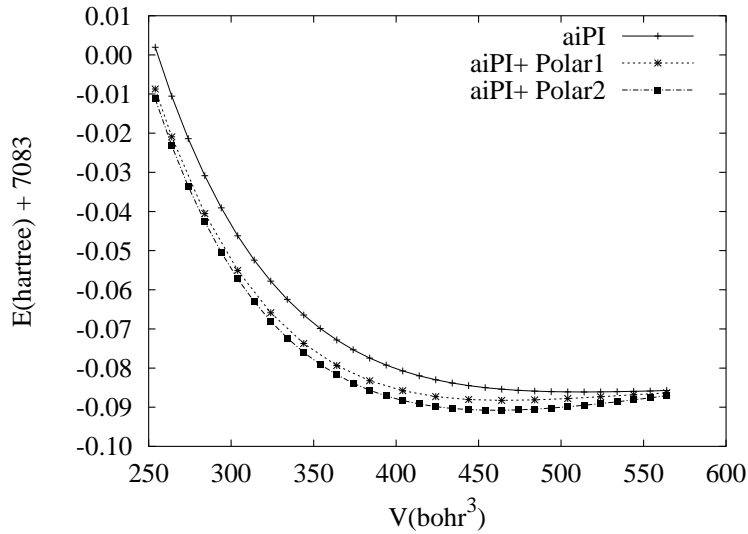


Figura 3.23: Curvas $E_{cristal} - V$ de la fase B33 del NaI obtenidas en los cálculos *aiPI* en ausencia de polarización e incluyéndola sin y con optimización de los parámetros de celda.

rizada experimentalmente por Léger *et al.* [15].

Siguiendo una presentación análoga a la utilizada para el NaBr, mostramos en primer lugar (ver Figura 3.23) las curvas $E_{cristal} - V$ para los cálculos sin polarización (*aiPI*), con polarización sin relajación geométrica (Polar1) y con relajación geométrica (Polar2). E_{pol} se ha obtenido utilizando las polarizabilidades empíricas constantes de Tessman *et al.* [48], si bien se ha comprobado que, al igual que en el caso del NaBr, la descripción general de la celda unidad no se ve alterada por el uso de otras polarizabilidades empíricas constantes [47] ni por el uso de polarizabilidades dependientes de la geometría.

Al igual que para el caso del NaBr, los efectos de polarización son estabilizantes, producen una disminución de la posición de equilibrio y un aumento de la curvatura. En el caso en el que la energía de polarización se incluye en el proceso de optimización geométrica se obtiene una estabilización energética mayor que cuando esta no participa en el proceso de optimización y se añade de forma perturbativa sobre la energía *aiPI*. Observamos, sin embargo, un hecho curioso (ver Figura 3.24). La energía de polarización del cálculo con relajación geométrica no presenta un comportamiento monótono, sino que aumenta hasta volúmenes próximos al equilibrio, alcanzando un máximo y disminuyendo a volúmenes mayores. Este comportamiento de la energía de polarización puede estar asociado con una catástrofe de polarización. Sin

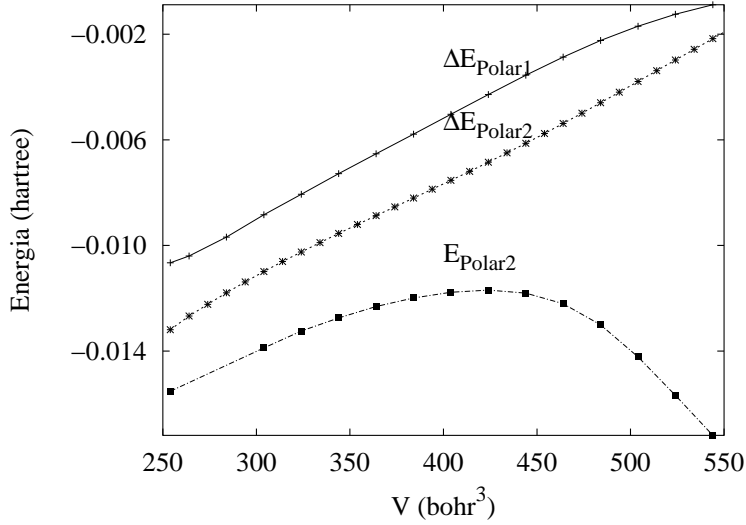


Figura 3.24: Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización según los distintos niveles de cálculo. Ver las definiciones en el texto.

Tabla 3.9: Propiedades cohesivas de la fase B33 del NaI de acuerdo con los cálculos *ai*PI en ausencia de polarización e incluyéndola según distintos esquemas. Las unidades de los parámetros geométricos, de E_{latt} y de B_0 son, respectivamente, bohr, kJ/mol y GPa.

	V_0	a_0	b_0	c_0	E_{latt}	B_0	B'_0
<i>ai</i> PI	513.59	8.347	21.258	11.578	-610.45	6.29	8.86
<i>ai</i> PI + Polar1	464.88	8.101	21.403	10.724	-616.09	11.81	9.97
<i>ai</i> PI + Polar2 (α_1)	460.18	7.934	25.147	9.225	-622.71	16.03	6.15
<i>ai</i> PI + Polar2 (α_2)	460.14	7.927	25.217	9.208	-623.09	15.99	6.23
<i>ai</i> PI + Polar2 ($\alpha(V)$)	463.68	7.964	25.155	9.258	-623.12	15.50	6.3860

embargo, no tiene una influencia apreciable en nuestros resultados, ya que aparece a volúmenes superiores al volumen de equilibrio.

En la Tabla 3.9 presentamos las propiedades de equilibrio obtenidas en el cálculo en ausencia de polarización y en los distintos niveles de cálculo en los que se incluye esta corrección.

Observamos de nuevo que la inclusión de polarización conduce a una im-

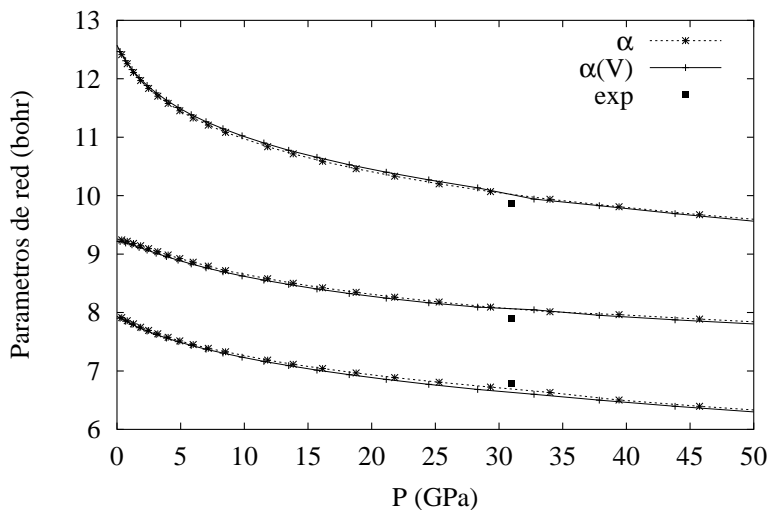


Figura 3.25: Evolución con la presión de los parámetros de celda de la fase B33 del NaI. Cálculos *ai*PI+Polar2.

portante estabilización energética así como a un desplazamiento del volumen de equilibrio hacia valores más pequeños que conlleva a su vez un aumento del *bulk modulus* estático. La inclusión de polarización en el proceso de optimización también tiene implicaciones geométricas, aumentando el cociente b_0/a_0 y disminuyendo el cociente c_0/a_0 frente al cálculo *ai*PI sin polarización. Así, en el cálculo *ai*PI, el cociente b_0/a_0 toma el valor de 2.55, mientras que en los cálculos con polarización es del orden de 3.18. A su vez, el cociente c_0/a_0 pasa a ser del orden de 1.16, frente al valor de 1.39 asociado al cálculo *ai*PI. Globalmente, la discusión es completamente análoga a la seguida para la fase ortorrómbica del NaBr.

El comportamiento de los parámetros de red frente a la presión se ha obtenido utilizando la relación $V - P$ de la EOS de Vinet. Se muestra en la Figura 3.25. De la observación de la Figura se concluye que la celdilla es más fácilmente compresible a lo largo de los ejes a y b que a lo largo del eje c . Así tenemos que a $P = 10$ GPa a , b y c son 8.73 %, 12.33 % y 6.49 % más bajos que sus respectivos valores a presión cero, mientras que a $P = 50$ GPa las disminuciones son del 20.67 %, 24.07 % y 15.50 % para los respectivos parámetros.

