



VNIVERSITATĪ VALÈNCIA

Programa de Doctorado en Física

Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de metavanadatos, pirovanadatos y ortovanadatos bajo altas presiones

Doctorando:

Daniel Díaz Anichtchenko

Director:

Prof. Daniel Errandonea Ponce

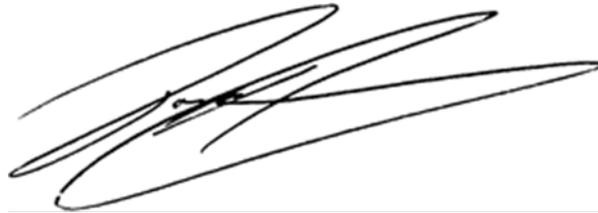
Marzo, 2023

Don Daniel Errandonea Ponce, Profesor Titular de la Universidad de Valencia

INFORMA:

Que la presente memoria "Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de metavanadatos, pirovanadatos y ortovanadatos bajo altas presiones" se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valencia por el graduado y máster en Física Don Daniel Diaz Anichtchenko, y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que aquí conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presenta en la Universidad de Valencia, la referida Tesis Doctoral.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes, positioned on the right side of the page.

Burjassot, a 15 de marzo 2023

Índice

Agradecimientos	5
1 Introducción	7
1.1 Motivación y objetivos	7
1.2 Aplicaciones	9
2 Fundamentos teóricos	11
2.1 Fundamentos generales	11
2.1.1 Cristales	12
2.1.1.1 Estructura cristalina	12
2.1.1.2 Simetría	17
2.1.2 Difracción de rayos X	20
2.1.2.1 Zona de Brillouin	25
2.1.2.2 Planos cristalográficos	27
2.1.2.3 Factor de estructura	28
2.1.3 Medios continuos	30
2.1.3.1 Derivada local y material	35
2.1.3.2 Fuerzas volumétricas y superficiales	36
2.1.4 Sólidos bajo presión	39
2.1.4.1 Tensión	39
2.1.4.2 Deformación	42
2.1.4.3 Tensor de constantes elásticas	45
2.1.5 Termodinámica de cristales	45
2.1.5.1 Ecuaciones de estado	46
2.1.5.2 Transición de fase	48
2.2 Fundamentos experimentales	51
2.2.1 Altas presiones	52
2.2.1.1 Celda de yunque diamante	53
2.2.1.2 Medición de presión	56
2.2.2 Montaje experimental: Difracción de rayos X	57
2.2.2.1 Rayos X	58
2.2.2.2 Difracción en polvo	60
2.2.2.3 Dispositivo experimental de rayos X	63
2.2.2.4 Medición de la difracción	65
2.2.3 Montaje experimental: Absorción óptica	68
2.2.3.1 Parámetros ópticos	68
2.2.3.2 Absorción óptica	69

2.2.3.3	Dispositivo experimental de absorción óptica	73
2.2.3.4	Medición de la transmisión	74
2.3	Fundamentos de cálculo teórico	76
2.3.1	Física cuántica en estado sólido	77
2.3.1.1	Ecuación de Schrödinger en un cristal	78
2.3.1.2	Aproximación de Born-Oppenheimer	81
2.3.1.3	Aproximación del electrón único	84
2.3.1.4	Aproximación semiclásica	84
2.3.2	Teoría del funcional de densidad-DFT	85
2.3.2.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	86
2.3.2.2	Ecuaciones de Kohn-Sham	87
2.3.2.3	Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham	88
2.3.2.4	Cálculos con DFT	90
2.4	Análisis de datos	93
2.4.1	Análisis de la absorción óptica	93
2.4.2	Refinamiento Rietveld-Le Bail	95
2.4.2.1	Refinamiento Rietveld	95
2.4.2.2	Refinamiento Le Bail	99
2.4.3	Ajuste energía-volumen	100
2.4.4	Tensor de compresibilidad y ecuación de estado	101
2.4.5	Transiciones de fase en cristales	102
3	Resultados	103
3.1	Metavanadatos	103
3.1.1	ZnV ₂ O ₆	103
3.1.1.1	Estructura cristalina	104
3.1.1.2	Detalles experimentales	105
3.1.1.3	Resultados experimentales	105
3.1.2	MgV ₂ O ₆	110
3.1.2.1	Estructura cristalina	110
3.1.2.2	Detalles computacionales	111
3.1.2.3	Resultados experimentales	112
3.1.2.4	Resultados teóricos	112
3.1.3	PbV ₂ O ₆	114
3.1.3.1	Estructura cristalina	114
3.1.3.2	Detalles computacionales	116
3.1.3.3	Resultados teóricos	116
3.1.4	Comparativa	117
3.2	Pirovanadatos	119

3.2.1	Zn ₂ V ₂ O ₇	119
3.2.1.1	Estructura cristalina	120
3.2.1.2	Detalles experimentales	121
3.2.1.3	Detalles computacionales	121
3.2.1.4	Resultados experimentales	124
3.2.1.5	Resultados teóricos	129
3.2.2	Co ₂ V ₂ O ₇	147
3.2.2.1	Estructura cristalina	148
3.2.2.2	Detalles experimentales	149
3.2.2.3	Detalles computacionales	151
3.2.2.4	Resultados experimentales	152
3.2.2.5	Resultados teóricos	160
3.2.3	Cd ₂ V ₂ O ₇	164
3.2.3.1	Estructura cristalina	165
3.2.3.2	Detalles computacionales	168
3.2.3.3	Resultados teóricos	169
3.2.4	Comparativa	179
3.3	Ortovanadatos	180
3.3.1	Zn ₃ V ₂ O ₈	180
3.3.1.1	Estructura cristalina	180
3.3.1.2	Detalles experimentales	181
3.3.1.3	Detalles computacionales	182
3.3.1.4	Resultados experimentales	182
3.3.1.5	Resultados teóricos	185
3.3.2	Ni ₃ V ₂ O ₈	186
3.3.2.1	Estructura cristalina	187
3.3.2.2	Detalles experimentales	188
3.3.2.3	Detalles computacionales	189
3.3.2.4	Resultados experimentales	189
3.3.2.5	Resultados teóricos	196
3.3.3	Cu ₃ V ₂ O ₈	198
3.3.3.1	Estructura cristalina	199
3.3.3.2	Detalles experimentales	200
3.3.3.3	Detalles computacionales	201
3.3.3.4	Resultados experimentales	202
3.3.3.5	Resultados teóricos	208
3.3.4	Mg ₃ V ₂ O ₈	209
3.3.4.1	Estructura cristalina	210
3.3.4.2	Detalles computacionales	210

3.3.4.3	Resultados teóricos	211
3.3.5	$\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$	213
3.3.5.1	Estructura cristalina	213
3.3.5.2	Detalles computacionales	214
3.3.5.3	Resultados teóricos	214
3.3.6	Comparativa	218
3.4	Comparativa de las familias de los vanadatos	223
4	Conclusiones	225
	Apéndice	229
	Bibliografía	231

Agradecimientos

La realización del doctorado es una tarea a mi modo de ver muy bonita, es una etapa no solo profesional, también es una etapa donde aprendes mucho en lo personal. Puedo decir claramente que la persona que empezó la tesis es muy distinta a la que la acaba. Cuiéndome solo en lo profesional, salgo del doctorado con una comprensión mucho más profunda de la física (la cual siempre ha sido mi pasión), con una independencia y seguridad de criterio mucho más fuerte que cuando empecé. Me gustaría dedicar unas cuantas líneas a agradecer a todas las personas que me han ayudado en este largo camino que es el doctorado y que han hecho esto posible.

Primeramente querría agradecer a mi tutor el Dr. Daniel Errandonea todo el apoyo dado. Siempre se comenta que en una tesis es importante tener un buen tutor, alguien que te permita cierta libertad a la hora de investigar, que sea cercano para ayudarte, etc. Todo eso lo he tenido, me he sentido muy a gusto y eso me ha motivado para poder trabajar mejor. Además quiero remarcar que no ha habido ninguna duda relacionada con la física que no haya sabido responder, por todo eso quiero mostrar mi agradecimiento.

A mi familia: a mis padres Carlos Díaz y Katia Anichtchenko y a mis hermanos Isabel, Cristina y Alejandro. Si algo es necesario en un trabajo de tesis es la tranquilidad y confort de un hogar, un lugar donde uno pueda sentirse a gusto y reflexionar con calma, gracias a ellos esto ha sido posible.

Agradezco a la Generalitat Valenciana por la beca predoctoral ACIF/2020, así como al grupo de altas presiones de la Universidad de Valencia que me han permitido realizar la tesis. También quiero dar las gracias a las instalaciones sincrotrón de ALBA y Elettra por proporcionar tiempo de haz para los experimentos de difracción de rayos X.

A la Dra. Lourdes Gracia, quién me enseñó los primeros pasos en el mundo DFT y me ayudó en mis primeros cálculos, que luego se convirtieron en una parte muy importante de la tesis.

Agradecer también al Dr. Alfredo Segura, al Dr. Enrico Bandiello, al Dr. David Santamaría y al Dr. Robin Turnbull, la ayuda prestada en bastantes de los experimentos que he realizado y cuya ayuda ha sido fundamental para mi formación.

A los doctores Alfonso Muñoz González y Claudio Cazorla Silva, que me enseñaron y ayudaron con el programa VASP, que aunque usé menos, su ayuda fue muy importante.

Al Dr. Francisco Javier Manjón Herrera por la coordinación de la Escuela de Altas Presiones, cuyo curso ha sido útil para la realización de mi tesis. También al Dr. Samuel Gallego, por su ayuda en el uso del equipamiento Raman en la Universidad Politécnica de Valencia.

A mis amigos de toda la vida, aunque ellos no lo sepan, todos los momentos que hemos pasado me han ayudado a desconectar y convertir momentos en los que la mente está saturada en momentos en los que se despeja.

A mis compañeros en la Universidad de Valencia: la Dr. Martina Delgado, el Dr. Tomás Marqueño, Luis Alberto Sánchez, Josu Sánchez, la Dra. Tania Sánchez, el Dr. Akun Liang,

Carlos, junto con el resto de profesores del departamnto de Física Aplicada, las horas en la universidad se han hecho más cortas gracias a las muy estimulantes conversaciones y debates que hemos tenido.

Al Dr. Catalin Popescu, por su inestimable ayuda y colaboración en el sincrotrón ALBA.

Por último, me gustaría agradecer a una persona que llegó a mi vida el último año de doctorado, con una cantidad increíble de coincidencias que han hecho posible que nos conozcamos y que me ha hecho tan feliz que no puedo ni describir la fuerza que me ha dado para escribir esta tesis. A mi novia, Lucija Pavic, muchas gracias.

1 Introducción

La tesis está dividida en cuatro capítulos. En este primero expondremos cuáles han sido los objetivos a la hora de hacer esta tesis y de estudiar los vanadatos, al igual que explicaremos la motivación de estudiar estos compuestos. Luego indicaremos algunas de las aplicaciones que están de moda para conectarlas con el estudio de los vanadatos que vamos a realizar.

El siguiente capítulo tratará de todos los conocimientos que hemos considerado más importantes en el transcurso de la tesis: expondremos conocimientos generales de física, útiles para entender la física que luego nos lleva a realizar los experimentos que permiten medir esos fenómenos. Explicaremos las mediciones experimentales que hemos realizado y los dispositivos experimentales que nos han permitido hacerlas. Más adelante explicaremos los fundamentos de los cálculos teóricos que hemos utilizado, de tal manera que podemos comparar los experimentos con esos cálculos teóricos, al igual que explicaremos algunas de las aproximaciones que hemos empleado en la redacción de la tesis y explicaremos qué magnitudes se pueden calcular teóricamente. Acabaremos el capítulo explicando cómo se analizan los resultados de las medidas experimentales y de los cálculos teóricos.

En la parte final de la tesis presentaremos nuestros resultados de todos los experimentos y cálculos realizado durante la etapa de doctorando. La exposición la hemos dividido en tres partes, una dedicada a los metavanadatos, otra a los pirovanadatos y la última a los ortovanadatos. Cada parte a su vez está subdividida en los distintos compuestos estudiados. ZnV_2O_6 , MgV_2O_6 y CoV_2O_6 para los metavanadatos. $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ para los pirovanadatos. Y por último, $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ para los ortovanadatos.

Acabaremos la exposición de esta tesis comentando las conclusiones que hemos podido obtener.

1.1 Motivación y objetivos

En este trabajo presentaré un estudio de óxidos ternarios, en concreto un subconjunto de estos: vanadatos con distintos metales polivalentes. Los vanadatos que vamos a estudiar son tanto metavanadatos, pirovanadatos como ortovanadatos. El estudio será experimental y teórico, aunque la parte teórica será en la que me centre más. En este trabajo no solo pretendo mostrar los resultados de las investigaciones realizadas, dado que una parte importante de la tesis es la explicación de los conocimientos teóricos necesarios para realizar el doctorado, también pretendo hacer una exposición más clara y más articulada de algunos conceptos que se suelen presentar por separado. Además, debido a las limitaciones de espacio de una tesis, todo lo que no pueda incluir en la teoría, intentaré referenciarlo para que esta tesis pueda también servir como guía de consulta de los apartados teóricos, a mi juicio, más importantes.

Es menester comentar cuáles han sido los criterios utilizados a la hora de escoger los puntos teóricos explicados. Realizar investigaciones en ciencia de materiales requiere de un uso muy amplio de conocimientos: ya sean fundamentales, como puede ser la física cuántica; o

técnicas, como pueden ser los programas de análisis de datos. Teniendo esto en cuenta, el criterio utilizado ha sido, desde el punto de vista de conocimientos fundamentales, poner todos aquellos que han sido necesarios para realizar los análisis y comentarios de los artículos publicados fruto de las investigaciones. Por ejemplo, a la hora de justificar transiciones de fase, necesitamos conocer las estructuras cristalinas involucradas y saber si esa transición es posible. También se ha comentado, aunque no es estrictamente necesario para realizar los experimentos o los análisis, la física relacionada con los fenómenos que hemos usado para medir en el laboratorio o para realizar los cálculos teóricos. Esto es debido a que comprender estos fenómenos nos ayudan a saber cuáles son los parámetros que debemos usar en los experimentos, entender cómo estamos obteniendo los datos, entender cómo estas medidas permiten conocer los valores de las magnitudes deseadas, mejorar la precisión de los valores obtenidos, etc. Por tanto, estos conocimientos también son muy importantes. Además, otros conocimientos secundarios también los hemos mencionado, debido a que la complejidad de algunas teorías requiere tener alguna base teórica previa, como es el caso de la teoría de medios continuos, necesaria para explicar las tensiones. Por último, desde el punto de vista técnico, el análisis de las medidas realizadas, es decir, la extracción de las magnitudes físicas de los datos también requiere el uso de programas informáticos para ello. Aunque no podemos explicar todos los programas utilizados, sí que podemos explicar cuáles son los cálculos que realizan, el conocimiento de estas técnicas ha sido importantísimo en la realización de la tesis y entender cómo está calculando el programa siempre puede ayudar a acelerar el análisis o mejorarlo. Por ejemplo, todos los refinamientos realizados de los datos de difracción de rayos X.

En consecuencia este ha sido el enfoque utilizado a la hora de escoger qué conocimientos presentar. Por eso se ha descartado, por ejemplo, describir cómo funcionan los distintos equipos que conforman un haz de línea sincrotrón o no se ha entrado en detalle con los cálculos en las transiciones de banda de la absorción óptica. Aunque algunos conocimientos explicados no aparezcan explícitamente en el capítulo de resultados, sí aparecen implícitamente, ya que requerimos de su uso para sacar conclusiones, proponer estructuras candidatas a ser fases de alta presión, etc.

El porqué hemos estudiado estas familias de vanadatos obedece a diversos motivos, que explicaremos con detalle en el capítulo 3. Los materiales basados en el óxido de vanadio (V) están recibiendo una gran atención debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas, debido a esto, los vanadatos son importantes por el amplio rango de aplicaciones que tienen. Además, también presentan una amplia variedad de estequiometrías, lo que desde el punto de vista fundamental es muy interesante, ya que podemos comparar materiales con la misma estructura pero con distinto metal polivalente, lo que nos puede ayudar a comprender mejor la naturaleza de los enlaces químicos o cómo influye el tamaño de los iones en la formación de una estructura cristalina u otra.

Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar metavanadatos, pirovanadatos y ortovanadatos a altas presiones, tanto teórica como experimentalmente, para comprobar si los motivos por los que han recibido especial interés son correctos, es decir, si de verdad presentan las pro-

propiedades deseadas para ciertas aplicaciones. Comprobar sus estabildades estructurales, desde luego, estos materiales están bajo todo tipo de condiciones, más relacionados con la temperatura, pero también con la presión, por lo que no solo se requiere que el material tenga las propiedades óptimas, debe también ser estable y no presentar cambios de fase, al menos en un rango amplio de presiones, en la sección 2.2.1 veremos qué significan altas presiones en nuestro campo. También incluimos como objetivo encontrar fases metaestables con las propiedades de adecuadas para las aplicaciones que se están buscando actualmente, en el caso de que nuestros materiales presenten transiciones de fase.

1.2 Aplicaciones

La ciencia de materiales hoy en día es una rama muy activa de la ciencia, ya sea en el sector público como en el sector privado. Vivimos en la era tecnológica, en cada instante se están inventando nuevos dispositivos o mejorándolos. Ya sea en el campo, en las telecomunicaciones, en la automoción, etc. A la par que estos dispositivos se están desarrollando, convivimos con dos de los grandes problemas que tiene la sociedad actualmente: la energía y la contaminación. Por un lado, el consumo de energía es constante tanto a nivel particular como a nivel empresarial, necesitamos constantemente generarla. En un principio no supone un problema, disponemos de fuentes para generarlas, pero sabemos también que el proceso de obtención de energía tiene poco rendimiento, muchísima energía se pierde. Desde hace tiempo se estudian materiales que puedan mejorar la eficiencia para la obtención de energía, pero sin duda algo que ayudaría mucho al proceso es el almacenamiento de la energía, en cualquier aspecto, ya sea el almacenamiento de algún combustible, como el hidrógeno, como directamente la energía, en las presas de agua, por ejemplo. Un mejor almacenaje de la energía ayudaría a abaratar precios y conservar mejor los recursos. Y esto es aplicable también a la vida cotidiana, con el uso de baterías para el coche, para el móvil, etc. También de baterías portátiles para el móvil, ahora que se ha convertido en una herramienta indispensable para la sociedad. En el tema de la contaminación también juegan un papel muy importante los materiales, ya sea en la descontaminación de algunos medios, como elementos menos contaminantes o directamente no contaminantes.

Los metavanadatos, pirovanadatos y los ortovanadatos están siendo investigados precisamente por todo este tipo de aplicaciones. Se han investigado como almacenadores de energía, ya sean almacenadores de hidrógeno, baterías primarias, supercondensadores, baterías secundarias¹ o baterías térmicas [1-5]. Han sido propuestos para la división fotocatalítica del agua [6], un proceso que, aparte de aplicaciones industriales, puede servir para desinfectar agua contaminada. También se han propuesto como diodos emisores de luz [7], que aunque no están relacionados con el almacenamiento, sí con el ahorro energético.

Y hay muchos más ejemplos, el hecho es que se está estudiando activamente por sus

¹Las baterías secundarias, al contrario que las normales, son recargables, es decir, se pueden usar más de una vez.

posibles ahorros energéticos y medioambientales.

Los motivos de que nosotros estudiemos estos compuestos a altas presiones obedece a varios motivos, entre ellos se pueden citar el estudio de la estabilidad del material o el estudio de fases que tengan mejores propiedades que las de la fase de presión ambiente. Además, el estudio de los vanadatos bajo compresión es un tema relevante para la investigación fundamental. La ciencia de los materiales a alta presión es un área de investigación importante y muy activa que abre nuevas vías para estabilizar nuevos materiales o estructuras originales con propiedades adaptadas a aplicaciones específicas. Las altas presiones son también una herramienta esencial para mejorar las investigaciones sobre las propiedades físicas y químicas de los materiales [8]. Por tanto, estudiar a altas presiones para seguir entendiendo mejor la física de los materiales tiene un valor intrínseco, por ejemplo, entender mejor la química de los enlaces, ya que a altas presiones se pueden observar situaciones que no se observan a presión ambiente.

De este modo podemos seguir articulando, en el sentido que le da el filósofo Kuhn, la ciencia de los materiales cada vez más. Por estas razones decidimos estudiar los vanadatos a altas presiones.

2 Fundamentos teóricos

En esta sección dividiré los conocimientos teóricos en cuatro partes, el objetivo es separar adecuadamente los distintos conocimientos teóricos y presentarlo de manera clara. La primera sección será un escrito de los conocimientos generales que se deben conocer cuando uno trabaja en estado sólido, son su fundamento. Las siguientes dos secciones serán sobre conocimientos experimentales y cálculos teóricos, es teoría más enfocada a la práctica: dispositivos experimentales, fuentes de radiación, cálculo de estructuras, etc., pero la base parte de los conocimientos generales. El último apartado está enfocado en cómo se analizan los datos obtenidos de los experimentos y de las simulaciones teóricas.

2.1 Fundamentos generales

La física de la materia condensada, más en concreto la del estado sólido, que es en la que nos centraremos, es una rama muy compleja de analizar. Por un lado, todos los fenómenos cotidianos macroscópicos que observamos tienen su explicación en el mundo microscópico; por otro lado, los fenómenos microscópicos siempre van a implicar un número grande de partículas e interacciones. Es decir, tenemos que saber cómo conectar propiedades microscópicas con propiedades macroscópicas, y a su vez saber lidiar con problemas de muchos cuerpos. Un ejemplo



Figura 1: Imagen de una pirita (FeS_2) con una de sus partes escindidas, se ve claramente que tienen la misma forma.

de cómo se conecta lo micro con lo macro lo vemos en la figura 1. Si tenemos un cristal y de alguna manera le escindimos una parte, a su vez esa parte tiene la misma forma que el cristal original, y así sucesivamente. Esto nos hace pensar que microscópicamente tiene la misma estructura que el cristal a gran escala [9]. A esto se le suma que dependiendo qué circunstancias, se trabaja con espacios matemáticos distintos: el espacio de las coordenadas físicas, el espacio fásico, espacio de las funciones, etc. Todo esto implica que no hay una única manera de construir los marcos teóricos en estado sólido. Por tanto, para hacer teorías o modelos teóricos se usan diferentes ramas de la física y diferentes métodos, como pueden ser los semiempíricos o métodos *ad hoc* de cada rama.

La consecuencia de estas dificultades es que se hace complicado tratar la materia sólida. En las siguientes secciones trataré de estructurar de manera adecuada la base teórica necesaria para el trabajo de tesis, haciendo hincapié en los distintos marcos en los que se encuadran los conocimientos teóricos.

Nosotros, dentro del estado sólido, trabajamos específicamente con cristales, que son aquellos sólidos que microscópicamente tienen una estructura periódica, es decir, tienen simetría translacional. Los amorfos no tienen esa simetría, los mismos tipos de átomos tienen entornos diferentes en distintos puntos del espacio, como podemos ver en el ejemplo de la figura 2.

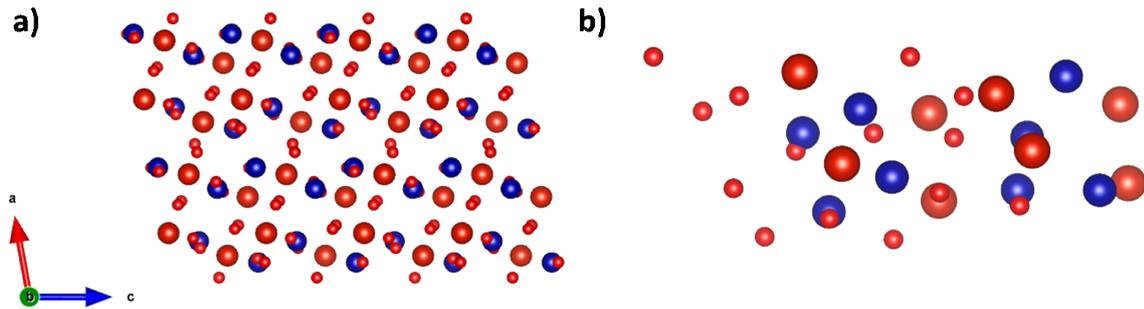


Figura 2: Ejemplo de la estructura microscópica de dos sólidos. En la figura a) tenemos el pirovanadato de cobalto ($\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$), donde se puede observar como se repite la estructura a lo largo de los ejes a y c. En la figura b) tenemos el mismo pirovanadato amorfizado, se aprecia que ya no hay periodicidad translacional.

Debido a que muchas propiedades de los cristales son resultado únicamente de su ordenación espacial, es importante conocer cuáles son estas estructuras cristalinas. Estas estructuras se clasifican según las simetrías espaciales que tienen. Además, estas simetrías son muy útiles a la hora de hacer cálculos, los simplifican. En consecuencia, el estudio de las simetrías, que haremos usando la teoría de grupos, también es útil. Todo ello sin olvidar que nuestra rama es altas presiones, no solo nos interesa saber la estructura de los materiales, sino qué cambios internos sufren cuando se les somete a presión. Explicaremos que mediante los rayos X podemos averiguar la estructura cristalina de los materiales. Luego veremos la respuesta mecánica de los materiales cuando sufren presión y cómo podemos combinarla con la termodinámica para tener una descripción completa del sólido, esto nos permitirá entender tanto su ecuación de estado como los cambios de fase que puede sufrir al aplicarle presión.

2.1.1 Cristales

En esta sección hablaremos de la estructura de los cristales y de la simetría que estos tienen. Definiremos los conceptos necesarios para poder hablar rigurosamente de cristales y, mediante la simetría, clasificaremos las distintas estructuras cristalinas que existen.

2.1.1.1 Estructura cristalina

Para empezar esta sección definiremos previamente un par de conceptos básicos, necesarios para desarrollar el tema.

- **Red de Bravais:** Sea un conjunto de vectores linealmente independientes, con módulo arbitrario, y sea un punto de un espacio afín. Si usamos esos vectores como translaciones, y vamos trasladando ese punto haciendo uso de cualquier combinación lineal de números enteros de esa base, obtendremos un conjunto infinito, pero numerable, de puntos equivalentes. A ese conjunto de puntos obtenidos por translación le llamamos red de Bravais.

La base de translaciones que hemos usado para formar la red la llamamos **elemental** y a esas translaciones, **elementales**. En nuestro caso, como aplicaremos la red de Bravais al mundo real, el espacio matemático en el que trabajaremos será de dos o tres dimensiones, por lo que la base de vectores será de dos o tres respectivamente. Los nudos no son átomos y el espacio en el que se distribuyen puede ser el espacio físico de posiciones, el de momentos, etc., todo depende del problema físico en el que queramos emplear la red de Bravais. Las coordenadas de los puntos son las componentes del vector. En la figura 3 vemos unos ejemplos 2D.

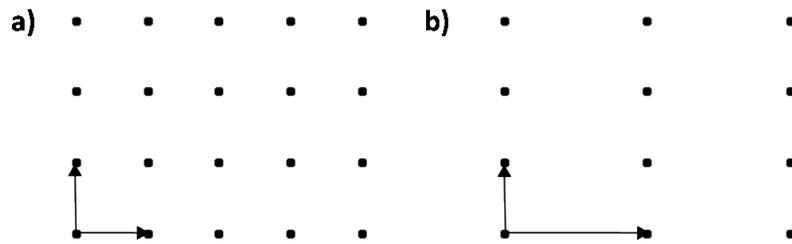


Figura 3: Dos redes de Bravais bidimensionales. En la figura a) tenemos la red cuadrada, donde los dos vectores base son ortogonales y tienen el mismo tamaño. En la figura b) vemos la rectangular, donde los vectores base son también perpendiculares pero de distinto tamaño.

- **Motivo:** Es el objeto que va a ser repetido periódicamente, como observamos en la figura 4. Puede ser una figura, un conjunto de puntos, etc. La posición de los elementos del motivo son relativos al punto de la red de Bravais, aunque podemos usar la misma base vectorial.

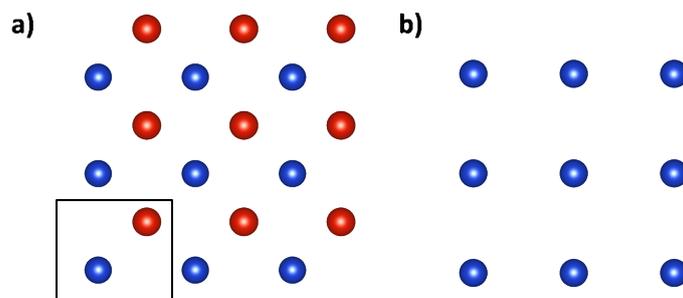


Figura 4: La figura a) es una red cristalina donde se puede apreciar la red de Bravais bidimensional cuadrada, en el recuadro negro se ha destacado el motivo. Es decir, en este caso tenemos unos puntos que se repiten periódicamente en forma de red cuadrada, y en cada uno de esos nudos está el motivo formado por dos puntos, uno azul y otro rojo. En la figura b) mostramos la misma red pero compactando el motivo en un punto.

- **Estructura cristalina:** O también red cristalina, es el resultado de combinar una red de Bravais con un motivo, como podemos ver también en la figura 4. En el caso físico, la red de Bravais nos indicará qué simetría tiene el cristal y el motivo es el conjunto de átomos

que se repiten. Aunque también trabajaremos en el espacio de posiciones, dónde los puntos serán simplemente puntos matemáticos.

A partir de ahora, siempre que hablemos de estructura cristalina y mencionemos un punto (o nudo) de la red estaremos refiriéndonos a las coordenadas de los puntos de la red de Bravais. Es decir, es como si compactásemos el motivo en un punto (la posición del motivo) y trabajásemos con él, esto también queda ilustrado en la figura 4. Cuando sea necesario, también se hará uso de las posiciones de los átomos del motivo. Pero para la mayoría de los casos, solo necesitamos la posición del motivo. Las coordenadas de los puntos serán las componentes del vector \vec{R} :²

$$\vec{R} = l^1 \vec{a}_1 + l^2 \vec{a}_2 + l^3 \vec{a}_3. \quad (1)$$

Tal y como se ha definido la red de Bravais, queda implícito que, dado un origen de coordenadas, las coordenadas de los otros puntos serán números enteros. En la sección de teoría de grupos, cuando veamos las distintas estructuras cristalinas que existen, veremos que los índices también pueden ser semienteros, ya que la base que se use no será la de las translaciones elementales. Cuando todos los puntos de la red son enteros decimos que la red es **primitiva**, los vectores también los llamaremos **primitivos**. Si algún nudo de la red tiene componentes semienteros, a la red se le llama **centrada** y los vectores base, **no primitivos**.

Para acabar esta sección presentaré dos conceptos más muy importantes.

- **Celda unidad:** La elección de la base vectorial es libre, y no tiene por qué ser con los vectores primitivos. Pero una vez tenemos una base, la tríada forma un poliedro, cuyo volumen es el producto mixto de la base en el espacio de tres dimensiones. La característica de este poliedro es que por translación puede ir rellenando todo el espacio sin dejar huecos ni superponerse. A este poliedro le llamamos celda unidad. La característica de esta celda es que todos sus puntos tienen coordenadas $0 \leq x, y, z < 1$ [10] (pág. 14). Esto equivale a decir que si hago una translación elemental a alguno de estos puntos interiores de la celda, ese punto quedará en la misma posición pero en otra celda unidad. Las celdas a su vez podemos clasificarlas en **primitivas** y **no primitivas**. La clasificación se hace en función de cuántos nudos contiene la celda, para esto hay que visualizarla de tal manera que los puntos son esferas que sobresalen. Solo contaremos las partes que queden dentro de la celda. De esta manera, como vemos en la figura 5 a), la celda unidad cúbica simple tiene por cada esquina un octavo de esfera. Sumando todas las partes hay una sola esfera, es decir, un solo nudo. Por el contrario, en la figura 5 b) vemos la celda cúbica centrada en cuerpo, donde hay que sumar un octavo de cada esquina más la esfera entera del centro, haciendo un total de dos nudos. Cuando la celda contiene un solo nudo es primitiva, si

²La notación de los vectores en los libros suele ser distinta, incluso en el mismo libro pueden usarse distintas notaciones. Aquí usaré la notación clásica de los vectores en el espacio \mathbb{E}_3 euclídeo con la flecha arriba. Para diferenciar los vectores usaré la letra a con un subíndice.

tiene más es no primitiva. Diremos que un nudo es equivalente a otro si la fracción que está en la celda al ser trasladada al otro nudo encajan sin superponerse.

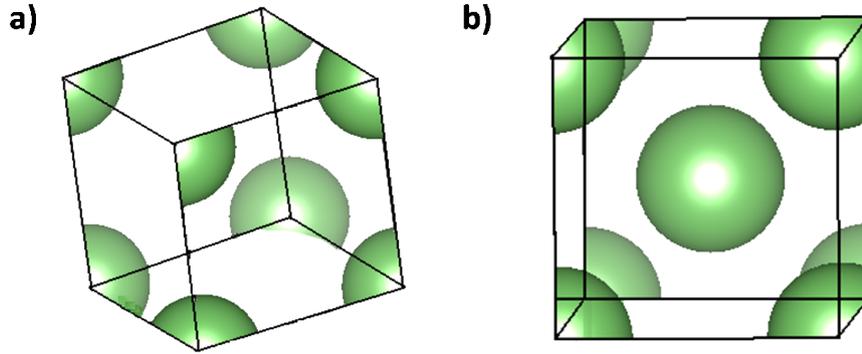


Figura 5: La figura a) es una celda cúbica simple con un solo nudo. En la figura b) mostramos la red cúbica centrada en cuerpo, contiene dos nudos.

El concepto de celda unidad es muy útil a la hora de simplificar cálculos. Debido a la periodicidad del sistema, podemos usar esta simetría translacional para, en vez de resolver el problema de un cristal entero, resolver solo la física de una celda.

- **Espacio recíproco:** Este concepto es ampliamente utilizado en estado sólido, sale en difracción de rayos X, dinámica iónica, dinámica cuántica, etc. En cualquier libro de álgebra de tensores o de relatividad podemos encontrar la definición. Sea un espacio vectorial E , definimos las formas lineales como las aplicaciones que actuando sobre vectores de E nos devuelven un número real [11]:

$$\begin{aligned} \vec{e}^* : E &\rightarrow \mathbb{R} \\ \vec{e} &\rightarrow \vec{e}^*(\vec{e}). \end{aligned} \quad (2)$$

El conjunto de las formas tiene estructura de espacio vectorial, que nombraremos como E^* y se le denomina espacio vectorial dual de E , en los libros de estado sólido se le llama espacio recíproco, pero es lo mismo.³ Debido a su estructura, podemos operar como hacemos con los vectores, por tanto, los llamaremos indistintamente como formas o vectores recíprocos. Necesitamos una base de vectores recíprocos. Usaremos la base dual algebraica, que por definición es

$$\vec{e}^{i*}(\vec{e}_j) = \delta_j^i. \quad (3)$$

Para una base ortogonal de \mathbb{E}_3 : $\vec{e}_1 = (1, 0, 0)$, $\vec{e}_2 = (0, 1, 0)$ y $\vec{e}_3 = (0, 0, 1)$, la solución es trivialmente $\vec{e}^{1*} = (1, 0, 0)$, $\vec{e}^{2*} = (0, 1, 0)$ y $\vec{e}^{3*} = (0, 0, 1)$.

³La actuación de la forma sobre el vector es el producto escalar, usaremos tanto la notación $\vec{e}^*(\vec{e})$ como $\vec{e}^* \cdot \vec{e}$.

La estructura cristalina la describimos mediante un espacio afín tridimensional \mathbf{E} , que tiene asociado el espacio vectorial \mathbb{E}_3 , que se le conoce como espacio euclídeo o como espacio real, su espacio dual es \mathbb{E}_3^* . Definimos la base dual métrica $\{\vec{a}^{i*}\}$ como aquellos vectores del espacio recíproco obtenidos mediante la aplicación de la métrica g sobre los vectores de la base, es decir, $\vec{a}^{i*} = g(\vec{a}_i)$. Por poner un ejemplo, si tengo el vector base $\vec{b} = 2\vec{e}_1 + 3\vec{e}_2 + 3\vec{e}_3$, expresado en una base ortogonal $\{\vec{e}_i\}$, sería $\vec{b}^{i*} = 2\vec{e}^{1*} + 3\vec{e}^{2*} + 3\vec{e}^{3*}$, vemos que las componentes siguen siendo las mismas, solo ha cambiado la base. Por último, siendo $\{\vec{a}^{i*}\}$ la base del espacio recíproco, al resolver el sistema de ecuaciones **3** los vectores recíprocos quedan de la siguiente manera:⁴

$$\begin{aligned}\vec{a}^{1*} &= \frac{\vec{a}^{2*} \times \vec{a}^{3*}}{[\vec{a}^{1*}, \vec{a}^{2*}, \vec{a}^{3*}]}, \\ \vec{a}^{2*} &= \frac{\vec{a}^{3*} \times \vec{a}^{1*}}{[\vec{a}^{1*}, \vec{a}^{2*}, \vec{a}^{3*}]}, \\ \vec{a}^{3*} &= \frac{\vec{a}^{1*} \times \vec{a}^{2*}}{[\vec{a}^{1*}, \vec{a}^{2*}, \vec{a}^{3*}]}.\end{aligned}\tag{4}$$

Donde $[u, v, w]$ es el producto mixto. En este punto conviene comentar un par de cosas. En todos los libros de estado sólido que consultados, excepto en [13, 14], definen el sistema de ecuaciones **3** como $\vec{e}^{i*}(\vec{e}_j) = 2\pi\delta_j^i$. Esto es debido a que el término 2π aparece frecuentemente en los problemas de estado sólido y por comodidad absorben ese término en los vectores recíprocos. Esto se puede hacer y no hay problema. Formalmente, si uno quiere ser riguroso con la nomenclatura, esos vectores no pertenecen a la base dual algebraica (o recíproca), pero son proporcionales en un factor 2π . Por otro lado, cuando en los libros se presenta la fórmula para calcular los vectores recíprocos, se pone el producto vectorial de dos vectores del espacio \mathbb{E}_3 , pero esto es incorrecto, una forma no puede ser igual a un vector, son espacios vectoriales distintos. Operativamente no hay problema porque las componentes de los vectores son las mismas, como hemos explicado anteriormente. Por tanto, en la práctica no hay diferencia, pero formalmente es incorrecta la expresión, por eso he usado otra notación.

Como hemos dicho, en estado sólido aparece mucho el término 2π multiplicando a los vectores recíprocos, definimos el vector

$$\vec{G} = 2\pi(h_1\vec{a}^{1*} + h_2\vec{a}^{2*} + h_3\vec{a}^{3*}).\tag{5}$$

Puesto que la base en el espacio real formaba una red cristalina, este vector formará en el espacio recíproco una red también. A esta red la llamamos **red recíproca**. Si los vectores base son los recíprocos de una base primitiva, llamaremos a la base recíproca primitiva. Si son los recíprocos de una base no primitiva, será no primitiva.⁵ A las componentes h_i se las conoce también como índices de Miller. Cuando tenemos una base recíproca primitiva es evidente, por construcción, que

⁴En [12] (pág. 63) muestran una resolución muy sencilla del sistema de ecuaciones.

⁵Hay otra notación muy extendida. Si la base se le nombra como \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* , a las componentes, respectivamente, se les nombra como h , k y l .

los índices de Miller son números enteros, aunque podemos ver una demostración más detallada en [12] (pág. 8). No es tan evidente que lo sean cuando usamos una base no primitiva, pero para demostrarlo, bastaría coger una red del espacio real centrada, coger una base no primitiva y mediante un cambio de base relacionarla con la base primitiva. La matriz cambio de base es la misma que la del espacio recíproco. Eso nos dejaría una relación entre los índices de este estilo:

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ e & f & g \\ h & i & j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h'_1 \\ h'_2 \\ h'_3 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} h'_1 \\ h'_2 \\ h'_3 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Con h'_i los índices de la base primitiva. La matriz M de cambio de base para cualquier red centrada que se coja y sabiendo que los índices h'_i son enteros, es de tal forma que h_i también son enteros siempre. Pero además aquí se añade un inconveniente. Si usamos una base no primitiva, no todas las combinaciones de números enteros son válidas, es decir, no todas las combinaciones nos dicen que eso es realmente un punto de la red recíproca. La base no primitiva no contiene toda la información de la red, pero esto es lógico, si nos fijamos en la figura 5, para ambas redes cúbicas podemos usar una base ortogonal, en la cúbica simple la base es primitiva, en la otra no. Pero en ambos casos, si usamos la misma base, obtendremos la misma red recíproca, en el caso de la cúbica simple es correcta, ya que es primitiva, pero en la cúbica centrada en cuerpo necesitamos algo más para indicar que la red es centrada en el espacio real. Esto se consigue como hemos hecho con la ecuación 6, relacionamos una base primitiva de la cúbica centrada en cuerpo con una no primitiva, la relación entre bases será la misma en el espacio recíproco, pero en este caso queremos hacer la relación inversa:

$$\begin{pmatrix} h'_1 \\ h'_2 \\ h'_3 \end{pmatrix} = M^{-1} \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Como los índices h'_i son enteros, podemos ver qué condiciones deben cumplir las componentes h_i para que los primeros sean enteros. Por ejemplo, en el caso de la red cúbica centrada en cuerpo, la condición que deben cumplir los índices h_i es $(h_1 + h_2 + h_3) \in \mathbb{N}$ [13] (pág. 31) y [9] (pág. 86).

2.1.1.2 Simetría

En esta sección vamos a describir las distintas propiedades que tienen las redes cristalinas, que nos permitirá clasificar las distintos tipos de estructuras que existen. Para ello haremos uso de las simetrías de estas. Una herramienta que es muy útil para trabajar con la simetría es la teoría de grupos, que también explicaremos un poco. Recordemos que usamos la estructura de espacio afín para describir la estructura cristalina. Además, es necesario definir unos conceptos relacionados con este:

- **Aplicación afín:** Aplicación entre espacios afines que conserva el paralelismo.

- **Isometría:** Aplicación afín que deja distancias y ángulos inalterados.
- **Operación de simetría:** Es una isometría que tiene como propiedad que si se superponen el objeto inicial y el objeto tras la actuación de la operación de simetría, no hay ninguna diferencia.
- **Elemento de simetría:** Son los puntos, rectas o planos que mantienen su posición después de efectuar una operación de simetría.

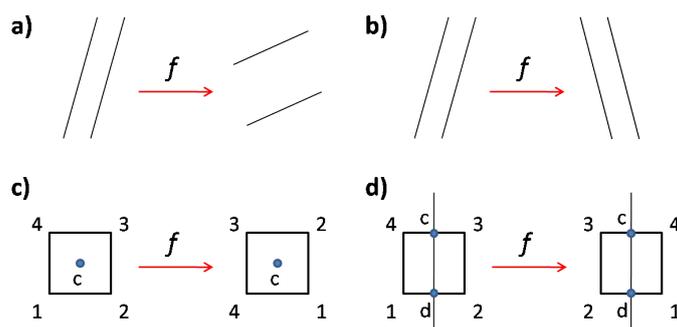


Figura 6: La figura a) es la transformación de dos rectas paralelas mediante una aplicación afín f . La b) es la transformación de dos rectas mediante una isometría. La c) es la rotación de 90^0 respecto del punto central c , es una operación de simetría. La d) es la aplicación de otra operación de simetría, en este caso de un reflexión con respecto de la línea central, se observa que quedan dos puntos fijos.

En la figura 6 vemos un ejemplo de cada definición. En la figura 6 a) vemos como tras la actuación de la aplicación afín, las rectas son más pequeñas y están más separadas, pero siguen siendo paralelas. En la 6 b) tienen el mismo tamaño y misma separación, además del paralelismo. El resultado de la 6 c) es que tras la operación de simetría, si superponemos las imágenes tenemos la misma figura, pero los puntos 1, 2, 3 y 4 se han desplazado. Por último, en la 6 d), tras la reflexión, los puntos c y d siguen en la misma posición original.

Hay que entender que las aplicaciones afines actúan sobre todo el espacio afín, sobre todos los puntos del espacio, nosotros, para visualizar cuál es el resultado de la aplicación, dibujamos objetos como rectas, planos, etc., y vemos cómo cambian. Diremos que una figura es **invariante** si tras la actuación de una aplicación, al superponer los objetos, no hay diferencia. Si volvemos a la estructura cristalina, tenemos el espacio afín y «dibujados» en el espacio los puntos de la red. Distintas redes serán invariantes bajo distintas operaciones de simetría, esto es precisamente lo que nos ayudará a clasificarlas.

A estas operaciones de simetría se les puede dotar de un producto entre operaciones. Sea un punto p del espacio afín y dos operaciones de simetría A y B , definimos el producto como $(AB)(p) = A(B(p))$. El conjunto de todas las operaciones de simetría de una estructura cristalina junto con el producto, tiene estructura de grupo. Por tanto, conociendo el grupo bajo

el cual una red es invariante, ya sabemos qué red es y ya podemos clasificarlas. Es necesario entonces conocer algo de teoría de grupos. Aquí solo explicaremos las consecuencias de aplicar la teoría de grupos, la definición de grupo y sus propiedades pueden consultarse en [10, 15].

Cuando aplicamos la teoría de grupos a redes cristalinas se descubre el hecho de que solo hay siete poliedros distintos que pueden rellenar todo el espacio ocupado por la red cristalina sin dejar huecos. Es decir, solo hay siete celdas unidad primitivas distintas. Estas siete configuraciones las llamamos **sistemas cristalinos**. En la figura 7 representamos este poliedro. Los lados del

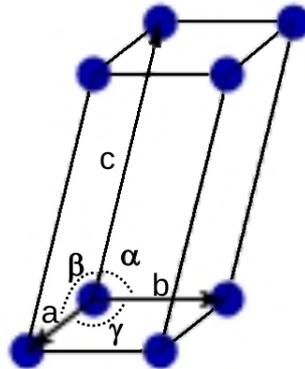


Figura 7: Poliedro más general que cubre todo el espacio de una red cristalina sin dejar huecos.

poliedro (a , b y c), junto con los ángulos (α , β y γ) son los **parámetros de red** de la celda. Son los que caracterizan qué celda tenemos. Si $a \neq b \neq c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ tenemos una celda triclinica, si $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ tenemos una monoclinica, si $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ tenemos una ortorrómbica, si $a = b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ tenemos una tetragonal, si $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ tenemos una trigonal, si $a = b \neq c$ y $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ tenemos una hexagonal y si $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ tenemos una cúbica.

De la figura 7 podemos mencionar también que cabe la posibilidad de que queden puntos de la red dentro del poliedro y no sean parte del motivo, eso quiere decir que sus coordenadas no son números enteros, sino semienteros. Estas celdas son no primitivas y forman una red centrada. Mediante un cambio de base, como hemos explicado anteriormente, podemos cambiar a una red primitiva.

También podemos clasificar a su vez las redes cristalinas en 230 tipos de grupos espaciales cristalográficos, que muchas veces se les llama incorrectamente grupos espaciales. Es decir, hay 230 tipos distintos que son invariantes bajo distintas operaciones de simetría, aunque pueden pertenecer al mismo sistema cristalino. La manera de nombrar estos tipos es diversa y podemos encontrarla en los libros de cristalografía [10, 15], el nombre de todos los tipos se pueden encontrar en internet, aunque también están recogidos todos, con el sistema cristalino correspondiente, en [16].

Por último, comentaremos lo que son las posiciones Wyckof, que puede consultarse su nomenclatura en [10]. Estas posiciones simplemente nos informan del número de posiciones

equivalentes que tiene un átomo en la celda, donde las posiciones equivalentes son aquellas cuyo resultado se obtiene de aplicar las operaciones de simetría del tipo de grupo espacial cristalográfico a una posición.

2.1.2 Difracción de rayos X

En esta sección hablaremos de la difracción de rayos X por un cristal. Aunque hablemos de rayos X, estos se presentarán con más detenimiento en la sección 2.2.2.1. La explicación de este fenómeno nos permitirá presentar los planos cristalográficos, la zona de Brillouin y el factor de estructura atómica. Los rayos X juegan un papel muy importante porque nos permiten conocer la estructura interna de los sólidos y, puesto que trabajaremos aplicando presión, podemos conocer cómo es la estructura cristalina para cada presión ejercida. La difracción es un fenómeno que se observó primeramente en el año 1600, se define como el comportamiento que sufre la luz cuando se encuentra con un obstáculo y su evolución se aleja de lo predicho por la óptica geométrica [17]. Aunque a veces se suele confundir con la interferencia, la difracción suele ser la suma de un continuo de ondas, es decir, mediante una integral. De esta manera, a la interacción de los rayos X con un obstáculo, en este caso los átomos del cristal, la llamamos difracción. ¿Por qué usamos rayos X? Hay que tener en cuenta que la difracción es un fenómeno que es apreciable cuando el obstáculo es aproximadamente del tamaño de la longitud de onda de la luz incidente, el análisis de la luz difractada nos da información de cómo es ese obstáculo. Si queremos saber la estructura interna de los cristales, como la separación entre puntos de la red cristalina es del orden de 10 \AA , la luz tendrá que tener la longitud de onda aproximadamente del tamaño de esa separación, que actúa como obstáculo. El rango en longitud de onda de los rayos X es $[10^{-2}, 10^2] \text{ \AA}$. De esta forma, son ideales para el estudio de la estructura de los cristales.

La difracción de sólidos se presenta de manera distinta en los libros, yo seguiré un análisis parecido al que se hace en [18] pero de manera más general. En este libro cuando se explica la difracción la ponen proporcional a la densidad del cristal, pero no se explica el porqué, por supuesto se puede hacer una suposición y, mediante experimentos, confirmar que es esta es correcta. En otros libros, como [14, 19], se presenta el factor atómico f , un parámetro relacionado con la densidad, definiéndolo en función de parámetros experimentales, las intensidades. Pero de esta manera se pierde parte de la física involucrada durante el proceso de la difracción. Aparte, algunas consideraciones que se hacen son difíciles de asumir, se aceptan porque experimentalmente se sabe que ocurren. Pero para una explicación detallada del fenómeno y una comprensión más completa, hace falta partir de ideas más generales e ir deduciendo los resultados. Intentaremos presentar en este apartado la difracción de manera más deductiva, con las correspondientes definiciones teóricas de los parámetros.

Para explicar la difracción de rayos X vamos a usar las siguientes herramientas:

- Trabajaremos en el espacio afín tridimensional euclídeo \mathbf{E} . Usaremos las ecuaciones clásicas de Maxwell microscópicas, no podemos usar las macroscópicas [20] (pág. 398), ya que estas

últimas son precisamente para longitudes de onda mayores de los rayos X [21] (sec. 6.6).

- El uso de las ecuaciones microscópicas implica que en la corriente tenemos que poner la corriente cuántica, algo muy complicado. Por ello, emplearemos la aproximación semiclásica para los átomos, veremos esta aproximación detenidamente en la sección 2.3.1.4 y en qué casos podemos usarla. La corriente es $\vec{j} = \rho \vec{v}$, es decir, es una expresión clásica, pero la densidad es proporcional al módulo de la función de onda $\rho \propto |\Psi|^2$.⁶
- Solo tendremos en cuenta la difracción por los átomos del haz de luz original. Es decir, toda difracción secundaria, la difracción de la luz que ya ha sido previamente difractada, será despreciada al ser en intensidad mucho más pequeña.
- Consideramos difusión elástica, es decir, la luz difundida al impactar con un átomo tendrá la misma frecuencia.⁷
- La onda incidente se elige monocromática, es decir, que la luz está polarizada y su evolución temporal es $e^{-i\omega t}$. De este modo, el centro de masas del paquete de ondas también vibrará con esa frecuencia y la velocidad será proporcional a la exponencial,⁸ y la onda final será de la forma $\vec{E}(\vec{r}, t)e^{-i\omega t}$. La exponencial no es la única dependencia temporal porque la densidad de carga depende también del tiempo, debido a las vibraciones atómicas y movimiento electrónico. Los iones y electrones siempre están en movimiento debido a la temperatura. Como los cristales tienen temperatura, los iones y electrones están constantemente interactuando, provocando que vayan pasando de un estado estacionario a otro. Pero la frecuencia con la que pasan de un estado a otro es proporcional a la energía de esos estados estacionarios. Las frecuencias electrónicas se pueden estimar cogiendo como valor máximo de la energía la de Fermi, concepto que se explicará más adelante. Eso nos da para algunos cristales [25] (pág. 160) un orden de 10^{16} Hz. Para el caso de los iones las frecuencias son, por lo general, aproximadamente del orden de 10^{12} Hz [9] (secs. 8.4 y 8.5). La frecuencia de los rayos X es del orden de 10^{19} Hz, es muy superior a las frecuencias electrónicas e iónicas, eso nos permite hacer la aproximación $\frac{d}{dt} \left(\vec{E}(\vec{r}, t)e^{-i\omega t} \right) \approx -i\omega \vec{E}(\vec{r}, t)e^{-i\omega t}$.

⁶En [20] se usa exclusivamente la densidad electrónica, es decir, de los electrones. Se alude a la diferencia de masa entre iones y electrones, pero en mi opinión no se debe ignorar, sin la contribución iónica no puede explicarse la difusión inelástica de rayos X. Por tanto, la densidad es la atómica, suma de la iónica y electrónica. La densidad de corriente igual.

⁷Llamamos difusión a lo que en inglés se conoce como *scattering*. La difusión es el fenómeno por el cual un proyectil es desviado un cierto ángulo de su trayectoria original debido a un blanco. Pero en el caso de la luz, lo que ocurre realmente es que el blanco absorbe y reemite esa luz en otra dirección, es decir, el *scattering* y la difracción por átomo es el mismo fenómeno. Las traducciones al español a menudo llaman dispersión a este fenómeno. Pero para no confundir con la dispersión, que es el fenómeno por el cual ondas con diferente longitud de onda viajan con distinta velocidad en un medio material, le llamamos difusión.

⁸Estamos en la aproximación semiclásica, el paquete de ondas evoluciona según la segunda ley de Newton. Siendo la fuerza una senoide, en cualquier libro de métodos matemáticos se puede ver que la solución de esa ecuación diferencial vibra con la misma frecuencia.

Vamos a ilustrar un esquema muy simple de la difracción, donde solo habrá una fuente F, una muestra M y un detector D. Un experimento serio de difracción de rayos X contiene más dispositivos, como veremos la sección 2.2.2.3, las correcciones que aportan estos dispositivos que no hemos puesto en esta sección son simplemente factores multiplicativos. En consecuencia, la física que queremos explicar y los términos que vamos a introducir no dependen de estos factores. En la figura 8 mostramos el esquema básico que vamos a usar, explicitando los nombres que usaremos para las coordenadas espaciales. Con estas consideraciones, partiendo de las ecuaciones

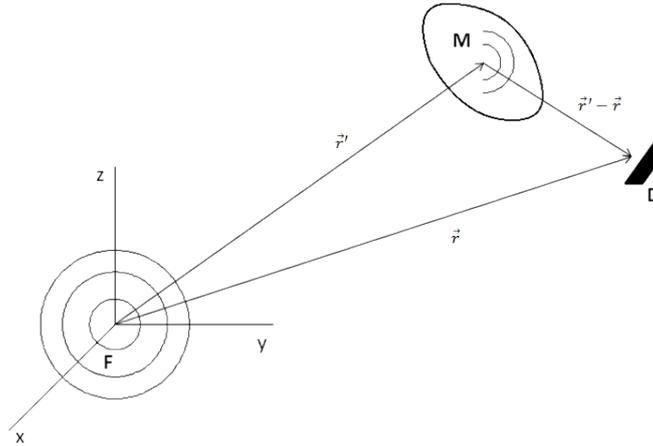


Figura 8: Esquema de un fenómeno de difracción con una fuente F muy alejada de la muestra M cristalina y un detector D también muy alejado de la muestra. Los objetos no están representados a escala, ya que las muestras cristalinas suelen ser del tamaño de micras, pero por claridad explicativa se han dibujado con tamaño diferente.

microscópicas introducidas en [21], podemos hacer uso del método que se aplica en cualquier libro de electromagnetismo para resolver las ecuaciones de Maxwell, por ejemplo, [20] (cap.15).⁹ Así llegamos a la ecuación diferencial siguiente:

$$\nabla^2 \vec{D} + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{D} = \nabla \times \nabla \times \left(\frac{e^2 \rho}{\varepsilon_0 m \omega^2} \vec{E} \right). \quad (8)$$

Donde $\vec{D} = (1 - \frac{e^2 \rho}{\varepsilon_0 m \omega^2}) \vec{E}$, ρ es la densidad eléctrica del material, es decir, incluye tanto iones como electrones y m es la masa definida como $\frac{1}{m} = \left(\frac{1}{m_{ion}} - \frac{1}{m_e} \right)$. La masa del electrón y el ion puede ser la masa efectiva en el cristal, dependerá del problema. También se ha eliminado ya el término exponencial $e^{-i\omega t}$. Esta ecuación es un caso particular de la ecuación que se resuelve en [21] (sec. 6.4) usando funciones de Green. En **8** no hay derivada temporal y la solución es

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{D}^0(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 m \omega^2} \int_{\mathbb{R}^3} dV' \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \nabla' \times \nabla' \times (\rho(\vec{r}', t) \vec{E}(\vec{r}', t)). \quad (9)$$

⁹En [20] usa la velocidad del electrón solo, en nuestro caso la velocidad del paquete de ondas es $\vec{v} = \vec{v}_{iones} + \vec{v}_{electrones}$, se pueden tratar separadamente por la aproximación de Born-Oppenheimer, que veremos en la sección 2.3.1.2. Por tanto, ambas velocidades interaccionan bajo un campo eléctrico, el magnético de la onda es mucho más pequeño y, por tanto, despreciable. El resultado es $\vec{v} = \frac{ie\vec{E}}{\omega} \left(\frac{1}{m_{ion}} - \frac{1}{m_e} \right)$.

Donde $k = \omega/c$ y \vec{D}^0 es el vector desplazamiento de la luz incidente. El segundo término lo llamamos termino difractado. Experimentalmente, el detector siempre está muy alejado de la muestra que difracta, de tal manera que podemos hacer la aproximación $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx |\vec{r}| - \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \cdot \vec{r}' \equiv r - \vec{u}_r \cdot \vec{r}'$ y $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \approx \frac{1}{|\vec{r}|} \equiv \frac{1}{r}$, donde r es la variable radial en coordenadas esféricas y \vec{u}_r es el vector unitario radial. Esto nos deja la luz difractada como

$$\begin{aligned} \vec{D}(\vec{r}, t) &\approx \vec{D}^0(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int_{\mathbb{R}^3} dV' e^{-ik\vec{u}_r \cdot \vec{r}'} \nabla' \times \nabla' \times \left(\rho(\vec{r}', t) \vec{E}(\vec{r}', t) \right) \\ &\equiv \vec{D}^0(\vec{r}) + \frac{e^{ikr}}{r} \vec{A}(\theta, \phi, t). \end{aligned} \quad (10)$$

El vector \vec{A} es conocido como amplitud de difusión [21], cuya única variable espacial en este caso es \vec{u}_r , que solo depende de los ángulos θ y ϕ , definidos en la figura 9. Es decir, la luz difractada por el cristal tiene forma esférica y está modulada por un vector que depende de los ángulos esféricos. Podemos simplificar la amplitud de difusión, definimos $\vec{k} \equiv k\vec{u}_r$, usamos la propiedad $\nabla \times (g\vec{F}) = g\nabla \times \vec{F} + \nabla g \times \vec{F}$, donde en la expresión 10 $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} = g$ y $\nabla' \times \left(\rho(\vec{r}', t) \vec{E}(\vec{r}', t) \right) = \vec{F}$. La integral de $\nabla \times (g\vec{F})$ es cero.¹⁰ De esta manera obtenemos la siguiente expresión:

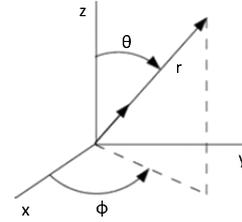


Figura 9: Coordenadas esféricas en el espacio \mathbb{R}^3 .

$$\vec{A}(\theta, \phi, t) = -\frac{ie^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega^2} \int_{\mathbb{R}^3} dV' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \vec{k} \times \nabla' \times \left(\rho(\vec{r}', t) \vec{E}(\vec{r}', t) \right). \quad (11)$$

Haciendo uso otra vez del mismo truco, finalmente nos queda

$$\vec{A}(\theta, \phi, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega^2} \vec{k} \times \vec{k} \times \int_{\mathbb{R}^3} dV' \rho(\vec{r}', t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \vec{E}(\vec{r}', t). \quad (12)$$

Dado que medimos fuera de la muestra, la densidad del cristal es cero, de tal manera que $\vec{E} = \vec{D}$. Aun así, a lo único que hemos llegado es a una ecuación integral. Pero si en el término integrado sustituimos $\vec{E}(\vec{r}', t) \approx \vec{E}^0(\vec{r}') + \frac{e^{ikr'}}{r'} \vec{A}(\theta', \phi', t)$ obtenemos

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &\approx \vec{E}^0(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega^2} \frac{e^{ikr}}{r} \vec{k} \times \vec{k} \times \int_{\mathbb{R}^3} dV' \rho(\vec{r}', t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \vec{E}^0(\vec{r}') \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega^2} \frac{e^{ikr}}{r} \vec{k} \times \vec{k} \times \int_{\mathbb{R}^3} dV' \rho(\vec{r}', t) \frac{e^{ikr'}}{r'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \vec{A}(\theta', \phi', t). \end{aligned} \quad (13)$$

Observamos que el segundo término tiene integrado el campo inicial \vec{E}^0 , tiene una función armónica que oscila en el rango $[-1, 1]$, contiene un término que va inversamente proporcional a

¹⁰Haciendo uso de una versión del teorema de la divergencia $\int_V \nabla \times \vec{f} dV = \oint_S \vec{n} \times \vec{f} dS$. La integral es en todo \mathbb{R}^3 , transformamos la integral y la calculamos en la superficie del infinito, como la función densidad es cero fuera del volumen del cristal, la integral es cero.

la distancia y es proporcional a un factor $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m\omega^2} \approx 10^{-17}$.¹¹ Todo esto hace que este segundo término sea mucho más pequeño que el primero.¹² El tercer término se puede volver a sustituir por $\vec{E}(\vec{r}, t) \approx \vec{E}^0(\vec{r}) + \frac{e^{ikr}}{r} \vec{A}(\theta, \phi, t)$ y así sucesivamente. Cada término, por los mismo motivos explicados antes, es cada vez más pequeño en órdenes de magnitud de $(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m\omega^2})^n$. En nuestro caso despreciaremos todos los términos superiores a dos. En el montaje experimental que se muestra en la sección 2.2.2.3, el detector está en un ángulo distinto del incidente y dado que el haz de luz está muy focalizado, teniendo el haz que llega a la muestra un área que como mínimo es del orden de μm^2 [26, 27], el valor del campo \vec{E}^0 en la zona del detector es cero. Como solo nos interesa la luz que llega al detector, podemos prescindir de ese término y proseguir nuestro análisis solo con el difractado. Además, el haz sigue teniendo un tamaño superior al del cristal, y debido a que fuera del cristal la densidad es cero, integraremos solo en el volumen del cristal. Por último, la distancia de la fuente a la muestra cristalina es muy grande, pudiendo aproximar la luz a una onda plana $\vec{E}^0(\vec{r}') = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} E^0 \vec{u}_{E_0}$. La expresión final es

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \approx \frac{e^2 E^0}{4\pi\epsilon_0 m\omega^2} \frac{e^{ikr}}{r} \vec{k} \times \vec{k} \times \vec{u}_{E_0} \int_{V_{\text{cristal}}} dV' \rho(\vec{r}', t) e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}'}, \quad (14)$$

que se puede reducir usando la propiedad $\int_{V_1} + \int_{V_2} = \int_{V_1+V_2}$. Como el volumen del cristal es la suma de volúmenes de todas las celdas unidad que contiene, la integral será la suma de todas las integrales calculadas en los volúmenes de las celdas unidad. La unidad mínima del cristal es la celda unidad, el resto del cristal se construye por translación de esta. Debido a la simetría translacional, una función definida en el cristal, precisamente porque no hay manera de distinguir una celda de otra, debe ser simétrica bajo una translación \vec{R} de la red, es decir, $\rho(\vec{r} + \vec{R}, t) = \rho(\vec{r}, t)$. En consecuencia, la integral es la misma para todas las celdas. Por tanto, la integral queda multiplicada por N , que es el número de celdas unidad que contiene el cristal, es decir, tenemos

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \approx \frac{e^2 E^0 N}{4\pi\epsilon_0 m\omega^2} \frac{e^{ikr}}{r} \vec{k} \times \vec{k} \times \vec{u}_{E_0} \int_{V_{\text{celda}}} dV' \rho(\vec{r}', t) e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}'}. \quad (15)$$

Como hemos comentado antes, la densidad es periódica, lo que nos da la idea de que podemos escribir la función como un sumatorio de Fourier en tres dimensiones: $\rho(\vec{r}', t) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}(t) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}'}$, con $\rho_{\vec{G}}(t) = \frac{1}{V_{\text{celda}}} \int_{V_{\text{celda}}} dV' \rho(\vec{r}', t) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}'}$. Puesto que debe mantener la simetría translacional, esto se traduce en que $e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r}' + \vec{R})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}'}$, es decir, que $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$. Esto significa que $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n$, con n un número entero. De este resultado se puede extraer fácilmente que el vector \vec{G} es el vector definido en **5**, es decir, que la base del vector \vec{G} cumple $\vec{a}^{i*} \cdot \vec{a}_j = \delta_j^i$.

¹¹Se han cogido valores típicos, para la masa y carga del electrón libres: $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ y $e = 1,6 \times 10^{-19}$. Para la frecuencia de los rayos X típica de estos experimentos, $\omega \approx 10^{19}$ Hz.

¹²Si tenemos en cuenta las correcciones que sufre la onda incidente en un montaje experimental real, la onda difractada sigue siendo más pequeña. Es fácil ver, si cuantificamos esas correcciones con un factor α , la luz incidente es $\alpha \vec{E}$ y, por tanto, la difractada es $\alpha \vec{A}$. Es decir, sacando factor común α , la onda difractada es más pequeña por los mismos motivos expuestos antes.

Siendo $\rho_{\vec{G}}(t)$ una constante en las coordenadas espaciales, el campo difractado $\vec{E}(\vec{r}, t)$ queda proporcional a la integral $\int_{V_{\text{celda}}} dV' e^{i(\vec{G} + \vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}'}$. La solución a esta integral es una aproximación de la delta de Dirac, la única diferencia es que está integrada en un volumen finito. En consecuencia, para cualquier valor de $\vec{k}' - \vec{k}$ es aproximadamente cero, excepto cuando la exponencial vale uno, entonces el valor de la integral es el volumen de la celda. La exponencial vale uno cuando se cumple

$$\vec{k} - \vec{G} = \vec{k}'. \quad (16)$$

A esta expresión la conocemos como condición de Laue. Solo cuando la diferencia de los vectores de onda de la luz difieren en un vector de la red recíproca no se anula la luz. Por lo tanto, en el detector, sobre un fondo prácticamente cero, vemos en algunas zonas una luz con un valor muy alto, unos picos, que llamamos **picos de difracción**. Solo cuando el haz difractado lo haga con un vector de onda que cumpla la condición de Laue, se verá la difracción, como vemos en la figura 10.

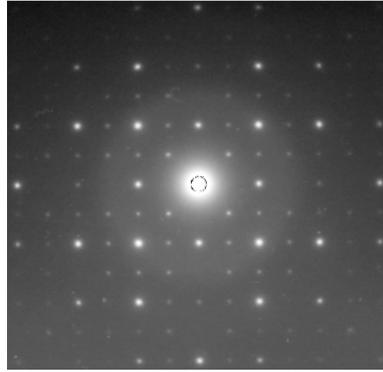


Figura 10: Patrón de difracción del cloruro de sodio observado en una pantalla. En la imagen se ve claramente la simetría cúbica del cristal.

2.1.2.1 Zona de Brillouin

Si calculamos el cuadrado de la expresión **16**, nos queda $\vec{k}^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} + \vec{G}^2 = \vec{k}'^2$, dado que la difusión es elástica, los módulos de \vec{k} y \vec{k}' se anulan, quedando la expresión

$$\vec{k} \cdot \vec{G} = \frac{|\vec{G}|^2}{2}. \quad (17)$$

Esta fórmula no es más que la expresión de un plano en el espacio recíproco, con \vec{G} como vector normal al plano. Las características de este plano son que es perpendicular a la recta que une dos puntos de la red recíproca y que se encuentra en el punto medio. Supongamos el vector normal $\vec{G} = 2\pi\vec{a}^{1*}$ y el vector de onda arbitrario $\vec{k} = k_1\vec{a}^{1*} + k_2\vec{a}^{2*} + k_3\vec{a}^{3*}$, eso nos deja el plano

$$k_1 = \frac{\pi}{a}. \quad (18)$$

El punto del vector \vec{G} es el $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ del espacio recíproco, el punto medio entre este y el origen es $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$, que efectivamente se encuentra en el plano. Con esta característica en mente, podemos definir un tipo de celda en el espacio recíproco, que llamaremos celda de Wigner-Seitz. Consiste en la figura resultante de la intersección de los planos perpendiculares a las líneas que unen el origen con los primeros vecinos y se encuentran en el punto medio. En la figura 11 hay un ejemplo muy sencillo con una red cuadrada bidimensional.

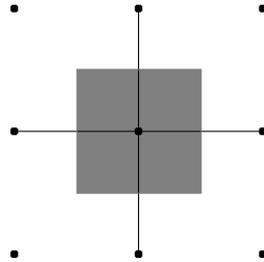


Figura 11: Celda de Wigner-Seitz de una red cuadrada bidimensional, en esta caso los primeros vecinos están a la misma distancia. La celda resultante también forma un cuadrado.

Los primeros vecinos son los nudos más cercanos al origen y no tienen por qué estar todos a la misma distancia. Para que sean primeros vecinos, los planos perpendicular deben intersectar a los de otros primeros vecinos. De esta manera se crean figuras más complicadas. Al volumen que ocupa la celda de Wigner-Seitz la llamamos **zona de Brillouin (ZB)**. En la figura 12 podemos ver un par de ejemplos de esta celda en redes tridimensionales.

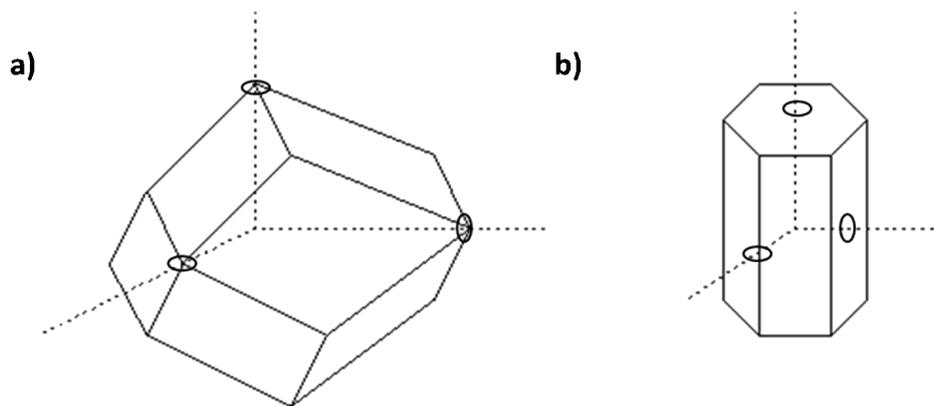


Figura 12: Zonas de Brillouin en el espacio recíproco. La figura a) es la zona de Brillouin de la red cúbica centrada en cuerpo y la b), de la red hexagonal.

Las zonas de Brillouin cumplen un papel muy importante porque los fenómenos físicos más importantes ocurren con vectores dentro de esta zona o en su superficie, como vemos en la expresión 17.

2.1.2.2 Planos cristalográficos

Por otro lado, si transformamos la expresión **16** en $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ y calculamos el módulo obtenemos

$$|\vec{k} - \vec{k}'| = \sqrt{k^2 - 2|\vec{k}||\vec{k}'|\cos(2\theta) + k'^2} = 2|\vec{k}|\sin(\theta) \rightarrow \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta) = |\vec{G}| = 2\pi|\vec{K}|. \quad (19)$$

Se ha hecho uso de la identidad trigonométrica $\cos(2\theta) = 1 - \sin^2(\theta)$, de que \vec{k} y \vec{k}' tienen el mismo módulo y se ha definido el ángulo entre los dos vectores como 2θ , que es el ángulo de difracción. Si nos fijamos en la fórmula, es la misma que se obtiene cuando se calcula la interferencia de la luz con dos planos paralelos: $\frac{4\pi n' \sin(\theta) d}{\lambda} = 2\pi m$, con m el orden de la difracción.¹³ En la figura 13 se muestra cómo se ha definido el ángulo. Si el medio, tanto dentro de los planos

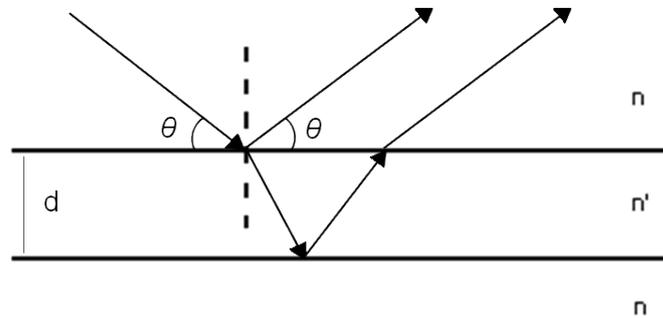


Figura 13: Esquema de un fenómeno de interferencia de luz en el rango óptico con una placa de caras planoparalelas.

como fuera, es vacío o aire, tenemos $n' = 1$. Comparando ambas expresiones podemos hacer la asociación $m|\vec{K}| = \frac{1}{d}$, que es la fórmula de la distancia entre planos [29] (pág. 424). Es decir, podemos interpretar el resultado de la difracción como que los átomos forman planos y que los rayos X ven esos planos y son reflejados. Por supuesto es solo una interpretación, los rayos X no ven planos debido a la longitud de onda que tienen, ven átomos, pero el resultado es análogo. A estos planos los llamamos **planos cristalográficos**. Llamamos familia de planos cristalográficos a todos aquellos que tengan el mismo vector normal. Distinto vector, distinta familia. Pero para que formen una familia deben cumplir dos condiciones:

1. Todos los planos de la familia deben contener nudos.
2. Todos los nudos de la red están contenidos en la familia de planos.

En la figura 14 vemos la representación de estos planos en el cristal.

¹³En el caso de dos planos paralelos la fórmula sale cuando la interferencia es destructiva, aunque en los libros dicen que es constructiva porque definen la diferencia de fase como $\delta = \frac{4\pi n' \sin(\theta) d}{\lambda} - \pi$, añaden un término π en la fase. Pero si no se añade, la interferencia es destructiva cuando $\delta = 2\pi m$. En cualquier caso, aunque con los rayos X sea constructiva y con la luz sea destructiva, lo importante es que ambos tienen fórmulas iguales. Permitiendo interpretar la interferencia de los rayos X como la interferencia de planos paralelos.

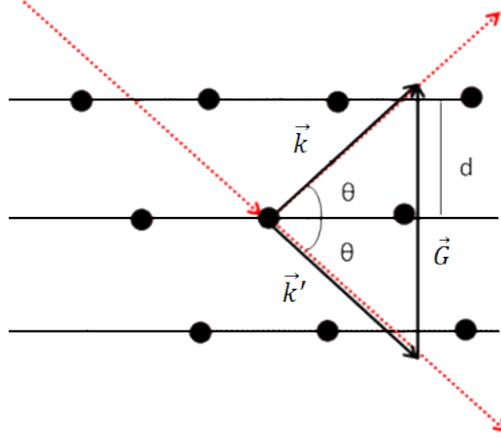


Figura 14: Representados con línea negra en la red cristalina los planos que forman los átomos. Se puede interpretar que los rayos X se reflejan en ellos.

También observamos que el vector normal al plano es \vec{G} . Siendo \vec{r} el vector posición, la ecuación de una familia de planos es

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = p. \quad (20)$$

Con $p \in \mathbb{Z}$, cada p representa un plano distinto dentro de la familia. Una explicación más detallada de cómo sale esta ecuación está en [12] (pág. 8). Para nombrar una familia de planos cristalográficos usamos la notación $(h_1 h_2 h_3)$.

Conociendo el ángulo de difracción, tenemos información sobre la distancia interplanar y esta, a su vez, tiene la información de los parámetros de red. Esto es fácil de ver si se calcula la distancia entre planos. En nuestro caso la distancia entre planos queda $d_{\vec{K}} = \frac{|p' - p|}{|\vec{K}|}$, si son planos contiguos, que es lo que nos interesa, $p' - p = 1$. De esta manera coincide con la fórmula de la distancia obtenida anteriormente. En [19] (pág. 87) vemos las fórmulas de las distancias para todas las estructuras cristalinas.

La información del orden de difracción está inserta en el módulo. Es decir, es fácil comprobar que se cumple que $d(mh_1, mh_2, mh_3) = md(h_1, h_2, h_3)$, los dos vectores normales pertenecen al mismo plano, pero el orden de la difracción es distinto. En esta información básica se basan los experimentos de difracción de rayos X para determinar estructuras cristalinas. Respecto al ángulo de difracción, cada estructura tiene una distribución de picos distintos, conociéndola, podemos inferir la estructura.

2.1.2.3 Factor de estructura

Volviendo al término $\rho_{\vec{G}}(t)$ de la serie de Fourier, a este factor lo llamamos **factor de estructura**. Hacemos el cambio de variable $\vec{r}' = \vec{r}'_a + \vec{r}_a$ definida en la figura 15. Donde \vec{r}'_a es la posición del centro de masas de un átomo de la celda unidad, que debido a la vibración depende del tiempo y \vec{r}_a es el vector que va desde el centro del átomo a cualquier punto del espacio. Esto es equivalente a lo que se hace en mecánica cuando se calculan momentos de inercia, nos ponemos

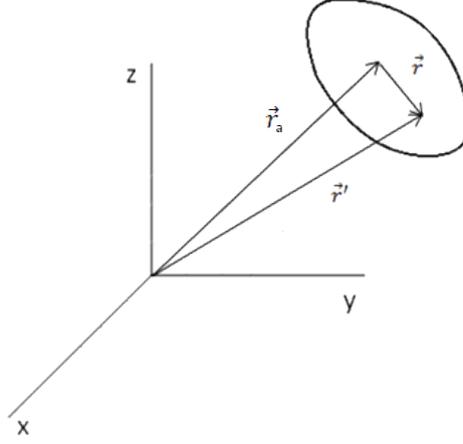


Figura 15: Cambio de variable a un sistema de referencia que se mueve con el átomo. La forma de la densidad del átomo depende del material que tengamos.

en un sistema de referencia que se mueve con el objeto, en ese sistema de referencia el objeto está fijo y se integra. Aunque la densidad sigue dependiendo del tiempo, ya que los electrones en el sistema de referencia del átomo sigue moviéndose.

Con este cambio de variable y el hecho de que podemos escribir la densidad total como la suma de densidades atómicas, el factor de estructura queda

$$\rho_{\vec{G}}(t) = \frac{1}{V_{celda}} \sum_a e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_a'} \int_{V_{celda}} dV_a \rho_a(\vec{r}_a, t) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_a} \equiv \frac{1}{V_{celda}} \sum_a e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_a'} f_a. \quad (21)$$

Llamamos a f_a **factor de difusión atómico**. Finalmente recordando que $\int_{V_{celda}} dV' e^{i(\vec{G}+\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}'} \approx V_{celda} \delta_{\vec{G},\vec{k}'-\vec{k}}$, lo introducimos en la expresión 15 y la difusión queda

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \approx \frac{e^2 E^0 N V_{celda}}{4\pi\epsilon_0 m \omega^2} \frac{e^{ikr}}{r} \rho_{\vec{G}}(t) \vec{k} \times \vec{k} \times \vec{u}_{E_0}. \quad (22)$$

Para que se vea la difracción hemos dicho que el haz de luz debe difractar en la dirección adecuada, debe de cumplir la condición de Laue. La intensidad relativa es función del factor de estructura. Este, por un lado, depende de la posición de los átomos en la celda unidad y, por otro, depende del factor de difusión atómica, que es función de la densidad, es decir, del átomo que tengamos. La sumatoria se restringe a los átomos o nudos no equivalentes que la celda «contiene». Ya comentamos en la sección 2.1.1 cómo se calcula el número de nudos que contiene la celda, por cada nudo que contenga hay que sumar también los átomos del motivo.

Puede darse el caso de extinciones, es decir, que el haz difractado se haga cero. Un ejemplo, un cristal monoatómico cúbico centrada en cuerpo. Como es monoatómico, el factor de difusión atómico es el mismo para todos los nudos. Las ocho esquinas son nudos equivalentes que forman uno solo para la celda, como son equivalentes podemos coger la posición de cualquiera de ellas, en este caso cogemos $(0, 0, 0)$. El otro nudo no equivalente es el central $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Esto nos deja el factor de estructura siguiente: $\rho_{\vec{G}} = f(1 + e^{-i\pi(h_1+h_2+h_3)})$. Vemos inmediatamente que si

la suma de los índices de Miller es impar, el factor de estructura es cero y, por tanto, el haz difractado también es cero. Además, debemos de recordar que en redes centradas, no todas las combinaciones de los índices de Miller son válidas.

Un último comentario a la sección, fijándonos en la función **22**, el único elemento que cambia con la presión puede ser el factor de estructura. Por un lado, porque la presión puede modificar las posiciones atómica, al aumentar la presión los átomos sufren fuerzas que les obligan a desplazarse. Por otro lado, al aumentar la presión, pueden aumentar las interacciones atómicas, modificando la densidad y, por tanto, el factor de difusión atómica.

2.1.3 Medios continuos

Cuando hablamos de medios continuos nos referimos a que un sistema de partículas es tratado como si no existiese separación entre partículas, es decir, matemáticamente se trata todo el medio como un continuo, sin importarnos el carácter discreto de la materia, pero se sigue trabajando en el espacio afín euclídeo **E**. La aproximación es válida bajo ciertas circunstancias que veremos. Cuando trabajamos con medios continuos hay que tener bien clara cuál es la unidad mínima con la que trabajamos. Debemos tener en cuenta que el número de elementos con los que se trabaja cuando tenemos un cristal es enorme, por ejemplo, en un cristal de zinc, solo la densidad electrónica de valencia es $13,14 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ [25] (pág. 160). Eso quiere decir que para un volumen de unos $5 \mu\text{m}^3$, un tamaño típico de cristal con el que solemos trabajar, el número de electrones es aproximadamente 10^{12} , un número enorme de partículas.

Primeramente definimos un medio material como un subespacio Ω del espacio afín euclídeo **E**. Es decir, es un conjunto de partículas que ocupan puntos del espacio, ocupan un volumen. Para hacer la aproximación de medio continuo, vamos a coger el volumen de un medio Ω y lo vamos a dividir en volúmenes mucho más pequeños, que llamaremos elementos de volumen. El objetivo es que ocupemos todo el volumen sin dejar huecos y tengamos un número discreto, pero grande, de volúmenes pequeños.¹⁴ Aunque decir grande o pequeño no es muy exacto porque no nos da la idea de qué volumen pequeño es el adecuado. Aquí es donde viene el quid de la cuestión. El hecho de dividir el medio en volúmenes suficientemente pequeños es porque perseguimos dos objetivos:

- Matemáticamente se busca que el tamaño del volumen pequeño sea lo suficientemente pequeño comparado con el volumen del medio como para aproximar operaciones discretas, como la suma de incrementos o la división de incrementos, en operaciones continuas, como la integral o la derivada. Es decir, aproximar un medio discreto a uno continuo es para poder hacer uso de todas las herramientas del cálculo diferencial matemático. La aproximación

¹⁴La forma del elemento de volumen puede ser distinta, dependiendo de qué base escojamos, el producto mixto de la base forma el elemento de volumen. Por ejemplo, si es una base cartesiana, sería un cubo; si es en coordenadas esféricas tendría la forma de un elemento de volumen esférico. Para los ejemplos, por simplicidad, se usará la forma cúbica, pero representa cualquier tipo de elemento de volumen.

será mejor en tanto en cuanto la diferencia relativa entre el volumen del medio y el elemento de volumen sea grande. Para un error absoluto de aproximadamente 10^{-3} u.a., es necesario una diferencia relativa en volumen de 10^3 .

- Físicamente se busca que el elemento de volumen contenga un número relativamente grande de partículas para que se pueda describir ese pequeño sistema con los principios de la termodinámica. La termodinámica se basa en magnitudes que fluctúen poco con respecto de la media,¹⁵ para ello es necesario un número significativo de partículas. Usando la densidad electrónica del zinc, en un volumen de un nanómetro cúbico hay aproximadamente 10^2 electrones, habría que contabilizar los iones también. El caso es que para elementos de volumen superiores al nanómetro cúbico, ya conseguimos el objetivo de tener un número relevante de partículas para tratarlo termodinámicamente, es decir, que las magnitudes termodinámicas estarán bien definidas.

En nuestro caso, que trabajamos con cristales del orden del micrómetro cúbico, con un volumen de $10^{-6} \mu\text{m}^3$, tenemos un número grande de partículas. Matemáticamente cumple que es mucho más pequeño que el cristal. En la figura 16 tenemos un ejemplo de cómo sería esta elemento de volumen.

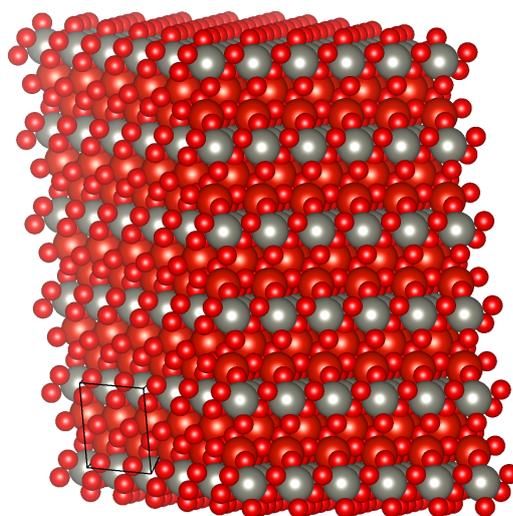


Figura 16: Cristal de metavanadato de zinc. Se ha representado en negro el elemento de volumen (celda unidad no primitiva) en el que dividiríamos todo el cristal. La celda unidad debe ser no primitiva y grande, ya que debe contener un número significativo para poder tratar el elemento de volumen termodinámicamente. Además, el elemento de volumen lo hacemos coincidir con la celda unidad para que preserve la simetría del cristal. Por claridad explicativa, no se ha representado a escala.

¹⁵«Poco» tampoco es un comentario muy preciso, básicamente nos contentamos con que la diferencia entre la fluctuación y el valor medio sea inferior a la precisión que queremos del valor. Esa precisión dependerá del medio que se estudie.

Una vez realizada la división en elementos de volumen, que tengan las características comentadas, a cada elemento lo llamamos **partícula del medio** o partícula material.¹⁶ No hay que confundir con las partículas usuales como iones, electrones, moléculas, etc., la partícula del medio contiene estas partículas. Las coordenadas espaciales de la partícula del medio vendrán dadas por el vector posición del centro de masas de la partículas. Como está termodinámicamente bien definido, las partículas dentro de la partícula material están distribuidas homogéneamente, haciendo que el centro de masas coincida con el centro geométrico del elemento de volumen. El número de vectores posición en principio es discreto, ya que hay un número finito de elementos de volumen, pero matemáticamente se hace la aproximación de que es una variable continua. Es decir, se tratará al elemento de volumen como si fuese un punto del subespacio Ω , pero ese punto tiene asociado un volumen, porque realmente es un volumen. Por eso tiene sentido definir magnitudes que depende del punto, ese «punto» puede deformarse, tener temperatura, etc. Hay que tener meridiana esta idea, aunque hablemos de puntos siempre hay que imaginarse que es un volumen el que está sufriendo esos cambios.

En definitiva, cuando tratemos con medios continuos, las magnitudes dependerán de la posición de la partícula del medio y del tiempo, pero teniendo en cuenta que las magnitudes en la aproximación al continuo son funciones que están definidas en todos los puntos del medio Ω . Estas funciones son útiles hasta cierto rango de precisión, es decir, solo nos dan información de la partícula del medio cuando distintos puntos implican distintas partículas materiales. Por ejemplo, supongamos que tenemos un medio y lo hemos dividido en elementos de volumen cúbicos de lado 10^{-8} m, la función evaluada en puntos $f(\vec{r})$ y $f(\vec{r}+10^{-8}\cdot\vec{x})$ representa distintas partículas del medio, pero si evaluamos en $f(\vec{r}+10^{-9}\cdot\vec{x})$ estamos dentro de la misma partícula material y en nuestra descripción del medio no tiene ningún sentido, ya que en realidad las funciones son discretas y se evalúan en los centros de masas de las partículas materiales. Tenemos, por la definición de medio continuo, un límite a la precisión de las leyes físicas que usamos cuando tratamos con medios continuos.

Definimos también la partícula material de tal manera que siempre contenga la misma masa. Es decir, el volumen de la partícula del medio cambia para tener siempre la misma masa con la que se hizo la división inicial. La composición puede cambiar, pero manteniendo la masa constante, por ejemplo, una partícula material que inicialmente tenga un 50% de nitrógeno y 50% de oxígeno puede evolucionar hacia una composición de 75% de nitrógeno y 25% de oxígeno. La cantidad de partículas en la partícula del medio cambia pero la masa sigue siendo la misma. Esto es algo que podemos hacer perfectamente, la división inicial que hacemos es totalmente ficticia, la hacemos para poder tratar el problema de manera más sencilla. Nada nos impide ir cambiando luego la división, haciendo más grandes, o más pequeños, los elementos de volumen. Eso se traduce en que si todas las partículas del medio reducen su volumen porque ahora los átomos están más juntos, el volumen del medio también se ha hecho más pequeño, es decir, se ha comprimido. En la figura 17 mostramos un ejemplo de cómo sería este hecho.

¹⁶También se le llama partícula fluida en los libros.

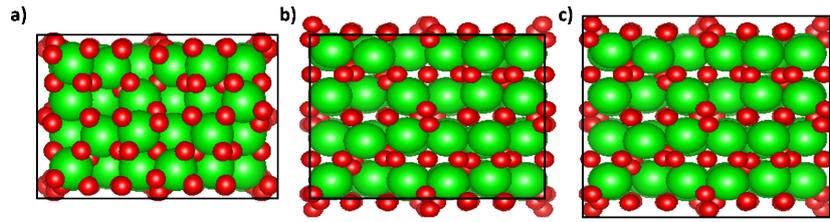


Figura 17: Debido al movimiento térmico, la masa de la partícula del medio siempre fluctua, pero esa fluctuación es despreciable con respecto al valor medio. Cuando hay un cambio por encima de la precisión deseada en el valor medio de la masa, por ejemplo, cuando la separación atómica aumenta, la masa sale de la partícula del medio. Debido a esto hay que aumentar el volumen de esta partícula material. En las tres imágenes se ve la secuencia de evolución, siendo el recuadro negro el elemento de volumen.

Una vez aclarado el concepto de partícula material, nos vamos a centrar ahora en explicar cómo describimos un medio que ha sido dividido en partículas materiales. Cada partícula material tiene un estado termodinámico distinto.

Dado que estas partículas del medio no giran, veremos esto en más detalle en la sección 2.1.4, lo único que pueden hacer es desplazarse, es decir, lo único que nos interesa es el movimiento del centro de masas. Con una descripción clásica de la mecánica es suficiente para describir su movimiento.

A la hora de describir el movimiento hay dos modos distintos de hacerlo:

- Descripción **lagrangiana**: En la descripción lagrangiana seguimos la trayectoria de la partícula material. En la figura 18 a) lo observamos, dada una partícula del medio, seguimos la evolución temporal de su vector posición, es decir, en qué punto del espacio está en todo momento la partícula material. Por tanto, en esta descripción las coordenadas espaciales dependen del tiempo, porque no son coordenadas de un punto del espacio, sino las coordenadas del vector posición de la partícula material, que cambia con el tiempo, ya que esta se mueve.
- Descripción **euleriana**: En la descripción euleriana elegimos un punto espacial y fijamos nuestra mirada en ese punto, observando lo que pasa. En cada instante de tiempo, habrá una partícula material distinta ocupando el «espacio» de ese punto que hemos elegido, tal y como mostramos en la figura 18 b). De esta manera queda claro que las coordenadas espaciales y el tiempo son independientes, las unas no dependen de la otra.

Estas dos descripciones son complementarias, pero según qué problema estemos tratando puede ser más fácil usar una descripción u otra. Por eso es importante saber cómo conectar estas dos descripciones, para poder pasar fácilmente de una a otra.

Sea un medio material cualquiera, todas las partículas del medio tienen en el instante inicial una posición determinada \vec{r}_0 , usaremos este parámetro como etiqueta que me identifica

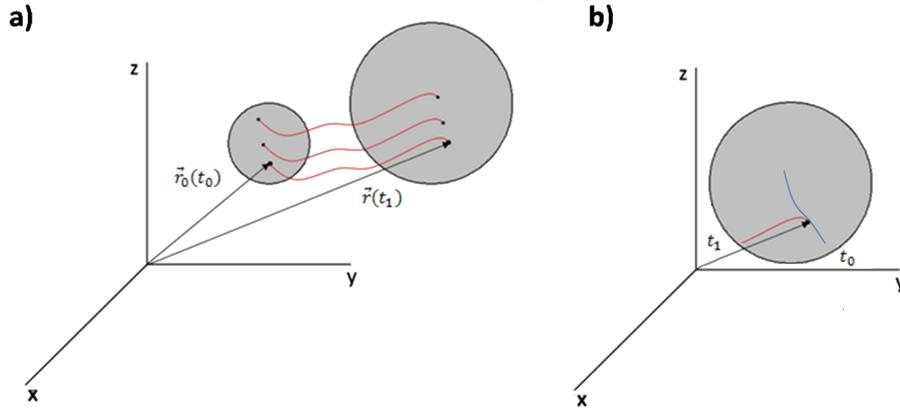


Figura 18: En la figura a) vemos la trayectoria en rojo de distintas partículas materiales en un medio arbitrario. Se muestra como el vector posición de la partícula del medio va cambiando. En la descripción lagrangiana se sigue la trayectoria de la partícula material. En la figura b) se representa un punto del espacio euclídeo y dos trayectorias de dos partículas del medio distintas. En el tiempo t_0 la partícula material de la trayectoria azul está en la posición señalada. En el tiempo t_1 es la otra partícula material la que se encuentra en la posición señalada. En la descripción euleriana observamos la evolución de un punto fijo del espacio por el paso de las partículas del medio en él.

cada partícula del medio, ya que cada una de estas tienen una posición inicial distinta. Obviamente la posición inicial no depende del tiempo. La manera de denotar qué partícula material estoy describiendo es dando su posición inicial. Por otro lado, denotamos \vec{r} a la posición de la partícula material en cada instante. De la mecánica clásica sabemos que la solución única de la segunda ley de Newton es una función posición que depende del tiempo y de la posición inicial $\vec{r} = \vec{r}(\vec{r}_0, t)$, esto nos permite ver la función \vec{r} como aquella que, en vez de describirme el movimiento de un objeto, me describe el movimiento de cualquier partícula del medio, cambiando la posición inicial, \vec{r} describe el movimiento de otra partícula material. Además, todo punto de Ω es la posición de alguna partícula del medio en algún instante, por lo tanto, para denotar las coordenadas de los puntos de Ω podemos usar el vector \vec{r} . Así, ya tenemos la conexión entre las dos descripciones, porque hemos relacionado puntos del subespacio Ω (descripción euleriana) con el vector posición de las partículas del medio (descripción lagrangiana). Conociendo la función $\vec{r} = \vec{r}(\vec{r}_0, t)$ podemos cambiar de una descripción a otra. Cómo averiguar esta función lo veremos un poco más adelante. Es menester comentar que \vec{r} y t se pueden tratar de manera independiente. Para un tiempo concreto t , puedo escoger cualquier vector \vec{r} , mediante la función $\vec{r} = \vec{r}(\vec{r}_0, t)$ siempre puedo encontrar los valores adecuados de \vec{r}_0 que me den el valor que he escogido de \vec{r} . La notación que emplearemos es $f = f(\vec{r}, t)$, donde f es una función, ya sea escalar, vectorial o tensorial, de alguna magnitud de la partícula material. Dando los valores de la posición y el tiempo, la función f nos da el valor que tiene en ese momento una partícula del medio en la posición \vec{r} y el instante t . Es importante mencionar que la dependencia temporal de las magnitudes físicas no solo vienen de la posición de la partícula material, también dependen

de las interacciones del medio que provocan cambios en la partícula material que no cambian necesariamente su posición.

Además, dado que el origen es el mismo para los vectores \vec{r} y \vec{r}_0 , podemos conectarlos mediante una aplicación lineal, quedando la siguiente relación:

$$r_0^i = \sum_j F^i_j(\vec{r}) r^j \quad (23)$$

F es la matriz cambio de base y depende del vector que se esté transformando, r^i y r_0^i son las componentes de los vectores. Esta fórmula nos será útil más adelante.

Para finalizar esta sección, hablaremos de la evolución temporal de las magnitudes físicas y de las fuerzas que provocan que se muevan.

2.1.3.1 Derivada local y material

Es obvio que la evolución temporal es distinta si uso una descripción u otra, ya que nos están informando de cosas distintas. La evolución temporal en el caso euleriano es ver el cambio de una magnitud debido a que van pasando distintas partículas materiales a lo largo del tiempo en un punto espacial concreto. Por ejemplo, si volvemos a la figura 18 b), en t_0 la densidad de una partícula del medio tiene un valor, pero en t_1 , en el mismo punto hay otra partícula material con otro valor de la densidad. Desde el punto de vista lagrangiano, la evolución temporal de una magnitud es el cambio que sufre a lo largo de la trayectoria de la partícula material. Tenemos dos derivadas temporales:

- **Derivada local:** Es la derivada desde un punto de vista euleriano, es decir, fijando el punto, ver la evolución temporal. Esto matemáticamente se traduce en

$$Derivada\ local \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{\vec{r}}. \quad (24)$$

Como existe la posibilidad de hacer un cambio de variables entre \vec{r} y \vec{r}_0 , usaremos los paréntesis para indicar específicamente qué variables son las que se mantienen constantes al derivar.

- **Derivada material:** Es la derivada desde el punto de vista lagrangiano, es decir, la derivada a través de la trayectoria de una partícula material. Es decir, es hacer la derivada total con respecto al tiempo manteniendo constante la posición inicial, eso nos indica que estamos siempre sobre la misma partícula material.¹⁷ La derivada material queda

$$Derivada\ material \equiv \frac{d}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{\vec{r}} + \frac{d\vec{r}(\vec{r}_0, t)}{dt} \cdot \nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{\vec{r}} + \vec{v} \cdot \nabla. \quad (25)$$

¹⁷Aunque en algunos libros escriban $\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{\vec{r}_0}$ para la derivada material, no es necesario especificar que se deriva con \vec{r}_0 constante. La posición inicial no depende del tiempo, ya se sobreentiende que es constante. Por lo que al hacer la derivada total con respecto del tiempo, donde habrá que derivar la posición \vec{r} , lo que estamos haciendo es la derivada material. Otra notación bastante extendida para la derivada material es $\frac{D}{Dt}$

Donde \vec{v} es el vector que llamamos campo de velocidades y es la derivada total de la posición de la partícula del medio. Como la velocidad depende de \vec{r}_0 , nos está indicando la velocidad de cada partícula material. Si conocemos el campo de velocidades y lo integramos, obtendremos la función $\vec{r}(\vec{r}_0, t)$. La manera de obtener la fórmula de la derivada material la podemos encontrar, por ejemplo, en [32] (pág. 8). Aunque se puede calcular de manera muy sencilla si generalizamos la fórmula matemática A.17 de [33] (pág. 476), usando la relación entre (\vec{r}, t) y (\vec{r}_0, t) , se llega a la fórmula de la derivada material.

La evolución temporal es muy importante conocerla, algunos grupos de investigación en altas presiones trabajan con materiales que pueden encontrarse en el manto terrestre. Hacer una descripción de medio continuo facilita la comprensión de cómo evolucionan estos sistemas con el tiempo.

2.1.3.2 Fuerzas volumétricas y superficiales

Por último, vamos a introducir las ecuaciones del movimiento para las partículas materiales, lo que nos permitirá definir dos tipos de fuerzas que actúan sobre las partículas del medio. Para ello, partiremos de una descripción microscópica. Usaremos la teoría de la mecánica clásica y todas las partículas contenidas en la partícula material serán descritas mecánicamente como partículas puntuales. La ecuación del movimiento de una sola partícula de la partícula del medio es

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_l \vec{E}_{l,i}(\vec{r}_i, t) + \vec{I}_i(\vec{r}_i, t). \quad (26)$$

Hemos separado las fuerzas en externas \vec{E} e internas \vec{I} . Las externas son las producidas por campos externos al medio y las internas las fuerzas entre partículas. El subíndice l son para nombrar las distintas fuerzas que actúan y el subíndice i para referirnos a la partícula y las fuerzas que actúan sobre esa partícula. Ambas fuerzas son campos que están definidas en todos los puntos de Ω . Si sumamos todas las partículas que están dentro de la partícula del medio, todas las fuerzas internas se cancelan debido a la tercera ley de Newton, excepto todas aquellas fuerzas internas que son producidas en la superficie de la partícula del medio, es decir, entre partículas de distintas partículas materiales. Nos queda la siguiente expresión:

$$\sum_i m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = M(\vec{r}) \frac{d\vec{v}(\vec{r}, t)}{dt} = \sum_{l,i} \vec{E}_{l,i}(\vec{r}_i, t) + \sum_i \vec{I}_i(\vec{r}_i, t) \quad (27)$$

Donde M es la masa de la partícula material y \vec{v} es la velocidad del centro masas. Esta velocidad es el campo de velocidades definido previamente. Es lógico, estamos haciendo la derivada temporal de una partícula, estamos siguiendo su trayectoria, en consecuencia, estamos calculando la derivada material, al hacer la suma de la velocidad de todas las partículas estamos calculando la velocidad de la partícula del medio.

Pero esta ecuación es impracticable, el lado izquierdo solo tenemos la velocidad del centro de masas, pero el lado derecho están todas las fuerzas que actúan sobre las partículas, es decir, la

dependencia es de las posiciones de esas partículas. El siguiente paso para simplificar la ecuación es hacer un promedio sobre el centro de masas, tal y como se hace en [21] (sec. 6.6).¹⁸ Al hacer el promedio la expresión queda

$$M(\vec{r}) \frac{d\vec{v}(\vec{r}, t)}{dt} = \langle \sum_{l,i} \vec{E}_{l,i}(\vec{r}_i, t) \rangle + \langle \sum_i \vec{I}_i(\vec{r}_i, t) \rangle. \quad (28)$$

Haciendo una analogía con las ecuaciones de Maxwell, las fuerzas externas e internas son campos microscópicos, al hacer el promedio pasan a ser los campos macroscópicos que conocemos y usamos habitualmente.

El promedio de la velocidad del centro de masas queda igual, el promedio de todas las fuerzas externas es la misma, quedando el campo multiplicado por la carga total. Si la fuerza externa proviene de un campo gravitatorio, la carga será la masa total, si proviene del campo eléctrico, será la carga eléctrica total, etc.¹⁹

De esta manera quedan definidas dos tipos de fuerzas distintas:

- **Fuerzas volumétricas:** Se define como el promedio de las fuerzas externas entre el volumen de la partícula del medio. La fuerza total que actúa sobre el medio se calcula sumando todas las fuerzas volumétricas, con la aproximación de medio continuo se calcula integrando:

$$\vec{f}_l(\vec{r}, t) = \frac{\langle \sum_i \vec{E}_{l,i}(\vec{r}_i, t) \rangle}{V_{part}} \rightarrow \vec{F}_{Total,l} = \sum_i \vec{f}_l(\vec{r}_i) V_{part,i} \approx \int_{\Omega} dV \vec{f}_l(\vec{r}). \quad (29)$$

Por ejemplo, la fuerza gravitatoria en la superficie de la Tierra sobre una partícula del medio es

$$\vec{f}(\vec{r}) = \frac{M(\vec{r})\vec{g}}{V_{part}} = \rho(\vec{r}, t)\vec{g}. \quad (30)$$

- **Fuerzas superficiales:** Definimos las fuerzas superficiales como

$$\vec{t}_k(t) = \frac{\langle \sum_i \vec{I}_{k,i}(\vec{r}_i, t) \rangle}{S_{part,k}}. \quad (31)$$

Donde $S_{part,k}$ es la superficie del elemento de volumen que corresponda y hemos introducido $I_{k,i}(\vec{r}_i, t)$, que son todas las fuerzas internas de una sola cara. Teniendo en cuenta que las fuerzas internas son de muy corto alcance, podemos aproximar esas fuerzas a deltas de Dirac, cuando estemos bajo el signo integral. Por ejemplo, fijémonos en la figura 19.

¹⁸ El promedio de una función lo definimos como $\langle g(\vec{r}_j) \rangle \equiv \int \prod_i^N dV_i f(\vec{r}_i) g(\vec{r} - \vec{r}_j)$, donde N es el número de partículas de la partícula del medio, $\int dV_i f(\vec{r}_i) = 1$ y j es una de las N partículas.

¹⁹ Por ejemplo, si la fuerza externa es un campo gravitatorio, con g_m el campo microscópico, el promedio sería $\langle \sum_i \vec{E}_i \rangle = \langle \sum_i m_i g_m(\vec{r}_i) \rangle = \sum_i m_i \langle g_m(\vec{r}_i) \rangle = \sum_i m_i g(\vec{r}) = g(\vec{r}) \sum_i m_i = M g(\vec{r})$, con M la masa total.

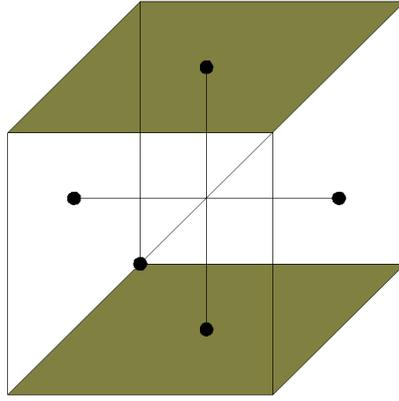


Figura 19: Elemento de volumen cúbico de lado 2Δ , se muestran las proyecciones del centro geométrico del cubo en las caras.

Todas las fuerzas internas en la cara superior del elemento de volumen son cero cuando se evalúan fuera de esa cara, es decir, son proporcionales a $\delta(\vec{z}_i - \Delta\vec{e}_3)$. Eso nos deja el promedio de las fuerzas internas de esa cara proporcional a la función $f(\vec{r} - \Delta\vec{e}_3)$, en el resto de caras, las fuerzas quedan proporcionales a $f(\vec{r} - \Delta\vec{e}_1)$, $f(\vec{r} - \Delta\vec{e}_2)$, $f(\vec{r} + \Delta\vec{e}_3)$, $f(\vec{r} + \Delta\vec{e}_2)$ y $f(\vec{r} + \Delta\vec{e}_1)$. De aquí podemos extraer que las fuerzas están evaluadas y actúan en la proyección del centro de masas sobre la cara correspondiente, como observamos en la figura 19. En conclusión, tenemos seis fuerzas superficiales, una por cada cara del elemento de volumen, evaluadas en distintos puntos del elemento de volumen. Pero tenemos un problema, las fuerzas volumétricas están evaluadas en el centro de masas de la partícula del medio, pero las superficiales, en las caras. Cuando hagamos la aproximación a medio continuo habrá ambigüedad, ya que para el mismo punto habrán seis fuerzas distintas. Lo que haremos es que escogeremos solo tres caras del cubo, las que tienen los vectores normales linealmente independientes, en las otras caras las fuerzas pueden ser descritas usando las partículas materiales contiguas, como ilustramos en la figura 20.

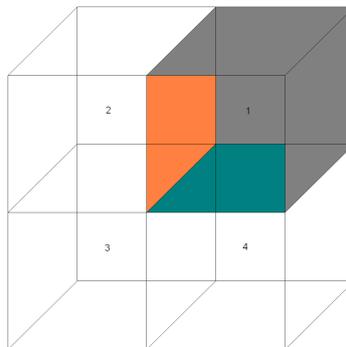


Figura 20: En la imagen hay cuatro partículas del medio. En el cubo uno, pintado en gris están las fuerzas superficiales que describimos cuando evaluamos esas fuerzas en la posición de la partícula material uno. Las caras restantes son descritas con las fuerzas superficiales de las partículas materiales contiguas dos y cuatro.

De esta manera, cuando evaluamos las fuerzas superficiales en la posición de alguna partícula del medio, estamos refiriéndonos solo a las fuerzas en tres caras de la partícula material. Y son las mismas caras siempre para cualquier partícula del medio. Las fuerzas superficiales en las otras caras son evaluadas en el centro de masas de las partículas contiguas. Para saber a qué cara en concreto nos estamos refiriendo usaremos una etiqueta más, el vector normal \vec{n} del plano. En conclusión, la fuerza superficial sobre un elemento de volumen es

$$\vec{t} = \vec{t}(\vec{r}, \vec{n}, t). \quad (32)$$

Las fuerzas \vec{t} no las conocemos, haría falta hacer un modelo microscópico para definir esa fuerza, pero no es necesario, mediante modelos macroscópicos, podemos averiguar esa fuerza. Además, con la fuerza superficial tenemos en cuenta las fuerzas internas del medio material, que en una teoría de medio continuo se interpreta como fuerzas de contacto entre elementos de volumen.

Si dividimos la expresión **28** entre el volumen de la partícula material, la ecuación del movimiento queda

$$\rho(\vec{r}, t) \frac{d\vec{v}(\vec{r}, t)}{dt} = \sum_l \vec{f}_l(\vec{r}, t) + \frac{\sum_{k=1}^6 \vec{t}_k(\vec{r}, \vec{n}, t) S_{part,k}}{V_{part}}. \quad (33)$$

La densidad sí depende del tiempo, porque depende del volumen de la partícula material: que puede aumentar, deformarse, etc. En la sección 2.1.4 veremos cómo calcular las fuerzas superficiales y tendremos la expresión final de la ecuación del movimiento.

Notemos que la velocidad de la partícula del medio puede ser cero, pero las partículas que conforman la partícula material están continuamente moviéndose dentro de ella, debido a la temperatura. Ese movimiento térmico de las partículas queda reflejado en las magnitudes termodinámicas, que dependen del movimiento de las partículas y sus interacciones.

2.1.4 Sólidos bajo presión

Como comentamos en la introducción, nuestro estudio de materiales se basa en los cambios que sufren cuando se aplica presión. En este apartado explicaremos cómo se relacionan algunas magnitudes con la presión, para ello haremos una descripción completa del sólido como medio continuo, es decir, nuestras magnitudes dependen de la posición de la partícula material.

Para hacer un mínimo análisis del comportamiento bajo presión de los sólidos es menester definir dos magnitudes fundamentales en sólidos deformables: la tensión y la deformación. Después veremos cómo relacionarlas.

2.1.4.1 Tensión

Tenemos por cada punto de Ω tres vectores superficiales, como explicamos en la sección 2.1.3, si escogemos una base $\{\vec{e}_i\}$, que puede ser cualquier base, ya sea cartesiana, en coordenadas

esféricas, etc., podemos escribir los tres vectores como

$$\begin{aligned}\vec{t}_1 &= \sigma_1^1 \vec{e}_1 + \sigma_1^2 \vec{e}_2 + \sigma_1^3 \vec{e}_3 \\ \vec{t}_2 &= \sigma_2^1 \vec{e}_1 + \sigma_2^2 \vec{e}_2 + \sigma_2^3 \vec{e}_3 \\ \vec{t}_3 &= \sigma_3^1 \vec{e}_1 + \sigma_3^2 \vec{e}_2 + \sigma_3^3 \vec{e}_3.\end{aligned}\tag{34}$$

Podemos escribir esta expresión como $\vec{t} = \sigma(\vec{e})$. Puesto de esta manera, resulta que si cambio de base $\{\vec{e}_i\}$, las componentes σ^i_j cambian como las componentes de un tensor. Por lo que σ es un tensor que pertenece al espacio vectorial $T_1^1 \mathbb{E}_3$. Las fuerzas superficiales dependen de la posición de la partícula del medio y de la normal sobre la que se está calculando, se puede demostrar fácilmente [32] (pág. 91) que la fuerza superficial es $\vec{t}(\vec{r}, \vec{n}, t) = \sum_i \vec{t}_i \cdot n^i$, donde n^i son las componentes del vector normal de la superficie elegida. Combinando este último resultado con la expresión **34** obtenemos que podemos calcular la fuerza superficial como $\vec{t} = \sigma(\vec{n})$. Concluimos que las componentes del tensor son las fuerzas superficiales en la dirección de los vectores base, por cada cara hay tres fuerzas distintas, como vemos en la figura 21. A las componentes del tensor las llamamos tensiones, tienen unidades de presión, y el tensor σ es el **tensor de tensiones** o tensor de esfuerzos. Es decir, el tensor de tensiones nos informa de las fuerzas superficiales que

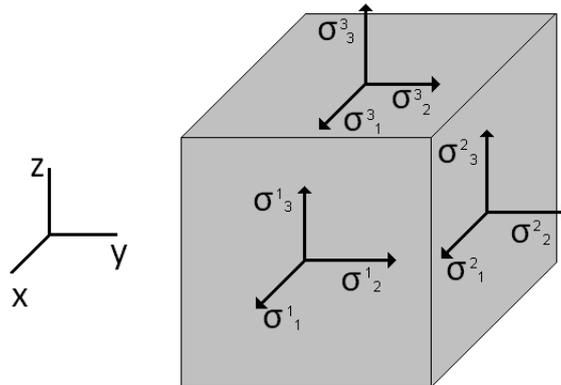


Figura 21: Las tensiones en las tres caras de una partícula del medio, en cada cara hay tres tensiones, una por cada dirección.

actúan en las caras de una partícula del medio. Las tensiones que están contenidas en el plano las llamamos tensiones de **cizalla** y las que son perpendiculares al plano, de **tracción**. El tensor de tensiones es lineal, por como hemos definido el tensor es inmediato ver el porqué, y es simétrico. La explicación de por qué es simétrico es sencilla, recordemos que el elemento de volumen es un ente ficticio que hemos creado para simplificar el problema de tratar con gran cantidad de átomos, iones, moléculas, etc. También dijimos que esos elementos cubren todo el medio sin dejar huecos, es decir, en todo momento, durante la evolución del medio, los elementos de volumen deben cambiar sin dejar huecos, sin solaparse. Como vemos en la figura 22, si dos partículas del medio girasen respecto sus centros de masa, habría solapamiento de estas dos. Mecánicamente significa que los elementos de volumen no deben poder girar respecto sus centros de masas al

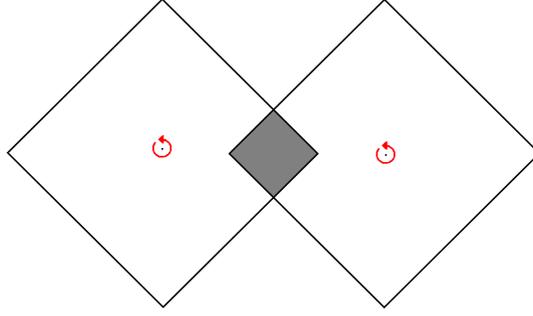


Figura 22: Dos partículas materiales vistas desde arriba girando respecto sus centros de masa producen un solapamiento.

mismo tiempo.²⁰ Las fuerzas superficiales nos las da el tensor de esfuerzos, calculando el momento de inercia total del elemento de volumen y exigiendo que sea cero, obtenemos que $\sigma_j^i = \sigma_i^j$.²¹ Podemos hacer una pequeña demostración con una sola cara de un elemento de volumen cúbico, pero la demostración es válida también con elementos de volumen que tengan cualquier forma distinta. Recordemos que las fuerzas definidas actúan sobre el elemento de volumen creado, en consecuencia, definimos el momento de fuerzas sobre la partícula como $\vec{r} \times \vec{t} \cdot \vec{S}$. Fijándonos en la figura 23 vemos un esquema de cuáles son las tensiones de cizalla que aparecen.

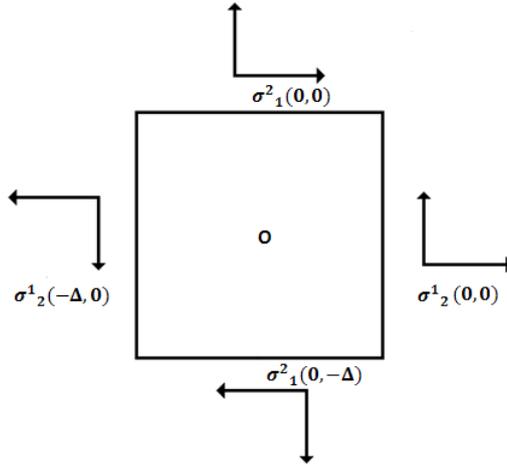


Figura 23: Tensiones que sufre una cara cúbica de un elemento de volumen de lado Δ .

Si calculamos el momento de fuerzas y forzamos que sea cero obtenemos

$$\left(\sigma_2^1(0,0) + \sigma_2^1(-\Delta,0) - \sigma_1^2(0,0) - \sigma_1^2(0,-\Delta)\right)\Delta \cdot S = 0. \quad (35)$$

²⁰Por supuesto las partículas del medio pueden girar, pero todas respecto al mismo eje de rotación, vease el movimiento de los sólidos rígidos.

²¹También debemos aclarar que en la partícula del medio las partículas pueden tener cualquier tipo de movimiento e incluso estar girando respecto al centro de masas. Pero eso nos da igual, internamente el movimiento es irrelevante, el elemento de volumen que encierra esas partículas es el que no gira.

Esta es la condición que debe cumplir el tensor de tensiones para que el elemento de volumen no gire, es decir, no tiene por qué ser simétrico. Sin embargo, dado que las dimensiones del elemento de volumen son muy pequeñas, es decir, Δ es muy pequeño, la condición se puede aproximar a otra más sencilla que resulte en la simetricidad del tensor. Haciendo una expansión en serie de Taylor y quedándonos a primer orden, la expresión queda

$$\sigma_2^1(0,0) - \sigma_1^2(0,0) = \left(\frac{\partial \sigma_1^2}{\partial y} - \frac{\partial \sigma_2^1}{\partial x} \right) \Delta \approx 0. \quad (36)$$

Realizando el mismo cálculo para todas las caras y teniendo en cuenta que esta demostración es válida para cualquier partícula del medio, se demuestra que el tensor es simétrico.

Para acabar la sección, vamos a calcular la fuerza superficial que interviene en la ecuación del movimiento **33**. Puesto que el elemento de volumen tiene seis caras, vamos a sumar seis fuerzas superficiales, una por cada cara. Teniendo en cuenta que caras paralelas tienen vectores normales con sentidos opuestos, obtenemos

$$\frac{\sum_{k=1}^6 \vec{t}_k(t) S_{part,k}}{V_{part}} = \frac{\sum_{k=1}^3 \left(\sigma(\vec{r}, t) - \sigma(\vec{r} - \Delta^k \vec{e}_k, t) \right) \cdot \vec{n}_k S_{part,k}}{V_{part}} \approx \nabla \cdot \sigma(\vec{r}, t). \quad (37)$$

La expresión es precisamente la definición de divergencia cuando el volumen tiende a cero, como estamos en la aproximación al continuo, aproximamos la expresión a la divergencia. El término Δ^k es el tamaño del elemento de volumen en la dirección \vec{e}_k , como comentamos antes, las fuerzas en tres caras se evalúan con la posición del centro de masas de una partícula del medio y las otras fuerzas en la posición del centro de masas de las partículas materiales contiguas. Vemos que el resultado de la sumatoria de las fuerzas superficiales se puede calcular con la divergencia del tensor de tensiones, quedándonos finalmente la ecuación del movimiento de una partícula material como

$$\rho(\vec{r}, t) \frac{d\vec{v}(\vec{r}, t)}{dt} \approx \sum_l \vec{f}_l(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \sigma(\vec{r}, t). \quad (38)$$

2.1.4.2 Deformación

Decimos que un material se ha deformado si la distancia entre dos partículas del medio ha cambiado con respecto a la configuración inicial. Necesitaremos una magnitud que nos informe de este cambio. Trabajaremos con deformaciones finitas, sin la aproximación infinitesimal que se suele hacer. La primera extensión que se hizo para deformaciones finitas fue en el trabajo de Murnaghan [36], que es el que tomamos como principal referencia. Para ello empezaremos definiendo el vector desplazamiento \vec{u} de una partícula material:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{r}(\vec{r}_0, t) - \vec{r}_0. \quad (39)$$

Obviamente podemos describir el vector desplazamiento usando la descripción lagrangiana o euleriana.

La distancia entre dos partículas del medio distintas es la diferencia de sus vectores posición, como observamos en la figura 24. El gorro sobre el vector es para indicar que es otra partícula material.

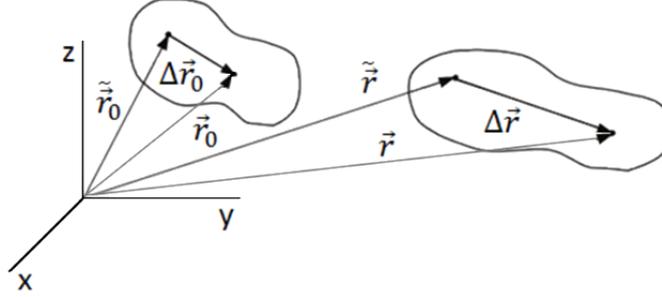


Figura 24: Diferencia de las posiciones de dos partículas materiales de un medio inicial y en un tiempo t distinto, donde se observa que el medio se ha deformado.

La diferencia de vectores posición es en el mismo tiempo, así lo que estamos expresando es la distancia física entre las partículas materiales. Los dos partículas materiales que hemos escogido deben estar próximas, podemos escribir $\tilde{\vec{r}} = \vec{r} + \vec{h}$. Al final haremos el límite en el que esas partículas del medio son la misma. Esto lo hacemos porque nos interesa saber la deformación de cada partícula material individualmente, si la distancia entre esas partículas del medio fuese arbitraria, estaríamos calculando la deformación total, la de todas las partículas materiales que se encuentran en esa distancia, diluyendo la información de una sola.

La diferencia de dos vectores desplazamientos, usando la definición **39**, se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta \vec{u} = \Delta \vec{r} - \Delta \vec{r}_0. \quad (40)$$

Si la distancia entre partículas materiales no cambia a lo largo del tiempo, la diferencia es cero. En cambio, cuando hay deformación, el vector es distinto de cero. Para cuantificar esta deformación necesitamos una magnitud que dé cuenta de esta diferencia, dado que la distancia es lo que cambia, usando la relación **23** para poner los vectores posición inicial en función de los vectores posición final, vamos a calcular la diferencia entre el módulo de la distancia inicial y final de las partículas materiales:

$$|\Delta \vec{r}|^2 - |\Delta \vec{r}_0|^2 = \sum_{i,j} \left[g(\Delta \vec{r}_i, \Delta \vec{r}_j) - \sum_{m,n} g\left(F_i^m(\tilde{\vec{r}})\tilde{\vec{r}}_m - F_i^m(\vec{r})\vec{r}_m, F_j^n(\tilde{\vec{r}})\tilde{\vec{r}}_n - F_j^n(\vec{r})\vec{r}_n\right) \right]. \quad (41)$$

Por comodidad hemos usado la métrica para calcular el producto escalar, la notación que hemos usado para los vectores es $\Delta \vec{r} = \Delta r_1 \vec{e}_1 + \Delta r_2 \vec{e}_2 + \Delta r_3 \vec{e}_3 = \Delta r^1 \vec{e}_1 + \Delta r^2 \vec{e}_2 + \Delta r^3 \vec{e}_3$, donde la base puede ser cualquiera, no necesariamente cartesiana.

Como la matriz $F_i^m(\tilde{\vec{r}})$ depende de un vector muy pequeño \vec{h} , podemos expresar esta matriz como $F_i^m(\vec{r}) + \mathcal{O}(\vec{h})$, donde el segundo término es proporcional a \vec{h} . De esta manera,

simplificando la expresión obtenemos

$$\begin{aligned} |\Delta \vec{r}|^2 - |\Delta \vec{r}_0|^2 &= \sum_{i,j} \left(g_{ij} - \sum_{m,n} g_{mn} F_i^m(\vec{r}) F_j^n(\vec{r}) \right) \Delta r^i \Delta r^j + \mathcal{O}(\vec{h}) \\ &\equiv \sum_{i,j} 2\varepsilon_{ij} \Delta r^i \Delta r^j + \mathcal{O}(\vec{h}). \end{aligned} \quad (42)$$

Con la definición es inmediato observar que ε_{ij} se transforman como las componentes de un tensor.²² Notemos que este tensor, en el límite cuando \vec{h} tiende a cero, es el que da cuenta de la diferencia entre los módulos. Si no hay deformación, el término a la derecha de la igualdad en la expresión **42** es cero. Este tensor es el **tensor de deformaciones**. El tensor cuando actúa sobre los vectores base informa de la deformación relativa de las tres dimensiones espaciales del elemento de volumen. Las componentes diagonales nos informan de la deformación relativa en la dirección de la dimensión espacial: el eje x, el eje radial, etc. A estas deformaciones se las llama **longitudinales**. Las no diagonales nos informan de las deformaciones en las direcciones perpendiculares a la dimensión, como ilustramos en la figura 25, a esas deformaciones se las conoce como **transversales**.

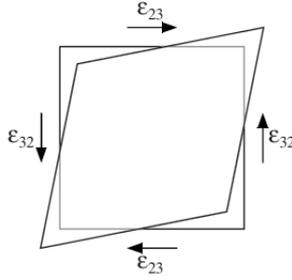


Figura 25: Cara de un elemento de volumen vista desde uno de los ejes que ha sufrido deformación transversal.

Pero el tensor de deformaciones se puede expresar de otra manera. De la relación **23** sabemos que $F_j^i(\vec{r}) = \frac{\partial r_0^i}{\partial r^j}$, por otro lado, como normalmente lo que se conoce es la función $\vec{u}(\vec{r}, t)$, usando la expresión **39** transformaremos $\frac{\partial r_0^i}{\partial r^j}$ en $\frac{\partial(r^i - u^i)}{\partial r^j}$, eso nos deja las componentes del tensor de deformaciones de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left[\sum_n \left(g_{ni} \frac{\partial u^n}{\partial r^j} + g_{nj} \frac{\partial u^n}{\partial r^i} + \sum_m g_{mn} \frac{\partial u^m}{\partial r^i} \frac{\partial u^n}{\partial r^j} \right) \right]. \quad (43)$$

²²Si en vez de usar la expresión **23** hubiésemos usado la relación inversa, las componentes del tensor al que habríamos llegado serían distintas, pero el tensor seguiría siendo el mismo, lo que cambiaría sería la base tensorial. En algunos libros dicen que esos dos tensores son distintos, pero no es correcto, distintas son las componentes, el tensor es el mismo.

Es inmediato ver que el tensor de deformaciones es simétrico. Si la base es ortonormal, finalmente el tensor nos queda

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r^j} + \frac{\partial u_j}{\partial r^i} + \sum_m \frac{\partial u_m}{\partial r^i} \frac{\partial u_m}{\partial r^j} \right). \quad (44)$$

2.1.4.3 Tensor de constantes elásticas

Para acabar la sección, si nos fijamos en la ecuación **38**, tenemos la divergencia del tensor de tensiones, del que no sabemos su dependencia con la posición y el tiempo. Como consecuencia de este hecho, para resolver la ecuación **38** necesitamos más ecuaciones que relacionen el tensor de tensiones con magnitudes que nos permitan resolverla. Hay que introducir **ecuaciones constitutivas**. Son ecuaciones que postulamos y que relacionan distintas magnitudes entre sí, el objetivo de estas es tener el mismo número de ecuaciones que de incógnitas. Esas ecuaciones dependen de parámetros que, a su vez, dependen del material. Por tanto, las ecuaciones constitutivas son ecuaciones que dependen del medio que se estudie.

En la ciencia de materiales se trabaja principalmente con sólidos, una ecuación constitutiva que se cumple generalmente para los sólidos es la que relaciona linealmente las tensiones con las deformaciones y, por tanto, con el desplazamiento \vec{u} . La manera más general de relacionar dos tensores de orden dos es mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = C(\varepsilon) \rightarrow C_j^{i\ kl} = \frac{\sigma_j^i}{\varepsilon_{kl}}. \quad (45)$$

C es conocido como **tensor de constantes elásticas** y pertenece al espacio $T_1^3\mathbb{E}_3$. Las componentes de este tensor son constantes y dependen del medio. Este tensor tiene de manera natural, por su definición, simetrías que permiten reducir el número de componentes independientes. En principio, el tensor de constantes elásticas, al estar definido en un espacio de dimensión tres, tendría 81 componentes independientes como máximo, pero debido a la simetría de los tensores de deformación y tensiones, se puede reducir a 21 componentes independientes [37] (pág. 37). Si tenemos un cristal, como vimos en la parte de simetría de la sección 2.1.1, este tiene unas simetrías asociadas que, cuando definimos las partículas materiales, se mantienen. Eso queda reflejado también en los tensores que hemos definido, esas simetrías reducen el número de componentes independientes. Por ejemplo, para el caso de un cristal cúbico, las componentes independientes del tensor de constantes elásticas son solo tres [37] (pág. 41).

Por supuesto, este tensor depende de la presión, de la temperatura, etc.

2.1.5 Termodinámica de cristales

En las secciones de medios continuos hemos comentado que las partículas materiales tienen magnitudes termodinámicas bien definidas, eso quiere decir que la descripción es local. En esta sección nos vamos a centrar en la termodinámica del equilibrio, es decir, que todo el medio material está en equilibrio y podemos definir magnitudes termodinámicas de manera global. Esto

quiere decir que las magnitudes termodinámicas ya no dependen del punto y tienen el mismo valor en todo el medio. En nuestro caso, nos centraremos en los cristales.

Estas magnitudes están relacionadas con las variables de las partículas que conforman el sistema, como su posición, velocidad, etc. Aunque el objetivo de la termodinámica no es conocer cómo se relacionan esas magnitudes macroscópicas con las microscópicas, ese es el objeto de la física estadística, en termodinámica solo nos importa saber que esas magnitudes macroscópicas existen, porque podemos medirlas, y saber cómo se relacionan entre ellas. La termodinámica es la rama de la física que estudia el comportamiento macroscópico de los sistemas provocado por el continuo movimiento térmico de las partículas, debido a que el sistema tiene temperatura [30].

Trabajaremos en un espacio vectorial \mathbb{R}^n , el de las magnitudes termodinámicas, como pueden ser el volumen, la entropía, etc. La dimensión n depende del número de variables independientes que tengas el sistema, sus grados de libertad, esto depende del número de interacciones que tenga el sistema con sus alrededores.

2.1.5.1 Ecuaciones de estado

La ecuación de estado, que nombraremos EOS, es una relación matemática entre distintas magnitudes de estado. En concreto la ecuación térmica de estado es muy útil porque relaciona las magnitudes (T, p, V, n) entre sí. En ciencia de altas presiones, esta ecuación es fundamental, ya que nuestro trabajo es precisamente ver cómo cambian las magnitudes con la presión. Nosotros vamos a describir dos ecuaciones térmicas de estado, que son las que hemos usados en nuestra investigación, la de Murnaghan [38] y la de Birch-Murnaghan [39].

Antes de comenzar debemos comentar unos aspectos importantes. Aunque el cristal pueda ser anisótropo, lo que importa a la hora de saber su ecuación de estado es cómo interacciona con los alrededores. En nuestros montajes experimentales los alrededores están configurados de tal manera que ejercen sobre el cristal una presión uniforme sobre toda la superficie del sólido, se suele decir que el sólido está bajo presiones hidroestáticas. Eso se traduce en que la ecuación térmica de estado del sólido dependerá de una única presión y no de las tensiones.²³ Lo que legitima la manera de proceder que usaremos a continuación. También debemos comentar que en un cristal, con la aproximación de Born-Oppenheimer, la presión tiene tres contribuciones distintas:

$$p = p_m + p_a + p_e. \quad (46)$$

Donde p_a es la contribución debido al movimiento de los iones (o átomos) y p_e es la contribución debido a los electrones de conducción, como es el caso de metales y semiconductores dopados. Por último, p_m es la contribución mecánica a temperatura cero, incluso en ausencia de temperatura, las fuerzas internas mantienen al sólido unido, es decir, ejercen una presión, como vimos en

²³De la ecuación **38**, sabiendo que las partículas del medio no tienen aceleración al estar el sólido fijo y bajo las condiciones de contorno de misma presión en la superficie del sólido, se saca que la presión es la misma también en el interior del sólido.

la sección 2.1.3. Nosotros nos vamos a centrar en la presión mecánica, que es la que usaremos en nuestros experimentos, es decir, nuestros modelos son en ausencia de temperatura. Para la presión iónica se puede emplear el modelo de Mye-Grüneisen [13, 26] (pág. 173) [40] y para la contribución electrónica un modelo de gas libre cuántico [13, 41] (pág. 183), hay muchas referencias que hablan de estas ecuaciones de estado, pero he citado las que a mi parecer son más claras o dan más detalles sobre las dependencias de las magnitudes. Sin más dilación, las ecuaciones térmicas de estado que describiremos en esta sección son las siguientes:

- **Murnaghan:** Esta ecuación consiste en la suposición de que el módulo de compresibilidad varía linealmente con la presión:

$$B(p) = B_0 + B'_0 p. \quad (47)$$

Integrando la fórmula del módulo de compresibilidad $B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ y despejando la presión obtenemos

$$p(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]. \quad (48)$$

A su vez, de la propia definición de presión termodinámica $p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}$, integrando obtenemos la energía interna:

$$U(V) = U_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{1}{B'_0 - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}. \quad (49)$$

Obviamente no hay dependencia con la entropía, cuando la temperatura es cero la entropía también. El modelo de Murnaghan describe bien el comportamiento del sólido bajo presiones hidroestáticas, pero es un modelo donde se hace la aproximación lineal del módulo de compresibilidad, para presiones grandes, el cristal puede tener dependencias no lineales, para cambios en el volumen más grandes del 10 %, es decir, para $V/V_0 < 0,9$ el modelo falla [42].

- **Birch-Murnaghan:** Este modelo, que abreviamos BM, es un intento de extender el rango de validez de la ecuación de estado para el sólido. La ecuación de estado de Birch-Murnaghan se basa en la deformación euleriana f . Del trabajo de Murnaghan [38] sabemos que si un elemento de volumen se deforma, la relación entre el volumen inicial y el final es

$$V_{part,0} = V_{part} \sqrt{1 - 2I_1 + 4I_2 - 8I_3}. \quad (50)$$

Donde I_i son números llamados invariantes de deformación, dependen del tensor de deformaciones y, por tanto, de la posición de la partícula del medio. Pero Birch [39] mostró que si la presión sobre un sólido es bajo presiones hidroestáticas, esta expresión, incluso si el medio es un cristal, relaciona el volumen inicial de todo el cristal con el volumen final de todo el cristal:

$$V_0 = V(1 - 2\varepsilon)^{\frac{3}{2}}. \quad (51)$$

Donde ε es la deformación del elemento de volumen y es la misma para todos las partículas del medio.²⁴ Por eso, como comentamos antes, podemos hablar de presión en el sólido, las tensiones no aparecen. Como en los experimentos se aplica presión, la deformación es negativa, definimos $f = -\varepsilon$ para trabajar con deformaciones positivas y despejamos, quedando

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]. \quad (52)$$

A este parámetro f se le conoce como **deformación euleriana**. Birch postuló que la energía interna era una función polinomial de la deformación euleriana: $U = \sum_{k=0}^n c_k f^k$. Para conocer los coeficientes basta imponer algunas condiciones en las magnitudes termodinámicas. Es decir, en el límite de deformación cero, las magnitudes deben tender a su valor previo a la deformación:

$$\lim_{f \rightarrow 0} \{V; U; p; B; B'; \dots\} = \{V_0; U_0; 0; B_0; B'_0; \dots\}. \quad (53)$$

Con estas condiciones obtenemos para los tres primeros parámetros lo siguiente:

$$\begin{aligned} c_0 &= U_0, \\ c_1 &= 0, \\ c_2 &= \frac{9}{2} V_0 B_0, \\ c_3 &= \frac{9}{2} V_0 B_0 (B'_0 - 4). \end{aligned} \quad (54)$$

De esta manera, las ecuaciones para la energía y la presión a tercer orden son:

$$\begin{aligned} U(V) &= U_0 + \frac{9}{8} V_0 B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left\{ 1 + \frac{(B'_0 - 4)}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \\ P(V) &= \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (55)$$

2.1.5.2 Transición de fase

Otro de los fenómenos que ocurren muy a menudo cuando trabajamos a altas presiones es la transición de fase. Una fase es una región del medio material en la cual no hay dependencia local de las magnitudes, no hay gradientes, es decir, las magnitudes termodinámicas están bien definidas para toda esa región. Una fase puede diferir de otra porque su estructura interna es distinta. Por ejemplo, el agua líquida y el agua en estado gaseoso son el mismo medio pero están en distinta fase; o el cristal pirovanadato de zinc, cuya nomenclatura es $Zn_2V_2O_7$, que puede

²⁴Como la presión es la misma en todo el sólido, la deformación de todos los elementos de volumen es la misma, pero esta deformación es la total del elemento de volumen, debido a la anisotropía del sólido, pueden haber direcciones que se deformen más o menos, es decir, la deformación no es isótropa.

tener estructura cristalina monocónica y tricónica, ambas son fases sólidas, pero distintas. Es decir, distintas fases tienen propiedades macroscópicas distintas. Otro ejemplo clásico de fases distintas donde se pueden apreciar las diferencias en las propiedades macroscópicas es en el diamante y el grafito, como vemos en la figura 26. Por tanto, el fenómeno de la transición de



Figura 26: Dos cristales del mismo elemento químico, el carbono. El cristal de color negro es el grafito y el transparente es el diamante, dos materiales con propiedades físicas distintas como la dureza, la compresibilidad, la conductividad, etc. En la imagen se puede apreciar claramente las diferencias en las propiedades ópticas que tienen.

fase es cuando un medio pasa de una fase a otra. La parte de la termodinámica que se ocupa de las transiciones de fase es muy amplia, nos limitaremos a comentar la clasificación que se hace de estas transiciones y por qué ocurren.

En los experimentos en condiciones extremas, las condiciones del experimento implican que el sistema, en nuestro caso el cristal, evoluciona con las ligaduras $(T, p, n) = cte$. En el montaje experimental, el sistema es el cristal y los alrededores con los que interactúa un medio que lo rodea, más adelante daremos los detalles de cómo es el montaje. En estos experimentos se selecciona una presión y una temperatura, una vez se llega a esos valores, se mantienen fijos y se deja al sistema evolucionar. El montaje experimental es cerrado, el cristal tiene siempre la misma cantidad de moles n . En conclusión, con estas ligaduras, el segundo principio de la termodinámica se traduce en que el potencial de Gibbs debe ser mínimo. En los cálculos teóricos realizados se buscan predecir cambios de fase usando este hecho, como vemos en la figura 27.

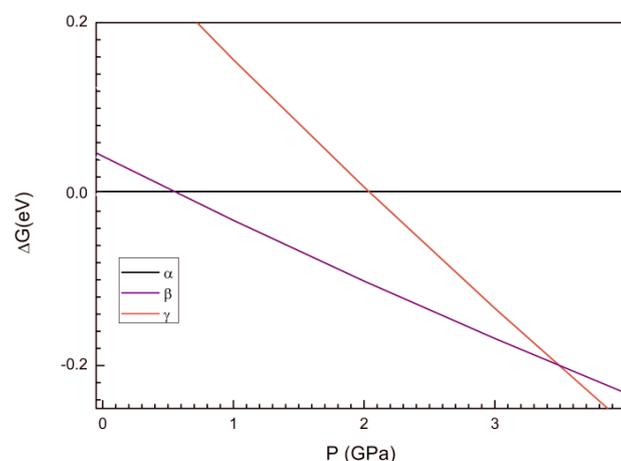


Figura 27: Ejemplo representativo de un material con tres fases en el que se grafica la diferencia del potencial de Gibbs con respecto a la fase α frente a la presión. Hay dos transiciones de fase.

Conociendo que lo que determina los cambios de fase es el mínimo del potencial de Gibbs, se calcula el potencial de Gibbs de distintas fases de un mismo material y se representa gráficamente frente a la presión. En la imagen vemos que para cada presión hay una fase que tiene la mínima entalpía libre. A esa presión, esa fase es la más estable. Pero podemos observar que, alrededor de 0,5 GPa, las fases α y β se cruzan. A partir de esa presión la fase más estable es la β , ha ocurrido una transición de fase.

Pero, si la dependencia del potencial de Gibbs es $G = G(T, p, n)$ y las magnitudes son constantes, para que G cambie es necesario que alguna variable interna cambie. Es decir, bajo esas condiciones hay una variable interna que es obligada a variar para llegar a la otra fase.

Otra manera de calcular si hay transición de fase a temperatura cero es graficando curvas de energía y volumen. Cuando la temperatura es cero sabemos que el potencial de Gibbs y la entalpía son la misma, es decir, $G = H$. Cuando hay transición de fase $G_\alpha = H_\alpha = H_\beta = G_\beta$, como $H = U + pV$ y la transición de fase ocurre a la misma presión, tenemos que $H_\alpha = U_\alpha + pV_\alpha = U_\beta + pV_\beta = H_\beta$. Despejando la presión obtenemos

$$p = -\frac{U_\beta - U_\alpha}{V_\beta - V_\alpha}. \quad (56)$$

Si graficamos las energías frente al volumen de las dos fases, cuando tengan ambas la misma pendiente, entonces hay transición de fase. Recordemos que la pendiente solo puede pasar por un punto de la curva, como vemos en la figura 28. En la figura mostramos dos curvas pertenecientes

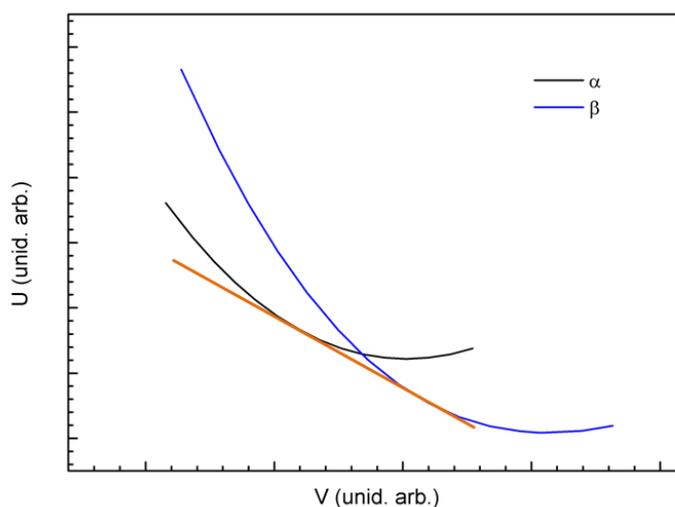


Figura 28: Curvas de energía y volumen de las fases α y β de un material. Las unidades se han escogido arbitrarias. En línea naranja hemos representado la recta tangente que une las dos curvas, cuyo valor de la tangente es la presión de transición.

a dos fases de un material y la recta naranja que es la presión de transición.

Para acabar esta sección discutiremos los distintos tipos de cambios de fase que existen y cómo se nombran. La clasificación dependen del criterio que se use.

- **Criterio termodinámico:** Cuando ocurre la transición de fase las magnitudes termodinámicas presentan discontinuidades. Atendiendo qué magnitudes tienen discontinuidades, la clasificación es la siguiente:

1. **Primer orden:** Presentan discontinuidad las variables como el volumen V , la entropía S , la energía interna U o la entalpía H .
2. **Segundo orden o superior:** En la de segundo orden presentan discontinuidades las primeras derivadas de las magnitudes antes mencionadas: la capacidad calorífica a volumen constante, el coeficiente térmico, etc. La de tercer orden presenta discontinuidades en la segunda derivada, etc.

- **Criterio químico-cristalográfico:** En las transiciones de fase hemos comentado que hay una variable interna que cambia para llegar al mínimo de la entalpía libre, esta puede ser una variable que describa la posición de los átomos, los enlaces, etc. Podemos clasificar las transiciones de la siguiente manera:

1. **De desplazamiento:** Los enlaces presentan una pequeña distorsión, ya sea rotacional o de dilatación. Los desplazamientos necesarios para la transición son pequeños, en un rango del orden de $[10^{-2}, 10^{-1}]$ Å. Las distintas fases presentan una relación de simetría conocida como grupo-subgrupo.²⁵ Esto permite definir un parámetro de orden utilizado para la descripción termodinámica de la transición.
2. **Reconstructiva:** Involucra un cambio grande en la fase, una fuerte distorsión. Precedido de la rotura de enlaces entre primeros y segundos vecinos, por tanto, requieren grandes desplazamientos los átomos.
3. **Orden-desorden:** Se produce el intercambio de posiciones entre átomos diferentes seguido de pequeños desplazamientos.

Estos criterios no son independientes, por ejemplo, una transición de fase puede ser al mismo tiempo de segundo orden termodinámicamente y de desplazamiento químicamente.

2.2 Fundamentos experimentales

En esta parte del libro comentaremos los conocimientos más enfocada a los experimentos. Comentaremos las principales medidas que realizamos, los dispositivos que son necesarios y los análisis que se deben hacer una vez obtenidos los datos experimentales. En nuestra investigación, principalmente hemos realizado dos tipos de experimentos: difracción de rayos X y absorción. La estructura en esta parte será primero una introducción de algunos conceptos teóricos de altas presiones necesarios en los experimentos y luego, la teoría necesaria para cada montaje experimental en particular.

²⁵La relación es entre los grupos espaciales, no entre los tipos de grupos espaciales.

2.2.1 Altas presiones

Sabemos que los materiales, en condiciones ambiente, presentan una gran variedad de propiedades que nos son muy útiles para nuestro día a día, como los semiconductores para luces LED, baterías, almacenamiento de gases y un largo etcétera. Entonces, ¿por qué nos interesan las altas presiones? Por un lado, los materiales a altas presiones pueden tener propiedades más deseables, mejor conductividad, mayor dureza, mejor luminiscencia, etc. También se da el caso de que aparecen nuevas propiedades que antes de aplicar presión no se tenía, como los materiales piezoeléctricos, que generan campos eléctricos al aplicar presión y se pueden aplicar para pantallas táctiles o sensores; o la aparición de superconductividad. Pero trabajar en la industria con materiales a presiones mayores requiere tener dispositivos que los mantengan a una presión determinada, a veces esto puede ser muy caro. Por otro lado, hay materiales que tienen fases distintas a altas presiones que tienen mejores propiedades, se puede dar el caso además que esas fases de alta presión tengan tiempos de transición a la fase estable muy largos (años) o tienen barreras cinéticas que les impiden transicionar a menos que se le aporte algo de energía, son las llamadas fases **metaestables**, con fases metaestables ya no necesitamos ningún equipo para mantener la presión, haciendo muy útiles estos materiales. Tenemos el famoso caso del diamante como prueba de ello, el diamante es la fase metaestable del grafito. Hasta ahora hemos comentado aplicaciones de las altas presiones para el mundo tecnológico, pero las altas presiones también son útiles en el mundo de la alimentación, por ejemplo, para conservar alimentos. Por último, desde un punto de vista más elemental, para un físico, como es mi caso, las altas presiones son una ventana para confirmar teorías físicas conocidas, conocer mejor las propiedades de los materiales, para descubrir nueva física, etc.

En esta sección hablaremos teóricamente de cómo podemos generar altas presiones. Primero definamos qué son altas presiones. Partiendo del hecho de que en nuestras condiciones ambiente la presión aproximadamente es de una atmósfera, hay consenso en denominar altas presiones todo aquello superior a 1000 bar [26] (pág. 160), pero dependiendo de qué campo de la ciencia trabajemos, el rango será uno u otro. Por ejemplo, en microbiología o ciencia de la alimentación, altas presiones están en el rango de [100, 1000] MPa, en ciencia de materiales el rango puede ser [1, 100] GPa o incluso superior a 100 GPa en algunos grupos de investigación. En nuestro caso, en nuestro grupo de investigación, altas presiones son en el rango de [1, 30] GPa. La clave para generar altas presiones es la misma siempre, pero dependiendo de a qué rango queramos llegar, necesitaremos unos dispositivos u otros.

Sabemos que la presión es la fuerza promedio sobre una superficie entre el tamaño de esa superficie,²⁶ como podemos imaginar, ser pisado por un zapato de suela plana, donde la fuerza es el peso de la persona puede doler algo pero no mucho. En cambio, si la misma persona (mismo peso) nos pisa con una suela de tacón, la superficie es mucho más pequeña, ha concentrado toda la fuerza en una superficie menor, la presión es mayor, incrementando el dolor que puedas

²⁶La presión se define como las componentes de tracción del tensor de tensiones cuando las de cizalla son cero.

sentir. Generar altas presiones consiste en este simple ejemplo, más que aumentar la fuerza, que es costoso en términos monetarios, hay que reducir la superficie sobre la que se aplica la fuerza. El objetivo es tener muestras pequeñas y un material con una superficie pequeña para aplicar presiones altas. La figura 29 es muy ilustrativa para entender lo explicado.



Figura 29: Presión ejercida sobre una capa de gomaespuma por una persona con un tacón y con una zapatilla de suela plana, puede apreciarse la diferencia en la profundidad de la gomaespuma en función del calzado.

2.2.1.1 Celda de yunque diamante

Ya sabemos cómo generar altas presiones teóricamente, pero ahora debemos centrarnos en cómo generarlas en la práctica. Para el rango de presiones [1, 30] GPa, el dispositivo más ampliamente utilizado es la celda de yunque de diamante, que abreviamos como DAC. Es un dispositivo que se encarga, mediante un diamante, de transmitir presión a una muestra que queramos medir. La celda de diamante la estructuramos en dos partes, que llamaremos externa e interna, que mostramos con un esquema básico en la figura 30.

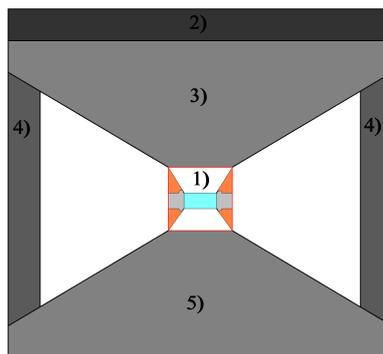


Figura 30: Esquema de una celda de diamante. Los números significan lo siguiente: 1) encuadrado en rojo la parte interna de la celda de diamante, 2) este rectángulo representa los distintos mecanismos que existen para transmitir la presión al pistón, puede ser una membrana, puede ser un sistema de engranajes, etc., 3) el pistón, el encargado de transmitir la presión al diamante 4) representa la estructura de la celda de diamante, la cobertura que permite que todo esté sujeto, 5) es el soporte donde se coloca uno de los diamantes.

La externa son todas las partes que se encargan de transmitir presión desde el exterior al diamante y la interior la que se encarga de transmitir la presión del diamante a la muestra cristalina que se estudia. Tipos de celdas de diamantes hay muchos, difieren en su parte externa: ya sea en su mecanismo de transmisión de presión, en su forma, etc. Aunque la parte externa es diferente, las celdas tienen en común unos cuantos elementos, que son los elementos 2), 3) 4) y 5) de la figura anterior. Por otro lado, todas las celdas de diamante tienen la misma estructura para la parte interna, como ilustramos en la figura 31.

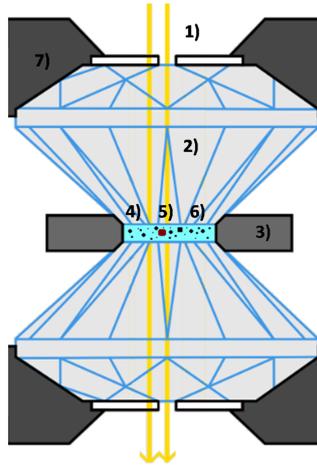


Figura 31: Esquema de la parte interna de una celda de diamante. Los números son 1) el haz de luz que atraviesa la muestra cristalina para estudiar su comportamiento, pueden ser rayos X o luz en el rango óptico, 2) yunque de diamante encargado de ejercer presión, 3) junta cuyo objetivo es alojar la muestra en un agujero sobre su superficie y evitar que los diamantes se toquen, puede ser de distintos materiales, como el acero o el renio, 4) los puntos negros representan la muestra que se quiere analizar, 5) en rojo representamos el sensor de presiones, un material que se encarga de informarnos de cuál es la presión, 6) en celeste representamos el medio que se encarga de transmitir la presión a la muestra que se estudia, asegurando condiciones cuasihidroestáticas, puede ser un sólido, un líquido o un gas y 7) el soporte que permite sujetar los diamantes.

El uso de diamantes viene avalado por el hecho de tener una extraordinaria dureza, lo que le permite resistir muy altas presiones, además de por el hecho de ser transparente en un amplio rango de luz, como el infrarrojo, óptico y ultravioleta cercano para energías ≤ 5 keV y rayos X duros para energías ≥ 10 keV [43], consiguiendo que prácticamente no absorba nada de luz.

Para hacernos una idea de las dimensiones con las que trabajamos, la culata del diamante puede tener un diámetro en el rango de $[100, 700] \mu\text{m}$. El agujero donde se aloja la muestra depende del tamaño de la culata, del máximo de presión que se desea, etc., pero una regla experimental que suele usarse es que el radio del agujero sea aproximadamente una tercera parte del radio de la culata. Por último, debido a que necesitamos una cantidad alta de cristales para hacer difracción en polvo (ver sección 2.2.2.2), estos deben tener un tamaño pequeño, del orden de unas pocas micras. Podemos ver un ejemplo de una junta con muestra en la figura 32.

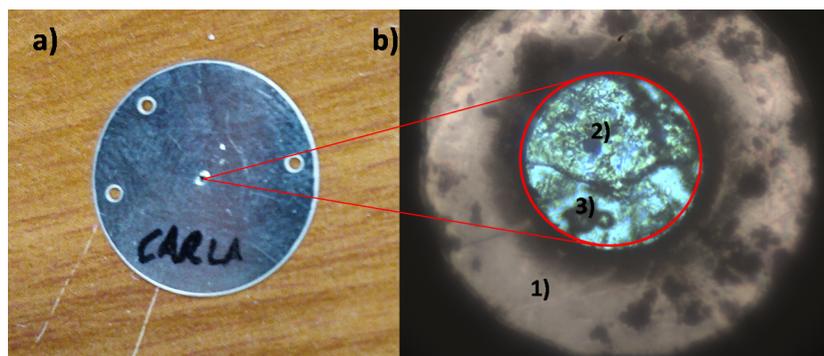


Figura 32: En a) tenemos un junta con un agujero donde se aloja la muestra. En b) tenemos un ejemplo de un agujero cargado de una junta de acero. El agujero está remarcado con un círculo rojo. Podemos observar 1) la junta de acero, 2) monocristales de pirovanadato de zinc y 3) un rubí encargado de informar de la presión.

Como mencionamos, el objetivo del medio transmisor de presión, que llamamos MTP, es que en la muestra la presión sea cuasihidroestática.²⁷ La elección del MTP depende del rango de presiones que queramos estudiar, de la precisión de la hidroestaticidad, etc. En nuestros experimentos usaremos mayoritariamente una mezcla de metanol-etanol-agua MEW (en proporción 16:3:1 respectivamente) y aceite de silicona. En [44] podemos encontrar los límites para los cuales algunos medios de transmisión dejan de ser hidroestáticos.

Por la diferencia de superficies entre el pistón y la culata del diamante, la presión que ejerce el diamante sobre la muestra es mucho mayor. Cada celda de diamante tiene una curva de calibración que establece una relación entre la presión sobre el pistón y la presión del diamante, pero normalmente con unas decenas de bares en el pistón, se generan del orden de gigapascales en el diamante.

Para más información respecto a las celdas de diamante, cómo se prepara e introduce la muestra en la celda de diamante, son recomendables las siguientes referencias: [26, 43, 45, 46].

Por último, en la figura 33 mostramos un ejemplo de celda de diamante real, una de los que usamos en nuestro grupo de investigación.

²⁷Debido a que la gravedad de la Tierra está siempre, condiciones hidroestáticas es imposible tener en la dirección de la gravedad, pero para tamaños pequeños de los medios, la contribución gravitatoria es prácticamente despreciable. En las otras direcciones también es muy difícil tener hidroestaticidad, pequeñas deformaciones en el agujero de la junta también provocan no hidroestaticidad. Por tanto, solo hasta cierta cifra decimal, la presión en todo el sólido es la misma, son condiciones cuasihidroestáticas.



Figura 33: Un ejemplo de celda de diamante que usamos en nuestros experimentos. Se nombran algunas de sus partes.

2.2.1.2 Medición de presión

Uno de los aspectos más importantes en altas presiones es conocer la presión a la que está sometida el material que se estudia. Como la muestra está encerrada en la celda de diamante, y esta no se puede abrir porque se perdería la presión, debemos medir la presión de manera indirecta. Según el sensor de presiones que se use, hay dos maneras principales de averiguar la presión en el interior:

- **Rubí:** El rubí es una cristal que es fluorescente. Cuando se le ilumina con un láser, típicamente en el rango de longitudes de onda del verde y azul [47], el rubí emite dos picos a distinta longitud de onda, como vemos en la figura 34. La longitud de onda a la que emite

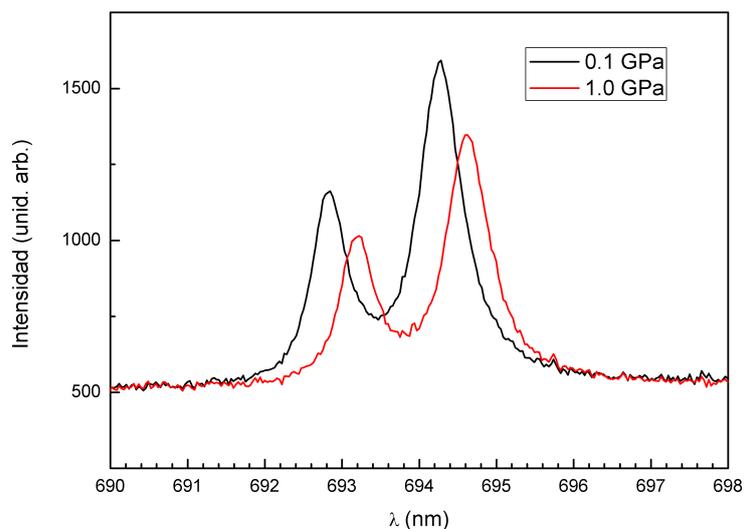


Figura 34: Líneas fluorescencia del rubí a dos presiones distintas, medidas en un experimento de rayos X.

el rubí tras absorber luz depende de la presión. La relación entre la longitud de onda del primer pico y la presión está bien estudiada, distintos autores han propuesto diferentes relaciones [48, 49], pero lo importante es que tenemos una relación $p = p(\lambda)$. Si medimos la longitud de onda a la que reemite el rubí a cierta presión, usando la relación $p = p(\lambda)$ obtenemos la presión. Esto requiere un montaje experimental que tenga incorporado un dispositivo láser y un detector de la fluorescencia.

- **Cobre:** Este se puede usar exclusivamente en experimentos de difracción de rayos X, que explicaremos en qué consisten en la sección 2.2.2.2. El cobre tiene estructura cúbica, es decir, solo tiene un parámetro de red a , conociendo este parámetro podemos conocer el volumen. Como también es bien conocido su módulo de compresibilidad [50], con la ecuación de Birch-Murnaghan podemos calcular la presión. Es decir, primero localizamos los picos de cobre en el patrón de difracción del experimento, como mostramos en la figura 35. Una vez tenemos

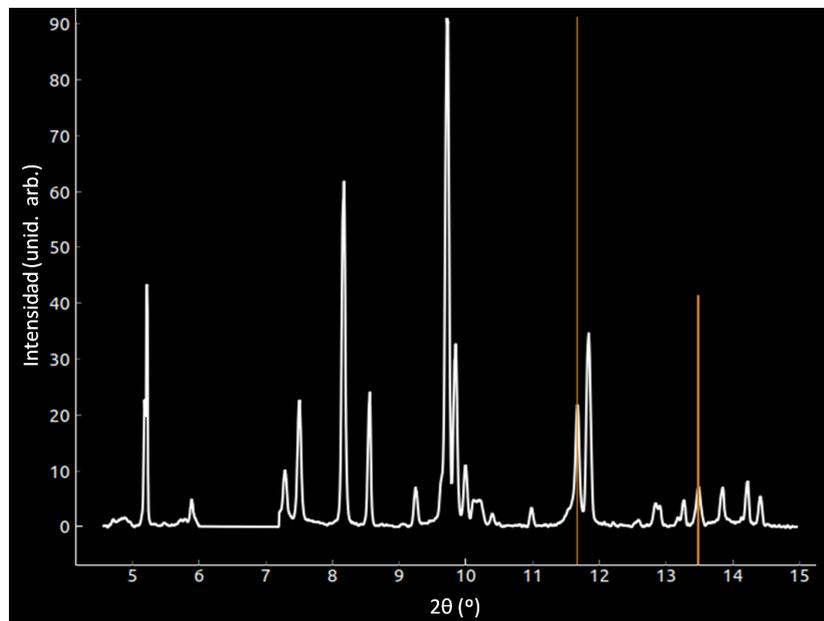


Figura 35: Gráfica del patrón de fracción de una muestra de ortovanadato de níquel, en líneas naranjas se muestran los dos picos del cobre.

los dos picos, cuyos índices de Miller son (111) y (200) respectivamente, mediante la fórmula de distancia interplanar de una estructura cúbica, que es $d = \frac{a}{\sqrt{h_1^2+h_2^2+h_3^2}}$, obtenemos el parámetro de red. La distancia d se obtiene mediante la ecuación de Bragg. El inconveniente de este método es que los picos de la muestra pueden superponerse a los del cobre y dificultar la búsqueda de los picos del cobre.

2.2.2 Montaje experimental: Difracción de rayos X

La detección de los rayos X difractados es un proceso que involucra gran cantidad de conocimientos físicos y gran cantidad de herramientas. Hay que conocer qué son los rayos X, cómo se

producen, cómo se guían, cómo debemos preparar la muestra a estudiar, etc. En esta sección hacemos un repaso de todos esos conocimientos.

2.2.2.1 Rayos X

Como mencionamos anteriormente, los rayos X es luz en el rango de $[10^{-2}, 10^2]$ Å. Las energías de los fotones asociados a esas longitudes de onda son 10^2 y 10^5 eV, si tenemos en cuenta que la energía de un átomo en un gas a una temperatura de 25 grados es $E = \frac{3}{2}kT$, obtenemos que la energía del átomo es $E = 0,039$ eV. Es decir, la energía de los rayos X es altísima.

En esta sección nos interesa conocer cómo se producen los rayos X para poder producirlos y usarlos en nuestros experimentos. Hay dos mecanismos para producir rayos X:

- **Radiación de frenado:** O *bremsstrahlung* en alemán. Todas las partículas que tienen carga eléctrica emiten radiación cuando son aceleradas. Con la suficiente energía cinética cualquier partícula puede emitir rayos X. Para este propósito se suelen usar electrones. Como la energía cinética de los electrones pueden variar continuamente, las longitudes de onda de rayos X que se generan también cambian de manera continua, como observamos en la figura 36.

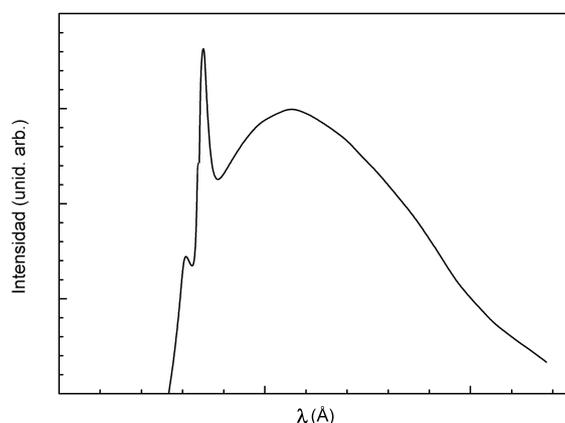


Figura 36: Rayos X generados por el bombardeo de electrones sobre una placa metálica. El continuo se genera por la desaceleración de los electrones al llegar a la placa y los picos por la desexcitación de los niveles atómicos.

- **Desexcitación atómica:** Cuando se bombardea un metal con electrones, si estos tienen suficiente energía, pueden excitar electrones de los átomos del metal, al desexcitarse emiten radiación muy intensa. Como los niveles atómicos son discretos, solo en ciertas longitudes de onda aparece esta radiación, son picos de radiación, también en la figura 36 reflejamos este hecho. Como esta radiación depende de los niveles atómicos y estos dependen del metal

que es bombardeado, a estos picos se les conoce como **líneas características**, ya que son características de cada metal.

El tubo de rayos X permite generar la radiación, consiste en un tubo con dos electrodos, la diferencia de potencial entre estos provoca una corriente de electrones hacia el ánodo, que actúa frenando los electrones y produciendo líneas características. Los valores típicos del voltaje son decenas de kV y de la corriente, decenas de mA. Pero nosotros usamos otras fuentes de radiación.

Los sincrotrones son otra fuente de radiación, son aceleradores de partículas circulares, la radiación emitida por partículas aceleradas circular y relativísticamente es la **radiación sincrotrón**. Pero ¿por qué nos interesa este tipo de radiación? Nos interesa tener un tipo de radiación que podamos guiar fácilmente hacia el equipo donde se monta la celda de diamante, cosa que con un tubo de rayos X no podemos hacer; también nos interesa que el brillo del haz sea grande,²⁸ recordemos que la difracción es un fenómeno muy débil, para poder medir necesitamos que el número de fotones que llegue al detector sea alto sin necesitar mucho tiempo de medición para ello, el brillo más alto se puede conseguir con los sincrotrones. Por último, necesitamos un haz colimado para concentrar la luz en una región específica, en concreto la muestra cristalina, la radiación sincrotrón emite luz altamente colimada. En la figura 37 vemos un ejemplo.

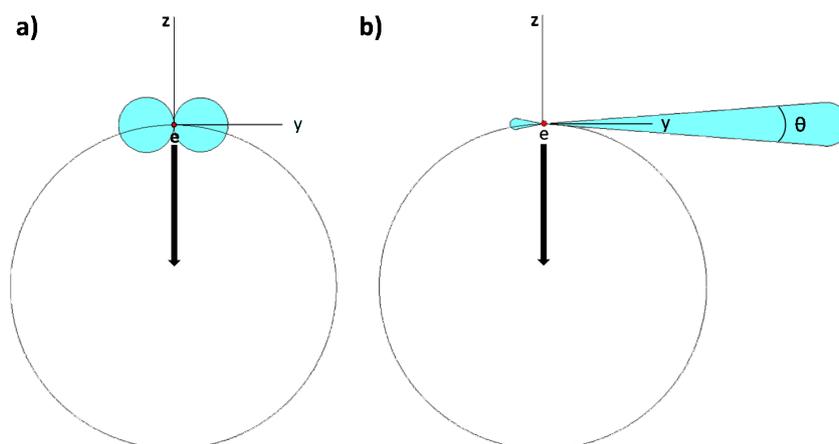


Figura 37: Radiación emitida por un electrón acelerado circularmente. En a) tenemos el perfil de radiación cuando la velocidad es no relativista y en b) cuando la velocidad es relativista. En la dirección del movimiento el lóbulo se alarga. En ambos casos los lóbulos presentan simetría de revolución entorno al eje y.

El diagrama de radiación de un electrón en movimiento circular es el de un dipolo, como observamos en la figura 37 a). Pero a velocidades relativistas, uno de los lóbulos se alarga formando un haz muy colimado, esto lo vemos en la figura 37 b). El cono que forma ese lóbulo tiene una apertura angular que depende de la velocidad como $\theta = \sqrt{1 - \beta^2}$, cuando la velocidad es cercana a la de la luz, el ángulo es muy cercano a cero, provocando que el haz este muy colimado.

²⁸El brillo es una magnitud que está relacionada con la intensidad, es decir, con el número de fotones por unidad de área, para ver una definición más exacta, se puede consultar [19] (pág. 201).

2.2.2.2 Difracción en polvo

Una vez sabemos qué es la estructura cristalina, qué es la difracción de rayos X, etc., nos disponemos a explicar cómo medimos la difracción en una muestra. Hay dos tipos de medición: difracción de monocristal y difracción en polvo. El primero, como indica el nombre, es realizar la difracción de un solo cristal. El segundo consiste en la difracción de un polvo, donde definimos polvo como los cristalitas que se obtienen al dividir un cristal o policristal en partes mucho más pequeñas, del orden de micras, llamamos a la sustancia de la que deriva el polvo sustancia madre. Nosotros solo hablaremos de la difracción en polvo, que es la que hemos usado en nuestros experimentos. Recordemos que el objetivo es usar la difracción de rayos X para averiguar la estructura cristalina de una muestra desconocida.

Alguna de las bondades de usar difracción en polvo es que no presenta muchas dificultades técnicas al someter el polvo a altas presiones o altas temperaturas, como puedan ser roturas, o no hidroestaticidad. Al haber una cantidad grande de polvo, se reduce el efecto de las impurezas que puedan haber en el cristal madre. El tiempo de exposición a los rayos X puede ser muy corto, incluso del orden de μs [51] (pág. 4), ganando mucho tiempo a la hora de hacer medidas y asegurando que las condiciones no han cambiado durante la medición.

Para empezar, de la sección 2.1.2 sabemos que la luz difractada tiene forma esférica, pero la amplitud es solo distinta de cero alrededor de la dirección del vector de onda \vec{k} , en la figura 38 se muestra de manera más clara. Eso nos permite visualizar la onda esférica como un rayo de luz, que es lo que haremos a partir de ahora.

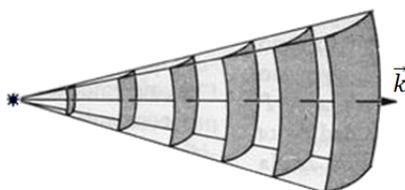


Figura 38: Onda esférica propagándose, donde solo se representa una porción pequeña de la esfera que es la que tiene amplitud distinta de cero.

De la sección 2.1.2.2 recordemos que podemos visualizar los cristales como formados por planos cristalográficos, donde los átomos pueden pertenecer a más de un plano al mismo tiempo. Sabemos que para que haya difracción el haz de rayos X debe llegar con el ángulo adecuado para el plano cristalografico, es decir, debe cumplir la condición de Laue. Como se observa en la figura 39, el haz solo difracta con la segunda familia de planos cristalográficos. Es decir, los rayos X no difractan con todos los planos cristalográficos que tiene un cristal, solo con algunos.

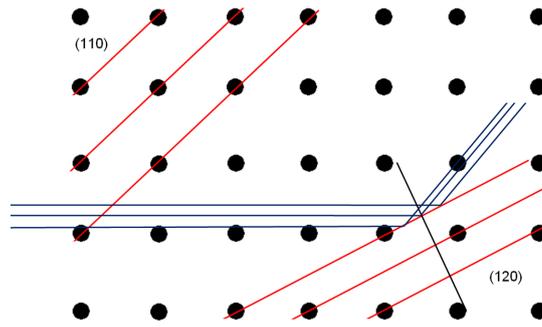


Figura 39: Red cristalina cuadrada donde se representa en rojo dos familias de planos cristalográficas distintas. En azul hay representado un haz de rayos X que difracta con la segunda familia de planos.

Si colocamos un detector plano, perpendicular a la dirección del haz incidente, por la forma que tiene el haz difractado, cuya forma hemos ilustrado en la figura 38, se iluminarán puntos del detector que llamamos **cuentas**, en el esquema de la figura 40 mostramos un ejemplo de rayos X difractando con un solo plano cristalográfico. Pero también ocurre que el ángulo de difracción

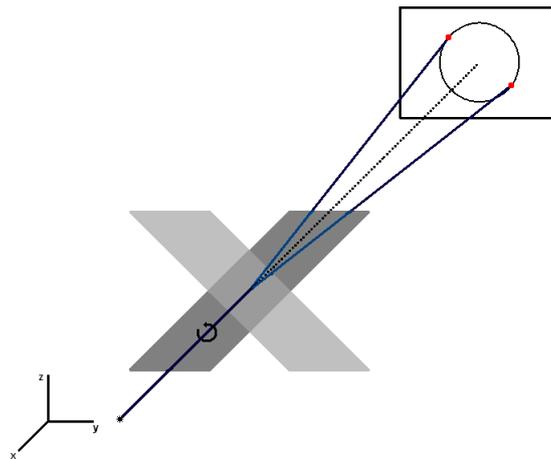


Figura 40: Difracción por un monocristal y otro igual pero rotado cierto ángulo respecto el eje x. Los cristales no están representados a escala. Las líneas azules son los rayos X.

tiene simetría de revolución con respecto el eje del haz incidente, en la misma figura podemos apreciar que un cristal girado con respecto el eje del haz incidente se difracta con el mismo ángulo en otro punto del detector. Si rotásemos el cristal acabaríamos formando un anillo en la pantalla.