Para analizar con más detalle la dependencia con la presión de los parámetros de celda realizamos un ajuste utilizando la ecuación de Vinet modificada para la descripción de los parámetros unidimensionales. En la Figura 3.26 se presenta la evolución de los parámetros reducidos con la presión, así como

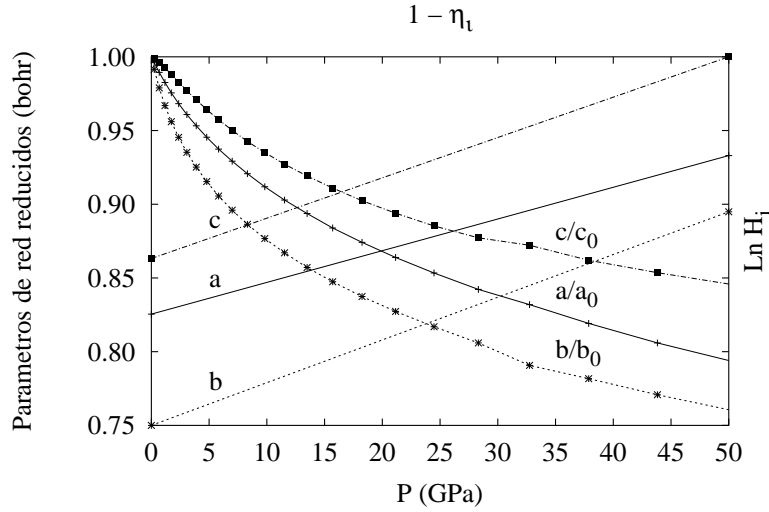


Figura 3.26: Dependencia con la presión de los parámetros de red reducidos a/a_0 , b/b_0 y c/c_0 del NaI en la fase B33 de acuerdo con el cálculo α_i PI+Polar2(α_1). Las rectas del ajuste de Vinet para los parámetros de red son las curvas etiquetadas con a, b y c, respectivamente.

las rectas del ajuste de Vinet.

Apreciamos claramente que el parámetro c es el menos compresible, mientras que, a diferencia de lo que ocurría en el cristal de NaBr, el parámetro b es el que muestra la mayor compresibilidad, siendo ésta claramente diferente a la del parámetro a . Así, las compresibilidades lineales, que obtenemos a partir de las ordenadas en el origen de las rectas de ajuste de Vinet, toman en este caso los valores de $\kappa_a = 1.646 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$, $\kappa_b = 3.617 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ y $\kappa_c = 1.110 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$, siendo el *bulk modulus* que se recupera a partir de ellas 15.96 GPa, valor acorde con el del ajuste de Vinet a los datos $P - V$ del cristal (16.03 GPa).

A $P=31$ GPa, existe información experimental disponible de las medidas de Léger *et al* [15]. Presentamos en la Tabla 3.10 la descripción estructural de los experimentos a esta presión junto con la obtenida en el cálculo en el que los efectos de polarización intervienen en el proceso de optimización de la geometría.

El acuerdo teoría-experimento es muy bueno, mejor que para el NaBr. El cambio de polarizabilidades constantes a polarizabilidades dependientes del entorno, aunque no produce modificaciones significativas en las predicciones, tiende siempre a mejorar los acuerdos con los datos experimentales. Estos resultados van en la dirección de confirmar que los efectos de polari-

Tabla 3.10: Propiedades estructurales de la fase B33 del NaI a $P = 31$ GPa de acuerdo con los cálculos *aiPI+Polar2* utilizando polarizabilidades constantes (α_1) y dependientes del entorno cristalino ($\alpha(V)$). Se incluyen los datos experimentales de Léger *et al.* [15].

Parámetros	α_1	$\alpha(V)$	Exptal.
a (bohr)	6.629	6.676	6.788
b (bohr)	20.096	20.016	19.715
c (bohr)	8.047	8.060	7.890
$\frac{b}{a}$	3.031	2.998	2.904
$\frac{c}{a}$	1.214	1.207	1.162
y_{Na}	0.41634	0.41634	0.41634
y_{Br}	0.14016	0.114016	0.14016
V (bohr ³)	268	269.26	263.97
Na-I (bohr)	5.3352 x 4	5.3537 x 4	5.3219 x 4
	5.5500 x 1	5.5281 x 1	5.4449 x 1
	5.5871 x 2	5.5868 x 2	5.5670 x 2

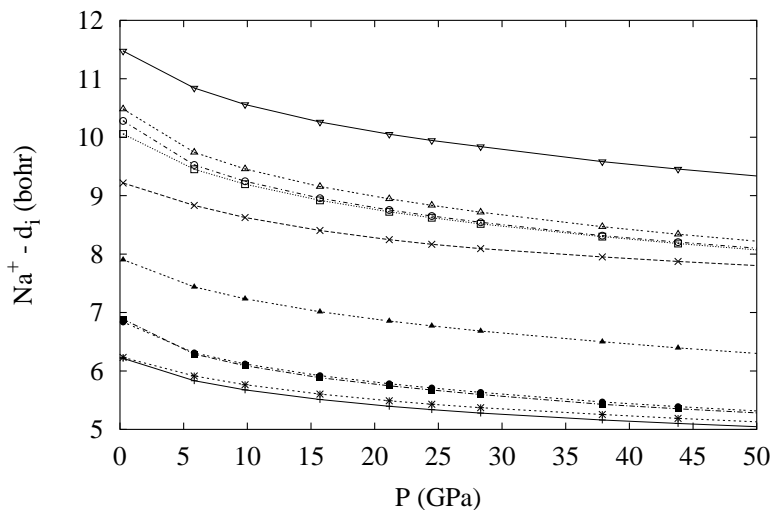


Figura 3.27: Comportamiento de las 10 primeras capas del Na^+ frente a la presión en el NaI según los cálculos *aiPI+ Polar2*.

zación evaluados con nuestro modelo son en el NaI determinantes para una descripción global satisfactoria de su estructura ortorrómbica.

Experimentalmente, la esfera de coordinación del sodio en el NaI a 31 GPa es distinta a la que se presenta en el NaBr a 39.6 GPa. Esto se debe a una alteración del orden de las capas d_3 y d_4 , tal y como han sido definidas de forma general en el capítulo anterior. De esta forma, las tres primeras capas de coordinación aniónicas pasan a estar en el orden 4I-1I-2I. La inclusión de polarización en el proceso de optimización geométrica conduce a una distribución de capas de coordinación acorde con la distribución experimental. Para ilustrar este hecho presentamos la figura 3.27 en la que se presenta el comportamiento de las 10 primeras capas del Na^+ frente a la presión. Se observa, entonces, que no hay modificación del orden de aparición de las capas, salvo a presiones cercanas a cero, donde el orden de las capas pasa a ser el mismo del NaBr.

3.2.2 Transición de fase B1 \rightarrow B33

Pasamos finalmente a analizar el polimorfismo inducido por presión en el cristal de NaI, discutiendo las transiciones de fase B1 \rightarrow B33 y B1 \rightarrow B2. En la Figura 3.28 se muestran las curvas $E_{\text{cristal}} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaI. Los resultados para la fase B33 provienen de los cálculos que utilizan las polarizabilidades constantes de Tessman *et al.* [48]. En esta

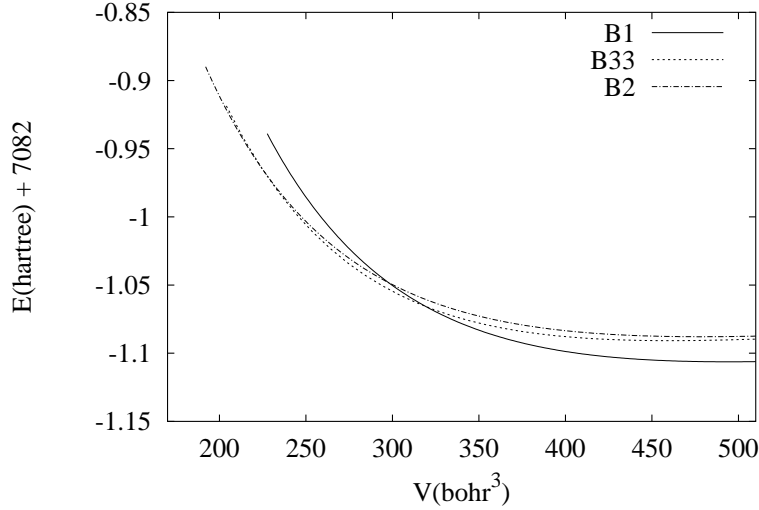


Figura 3.28: Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaI.

figura observamos que, a diferencia de lo que ocurría en el NaBr, donde la fase B2 era ligerísimamente más estable que la fase B33, ahora, la inclusión de los efectos de polarización conduce a una mayor estabilidad de la fase B33. Por tanto, al aumentar la presión el primer corte en el diagrama $\Delta G - P$ (ver Figura 3.29) aparece entre las las fases B1 y B33, pronosticándose, entonces la transición $B1 \rightarrow B33$ a la presión de 17.43 GPa. Si seguimos aumentando la presión observamos una transición posterior a $P = 55.58$ GPa de la fase B33 a la fase B2, completandose de esta forma una secuencia polimórfica equiparable a la detectada experimentalmente en algunos haluros de plata [16]. Éste es uno de los resultados mas relevantes de nuestra investigación.

Comparamos, ahora, el comportamiento presión-volumen para las fases B1, B33 y B2 en la figura 3.30, mediante el diagrama $V/V_0 - P$, siendo V_0 el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1. Pese a que a presiones cercanas a cero, el descenso relativo del volumen al pasar de la fase B1 a la fase B33 es mayor que al pasar de la fase B1 a la fase B2, a presiones superiores a 12 GPa se corrige esta tendencia, de forma que el descenso relativo al pasar de la fase B1 a la fase B33 pasa a ser menor. Así, a 20 GPa, el descenso relativo del volumen entre las fases B1 y B33 es del 7.04 %, mientras que el correspondiente entre las fases B1 y B2 es del 7.70 %. A presiones mayores, esta diferencia entre los descensos relativos se incrementa ligeramente. Así, a 50 GPa, el descenso relativo al pasar de la fase B1 a la fase B33 es del 7.72 %, mientras que el correspondiente al paso $B1 \rightarrow B2$ es del 9.56 %.

En las Tablas 3.11 y 3.12 se recogen distintas magnitudes asociadas con

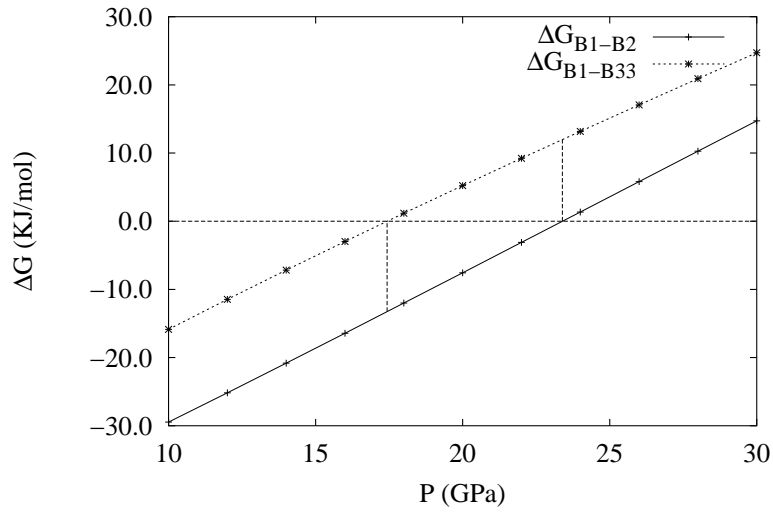


Figura 3.29: Diagrama $\Delta G - P$ para las fases B1, B2 y B33 del NaI de acuerdo con los cálculos *ai*PI. El nivel de cálculo de la fase B33 es *ai*PI+Polar2(α_1).

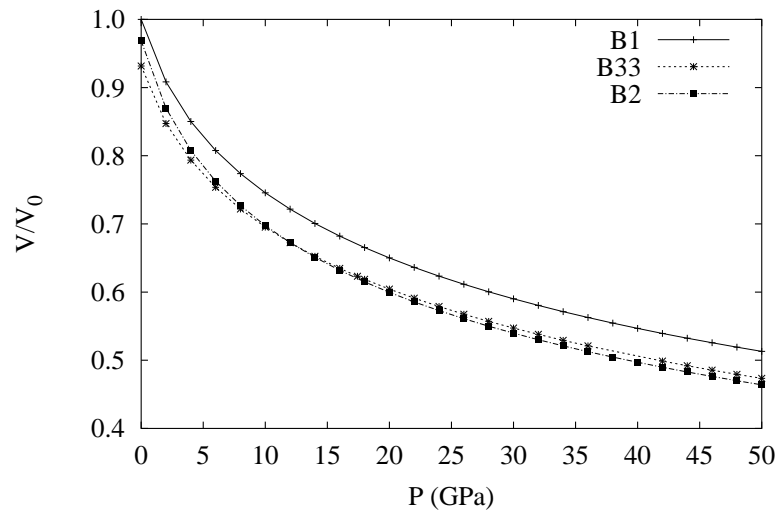


Figura 3.30: Diagrama $V/V_0 - P$ calculado para las fases B1, B2 y B33 del NaI. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1.

Tabla 3.11: Resultados teóricos y datos experimentales de las magnitudes asociadas a la transición B1→B33. Los valores de $P_{tr}^{teor}(\alpha)$ y $P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$ son respectivamente, 17.43 GPa y 18.72 GPa.

	$\Delta V_{tr}(\%)$	$\Delta B_{tr}(\%)$	$\Delta a_{tr}(\%)$	$\Delta b_{tr}(\%)$	$\Delta c_{tr}(\%)$	$\Delta\beta(^{\circ})$
$P_{tr}^{teor}(\alpha)$	-6.97	-2.24	-10.251	7.725	1.323	18.250
$P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$	-6.56	-2.25	-9.923	8.188	1.038	18.373
$P_{tr}^{expt}(\alpha)$	-7.30	-2.92	-10.686	8.428	0.802	18.256
$P_{tr}^{expt}(\alpha(V))$	-6.86	-2.64	-10.053	8.560	0.514	18.445
expt[15]	-5.1		-7.355	7.679	0.607	18.999

Tabla 3.12: Resultados teóricos de las magnitudes asociadas a la transición B33→B2. Los valores de $P_{tr}^{teor}(\alpha)$ y $P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$ son respectivamente, 55.58 GPa y 42.31 GPa.

	$\Delta V_{tr}(\%)$	$\Delta B_{tr}(\%)$	$\Delta a_{tr}(\%)$	$\Delta b_{tr}(\%)$	$\Delta c_{tr}(\%)$	$\Delta\beta(^{\circ})$
$P_{tr}^{teor}(\alpha)$	-2.10	-3.14	-2.337	10.583	5.498	17.100
$P_{tr}^{teor}(\alpha(V))$	-2.32	-4.33	-3.147	11.305	5.372	16.965

la transiciones B1→B33 y B33→B2. Tal como había sido observado en el NaBr, la presión de transición teórica es menor que la experimental. Sin embargo, los parámetros de la transición concuerdan razonablemente bien con los datos observados. Para analizar los cambios en los parámetros estructurales acudimos de nuevo a la descripción de las tres estructuras (B1, B2 y B33) en la celdilla monoclinica. La transición B1→B33 puede asociarse con una compresión del parámetro a y una expansión del parámetro b , mientras que el parámetro c vuelve a sufrir una modificación menor, en este caso positiva. Esto conlleva un colapso volumétrico en torno al -7%, siendo el valor experimental -5.1%. Por su parte, la transición B33→B2 implica una disminución de volumen mucho menor que la correspondiente a la transición B1→B33. Desde el punto de vista estructural, la transición B33→B2 sigue estando asociada con una compresión del parámetro a y una expansión del parámetro b , si bien ahora, aparece un aumento perceptible del parámetro c . Además de estas modificaciones en la longitud de los parámetros de la celdilla, la transición está acompañada por una apertura del ángulo β , que presenta el valor de 90° para la fase B1, mientras que toma el valor de 125.27° en la fase B2, pasando por valores cercanos a 108.2° en la fase B33. Para visualizar mejor estos resultados presentamos en las Figuras 3.31 y 3.32 el comportamiento de los parámetros de red (descritos a través de una celda monoclinica $P2_1/m$) y del ángulo β con la presión. Al igual que sucedía en el NaBr, el comportamiento del ángulo β con la presión no es uniforme, variando entre 108.15° y 108.25° en este caso.

3.3 Influencia de la polarización en la predicción de la estructura ortorrómbica

Nuestro estudio comparativo del polimorfismo de NaBr y NaI parece indicar que existe una correlación entre la polarizabilidad de los sistemas (medida, en nuestro caso, a través de la energía de polarización) y la posibilidad de detectar una estructura ortorrómbica estable termodinámicamente al aumentar la presión. Esta idea nos lleva a iniciar una extensión de nuestro estudio al resto de haluros de sodio, en los que no se ha detectado la estructura ortorrómbica y para los cuales los efectos de la polarización serán previsiblemente menores que para los haluros NaBr y NaI. Junto a estos sistemas analizamos también un haluro susceptible de presentar esta estructura si bien no se ha detectado experimentalmente, el LiBr. Los resultados obtenidos en estos sistemas son preliminares y constituyen un punto de partida para sistematizar el comportamiento polimórfico de los haluros alcalinos.