La difracción en polvo consiste en tener una gran cantidad de cristallitos, orientados en cualquier dirección, de tal manera que puedan difractar el máximo número de planos cristalográficos, si tenemos un número grande de polvo, formaremos anillos de difracción. Mostramos el esquema en la figura 41.

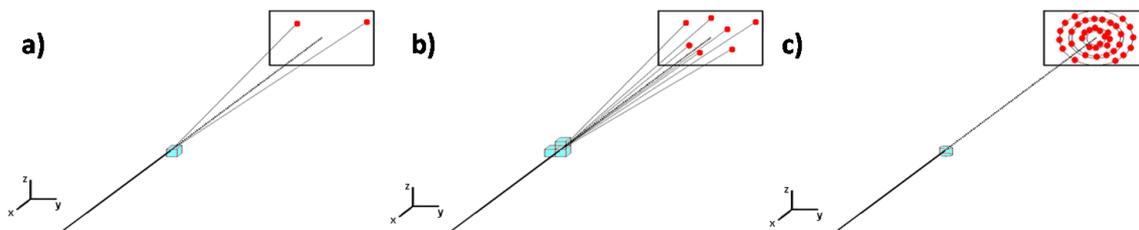


Figura 41: Esquema básico de difracción. En líneas negras representamos los rayos X y el rectángulo representa el detector. En la figura a) tenemos la difracción de un monocristal, en el detector se iluminan algunos puntos, que corresponden a distintos planos cristalográficos. En la figura b) tenemos unos cuantos monocristales, orientados de manera distinta, en el detector aparecen más puntos. En la figura c) el cilindro representa un polvo de cristal, ahora en la pantalla detectamos anillos de difracción, dado el gran número de cristales aleatoriamente orientados que tenemos en el polvo.

El objetivo es que tengamos anillos bien definidos, donde la intensidad en todo el anillo sea homogénea, es decir, que el número de fotones que llega sea aproximadamente el mismo en todas las zonas del anillo.²⁹ Mostramos en la figura 42 la difracción de una muestra en polvo de pirovanadato de zinc.

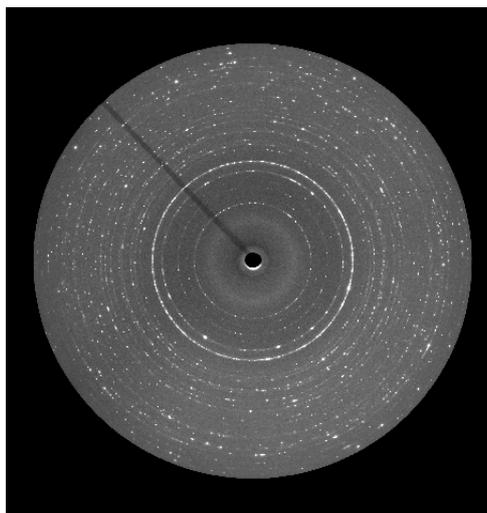


Figura 42: Patrón de difracción de una muestra de pirovanadato de zinc, se aprecian los anillos y cómo en algunos anillos algunas partes están más iluminadas que otras. Se observa homogeneidad en los anillos.

Para acabar, podemos comentar algunos inconvenientes que se presentan en este método. Como veremos en la sección 2.4.2.1, hay muchos parámetros que se pueden obtener con la difracción, los más importantes son los parámetros de red y las posiciones atómicas, si queremos averiguar

²⁹Los cristalitos no están en la misma posición, por lo que aunque difracten con el mismo ángulo, la posición en la pantalla en teoría sería distinta, pero dado que la separación entre cristalitos es de unas pocas micras, la diferencia en la posición de la pantalla es despreciable.

las posiciones atómicas, necesitamos que la cantidad de polvo sea grande, lo suficientemente grande como para que se vean anillos bien definidos. También puede ocurrir el fenómeno de la orientación preferente, que debido a cierta simetría o por cómo se prepara el polvo, hay un número grande de partículas con la misma orientación, provocando que algunos picos tengan zonas mucho más brillantes, como observamos en la figura anterior. También puede ser que debido a la simetría, algunos picos se solapen. Todo esto hay que tenerlo en cuenta a la hora de analizar las medidas.

2.2.2.3 Dispositivo experimental de rayos X

En esta sección hablaremos de los dispositivos que son necesarios para medir la difracción. Solo describiremos brevemente los aparatos que utilizamos, ya que nos centraremos más en las acciones a realizar en un experimento de difracción.

Mostramos en la figura 43 el esquema de la instalación sincrotrón. Esta consiste en un acelerador lineal que acelera los electrones a velocidades cercanas a la de la luz. Después, el haz de electrones entra en un acelerador sincrotrón de refuerzo para elevar más la velocidad, a energías entre 1 y 8 GeV [19]. Finalmente el haz de electrones pasa al sincrotrón principal o anillo de almacenamiento, donde mediante campos eléctricos producidos por dipolos, cuadrupolos y sextupolos se mantienen acelerados, y donde mediante campos magnéticos producidos por imanes se curvan y producen la radiación sincrotrón que llega al haz de línea, que es la cabina donde está montado todo el equipo experimental. Estos imanes y multipolos están distribuidos periódicamente en el anillo de almacenamiento para mantener el haz de electrones dentro de él.

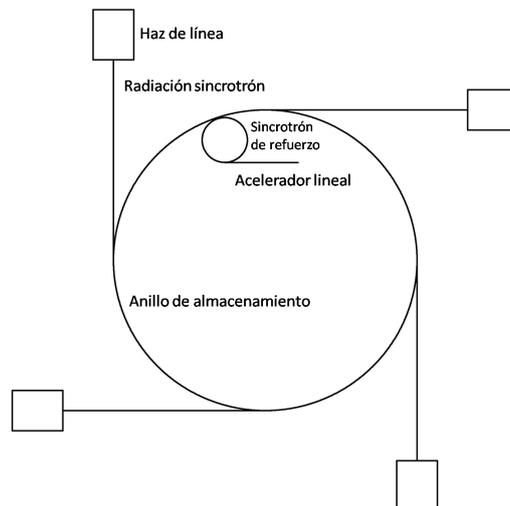


Figura 43: Esquema de funcionamiento de un acelerador sincrotrón.

Una vez llega la radiación al haz de línea debe pasar por una serie de dispositivos para obtener un haz adecuado que pueda ser difractado en la muestra. Vemos el esquema del funcionamiento del haz de línea en la figura 44. Primero atraviesa el separador, el elemento que separa el haz de línea del sincrotrón; para después pasar a través de un atenuador que reduce la intensidad

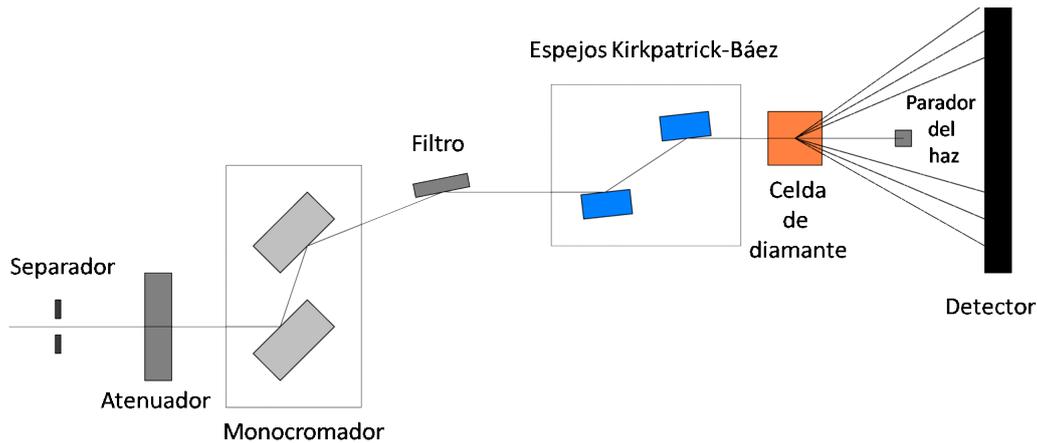


Figura 44: Dispositivos involucrados para obtener un haz de rayos X adecuado para medir.

del haz. En la sección 2.1.2 explicamos la difracción de un haz incidente monocromático, pero la radiación que produce el haz de electrones es policromática. El haz se difracta en un monocromador convirtiendo la radiación en monocromática.³⁰ El filtro elimina difracciones de orden superior producidas por el monocromador. A continuación, el haz llega a un sistema de espejos en configuración de Kirkpatrick-Báez, dado que el objetivo es que la luz atravesase únicamente la muestra y no la junta o cualquier otra material que no se encuentre en el agujero de la junta, estos espejos focalizan la luz a un tamaño lo suficientemente pequeño para que el tamaño del haz sea menor que el agujero, pero lo suficientemente grande para coger una cantidad estadísticamente grande de polvo. Por ejemplo, en ALBA se puede operar con un tamaño del haz de $14 \times 10 \mu\text{m}^2$ [27]. Cuando el haz llega a la celda, se difracta y es detectada finalmente por el detector.³¹ El parador del haz se pone para bloquear el haz incidente, que es mucho más intenso y podría dañar el detector. En el sincrotrón ALBA, la energía de los rayos X con los que se opera está en el rango de [20, 50] keV, estas energías corresponden a longitudes de onda pequeñas, menores a $0,62 \text{ \AA}$, con longitudes de onda pequeñas se reduce la absorción de rayos X por parte del mecanismo de transmisión de presión [9] (pág. 123), evitando pérdida de intensidad.

En la siguiente figura podemos ver una imagen real del equipo experimental dentro del haz de línea. Para más información acerca de los dispositivos utilizados y los sincrotrones se puede consultar [14, 26, 52].

³⁰En realidad convierte la luz en cuasimonocromática, la luz monocromática no existe, pero los resultados teóricos son los mismos cuando se usa luz cuasimonocromática, por eso en la sección 2.1.2 se ha usado luz monocromática.

³¹El tiempo de exposición de la muestra a los rayos X depende de la calidad del polvo, pero normalmente se busca intensidades altas para ver claramente los picos y distinguirlos, puede ser de algunos minutos.

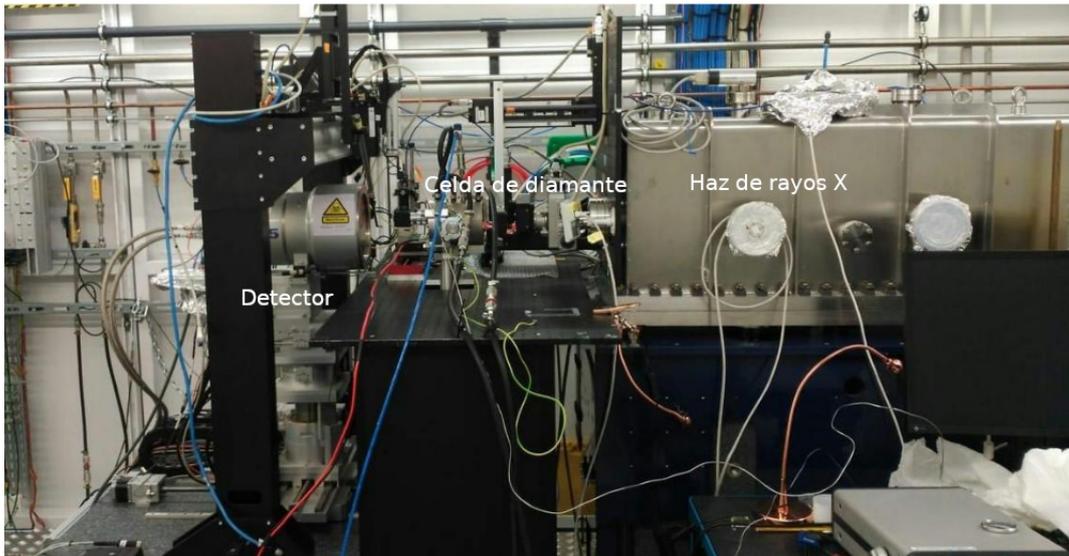


Figura 45: Montaje experimental en el haz de línea MSPD del sincrotrón ALBA.

2.2.2.4 Medición de la difracción

A la hora de medir debemos tener perfectamente alineados la muestra y el haz de rayos X. Para ello debemos realizar un proceso de alineamiento que se muestra en la figura 46.

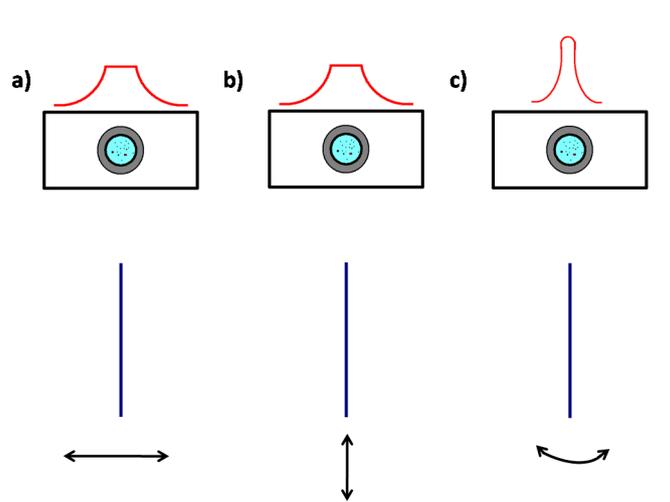


Figura 46: La línea azul representa el haz incidente de rayos X, el círculo azul es el agujero de la junta donde está la muestra, la corona circular gris es la junta y el resto es el resto de la celda. En rojo está representada la intensidad detectada cuando el haz atraviesa el medio. En la figura a) el haz de rayos X se mueve solo en el eje X, en la b), se mueve en el eje y, por último, en la c) gira un cierto ángulo con el eje y como eje de giro.

Se trata de medir la intensidad del haz incidente, para ello se retira el parador del haz. Cuando el haz atraviesa el agujero de la junta, al ser transparente el MTP, la intensidad es alta y aproximadamente homogénea. Pero cuando el haz toca la junta, la intensidad cae bruscamente

al ser esta metálica y absorber los rayos X. Usamos este fenómeno para calibrar. Primero como mostramos en las figuras 46 a) y 46 b), movemos el haz entorno al eje x e y, en el centro de la zona plana es donde está el centro del agujero. Por último, para tener con más precisión el centro, rotamos un cierto ángulo, como vemos en la figura 46 c), en el centro del pico se encuentra el centro del agujero. Notemos que para que este proceso tenga sentido y se vea una caída de intensidad, el haz debe tener un tamaño menor al agujero de la junta.

Una vez alineado, nos aseguramos de tener dos zonas del agujero: una donde tengamos picos de la muestra bien definidos y la otra donde tengamos el sensor de presiones, con esto hecho, ya podemos medir. A veces, para tener más picos de difracción de distintos planos cristalográficos, durante la medición se hace un balanceo de la celda, exactamente igual que cuando se hace el alineamiento mostrado en la figura 46 c), de esta manera, al cambiar la orientación de los cristales, nos aseguramos de tener más planos cristalográficos y, por tanto, unas medidas más buenas. El resultado de la medición se muestra en la figura 42. Anillos de difracción cuyo centro es el eje del haz incidente. Pero ¿cómo podemos saber el ángulo que le corresponde a cada anillo? Para averiguarlo necesitamos saber la distancia al detector, de esa manera formaríamos un triángulo y podríamos averiguar el ángulo, como vemos en el esquema de la figura 47. La distancia h

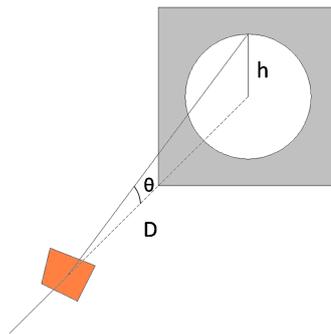


Figura 47: Esquema de la difracción en polvo, donde D es la distancia de la muestra al detector, representada en líneas discontinuas, θ es el ángulo de difracción y h es el radio del anillo. La muestra se representa en naranja y el detector en gris.

es fácil de medir, contando píxeles se puede saber, usamos diferentes programas informáticos para ello; pero no sabemos ni el ángulo ni la distancia D . Para averiguar la distancia se usa un cristal del cual se conocen con precisión sus ángulos de difracción, a este cristal lo llamamos calibrante. Antes de medir la muestra ponemos el calibrante y medimos sus anillos de difracción. Como conocemos el ángulo y conocemos h , averiguamos la distancia D . Ahora ya podemos poner nuestra muestra, conociendo h y D podemos averiguar el ángulo de difracción del cristal.

Al final, para cada presión, la información que recolectamos es una imagen, como la mostrada en la figura 42, que mediante un programa informático nos devuelve un documento que consta de dos columnas. Como mostramos en la siguiente tabla.

Tabla 1: Tabla que muestra un ejemplo de los datos que se recolectan en un experimento de difracción en polvo.

2θ ($^\circ$)	Intensidad (unid. arb)
5,473	4655
5,486	5656
5,473	7009
5,499	8896
\vdots	\vdots

Lo que significan las dos columnas es lo siguiente: la primera es el ángulo con respecto al centro de los anillos y la segunda es la intensidad, definida como el número de cuentas que hay en el anillo que le corresponde a ese ángulo.

Notemos que fuera de los anillos también se detectan cuentas, ya sea de la propia difracción³² o por cualquier otra radiación exterior, pero fuera de los picos de difracción la intensidad es menor. En la sección 2.4.2 veremos cómo analizar estos datos.

Para acabar, comentar que hay una limitación para el ángulo máximo de difracción que podemos medir debido a la celda de diamante. Para cierto ángulo, conocido como ángulo de apertura, los rayos difractados chocan con el soporte del diamante, bloqueando los rayos X, como vemos en la figura 48. En principio esta limitación angular no es ningún impedimento,

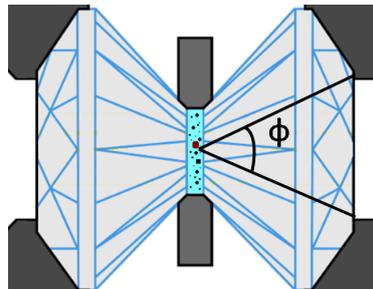


Figura 48: Esquema de la celda de diamante, mostrando el ángulo máximo de difracción de los rayos X.

pero para algunas muestras donde se requiera un número alto de picos, averiguar los parámetros de red y las posiciones atómicas del motivo sí es un problema.

³²Como comentamos en la sección 2.1.2 la intensidad es máxima cuando se cumple la condición de Laue y es menos intensa, aproximadamente cero, pero no nula cuando no se cumple.

2.2.3 Montaje experimental: Absorción óptica

La absorción óptica es el fenómeno por el cual los materiales, cuando interactúan con la luz en el rango óptico, la absorben y luego la reemiten mediante distintos mecanismos, ya sea luminiscencia, ya sea calor, etc. El rango óptico incluye el visible, el infrarrojo cercano y el ultravioleta, las energías del fotón asociado a estas frecuencias tiene un rango aproximadamente de [1, 100] eV [14] (pág. 3). Lo importante es que distintos materiales pueden absorber más o menos energía para la misma cantidad de luz incidente. En los experimentos de absorción óptica tratamos de averiguar los parámetros que nos informan de la capacidad de absorber de los materiales, tanto los parámetros macroscópicos como los microscópicos. Además, en el caso de semiconductores, también nos permite averiguar la anchura de la banda prohibida E_g .

Para tratar la absorción consideramos el medio continuo, además, dado que el elemento de volumen es una celda unidad no primitiva, la densidad es la misma en todos los puntos del medio material. Pero para conocer la expresión matemática de algunos parámetros ópticos, necesariamente tendremos que usar la descripción discreta de la materia.

Los experimentos de altas presiones son muy útiles para observar cómo cambian las propiedades ópticas de los materiales bajo presión.

2.2.3.1 Parámetros ópticos

Cuando la luz atraviesa un medio continuo interactúa con él generando tres procesos distintos: reflexión, absorción y transmisión. La reflexión es la luz reflejada al llegar a la superficie de separación entre el medio y el material; la absorción es la luz que las partículas del material absorben, luego esta luz absorbida puede ser reemitida en forma de luminiscencia, difusión de la luz, procesos no lineales, etc.;³³ la transmisión es la luz que sale del material con la misma dirección y llega al detector. La reflectancia, absorptancia y transmitancia miden el porcentaje de luz que se refleja, absorbe y transmite, se definen respectivamente como

$$R = \frac{I_r}{I_0}, \quad A = \frac{I_a}{I_0}, \quad T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (57)$$

Donde I_r , I_a e I_t son las intensidades de las luces reflejada, absorbida y transmitida. I_0 es la intensidad de la luz inicial antes de interactuar. Estos parámetros cumplen la relación

$$R + A + T = 1. \quad (58)$$

Otro parámetro óptico importante es el **índice de refracción complejo** definido como

$$\tilde{n} = n + i \frac{\omega}{2c} \alpha, \quad (59)$$

³³En realidad la reflexión y la transmisión también son fenómenos en los que las partículas primero absorben la radiación y luego la emiten, la diferencia radica en que los otros fenómenos de reemisión son mucho más débiles.

la parte real n es el **índice de refracción** y nos indica la velocidad de propagación de la onda en el medio, en la parte imaginaria α es la **absortividad** o coeficiente de absorción; ω , la frecuencia de la onda que se propaga y c , la velocidad de la luz.³⁴ Si calculamos la intensidad de una onda plana propagándose en el eje z en un medio con índice de refracción complejo, obtenemos

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (60)$$

Por tanto, α nos está informando de lo que se extingue una onda cuando viaja por el medio, la luz se extingue porque el medio está absorbiendo esa radiación. En conclusión, α nos informa de cuánto absorbe un medio. La definición de índice de refracción complejo es $n = \sqrt{(1 + \chi_e)(1 + \chi_m)}$, donde χ_e y χ_m son las susceptibilidades eléctrica y magnética. Las susceptibilidades dependen del material, si la interacción con la luz es anisótropa, las susceptibilidades son tensores, por tanto, el índice de refracción complejo también. Algunos ejemplos de anisotropía en la absorción y en el índice de refracción podemos encontrarlos en [54] (sec. 21).

Todos estos parámetros que hemos definido dependen de la temperatura, presión, la frecuencia de la luz incidente, etc. En los experimentos de absorción óptica a altas presiones se suele medir la evolución con la presión de T , α y si es semiconductor, también E_g .

2.2.3.2 Absorción óptica

Nosotros hemos trabajado exclusivamente con semiconductores, y solo nos ha interesado medir la anchura de la banda prohibida. Nuestro análisis teórico se centrará en obtener una fórmula que nos permita calcular experimentalmente E_g . Para obtener esta relación debemos tener en cuenta el carácter discreto de la materia, usaremos algunos conceptos de física cuántica que serán explicados con más detenimiento en la sección 2.3.1.

Empezaremos el análisis para relacionar α y E_g de manera general, sin especificar si tenemos un metal, semiconductor o aislante, al final concretaremos en el caso de semiconductores. El proceso de absorción consiste en la absorción por parte de los electrones y los iones de la energía incidente. Por la aproximación de Born-Oppenheimer, la contribución iónica y electrónica se puede tratar por separado, es decir, $\alpha = \alpha_i + \alpha_e$. Ya hemos visto anteriormente que el rango óptico tiene energías del orden de eV, por otro lado, como vimos en la sección 2.1.2, la frecuencia de las vibraciones iónicas es del orden de 10^{12} Hz y la de los electrones del orden de 10^{16} , multiplicando por la constante de Planck y dividiendo entre la carga eléctrica tenemos energías asociadas de meV y eV respectivamente. Para los iones podemos usar la aproximación semiclásica. Siendo ω_0 la frecuencia de vibración de un ion antes de incidir la luz, bajo una fuerza externa del tipo $E = E_0 e^{-i\omega t}$ la solución a la ecuación de Newton es $r(t) = A \cos \omega_0 t +$

³⁴Cuando trabajamos con ondas planas complejas, podemos usar dos tipos distintos de representación: $e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ o $e^{i(\omega t-\vec{k}\vec{r})}$. Si se usa la primera el índice de refracción se define como en 59, si se usa la segunda se define como $\tilde{n} = n - i\frac{\omega}{2c}\alpha$.

$\frac{E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \cos(\omega t + \delta)$. La amplitud de los iones es de unas pocas decimas de amstrongs.³⁵ La frecuencia ω_0 es despreciable frente a la frecuencia de la onda, haciendo que el segundo término de la solución sea mucho más pequeño que el primero.³⁶ La luz prácticamente no afecta al movimiento de los iones, podemos considerar solo la contribución electrónica para la absortividad [58] (pág. 443). La absorción electrónica en el rango óptico es tanto por los electrones que están ligados a los iones como a los que están libres.

Fijémonos en la figura 49. Para definir la absortividad vamos a suponer que tenemos un

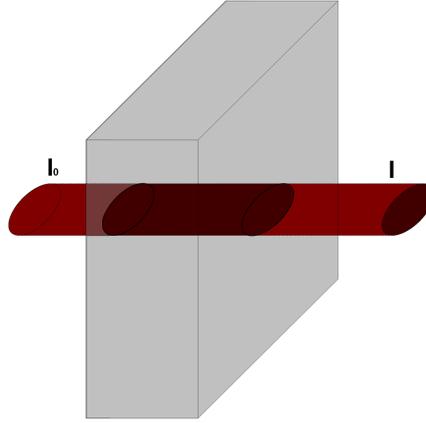


Figura 49: Haz de luz atravesando un elemento de material de grosor muy pequeño.

haz de luz que viaja por un material de grosor muy pequeño en la dirección z , las partículas de ese material, en este caso los electrones, pueden absorber esa luz. La diferencia entre la intensidad que sale y la incidente es proporcional a la intensidad, al grosor del material Δz , a la densidad de electrones n_e y a la sección eficaz de absorción $\sigma_{abs,e}$. Estamos en la aproximación del electrón único, es decir, los electrones no interactúan con los otros electrones, esta es una aproximación muy buena que veremos en la sección 2.3.1.3. Con esta aproximación la sección eficaz puede calcularse como la interacción de la luz con un electrón. La interacción total con todos los electrones es multiplicar la sección eficaz por la densidad electrónica. En el límite del grosor tendiendo a cero tenemos

$$\frac{dI}{dz} = -n_e \sigma_{abs,e} I. \quad (61)$$

³⁵Si pensamos en las vibraciones atómicas, sabiendo que los desplazamientos son pequeños y sabiendo que los parámetros de red son del orden de amstrongs, se deduce que las vibraciones son del orden de décimas de amstrong. En [56, 57] se pueden encontrar valores para las amplitudes de vibración iónica de algunos compuestos.

³⁶Por ejemplo, la luz solar tiene una intensidad por unidad de energía del fotón de $\frac{I}{h\nu} = 10^{18}$ [17] (pág. 53), con la fórmula de la irradiancia de una onda plana $I = \frac{c}{2n} |E_0|^2$, tomando los valores de la permitividad y del índice de refracción del vacío y un valor de la frecuencia de 10^{16} sale un valor del campo eléctrico de $E_0 \approx 71V/m$. Por tanto, $\frac{E_0}{r} \approx 10^{-53}$. Las lámparas que usamos en los experimentos para iluminar la muestra tienen menos intensidad que la luz solar, por tanto, el segundo término es mucho más pequeño que la amplitud de vibración del ion.

El signo menos es porque la energía se va reduciendo. Si resolvemos la ecuación diferencial obtenemos

$$I(z) = I_0 e^{-n_e \sigma_{abs,e} z}. \quad (62)$$

Es decir, esta es la función que nos informa de la intensidad que pierde la luz cuando atraviesa un medio que absorbe. Si comparamos con la función **60**, sacamos la conclusión de que $\alpha_e = n_e \sigma_{abs,e}$. La sección eficaz es un parámetro que mide el área efectiva en la que una partícula incidente interacciona con otra partícula que llamamos blanco. En nuestro caso la incidente es luz y el blanco es el electrón. La sección eficaz de un solo electrón es definida como

$$\sigma = \int_{\partial V} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_i(\Omega)}{N_0(A)}. \quad (63)$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es la sección eficaz diferencial, definida en función de parámetros experimentales: el número de partículas incidentes por unidad de área $N_0(A)$ ³⁷ y el número de partículas incidentes que han interactuado con el blanco por unidad de ángulo sólido $N_i(\Omega)$, para más información sobre secciones eficaces se puede consultar [23, 59]. Lo importante es que $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ se puede calcular teóricamente en cualquier marco teórico: mecánica clásica, cuántica, relativista y teoría cuántica de campos. Qué marco usemos depende de qué partículas interaccionen, de la precisión deseada, etc. Por ejemplo, para calcular la absorción de los electrones en un gas, salvo un factor corrector cuántico, se puede usar mecánica clásica. En nuestro caso, en cristales y en el rango óptico, es más preciso usar mecánica cuántica, pero solo tratamos cuánticamente al electrón, la luz se trata clásicamente. Esto en principio supone un problema, porque sabemos calcular la sección eficaz cuando la partícula incidente se trata cuánticamente, pero en este caso la incidente es luz, no podemos usar la ecuación de Schrödinger. Usaremos la definición experimental para calcularla.

Al integrar la sección eficaz diferencial en toda la superficie obtenemos $\sigma = \frac{N_i}{N_0(A)}$, donde N_i es el número total de partículas que han interactuado. Que el electrón absorba luz de forma discreta tiene cierta probabilidad, podemos ver este proceso como que cada vez, en vez de absorber luz en una cantidad discreta, ha absorbido un porcentaje de esa luz, ese porcentaje es la probabilidad de absorber. Si tenemos 1000 electrones, y la probabilidad de absorber de un electrón es de un 30 %, eso significa que las partículas de luz absorbidas han sido 300. Es decir, el número de fotones que interaccionan se calcula con la probabilidad de que el electrón cambie de estado por haber absorbido luz. En conclusión, el número de partículas que interaccionan es igual a la probabilidad de absorción del electrón $N_i = P_{abs}$. Como los estados cuánticos de los electrones en un cristal son prácticamente continuos, calculamos la probabilidad usando la regla de oro de Fermi [59] (pág. 538):³⁸

$$P_{abs}^+ \approx t W_{abs} = t \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{abs}|^2} \rho(E_i + h\nu) f(E_i) [1 - f(E_i + h\nu)]. \quad (64)$$

³⁷Aunque tratemos la luz clásicamente, está hecha de fotones y los electrones solo absorben cantidades discretas de energía $h\nu$, es decir, fotones.

³⁸En la regla de oro de Fermi lo que es proporcional a la probabilidad $\overline{|V_{abs}|^2}$ no es la densidad de estados, es el número medio de estados accesibles comprendidos entre las energías E y $E + dE$, es decir, $\frac{dN_{estados}}{dE}$. Cuando la temperatura del sistema es cero, $\frac{dN_{estados}}{dE} = \rho(E)$, pero cuando es distinta de cero $\frac{dN_{estados}}{dE} = \rho(E)f(E)$,

E_i es la energía del estado inicial del electrón que cumple la condición $E_f = E_i + h\nu$, donde los subíndices indican final e inicial, el término $h\nu$ en la regla de Fermi viene de cuando se calcula una perturbación armónica. $|\overline{V_{abs}}|^2$ es la probabilidad total desde un estado inicial del electrón a cualquier estado final. Depende del potencial de interacción, que es distinto dependiendo del fenómeno que esté involucrado, ya sea interacción luz-electrón, interacción luz-electrón-fonón, interacción luz-electrón-excitón, etc. También es este término el que indica si la interacción con la luz es anisótropa, en ese caso α sería un tensor. Cuando sacamos la expresión de la regla de oro de Fermi estamos sumando sobre todos los posibles estados finales, por tanto, debemos de poner los estados finales que no estén ocupados, como los ocupados siguen la estadística de Fermi-Dirac, los desocupados siguen la estadística $1 - f(E)$, que al hacer la integral se convierte en $1 - f(E + h\nu)$. Por otro lado, también hay que multiplicar por la distribución estadística de los estados iniciales $f(E)$, cuando no hay temperatura el estado de ocupación es uno y por eso nunca se pone nada, pero cuando hay temperatura el estado inicial que estamos calculando tiene una probabilidad menor que uno de estar ocupado.

También debemos tener en cuenta que el detector solo detecta luz transmitida, pero no sabe si esa luz proviene de la luz incidente que no ha interactuado o si es luz que ha sido reemitida con la misma energía y dirección por el electrón. A la probabilidad de absorber hay que restarle la probabilidad de que se vuelva a reemitir la luz con la misma energía y dirección. De manera análoga a **64** obtenemos

$$P_{abs}^- \approx tW_{abs} = t \frac{2\pi}{\hbar} |\overline{V_{em}}|^2 \rho(E_i + h\nu) f(E_i + h\nu) [1 - f(E_i)]. \quad (65)$$

Tenemos que $|\overline{V_{em}}|^2 = |\overline{V_{abs}}|^2$, al ser el potencial de interacción hermítico y ser los estados iniciales y finales los mismos.³⁹ Pasando el tiempo al dividendo nos queda $N_0(A)/t$, eso es el flujo medio de fotones por unidad de área y tiempo, es decir, $N_0(A)/t = \frac{I}{h\nu}$ [17] (pág. 53). Tenemos $\alpha = n_e \sigma_{abs,e}$, pero esto es válido si todos los electrones están en el mismo estado inicial, como no lo están, α es la suma de la sección eficaz sobre todos los estados iniciales que cumplan $E_f = E_i + h\nu$, realizando la resta **64** - **65**, y combinando el resultado con $\sigma = \frac{N_i}{N_0(A)}$, la absorptividad queda de la siguiente manera:

$$\alpha(h\nu) \approx \frac{2\pi\omega \sum_i |\overline{V_{abs}}|^2 \rho(E_i + h\nu) [f(E_i) - f(E_i + h\nu)]}{I}. \quad (66)$$

La evaluación de $|\overline{V_{abs}}|^2$ en el caso de semiconductores intrínsecos se puede consultar en distintos libros o artículos, para una descripción detallada se recomienda [60, 61]. Pero para nuestros experimentos solo nos interesa analizar la densidad de estados. La densidad de estados se calcula como

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^3} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})}. \quad (67)$$

donde $f(E)$ es la distribución estadística de los estados, que depende de la temperatura. Por ejemplo, un gas ideal cuántico de partículas libres sigue una distribución de Fermi-Dirac.

³⁹En la emisión los estados finales son los iniciales de la absorción y los iniciales son los finales de la absorción. Pero la integral en el caso de la emisión es sobre los estados iniciales de emisión.

Donde $E(\vec{k})$ es la relación de dispersión. En un semiconductor intrínseco, la relación de dispersión nos lleva a que la densidad de estados es proporcional a $(h\nu - E_g)^{\frac{1}{m}}$ [60] (secs. 9.4 y 9.5), quedando la absorptividad como

$$\alpha(h\nu) \approx \begin{cases} C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{m}} & \text{si } h\nu > E_g \\ 0 & \text{si } h\nu \leq E_g. \end{cases} \quad (68)$$

Donde C es el parámetro que depende de las constantes, de la probabilidad de transición y de la distribución estadística. Cuando la interacción del electrón es solo con luz clásica tenemos una transición **directa**, teniendo $m = 2$. Cuando interacciona con luz y con una acústica la transición es **indirecta**, en este caso $m = 1/2$.⁴⁰ Ya tenemos relacionados α y E_g . Fijémonos que en el caso de ser la absorptividad un tensor, elijamos la dirección que elijamos, la banda prohibida es la misma, por tanto, no nos importa el carácter tensorial de la muestra a la hora de medir la anchura. Ahora solo tenemos que explicar cómo realizamos las medidas.

2.2.3.3 Dispositivo experimental de absorción óptica

Como con la difracción, haremos una breve descripción de los dispositivos necesarios.

En la figura 50 vemos el esquema básico del dispositivo experimental. Tenemos una lámpara-

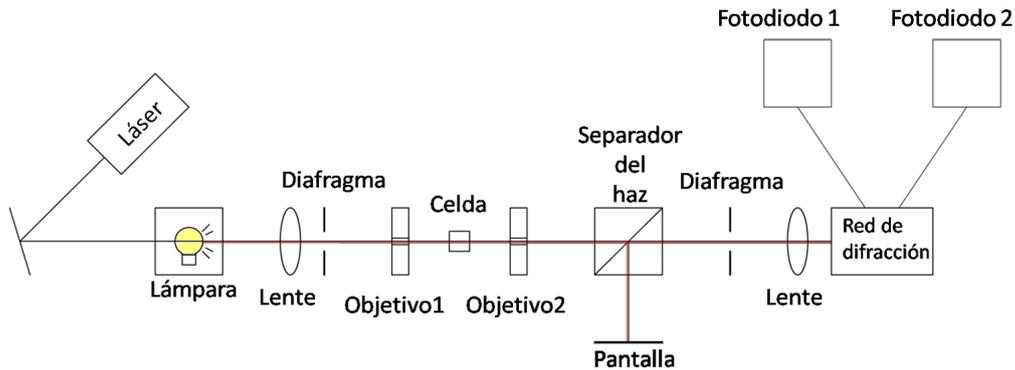


Figura 50: Dispositivos involucrados para medir la transmisión de luz óptica en un material. Donde la lámpara puede ser halógena o ultravioleta, depende de en qué rango de energías esperamos que esté la banda prohibida.

ra que emite radiación policromática en el rango de luz que necesitemos. La luz que sale de la lámpara es focalizada con una lente para no perder intensidad y reducir su tamaño. La luz se focaliza en un diafragma que deja pasar la intensidad deseada. A continuación la luz llega a un objetivo que focaliza la luz a un tamaño lo suficientemente pequeño como para solo incidir en la muestra alojada en la celda de diamante, de esta manera nos aseguramos que la luz que sale de la celda es solo luz transmitida, la incidencia es perpendicular a la cara de la muestra. Al salir

⁴⁰En la transición indirecta el factor proporcional realmente es $(h\nu - E_g - \hbar\Omega)^2$, donde Ω es la frecuencia de la onda acústica. Como ya comentamos en la sección 2.1.2, las frecuencias de vibración de los iones son del orden de 10^{12} Hz, como las frecuencias con las que trabajamos y E_g están en el rango óptico, el término $\hbar\Omega$ es despreciable.

de la celda la luz vuelve a pasar por otro objetivo que aumenta el tamaño del haz y lo focaliza a un segundo diafragma. Este segundo diafragma se encarga de bloquear luz que no provenga de la muestra, en caso de ser muy pequeña y no haber podido focalizar completamente la luz en la muestra. Aunque previamente al diafragma tenemos un separador de haz que nos permite desviar el haz hacia una pantalla. En esta pantalla podemos observar el interior de la celda y nos permite comprobar si el haz de luz está atravesando la muestra o no y desplazar o no la celda mediante unos microposicionadores que permiten desplazar la celda en las tres direcciones espaciales. Al atravesar el diafragma se vuelve a focalizar la luz con una lente hacia una red de difracción. Esta red lo que hace es separar la luz policromática en haces monocromáticos, de tal manera que podemos medir la absorción para cada longitud de onda. Finalmente, los haces monocromáticos llegan a un fotodiodo que detecta esta luz. Para medir la presión contamos con un sistema láser, y dada la ausencia de rayos X, es necesario usar el rubí como sensor de presiones. El láser se focaliza sobre la muestra usando los mismo instrumentos, con el separador de haz podemos observar el láser en la pantalla y nos aseguramos que el láser incide sobre el rubí. Finalmente, la luz emitida por el rubí y el láser llegan a la red de difracción, que conecta con otro fotodiodo para medir la luminiscencia del rubí y conocer la presión.

En la siguiente figura podemos ver el montaje real de este experimento.

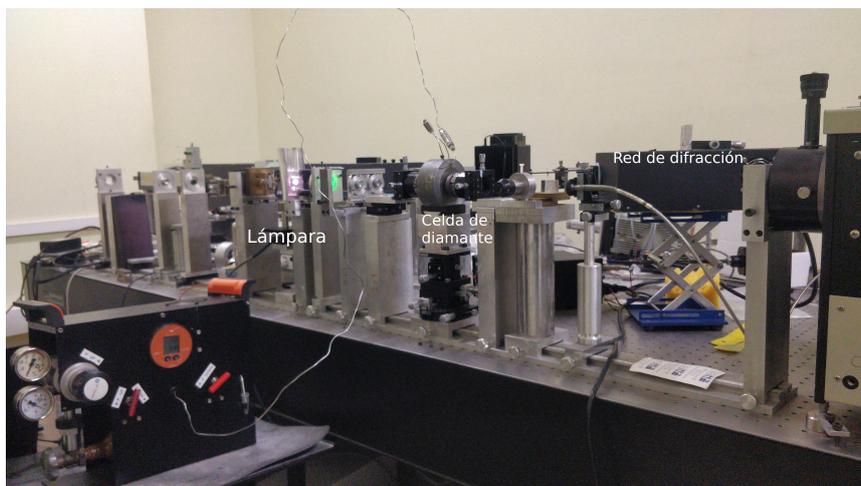


Figura 51: Montaje experimental en el laboratorio de altas presiones de la Universidad de Valencia. Se nombran algunos de los dispositivos más representativos.

2.2.3.4 Medición de la transmisión

Recordemos que nuestro objetivo es medir exclusivamente la anchura de la banda prohibida. Por un lado, tenemos relacionados la absorptividad y E_g , por otro lado, lo que se mide siempre de forma directa en estos experimentos es la transmisión de luz T . La transmitancia es un parámetro que depende del índice de refracción del entorno y de la muestra, de su geometría, etc. Dado un monocristal semiconductor de cierto grosor, si es lo suficientemente delgado y la absorptividad en

ese rango de longitudes de onda también es pequeña, la transmitancia se puede aproximar a

$$T = \frac{I}{I_0} \approx (1 - R_{m-c})^2 e^{-\alpha(h\nu)z}. \quad (69)$$

Donde $R_{m-c} = \left| \frac{\tilde{n}_m - \tilde{n}_c}{\tilde{n}_m + \tilde{n}_c} \right|^2$ es la reflectancia de la interfase entre el medio transmisor de presión y el cristal en incidencia normal. R_{m-c} depende de la absorptividad del semiconductor, pero solo a partir de la frecuencia $h\nu = E_g$. Por otro lado, los índices de refracción del monocristal y el medio transmisor también cambian con la frecuencia, pero en muchos casos esta dependencia es muy pequeña y se puede aproximar R_{m-c} a una constante, como veremos en la sección 2.4.1.

Con la expresión **69** ya tenemos relacionada la transmisión de la luz con la absorptividad y, por ende, con la banda prohibida. Siendo d el grosor de la muestra, definiendo el parámetro $K = 2 \log(1 - R_{m-c})$ tenemos

$$\log \frac{1}{T} \approx d\alpha(h\nu) + K \approx \begin{cases} dC(h\nu - E_g)^{\frac{1}{m}} + K & \text{si } h\nu > E_g \\ K & \text{si } h\nu \leq E_g. \end{cases} \quad (70)$$

La función $\log \frac{1}{T}$ es igual al parámetro K cuando la frecuencia de la luz es menor o igual que E_g .⁴¹ Como veremos en la sección 2.4.1, con esta expresión no necesitamos conocer d ni C para averiguar E_g . Que podamos usar la expresión **70** depende de que la absorbancia tenga esa dependencia. Si la absorbancia no sigue la dependencia predicha eso quiere decir que alguna de nuestra simplificaciones no es correcta, por ejemplo, que R_{m-c} no es constante o que la absorptividad no es lo suficientemente pequeña como para aproximar a la expresión **69**. En ese caso necesitamos una mejor relación entre $\log \frac{1}{T}$ y α , algunos ejemplos se pueden ver en [62]. Si uno quisiese medir también la absorptividad, haría falta una cristal de láminas planoparalelas muy lisas y conocer bien el grosor d de la muestra.

Volviendo a nuestro experimento, para medir la transmisión necesitamos un cristal, es decir, no medimos un polvo. Se coloca el monocristal en la celda y luego debemos alinear todos los dispositivos. Para ello usamos el láser asegurándonos que la señal que llega a la red de difracción está alineada con la entrada de esta. Una vez alineado ya podemos medir. La transmitancia se mide directamente, solo necesitamos conocer dos intensidades: la intensidad cuando atraviesa el monocristal I' y la intensidad cuando no lo atraviesa I'_0 . Para medir la intensidad I'_0 , desplazamos la celda de tal manera que el haz de luz solo apunte al medio transmisor y medimos. Luego apuntamos la luz hacia la muestra y medimos, esa es I' . Podemos ver un ejemplo en la figura 52. Este procedimiento justifica que usemos un monocristal, la luz interacciona también con los diamantes y con el medio transmisor de presión. Un porcentaje de la intensidad transmitida sería por la interacción con estos medios. Los parámetros I_0 , T_i y α_i son la intensidad de la lámpara, la transmitancia del medio i y la absorptividad del medio i , pudiendo ser i el diamante d , el medio transmisor de presión P o el monocristal m . La intensidad cuando la luz solo atraviesa el medio transmisor y los diamantes es $I'_0 = I_0 T_d T_P T_d$. La intensidad cuando también atraviesa la muestra

⁴¹Este parámetro es llamado absorbancia y es nombrado con la letra A, no confundir con la absorptancia.

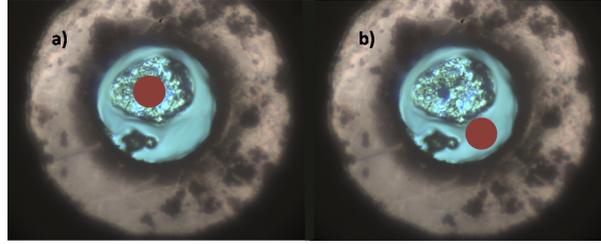


Figura 52: En la figura a) se ve el agujero de la junta de diamante con un círculo rojo que representa el haz incidente apuntando a un monocristal. La figura b) es la misma imagen pero con el haz apuntando al medio transmisor. En ambas imágenes abajo del monocristal está la muestra de rubí actuando como sensor de presiones.

es $I' = I_0 T_d T_P T_m T_d$. De esta manera, al dividir ambas cantidades tenemos la transmitancia del monocristal:

$$\frac{I'}{I'_0} = T_m. \quad (71)$$

Pero para poder medir las dos intensidades necesitamos que haya un espacio vacío en el agujero de la junta, por eso usamos un monocristal, con un polvo, que suele estar distribuido por todo el agujero de la junta, sería muy difícil medir I'_0 .

El resultado final de la medición, para cada presión, es un documento de dos columnas con la información siguiente:

Tabla 2: Tabla que muestra un ejemplo de los datos que se recolectan en un experimento de absorción óptica.

λ (nm)	I'/I'_0
746,06	0,03006
746,31	0,03214
746,56	0,03228
746,81	0,03589
⋮	⋮

2.3 Fundamentos de cálculo teórico

En esta parte del libro explicaremos los fundamentos de los cálculos teóricos realizados durante la tesis. El objetivo cuando uno investiga en física es encontrar teorías o modelos que puedan explicar el comportamiento observado de la naturaleza. Históricamente siempre se ha partido de una base experimental para hacer modelos teóricos. Pero desde el siglo XX se empezó también a combinar investigaciones inductivas con investigaciones deductivas, donde partiendo de unas suposiciones teóricas se predecían propiedades desconocidas. En materiales bajo altas presiones

las técnicas deductivas son un complemento muy útil a las investigaciones. Permiten mejorar el conocimiento que se tiene de los sistemas, ayudan a conocer los límites de precisión con respecto a los experimentos que tienen las teorías físicas y en algunas ocasiones, permiten también predecir algunas propiedades, como veremos en el apartado de resultados de esta tesis.

Para poder introducir estas técnicas es preciso hablar de la física cuántica en estado sólido, que veremos en la primera parte de esta sección. Además algunos conceptos son útiles para entender algunos fenómenos físicos que hemos comentado anteriormente en esta tesis. Una vez tengamos claro estos conceptos introduciremos la teoría del funcional de densidad, que es la herramienta principal que usamos para los cálculos teóricos.

2.3.1 Física cuántica en estado sólido

Entendemos la física cuántica como la rama de la física que estudia los fenómenos físicos relacionados con el hecho de que los observables físicos son operadores, pueden ser fenómenos en mecánica, en electromagnetismo, etc. La física cuántica es una rama fundamental, para explicar cualquier fenómeno físico es necesario utilizarla. No obstante, en muchas situaciones, dependiendo del nivel de precisión que se quiera, el fenómeno puede ser descrito utilizando física clásica. En otros muchos casos, como los que presentaremos en el resto del libro o el caso de la sección 2.2.3.2 con la relación de dispersión en la absorptividad, se requiere el uso de física cuántica. Aunque en estado sólido también se pueden aplicar las técnicas de la teoría cuántica de campos, nosotros nos limitaremos a la mecánica cuántica, entendiendo mecánica cuántica como la rama de la física que estudia la evolución con el tiempo de las partículas y las interacciones que provocan estos cambios.

No vamos a comentar los postulados de la mecánica cuántica, qué son los operadores cuánticos, qué es la hermiticidad, etc. En cualquier libro de introducción a la física cuántica podemos encontrar la definición de estos conceptos, son bastante recomendables [63, 64]. En esta sección solo comentaremos algunos aspectos necesarios para tener clara la notación.

En física cuántica trabajamos en un espacio distinto al que hemos trabajado hasta ahora. Un sistema físico puede encontrarse en distintas configuraciones, cada una de estas configuraciones la llamamos **estado**. La información del estado de un sistema físico está recogido en unos vectores que pertenecen a un espacio de Hilbert. Usaremos la notación usual en física cuántica, las formas se las representa como $\langle \Psi |$ y los vectores como $|\Psi\rangle$. Cada vector representa un estado cuántico distinto del sistema. Los operadores se les nombrará con letras mayúsculas, para diferenciarlas de las cantidades clásicas. Por ejemplo, clásicamente el momento se representa como \vec{p} , el operador posición lo representamos como \vec{P} .

El espacio de Hilbert es distinto dependiendo del problema físico que se esté tratando. Cuando las variables de las que depende el vector son discretas, el espacio de Hilbert puede ser \mathbb{C}^2 , \mathbb{C}^4 , etc.; cuando son continuas el espacio es el de las funciones de cuadrado integrable como $L^2(\mathbb{R}^3)$, $L^2(\mathbb{R}^6)$, etc. Cuando tenemos ambos tipos de variables el espacio de Hilbert puede ser $\mathbb{C}^2 \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$, $\mathbb{C}^4 \otimes L^2(\mathbb{R}^3)$, etc.

Los valores esperados de los observables son las magnitudes que en la aproximación adecuada observamos en la física clásica. Nuestros aparatos de medida, incluida la vista, no tienen la precisión suficiente como para medir los observables físicos, en cambio lo que miden son los promedios de las magnitudes. Es decir, los valores esperados son magnitudes que sí están definidas en el espacio real físico. Por ejemplo, si $|\Psi\rangle$ es estado de un electrón en un átomo, el valor esperado del operador posición $\langle\Psi|\vec{X}|\Psi\rangle$ pertenece a \mathbb{R}^3 .

2.3.1.1 Ecuación de Schrödinger en un cristal

La ecuación principal en mecánica cuántica es la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle. \quad (72)$$

Esta ecuación nos informa de la evolución temporal del estado $|\Psi\rangle$ de un sistema físico. Es el operador *hamiltoniano* H el que nos informa de la dependencia temporal del estado. Este operador es distinto dependiendo del sistema que se trate: depende del número de partículas, del tipo de partículas, de las interacciones que se tengan en cuenta, de si es relativista o clásico, etc. El objetivo en este apartado es llegar a un *hamiltoniano* que nos permita averiguar las propiedades físicas de los cristales. Para ello vamos a partir de un *hamiltoniano* general que iremos simplificando, de esta manera podremos entender mejor de dónde salen algunas interacciones que en algunos libros simplemente añaden pero que requieren de una justificación un poco más elaborada.

Primero escribimos el *hamiltoniano* de un sistema de núcleos y electrones que interactúan. Los electrones son partículas fundamentales, por tanto, escribir su *hamiltoniano* es fácil, en cambio, los núcleos son partículas compuestas por nucleones. El *hamiltoniano* de estos es mucho más complicado, pero sabiendo que el tamaño de los núcleos es del orden del fm, se puede hacer la aproximación de que los nucleones están muy juntos y que forman una sola partícula, el núcleo atómico, con carga eléctrica igual a la suma de la carga de los protones que componen el núcleo y cuya interacción con otros núcleos y electrones es electromagnética. De esta manera, tenemos el siguiente *hamiltoniano*:

$$H'_{cristal} = \sum_i^{N_n} [\vec{\alpha}_i \cdot (\vec{P}_i - e\vec{A}_t) + \beta_i m_n] + \sum_i^{N'_e} [\vec{\alpha}_i \cdot (\vec{P}_i - e\vec{A}_t) + \beta_i m_e] + V_{int} + V_{ext}. \quad (73)$$

N'_e y N_n son el número de electrones y núcleos respectivamente. $H'_{cristal}$ es relativista, $\vec{\alpha}_i$ y β_i son las matrices de Dirac de cada partícula, \vec{A}_t es el operador potencial vector de todo el sistema, donde están incluidos los potenciales vectores de interacción entre partículas y el potencial vector producido por campos externos. V_{ext} es el operador potencial producido por campos externos al sistema, V_{int} es el operador potencial de todas las interacciones entre partículas, puede escribirse como

$$V_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N'_e, N'_e} V_{i,j}^{e-e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_n, N_n} V_{i,j}^{n-n} + \sum_{i,j}^{N'_e, N_n} V_{i,j}^{e-n}. \quad (74)$$

En los términos primero y segundo se ha puesto el factor $1/2$ para evitar repetir la interacción dos veces, la interacción del electrón i con el j es la misma que la del j con i . Por ejemplo, si hubiesen tres electrones, habría tres términos de interacción: $V_{1,2} + V_{1,3} + V_{2,3}$, con nuestro potencial llegamos al mismo resultado, ya que $V^{e-e} = \frac{1}{2}(V_{1,2} + V_{2,1}) + \frac{1}{2}(V_{1,3} + V_{3,1}) + \frac{1}{2}(V_{2,3} + V_{3,2}) = V_{1,2} + V_{1,3} + V_{2,3}$. La forma de los potenciales de interacción es proporcional a $\frac{\zeta e^2}{\bar{X}_i - \bar{X}_j}$, si la interacción es entre electrones tenemos $\zeta = 1$; si es entre núcleos, $\zeta = Z^2$ y si entre electrones y núcleos, $\zeta = Z$, donde Z es el número atómico.

Para poder tratar con el *hamiltoniano* vamos a hacer la primera aproximación, separamos los electrones en ligados y de valencia, con N_e el número de electrones de valencia y N_e^l el de electrones ligados, se cumple que $N_e' = N_e + N_e^l$. Si escribimos los operadores posición del núcleo \vec{X}_n y electrones ligados a ese núcleo $\vec{X}_{e,i}$ en función del operador posición centro de masas \vec{X}_{ion} y de los operadores posición relativos \vec{X}_i ,⁴² tenemos

$$\vec{X}_n = \vec{X}_{ion} + \sum_j \frac{m_j}{M} \vec{X}_j, \quad \vec{X}_{e,i} = \vec{X}_{ion} - \frac{m_n + m_i}{M} \vec{X}_i + \sum_{j,j \neq i} \frac{m_j}{M} \vec{X}_j. \quad (75)$$

M es la masa total. Por la experiencia experimental en cristales, sabemos que los electrones de las capas más profundas de los átomos están fuertemente ligados a los núcleos atómicos, en consecuencia el movimiento de los electrones ligados está restringido al tamaño del átomo o ion. Por otro lado, los electrones de valencia al estar en las capas externas del átomo son más libres para moverse independientemente del núcleo. Si también tenemos en cuenta que la masa del núcleo es aproximadamente igual a la total podemos aproximar **75** a

$$\vec{X}_n \approx \vec{X}_{ion}, \quad \vec{X}_{e,i} \approx \vec{X}_{ion} - \vec{X}_i. \quad (76)$$

Con esta aproximación cualquier partícula fuera del sistema núcleo-electrones ligados, por ejemplo, un electrón de valencia u otro núcleo, interactúa con este sistema con el potencial siguiente:

$$V(\vec{X}_n - \vec{X}_p) + \sum_i V(\vec{X}_{e,i} - \vec{X}_p) \approx V(\vec{X}_{ion} - \vec{X}_p) + \sum_i V(\vec{X}_{ion} - \vec{X}_i - \vec{X}_p) \approx V_{ef}(\vec{X}_{ion} - \vec{X}_p). \quad (77)$$

Con \vec{X}_p el operador posición de la partícula. En esta última expresión hacemos la aproximación de que la posición relativa entre la partícula y el ion ($\vec{X}_{ion} - \vec{X}_e$) es mucho mayor a la posición relativa de cualquier electrón ligado. En cristales, dadas las dimensiones típicas de los parámetros de red y de las dimensiones típicas de los iones, es una buena aproximación. En consecuencia, los potenciales de interacción del núcleo y sus electrones ligados tienen la misma dependencia, la suma de todos ellos es un potencial efectivo de una partícula con carga eléctrica igual a la suma de las cargas de los electrones ligados y el núcleo. Procediendo de una manera similar, podemos sacar que la interacción de un núcleo y sus electrones ligados con otro núcleo y sus electrones ligados tienen un potencial de interacción igual a la interacción de dos iones. Haciendo estos

⁴²La posición del centro de masas del núcleo y los electrones ligados es la del ion, al ser la suma de todas las masas la del ion. El operador posición relativa se define como $\vec{X}_i = \vec{X}_n - \vec{X}_{e,i}$.

cambios tendremos potenciales de interacción de electrones de valencia entre sí, de electrones de valencia e iones, de iones entre sí y un último término que es la suma de la interacción entre el núcleo y sus electrones ligados y el de esos electrones ligados entre sí:

$$V_{int} = \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e, N_e} V_{i,j}^{e-e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_{ion}, N_{ion}} V_{i,j}^{ion-ion} + \sum_{i=1}^{N_{ion}} \tilde{V}_i. \quad (78)$$

De una manera parecida, con el potencial vector \vec{A}_t ocurre lo mismo, porque también tiene una dependencia proporcional a $\frac{1}{\vec{X}_i - \vec{X}_j}$, obtendríamos los mismos términos que con el potencial escalar.

Esta aproximación que hemos hecho nos ha cambiado el operador posición del núcleo por el operador posición del centro de masas, en cambio, la posición de los electrones, tanto de valencia como ligados, siguen siendo las mismas.⁴³ Ahora necesitamos tener el momento conjugado de la posición del centro de masas, el momento del núcleo se puede en función del momento del centro de masas y los momentos relativos como

$$\vec{P}_n = \frac{m_n}{M} \vec{P} + \frac{m_n + m_e}{M} \sum_j \vec{P}_j \approx \vec{P}. \quad (79)$$

Con la aproximación de que la masa del núcleo es mucho mayor que la de los electrones, el momento del núcleo se aproxima al momento del centro de masas, como mostramos en la expresión **79**. Una vez hechos todos los cambios comentados anteriormente, el *hamiltoniano* queda separado en dos términos $H'_{cristal} \approx H_{cristal} + H_{lig}$, estos términos son

$$\begin{aligned} H_{cristal} &= \sum_i^{N_n} [\vec{\alpha}_i \cdot (\vec{P}_i - e\vec{A}_t) + \beta_i m_n] + \sum_i^{N_e} [\vec{\alpha}_i \cdot (\vec{P}_i - e\vec{A}_t) + \beta_i m_e] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e, N_e} V_{i,j}^{e-e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_{ion}, N_{ion}} V_{i,j}^{ion-ion} + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion} + V_{ext} \end{aligned} \quad (80)$$

y

$$\begin{aligned} H_{lig} &= \sum_{k=1}^{N_{ion}} H_{lig,k} \rightarrow H_{lig,k} = \sum_i^{N_{e,k}^l} [\vec{\alpha}_i \cdot (\vec{P}_i - e\vec{A}_t) + \beta_i m_e] + \tilde{V}_k + V_{ext} = \\ &= \sum_i^{N_{e,k}^l} [\vec{\alpha}_i \cdot (\vec{P}_i - e\vec{A}_t) + \beta_i m_e] + \sum_i^{N_{e,k}^l} V_i^{n-n} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_{e,k}^l, N_{e,k}^l} V_{i,j}^{e-e} + V_{ext}. \end{aligned} \quad (81)$$

Con $N_{e,k}^l$ el número de electrones ligados del núcleo A , que cumplen $\sum_{k=1}^{N_{ion}} N_{e,k}^l = N_e^l$.

$H_{cristal} + H_{lig}$ no es separable, ya que en ambos hay dependencia con las posiciones iónicas, pero cuando hagamos la aproximación de Born-Oppenheimer sí que será separable. Si analizamos

⁴³Aunque habíamos cambiado las variables de los electrones ligados, despejando las variables posición relativa tenemos $\vec{X}_i \approx \vec{X}_{ion} - \vec{X}_{e,i}$.

los dos términos, por un lado tenemos $H_{crystal}$, donde solo hay electrones de valencia e iones. Por otro lado tenemos H_{lig} , que es separable y donde cada uno de los *hamiltonianos* que lo componen contiene el sistema de los electrones ligados. Resolviendo $H_{lig,k}$ obtendremos los estados cuánticos de los niveles electrónicos del ion.

Finalmente podemos escribir $H'_{crystal}$ como

$$H'_{crystal} = H'_{crystal} + H_{crystal} + H_{lig} - H_{crystal} - H_{lig} \equiv H_{crystal} + H_{lig} + \Delta H. \quad (82)$$

Como $H_{crystal} + H_{lig}$ es muy próximo a $H'_{crystal}$, el término ΔH es pequeño. Es decir, resolver el problema físico del cristal es resolver el *hamiltoniano* aproximado $H_{crystal} + H_{iones}$. En el caso de requerir mayor precisión en los cálculos, siempre se puede resolver ΔH perturbativamente. El procedimiento de sumar y restar un término parecido al H que tenemos, pero más fácil de resolver, es bastante útil y ayuda a simplificar muchos problemas.

Vamos a centrarnos ahora en el *hamiltoniano* **80**. Este es el H que contiene toda la información del cristal. Aun así, como comentamos en la sección 2.1.3 un cristal de $5 \mu\text{m}^3$ de tamaño tiene unos 10^{12} electrones. Es decir, incluso los cristales más pequeños que podemos manejar tienen una cantidad enorme de partículas, resolver la ecuación **80** con el *hamiltoniano* de **73** es imposible. Para simplificar el problema vamos a hacer uso de las simetrías del cristal.

Un cristal por definición tiene simetría de translación, eso quiere decir que el *hamiltoniano*, que es el que nos informa del sistema, debe tener esa simetría, es decir, $[H, T] = 0$. Eso se traduce en que la solución de la ecuación **72** tiene simetría translacional, los estados son autovectores del operador translación, es decir, la solución es la misma en cualquier celda unidad. Por tanto, el estado $|\Psi\rangle$ en una celda unidad, por simetría, es el estado de todo el cristal. Como solo necesitamos saber el estado $|\Psi\rangle$ en cualquier celda unidad, podemos resolver **72** en la celda unidad, en vez de en todo el sistema. Este paso acaba de reducir un problema que involucra, como mínimo, un número de 10^{12} partículas a uno que involucra el número de partículas que haya en la celda unidad. El número de partículas en una celda unidad varía mucho dependiendo del material, pero típicamente suelen haber menos de 400. Sigue siendo un número grande, pero este número ya nos permite resolver el problema usando la teoría del funcional de densidad con superordenadores o las aproximaciones que veremos a continuación.

2.3.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es una aproximación muy recurrente en muchísimos fenómenos físicos que tratamos de explicar, dada su importancia y que nosotros mismos nos hemos visto obligados en algún momento a utilizarla, vamos a explicar en qué consiste.

La explicación la haremos utilizando únicamente el *hamiltoniano* **80**. Como el método para desacoplar es exactamente el mismo, los pasos que empleamos aquí para **80** son los mismos que utilizaríamos para $H'_{crystal}$.

La aproximación consiste en desacoplar el movimiento de los electrones de valencia del de los iones, de este modo se pueden resolver ambos sistemas de manera independiente. Recorde-

mos que el potencial de interacción en el sistema cristalino contiene los términos de interacción electrón con electrón, ion con ion y electrón con ion. Este último es el responsable del acoplamiento, ya que aparecen los operadores posición de los electrones y de los iones. Llamamos \vec{R}_i^e al operador posición de un electrón de valencia y \vec{R}_j^{ion} al operador posición de un ion. Expandimos este término de interacción en serie de potencias con respecto a las posiciones de equilibrio de los iones: $R_{0j,l}^{ion}$, donde el subíndice $l = 1, 2, 3$ indica una de las coordenadas del vector. Así obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}) &= \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_{0j}^{ion}) + \sum_{i,j,l}^{N_e, N_{ion}} \left(\frac{\partial V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion})}{\partial R_{0j,l}^{ion}} \right)_{R_{0j,l}^{ion}} + \dots \\ &\equiv \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_{0j}^{ion}) + U(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}). \end{aligned} \quad (83)$$

Reagrupamos los términos del hamiltoniano, llamamos H_e al *hamiltoniano* que contiene todos los operadores que solo dependen de los electrones, llamamos H_{ion} al *hamiltoniano* que contiene todos los operadores que solo dependen de los iones.⁴⁴ De esta manera, el *hamiltoniano* del cristal es $H_{cristal} = H_e + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_{0j}^{ion}) + H_{ion} + U(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}) + V_{ext}$. El potencial externo puede depender del tiempo explícitamente. Ahora proponemos una solución para la ecuación de Schrödinger de la forma $|\Psi\rangle = |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle$, como el potencial externo afecta a todas las partículas, también se puede dividir en una parte para electrones (V_{ext}^e) y otra para iones (V_{ext}^{ion}), la ecuación nos queda

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\frac{\partial |\chi_\mu\rangle}{\partial t} \otimes |\Phi_\mu\rangle + |\chi_\mu\rangle \otimes \frac{\partial |\Phi_\mu\rangle}{\partial t} \right) &= \left(H_e + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_{0j}^{ion}) + V_{ext}^e \right) |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle \\ &+ \left(H_{ion} + U(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}) + V_{ext}^{ion} \right) |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle. \end{aligned} \quad (84)$$

Las ecuaciones siguen acopladas porque el término U contiene la dependencia de la posición de los electrones, en este punto introducimos un potencial más simple, pero muy próximo al operador real, lo llamamos \bar{U} y es el potencial promedio que genera esa densidad electrónica.⁴⁵ Sumando y restando el potencial promedio obtenemos

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\frac{\partial |\chi_\mu\rangle}{\partial t} \otimes |\Phi_\mu\rangle + |\chi_\mu\rangle \otimes \frac{\partial |\Phi_\mu\rangle}{\partial t} \right) &= \left(H_e + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_{0j}^{ion}) + V_{ext}^e \right) |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle \\ &+ \left(H_{ion} + \bar{U}(\vec{R}_j^{ion}) + V_{ext}^{ion} \right) |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle + \left(U(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}) - \bar{U}(\vec{R}_j^{ion}) \right) |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle. \end{aligned} \quad (85)$$

Si el último término de la ecuación **85** es pequeño, podemos tratarlo perturbativamente y eliminarlo de la ecuación en una aproximación a orden cero, por lo que operando un poco llegamos

⁴⁴En H_e y H_{ion} está el término \vec{A}_t , en este término también están acoplados electrones e iones, hay que hacer también un desarrollo de Taylor.

⁴⁵Haríamos lo mismo con el término del potencial vector \vec{A}_t .

a la ecuación

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial |\chi_\mu\rangle}{\partial t} \otimes |\Phi_\mu\rangle - \left(H_e + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_0^j) + V_{ext}^e \right) |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle = \\
- i\hbar |\chi_\mu\rangle \otimes \frac{\partial |\Phi_\mu\rangle}{\partial t} + \left(H_{ion} + \bar{U}(\vec{R}_j^{ion}) + V_{ext}^{ion} \right) |\chi_\mu\rangle \otimes |\Phi_\mu\rangle.
\end{aligned} \tag{86}$$

Ahora tenemos una ecuación donde una parte solo depende de las coordenadas electrónicas y la otra de las iónicas, la única manera de que pueda cumplirse la igualdad siempre es que ambas partes sean igual a una constante. En consecuencia, hemos logrado desacoplar ambos sistemas, quedando por resolver estas dos ecuaciones:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial |\chi_\mu\rangle}{\partial t} - \left(H_e + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_0^j) + V_{ext}^e \right) |\chi_\mu\rangle = E_\mu |\chi_\mu\rangle \\
i\hbar \frac{\partial |\Phi_\mu\rangle}{\partial t} - \left(H_{ion} + \bar{U}(\vec{R}_j^{ion}) + V_{ext}^{ion} \right) |\Phi_\mu\rangle = -E_\mu |\Phi_\mu\rangle.
\end{aligned} \tag{87}$$

E_μ es una constante con dimensiones de energía. El movimiento de los electrones está afectado por el potencial creado por los iones en una posición fija, que hemos elegido la de equilibrio, donde la posición de equilibrio es una constante. En cambio los iones están afectados por la interacción entre iones y el promedio del potencial que crean los electrones sobre los iones. Es decir, podemos decir que los electrones reaccionan inmediatamente a la posición de los iones, ya que siempre podemos hacer el desarrollo de Taylor en una posición distinta, en cambio, como los electrones se mueven mucho más rápido, los iones notan un potencial promedio de las posiciones electrónicas. El vector $|\chi_\mu\rangle$ nos informa de la parte electrónica y el vector $|\Phi_\mu\rangle$ de la iónica o vibracional. Esta aproximación es la que nos permite clasificar las propiedades de los sólidos como electrónicas si sus propiedades dependen exclusivamente de su configuración electrónica o vibracionales, si las propiedades dependen de las vibraciones iónicas solamente. Esta aproximación es válida en tanto en cuanto la energía que obtienen los electrones al calcular el término perturbativo $U(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}) - \bar{U}(\vec{R}_j^{ion})$ sea menor que la energía necesaria para excitar el sistema electrónico.

Para terminar vamos a definir los dos *hamiltonianos* electrónico y vibracional:

$$\begin{aligned}
H_{elec} &= H_e + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_0^j) + V_{ext}^e + E_\mu, \\
H_{vib} &= H_{ion} + \bar{U}(\vec{R}_j^{ion}) + V_{ext}^{ion} - E_\mu.
\end{aligned} \tag{88}$$

Aunque el término E_μ no es necesario ponerlo, como solemos calcular diferencias de energías, esta constante desaparecería, pero por completitud lo hemos puesto.

Como conclusión comentamos que si hacemos la aproximación de Born-Oppenheimer a $H'_{cristal}$ nos quedan tres términos separables: los iones, los electrones de valencia y los electrones ligados a los núcleos.

2.3.1.3 Aproximación del electrón único

Una vez tenemos explicada la aproximación de Born-Oppenheimer, la siguiente aproximación que merece la pena comentar es la del electrón único. En muchos casos que estudiamos en estado sólido, cuando se quieren calcular las propiedades electrónicas se resuelve la ecuación **72** pero con el *hamiltoniano* de un solo electrón. Esto es debido a que se sustituye el potencial que ejercen todos los electrones sobre un electrón por un potencial parecido, con la particularidad de que ese potencial solo depende de la posición del electrón sobre el que actúa. Esta aproximación se conoce como aproximación de campo medio, cuando sustituimos un potencial generado por muchas partículas que depende de sus posiciones por otro potencial que solo depende de la posición de la partícula afectada. Para que sea una buena aproximación el campo medio por el que se ha sustituido debe tener alguna lógica, debe tener un valor similar al potencial original, es decir, en promedio debe arrojar los mismos resultados.

Una vez tenemos esto claro procedemos con la aproximación. Del *hamiltoniano* electrónico que aparece la ecuación **87** solo el campo externo depende de la posición de la partícula. Los términos $\frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e, N_e} V_{i,j}^{e-e}$ (que se encuentra dentro H_e) y $\sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion})$ dependen de las posiciones de los otros electrones. Sumamos y restamos el campo medio $W = V(\vec{R}_1) \otimes \dots \otimes V(\vec{R}_i) \otimes \dots \otimes V(\vec{R}_N)$, con N el número de electrones. Llamamos \tilde{H}_e al *hamiltoniano* que agrupa todos los términos que dependen solo de la posición del electrón que estemos estudiando. El término $\frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e, N_e} V_{i,j}^{e-e} + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}) - W$ es pequeño y se puede tratar perturbativamente. Haciendo el mismo procedimiento que en la sección 2.3.1.2, es decir, poniendo el estado electrónico como producto tensorial de los estados de los electrones individuales $|\chi\rangle = |\chi_1\rangle \otimes \dots \otimes |\chi_i\rangle \otimes \dots \otimes |\chi_N\rangle$ y simplificando, nos queda para cada electrón del sistema la misma ecuación, que se puede resolver independientemente para cada uno:

$$i\hbar \frac{\partial |\chi_i\rangle}{\partial t} - \left(\tilde{H}_e + V(\vec{R}_i) \right) |\chi_i\rangle = 0. \quad (89)$$

Una vez resulto para un electrón, ya tenemos los autovectores y energías de todos, el vector que describe todo el sistema es el producto tensorial de cada partícula, antisimetrizando y haciendo lo que haga falta para que tenga sentido físico.

2.3.1.4 Aproximación semiclásica

Sabemos que resolver la ecuación de Schrödinger es muy difícil, de hecho solo se conocen soluciones analíticas para un grupo muy reducido de casos. Sin embargo, en muchas situaciones requerimos de una solución analítica para entender o predecir mejor algunos fenómenos físicos. Esta aparente contradicción se puede resolver con la aproximación semiclásica, es una aproximación que te permite resolver el problema de manera clásica, lo que conlleva una menor dificultad y permite hacerlo de forma analítica en muchos casos. Además tiene la ventaja de que el sistema se puede seguir describiendo de manera cuántica. Por tanto, es una aproximación que facilita el cálculo pero sigue siendo precisa a la hora de describir el sistema. Si trabajamos

con la función de onda de una partícula, siempre podemos escribirla de la siguiente manera: $\psi(\vec{r}, t) = a(\vec{r}, t)e^{i(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar}$, donde definimos $S \equiv Et - \vec{p} \cdot \vec{r}$. Introduciendo esta función en la ecuación de Schrödinger obtenemos las dos ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{\partial |a(\vec{r}, t)|^2}{\partial t} + \nabla \cdot (a(\vec{r}, t)\vec{v}) &= 0, \\ a \frac{\partial S}{\partial t} + a \frac{|\nabla S|^2}{2m} + aV - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 a &= 0 \end{aligned} \quad (90)$$

Donde la velocidad se ha definido como $\vec{v} = \nabla S/m$. Observamos que la primera ecuación no es más que la ecuación de conservación de la densidad de probabilidad de la partícula, donde la corriente tiene su forma clásica. En la otra ecuación es donde hacemos la aproximación, despreciando el último término obtenemos

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + V = 0 \quad (91)$$

Esta ecuación no es más que la ecuación de Hamilton-Jacobi, lo que quiere decir que el momento se comporta clásicamente. Esta aproximación podemos hacerla cuando la acción de la partícula con respecto a \hbar es muy superior, por tanto, podemos despreciar el último término de la segunda ecuación en la expresión **90**, algo que ocurre cuando los iones interactúan con luz de energías muy altas, como los rayos X. Otro caso en el que se puede despreciar es cuando el gradiente de $a(\vec{r}, t)$ es muy pequeño, esto ocurre en casos en los que el desplazamiento y la anchura del paquete de ondas electrónica en un cristal son muy superiores al parámetro de red de la celda.

2.3.2 Teoría del funcional de densidad-DFT

En apartados anteriores hemos visto algunas aproximaciones que son muy útiles para poder entender algunos fenómenos físicos cuantitativamente y cuando no, cualitativamente. Pero cuando tratamos de hacer cálculos teóricos, ya sean para predecir algún resultado desconocido o para confirmar algún dato experimental, necesitamos precisión, por lo que es preferible evitar el uso del mayor número de aproximaciones posibles. La técnica DFT es una herramienta que busca resolver directamente el *hamiltoniano* electrónico definido en la expresión **88**, es decir, hacemos uso de la aproximación de Born-Oppenheimer para separar el *hamiltoniano* del cristal en parte electrónica y vibracional y con DFT resolvemos la parte electrónica. Buscamos resolver este *hamiltoniano* electrónico sin emplear aproximaciones. Como veremos al final, en DFT también las usamos, pero su esencia es intentar resolver la ecuación de Schrödinger sin usar aproximaciones.

También es importante mencionar que los cálculos teóricos mediante DFT se hacen mediante un *hamiltoniano* que explícitamente no depende del tiempo, por tanto, a partir de ahora y en el resto de este tercer capítulo no habrá dependencia explícita con el tiempo.

La técnica DFT consiste en reducir un problema de muchas variables, como es la ecuación de Schrödinger de muchas partículas, a un problema más sencillo donde solo hay tres variables espaciales.

Para entender esta técnica debemos comentar algunos aspectos teóricos antes, que nos permitirán introducir conceptos indispensables en DFT, como los funcionales de densidad y las ecuaciones de Kohn-Sham para resolver los sistemas físicos.

2.3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas presentados por Hohenberg y Kohn [65] demuestran que se puede construir un funcional de la energía electrónica que solo dependa de la densidad electrónica, que está definida como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{s_1, \dots, s_2} \int_{\mathbb{R}^{3N-3}} \prod dV_2 \dots dV_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2, \quad (92)$$

siendo N el número total de electrones de valencia que tiene el sistema y la sumatoria es sobre los espines de cada partícula. Para construir el funcional basta coger la ecuación **72** independiente del tiempo, con H_{elec} (**88**) y multiplicar escalarmente por $\langle \chi |$. Introduciendo el operador identidad $I = \int \prod dV_1 \dots dV_N |\vec{r}_1\rangle \otimes \dots \otimes |\vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1| \otimes \dots \otimes \langle \vec{r}_N| + \sum_{s_1, \dots, s_2} |s_1\rangle \otimes \dots \otimes |s_N\rangle \langle s_1| \otimes \dots \otimes \langle s_N|$ nos queda

$$E = \sum_{s_1, \dots, s_2} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod dV_2 \dots dV_N \chi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \left[H_e + \sum_{i,j}^{N_e, N_{ion}} V_{i,j}^{e-ion}(\vec{R}_i^e, \vec{R}_j^{ion}) + V_{ext}^e \right] \chi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (93)$$

De aquí se puede demostrar que el término de interacción entre electrones e iones y el término del potencial externo quedan como funcionales de $\rho(\vec{r})$ [66] (pág. 390) [65], agrupamos estos dos términos en un único término que llamamos $\int_{\mathbb{R}^3} v(\vec{r})\rho(\vec{r})$. De esta manera, la integral del término H_e claramente también es un funcional de ρ , que llamamos $F[\rho]$, pero su forma explícita no la sabemos. De esta manera la energía se puede ver como un funcional de la densidad:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} dV v(\vec{r})\rho(\vec{r}). \quad (94)$$

Por tanto, escrito de este modo, basta minimizar el funcional y averiguar cuál es la densidad que minimiza la energía, pero como hemos comentado antes, el funcional $F[\rho]$ no es conocido. En conclusión, la gran ventaja de este método es reducir una ecuación de $4N$ variables a una de solo 3 variables, algo que puede resolverse de manera numérica. La contra es que nos ha quedado un término de la ecuación que no conocemos.

El procedimiento para tratar con este término es sumando y restando dos términos que sí conocemos: la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes entre sí $T_0[\rho]$ y la repulsión electrostática clásica entre dos densidades de carga $V_0^{e-e}[\rho]$ [66] (pág. 391), ambos términos sí sabemos como ponerlos en función de la densidad. Definimos el término $E_{xc}[\rho] \equiv F[\rho] - T_0[\rho] - V_0^{e-e}[\rho]$ y lo llamamos **funcional de intercambio y correlación**. Este paso nos ayuda a simplificar los cálculos, como veremos más adelante. El término $E_{xc}[\rho]$ es más pequeño que $F[\rho]$, pero sigue siendo desconocido. El funcional de la energía queda como

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_0^{e-e}[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} dV v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho]. \quad (95)$$

Para poder resolver la ecuación debemos, usando distintos argumentos físicos, «inventarnos» un funcional $E_{xc}[\rho]$ que describa el sistema, es decir, aproximar cómo es la interacción. Debido al hecho de trabajar con $E_{xc}[\rho]$, que es más pequeño que $F[\rho]$, los errores en la descripción del sistema son más pequeños. La exactitud de este término es lo que determina la precisión de los cálculos teóricos y su coincidencia o no con los resultados experimentales. Recordemos que hasta el momento no hemos puesto explícitamente cómo era el término H_e del que depende E_{xc} , no le habíamos hecho ninguna aproximación, por tanto, están incluidos todos los términos que podamos imaginar, relativistas, espín, etc., que luego al construir el funcional de intercambio y correlación, siempre se pueden ir añadiendo estos términos si es necesario. Funcionales hay muchos, nosotros para nuestros experimentos solo emplearemos unos cuantos. No hay un único funcional que funcione para todos los sistemas, para algunos sólidos funcionan bien unos funcionales, y para otros, otros. Algunos funcionan mejor para metales que para aislantes, etc.

2.3.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Como hemos comentado, de la ecuación **95** una vez hemos elegido $E_{xc}[\rho]$ tenemos un funcional que simplemente es necesario minimizar y obtener la energía. Pero este método tiene una serie de inconvenientes [67] (cáps. 6 y 7), por ejemplo, con la elección de la energía cinética como $T_0[\rho] = C \int_{\mathbb{R}^3} dV \rho(\vec{r})^{5/3}$,⁴⁶ resultando en un aumento del error del cálculo con respecto al valor real de la energía. Kohn y Sham encontraron un método alternativo para resolver esta ecuación, que presentamos a continuación.

Sabemos que todos los términos del funcional provienen de hacer el valor esperado del estado cuántico del sistema, también sabemos que el estado cuántico de un sistema de N partículas no interactuantes entre sí se puede construir mediante el determinante de Slater, es decir,

$$|\chi\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{1_j, \dots, N_j} \varepsilon^{1_j \dots N_j} |\psi_{\epsilon_{1_j}}\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_{\epsilon_{N_j}}\rangle. \quad (96)$$

Donde $\varepsilon^{i_1 \dots i_N}$ son los símbolos de Levi-Civita, ϵ_{i_j} son los números cuánticos que correspondan del estado cuántico j de la partícula i , con $i_j = 1, 2, \dots, N$. Kohn y Sham [68] propusieron como energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes entre sí el valor esperado del estado cuántico **96**: $T_0[\rho] = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\hbar^2} \langle \chi | \vec{P}_j^2 | \chi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{1_j=1}^N \int dV \psi_{\epsilon_j}^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_{\epsilon_j}(\vec{r})$, y este término sí es exacto para la energía cinética de electrones no interactuantes, aunque desconocemos como ponerlo en función de ρ . Definiendo el potencial externo efectivo $V_{ef} = V_0^{e-e}[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}^3 v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho]$, el potencial que hay que minimizar es

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ef}[\rho]. \quad (97)$$

Sin olvidar que esta minimización se debe hacer con la restricción que debe cumplir la densidad, que es $N = \int dV \rho(\vec{r})$. Lo importante ahora es que, una vez tenemos un $E_{xc}[\rho]$ aproximado,

⁴⁶A esta energía se le ha hecho una aproximación más, se han tratado los electrones no interactuantes entre sí de manera semiclassical, donde la interacción con el campo externo se hace de manera clásica, por eso la energía de Fermi depende de la posición.

usando el vector **96**, la densidad es $\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_{\epsilon_j}(\vec{r})|^2$, donde de la sumatoria de la expresión **96** solo sobrevive un índice, que al ser mudo hemos puesto j . Esto nos permite minimizar la energía en función $\psi_{\epsilon_j}^*(\vec{r})$, en vez de minimizar con respecto a ρ , de esta manera, siguiendo el procedimiento empleado en [67] (sec. 7.2) nos queda una ecuación tipo Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_{\epsilon_j}(\vec{r}) = E \psi_{\epsilon_j}(\vec{r}). \quad (98)$$

Donde v_{ef} es la derivada funcional del potencial efectivo $v_{ef}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{ef}}{\delta \rho}$. Recordemos que $v_{ef}(\vec{r})$ contiene el término $v(\vec{r})$, donde están el potencial exterior que pueda actuar sobre el sistema y el potencial producido por los iones; el potencial de interacción clásico entre electrones y el funcional de intercambio y correlación, por tanto, podemos escribir

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} dV' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (99)$$

De este manera, ya tenemos todos los elementos necesarios para poder calcular la energía de un cristal, ahora procederemos a explicar cómo resolver estas ecuaciones.

2.3.2.3 Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham debemos tener en cuenta no solo la dificultad intrínseca de este tipo de ecuaciones, sino también la dificultad computacional que pueden entrañar estos cálculos. Para empezar, si hacemos cuentas, una celda unidad suele involucrar siempre más de cuatro átomos, como mínimo. Cada uno de esos átomos tiene electrones de valencia, y cada uno de esos electrones de valencia tiene una función de onda para cada energía. Otras celdas pueden llegar a contener 50 y 100 electrones y más, el coste computacional es muy alto. Por tanto, el problema debe resolverse de una manera adecuada.

Las posiciones atómicas y los parámetros de red determinan el potencial efectivo, ya que los iones están localizados en esas posiciones. Los potenciales cerca de los iones tienen un valor muy intenso, esto siempre puede provocar complicaciones en los cálculos numéricos por ordenador debido al manejo de números grandes. Pero como sabemos que los electrones de valencia no están muy próximos a los iones, estos potenciales pueden ser sustituidos por unos **pseudopotenciales**, que tienen la característica de que fuera de cierto radio de corte R_c alrededor del ion tienen la misma forma que el potencial real, pero dentro de ese radio tienen una forma distinta, más suave, esto hace más ligero el cálculo computacional. Esto implica que el resultado serán unas pseudofunciones de onda, que fuera de la región marcada por R_c tiene la misma forma que la función de onda real y dentro de esta región tiene una forma distinta, pero como los electrones de valencia no están en esta región, no hay problema en usar esta pseudofunción de onda. Los pseudopotenciales se eligen de tal manera que no tengan nodos radiales en la región dentro de R_c , es decir, que la pseudofunción no tenga ceros en la dirección radial. Entre los pseudopotenciales más utilizados son los denominados **pseudopotenciales de primeros principios conservadores de la norma** [70-72].

Otro aspecto importante es cómo escribir la función de onda inicial, lo más conveniente es ponerla en una base que conozcamos, principalmente hay dos vías para escoger esta base:

- **Base de ondas planas:** El uso de ondas planas como base está justificado por el hecho de que son muy sencillas de implementar. El uso de ondas planas obliga a usar la serie de Fourier para resolver el sistema, algo que viene bien debido a la periodicidad del sistema. Es decir, podemos escribir la función de onda como

$$\langle \vec{r} | \psi_{\epsilon_j} \rangle = \psi_{\epsilon_j}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\epsilon_j, \vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \quad (100)$$

Donde el vector \vec{K} son los números cuánticos relacionados con la simetría espacial periódica del cristal y, obviamente, están incluidos en ϵ_j . En teoría la base de ondas planas es una base discreta infinita, pero en la práctica con un número finito de ondas planas se puede aproximar bien a la función deseada. Como criterio se usa una energía de corte que indica en qué \vec{G} se corta: $\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{K} + \vec{G}|^2 < E_{corte}$. Esta base funciona especialmente bien para metales si el potencial no es muy fuerte, ya que el comportamiento se aproxima al de un electrón libre, por tanto, las ondas planas son perfectas para describir este comportamiento.

- **Bases atómicas:** Dado que los electrones de valencia provienen de los átomos del material, tiene sentido usar como base del espacio de Hilbert los vectores que describen los estados cuánticos electrónicos de esos átomos. Es decir, el estado cuántico l y, por tanto, la función de onda de Kohn-Sham la puedo escribir como combinación de los estados electrónicos de los distintos átomos:

$$\langle \vec{r} | \psi_{\epsilon_j} \rangle = \psi_{\epsilon_j}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_i} C_{\epsilon_j, \vec{R}_i} \phi_{\vec{R}_i}(\vec{r}). \quad (101)$$

Donde \vec{R} indica la posición del ion del que se está cogiendo la base y $l = 1s, 2s, \text{etc.}$, es el índice que indica qué estados se están cogiendo. En la práctica, cuando los electrones están relativamente cerca de algún ion, solo son necesarios los estados cuánticos de los primeros vecinos de ese ion. La ventaja de este método es que necesitas menos funciones de onda para describir $\psi_{\epsilon_j}(\vec{r})$, pero la convergencia en el cálculo es más difícil. A su vez, estas bases atómicas están descritas usando una base de funciones gaussianas. Esta base funciona especialmente bien para aislantes, donde los electrones están más ligados y, por tanto, cerca de los iones.

Vemos que la diferencia entre estas dos vías es, aparte de la base, que en las ondas planas se suma en el espacio recíproco y en las bases atómicas en el espacio real. Al final, introduciendo la base correspondiente, la ecuación 98 se transforma en

$$\begin{aligned} \sum_j C_{\epsilon_j, \vec{G}_j} (H_{ij}^{KS} - ES_{ij}) &= 0, H_{ij}^{KS} \equiv \langle \vec{k} + \vec{G}_i | \frac{1}{2\hbar^2} \vec{P}^2 + v_{ef}(\vec{R}) | \vec{k} + \vec{G}_j \rangle, S_{ij} \equiv \langle \vec{k} + \vec{G}_i | \vec{k} + \vec{G}_j \rangle, \\ \sum_j C_{\epsilon_j, \vec{R}_{l_j}} (H_{ij}^{KS} - ES_{ij}) &= 0, H_{ij}^{KS} \equiv \langle \phi_{\vec{R}_{l_i}} | \frac{1}{2\hbar^2} \vec{P}^2 + v_{ef}(\vec{R}) | \phi_{\vec{R}_{l_j}} \rangle, S_{ij} \equiv \langle \phi_{\vec{R}_{l_i}} | \phi_{\vec{R}_{l_j}} \rangle. \end{aligned} \quad (102)$$

Donde $|\vec{k} + \vec{G}_j\rangle$ es el vector que representa la onda plana y $|\phi_{\vec{R}_{i_l}}\rangle$, la base atómica. Formalmente esta ecuación matricial es la misma para ambos casos, difieren en el número de coeficientes y en los términos del potencial H_{ij}^{KS} , ya que las bases son distintas. Resolviendo la ecuación tenemos la energía de $|\psi_{\epsilon_j}\rangle$ y los coeficientes de la base de la que está compuesto.

Ahora nos centramos en resolver la ecuación **98**, vemos que es autoconsistente y se puede resolver de manera iterativa. Una vez tenemos nuestros pseudopotenciales, el funcional de intercambio y correlación adecuado y la función de onda expresada en la base adecuada, la ecuación **98** se resuelve siguiendo el esquema que mostramos en la figura 53. Partimos de una

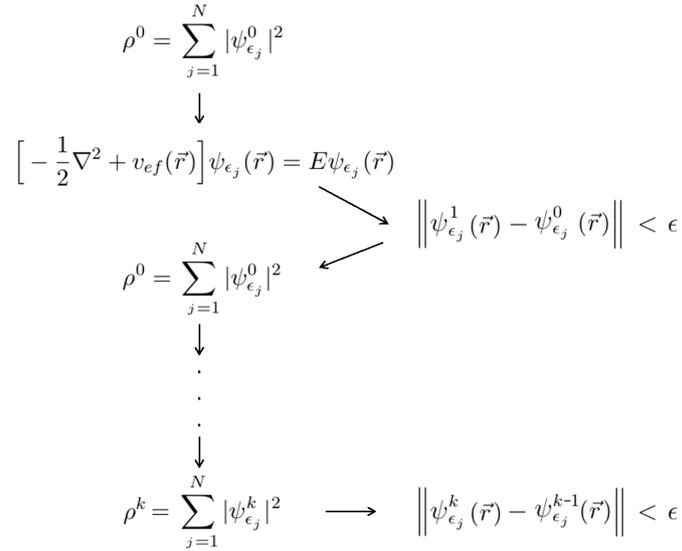


Figura 53: Esquema de resolución iterativa de las ecuaciones de Kohn-Sham.

función de onda que pueda ser próxima a la solución final, con esta función podemos construir el potencial efectivo, que depende de la densidad, una vez lo tenemos, resolvemos las ecuaciones de Kohn-Sham usando la ecuación **102**, cuya solución es otra función de onda, calculamos la diferencia entre esta función de onda y la anterior, si es menor que cierto límite ϵ que pongamos, significa que son prácticamente la misma función y nos quedamos con ese resultado. Si es más grande volvemos a repetir el proceso. Pararemos cuando la diferencia sea menor que el límite establecido. El superíndice indica la función de onda de la iteración k .

2.3.2.4 Cálculos con DFT

Por último, vamos a comentar brevemente una serie de cálculos que se pueden realizar con DFT. Antes es necesario comentar otra aproximación que se hacen en los cálculos, por ser más sencilla de implementar numéricamente. Muchas de las propiedades de los sólidos, como puede ser la energía total del sistema, implica hacer integrales sobre el vector \vec{K} del espacio recíproco. Una manera de aproximar el cálculo es hacer una suma en vez de una integral sobre el vector \vec{K} , pero para que sea una buena aproximación deben elegirse adecuadamente el conjunto de vectores \vec{K} que se sumarán. A estos vectores (que corresponden a puntos del espacio recíproco) los llamamos

puntos \vec{K} especiales. De ellos, el conjunto que más se utiliza es el implementado en el esquema de Monkhorst–Pack [73].

Los cálculos que se pueden hacer son los siguientes:

- **Optimización geométrica:** Resolviendo **98** tienes la energía que le corresponde al estado cuántico $|\psi_{\epsilon_j}\rangle$ con números cuánticos \vec{K} , la energía total E_T es la suma sobre todos los vectores \vec{K} ocupados. Es importante mencionar que esta energía es la total del sistema. Hasta ahora hemos resuelto la parte electrónica, pero recordemos que por la aproximación de Born-Oppenheimer, quedaría resolver la parte iónica. Se puede demostrar que si aproximamos el potencial de los iones a un potencial armónico, la solución es que hay $3N_vN$ modos normales de osciladores armónicos cuánticos, donde el número 3 indica los tres grados de libertad espaciales de cada oscilador, N el número de celdas unidad primitivas y N_v el número de átomos del motivo. La energía total de los iones es $\sum_{i=1}^{3N_vN} (n_i + 1/2)\hbar\omega_i$, donde n_i es el número cuántico que indica la excitación del oscilador. Nosotros realizamos los cálculos DFT a temperatura cero, por tanto, todos los n_i son cero, pero ha quedado un término no nulo: $\sum_{i=1}^{3N_vN} \hbar\omega_i/2$. Este término es el término vibracional de punto cero, que tampoco se tiene en cuenta.⁴⁷ Por tanto, la energía total del sistema es la calculada con DFT.⁴⁸ Esta energía depende de los parámetros de red y de las posiciones atómicas. El objetivo es encontrar las posiciones y parámetros que hagan que la energía sea mínima, por tanto, en los programas DFT se añaden algoritmos de optimización que permiten calcular las posiciones atómicas y parámetros de red que hacen la energía mínima.
- **Frecuencias de vibración:** Como hemos comentado anteriormente, la solución de la parte iónica del *hamiltoniano* del cristal es la suma de modos normales de oscilación. Cada modo normal tiene una frecuencia de vibración. La manera de obtener estas vibraciones es diagonalizando $D(\vec{q})$:

$$|D - \omega^2 I| = 0. \quad (103)$$

Esta matriz se la conoce como la **matriz dinámica** y \vec{q} es el vector de onda de la onda acústica, que pertenece al espacio recíproco. ¿Pero cómo podemos obtener esta matriz en DFT para luego diagonalizarla? Sabemos que la matriz dinámica para un átomo del motivo se define, con respecto a la energía total del sistema como

$$D_v(\vec{q})_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_v m_{v'}}} \sum_{v', \vec{l}'} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{v, \vec{l}, i} \partial u_{v', \vec{l}', j}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{l}'}}. \quad (104)$$

⁴⁷Esta contribución no se suele incluir en los cálculos porque es muy complicada de calcular, aunque existen programas que hacen aproximaciones de este término. En principio el término es pequeño y para calcular las magnitudes del sólido es irrelevante, pero para transiciones de fase, en algunos sólidos este término puede ser relevante para calcular la presión de transición.

⁴⁸Como es la energía total, si no hay ninguna fuerza externa actuando sobre el sistema, es la energía interna y podemos llamarla U .

Donde m_i es la masa del ion, E es la energía total calculada con DFT, $\vec{u}_{v,\vec{l}'} = \vec{R}_{v,\vec{l}'} - \vec{R}_{0v,\vec{l}'}$ es la posición relativa del ion con respecto a su posición de equilibrio, el índice es $i = 1, 2, 3$, las tres direcciones espaciales, v' es el índice que indica los distintos átomos del motivo y \vec{l}' indica la celda unidad en la que se encuentran. Esta matriz es 3×3 y actuando sobre el vector de polarización del modo normal de vibración nos devuelve la frecuencia de este. Para más información de cómo se define esta matriz se puede consultar [9, 13, 26]. Como hay N_v átomos en el motivo podemos juntas estas N_v matrices en una sola: $D(\vec{q})$, esta es la matriz dinámica y es $3N_v \times 3N_v$. Para calcular la derivada de la energía se cambian las posiciones de los iones una distancia u y calculamos la energía como se ha explicado en la sección anterior, ya que la energía electrónica depende de las posiciones iónicas. Ya tenemos la matriz dinámica. Luego simplemente hay que diagonalizar la matriz. Dado el número enorme de vectores de onda para los que se puede calcular la matriz dinámica se suele calcular para el vector de onda $\vec{q} = (0, 0, 0)$, en cristalografía se le llama a este punto Γ .

- **Estructura de bandas y densidad de estados:** La estructura de bandas no es más que representar la energía frente al vector \vec{K} . Por tanto, esa información ya se tiene cuando se calcula la optimización geométrica, simplemente es pedir al programa que se utilice que te devuelva los datos siguiendo el camino que elijas, el número de bandas a representar, etc. Por otro lado, la densidad de estados DOS, que se calcula como $\frac{dN}{dE}$, es el número de estados electrónicos comprendidos en un pequeño rango de energía. Hay diferentes manera de implementar este cálculo, pero básicamente es coger un rango de energías, dividirlo en pequeños regiones y contar el número de estados que hay en cada una de esas regiones.
- **Tensor de constantes elásticas:** El tensor de constantes elásticas, que ya definimos en la sección 2.1.4.3, tiene una manera alternativa de definirse, que es con respecto a la energía:

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (105)$$

Es decir, es la derivada de la energía con respecto al tensor de deformación. Por tanto, calcular el tensor de constantes elásticas se reduce a calcular, partiendo de la configuración optimizada de equilibrio, la energía cuando se hacen pequeñas deformaciones de la celda unidad, es decir, modificando levemente los parámetros de red para tener una deformación.

Distintos programas se encargan de hacer este tipo de cálculos, que son muy costosos computacionalmente y se necesita de ordenadores muy potentes. Es importante mencionar que los cálculos pueden tardar días en realizarse. Los programas que nosotros usamos en este trabajo son dos: principalmente hemos usado CRYSTAL14 [74] y para algunos cálculos, VASP [75, 76].

En los manuales [74, 77] podemos encontrar todos los archivos que hay que darle al programa para que empiece a calcular, con las palabras clave necesarias, etc. Debido al extenso

número de palabras clave y opciones que hay, intentar resumir o incluso explicar las más importantes quedan fuera del objetivo de esta tesis, aunque su conocimiento ha sido necesario para los cálculos.

Para finalizar, algunos de los resultados de los cálculos con los que luego hay que seguir operando los mostramos en la tabla 3, los otros resultados de DFT son inmediatos y ya no hay que hacer análisis matemáticos con ellos, como las frecuencias o el tensor de constantes elásticas.

Tabla 3: Ejemplo de resultados que se obtienen de los cálculos DFT, con U la energía total calculada con DFT, en unidades arbitrarias ya que distintos programas usan distintas magnitudes, el volumen y los parámetros de red de la estructura.

U (unid. arb.)	V_0 (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	...
-279,93806	475	9,85855	3,65614	
-279,90356	470	9,83368	3,65273	
-279,84663	460	9,81374	3,64859	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	

Más adelante veremos cómo procesamos los datos obtenidos en esta tabla.

2.4 Análisis de datos

En esta última sección de teoría vamos a dedicar un pequeño espacio a explicar cómo utilizar y analizar los datos o medidas obtenidas de nuestros cálculos y experimentos, algo totalmente imprescindible para la realización de esta tesis.

2.4.1 Análisis de la absorción óptica

En este apartado vamos a explicar cómo podemos obtener la anchura de la banda prohibida a partir de los datos de absorción óptica. De la sección 2.2.3.4 recordemos que nuestros datos son dos columnas, una con la longitud de onda y la otra con la luz transmitida I'/I'_0 . Como nos interesa E_g , que tiene unidades de energía, convertimos la unidad de la longitud de onda a eV. De la luz transmitida calculamos la absorbancia, que como es proporcional a la absorptividad, también tenemos la absorptividad, pero en unidades arbitrarias, ya que no conocemos el grosor de la muestra, o esta es irregular, etc. Pero para averiguar E_g solo necesitamos el comportamiento de los datos, no su valor exacto, no es necesario conocer el grosor. En un principio, observando la función **68** podríamos pensar que representando α^m tendríamos un primer tramo de una recta horizontal y a partir de la energía E_g pasaría a ser una recta con pendiente distinta de cero. Pero la realidad es bien distinta, en la figura 54 mostramos un ejemplo de las medidas de absorción. Se aprecia claramente que el primer tramo no es horizontal y que hay un cambio suave de pendiente. Por un lado esto se debe al fondo de radiación que no tiene que ver con

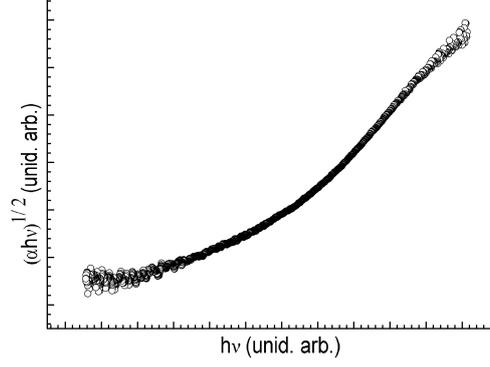


Figura 54: Raíz cuadrada de la absorptividad frente a la energía de la longitud de onda correspondiente, en este caso tenemos una banda prohibida indirecta.

la absorción y el detector siempre detecta, este fondo siempre se puede eliminar al hacer la medición. Por otro lado, debido a más efectos relacionados con la temperatura, el cambio de una recta horizontal a la otra recta no es tan brusco, es más suave. Esto es porque el tramo inicial tiene una dependencia exponencial [78]. Teniendo esto en cuenta y sustrayendo el factor K , la absorptividad finalmente es

$$\alpha(h\nu) \approx \begin{cases} C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{m}} & \text{si } h\nu \geq E_g + \frac{kT}{m\sigma} \\ C e^{-\frac{1}{m} \left(\frac{kT}{m\sigma} \right)^{\frac{1}{m}} e^{\frac{\sigma}{kT}(h\nu - E_g)}} & \text{si } h\nu \leq E_g + \frac{kT}{m\sigma}. \end{cases} \quad (106)$$

Donde σ es un parámetro experimental. Pero debido a que tenemos medidas de la absorptividad en unidades arbitrarias, como comentamos en la sección 2.2.3.4, debemos calcular E_g de una manera distinta a la usual. Primero calculamos α^m , así nos aseguramos que el segundo tramo será una recta. Como el primer tramo es una exponencial, a primer orden es una recta, si hacemos un ajuste por mínimos cuadrados lineal de la parte lineal del primer tramo y otro ajuste lineal del segundo, la energía a la que cortan es $E_g + \frac{kT}{m\sigma} \frac{m}{em-1}$, en la figura 55 mostramos un ejemplo. Es decir, hemos obtenido un límite superior a E_g , pero cuando $\frac{kT}{m\sigma} \frac{m}{em-1}$ es pequeño, entonces el

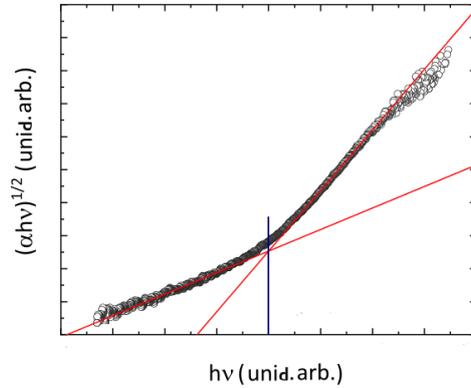


Figura 55: Ajuste lineal de los datos de absorción para averiguar E_g en una muestra con banda prohibida indirecta.

corte es E_g .

2.4.2 Refinamiento Rietveld-Le Bail

En esta sección mostraremos como podemos extraer la información de los patrones de difracción obtenidos utilizando dos métodos distintos. El objetivo de ambos métodos es conseguir, para cada patrón de difracción correspondiente a una presión, los parámetros de red de la muestra cristalina.

2.4.2.1 Refinamiento Rietveld

Como vimos en la sección 2.2.2.4, tenemos dos columnas de datos, la intensidad del haz difractado frente al ángulo. Estas medidas siguen la ley física que describimos en la sección 2.1.2, pero en esa sección calculamos el campo eléctrico, pero los datos que medimos son de intensidad, necesitamos calcular la irradiancia. El campo magnético difractado se puede poner en función del campo eléctrico difractado, es decir, $\vec{H} = c\varepsilon_0\vec{u}_k \times \vec{E}$, donde $\vec{u}_k = \vec{k}/|\vec{k}|$.⁴⁹ Si ahora calculamos la irradiancia obtenemos

$$I(\vec{r}) = |\vec{E} \times \vec{H}| \approx |\vec{E} \times (c\varepsilon_0\vec{u}_k \times \vec{E})| = c\varepsilon_0|\vec{E}|^2. \quad (107)$$

El campo eléctrico es el mostrado en la fórmula **22**. No obstante, en la sección 2.1.2 la integral que aparece en la expresión **22** la aproximamos a una delta de Dirac para tener la solución final, solo cuando el vector \vec{k} cumple la condición de Laue la intensidad es distinta de cero, pero esto es una aproximación, si los vectores \vec{G} y $\vec{k}' - \vec{k}$ tienen direcciones distintas seguirá siendo distinta de cero la integral, pero de una manera más suave que una delta de Dirac. Esta vez hacemos la aproximación $\int_{V_{celda}} dV' e^{i(\vec{G} + \vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}'} \approx \sqrt{\tilde{\phi}_{celda}} \delta_{\vec{G}, \vec{k}' - \vec{k}}$. Para poder extraer la información de las medidas necesitamos conocer con más precisión esta función. A la función $\phi \equiv |\sqrt{\tilde{\phi}_{celda}}|^2$ la llamamos **función de perfil de reflexión** y por la simetría se deduce que solo depende del ángulo que forman \vec{G} y $\vec{k}' - \vec{k}$. Sabemos que la forma de la función ϕ es un pico, como comentamos en la sección 2.1.2, pero exactamente no sabemos qué forma tiene. Se han propuesto distintas aproximaciones para la forma del pico, las más utilizadas en los análisis de datos podemos encontrarlas en [79] (pág. 9).

Definimos $|\vec{k} \times \vec{k}' \times \vec{u}_{E_0}|^2 \equiv k^2 N_{\vec{G}}$, donde $N_{\vec{G}}$ lo llamamos **factor de polarización**, que se puede demostrar que depende del ángulo de difracción. Dependiendo qué polarización tenga el campo eléctrico, este factor de polarización es distinto, modificando la intensidad de la luz. Pero hay que tener en cuenta que la luz es cuasimonocromática, lo que puede añadir correcciones

⁴⁹De manera análoga a como se resolvió la difracción para el campo eléctrico, se puede demostrar que la ecuación para el campo magnético es $\nabla^2 \vec{H} + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H} = i\omega\varepsilon_0 \nabla \times \left(\frac{e^2 \rho}{\varepsilon_0 m \omega^2} \vec{E} \right)$. El campo magnético difractado en la aproximación de campo lejano que llega al detector es $H(\vec{r}, t) \approx \omega\varepsilon_0 \frac{e^2 E^0 N}{4\pi\varepsilon_0 m \omega^2} \frac{e^{ikr}}{r} \vec{k} \times \vec{u}_{E_0} \int_{V_{celda}} dV' \rho(\vec{r}', t) e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}'}$, recordemos que en el detector el campo incidente es cero. Además, observamos que los vectores \vec{E} , \vec{H} y \vec{k} son perpendiculares entre sí, forman un triedro.

multiplicativas a este factor, como veremos más adelante. Este factor también depende del dispositivo experimental que se use, en [80] tenemos un ejemplo de cómo quedaría $N_{\vec{G}}$ para un dispositivo experimental más complejo que el utilizado en la sección 2.1.2. En función de la cuasimonocromaticidad y del montaje, el factor de polarización tendrá una forma u otra, pero siempre es una función que depende del ángulo de difracción.

Con estas definiciones, la intensidad del haz difractado por un solo plano cristalográfico es

$$I(\vec{r}) \approx \left| \frac{e^2 E^0 N}{4\pi m r} \right|^2 \frac{1}{|\rho_{\vec{G}}(t)|^2} N_{\vec{G}} \phi \equiv I_0 \left(\frac{K}{r} \right)^2 \frac{1}{|\rho_{\vec{G}}(t)|^2} N_{\vec{G}} \phi. \quad (108)$$

Donde hemos definido la intensidad del haz incidente al salir de la fuente como $I_0 \equiv |E^0|^2$ y la constante $K \equiv \frac{e^2 N}{4\pi m}$.

Ahora bien, cuando tenemos difracción en polvo tenemos muchos cristalitos con distintas orientaciones, es decir, la intensidad total debe calcularse utilizando un campo eléctrico que es la suma de todos los campos eléctricos difractados: $\vec{E}_T = \sum_{\vec{G}, i} \vec{E}_{\vec{G}, i}$. El subíndice i indica el cristal que está difractando y el subíndice \vec{G} indica cuál es el plano cristalográfico que está difractando ese cristalito. Dado que los cristales están separados y tienen distintas orientaciones, los haces difractados caerán en puntos distintos del detector, debido a que el haz difractado tiene una intensidad muy grande solo alrededor de la dirección del vector de onda y fuera de esta región es prácticamente cero, como vimos en la sección 2.2.2.2, los términos de interferencia de la intensidad son prácticamente cero.⁵⁰ Es decir, la intensidad se reduce a una suma incoherente de haces difractados. De esta manera, la intensidad queda como

$$I_T(\vec{r}) \approx \sum_{i=1} I_i(\vec{r}). \quad (109)$$

Para terminar, la expresión final que necesitamos debe incorporar algunos términos más. Por un lado, hay que añadir términos estadísticos en la intensidad, ya que tratamos con un número grande de cristalitos y necesitamos un buen comportamiento estadístico. Por otro lado, como comentamos en secciones anteriores, en dispositivos experimentales más elaborados hay términos multiplicativos que hay que añadir a la fórmula, ya sea por los propios dispositivos experimentales o porque hay que tener en cuenta algún fenómeno más en la difracción. Estos parámetros son los siguientes:

- **Factor multiplicativo:** Lo llamamos $p_{\vec{G}}$, este término tiene en cuenta que distintos planos cristalográficos pueden tener el mismo ángulo de difracción, provocando que la intensidad relativa de distintos picos sea diferente, pero esto solo tiene sentido si el polvo es bueno estadísticamente hablando, es decir, que tengamos más o menos el mismo número de planos cristalográficos distintos que pueden difractar. Por ejemplo, en una celda cúbica simple, los

⁵⁰Por ejemplo, el término de interferencia de dos haces difractados pertenecientes a dos planos cristalográficos distintos es $I_{12} \propto I_1 I_2$, pero cuando I_1 es distinto de cero (en la dirección de su vector de onda), I_2 es cero. Lo mismo ocurre al revés. Y fuera de esos dos puntos específicos, ambas intensidades son prácticamente cero.

planos (1,0,0), (0,1,0) y (0,0,1) tienen el mismo ángulo de difracción, los planos (1,1,1), $(\bar{1},1,1)$, $(1,\bar{1},1)$ y $(1,1,\bar{1})$ también tienen el mismo ángulo, pero como el segundo conjunto tiene cuatro planos con el mismo ángulo y el primero solo tres, la intensidad del pico del segundo conjunto debe ser 4/3 más intenso que el primero.

- **Factor de Lorentz-Polarización:** Es el factor resultante de la multiplicación del factor de polarización mentado anteriormente y un factor que llamamos de Lorentz, que nombramos $L_{\vec{G}}$. El factor de Lorentz tiene en cuenta que el haz difractado no es perfectamente colimado y que hay un entorno cercano de vectores \vec{k} que también cumplen la condición de Laue, si se tiene en cuenta este hecho, tenemos varios haces de luz difractados, el campo total será la suma de todos los haces difractados, es decir, la integral sobre \vec{k} . Realizando este cálculo tenemos el factor de Lorentz [81] (pág. 180). El factor resultante de multiplicar el de polarización y el de Lorentz es el de Lorentz-Polarización y lo llamamos $R_{\vec{G}}$.
- **Factor de escala:** Lo nombramos s . Como ya hemos comentado, hay muchísimos factores que uno tendría que medir para tener en cuenta la intensidad real del haz difractado. Por ejemplo, conocer con total precisión que porción del haz pasa por la muestra y, por tanto, es difractada; conocer con total precisión el número de cuentas que podemos detectar, la intensidad inicial del haz, etc. Realizar esta tarea es prácticamente imposible. La solución consiste en agrupar todos estos factores, que son los mismos para todos los picos, en un solo factor global s . También añadimos I_0 y $\left(\frac{1}{r}\right)^2$ en s . Una vez se tiene el factor de escala, ya tenemos reescalado todo el patrón de difracción.
- **Factor de orientaciones preferentes:** Lo llamamos $P_{\vec{G}}$. Tiene en cuenta que el polvo pueda no ser bueno estadísticamente y que hayan más cristalitas con cierto plano cristalográfico con respecto a los demás. El valor K puede incorporarse en este factor, ya que K depende del tamaño de los cristalitas, si los cristalitas están bien pulverizados este valor será el mismo para todos y será una contribución más al factor de escala. En caso de que este valor sea significativamente diferente, porque hayan cristalitas con cierto plano cristalográficos más grandes, puede provocar que la intensidad relativa de los picos sea diferente, por tanto es lógico que metamos este valor en este factor.
- **Factor de absorción:** Lo llamamos $A_{\vec{G}}$. Todos los análisis que hemos hecho hasta ahora han sido con un cristal ideal perfecto. Pero sabemos que estos no lo son, tienen imperfecciones. De hecho pueden describirse como un conjunto de mosaicos [81] (sec. 5.5.2 y 5.5.3), esto provoca que el haz difractado e incidente pierda energía. Esto es debido a que el factor de estructura tiene una región más pequeña de periodicidad, si tenemos esto en cuenta, cada vez que el haz cambia de mosaico, parte de la intensidad también se difracta. Queda claro también que depende de la profundidad a la que penetren los rayos X, cuantos más mosaicos vea, más intensidad pierde. También depende del ángulo de difracción, porque depende de la geometría del montaje experimental.

- **Fondo de radiación:** El detector no solo detecta la luz difractada, también detecta cualquier tipo de radiación que llega, por tanto, en la intensidad detectada aparece también un factor sumando que es este fondo que llamamos y_f .

Con todo esto, la expresión final de la intensidad de un haz de rayos X difractado por una muestra en polvo es

$$I(\vec{r}) \approx s \sum_{\vec{G}} |\rho_{\vec{G}}(t)|^2 A_{\vec{G}} p_{\vec{G}} R_{\vec{G}} P_{\vec{G}} \phi_{\vec{G}} + y_f. \quad (110)$$

El refinamiento Rietveld consiste en hacer un refinamiento por mínimos cuadrados no lineal de la intensidad medida $I_{exp,i}$, ajustándolo con la intensidad que hemos sacado teóricamente I_{teo} . Es decir, hay que minimizar

$$\chi^2 = \sum_i w_i (I_{exp,i} - I_{teo})^2. \quad (111)$$

Donde w_i es el peso de cada medida, que se puede calcular de manera distinta dependiendo del experimento, aunque normalmente, como la fórmula teórica es complicada, se hace la aproximación $w_i \approx 1/I_{exp,i}$. Algoritmos para hacer este ajuste hay distintos y el cómo realizarlo se puede consultar en libros de cálculo numérico. Hay distintos programas que implementan este análisis que nos permiten resolver este problema. Nosotros comentaremos simplemente cuáles son los parámetros que pueden ajustarse y que mostramos a continuación:

- Los parámetros de red y las posiciones atómicas de cada uno de los átomos de la celda unidad, que se encuentran en el factor de estructura, como se ve en la fórmula **21**.
- Los parámetros U, V y W que indican la anchura de las funciones de perfil de reflexión, con respecto a estos parámetros se puede consultar [51] (pág. 46).
- Los factores mentados anteriormente: s , $R_{\vec{G}}$, $p_{\vec{G}}$, $P_{\vec{G}}$ y $A_{\vec{G}}$.
- También se ajusta el valor e^M , que sale del promedio temporal del factor de estructura [81] (sec. 5.4). Está relacionado con el promedio de las vibraciones atómicas. Dependiendo de cómo se calcule, este valor puede contener término isotrópicos o anisotrópicos, pero lo importante es que podemos ajustarlo. El significado físico de este término es fácil ver, dado que es el promedio de las vibraciones atómicas, está relacionado con la temperatura. Por tanto, es un parámetro que tiene en cuenta la temperatura a la que se realiza el experimento.
- El fondo de radiación se suele ajustar antes mediante polinomios de Cheyevsev. Luego se elimina para hacer el ajuste de los demás parámetros sin el fondo.

Para más información de estos parámetros, se puede consultar las referencias [14, 79, 81]. Para saber si un ajuste es correcto, aparte de la información visual que se extrae al ver las gráficas

de los datos experimentales y del ajuste teórico, nos fijamos en dos parámetros que nos sirven para hacer un test χ^2 . Estos parámetros se definen como

$$\begin{aligned} R_{wp}^2 &= \frac{\chi^2}{\sum_i w_i I_{exp,i}^2}, \\ R_{exp}^2 &= \frac{\nu}{\sum_i w_i I_{exp,i}^2}. \end{aligned} \tag{112}$$

Donde ν indica los grados de libertad del ajuste, es decir, el número de datos obtenidos menos el número de parámetros que se ajustan.

Los dos parámetros definidos deben cumplir que $R_{wp} > R_{exp}$ y que $\chi^2/\nu = R_{wp}/R_{exp} \approx 1$ para que el ajuste sea bueno.⁵¹ Para más información sobre estos parámetros se puede consultar [83].

2.4.2.2 Refinamiento Le Bail

A veces la calidad de la muestra cristalina no es buena, puede ser debido a que no haya suficiente polvo, haciendo que la estadística no sea muy buena; o que se produzcan recristalizaciones, provocando que se reduzca el número de cristales y aumentando enormemente la intensidad; etc. En estos casos intentar averiguar las posiciones atómicas es imposible, ya que estos efectos comentados enmascaran el valor real de la intensidad relativa de los picos, cuyo valor depende de las posiciones atómicas de los átomos en la celda. Sin embargo, en algunos experimentos solo nos interesa conocer los parámetros de red, para lo cual, el método de Le Bail es muy práctico.

Una vez se conocen los parámetros de red aproximadamente, es decir, podemos observar que los picos de nuestra función teórica caen más o menos en los picos de los datos experimentales, el método de Le Bail consiste en un algoritmo iterativo que trata de ajustar con un factor multiplicativo las intensidades experimentales y el teóricas para que coincidan, ajustando también la anchura del pico. De esta manera se termina de refinar con precisión los parámetros y nos ayuda a observar más claramente si tenemos el tipo de estructura cristalina correcta. Si quedan picos sin refinar quiere decir que no es la estructura cristalina correcta. También es muy útil esta técnica en transiciones de fase, donde hay muchos picos y coexistencia de fases y simplemente queremos confirmar cuáles son las dos estructuras involucradas en la transición. En la siguiente figura podemos encontrar un ejemplo de una muestra no buena de un polvo.

⁵¹Comentar que algunos autores llaman χ^2 a lo que otros autores llaman χ^2/ν con χ^2 definido como en la expresión 111.

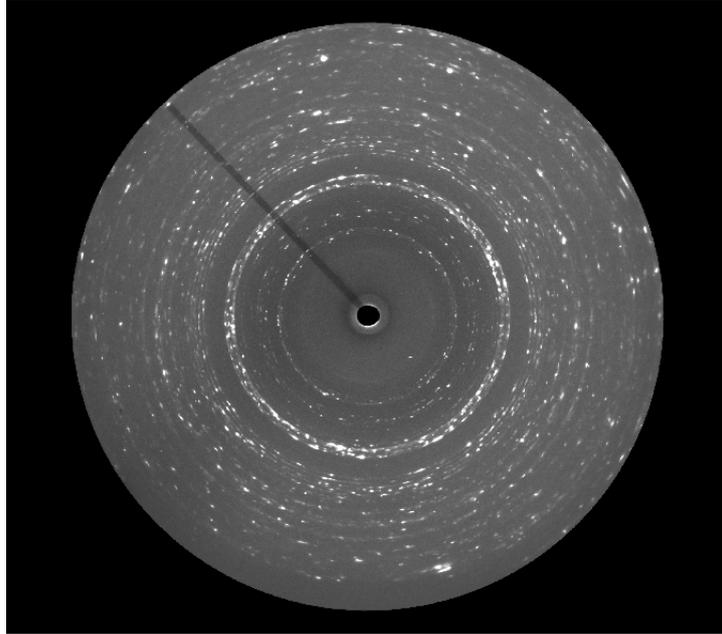


Figura 56: Imagen de la medición de los anillos de difracción de una muestra de pirovanadato de zinc. Se aprecia que los anillos no son claros, no parecen líneas continuas y se ven puntos mucho más intensos debidos a recristalizaciones.

2.4.3 Ajuste energía-volumen

La información principal que extraemos de los cálculos DFT son datos de energía y parámetros de red, y como consecuencia, de energía y volumen. Como veremos más adelante, los datos de presión y volumen, junto con los de presión y parámetros de red, son los que nos sirven para sacar magnitudes como módulos de compresibilidad, volumen a presión cero, etc. Nuestro objetivo es, a partir de los datos de energía y volumen, calcular la presión que le corresponde a esa energía y volumen.

Hay distintos programas que implementan estos cálculos, lo importante para entenderlos es lo siguiente: recordemos que nuestros cálculos son a temperatura cero y con el número de átomos constante, bajo estas premisas la presión se puede calcular como

$$P = \frac{dU}{dV}. \quad (113)$$

De esta manera, si conocemos la función $U(V)$, derivando tendríamos la presión. Dado que nosotros solo tenemos una cantidad finita de datos, necesitamos hacer un ajuste por mínimos cuadrados, como en el refinamiento Rietveld. Normalmente se suele coger como función a ajustar la de Birch-Murnaghan mostrada en la función **55**. Al hacer el ajuste obtendríamos la función $U(V)$, además de parámetros como el módulo de compresibilidad, su derivada y el volumen a presión cero.

Otra alternativa para calcular la presión es utilizar la interpolación para obtener más puntos de energía y volumen, como mostramos en la figura 57. De este modo, podemos aproximar

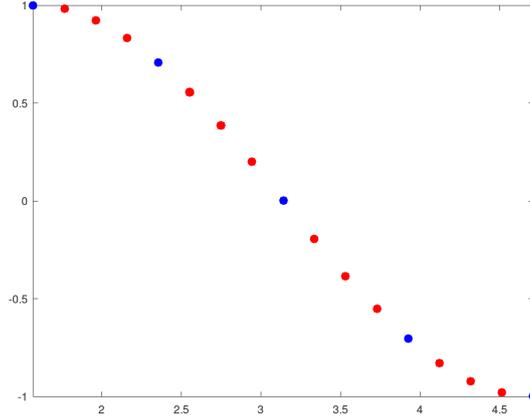


Figura 57: Gráfica que muestra puntos en azul obtenidos teóricamente de los cálculos y puntos rojos obtenidos de la interpolación de los datos. Se pueden generar tantos puntos interpolados como se quiera, el objetivo es tener una buena densidad de puntos.

la derivada en un punto V_i medido usando cálculo numérico, por ejemplo, usando la fórmula de cinco puntos:

$$P = \frac{dU}{dV} \approx \frac{1}{12h} (U(V_i - 2h) - 8U(V_i - h) + 8U(V_i + h) - U(V_i + 2h)). \quad (114)$$

Con h el tamaño de paso entre los puntos interpolados. Repitiendo la derivada para cada punto V_i tendríamos la presión para cada punto.

2.4.4 Tensor de compresibilidad y ecuación de estado

Recordemos que los datos que se obtenían de los análisis de difracción de rayos X, como de los cálculos teóricos mediante DFT, eran tablas que mostraban los parámetros de red y el volumen frente a la presión. De estos datos podemos extraer dos tipos de información distinta: por un lado la ecuación de estado y por otro lado la compresibilidad de la muestra.

La manera de obtener las magnitudes de la ecuación de estado con los datos de presión y volumen también es mediante un ajuste por mínimos cuadrados con la función **55**. Como ya hemos comentado anteriormente el ajuste por mínimos cuadrados, no ahondaremos más en este tema.

En cambio, para analizar el tensor de compresibilidades, primero vamos a comentar brevemente algunos aspectos. Recordemos que en nuestros experimentos trabajamos en condiciones cuasihidroestáticas. Eso quiere decir que el tensor de tensiones es $\sigma = P \cdot I \rightarrow \sigma_j^i = P\delta_j^i$, pero para los cristales la relación entre deformación y tensión a primer orden es la que mostramos en la expresión **45**. En consecuencia, una tensión isotropa produce la siguiente deformación: $\varepsilon_{kl} = \sum_{i,j} (C^{-1})_{i\ kl}^j \sigma_j^i = P \sum_i (C^{-1})_{i\ kl}^i$, incluso una tensión isotropa puede provocar deformaciones anisótropas, depende de la simetría de la estructura cristalina. Si hay deformaciones anisótropas, también hay compresibilidades anisótropas. En termodinámica, las coeficientes (o

módulos) de compresibilidad se definen como derivadas de una magnitud espacial (como la longitud o el volumen) con respecto a la presión. Por tanto, dado que la deformación es una magnitud que depende de las magnitudes espaciales, la derivada del tensor deformación con respecto a la presión define la compresibilidad. Por tanto, si expandimos el tensor de deformación en serie de potencias de la presión tenemos

$$\varepsilon_{ij}(P) = \varepsilon_{ij}(0) + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial P} \right)_T \Delta P + \dots, \quad (115)$$

definimos el tensor de compresibilidad a primer orden como $\beta_{ij} \equiv \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial P} \right)_T$. Para cada estructura cristalina las componentes serán distintas, por ejemplo, en [84] encontramos este tensor para una estructura monoclinica.

La mecánica para calcular el tensor de compresibilidad es la siguiente: con los parámetros de red que tenemos para cada presión podemos calcular el tensor de deformación correspondiente [85]; a continuación se diagonaliza y se calcula de forma numérica las derivadas de los autovalores; estas derivadas son las compresibilidades axiales de los autovectores, basta hacer el cambio de base de la matriz diagonal a la no diagonal⁵² para tener el tensor de compresibilidad.

Otra manera para calcular el tensor es representar los parámetros de red frente a la presión y de manera numérica calcular la derivada en cada punto. Luego con esas derivadas, calcular las componentes del tensor con la fórmula dada en [84].

2.4.5 Transiciones de fase en cristales

Cuando tenemos una transición de fase, comparamos el cambio de volumen relativo de las fases dividiendo el volumen de las celdas unidad de las distintas fases, pero el volumen de las celdas unidad previamente se normaliza de tal manera que ambas celdas tengan el mismo número de átomos. En realidad lo que se compara es el volumen total del cristal en las dos transiciones, a la fase inicial la llamamos α y a la fase de altas presiones β . El volumen del cristal en las fases es $V_i = V_{ci}N_i$, con V_{ci} el volumen de la celda unidad de la fase i y N_i el número de celdas unidad de todo el cristal. A su vez, el número total de átomos del cristal es $N_T = n_{ci}N_i$, donde n_{ci} es el número de átomos en la celda unidad. Obviamente tanto el número de celdas unidad como el número de átomos por celda unidad depende de la celda que escojamos (primitiva o no primitiva), lo que está claro es que en una transición de fase las dos celdas unidad serán distintas. Si dividimos los dos volúmenes totales, como el número de átomos totales en una transición de fase sigue siendo la misma, queda la siguiente expresión:

$$\frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{V_{c\alpha}/n_{c\alpha}}{V_{c\beta}/n_{c\alpha}} \quad (116)$$

Demostrando así que comparar los volúmenes totales es comparar los volúmenes de las celdas unidad normalizadas al mismo número de átomos.

⁵²Ya hemos visto que en primera aproximación el tensor de deformación es proporcional al tensor de compresibilidad, por tanto, ambos comparten los mismos autovectores.

3 Resultados

Los resultados de nuestros experimentos van a ser comentados en esta sección, fruto de esos experimentos se ha podido publicar algunos artículos que mencionamos en el apéndice de esta tesis. Aunque del resultado de los experimentos tenemos más información no publicada que sí se incluirá en este capítulo.

3.1 Metavanadatos

Como comentamos en la introducción de la tesis, los metavanadatos han recibido atención últimamente por sus posibles uso como baterías y catalizadores entre otras aplicaciones. En esta sección de metavanadatos presentamos el estudio de tres compuestos: ZnV_2O_6 , MgV_2O_6 y PbV_2O_6 . Donde los dos últimos compuestos aún no hemos terminado todos los análisis y, por tanto, aún no han sido publicados en revistas, pero igualmente comentaremos en este capítulo los avances que tenemos con estos compuestos hasta la fecha.

3.1.1 ZnV_2O_6

En esta sección comentaremos los estudios experimentales que se han hecho del metavanadato de zinc.

El metavanadato de zinc ha recibido recientemente una gran atención debido a la propuesta de usarlo en la división fotocatalítica del agua para la producción de hidrógeno verde [6, 86]. Este material fotocatalítico posee una anchura de la banda prohibida favorable y posiciones de borde de banda apropiadas para inducir la disociación del agua en sus partes constitutivas, H_2 y O_2 , utilizando la radiación solar. También se ha propuesto como material catódico de larga duración de baterías acuosas de iones de zinc [87].

Aparte del interés reciente que ha suscitado este material, los motivos que nos han llevado a estudiar el ZnV_2O_6 son diversos. Además del interés tecnológico del metavanadato de zinc, este compuesto también es interesantes desde un punto de vista fundamental. Su diversa estequiometría ofrece la posibilidad de realizar una comparación sistemática de sus estructuras cristalinas, con el fin de profundizar en la comprensión de la química cristalina de los vanadatos y compuestos relacionados. Las disposiciones atómicas de la fase en condiciones ambiente es monoclinica (del tipo $C2/m$ [88]), muy diferente comparada con la del pirovanadato (sección 3.2.1.1) y el ortovanadato (sección 3.3.1.1). Sus estructuras difieren en la forma en que se enlazan los poliedros de coordinación del zinc y del vanadio. En cuanto a la estabilidad de la estructura ambiente del metavanadato de zinc bajo estímulos extremos como la temperatura y la presión, solo se ha estudiado en condiciones de alta presión. Los cálculos de la teoría del funcional de densidad han predicho la aparición de una transición de fase hacia una estructura ortorrómbica a 5 GPa [89]. Sin embargo, los estudios de difracción de rayos X (DRX) no encontraron evidencia de esta transición, siendo el polimorfo a presión ambiente estable hasta 16 GPa [90]. Motivados por esta contradicción, y por el amplio interés en los vanadatos de zinc, hemos realizado un

estudio experimental de difracción de rayos X a alta presión del ZnV_2O_6 . En particular, se ha estudiado su estabilidad estructural mediante difracción en polvo en instalaciones sincrotrón.

3.1.1.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina en condiciones ambiente del ZnV_2O_6 fue determinada por primera vez por Angenault y Rimsky en 1968 y descrita dentro del tipo de grupo espacial cristalográfico monoclinico $C2$ [91]. Más tarde, Andreetti *et al.* refinaron esta estructura utilizando el tipo de grupo espacial cristalográfico centrosimétrico $C2/m$ [88], al igual que otros compuestos MV_2O_6 (con $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}$ y Cd) [92-95]. Los parámetros de red derivados de nuestras mediciones de DRX en polvo son $a = 9,265(1)\text{Å}$, $b = 3,5242(5)\text{Å}$, $c = 6,5889(7)\text{Å}$ y $\beta = 111,37(2)^\circ$, lo que concuerda con los datos experimentales y datos teóricos [6, 88, 89]. La densidad de este compuesto es de $4,36 \text{ g/cm}^3$. Como se muestra en la figura 58, la estructura cristalina consiste en cadenas octaédricas de $[\text{ZnO}_6]$ de bordes compartidos y en cadenas tetraédricas de $[\text{VO}_4]$ altamente distorsionadas con esquinas compartidas, ambas cadenas son paralelas al eje b . En el octaedro encontramos que el valor de las dos distancia apicales es $1,981 \text{ Å}$ y el valor de las cuatro distancias ecuatoriales es $2,244 \text{ Å}$. En el tetraedro, los valores de las distancias son $1,659\text{Å}$, $1,681\text{Å}$ y dos de $1,856\text{Å}$. La geometría irregular del poliedro V implica que un quinto

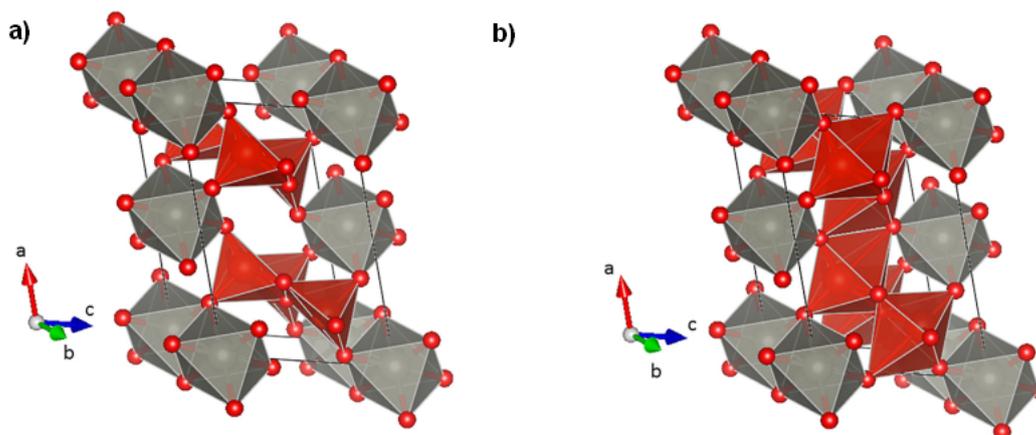


Figura 58: Estructura cristalina del ZnV_2O_6 . Los poliedros de coordinación del Zn y V se muestran en gris y rojo respectivamente. Los círculos rojos son los átomos de oxígeno. En la figura a) se muestran los tetraedros distorsionados que rodean al V. En la la figura b) hemos incluido dos oxígenos adicionales al poliedro de coordinación de V para mostrar el octaedro formado cuando se incluye la segunda esfera de coordinación de V, como se discute en el texto principal.

átomo de O puede acomodarse a una distancia de $2,078 \text{ Å}$. La consideración de un sexto vecino de O a $2,573 \text{ Å}$ produce octaedros de $[\text{VO}_6]$ altamente distorsionados que formarían capas de bordes compartidos perpendiculares a la dirección c . La figura 58 muestra la conectividad de los octaedros de $[\text{ZnO}_6]$ y de los tetraedros de $[\text{VO}_4]$. Una explicación para la existencia de estas cadenas simples no ramificadas de tetraedros $[\text{VO}_6]$ conectados es proporcionada por el

concepto extendido de Zintl-Klemm [96-99]. Según este enfoque cualitativo, los átomos de Zn donarían dos electrones de valencia al grupo vanadato $[V_2O_6]$ convirtiéndolo en $[V_2O_6]^{2-}$, que puede considerarse como un pseudo- $[Cr_2O_6]$. En consecuencia, la topología del anión $[V_2O_6]^{2-}$ se asemeja a las cadenas tetraédricas con bordes compartidos $[CrO_4]$ del óxido de cromo CrO_3 [99].

3.1.1.2 Detalles experimentales

El ZnV_2O_6 se sintetizó a partir de una mezcla de 50-50% en moles de polvos de alta pureza de ZnO y V_2O_5 , siguiendo el método descrito por Quiñones-Galván *et al.* [100]. Se confirmó la fase de presión ambiente comparando los patrones de DRX medidos con los reportados en la literatura [88].

Las mediciones de DRX en polvo de alta presión se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando la línea de luz MSPD-BL04 del sincrotrón ALBA [27]. Se utilizó una longitud de onda de 0,4246Å y un tamaño de haz de $20 \times 20 \mu m^2$ para el ZnV_2O_6 . Los patrones de DRX se recogieron en un dispositivo de carga acoplada Rayonix. Un balanceo de $\pm 3^\circ$ de la celda de diamante se realizó para reducir los efectos de la orientación preferente. Los experimentos se realizaron con celdas de diamante equipadas con diamantes con culatas de 500 μm . La muestra se cargó en una cámara de 200 μm de diámetro perforada en juntas de acero inoxidable, que previamente se había reducido el grosor a 50 μm . El experimento se llevó a cabo utilizando el fluido metanol-etanol-agua 16:3:1 como medio transmisor de presión, asegurando condiciones cuasihidroestáticas hasta 10,5 GPa [44]. Se tuvo especial cuidado durante la carga de la muestra tratando de evitar el atrapamiento mecánico de la misma entre los diamantes [101].⁵³ La estructura cristalina se analizó mediante un refinamiento Rietveld utilizando el programa PowderCell [102]. La presión se determinó con un error inferior a 0,1 GPa, utilizando la escala del rubí [47]. Para los cálculos de la ecuación de estado se ha empleado EOSFit7 [103].

3.1.1.3 Resultados experimentales

En la figura 59 presentamos una selección de patrones de DRX medidos en ZnV_2O_6 a diferentes presiones. El patrón medido a presión ambiente puede asignarse sin duda a la estructura cristalina conocida que se ha descrito en la sección anterior. Esto queda ilustrado por los residuos observados del refinamiento de Rietveld que se muestran en la figura 59. A medida que aumenta la presión, los picos se desplazan hacia ángulos más altos, como se esperaba. Además, se observa un cambio de intensidad relativa de la intensidad de los picos de difracción debido a los efectos de la orientación preferente, lo cual es típico de los experimentos con celdas de diamante. Es notable que los diferentes picos evolucionan de manera diferente bajo compresión, como puede

⁵³Que la muestra sea atrapada mecánicamente por los diamantes quiere decir que está en contacto directo con los dos diamantes, provocando que la muestra esté en condiciones no hidroestáticas. El término en inglés es *bridging*.

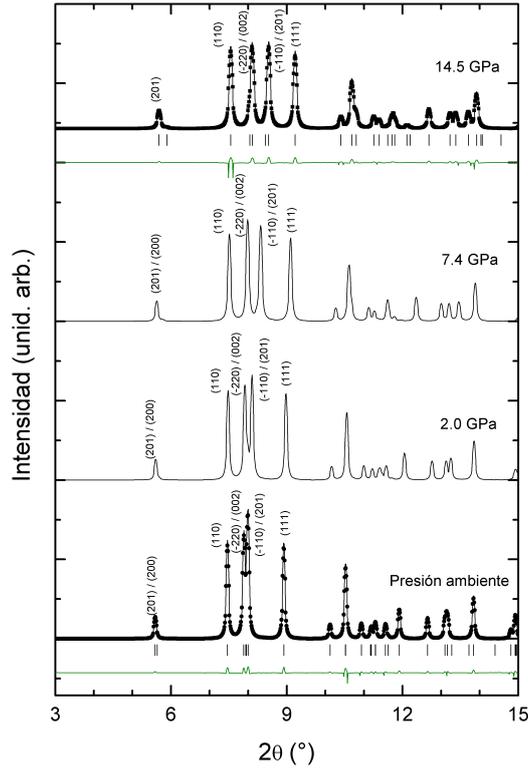


Figura 59: Patrones de DRX de ZnV_2O_6 . Se indican las presiones. Los picos más intensos están etiquetados. En los trazados inferior y superior se muestran los experimentos con puntos y los refinamientos con líneas. También se muestran los residuos en verde.

verse claramente en los picos de ángulo bajo, que han sido etiquetados con el índice correspondiente en la figura 59. A pesar de ello, encontramos que todos los patrones de DRX medidos pueden asignarse a la estructura a presión ambiente. En la figura 59, puede verse que el patrón medido a 14,5 GPa (la presión más alta alcanzada en los experimentos) puede refinarse con las posiciones atómicas de la estructura del polimorfo a presión ambiente. Los factores globales de desplazamiento y escala, los parámetros de red y los parámetros de los picos se consideraron como parámetros libres para el refinamiento de Rietveld de los datos de DRX de alta presión [104]. Esto confirma las conclusiones extraídas por Tang *et al.* a partir de los experimentos Raman y DRX [90]. En particular, en nuestros experimentos no se encuentra ninguna evidencia de la transición de fase predicha teóricamente a 5 GPa [89]. Sería interesante explorar en el futuro si la transición inducida por la presión predicha teóricamente no se observa debido a la presencia de barreras cinéticas como ocurre en otros óxidos [105]. Esta hipótesis es consistente con el hecho de que la fase de alta presión predicha por los cálculos DFT se ha observado en el CdV_2O_6 a 6 GPa pero a una temperatura de 1473 K [106] y en el MgV_2O_6 a 5 GPa y 1273 K [107].

En cuanto a la diferente evolución con la presión de los distintos picos de Bragg, encontramos que está causada por un comportamiento de compresibilidad anisotrópica. Como mostraremos a continuación, las compresibilidades axiales de a , b y c son muy diferentes. Esto

puede verse en la figura 60, donde mostramos la dependencia con la presión de los parámetros de red. A partir de la figura, se puede ver que los ejes a y c son mucho más compresibles que el eje

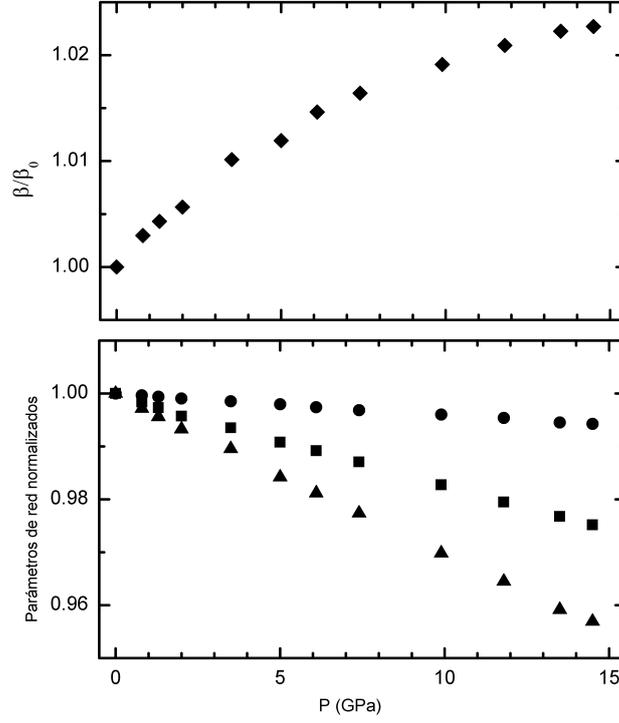


Figura 60: Dependencia con la presión de los parámetros de red del ZnV_2O_6 .

b. Además, encontramos que el ángulo β sigue una dependencia no lineal con la presión. Al ser la estructura cristalina del ZnV_2O_6 monoclinica, su tensor de compresibilidad es un tensor simétrico de segundo rango con solo cuatro elementos diferentes a cero [84]. Por lo tanto, para discutir los cambios inducidos por la presión en la estructura cristalina, es necesario diagonalizar este tensor y determinar las magnitudes y las direcciones de los ejes principales de compresibilidad [108, 109]. Los resultados obtenidos mediante *PASCal* [85] se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Valores propios λ_i y vectores propios $\vec{e}_{\nu i}$ del tensor de compresibilidad isoterma del ZnV_2O_6 .

λ_i (10^{-3} GPa^{-1})	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 4, 59(5)$	$\vec{e}_{\nu 1} = (-0, 5019, 0, -0, 8649)$
$\lambda_2 = 1, 29(4)$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0, 7424, 0, -0, 6699)$
$\lambda_3 = 0, 39(1)$	$\vec{e}_{\nu 3} = (0, 1, 0)$

En esta tabla se puede observar que el eje b, es decir, el vector propio $\vec{e}_{\nu 3} = (0, 1, 0)$ del tensor de compresibilidad, corresponde a la dirección de la compresibilidad mínima y la magnitud de

la compresibilidad es un orden de magnitud menor que la compresibilidad máxima. La dirección de máxima compresibilidad es perpendicular al eje b y forma un ángulo de 60° que va del eje a al eje c. La contracción de la estructura cristalina a lo largo de esta dirección se ve favorecida por la estructura en capas del ZnV_2O_6 , como puede verse en la figura 58, descrita en la sección anterior. La baja compresibilidad a lo largo del eje b es una consecuencia de las cadenas lineales de poliedros VO_4 con bordes compartidos alineados a lo largo de esta dirección.

En la figura 61 presentamos la dependencia de la presión del volumen de la celda unidad. Los resultados se comparan con experimentos anteriores [90] y con cálculos de la teoría del

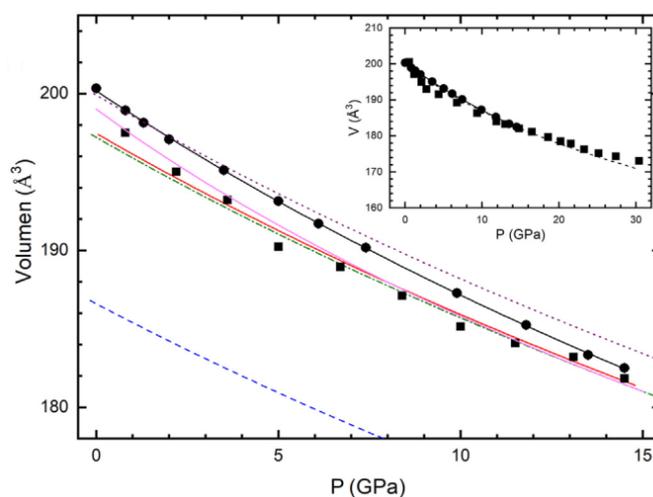


Figura 61: Dependencia de la presión del volumen de la celda unidad del ZnV_2O_6 . Los círculos se refieren a los datos de este trabajo. Los cuadrados, a los de [90]. Los cálculos de [89] se muestran como línea punteada púrpura (funcional B3LYP), línea verde punteada (funcional PBE) y línea punteada azul (funcional HSE06). La línea sólida negra es el ajuste de la ecuación de estado con nuestros resultados. La línea sólida roja es la EOS reportada en [90]. La línea sólida magenta es la EOS ajustada utilizando las medidas de [90]. El recuadro compara nuestros resultados para el ZnV_2O_6 (círculos) y los resultados para el MgV_2O_6 (cuadrados) de la referencia [110], que comentaremos en la sección 3.1.2.3. La línea discontinua y sólida son las ecuaciones de estado determinadas por nosotros para el MgV_2O_6 y el ZnV_2O_6 respectivamente.

funcional de densidad [89]. La primera conclusión es que nuestro volumen es sistemáticamente mayor que el volumen reportado por Tang *et al.* [90]. Sin embargo, nuestro volumen concuerda mejor con el volumen conocido a presión ambiente. Por el contrario, los valores de volumen encontrados en [90] lo subestiman en más de un 1%. Además, los resultados de ese trabajo muestran una gran dispersión de datos. Al comparar con los resultados teóricos, encontramos que los cálculos que utilizan los potenciales B3LYP [89] son los que mejor reproducen los resultados experimentales.

Adaptamos una ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden a los resultados de presión-volumen obtenidos en nuestros experimentos. Los valores del volumen a presión cero, el módulo de compresibilidad y su derivada se resumen en la tabla 5.

Tabla 5: Volumen a presión ambiente V_0 , módulo de compresibilidad B_0 y su derivada B'_0 obtenidos del ZnV_2O_6 .

ZnV_2O_6	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0
Este trabajo [111]	200,18(6)	129(2)	4,1(3)
Tang <i>et al.</i> [90]	197,47	147	4 (fijado)
Reajuste a [90]	199(1)	117(5)	6,5(3)
Teoría (B3LYP) [89]	199,91	146,74	5,11
Teoría (HSE06) [89]	186,6	152,18	5,54
Teoría (PBE) [89]	197,22	147,39	5,09

El valor obtenido para B'_0 , que es consistente con un valor de 4 dentro de las barras de error, indica que nuestros resultados pueden ser bien descritos por una EOS de BM de segundo orden. Comparando con los resultados anteriores vistos en la tabla 5, se observa que nuestro módulo de compresibilidad es un 15 % menor que el determinado a partir de los cálculos. Estas diferencias están dentro de las que se encuentran típicamente entre los cálculos DFT y los experimentos [112, 113]. En el estudio experimental anterior [90] se informó de un módulo de compresibilidad similar a los valores calculados. Sin embargo, la EOS de BM de segundo orden reportada en [90] describe mal los resultados experimentales, como puede verse en la figura 61. En particular, la EOS de [90] subestima el volumen a presión ambiente y el volumen del primer punto de presión, que son los más importantes para determinar B_0 . Además, la misma EOS no reproduce con precisión la dependencia de los resultados experimentales, hay una diferencia de presión máxima entre los experimentos y la EOS de 1,5 GPa, como se ve en la figura 61. Por tanto, hemos reajustado los resultados de [90] utilizando una EOS de BM de tercer orden. El nuevo ajuste obtenido se muestra con una línea sólida púrpura en la figura 61. También observamos que la EOS de tercer orden aquí adaptada de los datos de [90] reproduce con más exactitud los resultados experimentales de dicho trabajo, comparada con la EOS reportada por los autores del mismo [90]. Los parámetros de la EOS obtenidos se indican en la tabla 5. El módulo de compresibilidad es un 10 % menor que el obtenido en los presentes experimentos. Esto es coherente con la disminución más rápida del volumen con la presión en los resultados de [90] y confirma la tendencia de los cálculos a sobreestimar B_0 . Las pequeñas diferencias entre los módulos de compresibilidad obtenidos en los dos experimentos: 129(2) GPa y 117(5) GPa, son comparables dentro de sus errores experimentales y no pueden relacionarse con el uso de diferentes medios de presión [114, 115], Ar en un caso y 16:3:1 metanol-etanol-agua en el otro, porque los medios utilizados se comportan de forma similar en el rango de presión de los estudios. Se observa que ambos valores se comparan bien con un módulo de compresibilidad de valor 124 GPa obtenido asumiendo que los tetraedros de VO_4 son unidades rígidas no compresibles y que la compresión del ZnV_2O_6 está dominada, como primera aproximación, por los cambios de volumen de ZnO_6 [116].

3.1.2 MgV_2O_6

El metavanadato de magnesio y los compuestos relacionados están recibiendo una gran atención debido a las múltiples aplicaciones prácticas de estos compuestos. Dichas aplicaciones incluyen las baterías secundarias [4] o la industria petroquímica [117]. También es interesante porque se ha reportado una transición de fase de este compuesto [118], pero la observación de los resultados arrojaba algunas dudas sobre esta transición de fase, lo que motivó un recalcu de los datos reportados por [118]. Además, en [107] se sintetizó una nueva fase de este material, por lo que hemos hecho un estudio teórico para estudiar la transición de fase y conocer su módulo de compresibilidad.

3.1.2.1 Estructura cristalina

Hok y Calvo reportaron que la fase a presión ambiente del MgV_2O_6 se puede describir con el tipo de grupo espacial cristalográfico $C2/m$, una estructura monoclinica que llamaremos α . Esta estructura es la misma que la descrita en la sección 3.1.1.1 y la comparte también con otros vanadatos, como comentamos en la misma sección. Para complementar un poco la descripción podemos decir que esta estructura presenta grandes espacios vacíos, como vemos en la figura 62, lo que puede provocar grandes reestructuraciones bajo presión, favoreciendo una transición de fase.

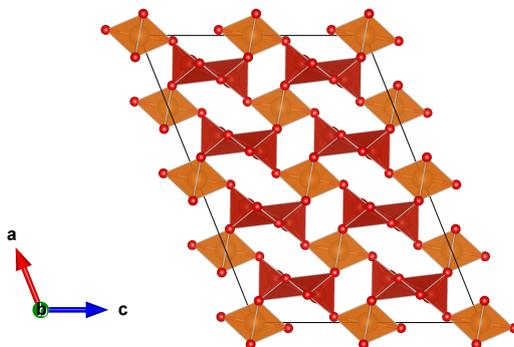


Figura 62: Estructura cristalina del MgV_2O_6 donde se han representado varias celdas unidad para mostrar claramente los huecos que tiene la estructura. Los poliedros naranjas son los de magnesio y los rojos los de vanadio.

Tang et al. sintetizaron esta nueva fase [107], que corresponde al tipo de grupo espacial cristalográfico $Pbcn$, tiene estructura ortorrómbica y la llamaremos β . Esta estructura se basa en cadenas de octaedros distorsionados de magnesio, con distancias entre el átomo de magnesio y oxígeno similares y un valor promedio de $1,856\text{\AA}$. En esta cadena los octaedros están conectados por un borde del octaedro de manera alternante, es decir, alternando el borde que comparten, como podemos ver en la figura 63 a). Tenemos otra cadena de pirámides de vanadio distorsio-

nada, con una distancia apical de $1,693\text{\AA}$ y una distancia promedio ecuatorial de 2.025\AA . Estas pirámides están conectadas por una de las esquinas de la pirámide, formando dos cadenas contiguas. Estas cadenas de vanadio están conectadas también a las de magnesio compartiendo una esquina. De esta manera se crea una secuencia Mg-V-V que se repite en la dirección c , donde el nombre del átomo indica la cadena. Esto podemos apreciarlo en la figura 63 b). Esta fase,

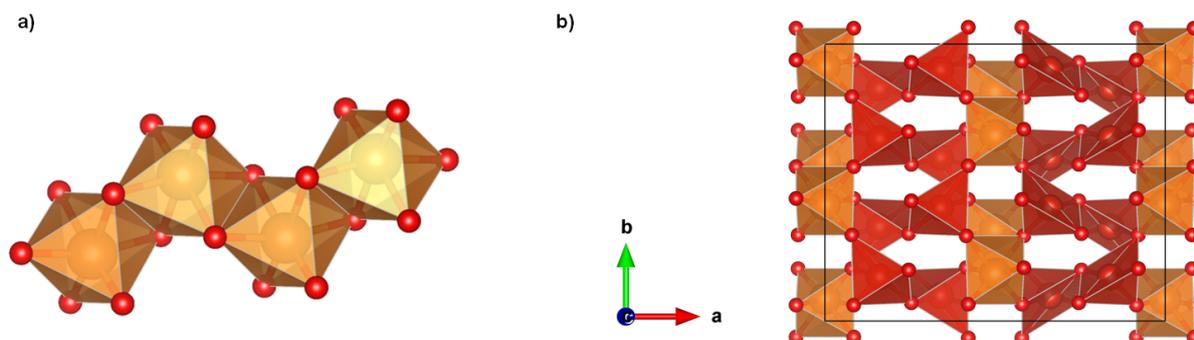


Figura 63: La figura a) muestra la cadena de magnesio, se observa como va alternándose los bordes que comparten los poliedros. En la figura b) vemos la estructura de la fase β del MgV_2O_6 , donde hemos representado varias celdas unidad.

como vemos en la figura, deja huecos de manera zeolítica. Por cómo están unidas las cadenas, la aplicación de presión puede provocar la inclinación de los poliedros con respecto al punto que comparten, pudiendo modificar la simetría del compuesto y favorecer una transición de fase. Además, el poliedro de vanadio tiene un oxígeno a una distancia de $2,235\text{\AA}$, es decir, al aplicar presión puede formarse un octaedro de vanadio.

3.1.2.2 Detalles computacionales

Utilizamos el paquete CRYSTAL14 para los cálculos DFT que nos han permitido calcular la energía total de los dos compuestos polimorfos propuestos. Las funciones de correlación e intercambio se describieron utilizando únicamente el funcional híbrido de Becke-Lee-Yang-Parr B3LYP [119, 120]. Las propiedades físicas dependen de manera significativa de la elección del funcional de intercambio y correlación [121]. Que hayamos escogido solo este funcional está justificado por el hecho de que describe mejor que otros funcionales las estructuras optimizadas de los vanadatos, como explicamos en las secciones 3.2.1.3, 3.2.3.2, 3.3.2.3, 3.3.3.3, etc. Los conjuntos de bases electrónicas empleados para describir los átomos se tomaron de la página web de CRYSTAL [122].

La diagonalización de la matriz de Fock se realiza con la fijación de los valores $IS = ISP = 4$, que son los factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat. Esto lo conseguimos utilizando una rejilla adecuada de puntos k del espacio recíproco. Los parámetros que controlan los factores de tolerancia para las integrales de Coulomb y de intercambio se fijaron en 8 y 14 para asegurar una convergencia en energía total más precisa que 10^{-7} Hartree. Los errores numéricos relativos

en la determinación de los parámetros de red son inferiores a 10^{-4} . El porcentaje de mezcla de las matrices Fock/Kohn-Sham se fijó en 40, llamamos a este índice IPMIX y está relacionado con como se construye la matriz de Fock en cada iteración. Las interacciones de Van der Waals cada vez se tienen más en cuenta en los cálculos, ya que debido a su largo alcance puede afectar a propiedades de átomos que no son primeros vecinos o a interacciones entre capas del material, en los óxidos metálicos es necesario tener en cuenta estas interacciones, implementadas con las contribuciones semiempíricas propuestas por Grimme [123].

3.1.2.3 Resultados experimentales

Cogiendo los datos del artículo [118], hemos rehecho los cálculos. Para este compuesto, se propuso la existencia de una transición de fase de desplazamiento, evidenciada por un cambio de compresibilidad y por una no linealidad en la dependencia de la presión de los fonones [118]. En el artículo se propuso un módulo de compresibilidad de 53 GPa para describir los resultados para presiones menores de 4 GPa y un módulo de compresibilidad de 188 GPa para las medidas entre 4 y 32 GPa. Tal cambio en el módulo de compresibilidad es muy improbable para una transición de desplazamiento de segundo orden. De hecho, se han observado cambios en la compresibilidad en otros óxidos, siendo causados por sutiles modificaciones estructurales, pero no por transiciones de fase [124]. De hecho, hemos encontrado que el volumen reportado para el MgV_2O_6 sigue una dependencia suave con la presión, cualitativamente similar a la dependencia de la presión del volumen en el ZnV_2O_6 , no evidenciando ninguna transición de fase. La dependencia de la presión del volumen para ambos compuestos se muestra en el recuadro de la figura 61. Los medidas del MgV_2O_6 pueden ser descritos por una EOS de BM de tercer orden, como podemos observar en la figura 61, igual que las medidas del ZnV_2O_6 . Hemos obtenido para el MgV_2O_6 $V_0 = 200(2)\text{\AA}^3$, $B_0 = 120(9)$ GPa, y $B'_0 = 6(1)$. Se observa que este módulo de compresibilidad es comparable al del ZnV_2O_6 y se compara bien con el obtenido asumiendo, por analogía con el ZnV_2O_6 , que la compresibilidad del MgV_2O_6 está dominada por los octaedros de MgO_6 , es decir, $B_0 = 124\text{GPa}$. Esto sugiere que otros metavanadatos isoestructurales puedan tener también un módulo de compresibilidad similar.

3.1.2.4 Resultados teóricos

Para averiguar la presión de transición de ambas fases comentadas en la sección 3.1.2.1 hemos representado la diferencia de entalpía con respecto a la fase α , que mostramos en la figura 64. Podemos comentar dos características de esta figura. Primero, los cálculos nos dicen que la fase β es más estable que la fase α . Además se puede extrapolar que el punto de corte está en el rango de presiones negativas. Esto como veremos en secciones siguientes no supone un problema, principalmente está motivado por el hecho de que los cálculos teóricos no predicen correctamente el volumen a presión cero, produciendo un sesgo a la hora de calcular la presión. En nuestro caso no nos interesa corregir esta presión, como sí haremos en secciones siguientes, ya que esta corrección puede ser de unos pocos GPa, es decir, la presión de transición sería igualmente anterior a los

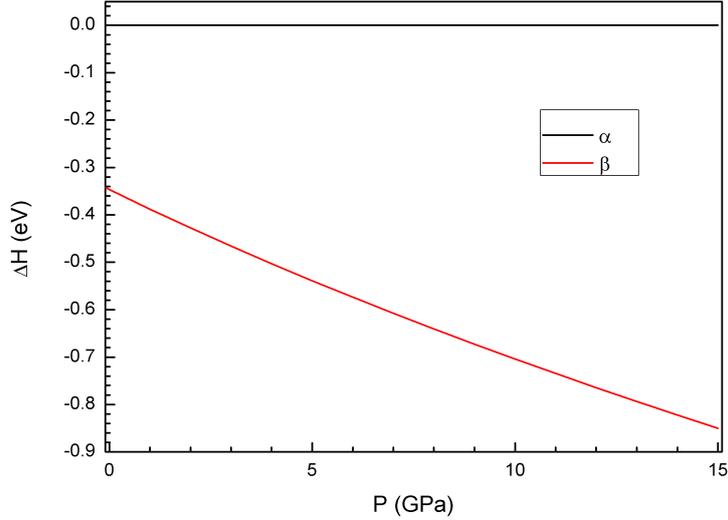


Figura 64: Dependencia de la entalpía relativa a la fase α con la presión de las dos estructuras cristalinas propuestas, usando el funcional B3LYP.

10 GPa. Esto sabemos que no concuerda con los experimentos realizados por [118], donde tras nuestro recálculo no apreciamos ninguna transición de fase. Pero este fenómeno no es nuevo, con el metavanadato de zinc ocurre exactamente lo mismo, como explicamos en la sección 3.1.1.3, la bibliografía [89] había predicho una transición de fase a 5 GPa que nuestros experimentos no confirmaron. La explicación para el metavanadato de magnesio, dado que comparte la misma estructura que el de zinc, es análoga a la explicada en la sección 3.1.1.3, posiblemente no se observa la transición de fase porque una barrera cinética está bloqueando la transición.

De la evolución de los parámetros de red de la fase α se puede ver claramente la evolución anisótropa de este material. Este hecho lo confirmamos con el tensor de compresibilidad, calculado con el programa *PASCal*. Mostramos los resultados en la tabla 6.

Tabla 6: Valores propios y vectores propios del tensor de compresibilidad isoterma del α - MgV_2O_6 .

λ_i (10^{-3} GPa^{-1})	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 2,74(1)$	$\vec{e}_{\nu 1} = (0, 4388, 0, 0, 8986)$
$\lambda_2 = 1,66(1)$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0, 8775, 0, -0, 4796)$
$\lambda_3 = 0,96(1)$	$\vec{e}_{\nu 3} = (0, 1, 0)$

Empleando una EOS de BM de tercer orden obtenemos para el módulo de compresibilidad teórico el valor de 132 GPa y para su derivada 6,2. Si comparamos con el valor experimental de la tabla 5 vemos que el módulo de compresibilidad teórico tiene un error del 12%, pero en la derivada del módulo coinciden. Que sobreestime el módulo de compresibilidad es normal, ya que

B3LYP suele subestimar el volumen a presión cero, una subestimación en el volumen de presión cero conlleva una sobreestimación del módulo.

3.1.3 PbV_2O_6

El metavanadato de plomo tiene aplicaciones como la separación del agua en sus constituyentes mediante el método fotoelectroquímico [125]. Además, en la bibliografía se han reportado hasta tres fases distintas de este material [126-128]. Esto, unido al hecho de que el anión con el que está enlazado es un semimetal pesado como el plomo, hace este material muy atractivo para ser estudiado.

3.1.3.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina del metavanadato de plomo a presión ambiente es ortorrómbica (del tipo Pnma) [126], que mostramos en la figura 65. Esta formado por un prisma triangular biaumentado

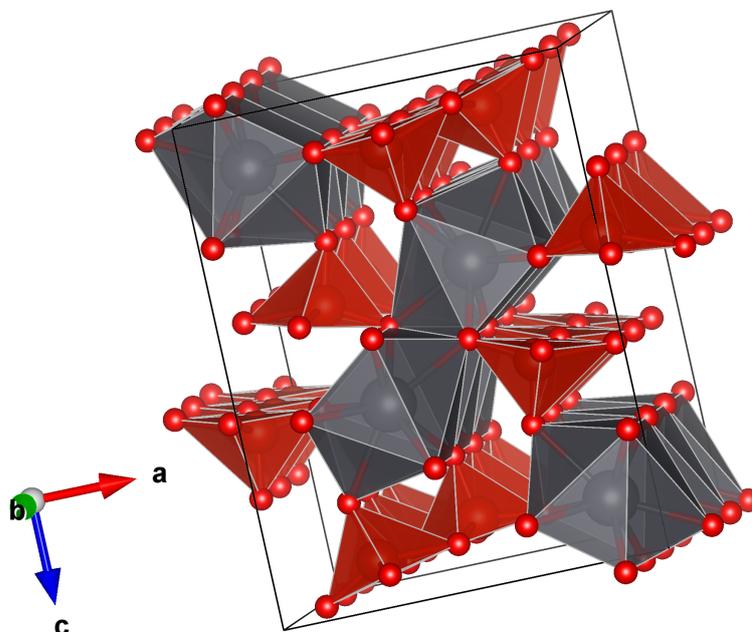


Figura 65: Estructura cristalina del $\alpha\text{-PbV}_2\text{O}_6$ donde se han representado varias celdas unidad. Los poliedros grises son los de plomo y los rojos los de vanadio.

de plomo, que está enlazado a ocho oxígenos y comparte borde con otro prisma triangular biaumentado, la distancia promedio de enlace es $2,6375\text{\AA}$. Estos dos poliedros a su vez comparten borde con otros prismas triangulares biaumentados formando una cadena en la dirección del eje b. Cada prisma triangular biaumentado está unido por varios vértices a distintas pirámides de vanadio, con radio medio de enlace de $1,84\text{\AA}$. Estas pirámides a su vez comparten bordes con otras pirámides formando bordes en la dirección del eje b. Observamos como quedan huecos entre las cadenas de pirámides, pudiendo las pirámides balancearse bajo presión y formar más enlaces

con la cadena de pirámides de enfrente. Es decir, en esta dirección el material es susceptible de ser más compresible. A esta estructura la llamaremos α .

Una fase metaestable se reportó por Calestani et al. [127], refinándose la estructura con el tipo de grupo espacial cristalográfico $C2/m$. Esta es la misma fase que tienen las fases estables del ZnV_2O_6 y el MgV_2O_6 , como podemos ver en las secciones 3.1.1.1 y 3.1.2.1. Esta fase presenta un hueco en el eje b que se encuentra en el centro de la celda, como podemos apreciar en la figura 66. La principal diferencia radica en los poliedros que forman la estructura, que son distintos.

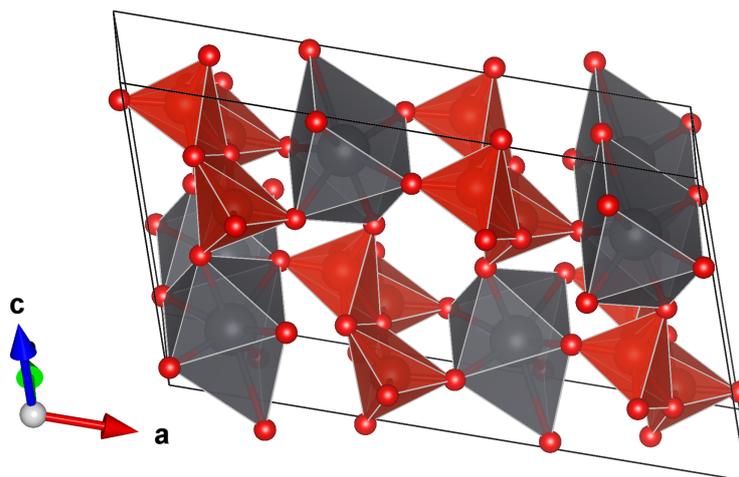


Figura 66: Estructura cristalina del β - PbV_2O_6 donde se ha representado la celda unidad. Los poliedros grises son los de plomo y los rojos los de vanadio.

Está formada por dos tipos de poliedros: el de plomo es un prisma triangular aumentado y el de vanadio es una bipirámide triangular. Los enlaces del prisma son dos principalmente, la parte piramidal que tiene distancias de aproximadamente $2,5\text{\AA}$ y dos distancias más alejadas de $2,85\text{\AA}$ en las caras cuadradas. La bipirámide contiene dos distancias de enlace de aproximadamente $1,66\text{\AA}$ y tres de aproximadamente $1,933\text{\AA}$. Estos se debe a la naturaleza del átomo de plomo, que implica que los enlaces son distintos.

Se ha reportado también una tercera fase [128], identificada con el tipo de grupo espacial $C222$, que llamaremos γ y que mostramos en la figura 67. La celda contiene dos poliedros distintos de plomo y dos poliedros distintos de vanadio. Los de plomo son un octaedro y una bipirámide de base pentagonal, ambos muy distorsionados, tienen distancias de enlace promedio $2,6129\text{\AA}$ y $2,6484\text{\AA}$ respectivamente. Los poliedros de vanadio son dos tetraedros distintos, también muy distorsionados ambos, con distancias de enlace promedio de $1,7112\text{\AA}$ y $1,5578\text{\AA}$. Además, esta fase presenta canales zeolíticos, como observamos en la figura.

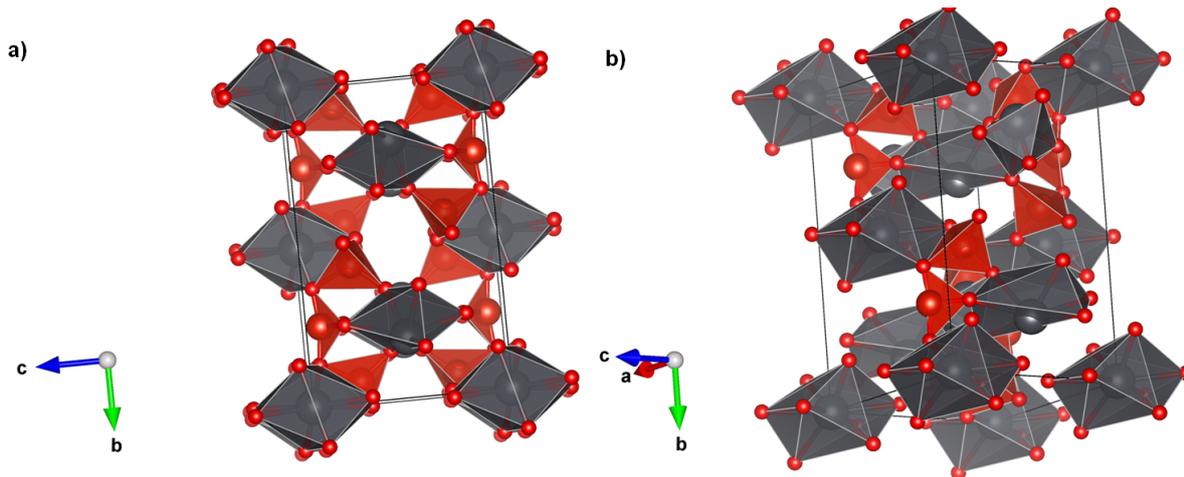


Figura 67: Estructura cristalina del γ - PbV_2O_6 . En la figura a) mostramos como hay un canal hueco en la dirección a . En la figura b) se puede observar con más precisión los distintos poliedros comentados en el texto. Los poliedros grises son los de plomo y los rojos, los de vanadio.