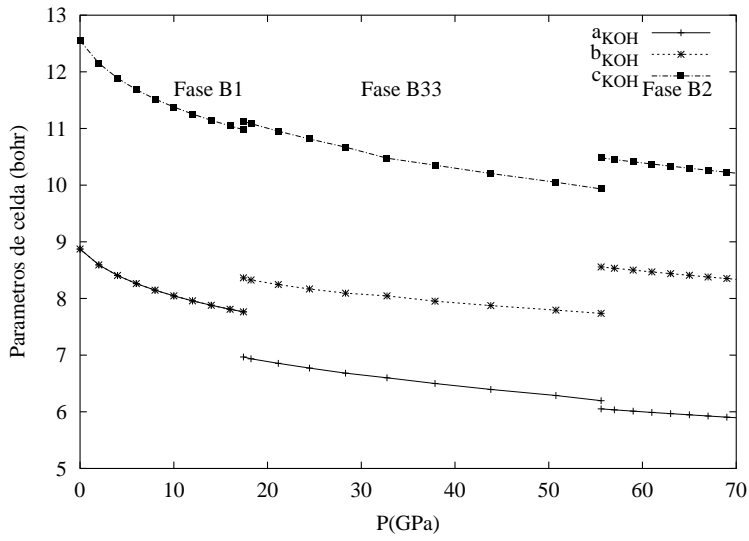


Figura 3.31: Evolución con la presión de los parámetros de celda monoclinica del NaI en las fases B1, B33 y B2.

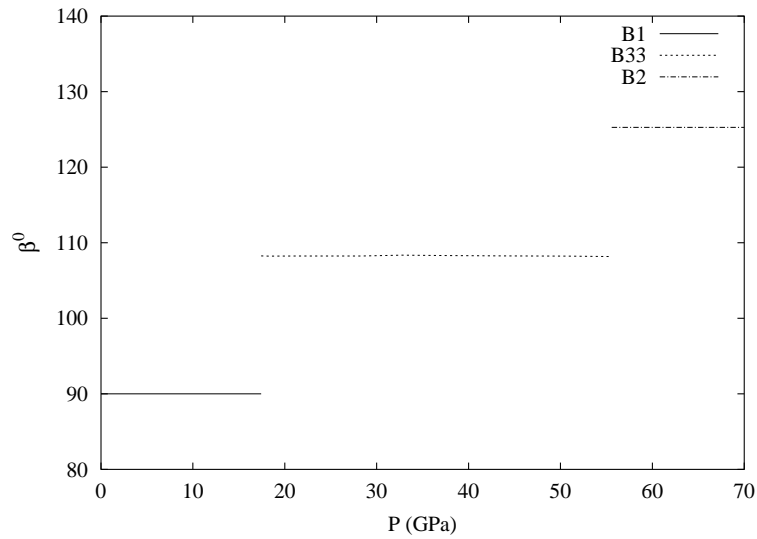


Figura 3.32: Evolución con la presión del ángulo β fase monoclinica del NaI

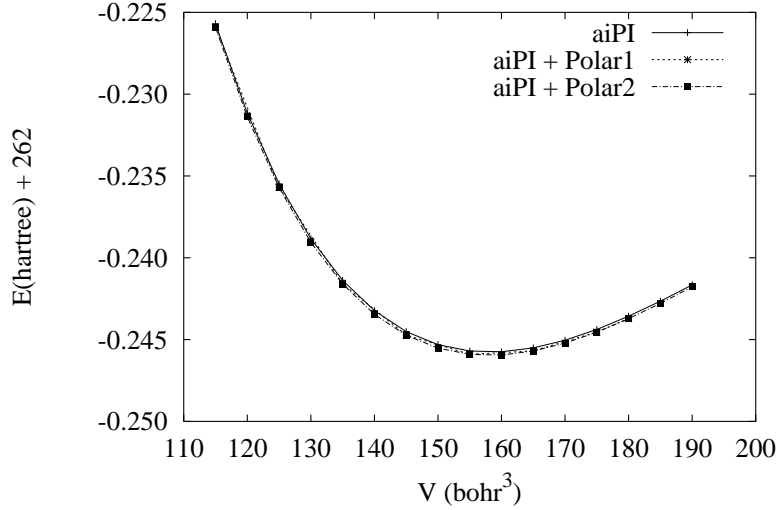


Figura 3.33: Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 del NaF. *aiPI*, *aiPI+Polar1* y *aiPI+Polar2* etiquetan, respectivamente, cálculos sin polarización, cálculos con polarización sin optimizar la geometría y cálculos con polarización y reoptimización de la geometría.

El procedimiento de caracterización de la fase B33 en estos sistemas es el que hemos seguido en el NaBr y NaI. Al no disponer de información experimental acerca de los parámetros internos, estos se fijan a los valores experimentales obtenidos para el NaBr a $P = 39.6\text{GPa}$ [15]. En el caso del NaF, en el que la optimización global de todos los parámetros no presenta problemas, los cálculos se realizan con los parámetros internos fijos a los valores correspondientes al volumen de equilibrio de la optimización global ($y_{\text{Na}} = 0.38180$, $y_{\text{F}} = 0.12159$).

En las gráficas 3.33, 3.34 y 3.35 aparecen representadas las curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 para los cristales NaF, NaCl y LiBr, respectivamente, según los niveles de cálculo en los que la energía de polarización está ausente o se incluye tanto sin variar la geometría de la celdilla como cuando se reoptimiza la estructura. Las tres figuras presentan la secuencia esperada para los efectos de la polarización. La influencia de esta contribución es prácticamente despreciable en el NaF y aumenta al pasar del NaCl al LiBr. También es interesante señalar la importancia de la inclusión de la energía de polarización en la optimización de la geometría del cristal. Observamos que sólo en el cristal de LiBr se producen cambios significativos entre las curvas *aiPI+Polar1* y *aiPI+Polar2*.

El papel que juega la contribución de polarización en las fases ortorrómbi-

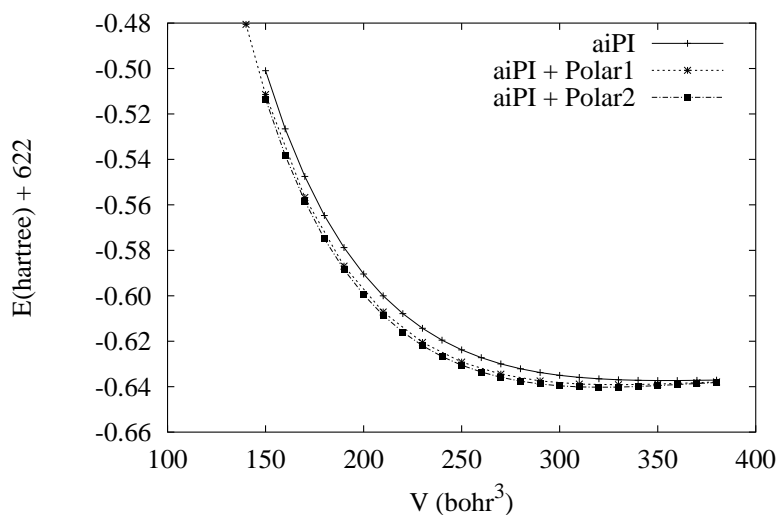


Figura 3.34: Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 del NaCl. *aiPI*, *aiPI*+Polar1 y *aiPI*+Polar2 etiquetan, respectivamente, cálculos sin polarización, cálculos con polarización sin optimizar la geometría y cálculos con polarización y reoptimización de la geometría.

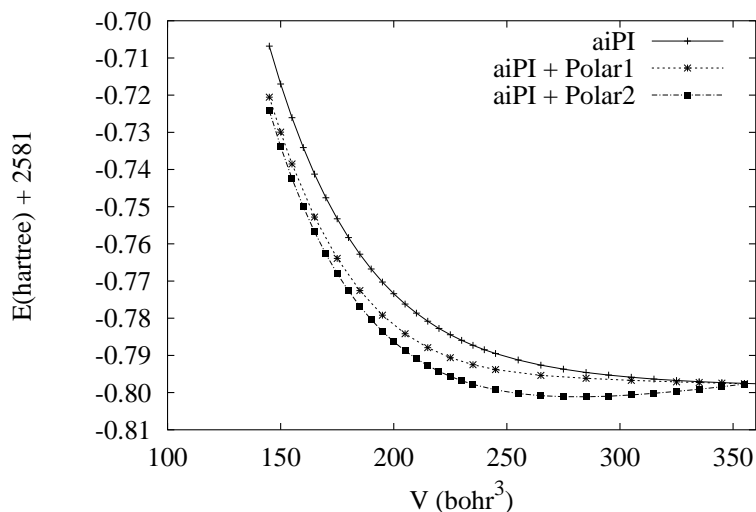


Figura 3.35: Curvas $E_{crystal} - V$ de la fase B33 del LiBr. *aiPI*, *aiPI*+Polar1 y *aiPI*+Polar2 etiquetan, respectivamente, cálculos sin polarización, cálculos con polarización sin optimizar la geometría y cálculos con polarización y reoptimización de la geometría.