3.1.3.2 Detalles computacionales

Los cálculos de energía mediante primeros principios fueron realizados en el marco de la teoría del funcional de densidad utilizando el programa de cálculo VASP [75, 76] con los proyectores de onda aumentada PAW, es decir, los pseudopotenciales [129, 130]. El uso en este caso de VASP es debido a que el plomo es un átomo muy pesado e implementar las funciones de onda con ondas planas es más sencillo. Dado que el programa usa como base ondas planas hay que elegir la energía de corte, que tras varias convergencias escogimos 550 eV para garantizar resultados altamente convergentes. El muestreo de puntos k de la zona de Brillouin se realizó utilizando una rejilla de $10 \times 12 \times 8$ para α , $10 \times 10 \times 10$ para β y $8 \times 10 \times 8$ para γ . La energía de intercambio y correlación se describió mediante la aproximación de gradiente generalizado, utilizando el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof para sólidos PBEsol [131]. Los parámetros de red y las posiciones atómicas se optimizaron completamente para obtener, en los volúmenes seleccionados, la estructura relajada. Esto se consiguió imponiendo que las fuerzas sobre los átomos fueran inferiores a $0,003 \text{ eV}/\text{\AA}$ y los tensores de tensión diagonal tuvieran convergencias inferiores a $0,1 \text{ GPa}$. Las simulaciones proporcionan un conjunto de datos de volúmenes, energías y presiones. Estos datos se ajustan con una ecuación de estado de BM para obtener el volumen teórico de equilibrio, el módulo de compresibilidad y su derivada.

3.1.3.3 Resultados teóricos

Representando la energía frente al volumen observamos si hay alguna transición de fase. En la figura 68 podemos observar que sí hay una transición de fase entre las fases α y β . Por otro lado, está analizando datos de DRX mi compañero Josu Sánchez, confirmando que la fase α es la de fase estable, en concordancia con la bibliografía [126-128]. La fase γ podemos descartarla como

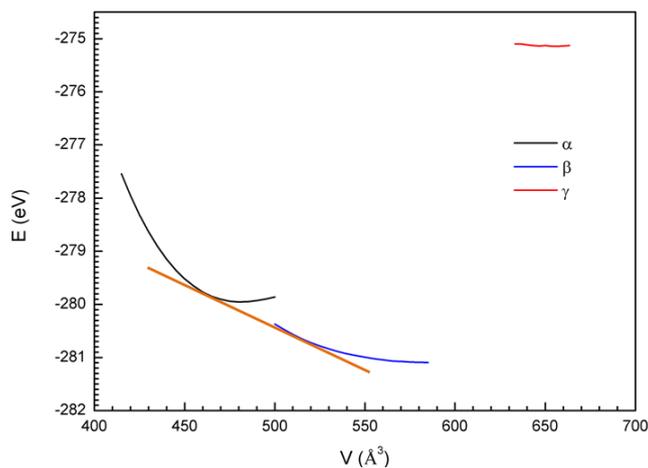


Figura 68: Gráficas de energía y volumen de las fases α , β y γ . Hemos representado en naranja la pendiente que une las fases α y β . La energía fue calculada con el funcional PBEsol.

candidata a fase de alta presión en el rango que hemos estudiado. A fecha de hoy solo tenemos calculados los datos de energía y volumen, por lo que no podemos incidir en más características, en un futuro esperamos poder seguir con la investigación de este compuesto.

3.1.4 Comparativa

Tanto para el ZnV_2O_6 como para el MgV_2O_6 se ha predicho teóricamente una transición de fase o existencia de una fase más estable cuando se le aplica presión, como hemos comentado en las secciones 3.1.1 y 3.1.2. Para ambos la fase teórica propuesta ha sido el tipo de grupo espacial cristalográfico $Pbcn$. Sin embargo, como explicamos en las mismas secciones los análisis experimentales han mostrado que la fase α de ambos, que es la $C2/m$, es estable hasta 15 GPa y 20 GPa respectivamente. La posible transición de fase puede ser asociada a una barrera cinética como comentamos en las respectivas secciones y sugiere que esas fases puedan ser metaestables.

Que tengan un comportamiento tan parecido queda claro cuando nos fijamos en que la estructura es la misma y que los átomos de Zn y de Mg son muy parecidos. Ambos tienen todas las capas electrónicas cerradas y ambos tienen la siguiente capa a llenar una de tipo p. Este hecho provoca que ambos átomos tengan prácticamente el mismo radio atómico: 1,31Å y 1,30Å respectivamente [132] (pág. 255), por tanto su radio iónico será mayor al atómico pero también parecido. Consecuentemente, las compresibilidades deben de ser muy parecidas. Los valores de los módulos de compresibilidad se encuentran en la tabla 5 para ambos compuestos, junto con la derivada del módulo de compresibilidad. Pero dado que el módulo de compresibilidad y su derivada están correlacionados, es más conveniente representar las elipses de compresibilidad.

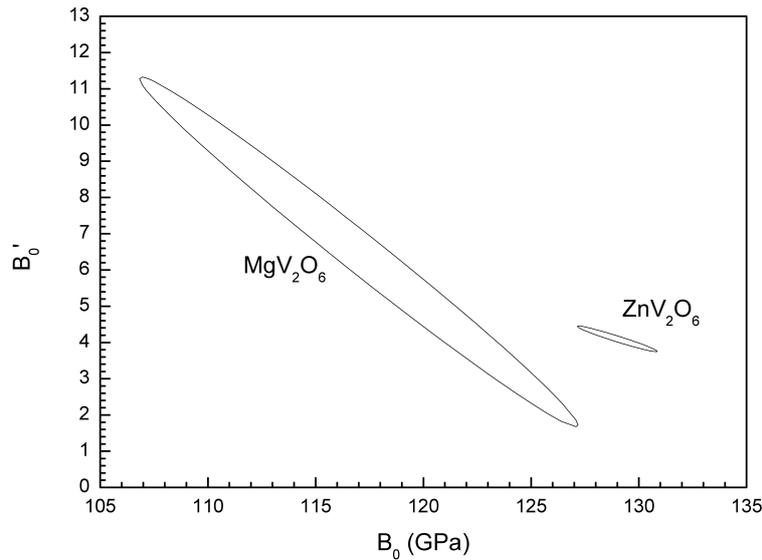


Figura 69: Elipse de confianza del ZnV_2O_6 y del MgV_2O_6 para los valores de B_0 y B'_0 .

En la figura 69 observamos que las elipses tienen tamaños muy distintos, esto es debido a que en nuestros experimentos del metavanadato de zinc contábamos con los errores experimentales y en los datos extraídos del de magnesio no. Podemos apreciar aun así que son valores que están muy juntos, pero no son los mismos. También coinciden en el comportamiento anisotrópico, visto en las tablas 4 y 6, donde ambos tienen como dirección de mínima compresibilidad el eje b , algo lógico, ya que es la dirección en la que están formadas las cadenas de poliedros, por lo que para comprimir la estructura deberían comprimirse los poliedros, que son más difíciles de comprimir. De hecho, el poliedro de vanadio es prácticamente una estructura rígida [133].

En cambio, para el PbV_2O_6 aún no tenemos los datos analizados sobre su módulo de compresibilidad. Podemos decir que la fase de baja presión reportada experimentalmente es distinta a la de los otros dos metavanadatos, por lo que esperamos comportamientos diferentes. No obstante, teóricamente hemos predicho la aparición de una transición de fase precisamente a una del tipo $C2/m$, que es la misma estructura que tienen los otros dos metavanadatos estudiados, aunque los poliedros de coordinación sean ligeramente distintos, como hemos comentado en la sección 3.1.3.3.

3.2 Pirovanadatos

Durante la última década se ha prestado una atención considerable a los pirovanadatos. Debido a su anchura de banda prohibida, su adecuada fotoestabilidad, su luminiscencia, su actividad fotocatalítica, su capacidad para aceptar dopantes, su hidrofilia, su calidad cristalina, su estabilidad térmica y su capacidad para absorber gases [134], los pirovanadatos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones. En esta sección de pirovanadatos presentamos el estudio de tres compuestos: $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

3.2.1 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Como con el metavanadato de zinc, el pirovanadato ha sido propuesto para la división fotocatalítica del agua [6], ya que también tiene una anchura de la banda prohibida y posiciones de borde favorables para la disociación del agua. Pero también el pirovanadato de zinc y compuestos relacionados están recibiendo una gran atención debido a las múltiples aplicaciones prácticas de estos compuestos. Las aplicaciones incluyen el almacenamiento de hidrógeno [1], las baterías [2] y los supercondensadores [3], entre otras. Estos vanadatos no solo tienen propiedades ópticas y electrónicas óptimas para tales usos, sino que también son químicamente estables en condiciones alcalinas suaves. En consecuencia, actualmente se están estudiando sistemáticamente sus propiedades [1-3, 6, 111, 133, 135, 136].

El interés de este material es que permite comparar de manera sistemática con otras familias de vanadatos de zinc y con otros vanadatos, ayudando a comprender la química de los vanadatos.

Fruto de todas estas consideraciones hicimos un estudio de difracción de rayos X en polvo. Pero además, como veremos en la sección 3.2.1.4, como consecuencia de los experimentos de rayos X descubrimos un par de características que merecieron nuestra atención. Por un lado, se ha visto que el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es extremadamente más compresible que otros vanadatos relacionados, como el ZnV_2O_6 y el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$. No solo eso, las diferencias entre la compresibilidad del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y otros vanadatos también afectan a la estabilidad estructural bajo compresión. Según los experimentos de difracción de rayos X, el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ experimenta tres transiciones de fase estructurales bajo una compresión relativamente pequeña, menor a 11 GPa. Las estructuras propuestas en la sección 3.2.1.4 implican grandes cambios en el volumen de la celda unidad y una modificación de los poliedros de coordinación. Por tanto, se espera que afecten a otras propiedades físicas, en particular, a la anchura de la banda prohibida [133]. Sin embargo, aún no se había estudiado la influencia de la alta presión en las propiedades electrónicas del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Este hecho motivó el hacer aparte un estudio teórico de las transiciones de fase de este compuesto, sus compresibilidades y estructura de bandas. Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad han demostrado ser una herramienta bastante eficiente para estudiar el comportamiento de alta presión de los óxidos ternarios y en particular de los vanadatos [89, 137, 138]. Utilizamos esta técnica para examinar la existencia de transiciones de fase impulsadas por la

presión en el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

3.2.1.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina en condiciones de presión y temperatura ambiente es monoclinica, fue refinada por Gopal y Calvo en 1972 [139]. Estos autores reportaron una estructura monoclinica $C2/c$ con parámetros de red $a = 7,429(5)\text{\AA}$, $b = 8,340(3)\text{\AA}$, $c = 10,098(3)\text{\AA}$, y $\beta = 111,37(5)^\circ$, que coinciden con los obtenidos por nosotros a partir de un refinamiento Rietveld de los datos de DRX en polvo ($a = 7,428(5)\text{\AA}$, $b = 8,329(6)\text{\AA}$, $c = 10,089(3)\text{\AA}$, y $\beta = 111,29(9)^\circ$). La densidad de este compuesto es de $3,93\text{ g/cm}^3$. Esto significa que el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es un 20 % menos denso que el ZnV_2O_6 . La estructura del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ se muestra en la figura 70. En ella, los átomos de Zn

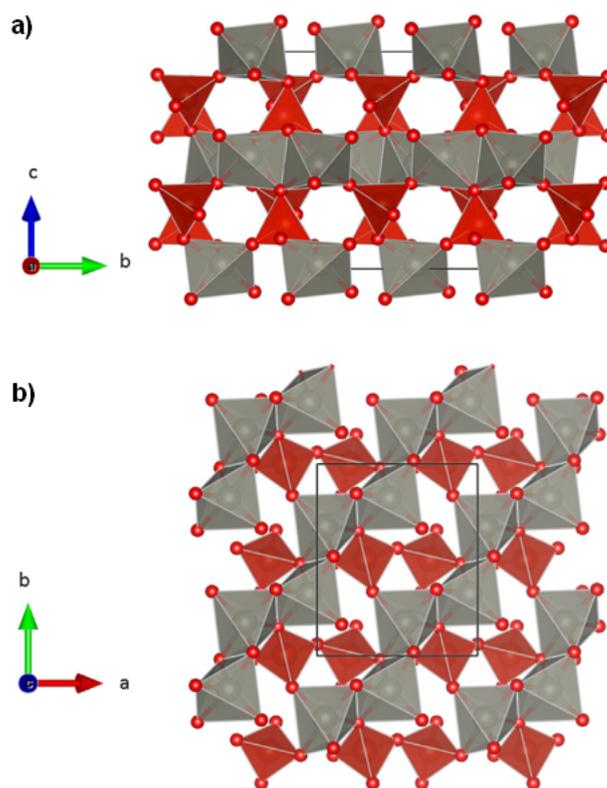


Figura 70: Diferentes vistas de la estructura cristalina del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Los poliedros de coordinación del Zn y V se muestran en gris y rojo respectivamente. Los círculos rojos son los átomos de oxígeno.

están coordinados con cinco átomos de O vecinos y forman cadenas de bipirámides trigonales distorsionadas que comparten aristas a lo largo de la dirección [110]. Las cinco distancias de los átomos de zinc con los de oxígeno de estas unidades poliédricas están entre $1,97\text{\AA}$ y $2,09\text{\AA}$, estando el siguiente átomo de O más cercano a $3,35\text{\AA}$. Los átomos de V están coordinados cuatro veces y cada par de tetraedros $[\text{VO}_4]$ ligeramente distorsionados está unido por un átomo de O común, una esquina común, para formar los aniones pirovanadato $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ alineados con el eje a. Este tipo de aniones $[\text{X}_2\text{O}_7]^{n-}$ están presentes en un gran número de minerales [97,

140, 141]. El concepto ampliado de Zintl-Klemm sugiere que los dos átomos de zinc por unidad fórmula donarían cuatro electrones al grupo $[V_2O_7]$, que se convertiría en $[V_2O_7]^{4-}$ (que puede considerarse una molécula de pseudo- Mn_2O_7) y adoptaría la misma forma que el propio Mn_2O_7 [142].

3.2.1.2 Detalles experimentales

El $Zn_2V_2O_7$ se sintetizó por el método de reacción en estado sólido. $5ZnO \cdot 2CO_3 \cdot 4H_2O$ y V_2O_5 se mezclaron minuciosamente con una proporción molar estequiométrica mediante una molienda en un mortero de ágata y se calentó a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Se confirmó la fase de presión ambiente comparando los patrones de DRX medidos con los reportados en la literatura [139].

Las mediciones de DRX en polvo de alta presión se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando la línea de luz MSPD-BL04 del sincrotrón ALBA. Se utilizó una longitud de onda de $0,4642\text{ \AA}$ y un tamaño de haz de $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}^2$ para el $Zn_2V_2O_7$. Los patrones de DRX se recogieron en un dispositivo de carga acoplada Rayonix. Un balanceo de $\pm 3^\circ$ de la celda de diamante se realizó para reducir los efectos de la orientación preferente. Los experimentos se realizaron con celdas de diamante equipadas con diamantes con culatas de $500\text{ }\mu\text{m}$. La muestra se cargó en un agujero de $200\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro perforado en juntas de acero inoxidable, el grosor de la zona del agujero previamente se había comprimido hasta tener un valor $50\text{ }\mu\text{m}$. El experimento se llevó a cabo utilizando el fluido metanol-etanol-agua 16:3:1 como medio transmisor de presión, asegurando condiciones cuasihidrostáticas hasta $10,5\text{ GPa}$ [44]. Se tuvo especial cuidado durante la carga de la muestra tratando de evitar el atrapamiento mecánico de la misma entre los diamantes. La presión se determinó, con un error inferior a $0,1\text{ GPa}$, utilizando la escala del rubí [47]. También se utilizó la ecuación de estado del cobre [50], que se añadió como manómetro interno. Los valores de presión determinados por los dos métodos coinciden dentro del error. La estructura cristalina se analizó mediante un refinamiento Rietveld utilizando el programa PowderCell. Para los cálculos de la ecuación de estado se ha empleado EOSFit7.

3.2.1.3 Detalles computacionales

Los cálculos de energía para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham a partir de primeros principios se han llevado a cabo en el marco de la teoría del funcional de densidad, para ello hemos utilizado el paquete de programas CRYSTAL14. Los funcionales de densidad utilizados fueron los populares funcionales híbridos Becke-Lee-Yang-Parr y Heyd-Scuseria-Ernzerhof HSE06 [143], así como el ampliamente utilizado funcional Perdew-Burke-Ernzerhof PBE [144]. Para los cálculos, los átomos de Zn, V y O se han descrito usando las bases gaussianas 86-411d31G, 86-411d3G y 6-31d1G respectivamente, que se tomaron de [122].

Las estructuras candidatas las podemos encontrar en la figura 71.

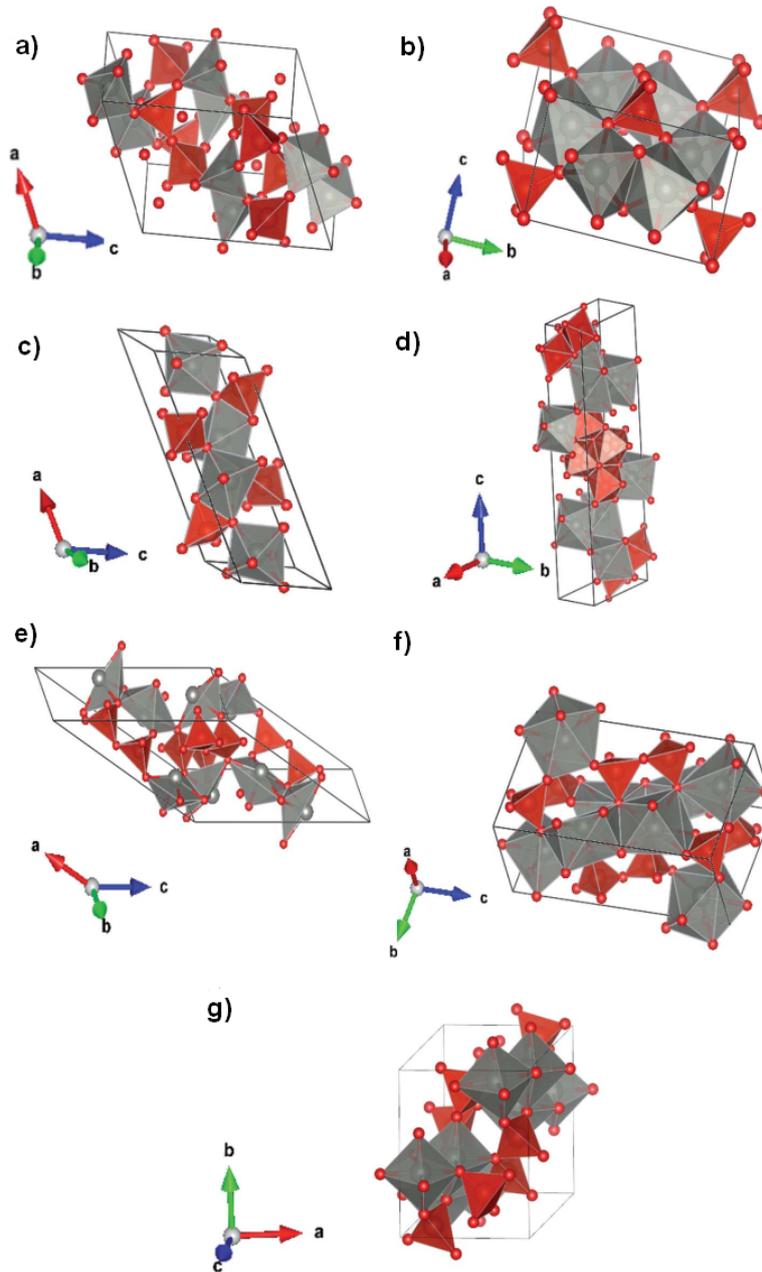


Figura 71: Distintas estructuras propuestas del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$: a) α , b) β , c) γ , d) δ , e) ϵ , f) ω y g) κ .

Las tres primeras estructuras son las propuestas en el estudio experimental que hicimos previamente a los cálculos teóricos, que veremos en la sección 3.2.1.4. El resto de estructuras potenciales fueron seleccionadas según argumentos químicos [116]. En total, las estructuras son $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (del tipo $C2/c$) [139], $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (del tipo $C2/m$, isomorfo al $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$) [145], $\gamma\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (del tipo $P\bar{1}$, isomorfo al $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) [146], $\delta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (del tipo $Pnma$, isomorfo al $\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) [147], $\epsilon\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (del tipo $P2_1/c$, isomorfo al $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$) [148], $\omega\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (del tipo $P\bar{1}$ [149], isomorfo al $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$) y $\kappa\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (del tipo $P2_1/c$, isomorfo al $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$) [81]. A partir de ahora, utilizaremos los nombres α , β , γ , δ , ϵ , ω y κ para denotar las distintas fases en el resto de la

sección.

La diagonalización de la matriz de Fock se ha realizado en una rejilla de puntos k adecuados en el espacio recíproco que dependen de la fase bajo tratamiento, hemos utilizado los factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat $IS = ISP = 4$, siendo el número total de puntos k 24, 24, 36, 27, 30, 36 y 36 en las estructuras α , β , γ , δ , ε , ω y κ respectivamente. El número de átomos en las celdas unidad es 22, 11, 22, 44, 44 y 44 para las estructuras α , β , γ , δ , ε , ω y κ respectivamente. Los umbrales que controlan la precisión del cálculo de las integrales de Coulomb y de intercambio se han fijado en 10^{-8} y 10^{-14} , lo que asegura una convergencia de la energía mejor que 10^{-7} hartree en todos los casos, mientras que el porcentaje de mezcla de matrices Fock/Kohn-Sham se ha fijado en 40. Dado que la elección del funcional de intercambio y correlación es de importancia crítica, ya que tiene una influencia significativa en las propiedades obtenidas, como comentamos en la sección 3.1.2.2, se ha realizado una optimización completa de la estructura, optimizando parámetros de red y posiciones atómicas de las diferentes estructuras propuestas del $Zn_2V_2O_7$ utilizando los funcionales B3LYP, HSE06 y PBE.

En un estudio previo sobre el ZnV_2O_6 [89] se demostró que el esquema de corrección empírica a la energía que considera las contribuciones de dispersión de largo alcance propuesto por Grimme debería incluirse para describir adecuadamente este vanadato de zinc. Sin embargo, en el caso del $Zn_2V_2O_7$ hemos encontrado que las propiedades estructurales y electrónicas se mantenían prácticamente inalteradas al incluir la corrección de dispersión de Grimme. En particular, en la fase α los parámetros de red a presión ambiente cambian un 1% al incluir esta corrección semiempírica. Además, la forma de la estructura de la banda electrónica y el valor de E_g permanecen prácticamente inalterados al incluir la corrección. Esto indica que las interacciones de correlación de largo alcance que capturan las fuerzas de van der Waals son débiles en el $Zn_2V_2O_7$ y no juegan, como primera aproximación, ningún papel relevante en este pirovanadato. En consecuencia, en aras de la eficiencia computacional, la extensión de Grimme no se incluyó en los cálculos de altas presiones.

Para determinar las fases termodinámicamente estables y las posibles transiciones de fase, calculamos la energía del sistema en función del volumen de la celda unidad mediante la optimización de la estructura cristalina. A partir de los cálculos de la energía, se obtuvieron las curvas de energía frente al volumen. Mediante la ecuación de estado de BM de tercer orden se obtuvo la relación presión-volumen. Los cálculos se realizaron a temperatura cero. A continuación, se determinó la entalpía de los distintos polimorfos en función de la presión: $H = E + PV$. Las curvas de entalpía frente a la presión obtenidas para los polimorfos de $Zn_2V_2O_7$ se utilizaron para sondear la estabilidad termodinámica del sistema y determinar los valores de las presiones teóricas de transición. La densidad electrónica de estados y la estructura de bandas se han calculado para distintos polimorfos basándose en las geometrías optimizadas. La estructura de bandas a distintas presiones permite determinar la dependencia de la presión con E_g .

3.2.1.4 Resultados experimentales

Vamos a discutir los resultados de nuestras medidas experimentales. En la figura 72 mostramos los patrones de DRX hasta 1,1 GPa. Los medidos a presión ambiente y a 0,2 GPa pueden

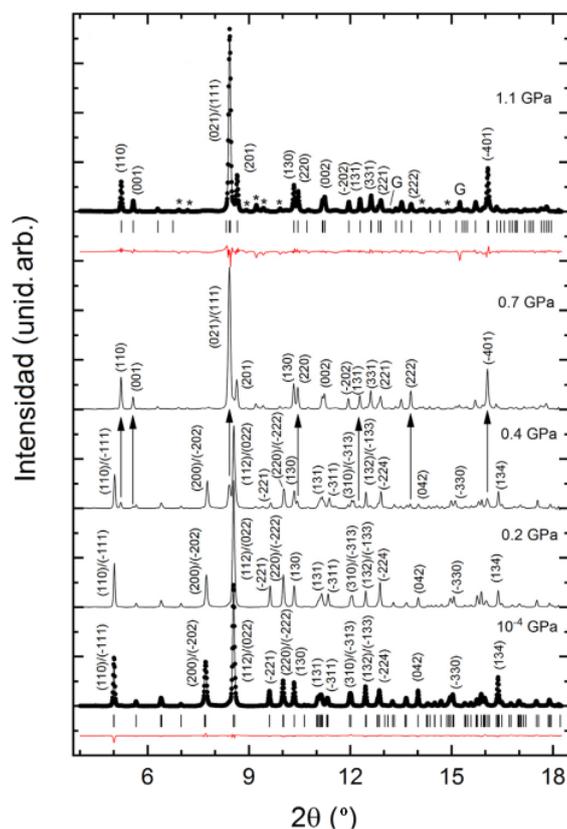


Figura 72: Patrones de DRX medidos para el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ hasta 1,1 GPa. Se indican las presiones. Los dos picos más fuertes están etiquetados. En los trazados inferior y superior se muestran las medidas con puntos y los refinamientos con líneas. También se muestran los residuos en rojo. G y * denotan los picos de la junta o del V_2O_5 .

asignarse a la fase de baja presión con el tipo de grupo espacial cristalográfico $C2/c$. El patrón de DRX a presión ambiente y a esta presión puede ser bien refinado asumiendo las posiciones atómicas reportadas en la literatura [139]. A 0,4 GPa esta fase domina el patrón de DRX, pero se observan picos adicionales. A 0,7 GPa los nuevos picos (algunos de ellos están conectados por flechas en la figura) se vuelven dominantes y los de la fase a presión ambiente son débiles. Esto indica la aparición de una transición de fase. Para asignar qué estructura le correspondía a la fase de alta presión probamos distintas candidatas construidas a partir de las estructuras de distintos compuestos con la misma estequiometría. El análisis realizado nos llevó a concluir que la fase de alta presión puede identificarse con una estructura monoclinica descrita por el tipo de grupo espacial $C2/m$, que es isoestructural al polimorfo β del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [150]. Esta estructura se muestra en la figura 73. Está formada por octaedros de $[\text{ZnO}_6]$ y tetraedros de $[\text{VO}_4]$. Cada octaedro de $[\text{ZnO}_6]$ comparte 3 aristas con octaedros de $[\text{ZnO}_6]$ adyacentes y forman

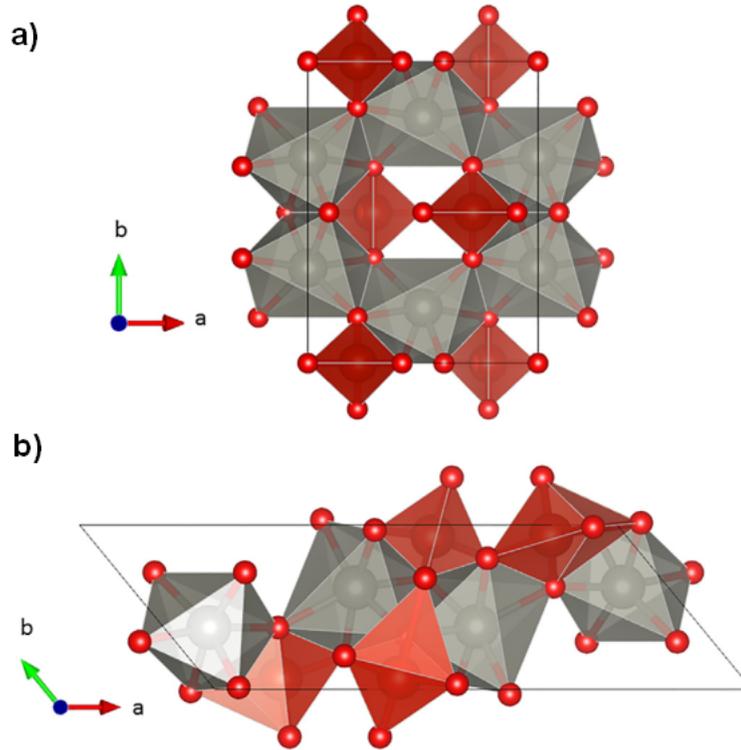


Figura 73: Estructura cristalina de la fase monoclinica de alta presión se muestra en la imagen a) y la fase triclinica de alta presión en la b). Los poliedros de coordinación del Zn y V se muestran en gris y rojo respectivamente. Los círculos rojos son los átomos de oxígeno. Las dos estructuras se muestran desde la misma perspectiva.

capas hexagonales de tipo grafito perpendiculares al eje c, apiladas unas sobre otras. Los grupos de divanadato $[V_2O_7]$ se sitúan entre las capas de zinc-oxígeno en los canales hexagonales. Uno de los tetraedros de $[VO_4]$ del grupo divanadato se forma con dos átomos de O de la capa superior de zinc-oxígeno y un átomo de O de la inferior, mientras que el segundo tetraedro de $[VO_4]$ está formado por uno y dos átomos de O de las capas superior e inferior, respectivamente. Cabe mencionar que el ángulo $\angle V-O-V$ de los dímeros $[V_2O_7]$ cambia de unos 149° a 180° en la fase monoclinica de baja presión, es decir, en la fase monoclinica de alta presión tiene una configuración lineal, como vemos en la figura 74.

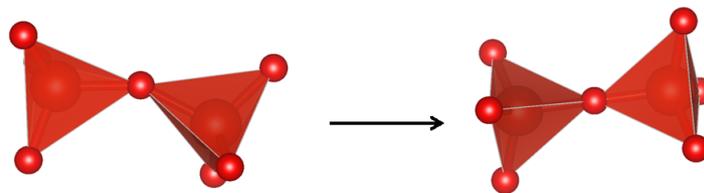


Figura 74: Cambio del ángulo $\angle V-O-V$ del grupo divanadato de la fase a presión ambiente a la de alta presión.

Es razonable esperar que bajo compresión el polimorfo α , cuyo átomo de Zn tiene número de coordinación 5, se transforme en un polimorfo cuyo átomo de Zn tenga coordinación 6. En la figura 72, mostramos un ajuste al patrón de DRX medido a 1,1 GPa hecho con el refinamiento Le Bail [151], que muestra que la estructura de alta presión aquí propuesta es una estructura razonable para la nueva fase del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Además de los picos de este compuesto, identificamos dos picos que pertenecen a la junta y algunos picos débiles identificados con V_2O_5 . Esto sugiere una descomposición parcial del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ como se ha encontrado previamente en otros vanadatos [152]. A partir de la intensidad de los picos de V_2O_5 estimamos un 1% de óxido de vanadio presente a 1,1 GPa. Esto indica que la fase de alta presión no es puramente estequiométrica. Los parámetros de red de la fase β del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a 1,1 GPa son $a = 6,648(5)\text{\AA}$, $b = 8,446(6)\text{\AA}$, $c = 4,9606(5)\text{\AA}$, y $\beta = 106,0(2)^\circ$.

La primera fase de alta presión puede identificarse hasta 2,2 GPa. A partir de 3,0 GPa se producen cambios adicionales en el patrón de DRX, lo que indica una segunda transición de fase, como vemos en la figura 75 a). La segunda fase de alta presión puede corresponderse con

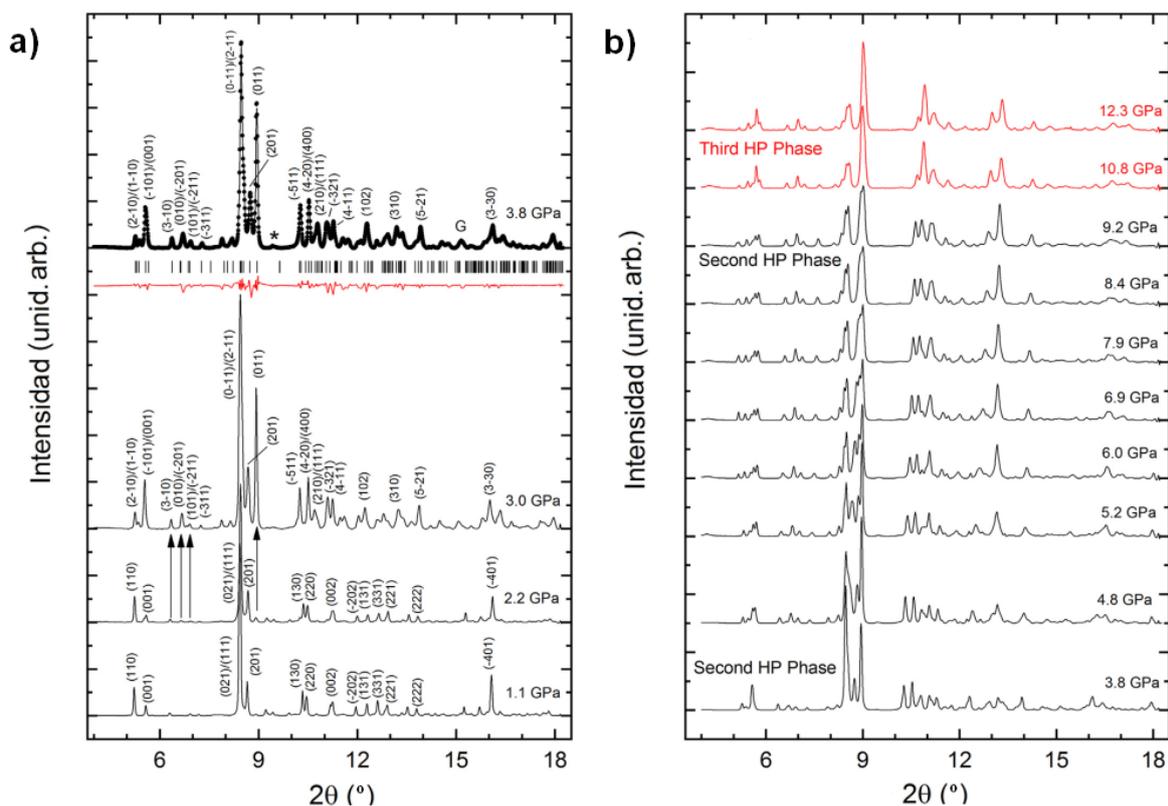


Figura 75: En la figura a) mostramos los patrones de DRX medidos para el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ desde 1,1 a 3,8 GPa. Se indican las presiones. Los dos picos más fuertes están marcados. En el trazado superior se muestra el experimento con puntos y los refinamientos con líneas. Los residuos también se muestran en rojo. G y * denotan los picos de la junta o del V_2O_5 . En la figura b) mostramos los patrones de DRX medidos para el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ desde 3,8 a 12,3 GPa. Se indican las presiones. Los patrones en negro corresponden a la segunda fase de alta presión. Los patrones en rojos corresponden a la tercera fase de alta presión no identificada.

una estructura triclinica (del tipo $P\bar{1}$) isomorfa al $Mg_2V_2O_7$ [146]. A 3,8 GPa, los parámetros de red para esta estructura son $a = 13,62(1)\text{\AA}$, $b = 5,234(6)\text{\AA}$, $c = 4,923(5)\text{\AA}$, $\alpha = 81,0(2)^\circ$, $\beta = 107,3(3)^\circ$ y $\gamma = 130,0(4)^\circ$. La topología de esta segunda fase de alta presión también consiste en capas de octaedros de $[ZnO_6]$ y grupos de $[V_2O_7]$ dentro de la capa. Sin embargo, en este caso, los octaedros de $[ZnO_6]$ comparten dos bordes y una esquina, y el grupo divanadato de $[V_2O_7]$ se dobla con un ángulo $\angle V-O-V$ de aproximadamente 141° . En otros vanadatos las transiciones impulsadas por la presión que implican cambios en el poliedro de coordinación del vanadio provocan una gran disminución de la anchura de la banda prohibida [153, 154]. Este podría ser el caso también del $Zn_2V_2O_7$, creando así un polimorfo con una anchura de la banda prohibida óptima para aplicaciones fotocatalíticas [6, 86]. Dado que la primera transición de fase se produce a muy bajas presiones, podría ser posible obtenerla como fase metaestable en condiciones ambiente aplicando bajas presiones o tensiones a las nanopartículas de $Zn_2V_2O_7$ [155, 156]. Esperamos que esta idea desencadene futuros estudios sobre las propiedades electrónicas de las fases alta presión de este compuesto y sobre la optimización de sus condiciones de síntesis.

En la figura 75 b) mostramos los patrones de DRX medidos hasta 10,8 GPa. Los patrones de DRX cambian gradualmente, pero todos ellos pueden asignarse a la fase triclinica de alta presión hasta 9,2 GPa. Estos cambios sugieren una mejora gradual de la simetría del cristal, con varios picos que se fusionan al aumentar la presión. A 10,8 GPa se producen cambios cualitativos en el patrón de DRX que indican la existencia de una tercera transición de fase. El patrón medido a 12,3 GPa corresponde a la misma fase, como observamos en la figura 75 b). Lo mismo puede decirse de todos los patrones que medimos hasta 14,7 GPa. Aunque los patrones de DRX sugieren una estructura cristalina con una simetría superior a la triclinica, aún no hemos podido identificarla. El deterioro del patrón de DRX debido a las tensiones inducidas por las sucesivas transiciones de fase impide la correcta identificación de la estructura cristalina de la fase encontrada a 10,8 GPa. La identificación puede requerir mediciones de DRX de un monocristal [157].

Comentaremos ahora la compresibilidad del volumen de los polimorfos a presión ambiente y a alta presión del $Zn_2V_2O_7$. La fase a presión ambiente es extremadamente compresible, con una reducción de volumen del 1% en solo 0,5 GPa. Solo tenemos cuatro puntos de datos P-V para esta fase, este hecho provoca que la precisión en los parámetros de ajuste de la ecuación de estado no sea muy alta. Por lo tanto, para minimizar el número de parámetros de ajuste, hemos utilizado una EOS de BM de segundo orden para describir los resultados, con el volumen de presión cero fijado en el volumen de presión ambiente conocido. El módulo de compresibilidad obtenido es $58(9)$ GPa, casi la mitad del módulo de compresibilidad de los otros compuestos estudiados. Los resultados se muestran en la figura 76.

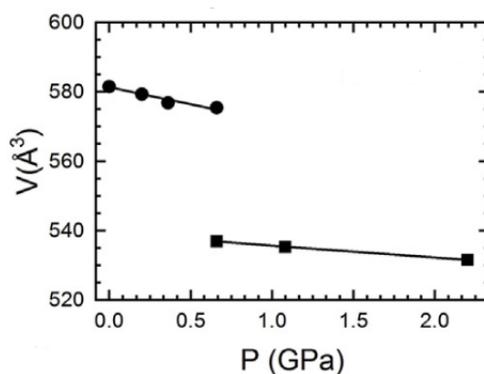


Figura 76: La figura muestra las medidas de la fase α y β del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ que se muestran como círculos y cuadrados, respectivamente. Las líneas son las correspondientes ecuaciones de estado.

La EOS calculada se compara con los resultados experimentales en la misma figura. La gran compresibilidad del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ está relacionada con dos hechos: a) su baja densidad en comparación con el ZnV_2O_6 (sección 3.1.1.1) y el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (sección 3.3.1.1), que también favorece la existencia de una transición de fase a muy baja presión; y b) la conectividad entre los poliedros del ZnO_5 y el VO_4 , que favorece la contracción del volumen no solo mediante la reducción del volumen de los poliedros sino también mediante una reorientación de los mismos. Además, la presencia de poliedros de ZnO_5 también facilita la contracción del volumen porque la compresión puede acomodarse reduciendo el espacio vacío en el cristal favoreciendo la aproximación del átomo de oxígeno más cercano a las unidades de ZnO_5 , que a presión ambiente está a $3,35\text{\AA}$ del Zn [158].

En muchos aspectos, el comportamiento del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ bajo presión se asemeja al de otros pirovanadatos; en particular el $\text{Zr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [159]. Todos los pirovanadatos tienen una conectividad poliédrica similar a la del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, teniendo un comportamiento cualitativamente similar a alta presión. Por ejemplo, el $\text{Zr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es también muy compresible y experimenta una transición de fase a muy baja presión, entre 1,38 y 1,58 GPa [159]. Esto sugiere que la alta compresibilidad y la estabilidad estructural limitada podrían ser una característica común de los pirovanadatos, que son menos densos que el resto de vanadatos.

En la figura 76 mostramos también la dependencia de la presión del volumen para la fase monoclinica de alta presión del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. El primer hecho destacable es que en la transición se produce un colapso de volumen del 7%. La fase de alta presión es mucho menos compresible que la fase de baja presión, como puede verse en la figura. Para la fase de alta presión, una EOS de BM de segundo orden conduce a un módulo de compresibilidad de $151(4)$ GPa, que es del mismo orden que el módulo de compresibilidad del ZnV_2O_6 (sección 3.1.1.3) y del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (sección 3.3.1.4), lo que es coherente con el hecho de que el Zn está coordinado por seis átomos de oxígeno en la fase de alta presión. Para la fase triclinica de alta presión, no hemos estudiado la dependencia de la presión del volumen, pero hemos observado que la segunda transición implica un mayor colapso de volumen que la primera transición.

3.2.1.5 Resultados teóricos

Hemos realizado cálculos utilizando tres funcionales diferentes y hemos comprobado que, según todos ellos, a presión ambiente α es la fase de entalpía mínima, es decir, la más estable. También encontramos que el funcional B3LYP es el que mejor describe la estructura cristalina del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a condiciones ambiente. Las posiciones atómicas aquí calculadas se indican en la tabla 7, donde puede observarse una excelente concordancia de nuestros cálculos usando el funcional B3LYP con los experimentos.

Tabla 7: Posiciones atómicas en la celda unidad de la fase α . Las columnas de la izquierda son los cálculos teóricos con el funcional B3LYP y las de la derecha son de la bibliografía [139].

Átomo	P. Wyckof	x_{teo}	y_{teo}	z_{teo}	x	y	z
Zn	8f	0,4551	0,1797	0,0202	0,45	0,1760	0,0196
V	8f	0,2096	0,0011	0,2066	0,202	0,0049	0,206
O ₁	4e	0	0,0412	0,25	0	0,0612	0,25
O ₂	8f	0,091	0,4782	0,1401	0,102	0,481	0,138
O ₃	8f	0,2458	0,1606	0,1104	0,244	0,154	0,106
O ₄	8f	0,3311	0,3336	0,39	0,347	0,335	0,386

Los valores de los parámetros de red obtenidos se resumen en la tabla 8. En ella se puede observar que B3LYP subestima el volumen de la celda unidad de α en un 1,7%. Por el contrario, los funcionales HSE06 y PBE subestiman el volumen en un 4,4% y un 2,8% respectivamente. En la tabla 8 también se puede observar que los cálculos anteriores que utilizaban el funcional PBE dentro del código CASTEP subestimaban en gran medida el volumen de la celda unidad de α .

Tabla 8: Parámetros de red y volumen por fórmula unidad de las estructuras propuestas para el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ calculadas con los tres funcionales: a) α , b) β , c) γ , d) δ y e) κ . Se comparan con los parámetros de red experimentales y calculados que aparecen en la bibliografía.

a)	B3LYP	HSE06	PBE	Exp. [139]	CASTEP [6]
a (Å)	7,3111	7,2008	7,2372	7,429(5)	7,156(27)
b (Å)	8,2665	8,2053	8,2333	8,340(3)	7,903(22)
c (Å)	10,1095	10,0320	10,1286	10,098(3)	10,167(28)
β (°)	110,91	110,52	110,69	111,37(5)	111,37
V_0 (Å ³)	142,7	138,8	141,2	145,7(1)	133,9
b)	B3LYP	HSE06	PBE	Exp. (sec. 3.2.1.4)	
a (Å)	6,7274	6,4925	6,5135	6,648(5)	
b (Å)	8,3913	8,3992	8,4469	8,446(6)	
c (Å)	4,9888	4,9423	4,9973	4,9606(5)	
β (°)	105,84	103,57	103,54	106,0(2)	
V_0 (Å ³)	135,5	131,0	133,7	133,9(3)	
c)	B3LYP	HSE06	PBE		
a (Å)	14,1808	13,3671	13,5985		
b (Å)	5,4681	5,4266	5,4417		
c (Å)	5,1222	5,0044	5,0977		
α (°)	76,78	79,97	78,41		
β (°)	110,56	106,54	107,92		
γ (°)	130,86	130,19	130,42		
V_0 (Å ³)	140,6	132,9	136,6		
d)	B3LYP	HSE06	PBE		
a (Å)	6,9068	6,8402	13,5985		
b (Å)	3,5667	3,546	5,4417		
c (Å)	19,6966	19,4272	5,0977		
V_0 (Å ³)	121,3	117,8	136,6		
e)	B3LYP	HSE06	PBE		
a (Å)	14,1808	13,3671	13,5985		
b (Å)	5,4681	5,4266	5,4417		
c (Å)	5,1222	5,0044	5,0977		
β (°)	110,56	106,54	107,92		
V_0 (Å ³)	140,6	132,9	136,6		

A partir de nuestras simulaciones, hemos comprobado que los tres funcionales que hemos utilizado en los cálculos dan una evolución estructural cualitativamente similar. Por tanto, para evitar redundancias, nos centraremos principalmente en describir los resultados obtenidos utilizando

B3LYP, el funcional que mejor describe la estructura a presión ambiente. Para determinar la fase termodinámicamente más estable del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a distintas presiones, hemos representado la entalpía frente a la presión para las distintas fases en la figura 77. Esta figura muestra que la

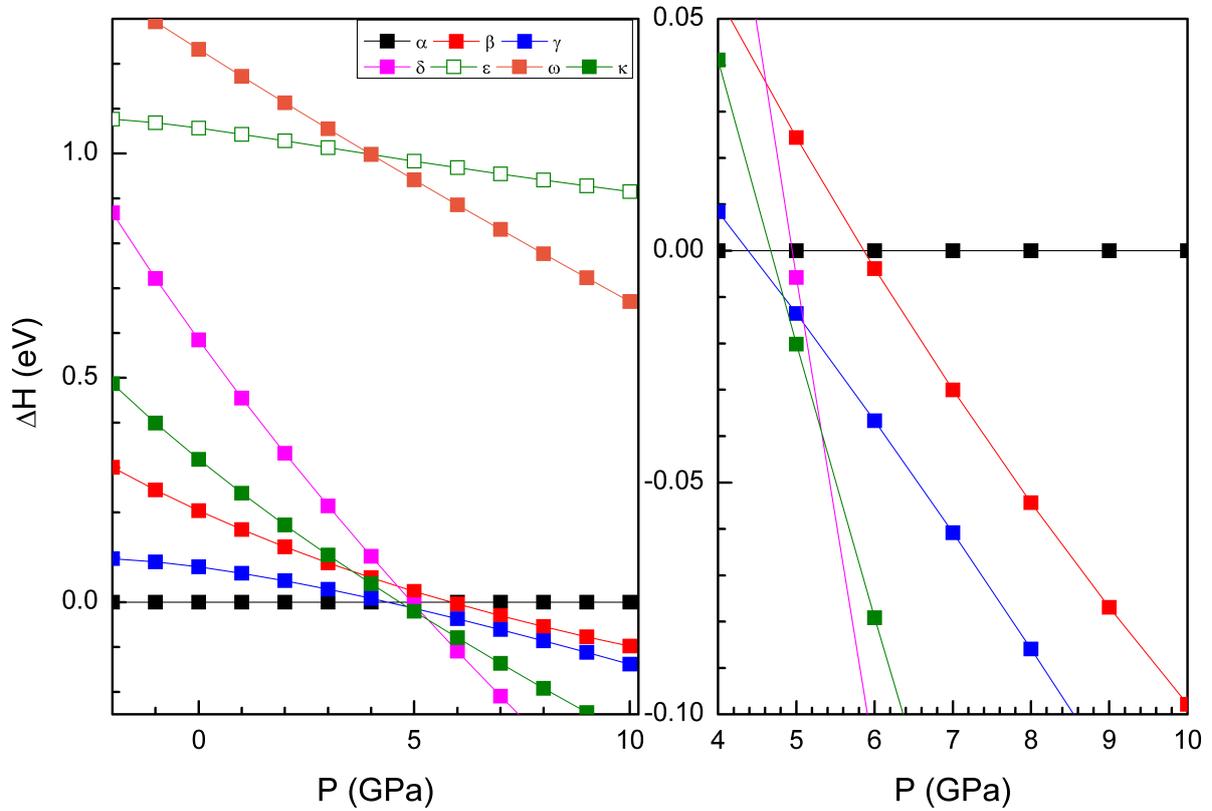


Figura 77: Dependencia de la entalpía relativa a la fase α con la presión de diferentes estructuras cristalinas con el funcional B3LYP. En el centro hemos ampliado la región donde se producen transiciones de fase.

fase α es la de menor entalpía a presión ambiente y, por tanto, la más estable. Este resultado concuerda con los resultados experimentales mostrados en la sección 3.2.1.4. Observamos que el funcional B3LYP predice la primera transición aproximadamente a 4,4 GPa (HSE06 la predice a 2 GPa y PBE a 2,1 GPa). La fase α es la más estable hasta esta presión. La fase γ se convierte en la de menor entalpía más allá de 4,4 GPa, lo que apoya la ocurrencia de la transición $\alpha \rightarrow \gamma$ a esta presión. Los cálculos también predicen una segunda transición de fase a 4,8 GPa de la fase γ a la fase κ , seguida de una transición posterior a la fase δ a 5,3 GPa. De 5,3 GPa a 10 GPa esta última fase es la más estable.

Compararemos ahora nuestros resultados con los experimentos. Los experimentos encontraron primero una transición $\alpha \rightarrow \beta$, siendo el inicio de la transición a 0,7 GPa, pero coexistiendo ambas fases hasta 1,1 GPa. Los experimentos también hallaron la transición $\beta \rightarrow \gamma$ a 3,8 GPa. Nuestros cálculos, en cambio, predicen una transición directa $\alpha \rightarrow \gamma$ a 4,4 GPa. Así pues, tanto

los experimentos como los cálculos determinaron que la fase γ es el polimorfo estable hasta una presión de unos 4 GPa. Los cálculos no predicen la transición $\alpha \rightarrow \beta$. En la figura 77 puede verse que la fase β es competitiva en entalpía con la fase γ : la diferencia es inferior a 0,05 eV. Por tanto, el hallazgo experimental de la fase β como la primera fase de alta presión del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ podría estar relacionado con la existencia de una barrera cinética que bloquea la transición a la fase γ , un fenómeno típico de los óxidos complejos sometidos a presión [105, 109]. El hecho de que la fase β también se haya obtenido a alta temperatura y en condiciones ambiente [150] apoya la hipótesis de la barrera cinética. El mismo argumento se aplica a otras fases con menor entalpía que la fase β a la presión de transición teórica, por ejemplo, la fase κ . Otra posibilidad, es que los efectos de entropía relacionados con la temperatura podrían favorecer la transición a la fase β a temperatura ambiente [160]. Sin embargo, aunque se puede hacer, realizar cálculos a temperatura finita está fuera del alcance del presente estudio. En cuanto a las otras estructuras candidatas, a partir de la figura 77 puede concluirse que las fases ε y ω pueden descartarse como posibles polimorfos a alta presión del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Por otro lado, el hallazgo de una fase post- γ en los experimentos es coherente con nuestro hallazgo de que las fases δ y κ son más estables que la fase α más allá de 5,3 GPa.

En la tabla 8 se presentan los parámetros de red calculados para la fase β . Observamos que coinciden con los determinados en los experimentos de DRX de alta presión. Las posiciones atómicas calculadas las mostramos en la tabla 9.

Tabla 9: Posiciones atómicas en la celda unidad de la fase β . Las columnas de la izquierda son los cálculos teóricos con el funcional B3LYP y las de la derecha son de la bibliografía [145].

Átomo	P. Wyckof	x_{teo}	y_{teo}	z_{teo}	x	y	z
Zn	4h	0	0,3121	0	0	0,3158	0
V	4i	0,2327	0	0,4061	0,2174	0	0,4049
O ₁	2a	0	0	0,5	0	0	0,5
O ₂	8j	0,2248	0,1677	0,2162	0,2151	0,1519	0,2085
O ₃	4i	0,579	0	0,2775	0,5909	0	0,2950

También concuerdan bien con la literatura [150]. La similitud entre la estructura cristalina calculada y medida de la fase β apoya la transición $\alpha \rightarrow \beta$ encontrada en los experimentos. Además, las similitudes de la fase γ calculada con la fase γ encontrada en los experimentos apoyan la observación de esta fase a 3,8 GPa.

Para mostrar más pruebas de que el funcional B3LYP describe bien la estructura de las fases α y β , y también los cambios inducidos por la presión sobre ella, comparamos la dependencia de la presión calculada y medida de los parámetros de red. En la figura 78 mostramos los parámetros de red de las fases α y β en función de la presión. Los resultados de los cálculos

concuerdan bien con los experimentos mostrados en la sección 3.2.1.4, con un máximo del 2% de error relativo.

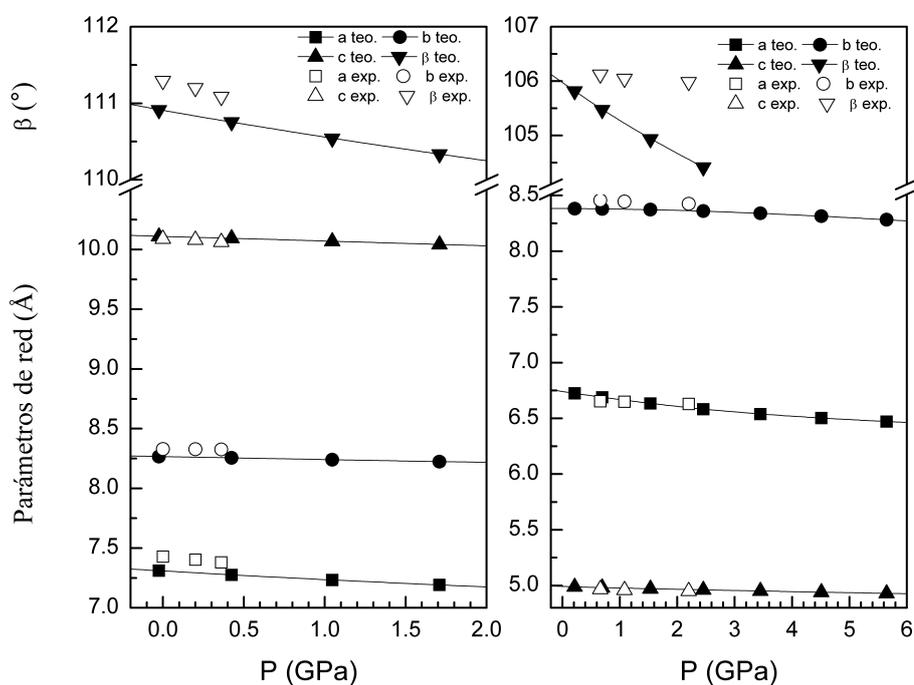


Figura 78: De izquierda a derecha están los parámetros de red de las fases α y β respectivamente en función de la presión, comparados con los resultados experimentales de la sección 3.2.1.4.

En la figura 79 comparamos la dependencia de la presión del volumen mostrando un buen acuerdo con los experimentos mostrados en la sección 3.2.1.4.

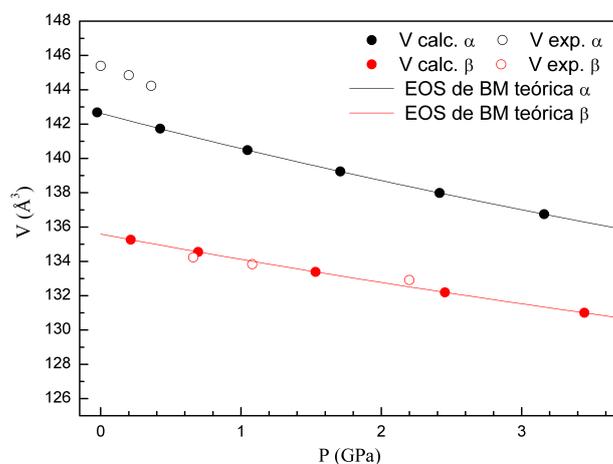


Figura 79: Volumen de las celdas unidad de las fases α y β frente a la presión, comparado con los resultados experimentales de la sección 3.2.1.4.

Se produce un colapso del 4% del volumen en la transición $\alpha \rightarrow \beta$. Para la fase γ , no se puede comparar la dependencia de la presión de los parámetros de red con los experimentos porque esta información experimental aún no está disponible. Según los cálculos actuales, en el intervalo de presiones de estabilidad de la fase γ , ésta tiene un volumen y una compresibilidad similares a los de la fase β .

Para completar y favorecer la comparación con estudios futuros, en las tablas 10, 11 y 12 presentamos las posiciones atómicas calculadas para las fases γ , κ y δ , respectivamente. Las posiciones atómicas de la fase γ no se determinaron a partir de experimentos previos de DRX en polvo y la estructura cristalina de la fase post- γ de $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ni siquiera se ha propuesto todavía. Así pues, los resultados de las tablas 10, 11 y 12 no pueden compararse con estudios anteriores, pero pueden servir de guía para la solución de las estructuras cristalinas de la fase γ y la fase posterior del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en futuros estudios.

Tabla 10: Posiciones atómicas cristalográficas teóricas de γ .

Átomo	P. Wyckof	x	y	z
Zn ₁	2i	0,1151	0,3706	0,4627
Zn ₂	2i	0,4229	0,6311	0,4582
V ₁	2i	0,6344	0,9688	0,0776
V ₂	2i	0,8524	0,9714	0,9077
O ₁	2i	0,73	0,9064	0,999
O ₂	2i	0,9564	0,9803	0,2178
O ₃	2i	0,7329	0,32	0,2371
O ₄	2i	0,9203	0,3175	0,7352
O ₅	2i	0,4659	0,0292	0,2283
O ₆	2i	0,2278	0,3472	0,3157
O ₇	2i	0,4553	0,3413	0,7158

Para la fase γ y la posterior, en el futuro sería ideal realizar difracción de monocristal bajo altas presiones para resolver la estructura cristalina.

Tabla 11: Posiciones atómicas cristalográficas teóricas de κ .

Átomo	P. Wyckof	x	y	z
Zn ₁	4e	0,1467	0,1232	0,464
Zn ₂	4e	0,3107	0,3921	0,6823
V ₁	4e	0,3598	0,7585	0,5307
V ₂	4e	0,1921	0,0198	0,8157
O ₁	4e	0,6102	0,1285	0,1212
O ₂	4e	0,4312	0,1288	0,3984
O ₃	4e	0,1687	0,3712	0,4605
O ₄	4e	0,2573	0,3621	0,1862
O ₅	4e	0,6823	0,3691	0,3476
O ₆	4e	0,0250	0,0831	0,2462
O ₇	4e	0,8504	0,377	0,0082

Tabla 12: Posiciones atómicas cristalográficas teóricas de δ .

Átomo	P. Wyckof	x	y	z
Zn ₁	4c	0,3094	0,25	0,7560
Zn ₂	4c	0,0684	0,25	0,35
V ₁	4c	0,0422	0,25	0,1294
V ₂	4c	0,2887	0,25	0,5143
O ₁	4c	0,4311	0,25	0,7985
O ₂	4c	0,3869	0,25	0,3048
O ₃	4c	0,2606	0,25	0,1701
O ₄	4c	0,124	0,25	0,0281
O ₅	4c	0,4569	0,25	0,6058
O ₆	4c	0,0832	0,25	0,5517
O ₇	4c	0,2507	0,25	0,4289

A continuación discutiremos la compresibilidad volumétrica de las distintas fases. En la figura 80 se muestra la dependencia con la presión hasta 10 GPa del volumen de la celda unidad de las fases relevantes para este estudio. La dependencia del volumen con la presión se describe bien con una ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden.

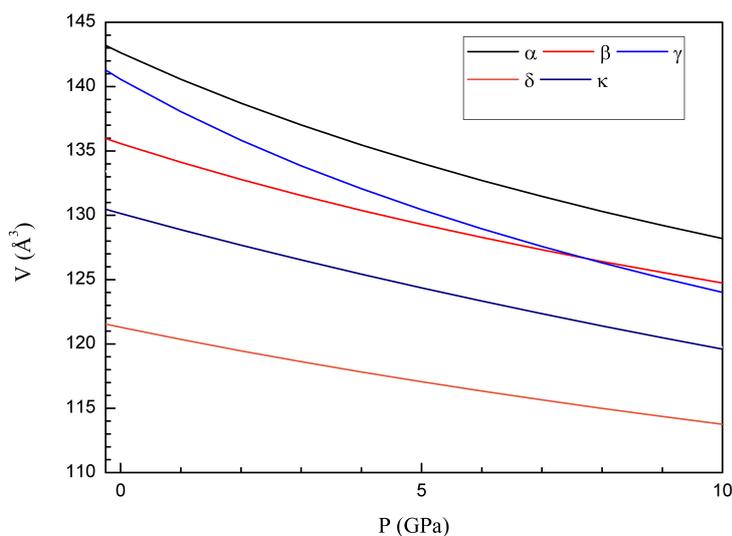


Figura 80: Dependencia de la presión del volumen normalizados al mismo número de átomos, como explicamos en la sección 2.4.5, del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en B3LYP de las fases α , β , γ , δ y κ utilizando una ecuación de estado de BM de tercer orden.

En la tabla 13 presentamos el volumen a presión cero, el módulo de compresibilidad y su derivada obtenidos para de la ecuación de estado de las distintas fases. En esta tabla se incluyen los resultados obtenidos a partir de diferentes funcionales. Todos los funcionales dan un comportamiento cualitativamente similar. La fase β es menos compresible que las fases α y γ , y las fases δ y κ son las menos compresibles. El módulo de compresibilidad de las distintas fases se correlaciona con la inversa del volumen de la celda unidad a presión ambiente. Cuanto mayor es el volumen, más compresible es la fase, como era de esperar [161].

Tabla 13: El volumen de la celda unidad, el módulo de compresibilidad y su derivada a presión ambiente se determinaron mediante una EOS de BM de tercer orden.

Fase	B3LYP			HSE06			PBE		
	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0
α	142,63	65,7	6,3	138,73	59,6	1,1	140,92	57,0	0,6
β	135,59	87,8	7,7	131,09	115,4	5,4	133,71	113,9	3,6
γ	140,57	52,5	6,3	133,68	78,6	7,7	136,77	70,6	5,4
δ	121,29	124,9	6,7	117,83	135,4	6,3	120,43	126,6	5,9
κ	130,14	101,2	3,7	127,02	101,0	3,7	129,7	89,2	4,9

De la figura 80 se desprende que la transición de la fase γ a las fases κ y δ implica un gran

colapso de volumen. En el primer caso, el cambio de volumen es de casi el 6 % (similar al cambio de volumen entre α y β), pero en el segundo caso, el colapso de volumen es de más del 13 %, muy grande. El gran cambio de volumen que se produce de γ a δ también apoya la idea de que una barrera cinética podría bloquear la transición $\gamma \rightarrow \delta$, siendo más fácil obtener experimentalmente la transición de la fase γ a una fase κ metaestable, que tiene asociado un colapso de volumen menor y en consecuencia tiene asociados cambios menos drásticos en los enlaces.

A partir de nuestros cálculos también hemos encontrado que la respuesta a la presión de los diferentes polimorfos es anisótropa. En la figura 78 se observa claramente para las fases α y β . Un comportamiento cualitativo similar se ha encontrado para los otros polimorfos. Esto puede observarse en las figuras 81 y 82, donde se representa la dependencia de la presión de los parámetros de red para las fases γ , δ y κ . Por ejemplo, en la fase δ el eje menos compresible es el

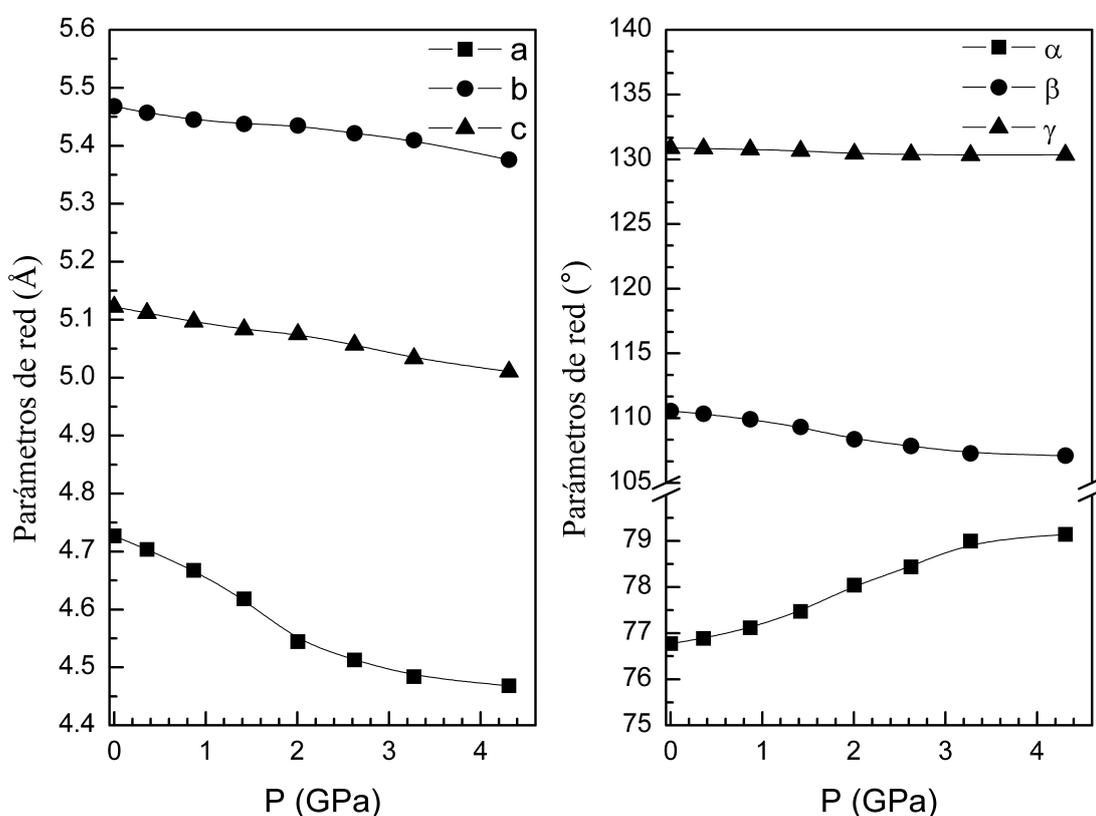


Figura 81: parámetros de red de la fase γ en función de la presión.

eje b; siendo las compresibilidades lineales $\lambda_1 = \lambda_3 = 3,26 \times 10^3 \text{ GPa}^{-1}$ y $\lambda_2 = 1,63 \times 10^3 \text{ GPa}^{-1}$, donde los índices 1, 2 y 3 pertenecen a los ejes a, b y c cristalográficos respectivamente. A partir de estos valores se obtiene un módulo de compresibilidad de 122 GPa, en muy buen acuerdo con nuestros cálculos EOS ilustrados en la tabla 13. En las otras estructuras no es tan evidente determinar la dirección más compresible, dada su simetría monoclinica o triclinica. Para

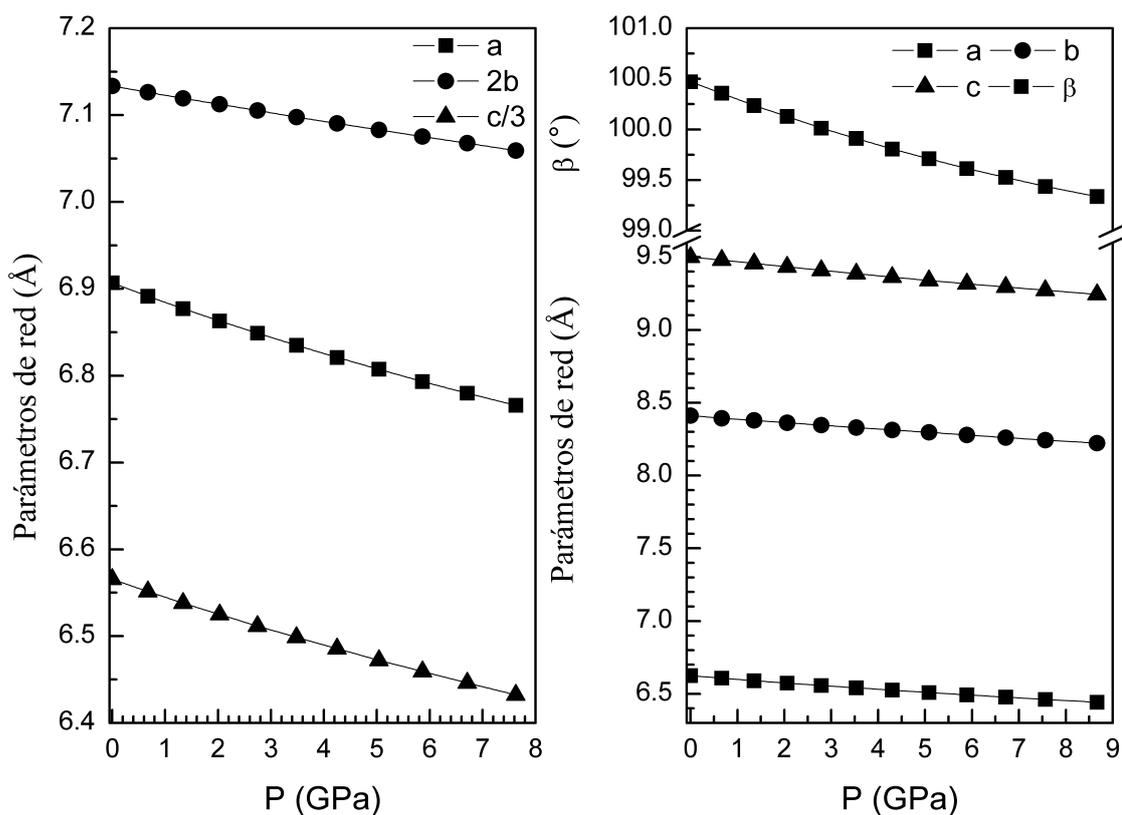


Figura 82: En la figura a) mostramos los parámetros de red de la fase δ , donde representamos $c/3$ y $2b$ para facilitar la comparación entre los parámetros de la celda unidad. En la figura b) mostramos los parámetros de red de la fase κ en función de la presión.

la estructura triclinica, el comportamiento es no isótropo pero también fuertemente no lineal como puede verse en la figura 81. Hemos calculado el tensor de compresibilidad para las fases α , β y κ a presión cero para investigar más a fondo su comportamiento bajo presión, hemos utilizado el programa *PASCal* para ello. El resultado de los cálculos los mostramos en la tabla 14.

Tabla 14: Valores propios y vectores propios del tensor de compresibilidad isoterma de las fases a) α b) β y c) κ .

a)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 8,4(1)$	$\vec{e}_{\nu 1} = (-0,9753, 0, -0,2208)$
$\lambda_2 = 1,4(1)$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0, 1, 0)$
$\lambda_3 = 1,0(2)$	$\vec{e}_{\nu 3} = (-0,6404, 0, -0,768)$
b)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 5,5(3)$	$\vec{e}_{\nu 1} = (0,841, 0, -0,541)$
$\lambda_2 = 3,3(1)$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0, 1, 0)$
$\lambda_3 = -0,9(1)$	$\vec{e}_{\nu 3} = (-0,4422, 0, -0,8969)$
c)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 4,04(4)$	$\vec{e}_{\nu 1} = (-0,8321, 0, -0,5546)$
$\lambda_2 = 2,59(1)$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0, 1, 0)$
$\lambda_3 = 1,84(1)$	$\vec{e}_{\nu 3} = (-0,8117, 0, -0,584)$

Hemos encontrado que en la fase α , la dirección cristalográfica de mayor compresión es aproximadamente paralela al eje [501], siendo esta dirección al menos seis veces más compresible que cualquier otra dirección. La dirección de compresión mínima se encuentra también en el plano perpendicular al eje único b, aproximadamente a lo largo del eje cristalográfico [405], pero la compresibilidad en esta dirección es similar a la compresibilidad a lo largo del eje b, como se aprecia en la tabla 14. A partir de *PASCal* hemos obtenido un módulo de compresibilidad de 62,3(5) GPa, coincidente con el resultado de la EOS. En el caso de la fase β , encontramos que bajo compresión dos ejes principales sufren contracción pero el tercer eje sufre una expansión, como puede verse por el valor negativo del valor propio en la misma tabla. Este comportamiento anómalo de las direcciones de la red bajo presión sugiere un comportamiento augético⁵⁴ de la fase β [162]. Esta conclusión debe ser apoyada por futuros cálculos de constantes elásticas y una evaluación detallada de las relaciones de Poisson [163, 164]. En la fase β , la dirección la máxima de compresibilidad es aproximadamente paralela al eje cristalográfico [30 $\bar{2}$], siendo la compresibilidad lineal a lo largo de esta dirección 5/3 veces la del eje b. Por otro lado, la dirección que se expande ligeramente bajo compresión es casi paralela al eje cristalográfico [102]. Con *PASCal*

⁵⁴Son materiales con coeficiente de Poisson negativo, es decir, cuando se aplica presión sobre una dirección, las deformaciones de la o las direcciones perpendiculares tienen el mismo signo que la dirección sobre la que se aplica la presión.

hemos obtenido un módulo de compresibilidad de 89,2(5) GPa, que coincide con el resultado obtenido a partir de nuestro análisis de la ecuación de estado.

En el caso de la fase κ , la dirección de máxima compresibilidad es aproximadamente paralela al eje cristalográfico $[\bar{3}02]$, siendo la compresibilidad lineal a lo largo de esta dirección más de dos veces superior a la compresibilidad mínima. Por otro lado, la dirección de compresibilidad mínima es casi paralela al eje cristalográfico $[403]$. Con *PASCal* hemos obtenido un módulo de compresibilidad de 101,6(5) GPa, que concuerda con la información obtenida de la EOS.

Pero también podemos obtener información adicional sobre los cambios estructurales inducidos por la presión mediante el análisis de los poliedros de coordinación. En la tabla 15 se presentan los cálculos de las distancias medias de enlace del zinc con el oxígeno y del vanadio con el oxígeno de las distintas fases a presión ambiente.

Tabla 15: Promedio de la longitud de enlace (Zn-O y V-O) de los distintos poliedros para cada fase, junto con la distorsión y el número de coordinación efectivo, todos los parámetros fueron calculados con VESTA [165].

Fase	Zn-O	Distorsión	CN	V-O	Distorsión	CN
α	2,0327	0,0216	4,89	1,7161	0,0204	3,9
β	2,1924	0,0675	4,92	1,6334	0,014	3,97
γ	2,0856	0,0229	5,79	1,6998	0,0328	3,81
δ	2,4225	0,062	5,22	1,9212	0,0738	4,51
κ	2,0556	0,0131	5,96	1,735	0,0313	3,83

También incluimos otros parámetros relevantes para los poliedros como el índice de distorsión y el número de coordinación CN. Allí se puede observar que la transición de α a β implica pocos cambios en los poliedros de coordinación. De hecho, la transición puede relacionarse con una inclinación de los poliedros ZnO_5 de la fase α que favorecen la formación de octaedros distorsionados ZnO_6 en la fase β , estos últimos octaedros tienen cuatro enlaces ecuatoriales cortos de 2,05Å y dos distancias apicales largas 2,4Å. Por tanto, según Hoppe et al. [166], el número de coordinación efectivo del ZnO_6 en la fase β es menor que cinco, como en la fase α . En consecuencia, la transición mencionada solo requiere un pequeño número de enlaces ecuatoriales. Así, la transición mencionada necesita pequeños desplazamientos colectivos de átomos, siendo probablemente una transición de desplazamiento. Por el contrario, el resto de las fases de alta presión implican un aumento brusco del número de coordinación de los átomos de Zn, que tienen una verdadera coordinación octaédrica en las fases γ , δ y κ , con un CN efectivo mayor que cinco y en algunos casos cercano a seis. Tal cambio en la coordinación del Zn implica una reorganización estructural muy importante, siendo probablemente una transición reconstructiva. Esta observación apoya la existencia de una barrera cinética para la transición reconstructiva

$\alpha \rightarrow \gamma$ propuesta, bloqueando esta transición y permitiendo la ocurrencia de la transición de desplazamiento $\alpha \rightarrow \beta$. Otro hecho importante a destacar es que la coordinación del Zn en la fase β aumenta gradualmente bajo compresión, alcanzando un valor de 5,3 a 4 GPa, que es un número de coordinación más cercano al del Zn en la fase γ . La fase β probablemente desempeña el papel de una fase metaestable puente entre α y γ , lo que es totalmente coherente con el argumento de la barrera cinética. Si nos fijamos en el poliedro de coordinación de V, se puede observar que la mayoría de las estructuras tienen átomos de V en coordinación tetraédrica, como en la fase α . Solo la fase δ muestra un cambio en los poliedros de V. En esta estructura el V está en coordinación octaédrica, siendo el CN efectivo 4,5. Tal cambio en la coordinación de V es bastante inusual a presiones inferiores a 10 GPa [133] y podría implicar barreras cinéticas bastante grandes, requiriendo la transición de fase la aplicación simultánea de presión y temperatura. Por otro lado, comprimiendo a temperatura ambiente, lo más probable es que se observe la transición $\gamma \rightarrow \kappa$ en lugar de la transición $\gamma \rightarrow \delta$. Deberán realizarse futuros experimentos para comprobar estas predicciones.

Además del estudio estructural, hemos explorado la influencia de la presión en las propiedades electrónicas. La estructura de bandas electrónica y la densidad de estado calculadas de las distintas fases se muestran en las figuras 83-87.

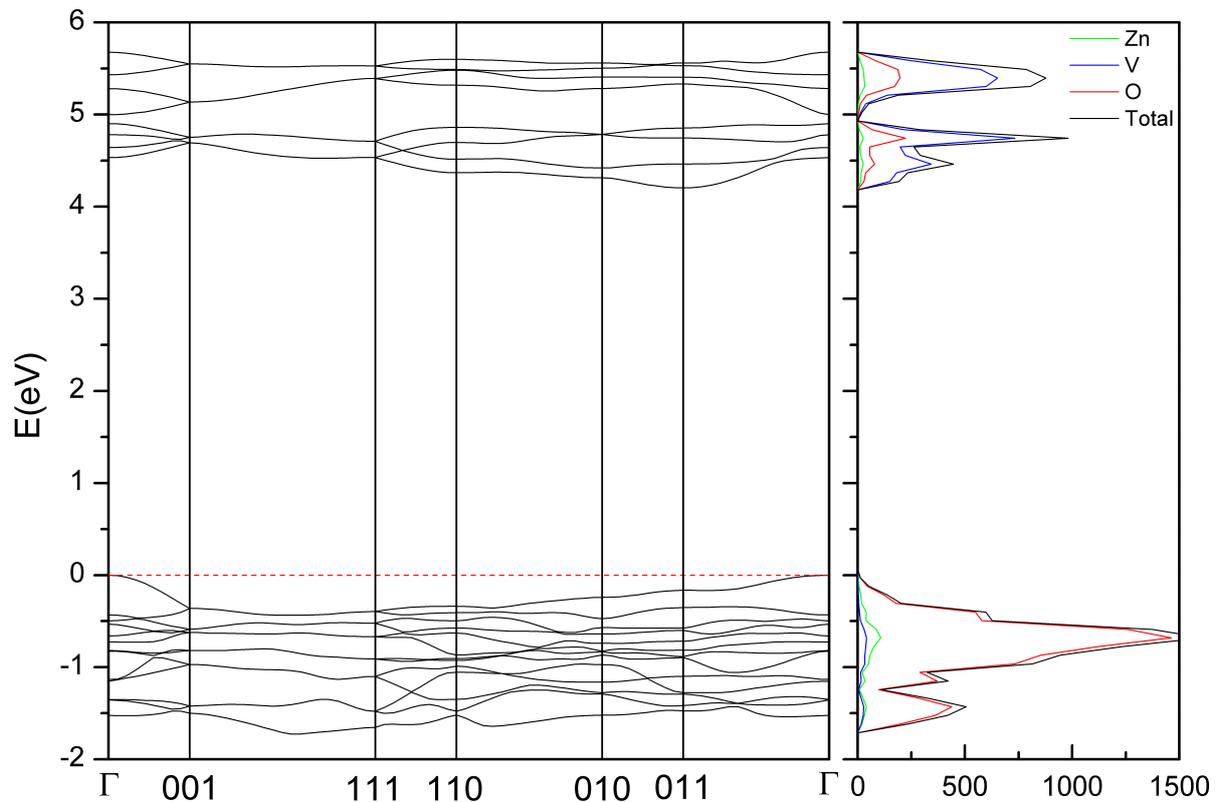


Figura 83: Estructura de bandas y DOS de la fase α calculadas a presión ambiente con el potencial B3LYP.

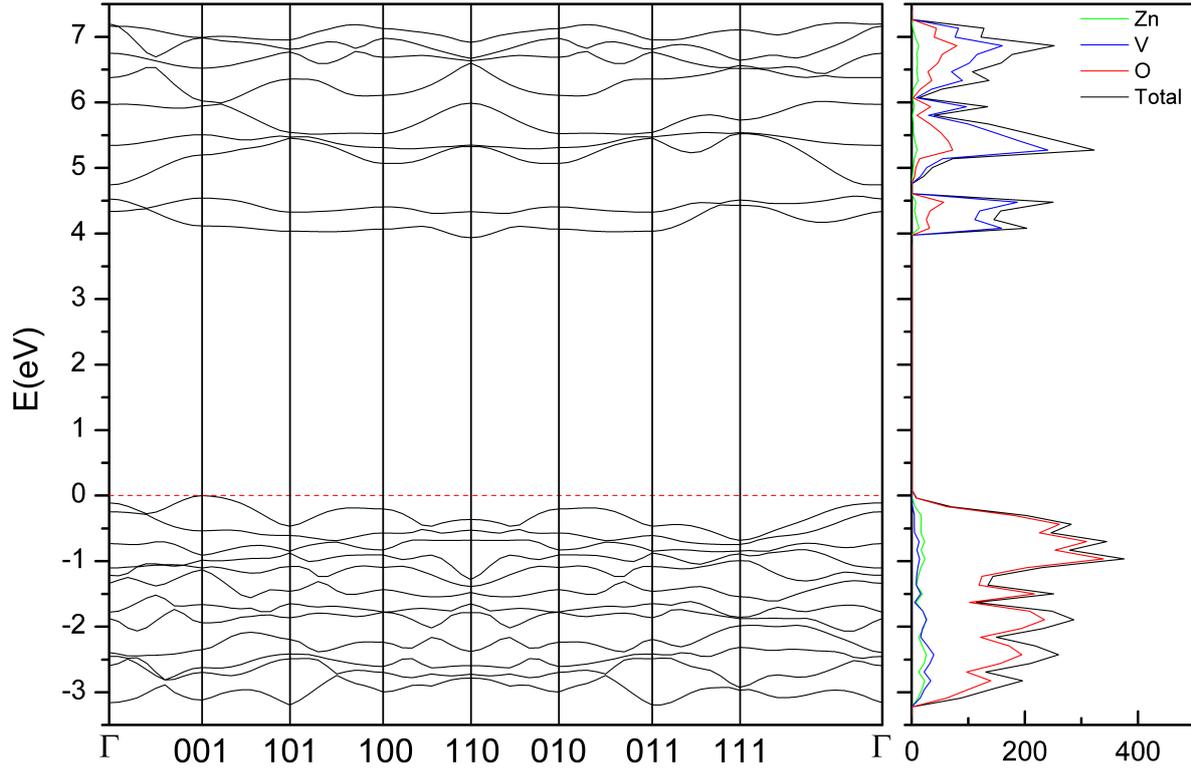


Figura 84: Estructura de bandas y DOS de la fase β calculadas a presión ambiente con el potencial B3LYP.

Hemos observado que a presión ambiente la fase α presenta banda prohibida indirecta y la anchura de la banda es amplia. El valor calculado de E_g a presión ambiente utilizando B3LYP es de 4,2 eV. Utilizando HSE06 obtuvimos 3,98 eV y utilizando PBE obtuvimos 2,29 eV. Los valores de B3LYP y HSE06 son ligeramente superiores al valor experimental determinado a partir de fotoluminiscencia: 3,5 eV [167]. Este valor en el rango ultravioleta del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ha sido cuestionado por mediciones de reflectancia difusa [168] y cálculos [168-170]. Cálculos anteriores han estimado que la anchura de la banda prohibida de la fase α es de 2,5 eV y los experimentos de reflectancia indican una banda prohibida de 2,86 eV [168-170]. Sin embargo, hay varios hechos que apuntan a una subestimación de la banda prohibida en las mediciones de reflectancia y en los cálculos anteriores. En primer lugar, las medidas de reflectancia se realizaron en muestras dopadas que podrían inducir una absorción óptica por debajo de la banda prohibida [154]. Un segundo hecho es que las medidas de reflectancia solo dan un límite inferior para E_g [154] y no para E_g . Por otro lado, se han realizado cálculos previos utilizando el funcional PBE, que se sabe que subestima la banda prohibida de los vanadatos [171]. Estas razones y los cálculos actuales indican que la determinación más correcta de la banda prohibida es de 3,5 eV. Esto se apoya no solo en nuestros cálculos sino también en el color blanco del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

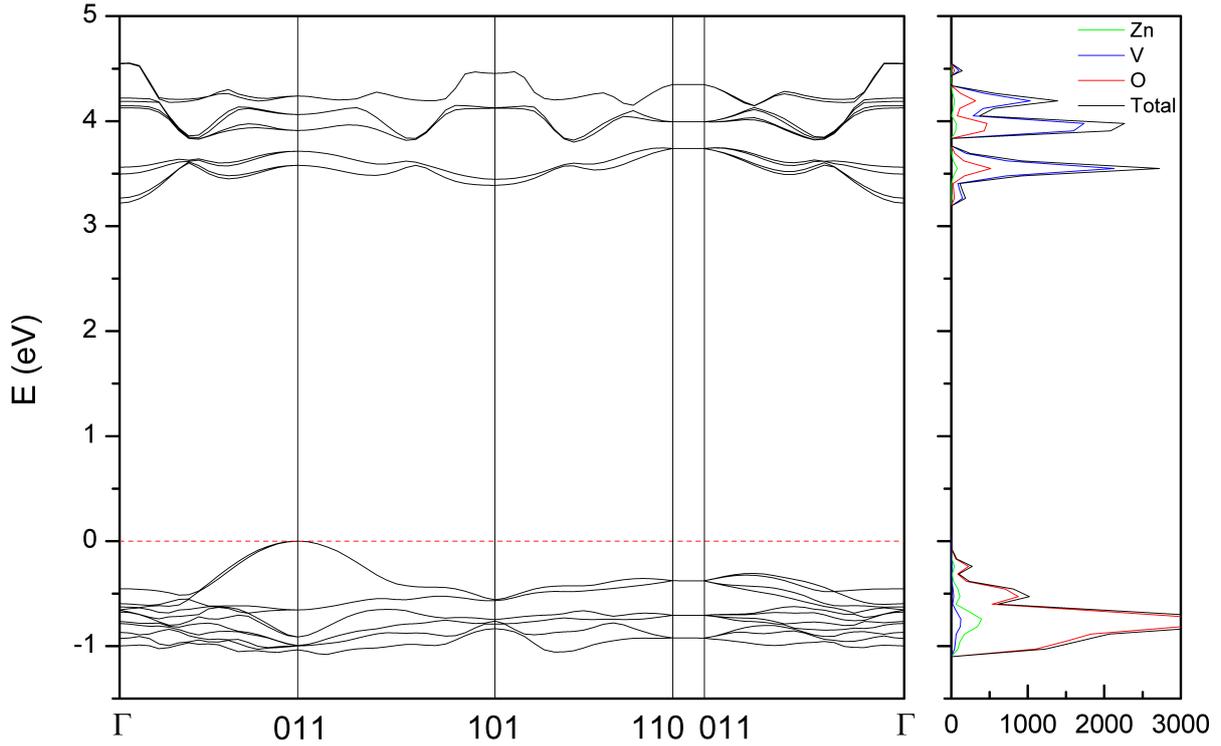


Figura 85: Estructura de bandas y DOS de la fase δ calculadas a presión ambiente con el potencial B3LYP.

En la tabla 16 se presentan los E_g calculados para las distintas fases.

Tabla 16: Anchura de la banda prohibida de las distintas fases calculada mediante DFT y distintos potenciales. También se incluyen el coeficiente de presión a presión ambiente y el parámetro de Grüneisen de la banda prohibida. Si no se especifica ningún potencial significa que está calculado con B3LYP. También se indica la posición del extremo superior de la banda de conducción y del extremo inferior de la banda de valencia.

Fase	Tipo	Mínimo BC	Máximo BV	E_g	$\frac{dE_g}{dP}$ (meV/GPa)	γ_{gap}	E_g	E_g
α	Indirecto	Γ	011	4,2	-32	-0,45	3,98	2,29
β	Indirecto	001	110	3,95	-31	-0,95	3,63	2
γ	Directo	001	001	4,17	-65	-1,22	3,78	2,13
δ	Indirecto	011	Γ	3,22	-26	-1,09	2,91	1,46
κ	Indirecto	001	Γ	4,74	6	0,16	4,56	2,8

En ella puede observarse que el funcional PBE subestima considerablemente E_g , como era de esperar [171, 172], mientras que el funcional HSE06 proporciona valores de E_g intermedios entre los funcionales B3LYP y PBE, que se desvían un 10% del valor experimental. El hecho de

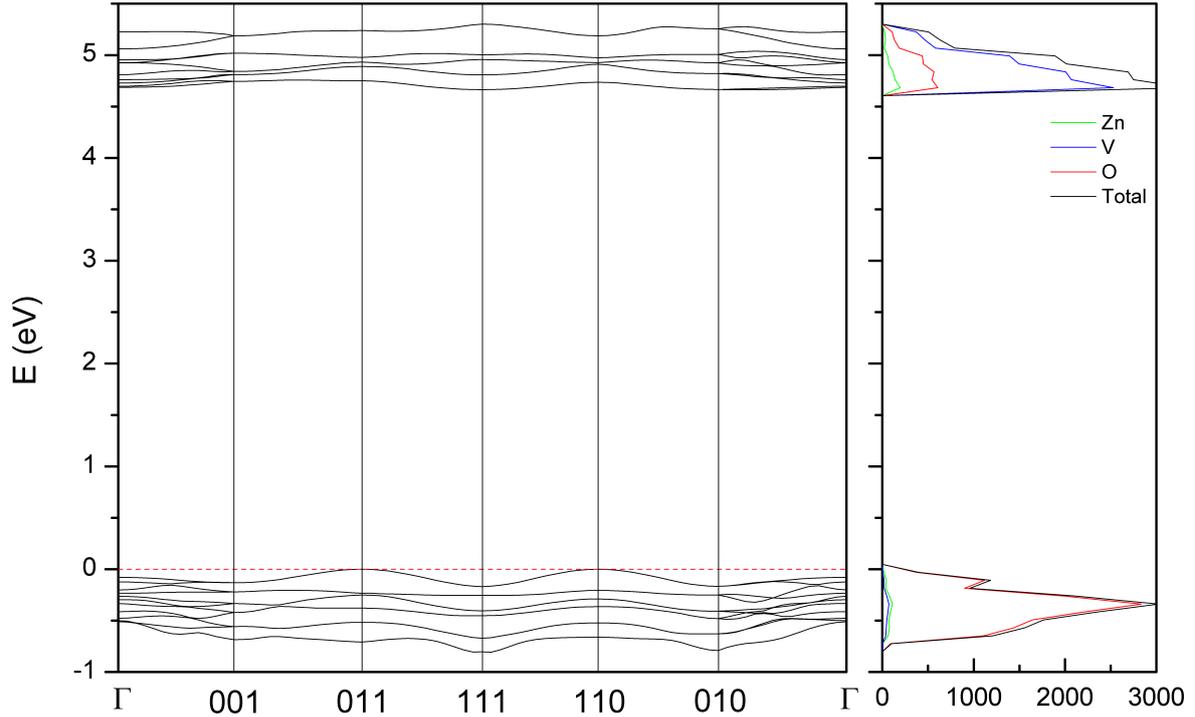


Figura 86: Estructura de bandas y DOS de la fase κ calculadas a presión ambiente con el potencial B3LYP.

que PBE subestime la anchura de la banda prohibida en aproximadamente 1 eV es consistente con estudios recientes de otros vanadatos relacionados [171], estos estudios mostraron que la contribución U de Hubbard debería incluirse en los cálculos PBE para describir adecuadamente las estructuras electrónicas de múltiples vanadatos. La posición del máximo de la banda de valencia BV y del mínimo de la banda de conducción BC se indican en la tabla 16. También hemos comprobado que la mayoría de las fases relevantes son semiconductores indirectos y tienen una gran anchura de banda. La única excepción es γ , que es un material con una anchura amplia también, pero con banda prohibida directa a presión ambiente. A partir de las DOS electrónicas parciales calculadas hemos encontrado que los estados en la parte superior de la BV están dominados por orbitales 2p de O, mientras que los estados cercanos a la parte inferior de la BC están dominados por orbitales 3d de V, que están parcialmente hibridizados con orbitales 2p de O. Los estados de Zn tienen una contribución despreciable a los estados cercanos al nivel de Fermi. Esta característica es común en las fases α , β , γ , δ y κ . También es similar a la topología de la estructura de bandas del ZnV_2O_6 . De hecho, no es sorprendente que los distintos polimorfos de los vanadatos de zinc tengan anchuras de la banda prohibida en la región de 3 a 4 eV y que este valor sea comparable a la anchura de banda de múltiples ortovanadatos [173]. Esto no es una mera coincidencia, sino una consecuencia del hecho de que los orbitales de Zn (o los de cationes equivalentes) tienen poca influencia en los estados cercanos al nivel de Fermi, estando dominados por los orbitales de V y O como se ha descrito anteriormente.

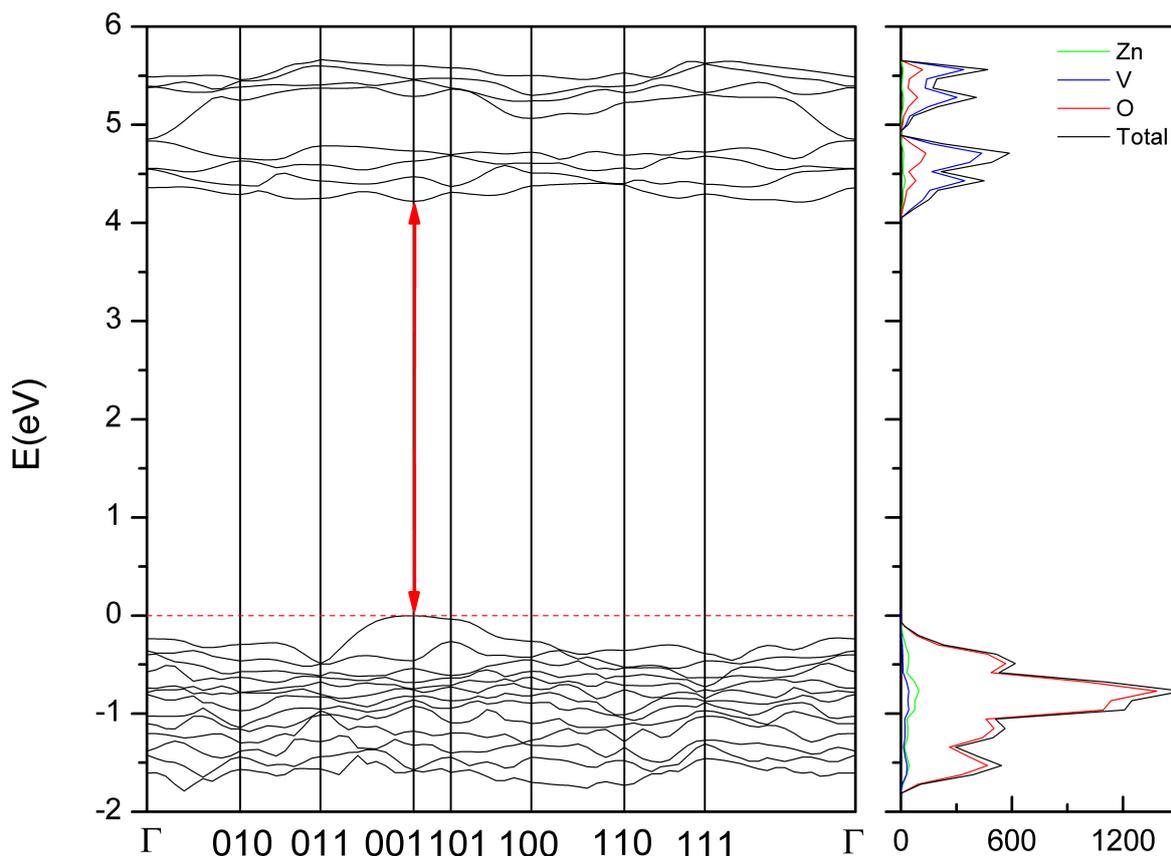


Figura 87: Estructura de bandas y DOS de la fase γ calculadas a presión ambiente con el potencial B3LYP. La línea roja con flechas muestra la naturaleza directa del semiconductor.

En lo relativo a la influencia de la presión en la estructura de bandas de los diferentes polimorfos, hemos encontrado que en la mayoría de los polimorfos la presión modifica E_g pero no cambia la topología de la estructura de bandas. Solo en el caso de γ encontramos que la presión induce un cruce de bandas, cambiando a 1,5 GPa la naturaleza de la banda prohibida, pasa de directo a indirecto. Para ilustrar este hecho, mostramos en la figura 88 la estructura de bandas calculada a 4 GPa de γ , que puede compararse con su estructura de bandas a presión ambiente, mostrada en la figura 87. La distorsión de la topología de la estructura de bandas de γ y el cruce de bandas observado podrían estar probablemente relacionados con el comportamiento no lineal de los parámetros de red en este polimorfo que hemos descrito previamente en la figura 81.

En cuanto a la evolución del gap, en la figura 89 se puede observar que en la mayoría de las fases E_g disminuye cuando se aplica presión. La dependencia de E_g con la presión en las diferentes fases puede describirse como una función casi lineal, con la única excepción de γ , que muestra un comportamiento no lineal causado por el cruce de bandas anteriormente descrito. Los coeficientes de presión a presión cero dE_g/dP se resumen en la tabla 16. En todas las fases, excepto en la fase κ , E_g disminuye con la presión. En las fases α , β y δ los coeficientes de presión son similares, pero en la fase γ el coeficiente de presión duplica el valor del mismo

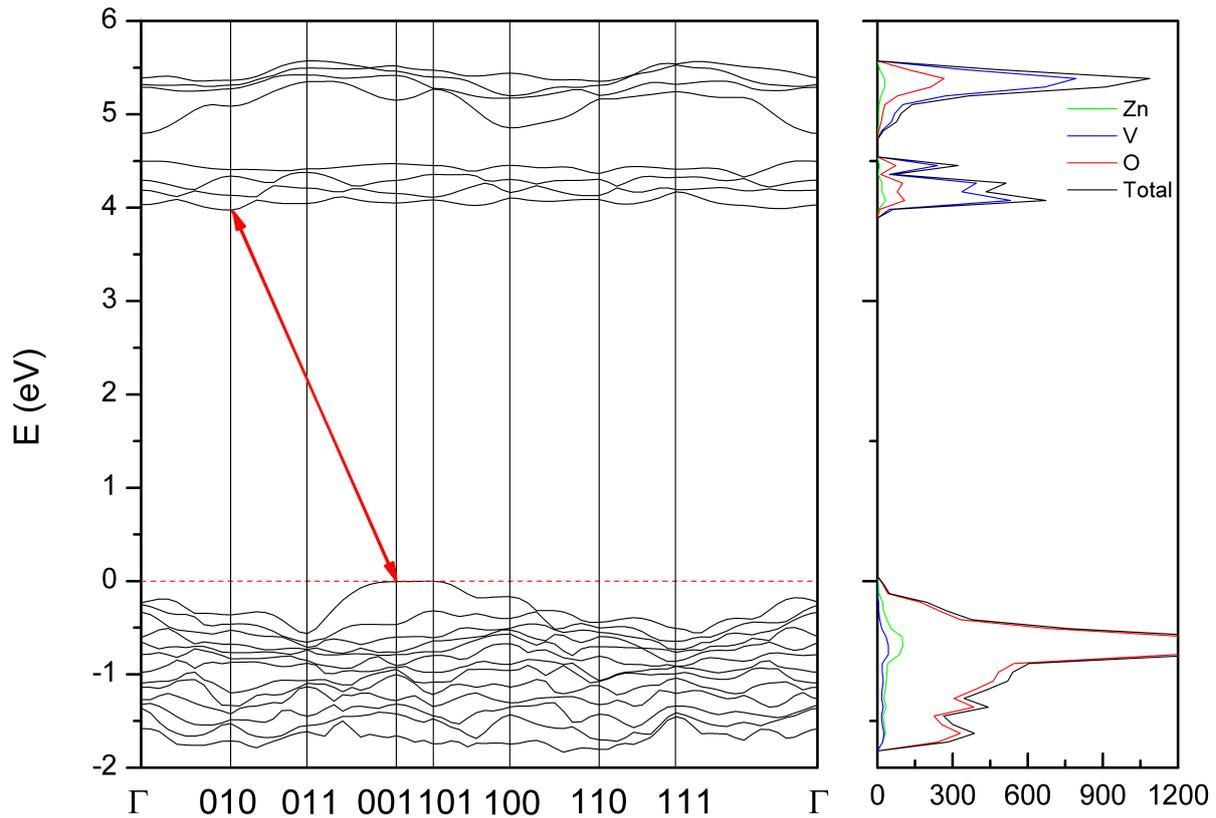


Figura 88: Estructura de bandas y DOS de la fase γ calculadas a 4 GPa con el potencial B3LYP. La línea roja con flechas muestra la naturaleza indirecta del semiconductor.

parámetro en las otras tres fases. En cambio, en la fase κ el coeficiente de presión no solo tiene el signo contrario, sino que el valor absoluto es muy pequeño. La disminución de la anchura de banda prohibida con la presión en la mayoría de los polimorfos es un indicio de la mayor hibridación entre los orbitales 3d de V y 2p de O. En el caso de la fase κ la anchura de la banda prohibida aumenta bajo presión debido al incremento de la repulsión entre los estados de enlace y antienlace. Dicha repulsión es la que hace que esta fase sea la de mayor E_g . En el rango de presiones de este estudio, el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es un material de banda prohibida ancha en el rango ultravioleta.

Dado que los distintos polimorfos del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tienen compresibilidades muy diferentes, como se observa en la tabla 13, además de comparar los cambios inducidos por la presión en la anchura de la banda prohibida, es interesante comparar los cambios de E_g con los cambios de volumen. Esto puede hacerse introduciendo un parámetro equivalente al parámetro de Grüneisen, que denominaremos parámetro de Grüneisen de la banda prohibida y definimos como $\gamma_{gap} = \frac{B_0}{dE_g}$, con B_0 el módulo de compresibilidad. Este parámetro describe el efecto que el cambio del volumen de la red cristalina tiene sobre E_g . Los valores obtenidos para γ_{gap} se dan en la tabla 16. Se puede observar que la influencia del cambio de volumen en la anchura de la banda prohibida disminuye siguiendo la secuencia $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \kappa$. El valor de γ_{gap} obtenido para la fase

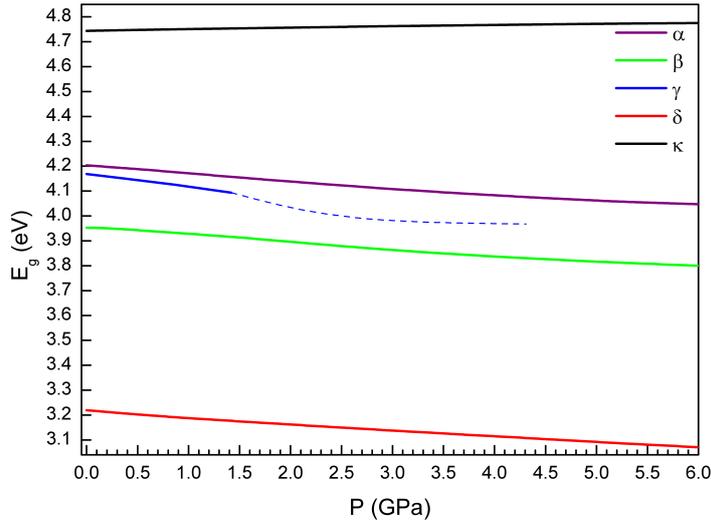


Figura 89: Evolución de E_g con la presión para las fases α , β , γ , δ y κ .

κ es comparable con los valores de algunos ortovanadatos (por ejemplo, CrVO_4 y PrVO_4 [174, 175]). La mayor sensibilidad de la anchura de la banda prohibida de otras fases del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a los cambios de volumen, en comparación con la fase κ y otros vanadatos, es un indicio de que la presión afecta considerablemente a la hibridación orbital en las fases γ , δ , β y α .

3.2.2 $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$

El uso de pilas recargables está experimentando actualmente un crecimiento sin precedentes, debido en parte a la omnipresencia de herramientas portátiles de comunicación y trabajo, como teléfonos inteligentes, ordenadores portátiles, relojes inteligentes y dispositivos inalámbricos [176-178]. También, por el siempre presente problema del almacenamiento de la energía eléctrica, tan necesario para proveer energía eléctrica más económica. Todos estos casos de uso requieren la disponibilidad de baterías rápidamente recargables, seguras y duraderas, con una alta densidad energética. Las baterías de iones de litio son el almacenamiento de energía de última generación y actualmente lideran el camino, como reconoce el Premio Nobel 2019 que recompensa a los químicos del estado sólido por su contribución en este campo [178]. Sin embargo, siguen existiendo muchos retos en este campo, se prueban constantemente nuevos materiales para mejorar la durabilidad y el rendimiento de estas baterías. Los vanadatos metálicos como el ZnV_2O_6 , el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, el CoV_2O_6 y, sobre todo, el pirovanadato de cobalto ya han mostrado resultados prometedores como ánodos para baterías de litio [2, 179-185]. Además, la anchura de la banda prohibida relativamente baja de estos compuestos los hacen aptos para tecnologías verdes, como la fotodegradación de contaminantes orgánicos y la separación de agua [186, 187]. En cuanto a la investigación básica, entre los materiales mencionados, el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, ha recibido bastante atención debido a sus peculiares características magnéticas [188-191]. Sin embargo, los

estudios sobre sus propiedades estructurales y físicas fundamentales son escasos y se centran principalmente en su conductividad eléctrica, comportamiento térmico y estabilidad, especialmente en lo que respecta al uso del pirovanadato de cobalto como material anódico en pilas de combustible de óxido sólido [192, 193]. En particular, hasta ahora no se han realizado estudios a presiones distintas de la presión ambiente, que son importantes, por ejemplo, para evaluar la estabilidad estructural del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ con vistas a su uso en baterías recargables para coches eléctricos. Además por pertenecer este compuesto a la familia de los pirovanadatos puede ser útil su estudio para comprender mejor esta.

Aquí presentamos los resultados de nuestros experimentos de difracción en polvo de pirovanadato de cobalto en condiciones de alta presión. Centrando nuestra atención en las propiedades estructurales y ópticas del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Además, informamos sobre el módulo de compresibilidad y la compresibilidad axial del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y los comparamos con los de compuestos análogos. También se estudian en detalle las propiedades ópticas y electrónicas del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sometido a compresión. También se han calculado las propiedades elásticas del pirovanadato de cobalto. Nuestros resultados se apoyan en simulaciones realizadas con la teoría del funcional de densidad y se discuten en comparación con compuestos similares.

3.2.2.1 Estructura cristalina

A presión ambiente el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es monoclinico (del tipo $P2_1/c$ [194]). La estructura del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ puede describirse en términos de poliedros de coordinación de átomos de Co y V. La disposición de los poliedros de coordinación en una vista general de la estructura se muestra en la figura 90. El Co está 6 veces coordinado con el oxígeno y existen dos tipos diferentes de octaedros

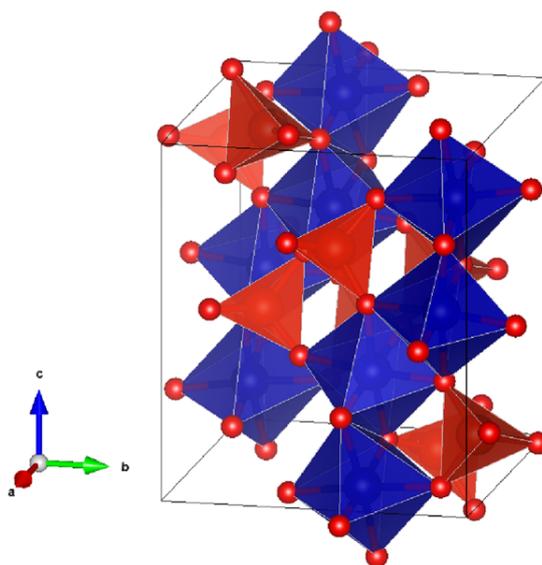


Figura 90: Celda unidad del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Las esferas azules representan al cobalto, las rojas grandes representan al vanadio y las rojas pequeñas, al oxígeno. Los poliedros de coordinación de Co y V se muestran en azul y rojo, respectivamente.

CoO₆, con longitudes de enlace medias ligeramente diferentes: 2,0753Å frente a 2,0915Å. Del mismo modo, el V está coordinado 4 veces con el oxígeno y existen dos tipos de tetraedros VO₄ semirregulares, aunque la diferencia en la longitud media de los enlaces es inferior al 0,2%: 1,7291Å frente a 1,7330Å, como se obtiene a partir de DRX en monocristal, usando metanol-etanol ME como MTP. Ambas unidades poliédricas son semiregulares. Los CoO₆ que comparten borde están alineados en cadenas en zigzag a lo largo del eje c, con una unidad VO₄ alternada a cada par de octaedros CoO₆. Por otra parte, las unidades VO₄ comparten las cuatro esquinas con los CoO₆ vecinos. Una de estas esquinas se comparte entre la unidad VO₄, formando dímeros V₂O₇ con la forma de dos pirámides unidas por un vértice [195]. En lo sucesivo, VO₃ se referirá al conjunto formado por un átomo de vanadio y los tres oxígenos no compartidos. En la figura 91, proyectamos la celda unidad de Co₂V₂O₇ en los distintos planos y representamos los dímeros V₂O₇ y los conjuntos VO₃.

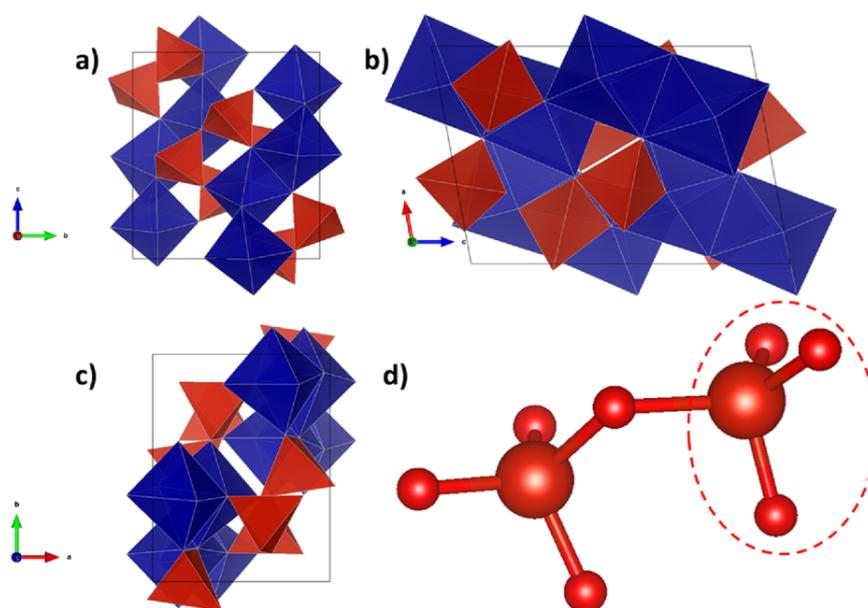


Figura 91: Proyección de la estructura de Co₂V₂O₇ en los planos a) a, b) y c) c. Los poliedros de coordinación de Co y V se muestran en azul y rojo, respectivamente. Cada vértice de cualquier poliedro está ocupado por un átomo de oxígeno. La figura d) es la representación de los dímeros V₂O₇. El contorno discontinuo indica uno de los conjuntos VO₃ mencionados en el texto.

3.2.2.2 Detalles experimentales

Se cultivaron monocristales de Co₂V₂O₇ por un método de flujo utilizando V₂O₅ como autoflujo [188]. Se obtuvieron muestras policristalinas de Co₂V₂O₇ mediante una reacción en estado sólido a 600°C durante 60 horas. Una mezcla del Co₂V₂O₇ policristalino y del V₂O₅ con una proporción de 2:1 se empaquetó en un crisol de platino, de proporciones 40 × 40 × 45 mm³, y después se introdujo en un horno eléctrico casero. El horno se calentó hasta 900°C, se mantuvo a esta temperatura durante 10 horas y posteriormente se enfrió hasta 700°C a una velocidad lenta de

1°C/hora. Finalmente, el horno se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de 100°C/h. Con estos procedimientos de crecimiento se obtuvieron cristales de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ con un tamaño de $1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$, que posteriormente se separaron mecánicamente del crisol. La pureza de las muestras se confirmó mediante experimentos de difracción de rayos X en polvo y monocristal, ninguno de los cuales mostró la presencia de impurezas en forma de reflexiones espurias de las muestras examinadas.

Aunque las medidas de difracción en monocristal no las realicé yo personalmente, debido a que sí vamos a usar estos resultados experimentales para el estudio, por completitud también comentaremos los detalles experimentales de la difracción en monocristal. Las medidas de difracción de monocristal se realizaron a temperatura ambiente empleando un difractorímetro Rigaku Super-NOVA con radiación K_α de Mo de longitud de onda $\lambda = 0,71073\text{\AA}$, equipado con un detector EOS CCD. Todas las medidas se procesaron con el software CrysAlis (v. 1.171.41.104a). Con el programa ABSORB-7 se aplicó una corrección numérica de la absorción basada en la integración *gaussiana* sobre un modelo de cristal multifacético [196]. Para las mediciones de alta presión hemos utilizado una celda de yunque de diamante Mini-Bragg de Almax-Easylab, con un ángulo de apertura de 85° y culata del yunque de $500 \mu\text{m}$ de diámetro. También se utilizó una junta de acero inoxidable cuyo centro donde está el agujero se preparó con $70 \mu\text{m}$ de grosor y con un diámetro del agujero de $200 \mu\text{m}$. Se midieron dos conjuntos de datos diferentes utilizando aceite de paratona, también llamado Parabar 10312, y una mezcla 4:1 de metanol-etanol como medios de transmisión de presión respectivamente. La muestra se colocó sobre uno de los yunques de diamante junto con una pequeña esfera de rubí como manómetro. La estructura se refinó para cada presión utilizando los resultados anteriores como punto de partida, en F2 mediante un refinamiento por mínimos cuadrados usando el método de Gauss-Newton, para ello se empleó el programa SHELXL. Debido a las limitaciones del ángulo de apertura de nuestra DAC, solo es posible recoger alrededor del 45-48 % de las reflexiones presentes en un conjunto de datos completo para una estructura cristalina monoclinica. En general, todos los átomos pesados se refinaron anisotrópamente y no se aplicaron restricciones durante el refinamiento.

Las mediciones de DRX en polvo a altas presiones se llevaron a cabo en una DAC de membrana con culata de $300 \mu\text{m}$ de diámetro, utilizando una junta de acero inoxidable con un diámetro del agujero de $170 \mu\text{m}$. Como MTP se utilizó aceite de silicona. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en la línea de luz MSPD-BL04 del sincrotrón ALBA utilizando una longitud de onda de $\lambda = 0,4642\text{\AA}$.

Los experimentos de absorción óptica a altas presiones en el rango UV-visible se realizaron en una muestra monocristalina de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ cargada en una DAC (de manera similar a lo realizado en los experimentos de DRX) con una mezcla 4:1 ME como MTP. Se utilizaron dos fuentes de luz, una UV y una lámpara de deuterio. Para cada presión, la absorción óptica se midió comparando los espectros de la fuente de luz a través del medio transmisor de presión y a través de la muestra, como lo explicado en la sección 2.2.3.4. La fluorescencia del rubí se utilizó para medir la presión en los experimentos de absorción óptica.

Las imágenes de la estructura cristalina y la medición de las longitudes de enlace, el número de coordinación y el índice de distorsión se realizaron con VESTA. El cálculo del tensor de compresibilidad se realizó implementando la expresión analítica descrita en [84] como un algoritmo en GNU OCTAVE [197]. Para los cálculos de la ecuación de estado se ha empleado EOSFit7.

3.2.2.3 Detalles computacionales

Las simulaciones de primeros principios se realizaron en el marco de la teoría funcional de densidad, donde utilizamos el paquete de simulación ab initio de Viena VASP con los proyectores de onda aumentada, es decir, los pseudopotenciales. Al tener este cristal propiedades magnéticas, ha sido más fácil de implementar esta contribución con el programa VASP. El corte de la energía de las ondas planas se situó en 540 eV para garantizar resultados altamente convergentes. El muestreo de puntos k de la zona de Brillouin se realizó utilizando una rejilla de $4 \times 4 \times 4$. La energía de intercambio y correlación se describió mediante la aproximación de gradiente generalizado, utilizando el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof para sólidos junto con el método DFT + U de Dudarev et al. [198] para describir adecuadamente los estados fuertemente correlacionados. El método de Dudarev emplea un único parámetro U_{eff} , definido como $U_{eff} = U - J$, U y J son la energía de Coulomb apantallada y los parámetros de intercambio, respectivamente. Los valores utilizados para U_{eff} fueron 3,25 eV para los átomos de V y 3,32 eV para los átomos de Co.⁵⁵ En este estudio, la configuración magnética resultó ser la de menor energía. En nuestro estudio, hicimos algunas pruebas empíricas para optimizar el parámetro U_{eff} para el Co y V utilizando diferentes valores de 2, 4, 6 y 8 eV. Sin embargo, los valores mencionados dieron los mejores resultados. Los parámetros de red y las posiciones atómicas se optimizaron completamente para obtener, en los volúmenes seleccionados, la estructura relajada. Esto se consiguió imponiendo que las fuerzas sobre los átomos fueran inferiores a 0,003 eV/Å y los tensores de tensión diagonal tuvieran convergencias inferiores a 0,1 GPa. Las simulaciones proporcionan un conjunto de datos de volúmenes, energías y presiones a partir del tensor de tensiones. Estos datos se ajustan con una ecuación de estado de BM para obtener el volumen teórico de equilibrio, el módulo de compresibilidad y su derivada. Las constantes elásticas se evaluaron según el método implementado en el código VASP [151, 201]. La relación entre tensión y deformación se utiliza para obtener el tensor elástico, utilizando distorsiones finitas de la red para obtener las constantes elásticas. Estas constantes elásticas pueden obtenerse para estructuras totalmente optimizadas mediante pequeñas contracciones, que producen pequeñas deformaciones en diferentes direcciones teniendo en cuenta la simetría de la estructura [151]. Las propiedades mecánicas y los criterios de estabilidad de Born se obtuvieron con el paquete MechElastic [202].

⁵⁵Para más detalles, se recomienda leer [199, 200]

3.2.2.4 Resultados experimentales

En la tabla 17 se enumeran los parámetros de red a presión ambiente obtenidos mediante DRX en polvo, comparándolos con la bibliografía y los cálculos DFT.

Tabla 17: Parámetros de red del pirovanadato de cobalto. Se muestran las medidas con DRX en monocristal, las de la bibliografía [203] y las de los cálculos DFT.

Parámetros de red	DRX en monocristal	DFT	Exp. [203]
a (Å)	6,5919(3)	6,5808	6,594(2)
b (Å)	8,3797(4)	8,3401	8,380(1)
c (Å)	9,4765(4)	9,4238	9,470(9)
β (°)	100,181(4)	100,228	100,17(3)
V (Å ³)	515,22(4)	509	515,07

Se encuentra una buena concordancia entre los parámetros medidos experimentalmente, los dados por los cálculos DFT y los reportados en la literatura. El funcional PBE para sólidos intenta corregir la sobreestimación que producen otros funcionales y proporciona valores más cercanos a los volúmenes de equilibrio experimentales. En cualquier caso, nuestro volumen de equilibrio calculado es solo un 1,1 % inferior al valor experimental y, por tanto, está en gran acuerdo con los valores experimentales, como ya se ha dicho. Las posiciones atómicas a presión ambiente determinadas por DRX en monocristal y simulaciones DFT se muestran en la tabla 18 y son consistentes con los datos dados en la literatura.

Tabla 18: Posiciones atómicas en la celda unidad del pirovanadato de cobalto. Las columnas de la izquierda son los medidos con DRX en monocristal y las de la derecha son de la bibliografía [203]. Las columnas inferiores son las posiciones obtenidas usando el funcional PBEsol para los cálculos DFT.

		DRX en monocristal			Exp. [203]		
Átomo	P. Wyckof	x	y	z	x	y	z
Co ₁	4e	0,14699(9)	0,12158(7)	0,46398(6)	0,1470(1)	0,1215(1)	0,46400(6)
Co ₂	4e	0,30769(10)	0,38756(7)	0,68083(6)	0,3077(1)	0,3784(1)	0,68073(6)
V ₁	4e	0,36074(11)	0,75885(9)	0,53060(8)	0,3608(1)	0,7588(1)	0,53076(8)
V ₂	4e	0,19401(12)	0,01849(9)	0,81427(7)	0,1941(1)	0,0186(1)	0,53076(8)
O ₁	4e	0,6051(5)	0,1312(4)	0,1232(3)	0,6049(5)	0,1308(4)	0,81435(7)
O ₂	4e	0,4303(5)	0,1282(4)	0,39750(3)	0,4291(5)	0,1277(4)	0,3972(3)
O ₃	4e	0,1707(5)	0,3702(4)	0,4599(3)	0,1709(5)	0,3702(4)	0,4602(3)
O ₄	4e	0,2554(5)	0,3605(4)	0,1842(3)	0,2552(5)	0,3603(4)	0,1840(3)
O ₅	4e	0,6792(5)	0,3728(4)	0,3497(3)	0,6794(5)	0,3730(4)	0,3489(4)
O ₆	4e	0,0277(5)	0,0809(4)	0,2471(3)	0,0275(5)	0,0820(4)	0,2467(3)
O ₇	4e	0,8530(5)	0,3787(4)	0,0074(3)	0,8532(5)	0,3781(4)	0,0075(4)
		DFT					
Átomo	P. Wyckof	x_{teo}		y_{teo}	z_{teo}		
Co ₁	4e	0,1452		0,1214	0,4626		
Co ₂	4e	0,3038		0,388	0,6785		
V ₁	4e	0,3645		0,7596	0,5307		
V ₂	4e	0,1959		0,0198	0,8115		
O ₁	4e	0,6041		0,1327	0,1262		
O ₂	4e	0,4263		0,1251	0,3941		
O ₃	4e	0,1741		0,3674	0,4606		
O ₄	4e	0,2524		0,3538	0,1786		
O ₅	4e	0,6737		0,3784	0,3482		
O ₆	4e	0,0313		0,0804	0,2483		
O ₇	4e	0,8532		0,38	0,0035		

Según nuestras mediciones de DRX en monocristal, las posiciones atómicas no varían significativamente durante la compresión, por lo que se considerarán constantes en la siguiente discusión.

El efecto de la compresión sobre los parámetros de red del Co₂V₂O₇ se muestra en la figura 92, con datos de los experimentos de DRX en monocristal y en polvo, además de las simulaciones DFT.

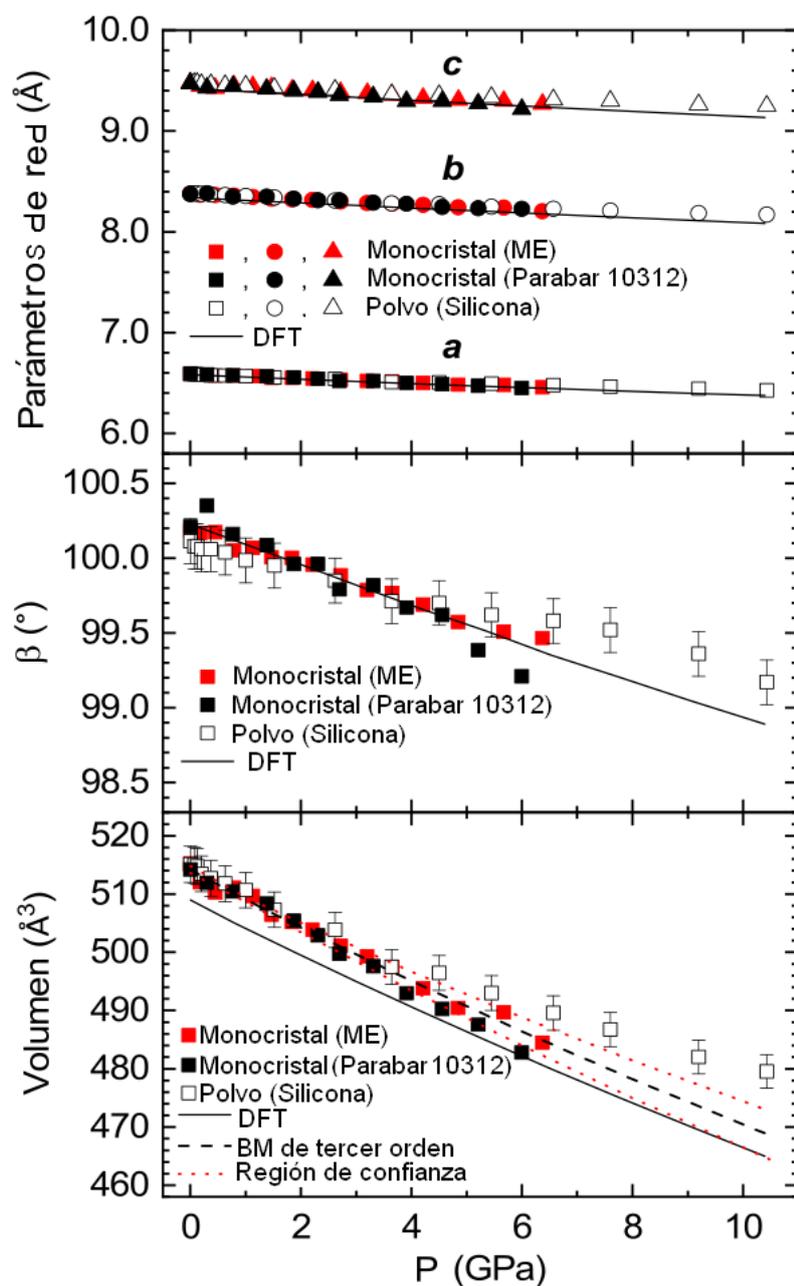


Figura 92: Evolución de los parámetros de red y el volumen del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ frente a la presión. Los símbolos rellenos en rojo son los datos de DRX en monocristal con ME, los símbolos negros rellenos, datos de DRX en monocristal con paratona; los símbolos huecos, datos DRX en polvo; las líneas negras, cálculos DFT y la línea negra discontinua, ajuste de tercer orden de la EOS de BM de los datos de volumen. Las líneas de puntos rojas delimitan la región de confianza del ajuste de BM. Para todos los datos, las barras de error son menores que los símbolos utilizados para los datos, salvo en el caso del ángulo β de los experimentos de difracción en polvo.

Todas estas técnicas coinciden en la contracción lineal de los ejes de la celda unidad y la disminución suave del ángulo monoclinico. Por otra parte, en los experimentos de DRX en polvo se observa un aumento del módulo de compresibilidad en el diagrama presión-volumen por encima de 4 GPa. Esto puede deberse al comportamiento no ideal del aceite de silicona como MTP por

encima de 3 GPa [44]. Sin embargo, una discusión rigurosa de la compresibilidad del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ debe llevarse a cabo analizando su tensor de compresibilidad. Los autovalores y los autovectores del tensor de compresibilidad se muestran en la tabla 19.

Tabla 19: Valores propios y vectores propios del tensor de compresibilidad isoterma de a) DRX en monocristal con ME, b) DRX en monocristal con paratona y c) DRX en polvo.

a)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 1,9011$	$\vec{e}_{\nu 1} = (0,7869, 0, 0,6171)$
$\lambda_2 = 3,0882$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0,1, 0)$
$\lambda_3 = 4,0143$	$\vec{e}_{\nu 3} = (0,6171, 0, -0,7869)$
b)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 2,0275$	$\vec{e}_{\nu 1} = (0,8304, 0, 0,5571)$
$\lambda_2 = 3,2161$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0,1, 0)$
$\lambda_3 = 5,1312$	$\vec{e}_{\nu 3} = (0,5571, 0, -0,8304)$
c)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 1,5241(2)$	$\vec{e}_{\nu 1} = (0,7672, 0, 0,6414)$
$\lambda_2 = 2,5137$	$\vec{e}_{\nu 2} = (0,1, 0)$
$\lambda_3 = 2,9773$	$\vec{e}_{\nu 3} = (0,6414, 0, -0,7672)$

La compresibilidad del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es anisótropa, con un factor de aproximadamente 2 entre los ejes más y menos compresibles: $\vec{e}_{\nu 1}$ y $\vec{e}_{\nu 3}$ respectivamente. No se encuentran diferencias cualitativas significativas entre los distintos experimentos. Sin embargo, otros compuestos análogos, por ejemplo, $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ en sus fases de baja presión tienen una compresibilidad anisótropa mucho más marcada, cómo se puede ver en la sección 3.2.1.4 y [204]. Para estos compuestos, la diferencia entre los ejes más y menos compresibles es de 8 a 10 veces para el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y el $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ respectivamente; para el $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ hemos calculado la compresibilidad axial utilizando los datos de la fase de baja presión en [204]. Por tanto, el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tiene una compresibilidad mucho más equilibrada. Estas diferencias pueden deberse a la diferente disposición atómica en estos compuestos. Como hemos mencionado antes, en el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ el átomo de Co está siempre 6 veces coordinado con el oxígeno. Existen dos poliedros de coordinación CoO 6 muy similares, ambos con bajos índices de distorsión: 0,00756 y 0,01579 respectivamente. Por el contrario, en el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, no solo el Zn está quíntuplemente coordinado con el oxígeno, sino que el índice de distorsión de los poliedros ZnO_5 es 0,0216, al menos un 30 % superior al de los octaedros CoO_6 ,

como vimos en la sección 3.2.1. Del mismo modo, en el $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, el cobalto se encuentra en dos estados de coordinación diferentes, CoO_5 y CoO_6 [205]. Estos dos poliedros tienen índices de coordinación de 0,01934 y 0,01464 respectivamente [205]. Además, las unidades de CoO_x ($x = 5, 6$) y PO_4 del $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, y las unidades de ZnO_5 y VO_4 del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ están dispuestas por separado en capas perpendiculares al eje [001], lo que aumenta la anisotropía de la estructura. En nuestra discusión, se ha supuesto que las unidades tetraédricas VO_4 o PO_4 son incompresibles: dado que su volumen es varias veces menor que el de los poliedros ZnO_5 y CoO_x correspondientes, en primera aproximación se espera una contribución insignificante de ellos a la compresibilidad, al menos a una presión moderada. Todos los índices de distorsión se calcularon con VESTA.

Los datos de compresibilidad de la tabla 20 muestran escasas diferencias entre el módulo de compresibilidad medido en todos los experimentos de difracción de rayos X.

Tabla 20: Volumen de equilibrio a presión cero, módulo de compresibilidad y su derivada de nuestros experimentos de difracción de rayos X y cálculos DFT. También se muestran los valores del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y del $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Experimento	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0 (GPa)
DRX (ME)	514,2(6)	102(9)	2,4(6)
DRX (Parabar 10312)	515,0(5)	88(2)	2,3 (fijo)
DRX (silicona)	515,04(3)	104(4)	2,3(fijo)
DFT	508,9	104,8	2,2
$\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (sec. 3.2.1.4)	581,4(6)	58(9)	4
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [204]	483,63	158(6)	3,0(3)

Se mide un B_0 algo inferior cuando se utiliza la paratona no hidrostática como MTP en los experimentos de DRX en monocristal, lo que puede deberse a la deformación inducida en el cristal [206]. No obstante, todos estos valores, así como el módulo de compresibilidad calculado a partir de los datos DFT, concuerdan bien, si se tiene en cuenta las incertidumbres experimentales. Hay que señalar que, para permitir una comparación significativa de B_0 a partir de los diferentes experimentos, se ha asumido $B'_0 = 2,3$ para las mediciones realizadas con paratona y aceite de silicona. Este valor de B'_0 se ha elegido como la media entre los valores dados por el experimento de difracción en monocristal usando ME y los dados por los cálculos DFT. En consecuencia, el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tiene un módulo de compresibilidad intermedio entre los de los pirovanadatos o pirofosfatos monoclinicos análogos, lo que puede explicarse por la diferente densidad de los compuestos examinados, entendida la densidad como N_u/V_0 con N_u el número de nudos que contiene la celda unidad. Como se desprende de los gráficos de la figura 92, todos los parámetros de red varían suavemente a lo largo del intervalo de presiones estudiado, es decir, hasta aproximadamente 10 GPa. Además, se ha demostrado que las posiciones atómicas son constantes al menos hasta 6

GPa.

Experimentalmente, este resultado queda confirmado por los gráficos de la figura 93, en los que todos los cambios provocados por la presión en las imágenes de sección para la difracción en monocristal y en polvo son atribuibles a la contracción de los parámetros de red.

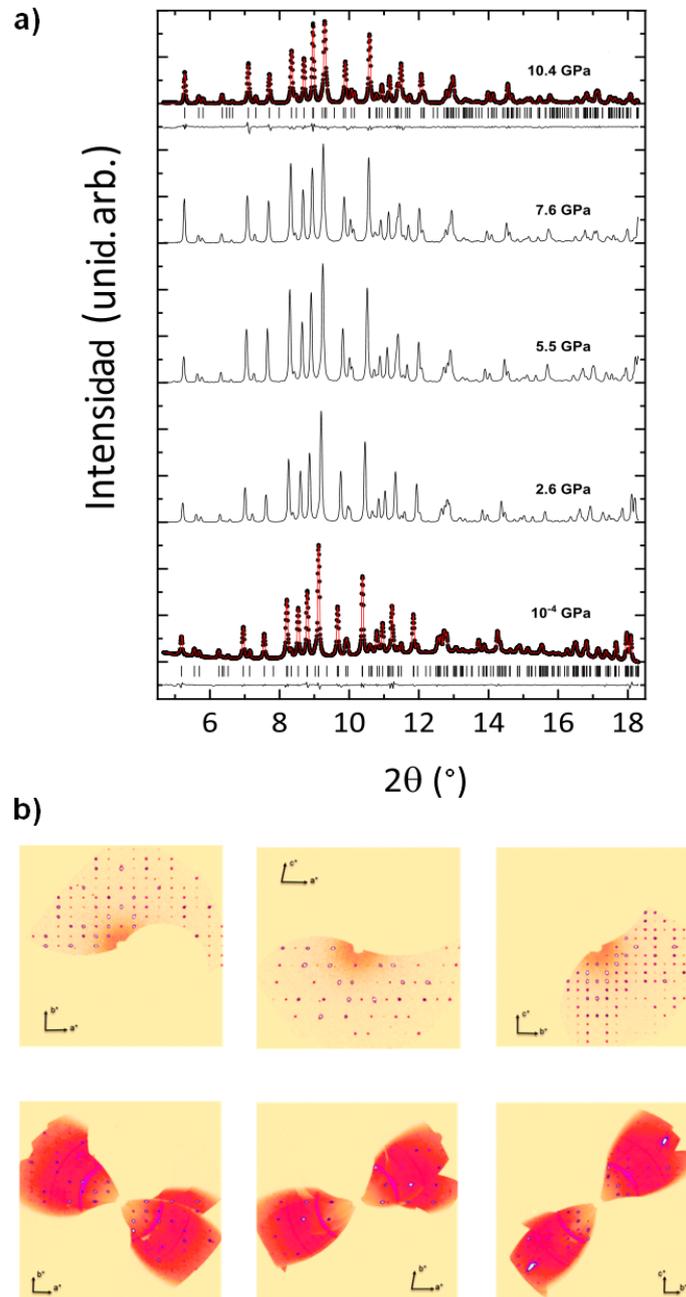


Figura 93: La figura a) son los patrones de DRX en polvo del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a varias presiones. Se muestran los refinamientos de Rietveld y los parámetros de refinamiento correspondientes para los patrones a 10^{-4} y 10,4 GPa, respectivamente. La figura b) son las secciones del espacio recíproco para los planos (h_1h_20) , (h_10h_3) y $(0h_2h_3)$ de izquierda a derecha para el compuesto monocristalino del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a presión ambiente (arriba) y a 6,37 GPa (abajo).

Así pues, no se detectan transiciones de fase para el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en el intervalo de presiones estudiado. Esto es lo contrario de lo que se observa, por ejemplo, en el $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, para el que se detecta una transición de fase irreversible entre los grupos espaciales $P2_1/c$ a $A2/m$ en torno a 9 GPa. Esto ocurre por un transición de fase reconstructiva de coordinación de los poliedros CoO_5 de la fase α en octaedros CoO_6 en la estructura β . Aún más interesante es el caso del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, que experimenta tres transiciones de fase en el intervalo de hasta 10,8 GPa, que comentamos en la sección 3.2.1.5. Por el contrario, a partir de nuestras medidas de DRX en monocristal en el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a presión ambiente, el número de coordinación efectiva del átomo de Co varía entre 5,93 y 5,98. Por lo tanto, la alta regularidad de los poliedros de CoO_6 aumenta la estabilidad de la estructura del pirovanadato de cobalto.

Para estudiar el comportamiento electrónico del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ bajo compresión, realizamos experimentos de absorción óptica en celdas de diamantes. Los experimentos se realizaron hasta 8 GPa. Experimentalmente, cuando se representa α frente a $h\nu$, donde α es la absorptividad y $h\nu$ es la energía de la luz incidente, se encuentra una tendencia lineal para energías superiores a 1,6 eV, como apreciamos en el diagrama de Tauc [207] de la figura 94, lo que confirma el carácter indirecto de la banda prohibida del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$. El valor experimental de la anchura es

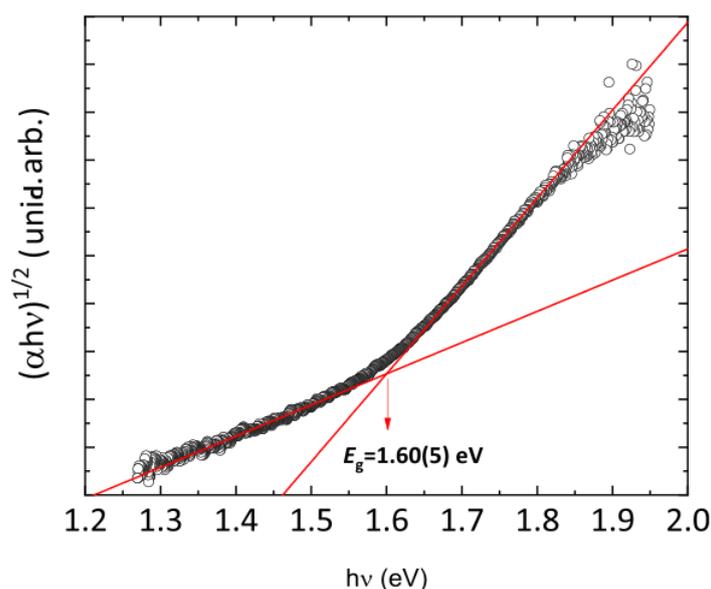


Figura 94: Diagrama de Tauc de la absorptividad del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en función de la energía $h\nu$ a 1,24 GPa. Los círculos negros son las medidas experimentales. Las líneas rojas son los ajustes de la región lineal y la cola a baja energía.

$E_g = 1,60(2) \text{ eV}$, medido a 1,24 GPa, que es la presión en la DAC justo después de cargar la muestra. Este valor se ha obtenido con el método explicado en la sección 2.4.1. Debemos comentar que si no estuviese el término de Urbach, el corte del término $(h\nu - E_g)^2$ sería con el eje x. Aun así este punto sería un límite inferior de E_g porque el diagrama de Tauc asume que la absorción es únicamente producida por la absorción de la banda prohibida, haciendo que se

subestime el valor real de E_g . Por ello, el valor obtenido con el método descrito en la sección 2.4.1 ofrece una mejor estimación de la anchura de la banda prohibida. Sin el término de Urbach tenemos que el E_g obtenido es 0,14 eV menor para cada presión. Obtuvimos una estimación de E_g a presión ambiente de 1,657(8), lo hicimos extrapolando el ajuste lineal de E_g como una función de la presión en el eje $P = 0$ y se asumirá como la anchura de la banda prohibida en lo sucesivo.

También hemos observado que E_g disminuye bajo compresión, como mostramos en la figura 95, donde se ven los espectros de absorción del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a presiones seleccionadas. Ya

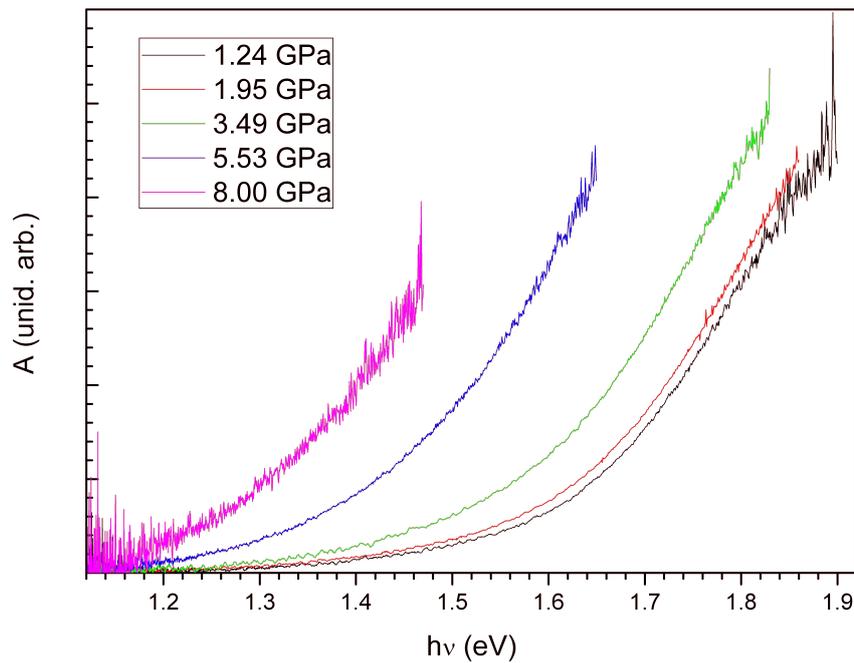


Figura 95: Distintas gráficas de absorción frente a la energía asociada a la longitud de onda incidente. Se muestran las gráficas a distintas presiones.

que un desplazamiento hacia la izquierda de la absorción implica que, al hacer el ajuste para obtener E_g , la anchura de la banda prohibida se desplaza hacia energías más pequeñas.

En la figura 96 hemos representado la evolución con la presión de E_g experimental. La pendiente nos ha salido con un valor de $-38(9) \text{ meV GPa}^{-1}$. Este comportamiento puede ser beneficioso para las aplicaciones fotocatalíticas del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, ya que los compuestos con una anchura de la banda prohibida baja e indirecta tienen una mayor eficiencia fotocatalítica [208]. Cabe destacar que no se observan ni se esperan colapsos repentinos de la brecha de banda, ni cambios en la pendiente de los datos de E_g frente P en todo el intervalo de presiones, hasta 8 GPa. La disminución de la anchura de la banda prohibida puede explicarse considerando la estructura de banda electrónica del divanadato de cobalto, que comentaremos en la sección 3.2.2.5.

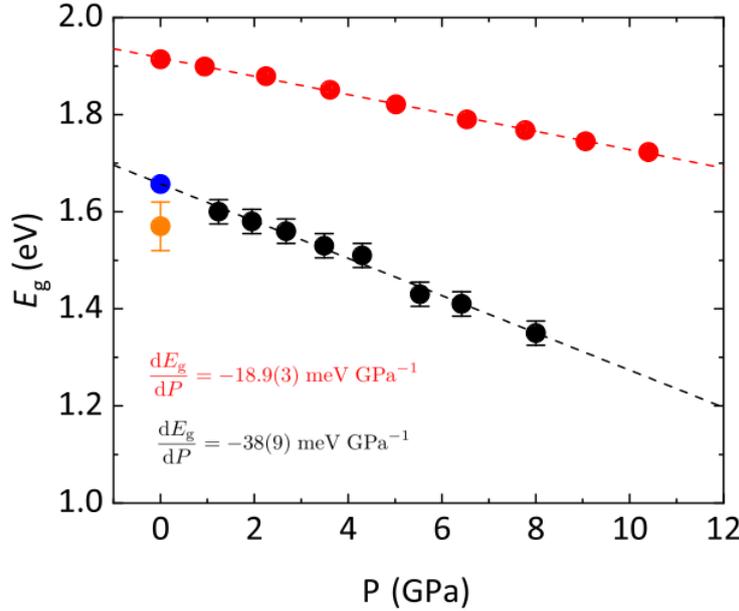


Figura 96: Anchura de la banda prohibida E_g del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en función de la presión. Las esferas negras son las mediciones experimentales, las rojas son los valores teóricos, la naranja es la anchura de la banda prohibida cuando se regresa a la presión ambiente y la azul es la anchura a presión ambiente determinada a partir de la extrapolación del ajuste lineal de los datos experimentales. Las líneas discontinuas negra y roja son el ajuste lineal de los datos respectivos. Las pendientes dadas por los dos ajustes también se muestran en los colores respectivos.

Finalmente, al retirar la presión, E_g se recupera pero con una pequeña histéresis, siendo el valor 1,57(5) eV a presión ambiente tras la descompresión, como apuntamos en la misma figura.

3.2.2.5 Resultados teóricos

Los resultados obtenidos de las simulaciones de los parámetros de red y de las posiciones atómicas, así como las compresibilidades, se presentan también en las tablas 17 - 20. Los resultados ya los hemos comentado en la sección anterior, solo incidir otra vez en que el acuerdo entre los experimentos y los valores teóricos es bastante bueno.

Con respecto a los cálculos relativos a la configuración electrónica, que es la que determina E_g , según nuestras simulaciones la banda prohibida del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tiene un carácter indirecto, con una transición $Z \rightarrow \Gamma$ fundamental, como observamos en la figura 97.

El valor calculado por DFT de la anchura de la banda prohibida a presión ambiente es $E_g = 1,914$ eV. Nuestros cálculos DFT sobrestiman este valor, aunque esto no es inusual en estos compuestos. Sin embargo, estudios teóricos previos, basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA + U), dieron valores para E_g más cercanos a nuestros resultados experimentales, dependiendo del parámetro de Hubbard U [190]. Curiosamente, las medidas de espectroscopia de absorción en películas de $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ de espesor micrométrico dan una E_g ligeramente superior, alrededor de 1,98 eV [187]. No obstante, mientras que nuestras medidas se realizaron en una

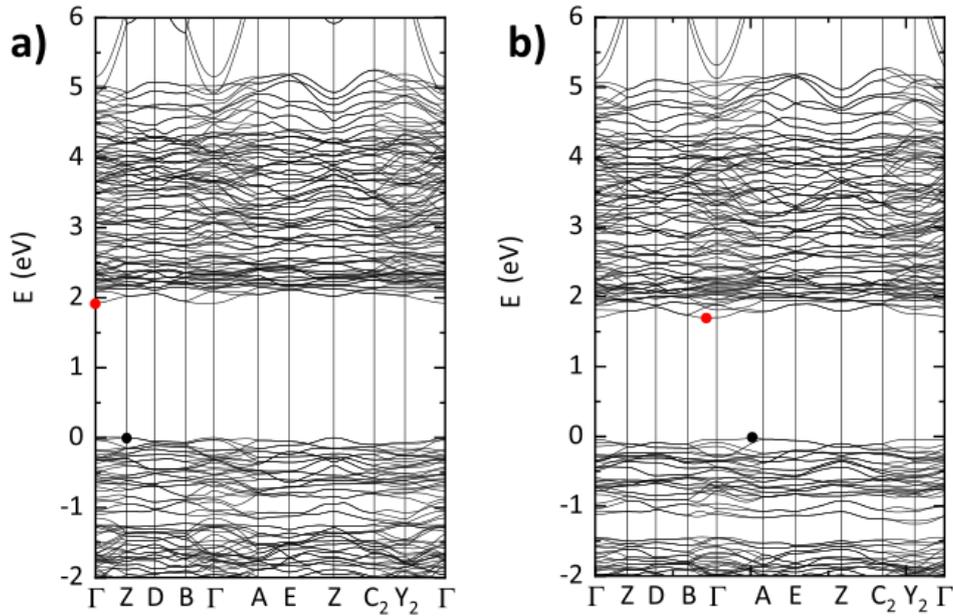


Figura 97: Estructuras de la banda electrónica del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, en la figura a) a presión ambiente y en la figura b) a 10,4 GPa. Los puntos negro y rojo indican la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción respectivamente.

muestra monocristalina, la anchura de la banda prohibida en [187] se ha medido utilizando una película policristalina. Esto puede haber provocado la presencia de luz difusa y un cambio menos brusco en la absorbancia entre la muestra y el fondo, causando una ligera sobreestimación de la anchura de la banda prohibida.

Según nuestras simulaciones, que mostramos en la figura 98, a presión ambiente la parte superior de la banda de valencia del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ está dominada por orbitales 2p de O y 3d de Co hibridizados, mientras que a la parte inferior de la banda de conducción contribuyen principalmente orbitales 3d de V ligeramente hibridizados con orbitales 2p de O, con una contribución insignificante de estados 3d de Co. Esto se confirma por el carácter atómico del máximo de la banda de valencia MBV y el mínimo de la banda de conducción MBC a presión ambiente, tal y como se representa en las figuras 98 c) y 98 d). Creemos que tras la compresión, el acortamiento de los enlaces entre el Co y el O refuerza el campo cristalino y aumenta la energía de los estados 3d de Co. Por otro lado, debido a la baja compresibilidad de los poliedros VO_4 mencionada anteriormente, los orbitales 3d de V crecen más lentamente en energía. Como resultado, la presión induce una disminución neta de E_g del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, como se observa en la figura 98 a). El análisis del comportamiento del carácter atómico normalizado CAN con la presión apoya esta hipótesis. De hecho, mientras que el carácter atómico de la MBC casi no se ve afectado por la presión, como se ve en la figura 98 d), la contribución del oxígeno a la MBV aumenta con la presión, el vanadio tiene el comportamiento contrario al oxígeno, tal y como vemos en la figura 98 c). Confirmando que los cambios que conducen a la disminución de E_g tienen lugar principalmente en la banda de valencia. Los cálculos teóricos coinciden con el experimental al predecir

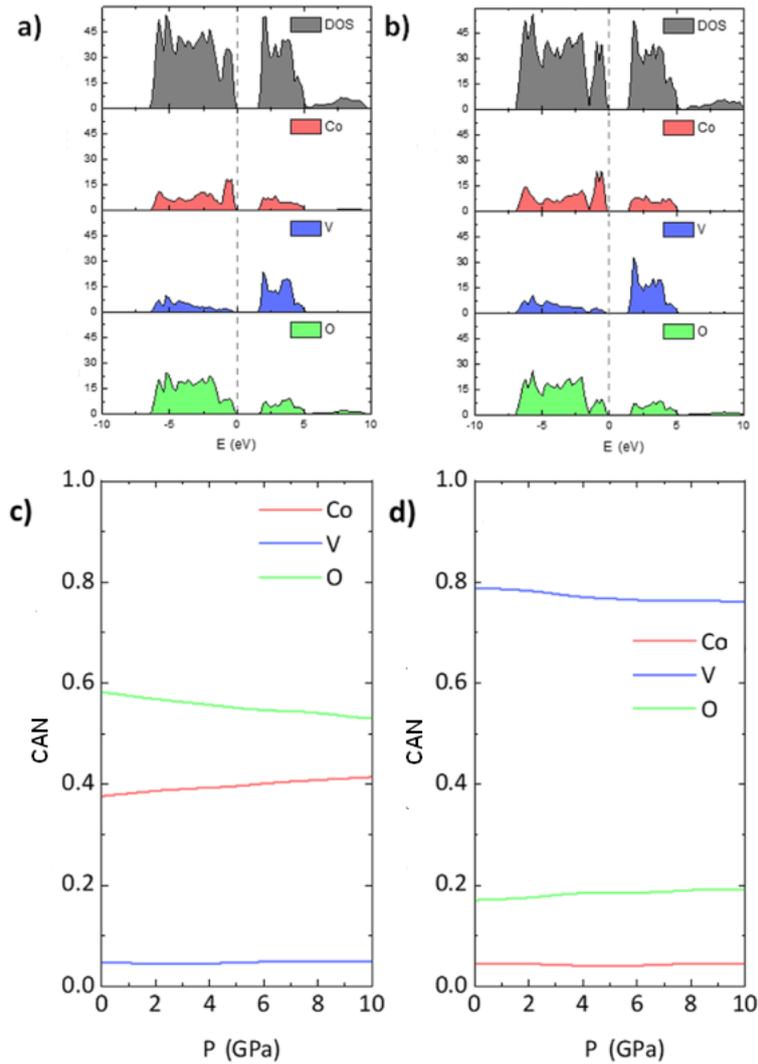


Figura 98: Densidad de estados proyectada y total del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a a) presión ambiente y b) 10,4 GPa. Las líneas discontinuas en gris indican el nivel de Fermi. También tenemos el carácter atómico del c) máximo de la banda de valencia y del d) mínimo de la banda de conducción del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en función de la presión.

el coeficiente de presión negativo, aunque subestiman su valor experimental, como vemos en la figura 96, como se ha observado en otros vanadatos [209]. El coeficiente de presión experimental de E_g es mayor que el de compuestos análogos como el $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, aunque una comparación directa no es sencilla, ya que la estructura de banda y las contribuciones relativas a la densidad de estados de estos compuestos son muy diferentes de las del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, véase la sección 3.2.1.5 y [204] respectivamente. Esto confirma, una vez más, la estabilidad del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ bajo compresión. Curiosamente, mientras que la anchura de la banda prohibida del divanadato de cobalto conserva su carácter indirecto bajo compresión, a 10,4 GPa, la transición fundamental es diferente de $Z \rightarrow \Gamma$, ya que el máximo de la banda de valencia se sitúa ahora entre los puntos Γ y A, mientras que el mínimo de las bandas de conducción se localiza entre B y Γ , como observamos en la figura 97 b). Esto se debe probablemente a la deformación de la estructura

causada por la compresibilidad anisótropa del compuesto.

Para completar, también hemos calculado las constantes elásticas, cuya estructura monoclinica solo permite 13 componentes independientes distintas de cero del tensor de constantes elásticas C . Este tensor, debido a su simetría, puede escribirse como una matriz C 6×6 [34] (pág. 134). Los valores de las componentes se enumeran en la tabla 21.

Tabla 21: Componentes del tensor de constantes elásticas, calculadas con DFT.

C_{11} (GPa)	C_{22} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{55} (GPa)	C_{66} (GPa)	C_{12} (GPa)
166,44	172,6 (GPa)	172,88	55,49	42,49	48,79	72,03
	C_{13} (GPa)	C_{23} (GPa)	C_{15} (GPa)	C_{25} (GPa)	C_{35} (GPa)	C_{46} (GPa)
	75,45	81,61	12,26	5,65	12,22	-0,87
	λ_1 (GPa)	λ_2 (GPa)	λ_3 (GPa)	λ_4 (GPa)	λ_5 (GPa)	λ_6 (GPa)
	324,64	40,56	98,13	90,78	55,6	48,68

Los valores propios λ_i de la matriz C son todos estrictamente positivos a presión ambiente, como se observa en la misma tabla. Así, el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ satisface una de las formulaciones equivalentes del criterio de estabilidad elástica de Born, siendo la positividad de todos los valores propios una condición necesaria y suficiente para la estabilidad de una estructura en condiciones ambientales [210]. Esto concuerda con nuestros resultados experimentales. A partir de los valores de la tabla 21 se puede calcular una estimación alternativa del módulo de compresibilidad haciendo la media de la aproximación de Voigt y Reuss, que mostramos en la tabla 22 [211].

Tabla 22: Módulo de compresibilidad, módulo de cizalladura G , módulo de Young E y coeficiente de Poisson ν del $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a presión ambiente.

Parámetros	Voigt	Reuss	Promedio
B_0 (GPa)	107,79	105,19	106,49
G (GPa)	48,15	47,33	47,74
E (GPa)	125,73	123,47	124,6
ν	0,316	0,304	0,305
B_0/G	2,24	2,22	2,23

El valor B_0 que observamos en la misma tabla concuerda bien con nuestros resultados teóricos y experimentales. Para completar la información, en la misma tabla también se indican el módulo de cizalladura y el módulo de Young, junto con el coeficiente de Poisson y la relación B_0/G . El coeficiente de Poisson es de alrededor de 0,3. Esto indica que las fuerzas atómicas son predominantemente centrales en el pirovanadato de cobalto, es decir, prevalece el enlace iónico con

respecto al enlace covalente [212, 213]. Además, B_0/G es superior a 1,75, lo que significa que el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es un material dúctil [214].

3.2.3 $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$

El pirovanadato de cadmio ha recibido una notable atención debido a sus múltiples posibles usos tecnológicos. Entre ellos se incluyen la fotocatalisis [215, 216], la fotoluminiscencia [217], la detección de gases [218], etc. Para la optimización de estas aplicaciones es beneficiosa una caracterización precisa de las propiedades físicas. En especial, es necesario un buen conocimiento de las propiedades electrónicas y mecánicas, así como de la estabilidad estructural bajo tensiones externas, como la presión. Los recursos para la caracterización precisa de las propiedades electrónicas también son oportunos, ya que existe una controversia en la literatura sobre la anchura de la banda prohibida, una de las características clave para la fotocatalisis. En la literatura, existen grandes discrepancias entre los valores comunicados de E_g : 2,97 eV [215], 2,88 eV [216, 219], 2,84 eV [220] y 2,47-1,77 eV [217]. Además, todos estos valores son sustancialmente inferiores a la anchura de la banda prohibida del $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, que son $E_g = 3,75$ eV [221] y $E_g = 3,95$ eV [3.2.1.5] respectivamente. Los valores de E_g inferiores a 3 eV son inusuales en los vanadatos. En estos compuestos normalmente la anchura de la banda prohibida es mayor de 3,5 eV a menos que el catión divalente (Mg, Cd, Zn, Co, Cu, etc.) tenga una configuración electrónica con electrones d parcialmente ocupados [133], que no es el caso del Cd, cuya configuración electrónica es $4d^{10} 5s^2$. Todos los hechos descritos anteriormente indican que son necesarios más estudios para conocer mejor el valor de E_g y la naturaleza de la banda prohibida. Los cálculos de la estructura de bandas a temperatura ambiente y a alta presión podrían ser útiles para ello [222].

En contraste con otros óxidos ternarios [173] se sabe poco sobre los pirovanadatos. El pirovanadato de zinc experimenta una transición de fase a muy baja presión, como explicamos en la sección 3.2.1.4. Además, este compuesto experimenta dos transiciones de fase adicionales a 3,0 y 10,2 GPa y es más compresible que otros vanadatos, que podemos observar viendo las secciones de otros vanadatos. En segundo lugar, en el pirovanadato de manganeso la alta presión influye en sus propiedades magnéticas. En particular, una presión externa de 1,5 GPa induce un aumento del 100 % de la temperatura de Néel. También podría ser relevante para la física de los minerales el estudio del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, ya que este vanadato es isoestructural al mineral tortveitita, un silicato presente en las pegmatitas graníticas [223]. La estructura cristalina del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ también la comparten los pirogermanatos, los piroarsenatos y los pirofosfatos [145]. Consiste en un par de unidades tetraédricas VO_4 con esquinas compartidas y centrosimétricamente relacionadas, unidas a octaedros CdO_6 distorsionados. La comprensión del comportamiento de alta presión del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ podría dar pistas sobre el comportamiento a presión de todos los óxidos relacionados. Por último, dado que el $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tiene la misma configuración electrónica que el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, ya que están en la misma columna de la tabla periódica, podría tener el mismo comportamiento bajo presión, como posibles transiciones de fase, por eso también es interesante estudiar este

compuesto.

Los cálculos de la teoría del funcional de densidad han demostrado ser una herramienta bastante eficiente para estudiar el comportamiento a altas presiones de los óxidos ternarios [89, 111, 137, 138, 224]. En esta sección, utilizaremos este método para caracterizar las diferentes propiedades del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y explorar la posible existencia de transiciones de fase. También mostraremos los resultados de las estructuras de bandas y densidades de estado de las distintas fases.

3.2.3.1 Estructura cristalina

Aunque en la siguiente sección introduciremos todas las fases utilizadas para el estudio de las posibles transiciones de fase, en esta sección vamos a describir más detalladamente las estructuras que llamamos β , γ y τ , ya que son las más relevantes de este estudio.

La figura 99 a) muestra una perspectiva de la estructura cristalina de la fase β del pirovanadato de cadmio a presión ambiente. La celda unidad contiene dos fórmulas empíricas, es decir,

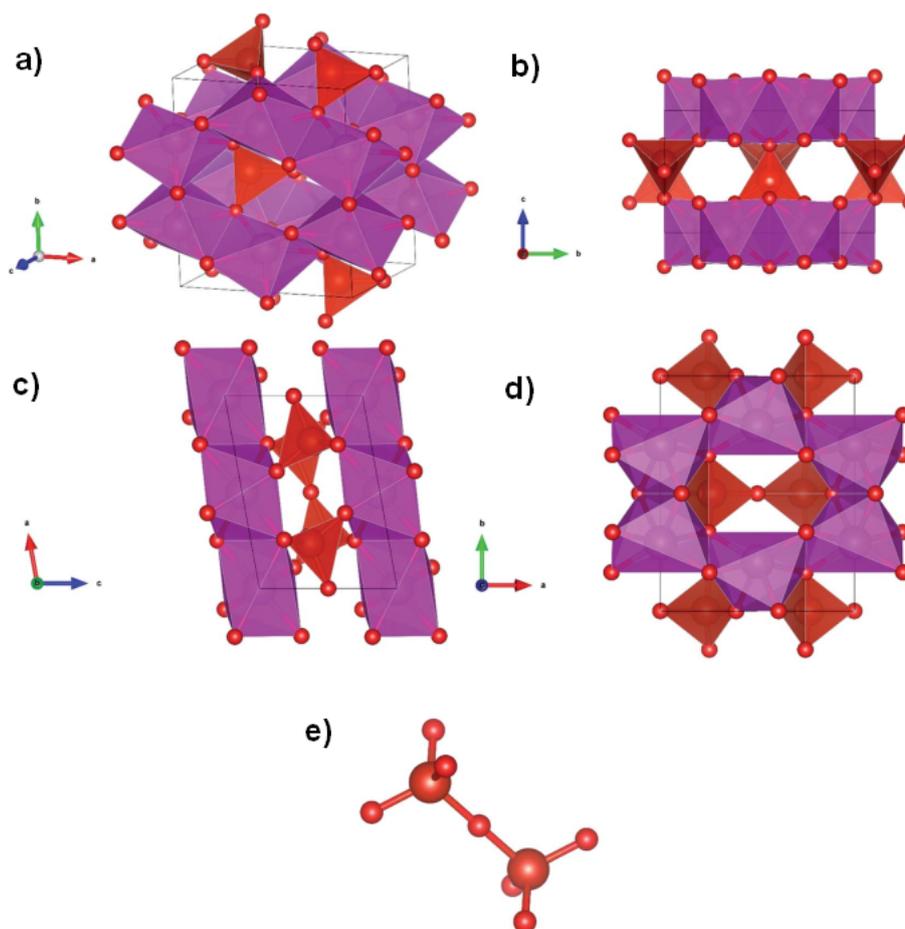


Figura 99: Perspectiva y proyecciones de la estructura cristalina de la fase β y representación del dímero $[\text{V}_2\text{O}_7]$.

dos nudos (véase la sección 2.1.1.1). Está formada por capas de octaedros irregulares de CdO_6 .

Las capas son paralelas a la familia de planos cristalográficos (001). Esto se muestra en las figuras 99 b) y c). Las capas están formadas por octaedros que comparten los bordes formando un hexágono con un espacio vacío en el centro. Esto puede verse en la figura 99 d). Las capas están interconectadas por dímeros aislados de $[V_2O_7]$, cada uno de ellos formado por dos tetraedros VO_4 que comparten esquinas. Cada dímero $[V_2O_7]$, mostrado en la figura 99 e), es una molécula lineal con un ángulo V-O-V de 180° . La molécula lineal apunta a lo largo de la dirección $[10, 0, 3]$, es decir, está alineada paralelamente al eje b. De acuerdo con el comportamiento de otros vanadatos, el gran octaedro CdO_6 , cuyo volumen es $14,26\text{\AA}^3$, es más compresible que el pequeño y rígido tetraedro VO_4 , que tiene un volumen de $2,52\text{\AA}^3$ [173]. La diferencia de compresibilidad se debe a las diferencias entre las distancias de enlace Cd-O y V-O [173]. La compresión del eje b implica solo la compresión de las capas de CdO_6 mientras que la compresión a lo largo de los otros ejes implicará también una compresión de los dímeros de $[V_2O_7]$. Por tanto, se espera que el eje b sea el más compresible.

La estructura cristalina de γ se representa en la figura 100. En la estructura hay dos

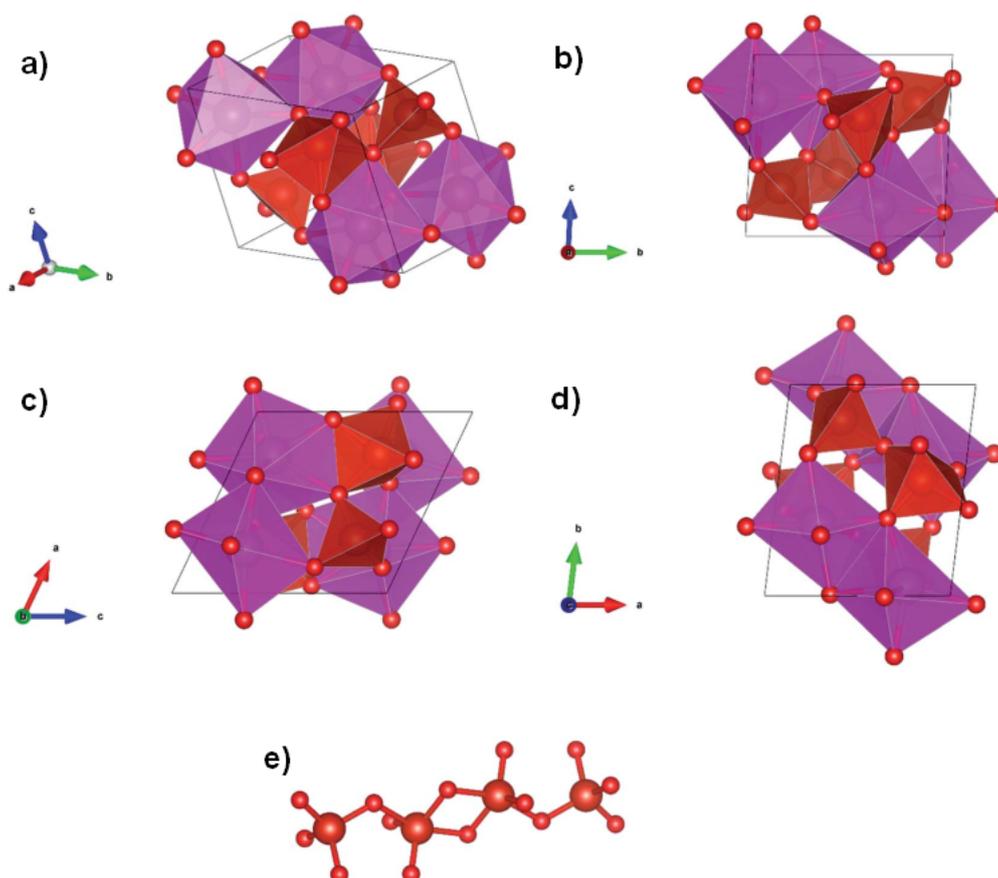


Figura 100: Perspectiva y proyecciones de la estructura cristalina de la fase γ y representación del anión $[V_4O_{14}]$.

átomos de Cd independientes, uno está hexacoordinado y el otro está heptacoordinado. En γ los poliedros CdO_6 y CdO_7 están conectados por los bordes formando una estructura tridimensional

que es la principal unidad de construcción de la estructura cristalina. Por otra parte, los átomos de V también ocupan dos posiciones independientes. Uno está en coordinación tetraédrica y el otro en un entorno de coordinación trigonal-piramidal distorsionado. Como se muestra en la figura 100 e), dos pirámides VO_5 comparten aristas y cada una de estas unidades está conectada a un tetraedro VO_4 que comparte un átomo de la esquina. De esta manera, las unidades VO_4 y VO_5 forman un anión $[\text{V}_4\text{O}_{14}]^{8-}$ aislado.

La fase τ tiene una estructura cristalina de pirocloro que se representa en la figura 101. En esta estructura, el catión Cd está coordinado de manera óctuple formando un dodecaedro

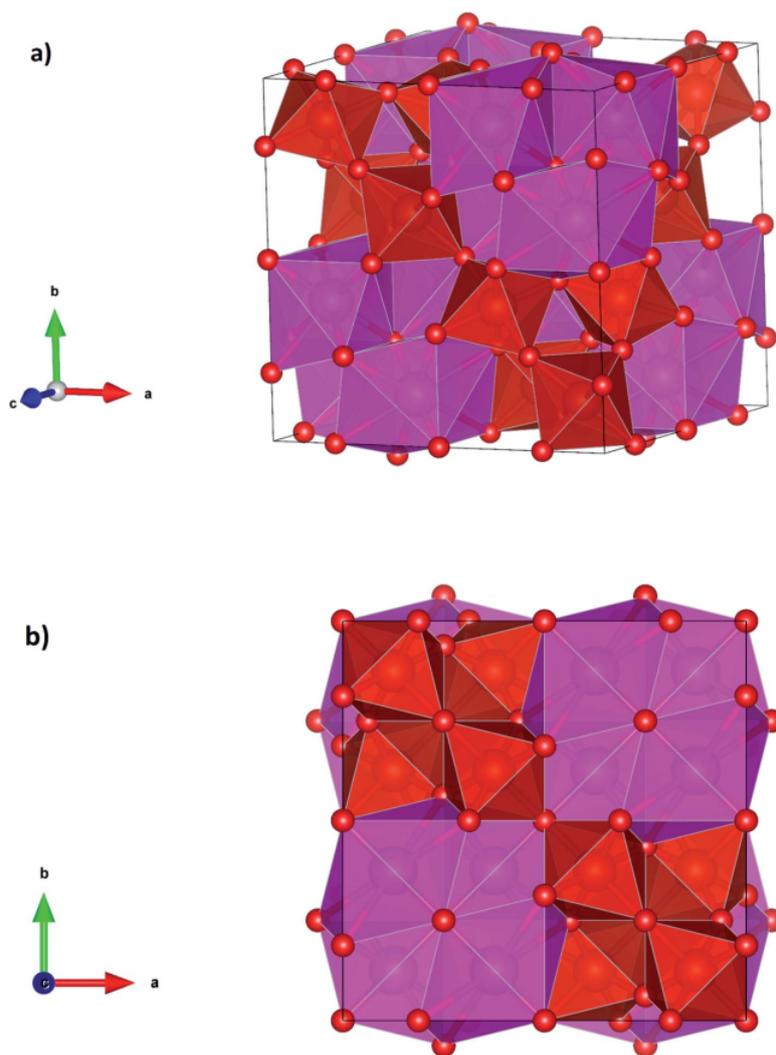


Figura 101: Perspectiva y proyecciones de la estructura cristalina de la fase τ .

casi regular y el átomo V está coordinado de manera séxtuple formando un octaedro platónico. El Cd y el V están ordenados a lo largo de la dirección $[110]$. Esta estructura solo se había descrito anteriormente en vanadatos de tierras raras (por ejemplo, $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [225]), en los que el V es tetravalente. En cambio, nunca se ha observado en pirovanadatos en los que el V es pentavalente, como el pirovanadato de cadmio.