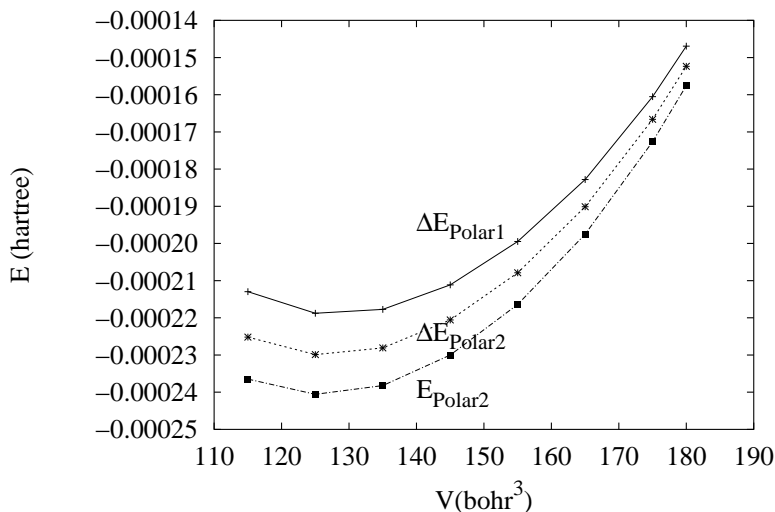


Figura 3.36: Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización en el NaF según los distintos niveles de cálculo. Las etiquetas están descritas en el texto.

cas de estos tres cristales puede analizarse de forma explícita representando las magnitudes ΔE_{Polar1} , ΔE_{Polar2} y E_{Polar2} frente al volumen molecular. Las curvas aparecen en las Figuras 3.36, 3.37 y 3.38. Apreciamos, así, que la influencia de la polarización es prácticamente despreciable en NaF, y algo mayor en NaCl, si bien, menor en cualquier caso que la obtenida en el NaBr. Finalmente, en el caso del LiBr observamos que la polarización es muy importante, presentando la energía de polarización del cálculo en el que se utiliza para optimizar la geometría un aumento brusco a volúmenes cercanos al equilibrio (relacionado, posiblemente, con una catástrofe de polarización).

El esquema KOGA+LYP se ha utilizado para evaluar las curvas $E_{\text{crystal}} - V$ de las fases cúbicas B1 y B2 de estos tres cristales. Hemos encontrado resultados similares a los obtenidos en cálculos *ai*PI previos. Estas curvas, junto a la calculada en el nivel *ai*PI+Polar2 para la fase ortorrómbica de cada cristal, nos permiten generar los diagramas $V/V_0 - P$, siendo V_0 el volumen de equilibrio de la fase B1. Estos diagramas se presentan para el NaF, NaCl y LiBr, respectivamente, en las Figuras 3.39, 3.40 y 3.41. Nos interesa comparar las diferencias en los volúmenes normalizados entre las distintas fases y entre los tres cristales. Para el NaF, la disminución relativa del volumen al pasar de la fase B1 a la fase B2 es aproximadamente el doble que en el tránsito a la fase B33. Así, a 10 GPa, el descenso relativo del volumen al pasar de la fase B1 a la fase B2 es de 14.05 %, mientras que al

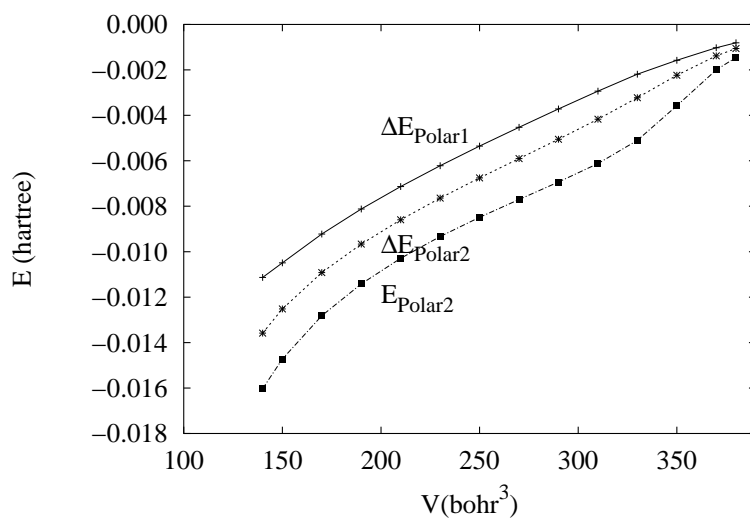


Figura 3.37: Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización en el NaCl según los distintos niveles de cálculo. Las etiquetas están descritas en el texto.

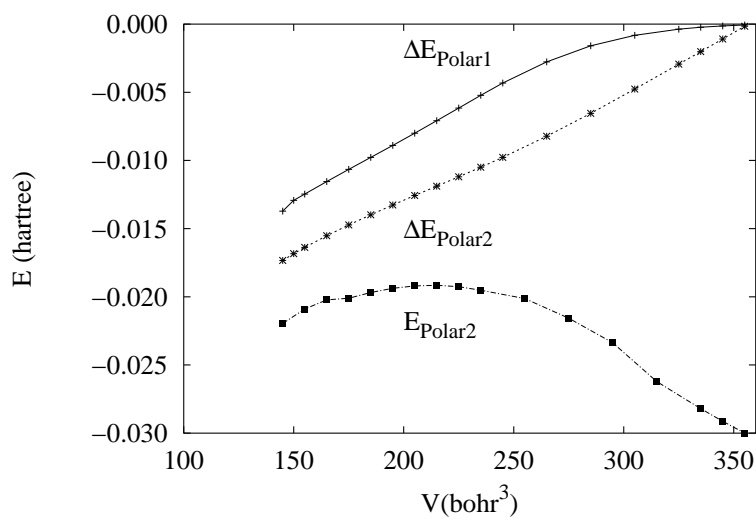


Figura 3.38: Evolución con el volumen de la contribución energética de polarización en el LiBr según los distintos niveles de cálculo. Las etiquetas están descritas en el texto.

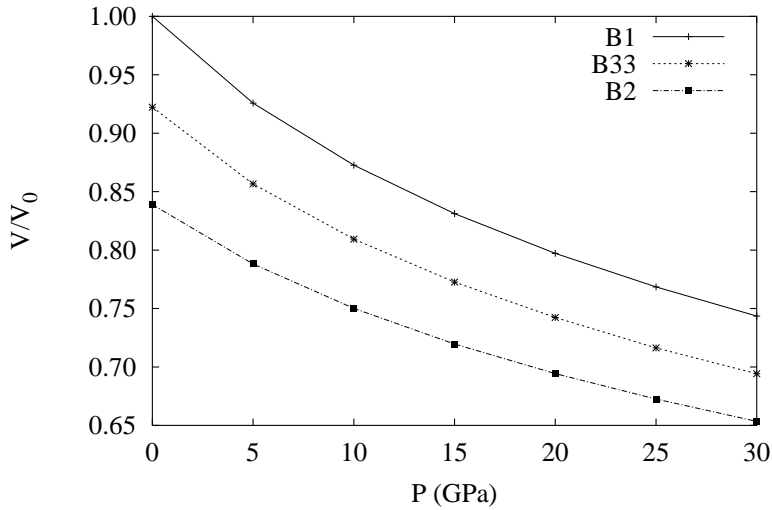


Figura 3.39: Diagrama $V/V_0 - P$ para las fases B1, B33 y B2 del NaF. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1

pasar a la fase B33 es de 7.25 %. Un aumento de la presión lleva en este caso asociada una disminución de los descensos relativos del volumen. Así, a $P=30$ GPa, el descenso en el paso de fase B1 a la fase B2 pasa a ser del 12.12 %, mientras que el correspondiente al tránsito $B1 \rightarrow B33$ es del 6.64 %. En el NaCl, la diferencia entre los descensos relativos al pasar de la fase B1 a la fase B2 y a la fase B33 es mucho menor que en el caso anterior. Así, a $P = 10$ GPa, los descensos relativos son de 7.42 % y 6.87 % para los tránsitos a las fases B2 y B33, mientras que a 50 GPa estos descensos aumentan ligeramente pasando a ser de 9.83 % y 7.18 %, respectivamente.