3.2.3.2 Detalles computacionales

Los cálculos teóricos a partir de primeros principios se han llevado a cabo utilizando la teoría del funcional de densidad utilizando el paquete de programas CRYSTAL14. Los funcionales de densidad que utilizamos fueron los funcionales híbridos Becke-Lee-Yang-Parr y Heyd-Scuseria-Ernzerhof, además hemos utilizado también el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof. La diagonalización de la matriz de Fock se realizó utilizando una rejilla adecuada de puntos k en el espacio recíproco, cuyo tamaño se eligió en función de la fase tratada, utilizando factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat $IS = ISP = 4$. Los umbrales que controlan la precisión del cálculo de las integrales de Coulomb y de intercambio se han fijado en 10^8 y 10^{14} (y 10^{16} para la estructura de pirocloro, que veremos más adelante). Esto asegura una convergencia en energía total mejor que 10^7 Hartree en todos los casos. El porcentaje de mezcla de las matrices Fock/Kohn-Sham se ha fijado en $IPMIX = 40$. La elección del funcional de intercambio y correlación es de vital importancia ya que tiene una influencia significativa en las propiedades obtenidas [121]. Basándonos en nuestro trabajo previo en la sección 3.2.1.5 y en el hecho de que B3LYP da una descripción más precisa de la estructura cristalina del $Cd_2V_2O_7$ a presión ambiente que HSE06 y PBE, que veremos en la sección 3.2.3.3, se han realizado cálculos a alta presión utilizando el funcional B3LYP.

En los cálculos hemos considerado los polimorfos conocidos del $Cd_2V_2O_7$ y estructuras isomorfas a otros pirovanadatos de metales divalentes, estas estructuras son candidatas a estructuras de altas presiones y se han escogido debido a argumentos de química cristalina [116]. Las estructuras incluidas en los cálculos son la fase a presión ambiente β - $Cd_2V_2O_7$ (del tipo $C2/m$ [145]); el polimorfo γ metaestable sintetizado por el método hidrotérmico a 493 K (del tipo $P\bar{1}$ [226]); además de las estructuras del α - $Zn_2V_2O_7$ (del tipo $C2/c$ [139]), δ - $Hg_2V_2O_7$ (del tipo $Pnma$ [147]), ε - $Pb_2V_2O_7$ (del tipo $P2_1/c$ [148]), η - $Mg_2V_2O_7$ (del tipo $P\bar{1}$ [146]), κ - $Ni_2V_2O_7$ (del tipo $P2_1/c$ [81]) y ω - $Sr_2V_2O_7$ (del tipo $P\bar{1}$ [149]). Hemos contemplado también una estructura de tipo pirocloro de la que se ha informado anteriormente en pirovanadatos de tierras raras (del tipo $Fd\bar{3}m$ [225]), que llamamos fase τ . A partir de ahora, utilizaremos los nombres α , β , γ , δ , ε , η , κ , τ y ω respectivamente, para denotar las distintas fases en el resto de la sección. Para considerar las interacciones de Van der Waals de largo alcance hemos incluido en los cálculos las contribuciones semiempíricas propuestas por Grimme, que son especialmente útiles para dar una descripción precisa de los óxidos metálicos. El programa CRYSTAL puede realizar un barrido automático sobre el volumen para calcular curvas de energía frente al volumen que luego se ajustan a una ecuación de estado de Birch-Murnaghan de tercer orden. Como resultado, se ha determinado la dependencia de la presión de la estructura cristalina y electrónica junto con curvas de entalpía frente a la presión para distintas fases candidatas. Estas curvas permiten determinar la fase más estable en función de la presión, la aparición de transiciones de fase y las presiones de transición. La densidad electrónica de estados y la estructura de bandas se han calculado para los distintos polimorfos basándose en las geometrías optimizadas. Todas las

estructuras representadas se han dibujado utilizando VESTA. Las distancias de enlace y los parámetros poliédricos se han obtenido con el mismo *software*.

3.2.3.3 Resultados teóricos

Con el fin de probar diferentes pseudopotenciales, hemos optimizado la estructura cristalina del polimorfo estable del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ utilizando los funcionales B3LYP, HSE06 y PBE. Los parámetros de red obtenidos los mostramos en la tabla 23, donde se comparan con los parámetros de red reportados previamente de la fase β [145]. Concluimos que B3LYP es el funcional que mejor se ajusta a los experimentos. El error de volumen calculado utilizando los tres funcionales mencionados es de 2,7% para B3LYP, 5,3% para HSE06 y 4% para PBE. La precisión obtenida con el funcional B3LYP es típica de los cálculos DFT [227]. Se ha obtenido una subestimación similar del volumen calculado para $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ utilizando el funcional B3LYP, como vimos en la sección 3.2.1.5. También se ha encontrado una buena concordancia entre las posiciones atómicas calculadas con B3LYP y los experimentos de [145], como puede verse en la tabla 24.

Tabla 23: Parámetros de red y volumen por fórmula unidad de las estructuras propuestas para el $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ calculadas con los distintos funcionales propuestos: a) β , b) γ y c) τ . Se comparan con los parámetros de red experimentales y calculados que aparecen en la bibliografía.

a)	B3LYP	HSE06	PBE	Exp. [145]
a (Å)	7,0883	7,0504	7,0901	7,088
b (Å)	8,4638	8,3298	8,2798	9,091
c (Å)	4,9885	4,9543	5,0197	4,963
β (°)	100,2022	99,4645	110,69	103,35
V_0 (Å ³)	147,2748	145,335	141,2	155,579
b)	B3LYP		Exp. [226]	
a (Å)	6,5381		6,5974	
b (Å)	6,8351		6,8994	
c (Å)	6,9078		6,9961	
α (°)	83,775		83,325	
β (°)	64,275		63,898	
γ (°)	81,141		80,145	
V_0 (Å ³)	137,24		140,72	
c)	B3LYP			
a (Å)	9,9108			
V_0 (Å ³)	121,6858			

Puesto que B3LYP describe razonablemente bien la estructura a presión ambiente del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y describe adecuadamente las estructuras a presión ambiente y alta presión del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, uti-

lizaremos el funcional B3LYP para estudiar el comportamiento a alta presión del pirovanadato de cadmio.

La fase termodinámicamente más estable del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a diferentes presiones puede obtenerse calculando la entalpía frente a las presiones para diferentes fases. En la figura 102 graficamos la diferencia de entalpía de diferentes estructuras con respecto a la fase β . Observamos aquí

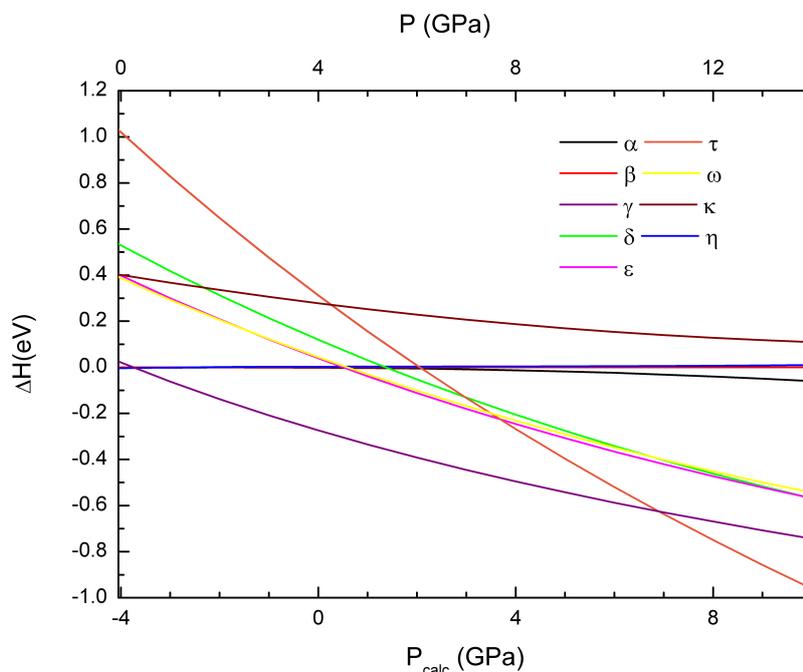


Figura 102: Diferencia de entalpía de diferentes estructuras cristalinas respecto a la fase β calculada en función de la presión, el funcional utilizado ha sido B3LYP. En el eje horizontal inferior se muestra P_{calc} . En el eje horizontal superior mostramos la presión obtenida tras aplicar el desplazamiento de 4 GPa discutido en el texto.

que el volumen calculado a presión cero de la fase β es $V_0 = 147,31 \text{ \AA}^3$. Si utilizamos nuestra EoS calculada, que se discutirá más adelante, y asumimos el volumen determinado experimentalmente a presión ambiente, este volumen corresponde a una presión de 4 GPa. En la discusión de los resultados hemos considerado que hay un sesgo de 4 GPa entre las presiones calculadas P_{calc} y las reales. En la figura 102 y otras figuras, en aras de la transparencia, presentamos tanto la presión calculada en el eje horizontal inferior, como la presión corregida P en el eje horizontal superior. A medida que aumenta la presión, disminuye la ΔH entre γ y β . A una P_{calc} de -3,7 GPa, la fase γ se convierte en la fase de menor entalpía, lo que apoya la aparición de la transición $\beta \rightarrow \gamma$ a esta presión. Con el desplazamiento de 4 GPa mencionado anteriormente, la presión de transición es de 0,3 GPa. La estructura calculada de γ se compara con la de los experimentos [226] en las tablas 23 y 24.

Tabla 24: Posiciones atómicas calculadas para las fases a) β , b) γ y c) τ . Los resultados proceden de cálculos realizados con el funcional híbrido B3LYP. Los resultados de las fases β y γ se comparan con los experimentos [145, 226] que figuran en la parte derecha de la tabla.

a)							
Átomo	P. Wyckof	x_{teo}	y_{teo}	z_{teo}	x	y	z
Cd	4h	0	0,2912	0	0	0,3052	0
V	4i	0,2344	0	0,4271	0,2262	0	0,4088
O ₁	2a	0	0	0,5	0	0	0,5
O ₂	4i	0,6091	0	0,2793	0,6119	0	0,2871
O ₃	8j	0,2523	0,1649	0,2423	0,2378	0,1566	0,2199
b)							
Átomo	P. Wyckof	x_{teo}	y_{teo}	z_{teo}	x	y	z
Cd ₁	2i	0,2388	0,3394	0,8358	0,2421	0,3367	0,8326
Cd ₂	2i	0,7565	0,045	0,759	0,7498	0,0344	0,7575
V ₁	2i	0,7035	0,1638	0,2632	0,7104	0,1645	0,2586
V ₂	2i	0,2291	0,4495	0,3434	0,2284	0,4552	0,3441
O ₁	2i	0,857	0,3277	0,0791	0,8612	0,3328	0,0816
O ₂	2i	0,8545	0,0411	0,3945	0,8622	0,0439	0,3907
O ₃	2i	0,4554	0,2914	0,441	0,4592	0,2893	0,4363
O ₄	2i	0,6465	0,9937	0,13	0,6546	0,9936	0,1233
O ₅	2i	0,2625	0,2863	0,1699	0,2714	0,2948	0,166
O ₆	2i	0,3901	0,6353	0,2328	0,3839	0,6438	0,2436
O ₇	2i	0,9561	0,9525	0,3681	0,9504	0,5892	0,3678
c)							
Átomo	P. Wyckof	x_{teo}	y_{teo}	z_{teo}			
Cd	4h	0,625	0,625	0,625			
V	4i	0,125	0,125	0,125			
O ₁	2a	0,0624	0,25	0,25			
O ₂	8j	0,5	0	0			

La concordancia es razonable, con solo una subestimación del volumen calculado del 2%. Esta subestimación de volumen corresponde también a una presión de 4 GPa según la EoS calculada para la fase γ . Los cálculos también predicen una segunda transición de fase a $P_{calc} = 6,9$ GPa de la fase γ a la fase τ , que con la presión desplazada asumida conduce a una presión de transición de 10,9 GPa. Esta fase cúbica es la de menor entalpía entre las ocho fases consideradas hasta 14 GPa. La información estructural de la fase τ puede consultarse en las tablas 23 y 24.

Comentaremos ahora los cambios estructurales asociados a la transición de fase de β a γ . Como puede verse tabla 25 esta transición implica cambios en los poliedros de coordinación.

Tabla 25: Promedio de la longitud de enlace (Cd-O y V-O) de los distintos poliedros para cada fase, junto con la distorsión y el número de coordinación. Como la fase γ tiene dos poliedros distintos para Cd y V, se pone un subíndice para diferenciarlos.

Fase	Cd-O	Distorsión	CN	V-O	Distorsión	CN
β	2,2911	0,0675	6	1,7039	0,01724	4
γ_1	2,34	0,02257	7	1,7053	0,01294	4
γ_2	2,321	0,02216	6	1,8044	0,06319	5
κ	2,4514	0,06234	8	1,8586	0	6

Según el índice de distorsión calculado con VESTA, las unidades CdO_7 son más regulares que los octaedros Cd_6 de la fase β . Es evidente que la transición de fase implica la formación de un nuevo enlace. También implica un colapso de volumen, como veremos más adelante. En consecuencia, γ es más denso que β .

En la segunda transición de fase la simetría del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ aumenta y el número de coordinación del Cd y del V también, como observamos también en la tabla 25. Por tanto, la estabilización de τ inducida por la presión sugiere una transferencia de carga de V a átomos de Cd. Se sabe que en condiciones ambiente los pirocloros $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ son estables solo si la relación de radios del catión A y del catión B está en cierto rango, concretamente $r_A/r_B \in [1,46, 1,78]$ [228]. En el $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tenemos $r_A/r_B = 2,70$; que está muy lejos del valor esperado para una estructura de pirocloro estable. Sin embargo, si se asume la transferencia de carga, ahora tenemos que $r_A/r_B = 1,63$; lo que es compatible con una estructura de pirocloro. Así pues, una transferencia de carga inducida por la presión parece ser una posible hipótesis para explicar la aparición de la segunda transición de fase. En resumen, la aplicación de presión favorece un aumento de la coordinación de los cationes. En concreto, el número de coordinación del Cd pasa de 6 a 6 y 7, y luego a 8 siguiendo las transiciones de fase predichas. Por su parte, el número de coordinación del V pasa de 4 a 4 y 5, y luego a 6. En todas las fases los poliedros de coordinación son poliedros convexos, con característica de Euler de dos, es decir, en las tres fases los poliedros de coordinación son topológicamente equivalentes a la esfera. La formación de la fase τ de tipo pirocloro bajo alta presión es razonable según el análisis poliédrico de Voronoi [229] que predice que bajo compresión el número de fases de los poliedros de coordinación debería aumentar. Las discontinuidades de volumen y los cambios de coordinación en las transiciones de fase confirman que se trata de transiciones de fase reconstructivas de primer orden.

Ahora discutiremos la compresibilidad axiales de las diferentes fases. En la figura 103 representamos la dependencia con la presión de los parámetros de red.

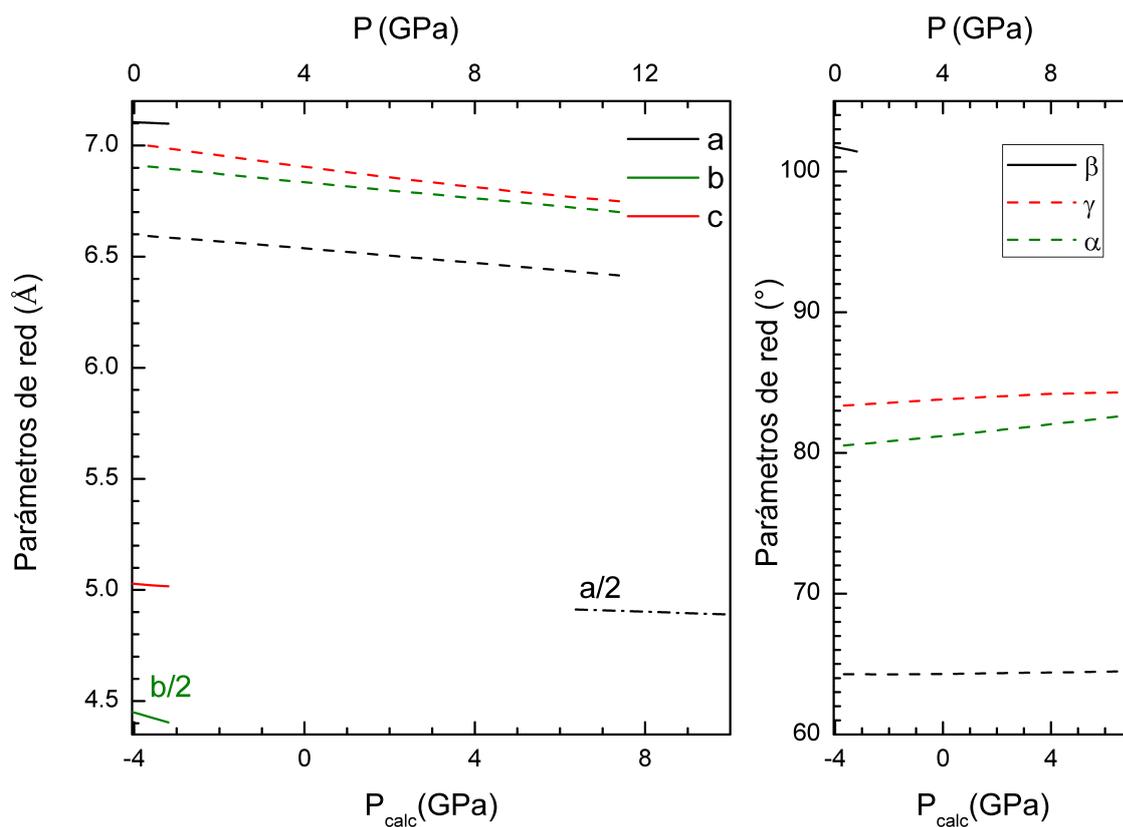


Figura 103: Parámetros de red de las fases β , γ y τ en función de la presión. Los resultados mostrados se han calculado utilizando el funcional híbrido B3LYP. En el eje horizontal inferior se muestra la presión calculada. En el eje horizontal superior mostramos la presión obtenida tras aplicar el desplazamiento de 4 GPa.

Los parámetros de red están divididos por un factor dos por claridad explicativa, pero la evolución de los parámetros sigue la misma tendencia. Los resultados de la dependencia con la presión del volumen se han ajustado con una EOS de BM de tercer orden. El módulo de compresibilidad, su derivada y el volumen a presión cero se indican en la tabla 26.

Tabla 26: Volumen a presión ambiente, módulo de compresibilidad y su derivada del $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ calculados con B3LYP.

Fase	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0
β	147,31	81,2	3,8
γ	274,39	125,2	3,9
τ	243,5	226,1	4,3

Las dos transiciones implican grandes discontinuidades de volumen, como se puede ver en la figura 104. Esto significa que ambas transiciones son de primer orden. El módulo de compresibilidad

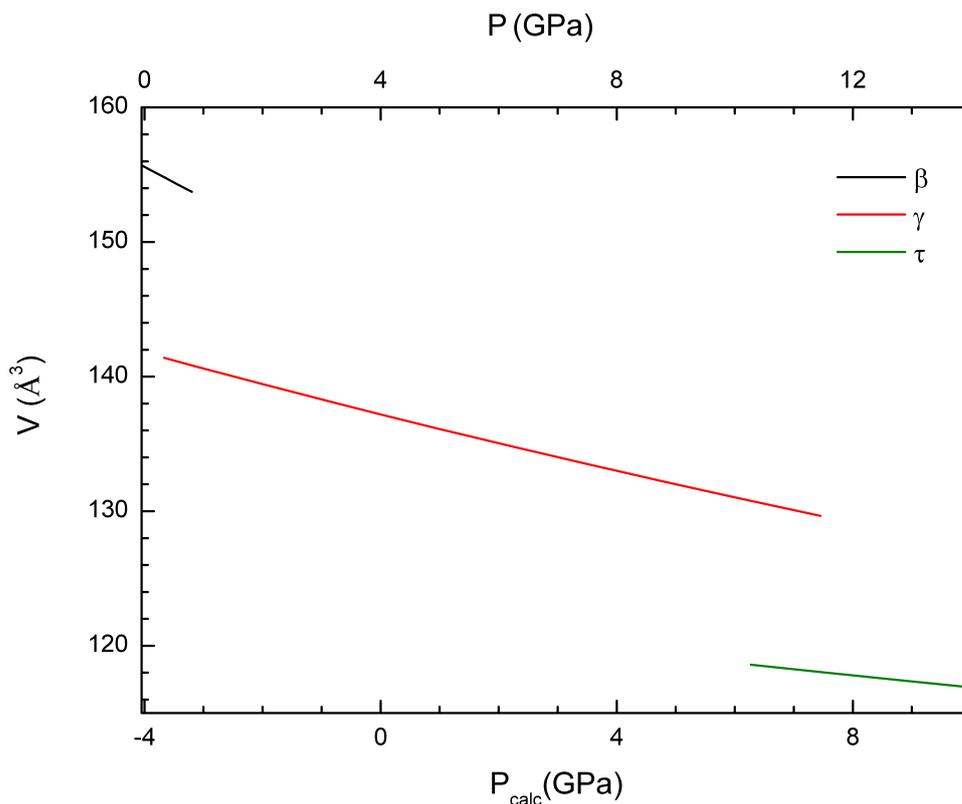


Figura 104: Volumen normalizado de las fases β , γ y τ en función de la presión. Los resultados mostrados se han calculado utilizando el funcional híbrido B3LYP. En el eje horizontal inferior se muestra la presión calculada. En el eje horizontal superior mostramos la presión obtenida tras aplicar el desplazamiento de 4 GPa.

obtenido para el β se encuentra entre los valores comunicados anteriormente para el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en la secciones 3.2.1.4 y 3.2.2.4 respectivamente. Como primera aproximación, se puede esperar que en nuestro compuesto la reducción del volumen de la celda unidad corresponda a la compresión de los octaedros de CdO_6 [116]. Bajo esta hipótesis, utilizando la relación empírica propuesta por Errandonea y Manjon [116] se estima un módulo de compresibilidad de 85(10) GPa para la fase β . Esta estimación concuerda bien con los resultados de nuestros cálculos. Para las fases de alta presión el B_0 aumenta a medida que disminuye el volumen de la celda unidad, lo que concuerda con la sistemática seguida por los óxidos [230]. El módulo de compresibilidad para τ es similar a los módulos de compresibilidad registrados en otros óxidos de tipo pirocloro [231, 232]. En la figura 103 puede observarse que la respuesta a la presión de las fases β y γ es anisótropa, ya que la evolución de los parámetros es bastante diferente, debido a las diferentes compresibilidades lineales. Para conocer las magnitudes y direcciones de los ejes principales de compresión hemos calculado los autovalores y autovectores del tensor de compresibilidad. Los hemos obtenido para las fases β y γ utilizando el programa *PASCal*. Para la fase τ la respuesta es isotrópica debido a la alta simetría. En este caso la compresibilidad lineal

se ha calculado directamente a partir de la dependencia de la presión del parámetro de red. Los valores de las compresibilidades de los ejes principales se proporcionan en la tabla 27.

Tabla 27: Valores propios y vectores propios del tensor de compresibilidad isoterma de las fases a) β , b) γ y c) τ .

a)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 9,80(5)$	$\vec{e}_{\nu 1} \approx (0, \bar{1}, 0)$
$\lambda_2 = 2,97(2)$	$\vec{e}_{\nu 2} \approx (\bar{1}, 0, 2)$
$\lambda_3 = -1,68(4)$	$\vec{e}_{\nu 3} \approx (1, 0, 1)$
b)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 4,16(2)$	$\vec{e}_{\nu 1} \approx (3, 4, 2)$
$\lambda_2 = 2,95(2)$	$\vec{e}_{\nu 2} \approx (2, 1, \bar{3})$
$\lambda_3 = 0,36(1)$	$\vec{e}_{\nu 3} \approx (14, \bar{12}, \bar{1})$
c)	
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	
$\lambda = 1,33(1)$	

Hemos encontrado que en la fase β la dirección máxima de compresión es paralela al eje cristalográfico [010], como esperábamos viendo la figura 102, donde esta dirección tiene mucho espacio vacío entre las capas de poliedros de vanadio. La compresibilidad mínima se encuentra en la dirección ortogonal, aproximadamente en la dirección [5 0 11], siendo la compresibilidad lineal a lo largo de esta dirección 3/10 veces la del eje b. Hay una compresibilidad lineal negativa en la dirección [101], lo que significa que el cristal se expande en esa dirección. En la fase γ , hemos encontrado que las direcciones principales [342] y [213] tienen compresibilidades similares. En la tercera dirección la compresibilidad lineal es extremadamente pequeña, comparable a la de los materiales de compresibilidad lineal cero [233].

A continuación presentaremos los resultados de nuestros cálculos electrónicos. Mostramos las estructuras de bandas y sus densidades de estado para las diferentes fases en las figuras 105, 106 y 107. Puede observarse en las figuras que las tres fases principales tienen una banda prohibida indirecta. La anchura de la banda prohibida de β es 4,39 eV, con la parte superior de la banda de valencia en el punto (100) de la zona de Brillouin y la parte inferior de la banda de conducción en (001). La fase γ tiene una anchura de 4,55 eV, con la parte superior de la banda de valencia en el punto Γ de la ZB y la parte inferior de la banda de conducción en (011). La fase τ tiene una anchura de 2,55 eV, con la parte superior de la banda de valencia en el punto (010) de la ZB y la parte inferior de la banda de conducción en el punto Γ . En el caso de la

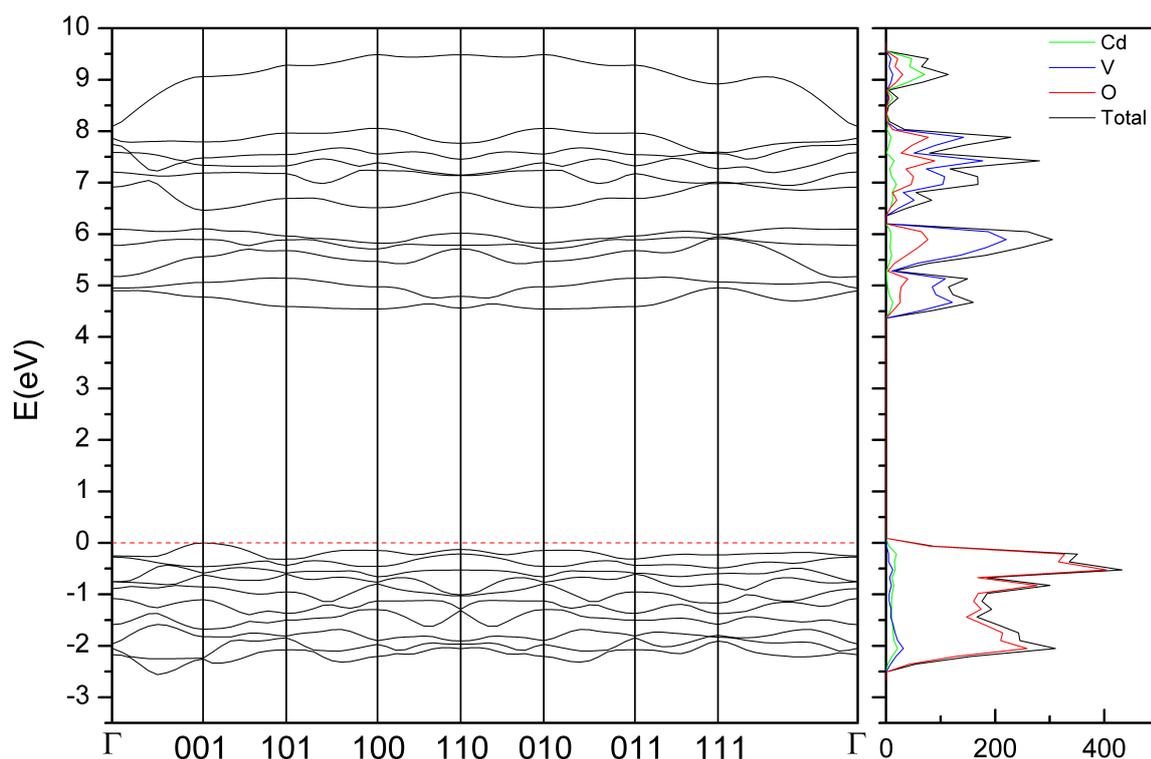


Figura 105: Estructura de bandas y DOS calculadas a presión ambiente de β utilizando el funcional híbrido B3LYP.

fase β , también hemos obtenido los valores de la anchura de la banda prohibida con el funcional HSE06 y PBE, obteniendo 4,23 y 2,56 eV respectivamente. La comparación entre estas anchuras calculadas con los diferentes funcionales sigue una tendencia similar a la del trabajo previo sobre el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en la sección 3.2.1.5. HSE06, que normalmente proporciona una descripción precisa de la energía de la banda prohibida [234], da un valor de E_g que solo difiere en un 3,5 % del valor obtenido utilizando B3LYP. En cambio, PBE da un valor considerablemente menor. Este hecho no es sorprendente ya que PBE suele subestimar E_g [199, 234].

A continuación, compararemos nuestros resultados para β con la bibliografía. Recordemos que habíamos mencionado antes que existen discrepancias entre los resultados experimentales y los resultados teóricos con el funcional B3LYP: 2,97 eV [215], 2,88 eV [216, 219], 2,84 eV [220] y 2,47-1,77 eV [217]. Todos estos valores son más de un 30 % menores que la anchura calculada utilizando los funcionales HSE06 y B3LYP. Además, son valores similares al predicho con bien PBE, que suele subestimar E_g en vanadatos [171], algo que también confirmamos en la sección 3.2.1.5. En esos estudios anteriores concluimos que la anchura de la banda prohibida se subestimó. A continuación proporcionamos argumentos que apoyan nuestra hipótesis. Todos los experimentos anteriores se han llevado a cabo en muestras nanocristalinas o en polvo. En

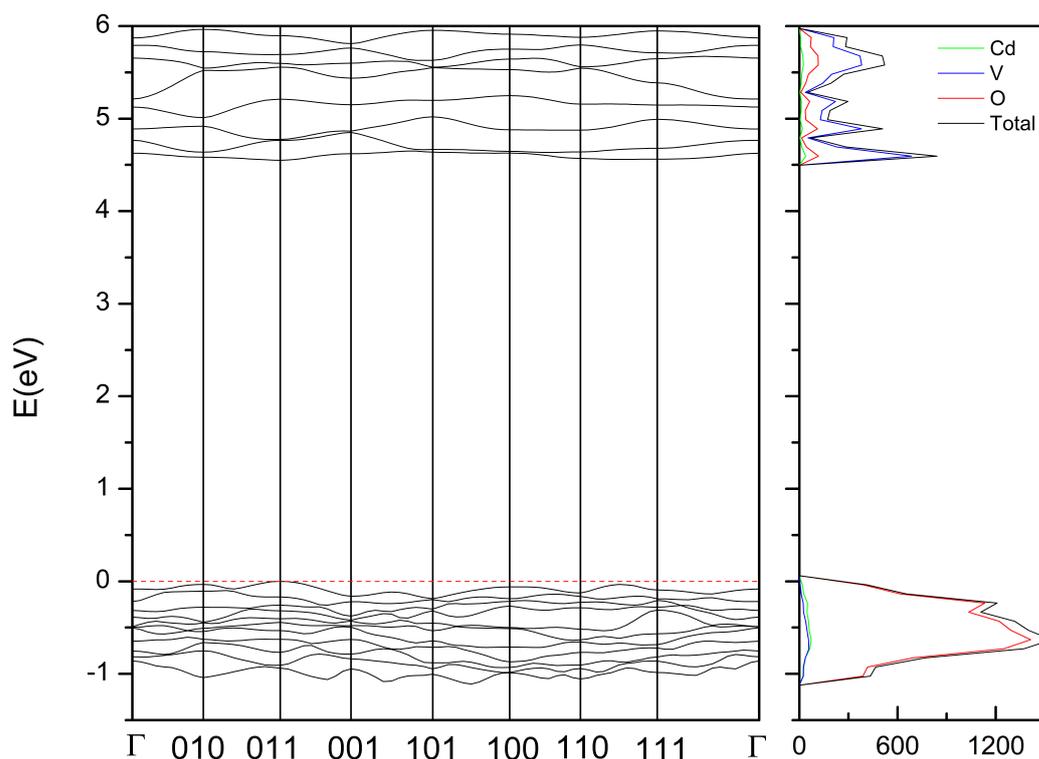


Figura 106: Estructura de bandas y DOS calculadas a presión ambiente de γ utilizando el funcional híbrido B3LYP.

ellos, la anchura de la banda prohibida se ha determinado a partir de espectroscopia fotoacústica [217] o de medidas de reflectancia difusa [215, 216, 220]. Además, se han realizado mediciones de reflectancia difusa en lugar de mediciones de transmitancia en monocristales. Por tanto, las anchuras de la banda prohibida solo se han estimado en los experimentos previos, como se concluye en trabajos anteriores [235, 236]. Estas estimaciones se han basado en el método de Kubelka-Munk y en el análisis de diagramas de Tauc [207]. Ambas técnicas y el uso de muestras en polvo o nanopulvo suelen conducir a una subestimación de E_g [154]. Esto se debe al hecho de que las absorciones de la cola de Urbach y los artefactos relacionados con la luz difusa enmascaran el inicio de la absorción fundamental asociada a la anchura de banda. Muchas de estas cuestiones se han discutido en detalle en [237]. Curiosamente, en dos de los trabajos anteriores, al inicio de la primera absorción se observa una segunda absorción más pronunciada que la primera a 4,2 eV [216]. Muy probablemente, esta segunda absorción corresponde a la anchura de la banda prohibida fundamental como se ha demostrado recientemente para ScNbO_4 [238]. Una anchura de 4,2 eV concuerda plenamente con nuestros cálculos HSE06 y B3LYP. Este valor de la anchura de la banda prohibida también concuerda con los cálculos DFT realizados utilizando la aproximación de gradiente generalizado [239].

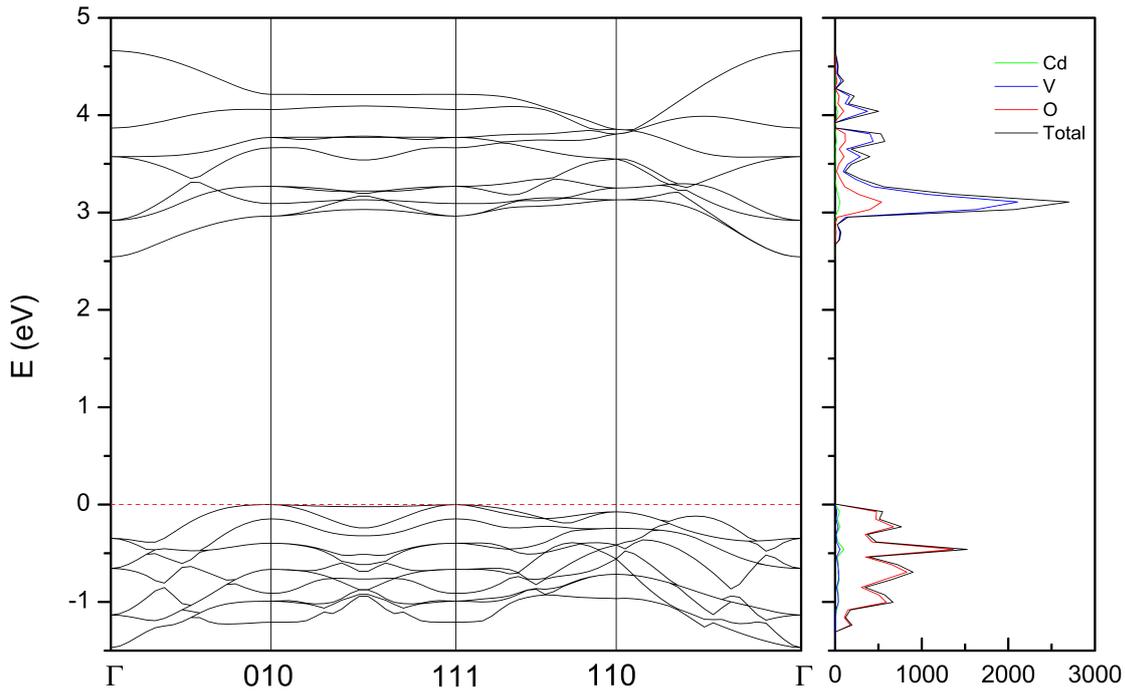


Figura 107: Estructura de bandas y DOS calculadas a presión ambiente de τ utilizando el funcional híbrido B3LYP.

Nos centraremos ahora en la composición orbital de la estructura de banda de la fase β . En la DOS mostrada en la figura 105, podemos observar que la parte inferior de la BC está dominada por orbitales 3d de V, con una pequeña contribución de estados 2p de O. Por otro lado, la parte superior de la BV está dominada por orbitales 2p de O y la contribución de otros átomos es despreciable. Esta característica es común en la mayoría de los vanadatos [137, 209, 239] y en la sección 3.2.1.5. El hecho de que los orbitales 3d de V y 2p de O dominen los estados cercanos al nivel de Fermi explica por qué compuestos como el $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ o el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ tienen una anchura de la banda prohibida amplia. En las fases de altas presiones, la estructura de bandas se modifica debido a la modificación de la estructura cristalina. Sin embargo, los estados cercanos al nivel de Fermi también están dominados por los orbitales 3d de V y 2p O. Esto se puede observar en las figuras 105, 106 y 107.

Para concluir, analizaremos la evolución de E_g con la presión. Hemos encontrado que en la primera transición, el E_g aumenta hasta 4.55 eV. Esto es consecuencia del aumento del desdoblamiento entre los estados de enlace y antienlace. En la segunda transición, E_g disminuye repentinamente a 2,55 eV. Esto se debe principalmente al aumento de la hibridación entre los electrones 3d de V 3d y 2p de O. En la figura 108 presentamos la dependencia de la presión de E_g para las diferentes fases. En el pequeño rango de presiones de estabilidad de la fase β , la anchura

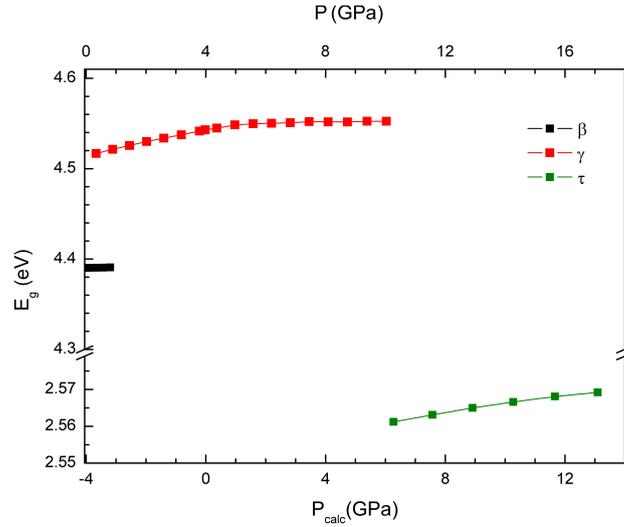


Figura 108: Evolución de la anchura de la banda prohibida con la presión para las fases β , γ y τ , calculada con B3LYP. En el eje horizontal inferior se muestra la presión calculada. En el eje horizontal superior mostramos la presión obtenida tras aplicar el desplazamiento de 4 GPa.

de la banda prohibida permanece casi constante. Por el contrario, tanto en la fase γ como en la fase τ , la anchura aumenta ligeramente con la presión. Por desgracia, no hay experimentos con los que comparar. Esperamos que nuestros resultados desencadenen experimentos de absorción óptica en el $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ utilizando cristales simples para determinar con precisión la dependencia de E_g con la presión y compararla con nuestras predicciones.

3.2.4 Comparativa

De los piravanadatos de zinc y cadmio, por sus similitudes estructurales a presión ambiente y por tener el catión la misma configuración electrónica, hemos predicho, y en el caso del $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ confirmado experimentalmente, que ambos materiales presentan varias transiciones de fase en un rango pequeño de presiones, lo que es indicativo de la no estabilidad de estos materiales. Por el hecho también de tener la misma configuración electrónica, las bandas de valencia y de conducción, en las que dominan las contribuciones de los orbitales de vanadio y oxígeno, son parecidas, provocando que tengan anchuras de la banda prohibida parecidas, aproximadamente de unos 4 eV. Esto hace que realmente, al contrario que lo que se había publicado en la bibliografía, como mencionamos en las secciones 3.2.1 y 3.2.3) no sean tan idóneas para la separación fotocatalítica del agua.

En cambio, en el $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ no apreciamos transiciones de fase hasta 10 GPa. Su estructura también es monoclinica, pero tiene otro tipo de grupo espacial cristalográfico, además de que el catión tiene distinta configuración electrónica. Esto provoca que la estructura de bandas sea distinta, con el cobalto contribuyendo también significativamente a esta. En consecuencia, tiene una anchura de la banda prohibida mucho más estrecha.

3.3 Ortovanadatos

Los ortovanadatos metálicos con fórmula $M_3V_2O_8$, donde M es un metal divalente, han sido objeto de investigación en los últimos años, principalmente por sus propiedades ópticas, dieléctricas y magnéticas [86, 240, 241]. Estas propiedades hacen que la familia de compuestos $M_3V_2O_8$ sea útil en varias aplicaciones tecnológicas, desde la división fotocatalítica del agua [242] hasta los diodos emisores de luz [7]. Además, los vanadatos $M_3V_2O_8$ han llamado la atención por su autoactiva fotoluminiscencia [243]. Curiosamente, los colores de su fotoluminiscencia cubren casi toda la región de luz visible, desde el azul hasta el amarillo. Esto hace estos materiales muy interesantes y de actualidad para su estudio. En esta sección de pirovanadatos presentamos el estudio de cinco compuestos: $Zn_3V_2O_8$, $Ni_3V_2O_8$, $Cu_3V_2O_8$, $Mg_3V_2O_8$ y $Cd_3V_2O_8$.

3.3.1 $Zn_3V_2O_8$

Como con el metavanadato y el pirovanadato de zinc, el ortovanadato de zinc ha sido propuesto para la división fotocatalítica del agua [86], también tiene una anchura de la banda prohibida y posiciones de borde favorables para la disociación del agua. Este material tiene potencial como fósforo para los diodos emisores de luz blanca [7].

El estudio de este material también nos ayudará en la comprensión del comportamiento de los diversos vanadatos existentes. Además tiene la misma estructura cristalina que otros ortovanadatos que estudiamos, lo que nos puede ayudar a establecer algún tipo de sistemática en estos compuestos.

Dado que se observó experimentalmente la estabilidad estructural de este compuesto, se decidió hacer también un estudio teórico mediante el uso de DFT para arrojar más luz a este hecho y poder comparar con otros compuestos.

3.3.1.1 Estructura cristalina

Aunque en esta sección hablemos de la estructura cristalina del $Zn_3V_2O_8$, en la sección 3.3.2.1 entraremos en más detalle.

La fase en condiciones ambiente de este compuesto fue refinada por Gopal y Calvo a partir de datos de DRX de un monocristal [244] y fue descrita con la estructura cristalina ortorrómbica (del tipo *Cmca*). Nuestros resultados experimentales a presión ambiente concuerdan con los parámetros de red y las coordenadas atómicas previamente reportadas: $a = 6,037(1)\text{Å}$, $b = 11,438(2)\text{Å}$ y $c = 8,221(1)\text{Å}$. La densidad de este compuesto es de $4,98\text{ g/cm}^3$. La estructura del $Zn_3V_2O_8$ se muestra en la figura 109. Se basa en una disposición cerrada de los átomos de O, donde los átomos de Zn ocupan posiciones octaédricas y los átomos de V ocupan posiciones tetraédricas. Cada octaedro de $[ZnO_6]$ comparte aristas con tres octaedros adyacentes y forma capas onduladas perpendiculares a la dirección $[010]$. Estas capas están interconectadas por unidades aisladas de $[VO_4]$. En términos del mencionado concepto ampliado de Zintl-Klemm, el aislamiento de estas unidades puede entenderse si suponemos que los átomos de Zn transfieren

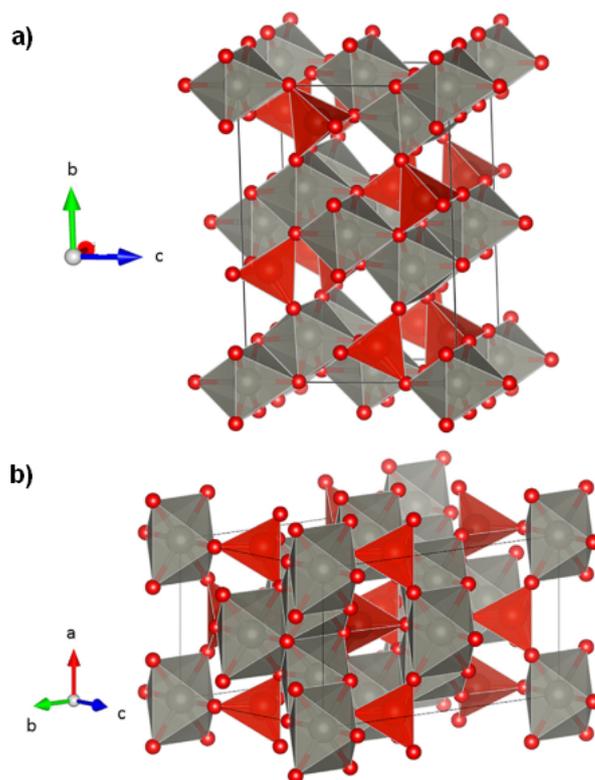


Figura 109: Diferentes vistas de la estructura cristalina del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Los poliédricos de coordinación del Zn y V se muestran en gris y rojo. Los círculos rojos son los átomos de oxígeno.

tres electrones a cada átomo de V. El hipotético anión V^{3-} resultante tendría cuatro pares de electrones en su capa de valencia que podrían acercarse a cuatro átomos de O para formar un anión $[\text{VO}_4]^{3-}$ con configuración electrónica cerrada.

3.3.1.2 Detalles experimentales

El $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ se sintetizó mediante el método hidrotermal. Los materiales de partida fueron $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y V_2O_5 mezclados con una proporción 1:1 molar y calentados en un autoclave a 250°C durante 12 h. Todas las muestras fueron caracterizadas por DRX en polvo de laboratorio utilizando radiación K_α de Cu. Se confirmó la fase de presión ambiente comparando los patrones de DRX medidos con los reportados en la literatura [244].

Las mediciones de DRX en polvo de alta presión se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando la línea de luz MSPD-BL04 del sincrotrón ALBA. Se utilizó una longitud de onda de $0,4246\text{\AA}$ y un tamaño de haz de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ para el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Los patrones de DRX se recogieron en un dispositivo de carga acoplada Rayonix. Un balanceo de $\pm 3^\circ$ de la celda de diamante se realizó para reducir los efectos de la orientación preferente. Los experimentos se realizaron con celdas de diamante equipadas con diamantes con culatas de $500 \mu\text{m}$. La muestra se cargó en una cámara de $200 \mu\text{m}$ de diámetro perforada en juntas de acero inoxidable, previamente reducido a un grosor de $50 \mu\text{m}$. El experimento se llevó a cabo utilizando el fluido metanol-etanol-agua

16:3:1 como medio transmisor de presión, asegurando condiciones cuasihidrostáticas hasta 10,5 GPa [44]. También se realizó un segundo experimento utilizando neón Ne como medio de presión, que es fluido hasta 4,7 GPa [44] y, por tanto, actuó como medio cuasihidrostático en el rango de presión del estudio [245]. Se tuvo especial cuidado durante la carga de la muestra tratando de evitar el atrapamiento mecánico de la misma entre los diamantes [101]. La estructura cristalina se analizó mediante un refinamiento Rietveld utilizando el programa PowderCell. La presión se determinó, con un error inferior a 0,1 GPa, utilizando la escala del rubí [47]. Para los cálculos de la ecuación de estado se ha empleado EOSFit7.

3.3.1.3 Detalles computacionales

A partir de primeros principios utilizando el marco de trabajo DFT calculamos la energía total del sistema utilizando el programa CRYSTAL14. Los funcionales de densidad que utilizamos fueron los funcionales híbridos B3LYP y HSE06, además hemos utilizado también el funcional PBE. Para los cálculos, los átomos de Zn, V y O se han descrito usando las bases *gaussianas* 86-411d31G, 86-411d3G y 6-31d1G respectivamente.

Los factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat, que controlan la diagonalización de la matriz de Fock, se fijaron en $IS = ISP = 4$. Esto lo conseguimos utilizando una rejilla adecuada de puntos k del espacio recíproco. Los parámetros TOLINTEG, que controlan los factores de tolerancia para las integrales de Coulomb y de intercambio, se fijaron en 10^{-8} y 10^{-14} para asegurar una convergencia en energía total más precisa que 10^{-7} Hartree. Los errores numéricos relativos en la determinación de los parámetros de red son inferiores a 10^{-4} . El porcentaje de mezcla de las matrices Fock/Kohn-Sham se fijó en 40. Como hemos comentado en secciones anteriores, la elección del funcional de intercambio y correlación es de importancia crítica, por tanto, basándonos en el hecho de que en los presentes cálculos hemos encontrado que B3LYP describe mejor la estructura del compuesto a presión ambiente y de que en nuestros trabajos previos del $Zn_2V_2O_7$ y del $Cd_2V_2O_7$ ocurre lo mismo, hemos empleado solo el funcional B3LYP para los presentes estudios a alta presión. Con la contribución semiempírica de Grimme tenemos en cuenta las interacciones de Van der Waals.

3.3.1.4 Resultados experimentales

Hemos realizado dos experimentos con este compuesto hasta una presión máxima de 14,9 GPa. Uno de ellos se realizó utilizando Ne como medio transmisor presión y el otro utilizando metanol-etanol-agua. De ambos experimentos obtuvimos el mismo comportamiento a presión. Para ilustrarlo, en la figura 110 mostramos los patrones de DRX a presiones seleccionadas del experimento realizado bajo Ne. A la presión más baja, el patrón de DRX puede explicarse bien utilizando la estructura cristalina conocida del $Zn_3V_2O_8$ [244]. A pesar de la presencia de orientaciones preferentes y de un ensanchamiento de los picos, probablemente causado por el atrapamiento mecánico de la muestra, se pueden obtener refinamientos de Rietveld a todas las presiones con bajos residuos, asumiendo las posiciones atómicas reportadas en la literatura [244], es decir, son

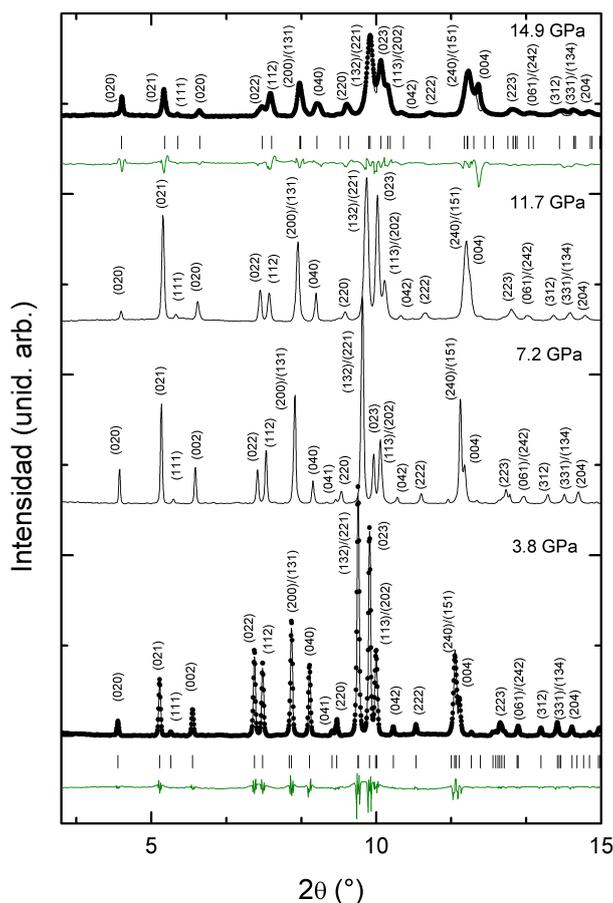


Figura 110: Patrones de DRX medidos para el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ utilizando Ne como medio de presión. Se indican las presiones. Los picos más intensos están etiquetados. En los trazados inferior y superior se muestran los experimentos con puntos y los refinamientos con líneas. También se muestran los residuos en verde.

refinamientos relativamente buenos, como apreciamos en las presiones 3,8 GPa y 14,9 GPa de la figura 110. Bajo compresión, todos los picos se desplazan gradualmente hacia ángulos altos, como puede verse claramente en la región de ángulos bajos de la misma figura. A la presión más alta de cada experimento, el patrón de DRX también se puede explicar asumiendo el mismo polimorfo que a presión ambiente. Así lo muestra el refinamiento Rietveld representado en la figura 110 a 14,9 GPa. Esto significa que, al igual que en el ZnV_2O_6 , en el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ no hay transición de fase hasta los 15 GPa. Por la evolución de los picos con la presión, se puede concluir que el último compuesto es menos anisótropo que el primero.

A partir del análisis de los patrones de DRX hemos obtenido la dependencia con la presión de los parámetros de red y del volumen. Estos resultados se muestran en la figura 111. En la figura 111 a) se puede observar que la compresión del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ no es isotrópica. Las compresibilidades obtenidas para los diferentes ejes de este compuesto son $\lambda_1 = 2,9(1) \times 10^{-3}$ GPa, $\lambda_2 = 1,9(1) \times 10^{-3}$ GPa y $\lambda_3 = 2,7(1) \times 10^{-3}$ GPa, teniendo los autovectores la dirección de los ejes a, b y

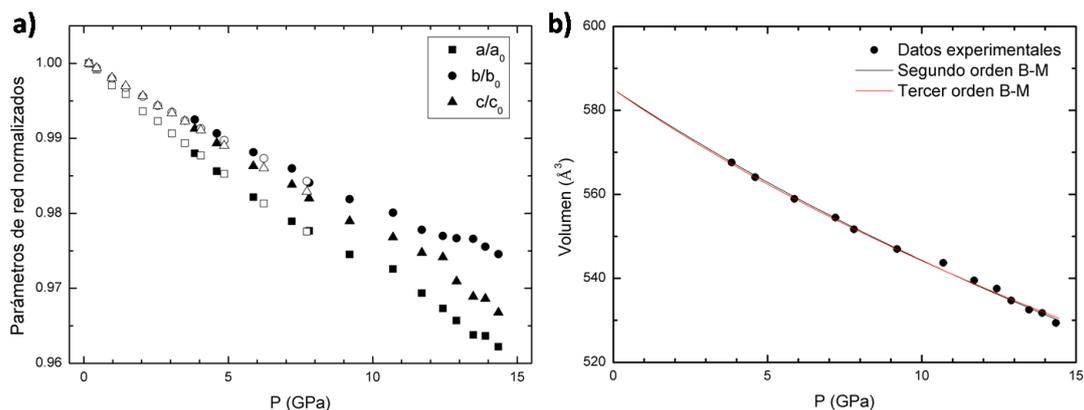


Figura 111: En la figura a) mostramos la dependencia con la presión de los parámetros de red del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Los símbolos negros son del experimento realizado bajo Ne, los blancos son los realizados con metanol-etanol-agua. En la figura b) se muestra la dependencia con la presión del volumen de la celda unidad del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Los círculos sólidos son del experimento realizado bajo Ne y los huecos, bajo metanol-etanol-agua. La línea roja y negra son la EOS de tercer y segundo orden respectivamente.

c respectivamente. Por tanto, se comprueba numéricamente que la compresión del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ es anisótropa, pero su anisotropía no es tan grande como en el ZnV_2O_6 , como podemos observar comparando con los valores de la tabla 4. Este hecho puede estar relacionado con el hecho de que los poliedros de VO_4 están aislados en el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, mientras que no lo están en el ZnV_2O_6 . En cuanto a la dependencia del volumen con la presión, la hemos analizado utilizando la EOS de BM de segundo y tercer orden. Los resultados de los ajustes se muestran en la figura 111 b) y los parámetros obtenidos se resumen en la tabla 28.

Tabla 28: Volumen a presión ambiente, módulo de compresibilidad y su derivada obtenidos del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0
BM segundo orden	585,1(1)	120(2)	4 (fijado)
BM tercer orden	585,0(4)	115(2)	5,1(6)

La estrecha concordancia entre la EOS de segundo y tercer orden indica que una de segundo orden es suficiente para reproducir la dependencia de la presión del volumen en el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Nuestros resultados muestran que el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ es más compresible que el ZnV_2O_6 : el módulo de compresibilidad es un 7% menor. Esto se debe a que hay más octaedros de ZnO_6 en la celda unidad del primer compuesto que en la del segundo. El octaedro de ZnO_6 es más compresible que el tetraedro de VO_4 , como se ha comentado anteriormente. Por lo tanto, es razonable que un aumento del contenido de Zn en la fórmula química conlleve a una disminución del módulo

de compresibilidad.

3.3.1.5 Resultados teóricos

Los parámetros de red de la estructura cristalina optimizadas para el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ estudiados a presión cero utilizando los funcionales B3LYP se proporcionan en la tabla 29.

Tabla 29: Parámetros de red y volumen del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ a presión cero calculados con B3LYP. Se comparan con los experimentos. La última columna es la diferencia relativa ε entre los cálculos y los experimentos.

Parámetros	B3LYP	Exp. [244]	ε (%)
a (Å)	6,0332	6,088	0,9
b (Å)	11,4247	11,489	0,6
c (Å)	8,1709	8,28	1,3
V (Å ³)	563,2	579,145	2,8

Las diferencias entre los parámetros calculados y los experimentos son comparables a las diferencias relativas típicas entre cálculos y experimentos en óxidos complejos cuando se utilizan los funcionales B3LYP [227]. De hecho, en nuestro cálculos previos con los pirovanadatos de zinc y cadmio, se obtuvieron errores similares con B3LYP.

En la tabla 30, hemos puesto el volumen optimizado de la celda unidad a presión cero obtenido con los funcionales HSE06 y PBE. La comparación de los resultados en las tablas 29 y 30 apoya que el funcional B3LYP predice el comportamiento de los ortovanadatos con mayor precisión que los otros dos funcionales que hemos probado. Si nuestros resultados se comparan con los resultados reportados en el Materials Project [246], que se han obtenido utilizando el funcional PBE con VASP, también se puede ver que el B3LYP implementado en CRYSTAL14 da la descripción más precisa de los compuestos estudiados. En particular, los cálculos VASP sobrestiman sistemáticamente el volumen a presión cero.

Tabla 30: Volumen del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ calculado con los funcionales HSE06 y PBE. También se indica la diferencia relativa entre los cálculos y los experimentos indicados en la tabla 29. También se incluyen los resultados de [246] (MP).

V_{HSE06} (Å ³)	V_{PBE} (Å ³)	ε_{HSE06} (%)	ε_{PBE} (%)	V_{MP} (Å ³)	ε_{MP} (%)
549,367	559,63	5,1	3,4	609,12	5,2

Por último, comentaremos la evolución de los parámetros de red con la presión. En la figura 112

representamos esta evolución. Observamos la buena concordancia con los experimentos. A partir

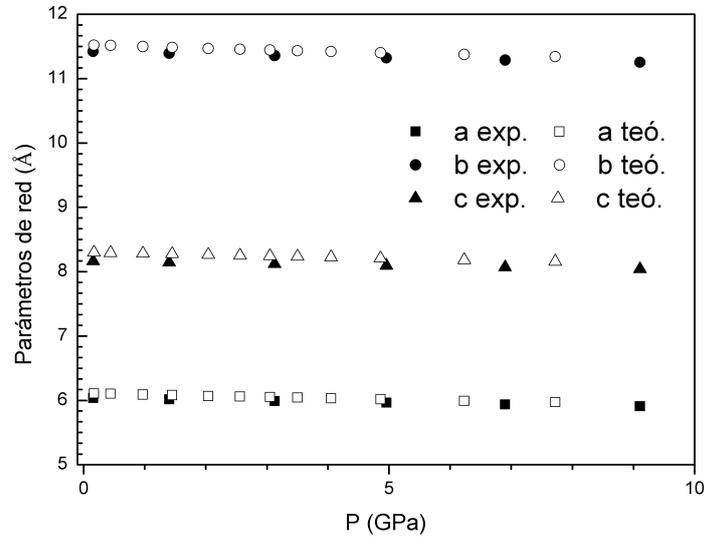


Figura 112: Dependencia calculada de los parámetros de red del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ con la presión. Los diferentes parámetros de red se identifican en las figura. Se muestran los resultados experimentales medidos en la sección 3.3.1.4

de estos resultados hemos determinado los coeficientes de compresibilidad lineal mediante la diagonalización del tensor de compresibilidad, estos se resumen en la tabla 37, donde observamos claramente el comportamiento anisótropo de este material. Encontramos que $\lambda_1 > \lambda_3 > \lambda_2$. Los resultados de los cálculos concuerdan con los experimentos, como observamos en la misma tabla.

Tabla 31: Valores propios λ_i calculados del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y valores propios experimentales $\lambda_{exp,i}$ obtenidos en la sección 3.3.1.4. Los autovectores al ser la estructura ortorrómbica tienen las direcciones de los ejes de la celda.

λ_i (10^{-3} GPa^{-1})	$\lambda_{exp,i}$ (10^{-3} GPa^{-1})
$\lambda_1 = 2,31(3)$	$\lambda_{exp,1} = 2,9(1)$
$\lambda_2 = 1,59(2)$	$\lambda_{exp,2} = 1,9(1)$
$\lambda_3 = 2,24(3)$	$\lambda_{exp,3} = 2,7(1)$

3.3.2 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$

El $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ tiene propiedades magnéticas y ferroelásticas muy interesantes [240], que están íntimamente relacionada con su estructura cristalina, es decir, estas propiedades son debidas a la presencia de capas magnéticas bidimensionales en forma de escalera Kagome [240].

Por tanto, este material es muy intrigante desde una perspectiva cristalográfica [111, 247]. Sin embargo, se han dedicado muy pocos esfuerzos a estudiar los ortovanadatos con estructura de escalera Kagome bajo altas presiones. De hecho, solo se pueden encontrar dos trabajos en la literatura [111, 248]. Uno de ellos, del que derivan las secciones 3.1.1, 3.2.1 y 3.3.1, informa de los datos de difracción de rayos X en polvo del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ hasta 15 GPa. No se detectó ninguna transición de fase y se determinó una respuesta anisótropa bajo compresión. El segundo informa de la influencia de la presión en las propiedades magnéticas del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ hasta 2 GPa. Por tanto, a pesar de la interesante física implicada, el comportamiento a altas presiones de los ortovanadatos $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ con esta estructura cristalina es un área de investigación poco explorada.

Por sus potenciales aplicaciones y dado que comparte estructura cristalina con otros ortovanadatos, el estudio de este material puede ser muy útil. Nos puede ayudar a establecer una relación entre otros ortovanadatos y ayudar a comprender mejor las propiedades físicas de estos sistemas.

Nosotros hemos realizado experimentos de DRX en polvo de sincrotrón en $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ hasta 23 GPa a temperatura ambiente, obteniendo así información sobre la estabilidad estructural y de la compresibilidad del compuesto. La información obtenida de este estudio puede constituir una base para futuros estudios sobre la influencia de la presión en las propiedades físicas, incluyendo las propiedades magnéticas.

Debido a la no observancia de transiciones de fase durante los experimentos, realizamos también un estudio teórico de la estabilidad del ortovanadato de níquel, que nos permitirá hacer una comparativa con otros compuestos más adelante.

3.3.2.1 Estructura cristalina

Dado que los ortovanadatos que estudiaremos en esta tesis comparten la misma estructura, el análisis que hacemos en esta sección lo haremos de manera general para compuestos de la forma $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

La estructura es ortorrómbica (del tipo $Cmca$) con ocho unidades fórmula por celda unidad. En la estructura cristalina, los átomos de M están coordinados octaédricamente por átomos de oxígeno, como observamos en la figura 113 a). En particular, las unidades octaédricas de MO_6 exhiben un patrón de compartición de bordes, formando una escalera Kagome casi plana, como observamos en la figura 113 b). En el caso del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, esto da lugar a interacciones de superintercambio no equivalentes dentro de la red magnética [248]. En consecuencia, se desarrolla un acoplamiento magnético anisótropo en las capas en forma de escalera Kagome, lo que conduce a la aparición de múltiples transiciones de fase magnéticas inducidas por la temperatura [248]. Las escaleras Kagome están separadas por unidades tetraédricas de VO_4 , lo que confiere a la familia de compuestos $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ una característica de capas pseudobidimensionales que, como se discute más adelante, conduce a un comportamiento compresivo anisótropo cuando se aplica una presión externa.

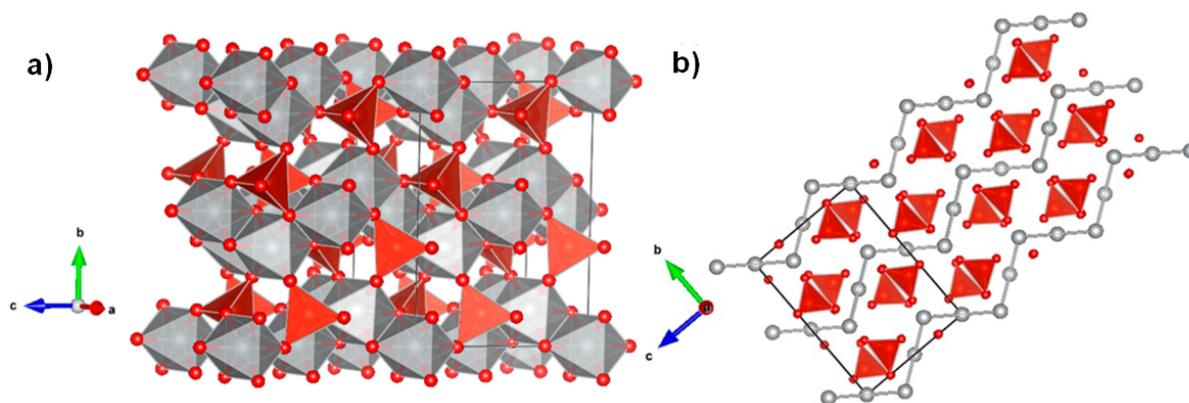


Figura 113: En la figura a) tenemos la estructura cristalina del $M_3V_2O_8$, con M un átomo divalente. Los octaedros de MO_6 se muestran en gris y los tetraedros de VO_4 en rojo. Los pequeños círculos rojos son átomos de oxígeno. En la figura b) se muestra la proyección de la estructura cristalina mostrando los tetraedros de VO_4 en rojo y los átomos de M en gris conectados para hacer más evidente el entramado de la escalera Kagome. Se incluyen tres celdas unidad. La celda unidad se muestra con líneas negras sólidas.

3.3.2.2 Detalles experimentales

La muestra de polvo del $Ni_3V_2O_8$ se sintetizó mediante una reacción en estado sólido a partir de NiO de 99,995 % de pureza y V_2O_5 de 99,9 % de pureza. Los reactivos de partida se obtuvieron de Alfa Aesar (Tewksbury, MA, Estados Unidos). Se mezclaron meticulosamente y, posteriormente, se calentaron en un crisol de Al_2O_3 en aire a $800^\circ C$ durante 16 horas. A continuación, el producto se molió y se prensó en forma de pella, para sinterizarlo después a $900^\circ C$ durante otras 16 horas. La muestra obtenida se molió finalmente de forma manual en un mortero de ágata para obtener un polvo de tamaño micrométrico. Para caracterizarlo, se realizaron mediciones de DRX en polvo utilizando un difractómetro X'Pert Pro de Panalytical (Almelo, Países Bajos) con radiación $K_{\alpha 1}$ de Cu de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Las mediciones se realizaron en el rango angular $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ mediante barrido continuo, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de paso total de 200 segundos. Los experimentos de difracción de rayos X por dispersión angular a temperatura ambiente y alta presión se realizaron en la línea de luz I15 de la Diamond Light Source utilizando una celda de diamante de tipo membrana con tamaños de la culata del diamante de $450 \mu m$ de diámetro y rayos X monocromáticos de $\lambda = 0,42466 \text{ \AA}$. El haz de rayos X se enfocó en un área de $10 \times 10 \mu m^2$. Se utilizó un balanceo de $\pm 10^\circ$ de la DAC para mejorar la homogeneidad de los anillos de Debye. Se cargó un polvo fino de $Ni_3V_2O_8$ en un orificio de $150 \mu m$ en el centro de una junta de renio, centro que previamente se redujo a un espesor de $40 \mu m$. Se cargó un cristal de cobre junto con la muestra y se utilizó como sensor interno para la determinación de la presión. Para ello, se utilizó la ecuación de estado determinada por Dewaele *et al.* en condiciones hidrostáticas [50]. Se utilizó una mezcla 16:3:1 de metanol-etanol-agua como medio de transmisión de presión. Los patrones de DRX en polvo se recogieron utilizando un detector Pilatus 2M (DECTRIS, Baden,

Suiza) y se transformaron en patrones unidimensionales, como explicamos en la sección 2.2.2.4, utilizando el programa DIOPTAS [249], de hecho este programa lo hemos usado para todas los vanadatos que hemos estudiado bajo rayos X. La distancia entre la muestra y el detector se midió siguiendo el procedimiento estándar de calibración a partir de los anillos de difracción del calibrante LaB₆. La estructura cristalina se analizó mediante un refinamiento Rietveld utilizando el programa PowderCell.

3.3.2.3 Detalles computacionales

Utilizamos el paquete CRYSTAL14 para los cálculos DFT que nos permitieron calcular la energía total del sistema. Las funciones de correlación e intercambio se describieron utilizando los funcionales híbridos Becke-Lee-Yang-Parr y Heyd-Scuseria-Ernzerhof, y el ampliamente utilizado Perdew-Burke-Ernzerhof. Los conjuntos de bases electrónicas empleados para describir los átomos se tomaron de la página web de CRYSTAL.

Se eligió los factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat $IS = ISP = 4$, de esta manera se controla la diagonalización de la matriz de Fock. Esto lo conseguimos utilizando puntos k de rejillas adecuadas en el espacio recíproco. Los parámetros que controlan los factores de tolerancia para las integrales de Coulomb y de intercambio se fijaron en 8 y 14 para asegurar una convergencia en energía total más precisa que 10^{-7} Hartree. Los errores numéricos relativos en la determinación de los parámetros de red son inferiores a 10^{-4} . El porcentaje de mezcla de las matrices Fock/Kohn-Sham se fijó en 40. Dada la importancia de elegir un funcional de intercambio y correlación adecuado, basándonos en nuestros trabajos previos del Zn₂V₂O₇, del Cd₂V₂O₇ y del Zn₃V₂O₈, además de que en los presentes cálculos hemos encontrado que B3LYP describe mejor la estructura del compuesto a presión ambiente, hemos empleado solo el funcional B3LYP para los estudios a alta presión de este compuesto. Dado que las simulaciones por ordenador se han realizado con la intención de comparar los resultados entre los materiales estudiados a temperatura ambiente, en la que el Ni₃V₂O₈ es paramagnético, los cálculos para este compuesto se realizaron solo para la configuración paramagnética. Para dar una descripción precisa de los óxidos metálicos es necesario tener en cuenta las interacciones de Van der Waals, implementadas con las contribuciones semiempíricas propuestas por Grimme.

3.3.2.4 Resultados experimentales

Los resultados de las mediciones de DRX en condiciones ambiente se muestran en la figura 114. Todas las reflexiones observadas pueden ser explicadas por la estructura cristalina ortorrómbica reportada en la literatura [203], lo que conlleva pequeños residuos, que podemos observar en la misma figura, y converge a pequeños parámetros de bondad R: $R_p = 2,39\%$ y $R_{WP} = 3,79\%$. Los parámetros resultantes de la celda unidad fueron $a = 5,928(4)\text{\AA}$, $b = 11,384(6)\text{\AA}$ y $c = 8,241(5)\text{\AA}$, que coinciden en un 0,1 % con los valores de la literatura [203].

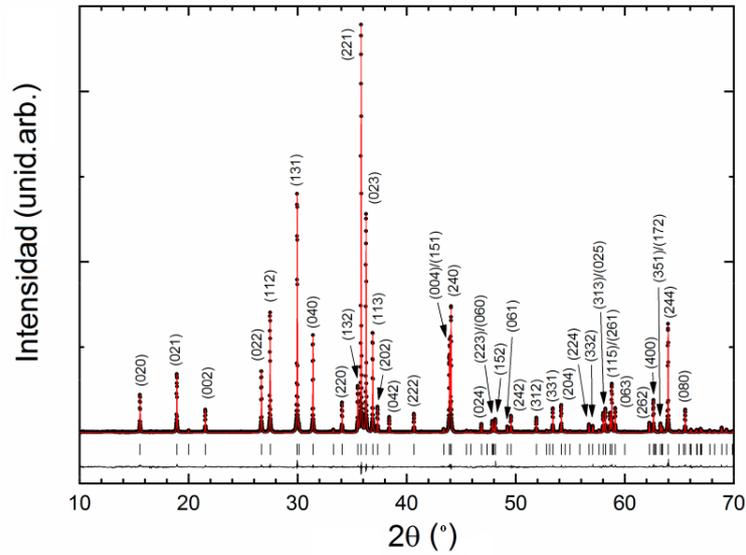


Figura 114: Patrón de difracción de rayos X en polvo en condiciones ambiente del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ utilizando $\text{Cu K}\alpha_1$, el fondo del patrón de difracción está sustraído. Las medidas son los puntos negros, el refinamiento Rietveld es la línea roja y el residuo es la línea negra. Las marcas indican la posición de los picos. Los picos más intensos se han etiquetado con el nombre de la familia de planos cristalográficos que han producido ese pico.

Las posiciones atómicas obtenidas se indican en la tabla 32, coincidiendo también bien con la literatura [203].

Tabla 32: Coordenada atómicas de la estructura cristalina del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

Átomo	P. Wyckof	x	y	z
Ni_1	4a	0	0	0
Ni_2	8e	0,25	0,1319(4)	0,25
V	8f	0	0,3766(5)	0,1191(5)
O_1	8f	0	0,2491(9)	0,2302(9)
O_2	8f	0	0,0011(9)	0,2445(9)
O_3	16g	0,2663(9)	0,1193(9)	0,0009(9)

Las figuras 115 y 116 muestran patrones secuenciales integrados de DRX adquiridos hasta 23 GPa en la compresión de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. En la figura 115, se puede observar que en todo el rango de presión de los experimentos, todas las reflexiones pueden asignarse a la estructura ortorrómbica conocida del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y al cobre, lo que se apoya en un análisis de coincidencia de perfiles mediante el método de Le Bail. Por tanto, no se observa ninguna transición de fase en el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ hasta 23 GPa. En la figura 116 se puede ver más detalles de los patrones de difracción de rayos X a altas

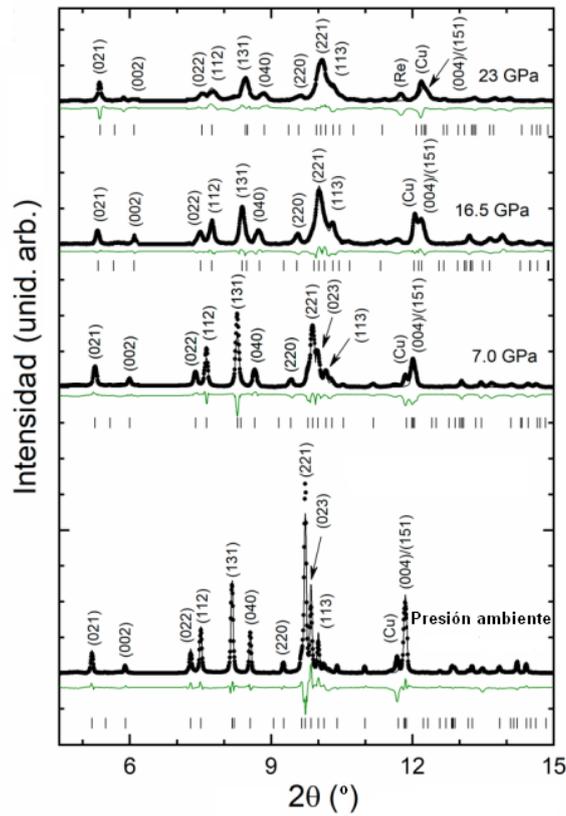


Figura 115: Patrones de DRX integrados de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ de 0 a 23 GPa. Las presiones se indican en cada patrón y se han etiquetado los planos cristalográficos correspondientes a las reflexiones más intensas. Los experimentos se muestran con símbolos. Los refinamientos, asumiendo la estructura ortorrómbica a presión ambiente, se muestran con líneas negras. La diferencia entre los datos observados y el refinamiento Le Bail se muestra en verde. Las marcas indican las posiciones de los picos de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

presiones. La figura 116 a) muestra los resultados para $P \leq 7$ GPa y la figura 116 b) muestra los resultados de 7,6 a 23 GPa. Por encima de 20 GPa, detectamos la presencia de un reflejo adicional procedente de la junta de renio, que aparece debido a la reducción del tamaño del orificio que aloja a la muestra. Los datos de las figuras 115 y 116 muestran un cambio en las intensidades relativas de los picos al aumentar la compresión. Esto está relacionado con el desarrollo de la orientación preferente de los cristales. Bajo compresión, también observamos que la posición de los picos cuyos planos cristalográficos son $(0h_20)$ es menos sensible a la presión y que se mueven menos hacia ángulos más altos que el resto de los picos. Esto se puede observar en la figura 116 a) comparando la evolución de la presión de los picos identificados con los planos (131) y (040), ya que el pico (131) se acerca al pico estacionario (040). Como discutiremos más adelante, esta observación tiene su origen en el comportamiento anisótropo del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Otra consecuencia del comportamiento no isotrópico es la fusión gradual de los picos; por ejemplo, los identificados con los planos (221) y (023). Su fusión bajo compresión puede verse en las figuras 115 y 116. Además, por encima de 7,6 GPa, hemos observado un ensanchamiento gradual de los

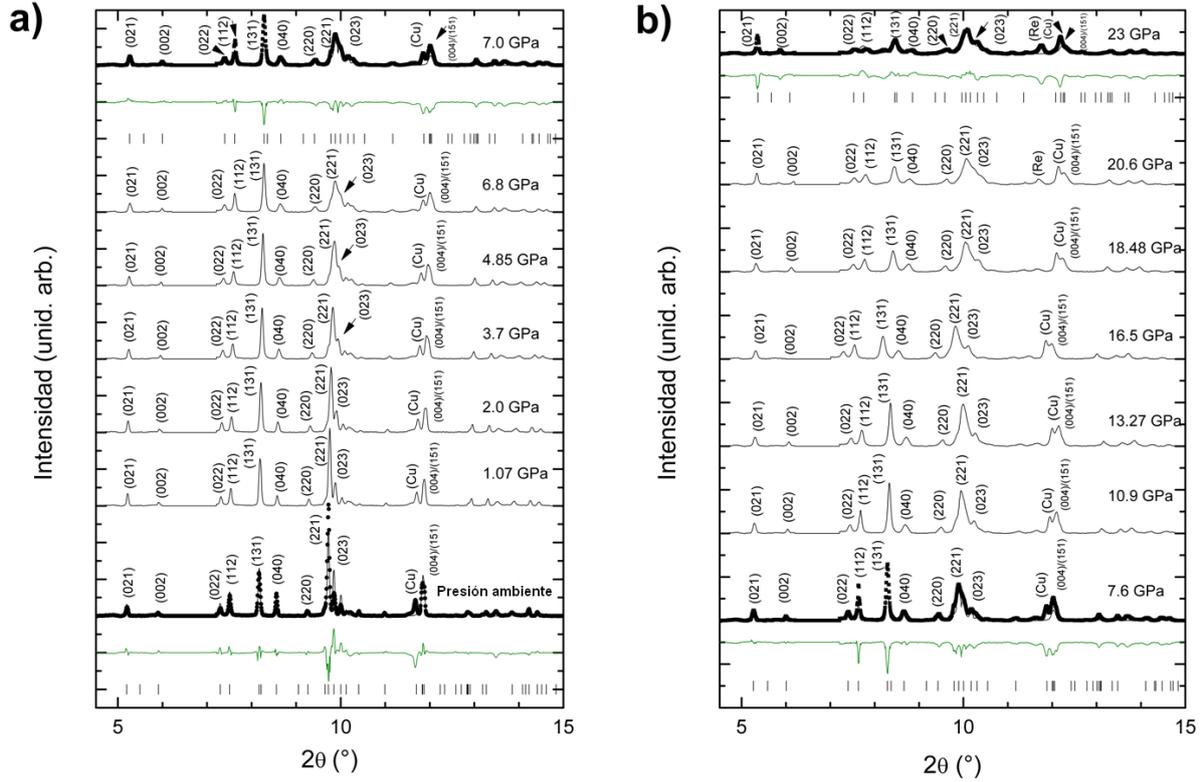


Figura 116: En a) mostramos los patrones de DRX integrados del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ medidos de 0 a 7 GPa. En b) mostramos los patrones de DRX integrados del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ medidos de 7,6 a 23 GPa. Las presiones se indican en cada patrón y se han etiquetado los planos cristalográficos correspondientes a las reflexiones más intensas. En la parte inferior y superior, las trazas observadas de los datos experimentales se muestran con símbolos negros. Los refinamientos se muestran con líneas negras. La diferencia entre los datos observados y el refinamiento Le Bail se muestra en verde. En la figura se aprecia claramente la fusión y el ensanchamiento de los picos descritos en el texto.

picos, como observamos en la figura 116 b), que está relacionado con la pérdida gradual de la cuasihidrostaticidad [114, 250].

Mediante la realización de refinamientos de Le Bail de los patrones de DRX en polvo hemos obtenido la dependencia con la presión de los parámetros de red. Los patrones de DRX a todas las presiones pueden identificarse con la estructura ortorrómbica a presión ambiente del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$; sin embargo, los patrones de DRX medidos a presiones superiores a 15,1 GPa se han excluido de este análisis debido al solapamiento parcial del pico de cobre con un pico de difracción de la muestra, como observamos en la figura 116 b), ya que esto podría dar lugar a imprecisiones en la determinación de la presión superiores a 0,2 GPa. En la figura 117 se muestran los parámetros de red en función de la presión. Esta información es importante para modelar la supresión de la ferroelectricidad por la presión en $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [248]. La respuesta de la estructura cristalina a la compresión es claramente no isotrópica, teniendo los ejes b y a, respectivamente, la menor y

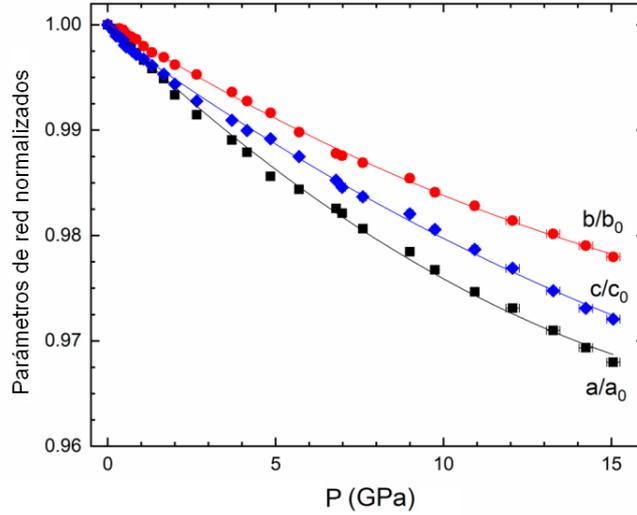


Figura 117: Parámetros normalizados de la celda unidad del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en función de la presión. Los símbolos son los parámetros obtenidos del refinamiento Le Bail. Las líneas describen las ecuaciones de estado unidireccionales descritas en el texto. Cuando no se muestran, las barras de error son comparables al tamaño de los símbolos.

mayor compresibilidad. La compresibilidad anisótropa observada en el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ es totalmente compatible con la expansión térmica anisótropa del mismo compuesto [248]. Ambos resultados pueden racionalizarse basándose en la característica de las capas en forma de escalera Kagome en la estructura cristalina y en las compresibilidades relativas de los poliedros constituyentes, como se discute a continuación. A partir del rango de presión hidrostática de nuestros experimentos, que es para $P \leq 7,6$ GPa, hemos determinado las compresibilidades lineales, definidas como $\lambda_i = -\frac{1}{a_i} \frac{\partial a_i}{\partial P}$, donde i representa las longitudes de las celdas unidad $i = 1, 2, 2$, que hacen referencia a los ejes cristalográficos a, b y c respectivamente, a_i es el parámetro de red correspondiente. Las compresibilidades lineales se resumen en la tabla 33.

Tabla 33: Compresibilidades lineales a presión cero en la columna izquierda y parámetros de la ecuación de estado a temperatura ambiente del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Las columnas central y derecha muestran los parámetros de ajuste para la EOS de Birch-Murnaghan de tercer orden para el rango de presiones $P \leq 7,6$ y $P \leq 15,1$ GPa respectivamente. V_0 es el volumen a presión ambiente. B_0 es el módulo de compresibilidad. B'_0 es la derivada del módulo de compresibilidad.