En el LiBr se observa un comportamiento curioso. Así, a presiones cercanas a cero, el descenso relativo al pasar de la fase B1 a la fase B33 es mayor que al pasar a la fase B2. Sin embargo, a presiones superiores a 30 GPa esto se modifica, pasando así a ser los descensos relativos de 5.89 % para el tránsito a la fase B2 y de 5.52 % para el paso a la fase B33.

En las figuras 3.42, 3.43 y 3.44 se presentan las curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 de cada uno de los cristales. Observamos un comportamiento claramente diferenciado entre los sistemas en estudio. Mientras que en el caso de los haluros de sodio el aumento de presión (disminución de volumen) conlleva un corte de las curvas B1 y B2, en el caso del LiBr, el corte ocurre entre las curvas B1 y B33, pronosticándose de esta manera la transición de fase a la estructura ortorrómbica. Nuestros resultados informan por primera vez de la estabilidad termodinámica de la fase B33. El análisis

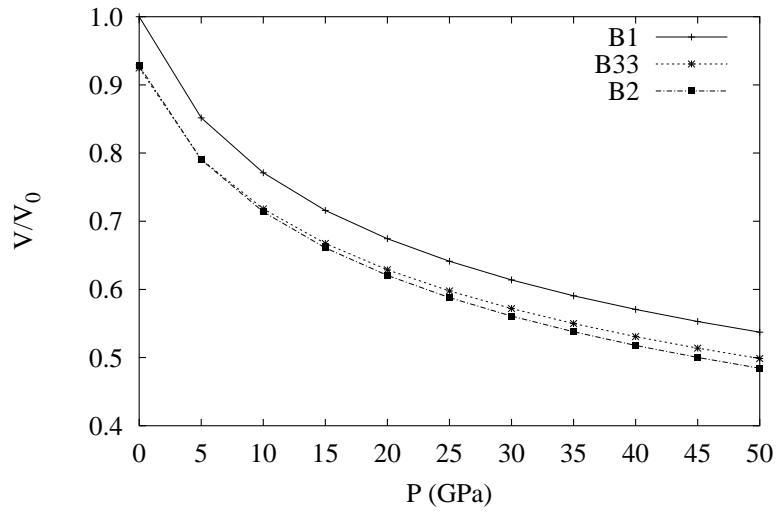


Figura 3.40: Diagrama $V/V_0 - P$ para las fases B1, B33 y B2 del NaCl. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1

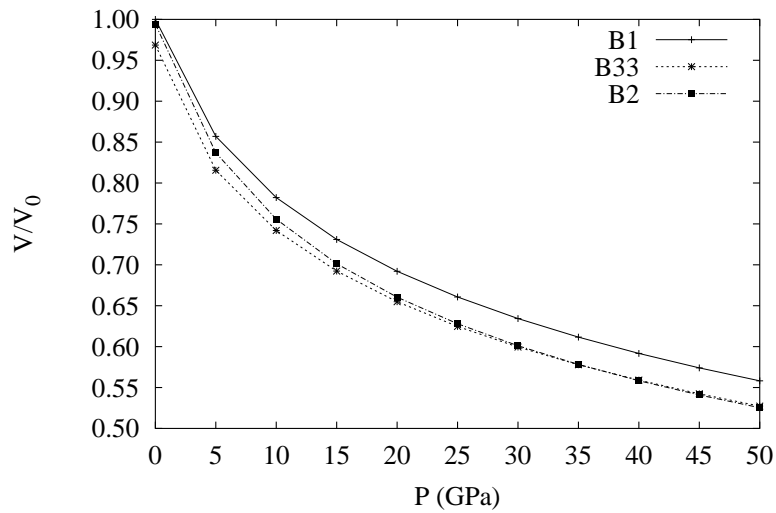


Figura 3.41: Diagrama $V/V_0 - P$ para las fases B1, B33 y B2 del LiBr. V_0 representa el volumen de equilibrio a presión nula de la fase B1

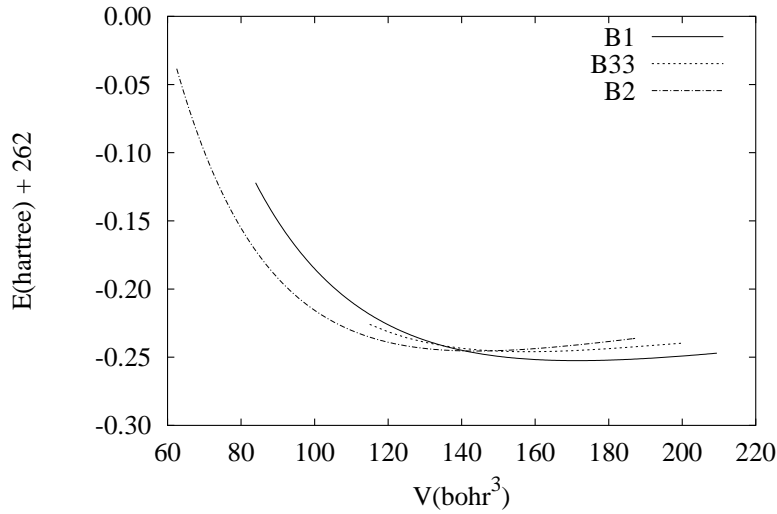


Figura 3.42: Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaF.

de las curvas $G - P$ en este sistema proporciona un valor para la presión de transición cercano a los 45 GPa.

Por último, presentamos en la Tabla 3.13 distintas magnitudes asociadas a las transiciones $B1 \rightarrow B2$ y $B1 \rightarrow B33$, para los cinco cristales objeto de estudio en esta investigación. Aunque estos resultados son preliminares y requieren contrastarse modificando por ejemplo la selección de los parámetros internos en el NaCl y LiBr, son ilustrativos de la influencia que la contribución de la polarización tiene sobre el pronóstico de la estabilidad de la estructura ortorrómbica. Observemos así, que la diferencia entre las predicciones de las presiones de transición B1-B2 y B1-B33 aumenta en la secuencia NaF, NaCl, NaBr, NaI, LiBr en correlación con el aumento del efecto de la polarización en los cristales. Para los dos últimos cristales esta diferencia es positiva. Otras magnitudes no presentan tendencias tan claras. Pensamos que los resultados requieren un análisis cuidadoso que debe extenderse a otros haluros alcalinos y de plata, ya que en estos últimos se han detectado estructuras intermedias entre la B1 y la B2 (incluyendo la fase B33). Este análisis va mas allá de los objetivos planteados en la presente investigación y se encuentran ahora en curso.

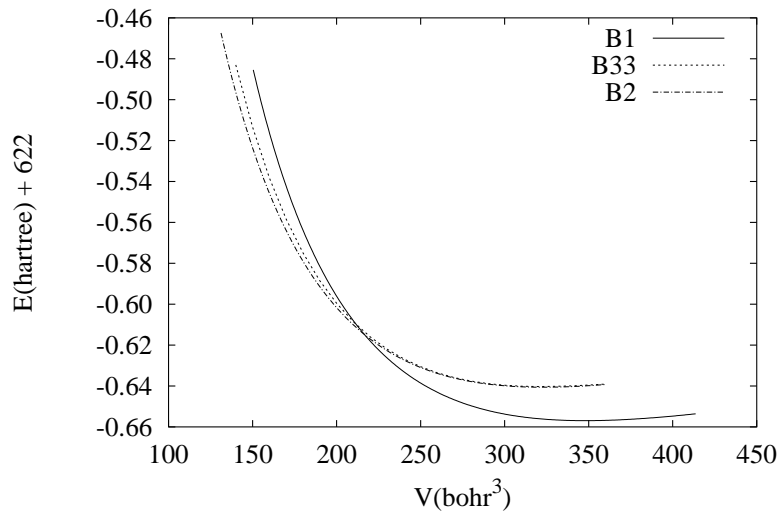


Figura 3.43: Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del NaCl.

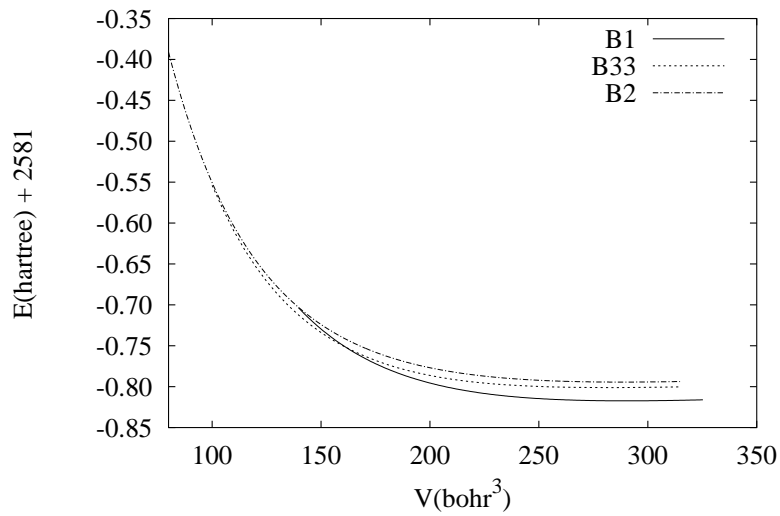


Figura 3.44: Curvas $E_{crystal} - V$ para las fases B1, B33 y B2 del LiBr.

Tabla 3.13: Variación del volumen y el *bulk modulus* en las transiciones de fase B1→B2 y B1→B33 para los haluros alcalinos NaF, NaCl, NaBr, NaI y LiBr.

	$B1 \rightarrow B2$			$B1 \rightarrow B33$		
	$P_{tr}(\text{GPa})$	$\Delta V_{tr} \%$	$\Delta B_{tr} \%$	$P_{tr}(\text{GPa})$	$\Delta V_{tr} \%$	ΔB_{tr}
NaF	8.56	-14.26	18.98	17.15	-6.98	4.38
NaCl	23.86	-8.24	-6.66	26.95	-6.80	-1.15
NaBr	10.73	-11.35	2.26	12.45	-9.49	5.79
NaI	23.39	-8.07	-8.20	17.43	-6.97	-2.24
LiBr	76.60	-6.27	-2.73	44.99	-5.55	-0.82

Capítulo 4

Conclusiones

1. En el presente trabajo hemos llevado a cabo una investigación teórica del polimorfismo inducido por presión en cinco cristales de la familia de los haluros alcalinos: NaF, NaCl, NaBr, NaI y LiBr. Hemos obtenido las curvas $E_{crystal} - V$ de las fases B1, B2 y B33 de estos sistemas utilizando el método *ab*PI e incorporando los efectos de la energía de polarización mediante un modelo semiclásico. Asimismo hemos hecho uso de polarizabilidades constantes y dependientes del entorno cristalino. Para la obtención de estas últimas hemos elaborado un modelo sencillo que escala los valores de polarizabilidades de referencia utilizando los valores esperados de los cuadrados de las distancias electron-núcleo de las funciones de onda de los iones en el cristal.

2. El análisis de los efectos de base y de correlación en las estructuras B1 y B2 del NaBr nos ha permitido seleccionar el nivel de cálculo para las simulaciones de todas las fases y cristales objeto de estudio. Utilizamos las bases de Koga *et al.*, que generan ya una buena descripción Hartree-Fock, y el funcional propuesto por Lee, Yang y Parr para la corrección de la energía de correlación electrónica. Además, hemos observado que sólo es posible lograr una descripción razonable de la fase B33 cuando decidimos mantener congeladas las coordenadas internas en los procesos de optimización de la geometría de la celda unidad.

3. La inclusión de efectos de polarización es imprescindible para obtener un comportamiento correcto de los efectos de presión sobre la estructura ortorrómbica. La energía de polarización constituye una contribución atractiva que aumenta en valor absoluto a medida que el volumen molecular disminuye. Produce por tanto cristales más difíciles de disociar, volúmenes de equilibrio más bajos y compresibilidades mayores. El uso de polarizabilidades dependientes del entorno cristalino no modifica cualitativamente la imagen obtenida con polarizabilidades constantes, aunque hace mejorar ligeramente los acuerdos con los datos experimentales. Hemos comprobado también que

la consideración de añadir la energía de polarización sin modificar la geometría obtenida en los cálculos *ai*PI convencionales sólo permite solucionar parcialmente los problemas encontrados en este nivel de cálculo.

4. El esquema *ai*PI+Polar2, en el que se utiliza la energía total del cristal ($E_{aiPI} + E_{pol}$) como magnitud a minimizar, produce resultados muy satisfactorios de las propiedades cohesivas, la ecuación de estado y las compresibilidades lineales de las fases B33 del NaBr y del NaI. Los entornos iónicos pronosticados en los cálculos y en los experimentos son coincidentes. Globalmente, el acuerdo entre nuestros resultados y los datos estructurales experimentales a 39.6 GPa y 31 GPa, respectivamente, es muy bueno.

5. En el cristal NaI, los cálculos *ai*PI+Polar2 pronostican una secuencia polimórfica B1→B33→B2. Las presiones termodinámicas calculadas para las transiciones B1→B33 y B33→B2 son 17.4 GPa y 55.6 GPa, respectivamente. La reducción del volumen para el primer cambio de fase es del orden del 7% y de aproximadamente 2% para el segundo. El paso a las estructuras de alta presión no lleva asociado un cambio significativo de la compresibilidad del cristal. La utilización de una celdilla monoclinica para describir simultáneamente las dos estructuras muestra que en el cambio de fase existe una reducción del parámetro a y un aumento del parámetro b , mientras que el parámetro c permanece prácticamente constante. El ángulo β , a su vez, pasa del valor fijo de 90° en la B1 a un valor cercano a 108° en la fase B33.

6. La extensión de nuestras simulaciones al polimorfismo en el resto de haluros de sodio y en el LiBr confirma la ausencia de la estructura ortorrómbica en los cristales de NaF y de NaCl y predice por primera vez una transición B1→B33 en el LiBr. Además se observa que la diferencia entre las presiones de transición termodinámicas para los cambios de fase B1→B2 y B1→B33 crece al aumentar el número atómico del haluro en la serie NaF, NaCl, NaBr y NaI y es todavía mayor en el LiBr. En estos dos últimos cristales esta diferencia es positiva predecándose por tanto la estabilidad termodinámica de la fase B33. Esta tendencia se explica debida al mayor peso que tiene la contribución de la energía de polarización a lo largo de la serie.

7. Nuestra investigación ha detectado problemas de distinta naturaleza que deben ser estudiados con mayor profundidad. El primero está relacionado con la descripción defectuosa que se obtiene de la fase ortorrómbica cuando las coordenadas internas se dejan como parámetros libres. En segundo lugar debemos considerar la inclusión de mayores contribuciones atractivas en la fase B33, debido a las bajas predicciones que se encuentran para las presiones de transición B1→B33. Finalmente, el estudio de más cristales I-VII aparece como el paso natural en la tarea de sistematizar y analizar microscópicamente la secuencia polimórfica inducida por presión en estos sistemas.

Bibliografía

- [1] G. J. Ackland, “High-pressure phases of group IV and III-V semiconductors.” *Rep. Prog. Phys.*, **64**:483-516, 2001.
- [2] M. Born, K. Huang, “Dynamical Theory of Crystal Lattices.” (Oxford University Press, New York, 1954).
- [3] L. L. Boyer, *Phys. Rev. B*, **23**:3673, 1981.
- [4] J. A. Majewski, P. Vogl, *Phys. Rev. B*, **35**:9666, 1987.
- [5] J. M. Recio, A. M. Pendás, E. Francisco, M. Flórez, y V. Luaña. “Low- and high-pressure *ab initio* equations of state for the alkali chlorides.” *Phys. Rev. B*, **48**:5891–5901, 1993.
- [6] A. Martín Pendás, V. Luaña, J. M. Recio, M. Flórez, E. Francisco, M. A. Blanco y L. N. Kantorovich. *Phys. Rev. B*, **49**:3066, 1994.
- [7] A. Martín Pendás, J. M. Recio, E. Francisco y V. Luaña. *Phys. Rev. B*, **56**:3010, 1997.
- [8] A. M. Hofmeister. “IR spectroscopy of alkali halides at very high pressures: Calculation of equations of state and of the response of bulk moduli to the B1-B2 phase transition.” *Phys. Rev. B*, **56**:5835, 1997.
- [9] U. Köhler, P. G. Johanssen, W. B. Hozapfel, *J. Phys.: Condens Matter*, **9**:5581, 1997.
- [10] C. E. Sims, G. D. Barrera, N. L. Allan, W. C. Mackrodt, *Phys. Rev. B*, **57**:11164, 1998.
- [11] W. N. Mei, L.L. Boyer, M. J. Mehl, M. M. Ossowski, H. T. Stokes, *Phys. Rev. B*, **61**:11425, 2000.
- [12] E. Y. Tonkov. En *High Pressure Phase Transformation, a Handbook*. Gordon and Breach, 1992.

- [13] Y. Sato-Sorensen. “Phase Transitions and Equations of State for the Sodium Halides: NaF, NaCl, NaBr, and NaI.” *Journal of Geophysical Research*, **88**:3543–3548, 1983.
- [14] T. Yagiri, T. Suzuki y S. Akimoto. “New high-pressure polymorphs in sodium halides.” *J. Phys. Chem. Solids*, **44**:135–140, 1983.
- [15] C. J. M. Léger, J. Haines y L. S. de Oliveira. “The TII-type structure of the high-pressure phase of NaBr and NaI; pressure-volume behavior to 40 GPa.” *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**:4201–4210, 1998.
- [16] T. K. K. Kusaba, Y. Syono y O. Shimomura. *J. Phys. Chem. Solids*, **56**:751, 1995.
- [17] S. Hull y D. A. Keen. “Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI.” *Phys. Rev. B*, **59**:750–761, 1999.
- [18] O. E. R. Ahuja y B. Johansson. “Theoretical study of the high pressure orthorhombic TII-type phase in NaBr and NaI.” *Phys. Rev. B*, **63**:92102, 2001.
- [19] V. Luaña y L. Pueyo. “Simulation of ionic crystals: the *ab initio* Perturbed-Ion method and application to alkali hydrides and halides.” *Phys. Review B*, **41**:3800–3814, 1990.
- [20] M. A. Blanco. “Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos: fundamentos, algoritmos y aplicaciones.” En *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo, 1997.
- [21] V. Luaña, M. Flórez, E. Francisco, A. M. Pendás, J. M. Recio, M. Bermejo, y L. Pueyo. “Quantum mechanical cluster calculations of solids: the *ab initio* Perturbed Ion method.” En G. Pacchioni, P. S. Bagus, y F. Parmigiani, editores, *Cluster models for surface and bulk phenomena*, tomo 283, NATO ASI Series, págs. 605–618. Plenum, New York, 1992. ISBN 0–306–44102–0.
- [22] A. M. Pendás, M. A. Blanco y V. Luaña. “Quantum mechanical cluster calculations of ionic materials: Revision 10 of the *ab initio* Perturbed Ion program.” *Comput. Phys. Commun.*, **103**:287–302, 1997.
- [23] M. Flórez, V. Luaña y L. Pueyo. “Local geometry and resonant vibrations of $Cu^+ : NaF$. Results of *ab initio* Perturbed Ion, cluster-in-the-lattice calculations involving clusters of 179 ions.” *J. Chem. Phys.*, **99**:7970–7982, 1993.

- [24] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. López y J. A. Alonso. “” *Phys. Rev. B*, **58**:9972–9979, 1998.
- [25] R. Franco, J. M. Recio, A. M. Pendás, V. Luaña, y L. Pueyo. “*Ab initio* Perturbed Ion study of the equation of state of α - Al_2O_3 .” En R. Broer, P. J. C. Aerts, y P. S. Bagus, editores, *New Challenges in Computational Quantum Chemistry*, págs. 227–238. University of Gröningen, Gröningen, The Netherlands, 1994. ISBN 90–367–0428–6. Dedicated to Prof. Dr. W. C. Nieuwpoort.
- [26] M. A. Blanco, A. Costales, J. M. Recio y R. Pandey. “Theoretical characterization of the high-pressure phases of PbF_2 .” *Phys. Rev. B*, **61**:11359–11362, 1999.
- [27] A. M. Pendás, J. M. Recio, M. Flórez, V. Luaña, y M. Bermejo. “Static simulations of CaF_2 polymorphs.” *Phys. Rev. B*, **49**:5858–5868, 1994.
- [28] M. A. Blanco, E. Francisco y G. Sanjurjo. “Atomistic simulation of SrF_2 polymorphs.” *Phys. Rev. B*, **63**:094107, 2001.
- [29] J. M. Recio, M. A. Blanco, V. Luaña, R. Pandey, L. Gerward, y J. S. Olsen. “Compressibility of the high-pressure rock-salt phase of ZnO .” *Phys. Rev. B*, **58**:8949–8954, 1998. Proyecto PB96-0559.
- [30] P. Mori-Sánchez, R. Franco, A. M. Pendás, V. Luaña y J. M. Recio. “Microscopic analysis of the compressibility in the spinel phase of Si_3N_4 .” *Europhysics Letters*, **54**:760–766, 2001.
- [31] R. McWeeny. “The density matrix in many-electron quantum mechanics. I. Generalized product functions. Factorization and physical interpretation of the density matrices.” *Proc. Royal Soc. A*, **253**:242–59, 1959.
- [32] R. McWeeny y Y. Mizuno. “The density matrix in many-electron quantum mechanics. II. Separation of space and spin variables; spin coupling problems.” *Proc. Royal Soc. A*, **259**:554–77, 1961.
- [33] S. Huzinaga y A. A. Cantu. *J. Chem. Phys.*, **55**:5543, 1971.
- [34] Z. B. S. Huzinaga, L. Seijo y M. Klobukowski. *J. Chem. Phys.*, **86**:2132, 1987.
- [35] W. Y. C. Lee y R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**:785, 1988.
- [36] E. Clementi. *IBM J. Res. Dev.*, **9**:2, 1965.

- [37] S. J. Chakravorty y E. Clementi. “Soft Coulomb hole for the Hartree-Fock model to estimate atomic correlation energies.” *Phys. Rev. A*, **39**:2290, 1989.
- [38] E. Clementi y C. Roetti. “Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions.” *At. Data Nucl. Data Tables*, **14**:177–478, 1974.
- [39] K. K. R. Y. T. Koga, S. Watanabe y A. J. Thakkar. *J. Chem. Phys.*, **103**:3000, 1995.
- [40] A. Dalgarno. *Advances in Physics*, **11**:281, 1962.
- [41] K. Fajans y G. Joos. *Z. Phys.*, **23**:1, 1924.
- [42] P. Brumer y M. Karplus. *J. Chem. Phys.*, **58**:3903, 1973.
- [43] S. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.* **35**:250, 1975.
- [44] S. H. Wemple. *J. Chem. Phys.* **67**:2157, 1977.
- [45] J. E. Mayer. *J. Chem. Phys.* **1**:270, 1933.
- [46] H. Coker. *J. Chem. Phys.* **80**:2078, 1976.
- [47] G. D. Mahan. “Ionic Polarization.” *Ferroelectrics.*, **136**:57–64, 1992.
- [48] J. R. Tessman y A. H. Kahn. “Electronic Polarizabilities of Ions in Crystals.” *Phys. Rev. B*, **92**:890–895, 1953.
- [49] R. A. Buckingham. *Proc. R. Soc. A*, **160**:94–113, 1937.
- [50] K. Vedam y T. A. Davis. *J. Opt. Soc. Am.*, **57**:1140, 1967.
- [51] M. J. L. Sangster y M. Dixon. “Interionic potentials in the alkali halides and their use in simulations of molten salts.” *Adv. Phys.*, **25**:247–342, 1976.
- [52] M. Wilson y P. A. Madden. “Polarization effects in ionic systems from first principles.” *J. Phys. Condens. Matter*, **5**:2687–2706, 1993.
- [53] J. F. P. Vinet, J. H. Rose y J. R. Smith. “Universal features of the equation of state of solids.” *J. Phys. Condens. Matter*, **1**:1941–63, 1989.
- [54] J. P. Poirier. “Introduction to the physics of the Earth’s interior.” Cambridge University Press, Cambridge, 1991. ISBN 0–521–38097–9.

- [55] M. Caceres, V. G. Baonza, M. Taravillo y J.Ñúñez. “Universal features of the equation of state of solids from a pseudospinodal hypothesis.” *Phys. Rev. B*, **53**:1–7, 1996.
- [56] B. G. Hyde y S. Anderson. En I. John Willey Sons, editor, *Inorganic crystal structures*, págs. 157–158. Willey Interscience, New York, 1989.
- [57] J. W. Otto y W. B. Holzapfel. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**:5461, 1995.
- [58] J. Haines y A. G. Christy. *Phys. Rev. B*, **46**:8797, 1992.
- [59] A. W. T. Chattopadyay y H. G. von Schnering. *Revue Phys. Appl.*, **19**:807, 1984.
- [60] R. J. Nelmes y M. I. MacMahon. *Semicond. Semimetals*, **54**:145, 1998.
- [61] H. Shoji. *Z. Kristallogr.*, **77**:381, 1931.
- [62] J. Buerger. En J. E. M. R. Smoluchowski y W. A. Weyl, editores, *Phase Transformations in Solids*. Willey, New York, 1951.
- [63] G. Sandrone y D. A. Dixon. *J. Phys. Chem. A*, **102**:10310–10317, 1998.
- [64] E. Ápra, M. Causá, M. Prencipe, y R. D. an V. R. Saunders. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**:2969, 1993.
- [65] J. L. Feldman, M. J. Mehl, y H. Krakauer. *Phys. Rev. B*, **35**:6395, 1987.
- [66] N. L. Allan, M. Braithwaite, D. L. Cooper, B. Petch, y W. C. Mackrodt. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**:4369, 1993.
- [67] X. Li y R. Jeanloz. *Phys. Rev. B*, **36**:474, 1987.