λ_i (10^{-3} GPa^{-1})	Ajuste 1	Ajuste 2
$\lambda_1 = 2,7(1)$	$V_0 = 555,7(2)\text{\AA}^3$	$V_0 = 555,5(2)\text{\AA}^3$
$\lambda_2 = 1,79(6)$	$B_0 = 139(3)\text{GPa}$	$B_0 = 118(1)\text{GPa}$
$\lambda_3 = 2,33(5)$	$B'_0 = 4,4(3)$	$B'_0 = 11,1(9)$

Se puede observar que las compresibilidades aumentan siguiendo la secuencia $\lambda_2 < \lambda_3 < \lambda_1$. Los

ejes a y c tienen compresibilidades mayores que el eje b en factores aproximados de 1,5 y 1,3 respectivamente. Un comportamiento similar se ha observado previamente en el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

La razón del comportamiento anisótropo del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y del $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (y probablemente de todos los vanadatos isomorfos) podría estar relacionada con la característica de capas en forma de escalera Kagome de la estructura cristalina. Es bien sabido que en otros óxidos ternarios, como NiWO_4 y ZnWO_4 [251], los cambios inducidos por la presión en la estructura cristalina están determinados en gran medida por las unidades octaédricas de NiO_6 y ZnO_6 debido a su gran compresibilidad en relación con el tetraedro VO_4 . El tetraedro VO_4 , mucho más pequeño, se ha determinado a partir del estudio de muchos vanadatos diferentes como una unidad esencialmente rígida que, debido a la hibridación de los orbitales 3d de V y 2p de O [252], cambia poco bajo compresión [133]. Como ya hemos descrito en la figura 113, la estructura cristalina de los compuestos $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ está compuesta por escaleras Kagome 2D de octaedros MO_6 comprimibles que constituyen capas comprimibles que se encuentran perpendiculares al eje b. Entre estas capas de octaedros de NiO_6 y ZnO_6 se sitúan los tetraedros de VO_4 , menos compresibles, que se disponen formando pilares entre las capas Kagome, reduciendo la compresibilidad a lo largo del eje b. De hecho, el módulo de compresibilidad efectivo en el plano para las capas Kagome es de 132 GPa [253] y el módulo de compresibilidad efectivo en la dirección perpendicular es de 186 GPa. Por tanto, la característica de las estructuras cristalinas con capas en forma de escalera Kagome proporciona una explicación racional al comportamiento anisótropo bajo compresión. Los presentes resultados sugieren que no es descabellado especular que la compresibilidad anisótropa sería una huella dactilar de la amplia familia de compuestos de tipo Kagome. Se espera que este comportamiento anisótropo afecte a las interacciones de superintercambio entre los átomos magnéticos, modificando así la temperatura de las diferentes transiciones magnéticas. Esto modificaría la temperatura de Néel, tal y como se ha informado para el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [248]. Extrapolando el resultado reportado por Chaudhury *et al.* se puede especular que bajo compresión la temperatura Néel puede aumentar de 9,8 K a presión ambiente a una temperatura cercana a los 15 K a 20 GPa.

En la figura 118 se muestra el volumen de la celda unidad de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en función de la presión. Los resultados muestran un cambio aparente en la compresibilidad a 7,6 GPa, que no puede relacionarse con una transición de fase, ya que los datos de DRX no proporcionan ninguna evidencia de ello hasta la presión máxima investigada, que son 23 GPa. Recientemente se ha informado de un comportamiento similar en otros óxidos ternarios cerca de esta presión [172]. El cambio aparente en la compresibilidad está relacionado con el límite hidrostático conocido para el MEW [250]. El ajuste de la EOS de BM de tercer orden, utilizando el programa EosFit7, en el régimen hidrostático ($P \leq 7,6$ GPa) da los parámetros que aparecen en la columna central de la tabla 33. Para ilustrar la importancia de restringir los ajustes de la EOS a los datos hidrostáticos, para comparar, también ajustamos la EOS con todos los datos hasta 15,1 GPa, dando lugar a los valores dados en la columna derecha de la misma tabla. La inclusión de datos no hidrostáticos conduce a una subestimación del módulo de compresibilidad a presión ambiente

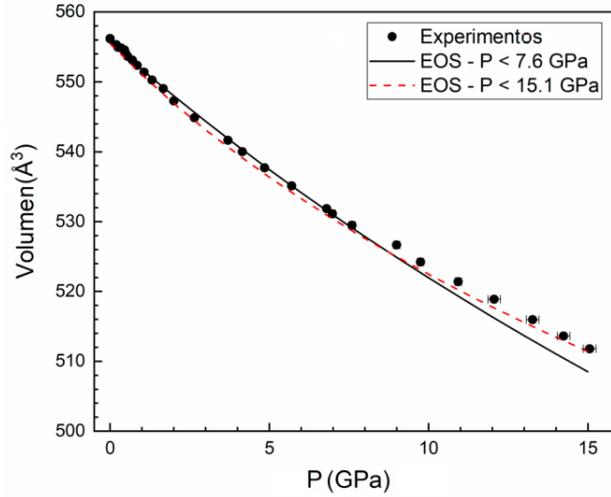


Figura 118: Dependencia de la presión del volumen de la celda unidad del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Los círculos sólidos se obtienen de los experimentos. Cuando no se muestran, las barras de error son comparables al tamaño de los símbolos. La línea negra sólida es la ecuación de estado obtenida a partir de los datos para $P \leq 7,6$ y la roja discontinua, para $P \leq 15,1$ GPa. Como se indica en el texto, los resultados se desvían de la EOS cuasihidrostática para $P \geq 7,6$ GPa probablemente debido a la influencia de la no hidrostaticidad.

y a una derivada del módulo de compresibilidad inusualmente grande.

Ahora comentaremos el módulo de compresibilidad de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en el contexto de otros vanadatos $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ utilizando los módulos de compresibilidad resumidos en la tabla 34.

Tabla 34: Distintos compuestos de la familia $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$. El módulo de compresibilidad estimado es el calculado en este trabajo. El módulo de compresibilidad experimental es el medido en otros experimentos. Los valores del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ son los de esta tesis [135].

Compuesto	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa) exp.	B_0 (GPa) estimado	B_0 (GPa) DFT
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	555,5(3) [135]	139(3) [135]	140	130,4-131,2 [254]
$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	576,92 [255]		132	
$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$	575,69 [203]		131	
$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	585,1(1) [111]	120 [111]	128	
$\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$	586,95 [256]		127	95-110 [256]
$\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	622,1 [234]		115	89,7-93 [254]

En esa misma tabla, se puede observar que el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ es el compuesto más incompresible dentro de la familia de vanadatos isomorfos $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Para la discusión, basada en el hecho de que las unidades de NiO_6 son más compresibles que las unidades rígidas de VO_4 , asumiremos que el módulo de compresibilidad del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ viene determinado principalmente por la distancia

media entre el níquel y el oxígeno a presión ambiente d_{Ni-O} y la carga formal del Ni Z_{Ni} . Esta aproximación empírica funciona muy bien para los óxidos ternarios [257, 258], por lo que el módulo de compresibilidad estimado viene dado por $B_E = 610 \frac{Z_{Ni}}{d_{Ni-O}^3}$. Utilizando esta aproximación se obtiene un módulo de compresibilidad de 140 GPa para el $Ni_3V_2O_8$, que coincide dentro de los errores con el valor experimental obtenido en el régimen de presión hidrostática mostrado en la tabla 33. Esto sugiere que los módulos de compresibilidad obtenidos a partir de los cálculos de la teoría del funcional de densidad que aparecen en la tabla 34 han sido subestimados aproximadamente un 7% del valor experimental determinado aquí. Este hecho está probablemente relacionado con la sobreestimación del volumen a presión ambiente por parte de los cálculos DFT [259], una característica típica de la aproximación de gradiente general utilizada en simulaciones informáticas anteriores [254] [256]. Utilizando la misma aproximación empírica, hemos estimado B_0 para otros vanadatos $M_3V_2O_8$, que se muestra en la tabla 34. Por ejemplo, en el caso del $Zn_3V_2O_8$, el B_0 estimado es consistente con el hecho de que este compuesto tiene un módulo de compresibilidad determinado experimentalmente más pequeño que el del $Ni_3V_2O_8$, lo que indica que la aproximación puede aplicarse también a otros vanadatos con estructura de tipo Kagome. Al realizar las aproximaciones empíricas resumidas en la tabla 34, encontramos que los cálculos DFT también han subestimado el módulo de compresibilidad del $Cu_3V_2O_8$ y del $Mn_3V_2O_8$. Utilizando la aproximación empírica, que funciona bien para los vanadatos estudiados, podemos predecir módulos de compresibilidad de 132 y 131 GPa para el $Mg_3V_2O_8$ y el $Co_3V_2O_8$ respectivamente, que aún no han sido investigados bajo compresión experimentalmente. Las conclusiones de este trabajo pueden ser también aplicables a otras estructuras con estructuras cristalinas de tipo Kagome.

3.3.2.5 Resultados teóricos

En la tabla 35 proporcionamos los valores de los parámetros de red teóricas para el $Ni_3V_2O_8$ utilizando B3LYP.

Tabla 35: Parámetros de red y volumen del $Ni_3V_2O_8$ a presión cero calculados con B3LYP. Se comparan con los experimentos. La última columna es la diferencia relativa entre los cálculos y los experimentos.

Parámetros	B3LYP	Exp. [203]	ε (%)
a (Å)	5,685	5,936	4,2
b (Å)	11,4508	11,42	0,3
c (Å)	8,1093	8,24	1,5
V (Å ³)	527,903	558,582	5,5

Podemos observar que al igual que en el ortovanadato de zinc, los errores relativos son compara-

bles a los errores relativos típicos entre cálculos y experimentos de óxidos complejos cuando se utilizan los funcionales B3LYP [227]. Como también ocurre en nuestros experimentos previos.

En la tabla 36, hemos mostrado el volumen de la celda unidad a presión cero obtenido tras la optimización utilizando los funcionales HSE06 y PBE. Otra vez, al igual que con el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, la tabla 35 tiene mejores errores relativos. La buena concordancia entre experimentos y cálculos con B3LYP refuerzan la idea de que el funcional B3LYP describe a los ortovanadatos con mayor precisión que los otros dos funcionales que hemos probado. Hemos comparado nuestros cálculos con los resultados reportados en el Materials Project [246], que se han obtenido utilizando el funcional PBE con VASP, también se puede ver que el B3LYP implementado en CRYSTAL14 da la descripción más precisa de los compuestos estudiados. En particular, los cálculos VASP sobrestiman sistemáticamente el volumen a presión cero.

Tabla 36: Volumen del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ calculado con los funcionales HSE06 y PBE. También se indica la diferencia relativa entre los cálculos y los experimentos indicados en la tabla 35. También se incluyen los resultados de Materials Project MP.

V_{HSE06} (\AA^3)	V_{PBE} (\AA^3)	ε_{HSE06} (%)	ε_{PBE} (%)	V_{MP} (\AA^3)	ε_{MP} (%)
503,762	504,32	9,8	8,7	579,38	3,7

Por último, comentaremos la evolución de los parámetros de red con la presión. En la figura 119 representamos esta evolución. La concordancia con los experimentos es bastante buena,

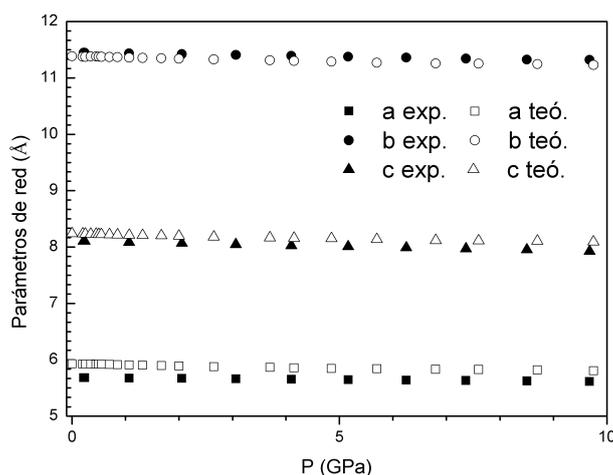


Figura 119: Dependencia calculada de los parámetros de red del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ con la presión. Los diferentes parámetros de red se identifican en las figura. Se muestran los resultados experimentales medidos en la sección 3.3.2.4.

como puede observarse en la misma figura. A partir de estos resultados hemos determinado los

coeficientes de compresibilidad lineal mediante la diagonalización del tensor de compresibilidad, estos se resumen en la tabla 37. Encontramos que las compresibilidades siguen el mismo patrón que el ortovanadato de zinc. Los resultados de los cálculos concuerdan con los experimentos, como observamos en la misma tabla.

Tabla 37: Valores propios calculados del $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y valores propios experimentales obtenidos en la sección 3.3.2.4. Los autovectores al ser la estructura ortorrómbica tienen las direcciones de los ejes de la celda.

λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\lambda_{exp,i}$ (10^{-3} GPa $^{-1}$)
$\lambda_1 = 2,89(51)$	$\lambda_{exp,1} = 2,7(1)$
$\lambda_2 = 1,46(4)$	$\lambda_{exp,2} = 1,79(6)$
$\lambda_3 = 2,33(3)$	$\lambda_{exp,3} = 2,33(5)$

Se ve claramente la anisotropía del material.

3.3.3 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$

La familia de los óxidos de vanadato de cobre y sus compuestos se consideran actualmente los materiales más adecuados para la separación fotocatalítica del agua, un proceso energético muy demandado actualmente debido a que es un proceso ecológico en el que se aprovecha la energía solar para producir hidrógeno y oxígeno [242]. La anchura de la banda prohibida estrecha de los vanadatos de cobre, aproximadamente de 2 eV, y su excepcional estabilidad frente a la fotocorrosión los hacen especialmente idóneos para la fotocatalisis, ya que absorben una porción máxima del espectro solar. Sin embargo, la tecnología comercial de desdoblamiento del agua aún no se ha hecho realidad [260]. Los vanadatos de cobre también se han propuesto como materiales apropiados para su uso como cátodos en baterías de litio y baterías térmicas, como retardantes de llama y como fotocatalizadores para la purificación del agua [5, 261]. Se han descrito compuestos de vanadato de cobre con una gran variedad de estequiometrías: CuV_2O_6 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Cu}_4\text{V}_2\text{O}_9$ y $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, como se puede encontrar en las bases de datos cristalográficas [262]. Esta variedad de estequiometrías facilita la posibilidad de sintonizar las propiedades físicas y químicas de estos compuestos diferentes mediante el control de la proporción de Cu y V en la composición. En particular, entre estos compuestos de vanadio, el ortovanadato de cobre está recibiendo cada vez más atención por la ya mencionada aplicación en la separación y purificación fotocatalítica de agua de alta eficiencia, ya que tiene la ventaja adicional de que puede producirse mediante métodos de síntesis ecológicos y sencillos [263, 264]. El $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ también es un compuesto interesante para la investigación de la física fundamental porque facilita la investigación experimental de una red cristalina de tipo Kagome con espín $S = 1/2$ [256, 265], donde el espín es el del catión Cu^{2+} . Es importante destacar que los centros metálicos Cu^{2+}

tienen una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^9$ que daría lugar a orbitales electrodegenerados en ausencia de un campo cristalino⁵⁶. La degeneración orbital en los sistemas de Cu^{2+} conduce a una rica estereoquímica debido a las distorsiones de Jahn-Teller⁵⁷, además de la ya mencionada variedad en la estequiometría asociada a los vanadatos de cobre.

Han sido reportados tres polimorfos estructurales del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [266]. Estos son una estructura triclínica en condiciones ambiente (del tipo $P\bar{1}$ [267]), un polimorfo de alta temperatura que es estable a $460 < T^\circ\text{C} < 540$, con estructura monoclínica (del tipo $P2_1/c$ [266]) y otro polimorfo de alta temperatura a $540 < T^\circ\text{C} < 780$, con estructura ortorrómbica (del tipo $Cmca$ [266]), llamamos a estas fases α , β y γ respectivamente. La fase β también puede sintetizarse a partir de α aplicando condiciones de temperatura y presión de 900°C y 4 GPa [268] o mediante descomposición térmica del mineral volbortita $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [269]. En cuanto al posible polimorfismo estructural adicional del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, los cálculos de la teoría del funcional de densidad han predicho que se esperan al menos dos transiciones de fase sucesivas en el $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ a alta presión por debajo de 5 GPa a temperatura ambiente [256]. Al igual que con el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, vistos en las secciones 3.3.1 y 3.3.2, el $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ no se ha estudiado experimentalmente de forma sistemática en condiciones de alta presión previamente a este trabajo. Por tanto, con el objetivo de comparar también con los ortovanadatos ya estudiados en las secciones anteriores, presentamos un estudio combinado experimental y teórico de difracción de rayos X en polvo de la fase α bajo compresión de hasta 3,45 GPa a temperatura ambiente. El análisis teórico viene motivado por el hecho de dar más apoyo al análisis experimental, confirmando algunas de las suposiciones que tuvimos que hacer, ya que observamos una descomposición química del ortovanadato al aplicar presión.

3.3.3.1 Estructura cristalina

La figura 120 muestra la estructura cristalina de la fase ambiente del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Consiste en una estructura porosa que tiene consecuencias para el comportamiento de alta presión. En la fase α los átomos de Cu están situados en dos posiciones cristalográficas diferentes, que podemos ver en la tabla 38 más adelante. Los átomos de Cu_1 están situados en un centro de inversión, que corresponde a las ocho esquinas de la celda unidad. En condiciones ambiente, los átomos de Cu_1 están coordinados por dos átomos de oxígeno a una distancia de $1,922\text{\AA}$ y dos átomos de oxígeno a una distancia de $1,968\text{\AA}$, que juntos forman una coordinación plana cuadrada. Los átomos de Cu_2 están rodeados por un poliedro irregular de cinco átomos de oxígeno a cinco distancias diferentes que oscilan entre $1,911\text{\AA}$ y $2,124\text{\AA}$. Este poliedro tiene la forma de una bipirámide

⁵⁶Cuando se habla de campo cristalino se habla del campo electrostático en la vecindad de los iones [25] (pág. 377). Es el responsable de la rotura de la degeneración de los niveles electrónicos, normalmente de los niveles d y f .

⁵⁷Este teorema dice lo siguiente: «cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable y sufrirá una distorsión para formar un sistema de menor simetría y menor energía, eliminando así la degeneración» traducción hecha de [15] (pág. 141).

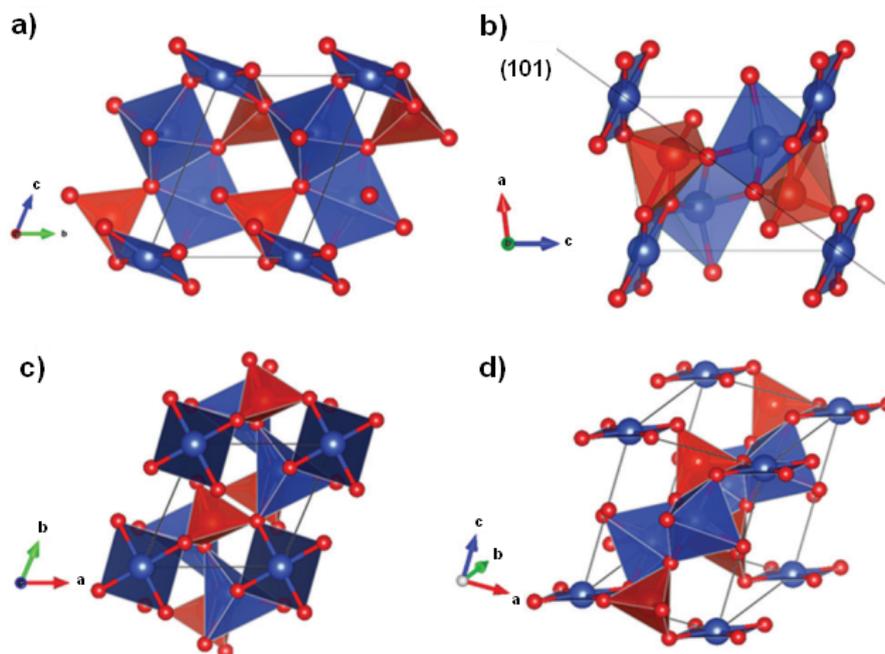


Figura 120: La estructura cristalina del α - $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Las imágenes a), b) y c) muestran las proyecciones a lo largo de los ejes a, b y c respectivamente. La figura d) muestra las celdas unidad con una orientación no estándar. Los poliedros azules son los poliedros de coordinación de los centros de Cu(II) . Hay dos tipos de poliedros de coordinación: plano cuadrado con coordinación 4 y bipirámide irregular con base triangular y coordinación 3 + 2. Los poliedros rojos representan los poliedros de coordinación de los centros de V(V) . Los pequeños círculos rojos representan átomos de oxígeno.

irregular de base triangular. Es importante notar que los átomos de Cu no muestran la típica coordinación octaédrica esperada para el Cu^{2+} como manifestación del efecto Jahn-Teller [270, 271] que suele desempeñar un papel clave en la estabilización de muchos óxidos de Cu^{2+} . Los átomos de vanadio están tetraédricamente coordinados, con una distancia V-O media de 1,727 Å. Como puede verse en la misma figura, cada bipirámide de CuO_5 comparte una esquina con un cuadrado plano de CuO_4 y un borde con otra bipirámide de CuO_5 , de esta manera forma una secuencia en zigzag siguiendo la dirección [101], como se observa en la figura 120 b). Cada una de estas cadenas está conectada a otras por unidades tetraédricas VO_4 unidas por esquinas y unidades CuO_4 unidas por esquinas. Estas secuencias dejan una gran cavidad vacía en las posiciones $(1/2, 1/2, 1/2)$, dando lugar a una característica de tipo zeolita.⁵⁸

3.3.3.2 Detalles experimentales

Se prepararon muestras policristalinas de α mediante una reacción convencional en estado sólido de CuO de pureza 99 % (Alfa Aesar) y de V_2O_5 de pureza 99,9 % (Riedel De Haen). Inicialmente

⁵⁸Las zeolitas son minerales que por su estructura cristalina, tienen grandes cavidades, pueden alojar agua en su interior.

el CuO se pulverizó finamente, luego se calentó a 500°C durante la noche en aire y se enfrió a temperatura ambiente para eliminar cualquier humedad y asegurar la ausencia de cualquier estado de oxidación inferior del cobre. Del mismo modo, el V₂O₅ se calentó a 400°C durante 6 horas para eliminar la humedad. A continuación, se mezclaron homogéneamente cantidades estequiométricas de CuO precalentado y V₂O₅ utilizando acetona como medio para moler. La mezcla homogénea se secó al aire, se prensó en forma de pella y se calentó a 450°C durante 8 horas en un crisol de platino, a continuación se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente dejándola en el horno apagado. La formación de la fase α del Cu₃V₂O₈ se confirmó mediante DRX. Además, el granulado se volvió a moler y granular hasta alcanzar un diámetro de 1 cm y un grosor de 2 mm y se calentó de nuevo a 450°C durante 6 horas en una lámina de platino, seguido de un procedimiento similar de enfriamiento lento. La muestra obtenida posteriormente se molió en un mortero de ágata para obtener un polvo de cristales de tamaño micrométrico. La composición y pureza de la muestra se confirmaron mediante un análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva EDAX, utilizando un microscopio electrónico de transmisión que funcionaba a 200 kV, que confirmó la presencia de Cu, O y V únicamente, demostrando así que se trataba de una muestra libre de impurezas. Para caracterizar la estructura cristalina a altas presiones se realizaron medidas de DRX en polvo en condiciones ambientales utilizando un difractómetro X'Pert Pro de Panalytical con radiación K α_1 de Cu de longitud de onda $\lambda = 1,5406$ Å, producido por un generador operando a 40 kV y 40 mA. Las mediciones se realizaron en el intervalo angular $10^\circ < 2\theta < 110^\circ$, con un tamaño de paso de $0,011^\circ$. La estructura cristalina se analizó mediante un refinamiento Rietveld utilizando el programa PowderCell. Se llevaron a cabo experimentos de DRX en polvo de ángulo dispersivo de alta presión a temperatura ambiente en el haz de línea I15 de I15 Diamond Light Source. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una celda de diamante de tipo membrana con tamaños de la culata del diamante de $450 \mu\text{m}$ de diámetro. Se enfocaron rayos X monocromáticos de longitud de onda $0,42466 \text{ \AA}$ hasta un tamaño de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Durante la adquisición, el DAC se giró alrededor del eje vertical (perpendicular al haz de rayos X) $\pm 10^\circ$ para mejorar la adquisición de datos. El polvo de tamaño micrométrico del Cu₃V₂O₈ se cargó en un agujero de $150 \mu\text{m}$ situado en el centro de una junta de renio, cuyo centro previamente se redujo a un grosor de $40 \mu\text{m}$. Se utilizó cobre como manómetro y se utilizó una mezcla de metanol-etanol 16:3:1 como medio transmisor de presión [44] [250]. Los patrones de DRX se recogieron utilizando un detector Pilatus 2M y se integraron en patrones unidimensionales con el programa DIOPTAS.

3.3.3.3 Detalles computacionales

Los cálculos de energía, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, a partir de primeros principios se han llevado a cabo en el marco de la teoría del funcional de densidad utilizando el paquete de programas CRYSTAL14. Los funcionales de densidad utilizados fueron los populares funcionales híbridos B3LYP y HSE06. Para los cálculos, los átomos de Cu, V y O se han descrito usando las bases gaussianas 86-4111(41D)G, 86-411d3G y 6-31d1G respectivamente, que se tomaron del

sitio web de CRYSTAL. Dado que las simulaciones por ordenador se realizaron con la intención de comparar los resultados con los de los experimentos a temperatura ambiente, en los que todos los polimorfos de $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ son paramagnéticos, los cálculos se realizaron únicamente para la configuración paramagnética. Los cálculos se realizaron a temperatura cero, ya que incorporando la temperatura [40] se comprobó que la contribución era despreciable.

La diagonalización de la matriz de Fock se realizó utilizando una rejilla adecuada de puntos k en el espacio recíproco, cuyo tamaño se eligió en función de la fase tratada, utilizando factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat $\text{IS} = \text{ISP} = 4$. Los parámetros TOLINTEG, que controlan los factores de tolerancia para las integrales de Coulomb y de intercambio, se fijaron en 8, 8, 8, 8 y 14, asegurando así una convergencia en energía total mejor que 10^{-7} Hartree en todos los casos. El porcentaje de mezcla de matrices Fock/Kohn-Sham se fijó en $\text{IPMIX} = 40$. La elección del funcional de intercambio y correlación tiene una influencia significativa en las propiedades calculadas [121], por lo que se realizaron optimizaciones completas de la estructura utilizando los funcionales B3LYP y HSE06. Los cálculos se realizaron para los polimorfos α , β y γ del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, también consideramos la posible descomposición de α en CuO [272] más V_2O_5 [273]. Para tener en cuenta las interacciones de largo alcance, incluimos las contribuciones semiempíricas propuestas por Grimme, que se sabe que ofrecen una descripción precisa para los óxidos metálicos.

Los parámetros estructurales se optimizaron en todos los volúmenes seleccionados en los cálculos. Hemos obtenido curvas de entalpía-presión para los polimorfos $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ con el fin de investigar la estabilidad energética. También hemos calculado la presión de disociación y los parámetros de compresibilidad.

3.3.3.4 Resultados experimentales

La figura 121 muestra el refinamiento de Rietveld realizado en los experimentos del patrón integrado de DRX adquirido en condiciones ambiente que confirma la fase α de la muestra, lo que nos permitió seguir con nuestras medidas de altas presiones. En el refinamiento, el fondo se ajustó con un polinomio Chebyshev de octavo orden. Las reflexiones se ajustaron utilizando funciones pseudoVoigt. Las coordenadas atómicas determinadas a partir del refinamiento de Rietveld están en muy buena concordancia con las de nuestros cálculos DFT y con las reportadas en la literatura [267]. Los refinamientos de Rietveld se realizaron con el mínimo número de parámetros para obtener ajustes de buena calidad a las posiciones de los picos. Posteriormente, se refinaron las posiciones atómicas para ajustarse mejor a las intensidades de los picos, seguido en última instancia por el refinamiento del parámetro de desplazamiento atómico B, que explica la reducción observada de las intensidades de los rayos X difractados, particularmente en los ángulos de difracción más altos.

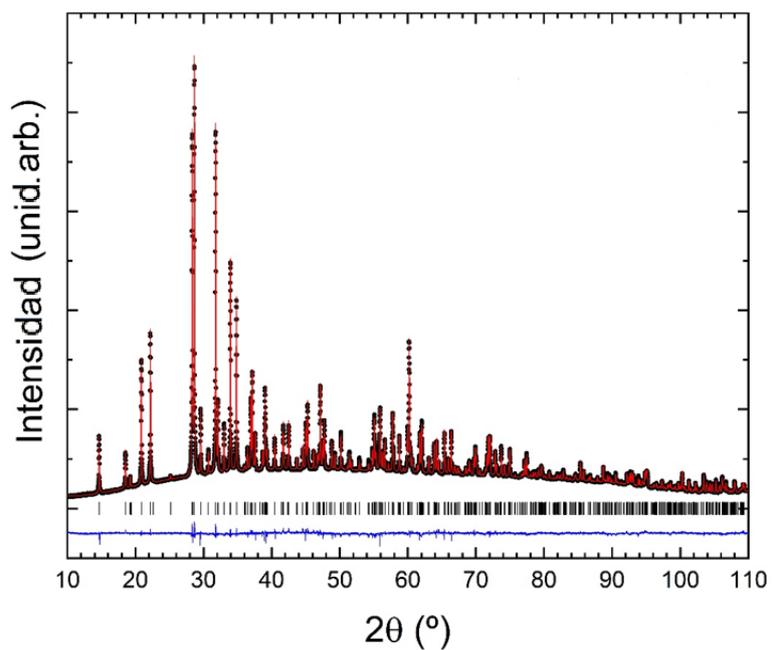


Figura 121: Patrón de DRX en polvo integrado del $\alpha\text{-Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ adquirido en condiciones ambiente. Los datos experimentales se muestran en negro. El refinamiento Rietveld calculado se muestra en rojo. La diferencia entre los datos experimentales y el refinamiento se muestra en azul. Las marcas verticales indican la posición angular a la que difractan los rayos X.

Los parámetros de red obtenidos y las coordenadas atómicas se muestran en la tabla 38.

Tabla 38: Datos cristalinos experimentales y teóricos y coordenadas atómicas para la fase α en condiciones ambiente. Los datos cristalinos se determinaron mediante el refinamiento Rietveld de los datos experimentales, para los que las ocupaciones atómicas se limitaron al valor 1 y se refinó el factor de desplazamiento global, dando como resultado $B = 0,58(4)\text{\AA}^2$, con los correspondientes parámetros de bondad $R_p = 5,18\%$ y $R_{wp} = 7,08\%$.

$\alpha\text{-Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$							
Parámetros de red y volumen							
a (Å)		5,19602(7)					
b (Å)		5,3549(7)					
c (Å)		6,50504(7)					
α (°)		69,689(9)					
β (°)		88,689(9)					
γ (°)		68,080(9)					
V (Å ³)		155,7(3)					
		$\alpha\text{-Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$			[267]		
Átomo	P. Wyckof	x	y	z	x	y	z
Cu ₁	1a	0	0	0	0	0	0
Cu ₂	2i	0,2858(5)	0,2160(5)	0,3103(5)	0,2859(1)	0,21618(9)	0,31047(7)
V	2i	0,3713(5)	0,3539(5)	0,7826(5)	0,3712(1)	0,3538(1)	0,78267(8)
O ₁	2i	0,8602(9)	0,3128(9)	0,3406(9)	0,8601(5)	0,3130(5)	0,3408(4)
O ₂	2i	0,3103(9)	0,6287(9)	0,1651(9)	0,3100(5)	0,6289(5)	0,1652(4)
O ₃	2i	0,2364(9)	0,1927(9)	0,0269(9)	0,2365(5)	0,1929(5)	0,0267(4)
O ₄	2i	0,3861(9)	0,1687(9)	0,6072(9)	0,395	0,179	0,604
		B3LYP			HSE06		
Átomo	P. Wyckof	x	y	z	x	y	z
Cu ₁	1a	0	0	0	0	0	0
Cu ₂	2i	0,271	0,238	0,307	0	0	0
V	2i	0,372	0,366	0,781	0,373	0,367	0,783
O ₁	2i	0,85	0,297	0,347	0,848	0,29	0,344
O ₂	2i	0,305	0,631	0,153	0,303	0,63	0,152
O ₃	2i	0,229	0,195	0,024	0,229	0,194	0,025
O ₄	2i	0,395	0,179	0,604	0,392	0,182	0,604

En la figura 122 a) se muestran todos los patrones de DRX hasta 1,35 GPa. Los refinamientos de Rietveld se muestran para los datos a presión ambiente y a una presión de 1,35 GPa. La estructura α se confirma en ambos casos, sin embargo el refinamiento Rietveld a la presión más alta de 1,35 GPa no tiene en cuenta las intensidades de los picos pertenecientes a las familias

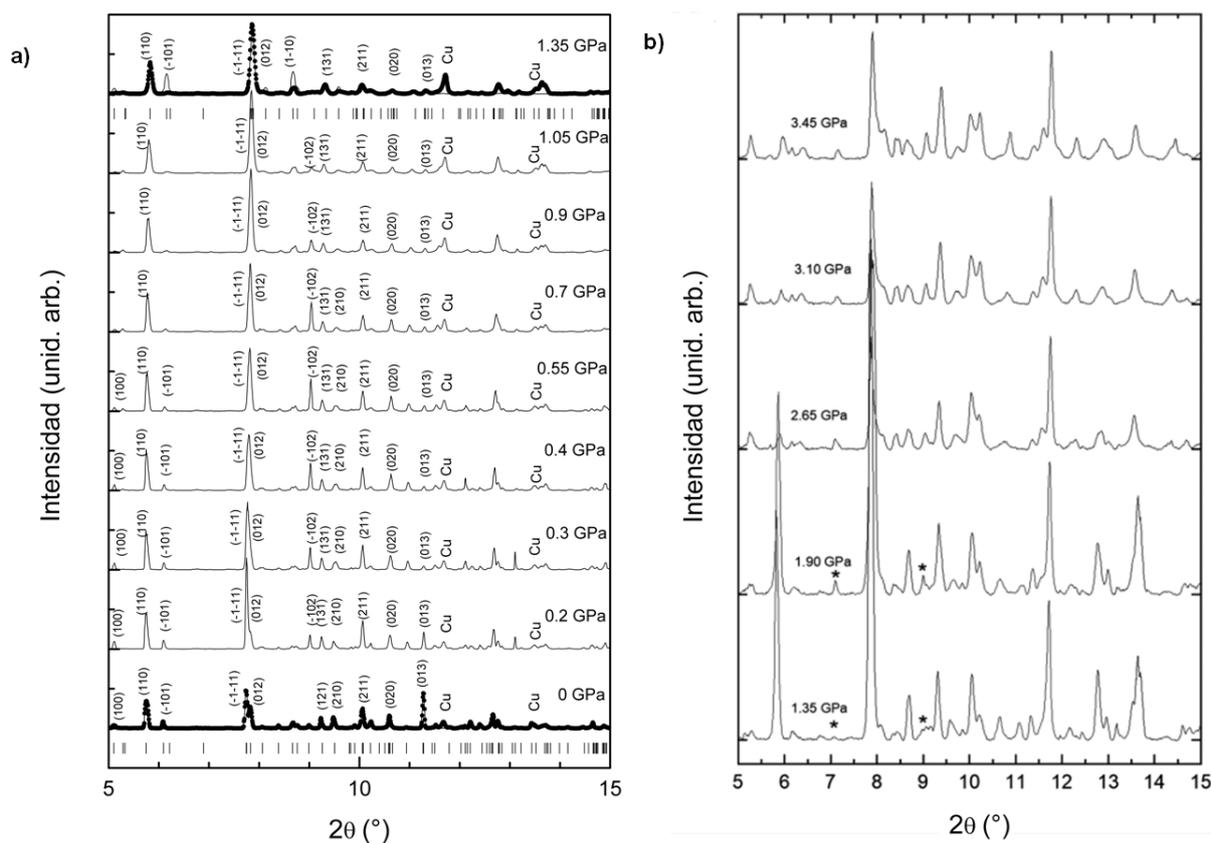


Figura 122: Patrones integrados de DRX del α - $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ adquiridos en compresión hasta 3,45 GPa. La figura a) son los datos a baja presión antes de la descomposición inducida por la presión. Se incluyen perfiles de refinamiento Rietveld para los datos adquiridos a 0 y 1,35 GPa. La figura b) son los datos de mayor presión adquiridos en la compresión posterior tras el inicio de la descomposición de la muestra. Los asteriscos indican la descomposición química inducida por la presión del α - $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en $\text{CuO} + \text{V}_2\text{O}_5$.

crystallográficas ($\bar{1}01$), (012) y ($1\bar{1}0$) debido al inicio de la descomposición química. El patrón integrado a 1,35 GPa se muestra con más detalle en la figura 122 b) junto con los patrones de DRX adquiridos tras una mayor compresión a 3,45 GPa. El inicio de la descomposición inducida por presión de la fase α se observa a 1,35 GPa, por lo que α se descompone en $\text{CuO} + \text{V}_2\text{O}_5$, como podemos observar en la figura 123 a). Esta descomposición viene indicada por la aparición de nuevas picos aproximadamente en 7° y 9° y por la pérdida de intensidad del pico (110) en el ángulo cercano a $5,8^\circ$. Consideramos además la posibilidad de una descomposición de la fase α en $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y $2\text{CuO} + \text{CuV}_2\text{O}_6$, que se puede observar en las figuras 123 b) y 123 c). Sin embargo, ninguna de estas opciones explica los patrones de difracción observados.

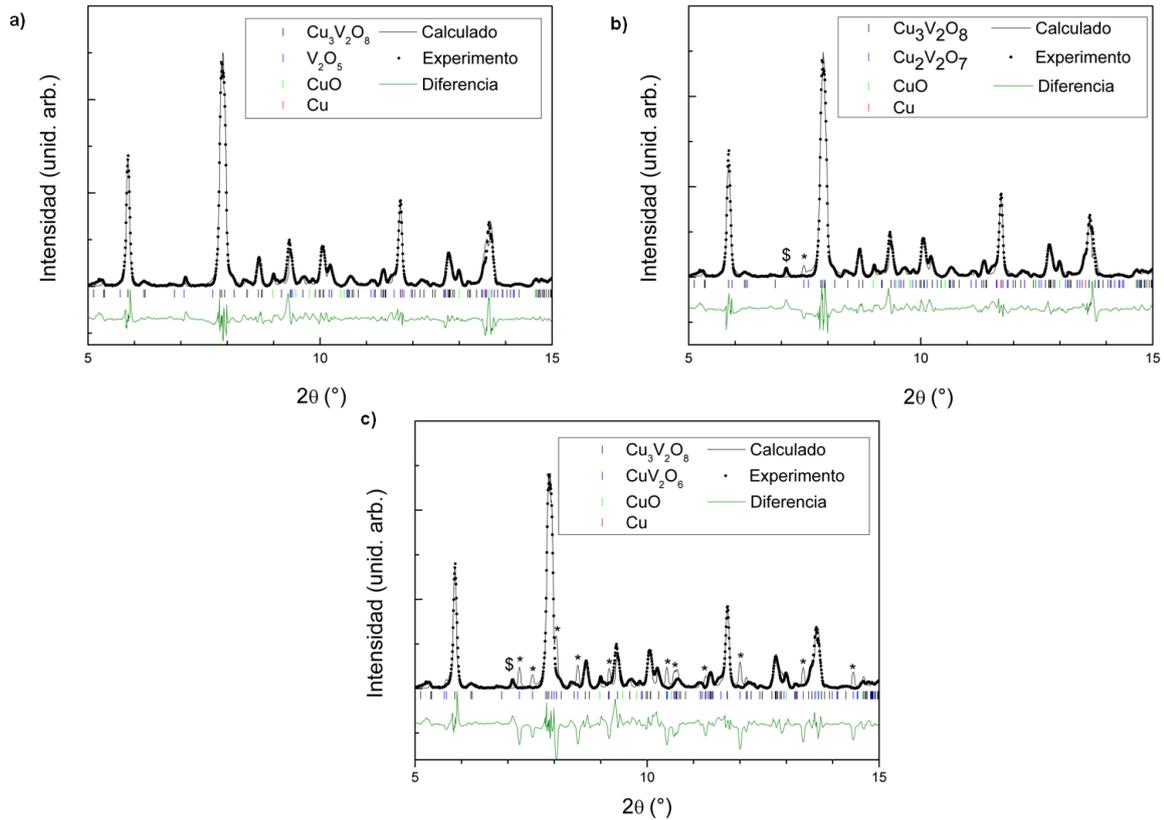


Figura 123: Patrón de DRX integrado adquirido a 1,9 GPa tras el inicio de la descomposición de la muestra y ajustado con diferentes mezclas de fases. Las mezclas de fases consisten en la fase α más distintas descomposiciones: a) $\text{CuO} + \text{V}_2\text{O}_5$, b) $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y c) $2\text{CuO} + \text{CuV}_2\text{O}_6$. Las marcas corresponden a las posiciones de los picos calculados. Los asteriscos indican los picos calculados que no se observan experimentalmente y \$ indica los picos experimentales que no se predicen a partir de las fases seleccionadas.

Los parámetros de red de la celda unidad de α se extrajeron de los datos experimentales de alta presión mediante la técnica de refinamiento Le Bail y se muestran en la figura 124. Solo se analizaron los datos por debajo de 1,35 GPa debido a la descomposición química a presiones más altas. Los datos del volumen y la presión se ajustaron con una ecuación de estado de BM de segundo orden. Para los datos experimentales, solo se utilizaron los datos entre 0,3 y 1,35 GPa y el punto de presión ambiente fuera de la DAC, lo que dio como resultado los siguientes valores para los parámetros de la EOS: $V_0 = 155,7(1)\text{\AA}^3$ y $B_0 = 52(2)$ GPa. Para la EOS experimental, el V_0 determinado concuerda exactamente con el volumen a presión ambiente medido mediante DRX en polvo y mostrado en la tabla 38. El módulo de compresibilidad obtenido convierte al $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en el más compresible de los vanadatos conocidos, seguido del InVO_4 que tiene un módulo de compresibilidad de 69 GPa [153].

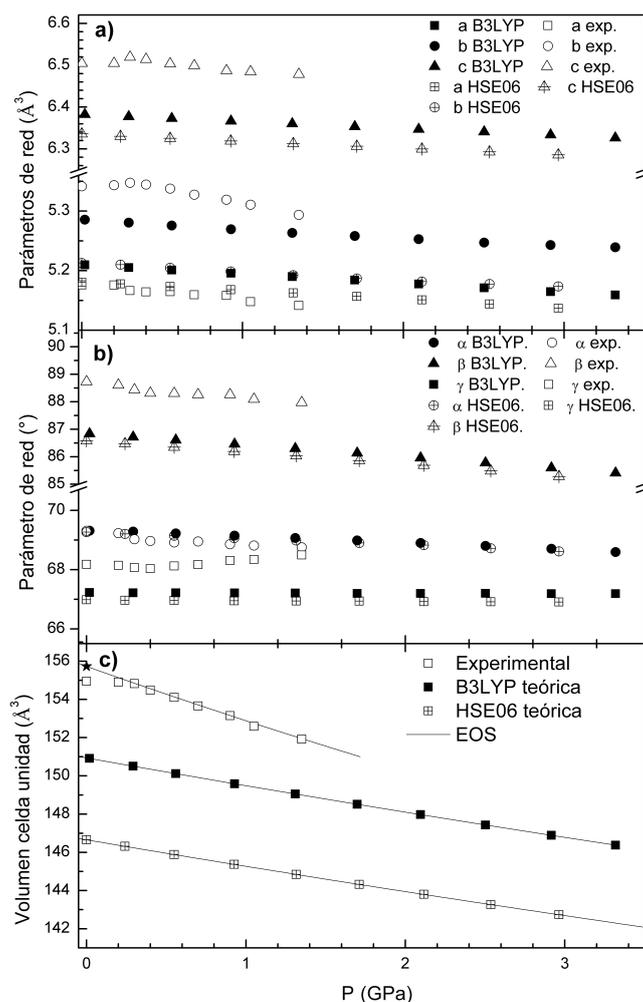


Figura 124: Parámetros de red determinados experimentalmente y calculados teóricamente de la fase α del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en función de la presión. En a) tenemos las constantes de red a , b y c . En b) tenemos los ángulos entre las constantes de red α , β y γ . En c) tenemos el volumen de la celda unidad.

Los valores y vectores propios del tensor de compresibilidad los mostramos en la tabla 39, fueron obtenidos utilizando el programa web *PASCal*. La respuesta de los parámetros de red de α a la presión es claramente no isotrópica, siendo dos direcciones, $\vec{e}_{\nu 1}$ y $\vec{e}_{\nu 2}$, mucho más compresibles que la tercera que, por el contrario, experimenta una ligera expansión. La respuesta anisotrópica a la presión es un resultado directo del hecho de que la estructura cristalina consiste esencialmente en cadenas unidimensionales de bipirámides de CuO_5 y cuadrados planares de CuO_4 que forman una secuencia en zigzag siguiendo la dirección $[101]$, como se muestra en la figura 122 b), en lugar de una red 3D extendida.

Tabla 39: Valores propios y vectores propios del tensor de compresibilidad isoterma del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	$\vec{e}_{\nu i}$
$\lambda_1 = 14(1)$	$\vec{e}_{\nu 1} = (-0, 3273, -0, 7207, 0, 6111) \approx (-3, 7, 6)$
$\lambda_2 = 6, 2(1)$	$\vec{e}_{\nu 2} = (-0, 2904, 0, 8048, 0, 5177) \approx (-3, 8, 5)$
$\lambda_3 = -1(1)$	$\vec{e}_{\nu 3} = (-0, 829, 0, 4425, -0, 3419) \approx (-8, 4, -3)$

3.3.3.5 Resultados teóricos

Los cálculos DFT los realizamos utilizando los funcionales B3LYP y HSE06 para presiones comprendidas entre 0 y 6 GPa. Los cálculos muestran que α es el polimorfo con la entalpía más baja. Los cálculos DFT proporcionan una dependencia con la presión de los parámetros de red muy similar a la de los experimentos, aunque con una ligera subestimación sistemática del volumen inicial de la celda unidad a presión ambiente, como se puede observar en la figura 124. La subestimación es aproximadamente del 1,2% para B3LYP y del 2% para HSE06. Se han encontrado discrepancias similares en muchos óxidos [274] y están relacionadas con las aproximaciones utilizadas para describir la correlación y la energía de intercambio. Los volúmenes de la celda unidad calculados utilizando el funcional B3LYP se ajustaron con una EOS de BM de tercer orden, obteniendo los siguientes parámetros: $V_0 = 150,9(5)\text{\AA}^3$, $B_0 = 101(2)$ GPa y $B'_0 = 4,4(3)$. Los datos equivalentes calculados utilizando el funcional HSE06 se ajustaron con los siguientes parámetros: $V_0 = 146,7(5)\text{\AA}^3$, $B_0 = 103(2)$ GPa y $B'_0 = 4,4(3)$. Estos datos, junto con sus correspondientes parámetros de red, se muestran con los datos experimentales en la figura 124. Los volúmenes teóricos a presión cero están subestimados cuando se comparan con el volumen experimental, sin embargo el volumen obtenido con B3LYP concuerda mejor. Utilizando la EOS experimental, el volumen a presión cero obtenido con B3LYP corresponde a una presión de $P \approx 3,3$ GPa. Este es un factor de corrección importante para la interpretación posterior de los cálculos de entalpía. Los módulos de compresibilidad teóricos de B3LYP y HSE06 son un factor 2 más grandes que el módulo de compresibilidad experimental, aunque concuerdan mejor con la experiencia que el módulo de compresibilidad calculado en [275], que oscila entre 117 y 127 GPa. La sobreestimación de B_0 por DFT es una consecuencia directa de la subestimación del volumen.

Para profundizar en el estudio de la descomposición química inducida por la presión investigamos la estabilidad termodinámica de la fase α mediante cálculos DFT. Determinamos la entalpía relativa ΔH frente a la presión de las distintas fases y de los productos de la descomposición $3\text{CuO} + \text{V}_2\text{O}_5$, todas las entalpías relativas son con respecto a la de la fase α . La fase γ no se representa porque su entalpía es mucho mayor y no aparece en la gráfica. Según estos cálculos, que presentamos en la figura 125, los productos de descomposición son termodinámicament

más estables frente a la fase α , incluso a presión ambiente. Utilizando el factor de corrección

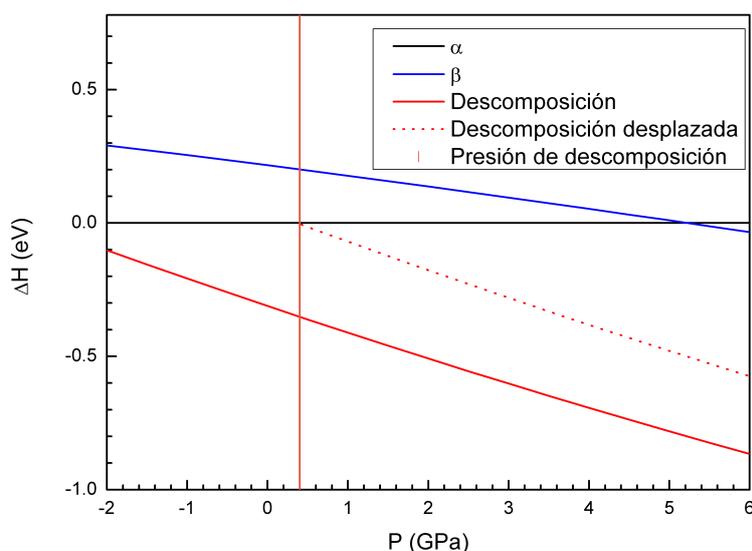


Figura 125: Entalpías relativas con respecto a la fase α calculadas con B3LYP de las distintas fases y de los productos de descomposición frente a la presión.

de 3,3 GPa, la entalpía de los productos de descomposición puede desplazarse mediante esta corrección, como se ve en la misma figura con la línea discontinua roja. Después de hacer la corrección y habiendo extrapolado los datos para ver dónde corta, la entalpía de los productos de descomposición se vuelve más estable que la fase α a 0,4 GPa, lo que concuerda en general con la observación experimental del inicio de la descomposición alrededor de 1,35 GPa. El hecho de que el gráfico ΔH para la descomposición frente a los óxidos binarios tenga una pendiente negativa indica que la posibilidad de descomposición aumenta con la presión. La fase β también es termodinámicamente inestable hacia la descomposición en los óxidos padre⁵⁹. En particular, la entalpía de β se hace menor que la de α a 5,2 GPa, pero a esta presión la entalpía de β ya es más de 2 eV mayor que la de los productos de descomposición. Así pues, la transición $\alpha \rightarrow \beta$ es impedida por la descomposición química del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en $3\text{CuO} + \text{V}_2\text{O}_5$.

3.3.4 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$

Ya hemos comentado que los ortovanadatos están recibiendo mucha atención debido a sus muchas potenciales aplicaciones, en concreto el $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ como fotocatalizador impulsado por luz [276], entre otras.

Los experimentos de difracción de rayos X han demostrado que el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (sección 3.3.1.4) y el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (sección 3.3.2.4) permanecen estables en la fase de baja presión hasta 15 GPa. En el $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [277], el inicio de una transición de fase estructural se ha localizado más allá de 10 GPa y en el $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ se observa una descomposición a bajas presiones (sección

⁵⁹Se les nombra como padre ya que a partir de estos óxidos se sintetiza el ortovanadato de cobre, como explicamos en la sección 3.3.3.2.

3.3.3.4). Por otra parte, se ha determinado que los módulos de compresibilidad de los vanadatos de $Mg_3V_2O_8$ abarcan un intervalo de valores de 100 GPa a 140 GPa. Sin embargo, aún no se ha establecido una comprensión sistemática de este parámetro físico. Si añadimos el hecho de que nunca se ha hecho un estudio de altas presiones del $Mg_3V_2O_8$, tenemos la oportunidad de hacer un estudio teórico sobre la compresibilidad de este material que nos ayude a hacer una sistemática con los otros ortovanadatos estudiados en este trabajo.

3.3.4.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina del $Mg_3V_2O_8$ es isomorfa al $Zn_3V_2O_8$, $Ni_3V_2O_8$ y la fase γ del $Cu_3V_2O_8$. Su estructura prototípica está descrita por la estructura cristalina ortorrómbica (del tipo $Cmca$) y tiene cuatro nudos en la celda unidad [203, 244, 255, 256]. Aunque ya hemos comentado esta estructura en apartados anteriores de los ortovanadatos, en esta sección vamos repetir brevemente lo fundamental. Esta estructura ortorrómbica se representa en la figura 126. Está

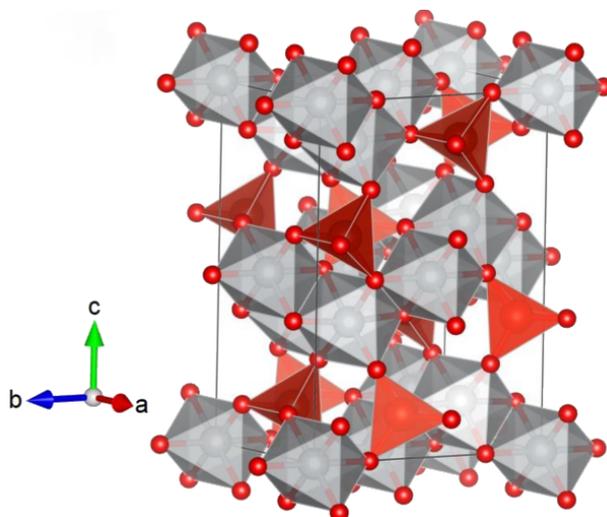


Figura 126: Representación esquemática de la estructura cristalina del $Mg_3V_2O_8$. Los octaedros MgO_6 se muestran en gris y los tetraedros VO_4 en rojo. Los círculos rojos representan los átomos de oxígeno.

formada por octaedros MgO_6 de bordes compartidos formando escaleras bidimensionales de tipo Kagome, que están separadas por tetraedros aislados VO_4 que comparten átomos de oxígeno en las esquinas con los octaedros MgO_6 .

3.3.4.2 Detalles computacionales

Los cálculos de energía a partir de primeros principios se realizaron dentro del marco teórico de DFT utilizando el paquete de programas CRYSTAL14. Las funciones de correlación de intercambio se describieron utilizando tres aproximaciones diferentes: los funcionales híbridos Becke-Lee-Yang-Parr y Heyd-Scuseria-Ernzerhof, y el funcional estándar Perdew-Burke-Ernzerhof. Los

conjuntos de bases electrónicas empleados para describir los átomos se tomaron de la página web de CRYSTAL.

Fijando los factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat en $IS = ISP = 4$ hemos controlado la diagonalización de la matriz de Fock. Este procedimiento se llevó a cabo utilizando rejillas adecuadas de puntos k irreducibles en el espacio recíproco. Los parámetros TOLINTEG, que controlan los factores de tolerancia para las integrales de Coulomb y de intercambio, se fijaron en 10^{-8} y 10^{-14} para asegurar una convergencia en energía total más precisa que 10^{-7} Hartree. Los errores numéricos relativos en la determinación de los parámetros de red son inferiores a 10^{-4} . Basándonos en nuestros trabajos previos, explicados en las secciones anteriores, hemos empleado solo el funcional B3LYP para los presentes estudios a alta presión. Para considerar las interacciones de Van der Waals de largo alcance, las incluimos en los cálculos utilizando las contribuciones semiempíricas propuestas por Grimme, que son especialmente útiles para dar una descripción precisa de los óxidos metálicos. A partir de los cálculos de energía, se calculó la relación entre la presión y el volumen a partir de las curvas de energía y volumen. La entalpía de los diferentes polimorfos se determinó utilizando $H = E + PV$. Las estructuras cristalinas se representaron utilizando VESTA, que también se utilizó para calcular los volúmenes poliédricos.

3.3.4.3 Resultados teóricos

En la tabla 40 proporcionamos los valores de los parámetros de red teóricas para el $Mg_3V_2O_8$ utilizando B3LYP.

Tabla 40: Parámetros de red y volumen del $Mg_3V_2O_8$ a presión cero calculados teóricamente. Se comparan con los experimentos. La última columna es la diferencia relativa entre los cálculos y los experimentos.

Parámetros	B3LYP	Exp. [255]	ε (%)
a (Å)	5,9061	6,053	2,4
b (Å)	11,2516	11,442	1,7
c (Å)	8,1216	8,33	2,5
V (Å ³)	539,705	576,923	6,4

Observando la tabla extraemos las mismas conclusiones que con los ortovanadatos de zinc y níquel, los errores relativos son los típicos entre experimentos y teoría.

En la tabla 36, hemos mostrado el volumen de la celda unidad optimizada con los funcionales HSE06 y PBE a presión cero. Podemos confirmar la tendencia vista en el ortovanadato de zinc y del ortovanadato de níquel, los errores relativos son más pequeños con el funcional B3LYP. La buena concordancia entre experimentos y cálculos con B3LYP muestran que el funcional B3LYP describe los ortovanadatos con mayor precisión que los otros dos funcionales que

hemos probado. También hemos mostrado los cálculos hechos con VASP y reflejados en MP, comprobando que los cálculos VASP sobrestiman sistemáticamente el volumen a presión cero.

Tabla 41: Volumen del $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ calculado con los funcionales HSE06 y PBE. También se indica la diferencia relativa entre los cálculos y los experimentos indicados en la tabla 40. También se incluyen los resultados de MP.

V_{HSE06} (\AA^3)	V_{PBE} (\AA^3)	ε_{HSE06} (%)	ε_{PBE} (%)	V_{MP} (\AA^3)	ε_{MP} (%)
530,461	541,487	8,1	6,1	599,51	3,9

Para finalizar la sección, veremos la evolución de los parámetros de red con la presión. En la figura 127 representamos esta evolución.

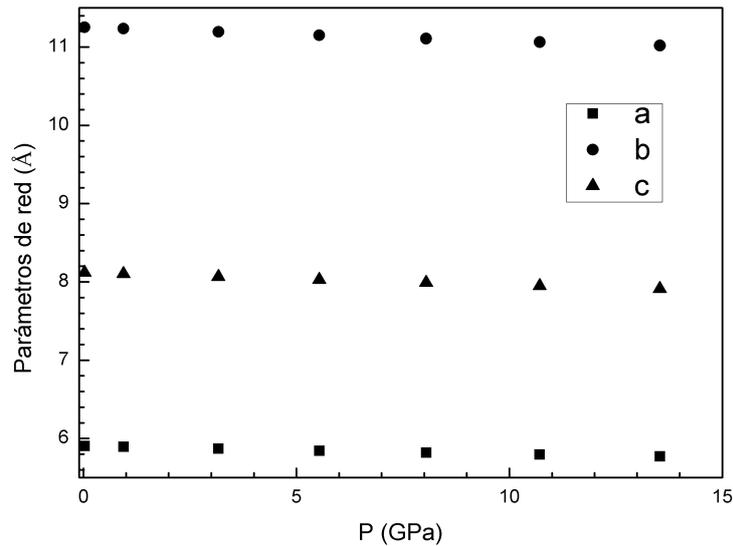


Figura 127: Dependencia calculada de los parámetros de red del $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ con la presión. Los diferentes parámetros de red se identifican en las figura.

Mediante el cálculos de los autovalores del tensor de compresibilidad hemos determinado los coeficientes de compresibilidad lineal, que mostramos en la tabla 42. Encontramos que las compresibilidades también siguen el patrón $\lambda_1 > \lambda_3 > \lambda_2$.

Tabla 42: Valores propios calculados del $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Los autovectores al ser la estructura ortorrómbica tienen las direcciones de los ejes de la celda.

λ_i (10^{-3} GPa^{-1})
$\lambda_1 = 2,59(1)$
$\lambda_2 = 1,59(1)$
$\lambda_3 = 2,37(1)$

3.3.5 $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$

Los motivos expuestos en la sección 3.3.4 son los mismos que nos llevan también a estudiar este compuesto. El hecho de que no haya estudios de este compuesto nos impulsa a incluirlo en el grupo de ortovanadatos que queremos estudiar para establecer alguna sistemática en esta familia. El estudio será teórico mediante cálculos DFT. El objetivo es que los resultados de estos estudios impulsen nuevas investigaciones en estos materiales.

También se ha estudiado la posible existencia en el $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ de un polimorfo no descrito anteriormente.

3.3.5.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina del $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ es ortorrómbica y se describe en la figura 128. La estructura

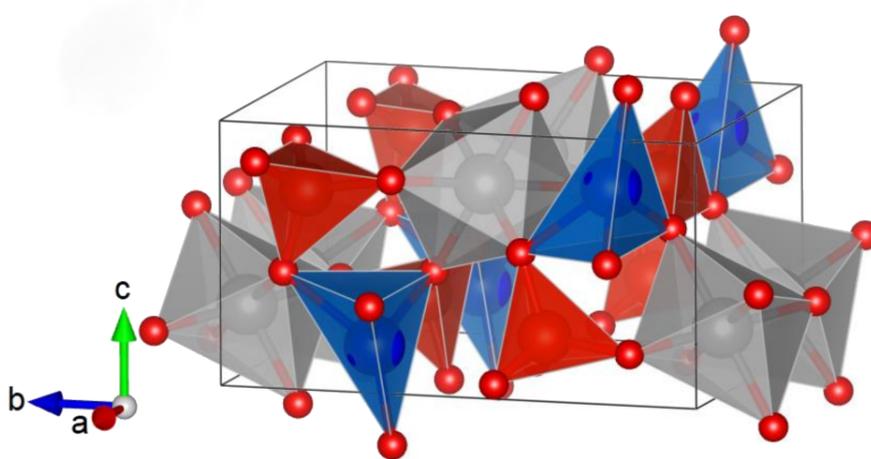


Figura 128: Representación esquemática de la estructura cristalina del $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ utilizando el tipo de grupo espacial cristalográfico $Pmc2_1$. Los octaedros CdO_6 se muestran en gris, los tetraedros CdO_4 en azul y los tetraedros VO_4 en rojo. Los círculos rojos representan los átomos de oxígeno.

ha sido descrita en la literatura por el tipo de grupo espacial cristalográfico $Pnma$ y tiene dos unidades fórmula por celda unidad [278]. Sin embargo, en esta descripción, hay una posición Wyckoff 4c ocupada por átomos de Cd con un factor de ocupación igual a $1/2$. Encontramos

que si la estructura se describe por el tipo de grupo espacial cristalográfico ortorrómbico $Pmc2_1$ (un subgrupo de $Pnma$) la posición Wyckoff 4c del Cd se divide en una posición Wyckoff 2a y otra 2b. Suponiendo que los átomos de Cd están en los sitios 2a, y los sitios 2b están vacantes, se obtiene una estructura cristalina equivalente. Sin embargo, en este caso, todas las posiciones atómicas tienen un factor de ocupación estructural igual a 1. Ambas descripciones dan patrones de difracción de rayos X idénticos y pueden utilizarse para describir la estructura del $Cd_3V_2O_8$. Sin embargo, la segunda estructura es la más conveniente para los cálculos. En consecuencia, al describir el $Cd_3V_2O_8$ en este trabajo, utilizaremos el grupo espacial $Pmc2_1$. Como se muestra en la figura, la estructura del ortovanadato de cadmio está compuesta por octaedros CdO_6 que comparten aristas formando cadenas en la dirección $[100]$, estas están separadas por una cadena de unidades tetraédricas alternantes CdO_4 y VO_4 .

En nuestro estudio también hemos considerado un segundo posible polimorfo para el $Cd_3V_2O_8$, isomorfo al $Zn_3V_2O_8$, al $Mg_3V_2O_8$ y al $Ni_3V_2O_8$. Lo denominaremos α - $Cd_3V_2O_8$ para utilizar el mismo nombre empleado en la bibliografía para los vanadatos isomorfos. Por el otro lado, denominaremos β - $Cd_3V_2O_8$ al polimorfo previamente descrito en la bibliografía con el tipo de grupo espacial cristalográfico $Pmc2_1$.

3.3.5.2 Detalles computacionales

Utilizamos el paquete CRYSTAL14 para los cálculos DFT que nos permitieron calcular la energía total del sistema. Las funciones de correlación e intercambio se describieron utilizando los funcionales híbridos B3LYP y HSE06, y el ampliamente utilizado PBE. Los conjuntos de bases electrónicas empleados para describir los átomos se tomaron de la página web de CRYSTAL.

Los factores de contracción Pack-Monkhorst/Gilat, que controlan la diagonalización de la matriz de Fock, se fijaron en $IS = ISP = 4$. Esto lo conseguimos utilizando una rejilla adecuada de puntos k del espacio recíproco. Los parámetros que controlan los factores de tolerancia para las integrales de Coulomb y de intercambio se fijaron en 8 y 14 para asegurar una convergencia en energía total más precisa que 10^{-7} Hartree. Los errores numéricos relativos en la determinación de los parámetros de red son inferiores a 10^{-4} . El porcentaje de mezcla de las matrices Fock/Kohn-Sham se fijó en 40. Hemos empleado solo el funcional B3LYP para los presentes estudios a alta presión, las conclusiones de los estudios teóricos previos de nuestros experimentos avalan este proceder. Para dar una descripción precisa de los óxidos metálicos es necesario tener en cuenta las interacciones de Van der Waals, implementadas con las contribuciones semiempíricas propuestas por Grimme.

3.3.5.3 Resultados teóricos

Curiosamente, nuestros cálculos descubrieron que el α - $Cd_3V_2O_8$ tiene una entalpía menor que el β - $Cd_3V_2O_8$ desde la presión ambiente hasta 14 GPa, como puede observarse en la figura 129, aumentando la diferencia de entalpía a medida que aumenta la presión. Este resultado significa que la fase α es termodinámicamente más estable. Esto significa que podría sintetizarse en

condiciones ambiente utilizando una ruta de síntesis diferente a la utilizada por Ben Yahia et al. [278], o la transición de fase $\beta \rightarrow \alpha$ podría deberse a presiones relativamente bajas a temperatura

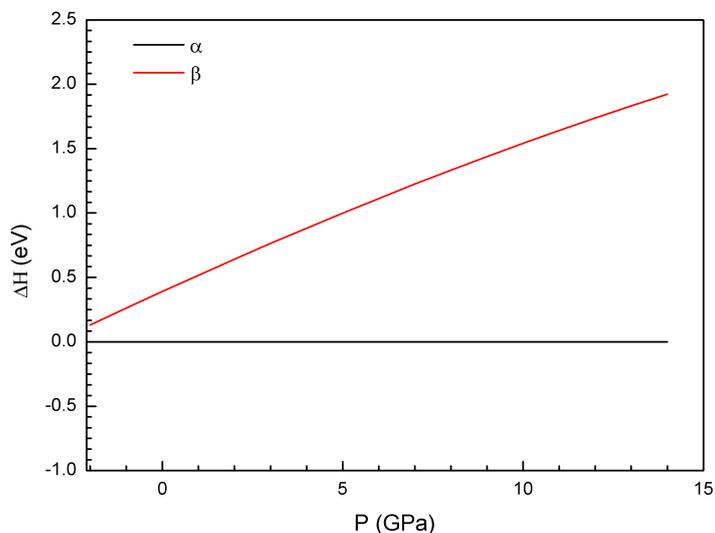


Figura 129: Diferencia de entalpía calculada en función de la presión entre la fase α y la fase β del $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ utilizando $\alpha\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ como referencia. La entalpía del $\alpha\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ es la más baja en todo el intervalo de presiones.

ambiente. El hecho de que el volumen de la celda unidad del $\alpha\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ normalizado a un nudo sea un 6% menor que el volumen por unidad fórmula del $\alpha\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$, cuyos volúmenes son $168,1\text{\AA}^3$ y $178,5\text{\AA}^3$ respectivamente, concuerda con la segunda hipótesis.

Las posiciones atómicas calculadas del $\alpha\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ se indican en la tabla 43.

Tabla 43: Posiciones atómicas calculadas de la fase α con B3LYP.

Átomo	P. Wyckof	x	y	z
Cd ₁	4a	0	0	0
Cd ₂	8e	0,25	0,1554	0,25
V	8f	0	0,3902	0,1247
O ₁	8f	0	0,2784	0,2491
O ₂	8g	0	0,0121	0,247
O ₃	16g	0,2134	0,3815	0,9847

En la tabla 44 proporcionamos los valores de los parámetros de red teóricos para el $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ utilizando B3LYP, mostramos ambas fases en la tabla.

Tabla 44: Parámetros de red y volumen del $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ a presión cero calculados con B3LYP. En a) tenemos la fase α . Se muestra en b) la fase β , donde se comparan con los experimentos. La última columna es la diferencia relativa entre los cálculos y los experimentos.

a)			
Parámetros	B3LYP	Exp. [203]	ε (%)
a (Å)	5,8744	6,9882	1,6
b (Å)	5,3107	5,3251	0,3
c (Å)	9,7796	9,8133	0,3
V (Å ³)	357,032	365,18	2,2
b)			
Parámetros	B3LYP		
a (Å)	6,5837		
b (Å)	11,9604		
c (Å)	8,5473		
V (Å ³)	673,046		

Podemos observar que al igual que en los otros ortovanadatos anteriores, los errores relativos son comparables a los errores relativos típicos entre cálculos y experimentos de óxidos complejos cuando se utilizan los funcionales B3LYP [227]. Como también ocurre en nuestros experimentos con los otros vanadatos que hemos estudiado.

En la tabla 45, hemos mostrado el volumen de la celda unidad a presión cero obtenido tras la optimización utilizando los funcionales HSE06 y PBE. La buena concordancia entre experimentos y cálculos con B3LYP, además del hecho de que presenta menor error relativos, confirma una vez más que el funcional B3LYP describe a los ortovanadatos con mayor precisión que los otros dos funcionales. En la misma tabla se observa la comparación con los datos calculados en MP, confirmando otra vez la subestimación por parte del funcional PBE en VASP.

Tabla 45: Volumen de las dos fases del $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ calculado con los funcionales HSE06 y PBE. También se indica la diferencia relativa entre los cálculos y los experimentos indicados en la tabla 44 para el caso de a) β . También se incluyen los resultados de MP. En b) tenemos la fase β .

a)					
V_{HSE06} (\AA^3)	V_{PBE} (\AA^3)	ε_{HSE06} (%)	ε_{PBE} (%)	V_{MP} (\AA^3)	ε_{MP} (%)
348,866	355,061	4,5	2,8	384,85	5,4
b)					
V_{HSE06} (\AA^3)			V_{PBE} (\AA^3)		
656,413			669,242		

Ahora nos disponemos a comentar cómo cambian los parámetros de red con la presión. En la figura 130 representamos esta evolución. A partir de estos resultados hemos calculado las com-

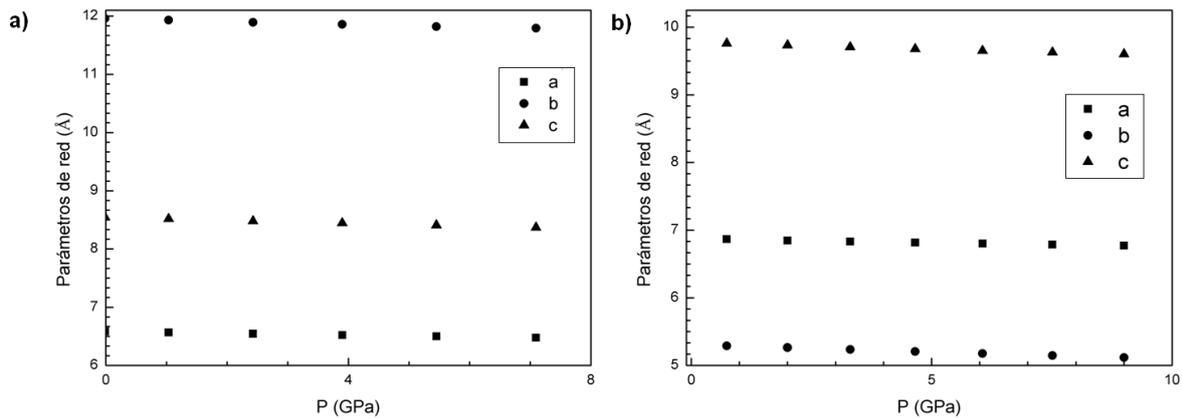


Figura 130: Dependencia calculada de los parámetros de red con la presión: a) α y b) β . Los diferentes parámetros de red se identifican en las figura.

presibilidades axiales calculando los autovalores del tensor de compresibilidad, estos se resumen en la tabla 46. Encontramos que las compresibilidades de α siguen el mismo patrón que los ortovanadatos de zinc, níquel y magnesio. En el caso del $\beta\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$, la respuesta a la compresión también es anisótropa, siendo el material considerablemente más compresible a lo largo del eje a que a lo largo de las direcciones perpendiculares.

Tabla 46: Valores propios calculados de las fases a) α y b) β .

a)	b)
λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)	λ_i (10^{-3} GPa $^{-1}$)
$\lambda_1 = 2,73(4)$	$\lambda_1 = 4,16(4)$
$\lambda_2 = 1,76(6)$	$\lambda_2 = 1,88(1)$
$\lambda_3 = 2,27(11)$	$\lambda_3 = 1,56(3)$

3.3.6 Comparativa

Con respecto a las compresibilidades de los ortovanadatos $Zn_3V_2O_8$, $Ni_3V_2O_8$, $Mg_3V_2O_8$ y $Cd_3V_2O_8$ podemos comentar algunos aspectos.

En el caso de los cuatro compuestos isomorfos (los descritos por el tipo de grupo espacial cristalográfico *Cmca*), la anisotropía observada está relacionada con la naturaleza de la estructura tipo Kagome. Para estos materiales, se puede asumir que los cambios inducidos por la presión en la estructura cristalina están determinados principalmente por cambios en las unidades octaédricas [133, 252]. Esto se debe a que el tetraedro VO_4 , debido a la fuerte hibridación entre los orbitales 3d del V y 2p del O [252], se comporta como una unidad rígida y cambia poco bajo compresión [133]. Como puede verse en la figura 126, la estructura cristalina de estos ortovanadatos contiene escaleras Kagome bidimensionales de unidades octaédricas MO_6 compresibles, con $M = Zn, Ni, Mg$ o Cd . Estas cadenas octaédricas forman capas compresibles perpendiculares al eje b de la estructura. Estas capas están separadas por los tetraedros VO_4 menos compresibles, que se disponen formando pilares entre ellos, reduciendo la compresibilidad a lo largo del eje b y convirtiéndolo en el eje menos compresible. Una figura similar puede utilizarse para explicar la anisotropía del β - $Cd_3V_2O_8$. En este polimorfo, hay cadenas lineales de octaedros CdO_6 alineados a lo largo del eje a. Las capas están conectadas por tetraedros VO_4 que comparten esquinas. Estas características hacen que el eje a sea la dirección más fácil de comprimir.

En la figura 131 se muestra la dependencia calculada de la presión del volumen de la celda unidad de todos los compuestos, que hemos decidido ponerlos juntos para ver mejor la comparación.

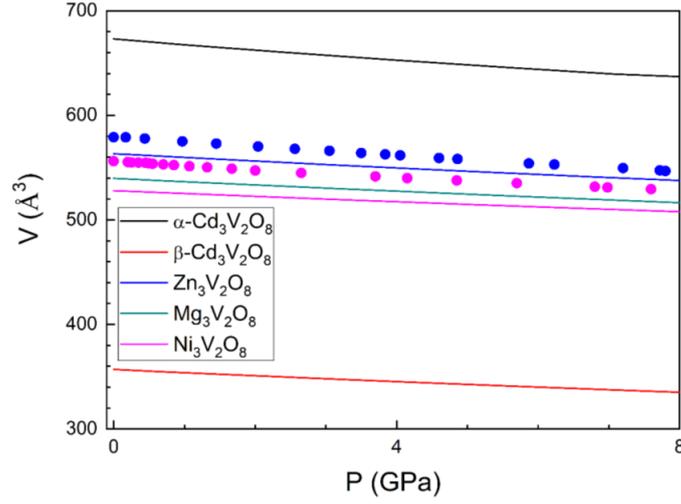


Figura 131: Dependencia de la presión del volumen de la celda unidad para diferentes compuestos. Las líneas continuas son los resultados de los cálculos. Los círculos son resultados de experimentos anteriores descritos en las secciones 3.3.1.4 y 3.3.2.4.

Hemos ajustado estos resultados utilizando una ecuación de estado de tercer orden de BM para cada uno de los compuestos estudiados. A partir de los ajustes, hemos obtenido el volumen de la celda unidad a presión cero, el módulo de compresibilidad y su derivada. Resumimos los valores obtenidos para estos parámetros en la tabla 47.

Tabla 47: Volumen a presión ambiente, módulo de compresibilidad y su derivada obtenidos de los ortovandatos considerados para comparar.

Compuesto	V_0 (\AA^3)	B_0 (GPa)	B'_0
$\alpha\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$	673,0	112	5,0
$\beta\text{-Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$	357,0	92	4,0
$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	563,2	136	5,4
$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	539,7	146	4,4
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	527,9	171	4,5

Los ajustes se han realizado con el programa Eosfit. Hemos comprobado que existe una tendencia a la disminución de B_0 a medida que aumenta V_0 . Esto es consecuencia del aumento de la eficiencia de empaquetamiento a medida que se reduce el volumen. Además, hemos observado que en los casos de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, nuestros resultados subestiman sistemáticamente la compresibilidad experimental, lo que conduce a una sobreestimación del módulo de compresibilidad de aproximadamente 20 GPa. Esto es coherente con el hecho de que nuestros cálculos subestimen V_0 . Nótese que ambos parámetros están correlacionados y que un V_0 subestimado siempre conducirá a un B_0 sobreestimado [42, 279]. Ambos hechos pueden ser consecuencia de

una sobreestimación de las interacciones entre átomos, que puede causar una sobrehibridación de los enlaces M-O debido a un error de autointeracción [280].

Para comprender mejor los cambios en el volumen de la celda unidad de los compuestos estudiados, hemos analizado los cambios en los volúmenes poliédricos con la presión. En la figura 132 presentamos los cambios relativos en el volumen de la celda unidad y los cambios relativos en los volúmenes poliédricos para cada compuesto. En la figura se puede observar

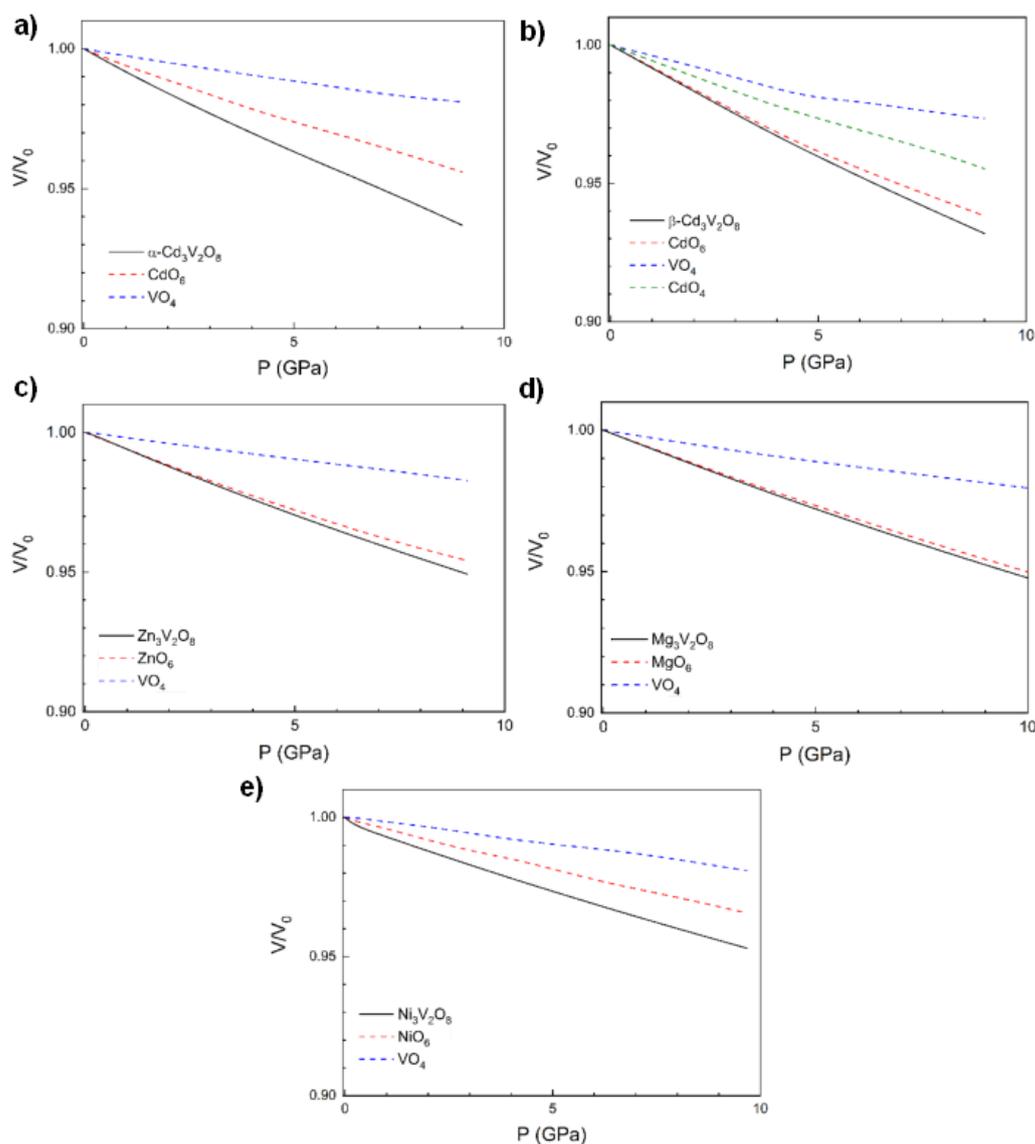


Figura 132: Evolución con el volumen normalizado relativo al volumen de presión cero y evolución del volumen relativo de las unidades poliédricas.

que la mayor parte del cambio de volumen se debe a la compresión de los octaedros de MO_6 , esto se ve en todos los compuestos. Esta observación apoya la hipótesis que utilizamos para explicar la anisotropía de la compresibilidad. En particular, en el $Mg_3V_2O_8$ y el $Zn_3V_2O_8$, es bastante notorio que la compresibilidad relativa de MgO_6 y ZnO_6 es comparable a la de los respectivos compuestos. En los otros tres casos, la contribución del cambio de volumen en VO_4

es menos despreciable que en el $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y el $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Por otro lado, nuestros resultados también concuerdan con las conclusiones extraídas por Hazen et al. [116] a partir del análisis de múltiples óxidos ternarios. Estos autores establecieron que el módulo de compresibilidad de los óxidos ternarios está determinado por la compresibilidad de los poliedros más grandes. Comentaron que se esperaba que el módulo de compresibilidad tuviese una dependencia lineal con el volumen medio del poliedro catiónico más grande multiplicado por la carga formal del catión. En nuestros casos, esto significa que B_0 es proporcional a Z/d^3 , donde Z es la carga formal del catión divalente M y d es la distancia media de enlace M-O dentro del octaedro MO_6 . La carga forma de estos compuestos es 2. En la figura 133 representamos nuestro B_0 calculado frente a Z/d^3 . En la figura también incluimos los resultados experimentales disponibles de los ortovanadatos de zinc y níquel de las secciones 3.3.1.4 y 3.3.2.4.

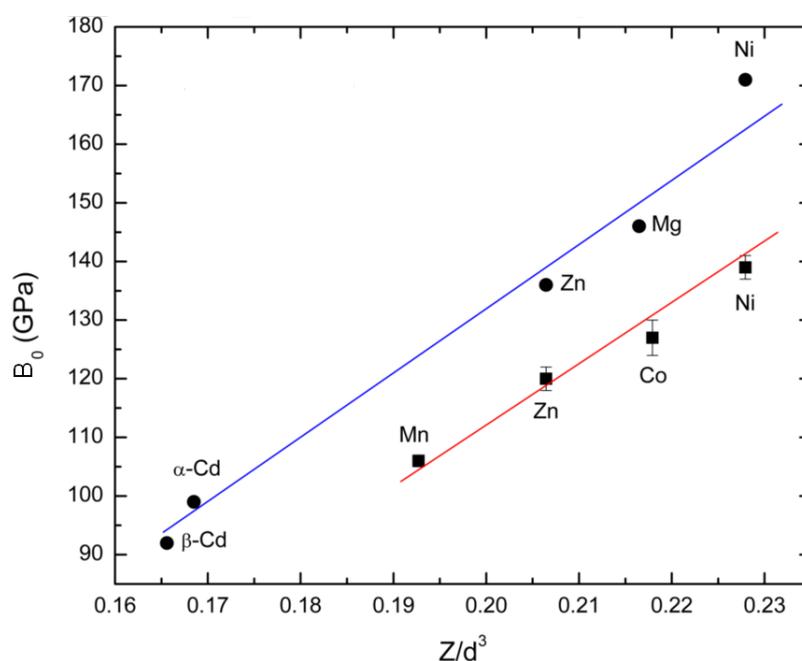


Figura 133: Valores del módulo de compresibilidad teórico a presión ambiente de los ortovanadatos estudiados frente a la densidad de carga catiónica del octaedro MO_6 . Los cuadrados representan los resultados experimentales y los círculos, los resultados de los cálculos actuales. Las líneas continuas son una guía para los ojos.

Hemos excluido los resultados de la fase α del $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ porque tiene una estructura cristalina muy diferente en la que parte de los átomos de Cu se encuentran en una geometría cuadrangular muy inusual, como describimos en la sección 3.3.3.1. Como consecuencia, este compuesto es extremadamente inestable bajo altas presiones. En la figura 133, se puede observar que a pesar del desfase entre experimentos y cálculos, ambos conjuntos de resultados siguen la dependencia lineal esperada, confirmando que los cambios inducidos en la estructura por la presión se deben principalmente a cambios en las unidades octaédricas de MO_6 . Además del módulo de compresibilidad, la dureza, una medida de la resistencia a la deformación plástica localizada, es

un parámetro físico muy importante para las aplicaciones tecnológicas, en particular para el uso de $M_3V_2O_8$ como materiales láser. Hasta donde sabemos, su dureza es desconocida. La hemos estimado a partir de los módulos de compresibilidad calculados utilizando la relación propuesta por She et al. [281]. Hemos obtenido que la dureza va de 12(2) GPa para el $Cd_3V_2O_8$ a 20(2) GPa para el $Ni_3V_2O_8$. Estos valores son similares a los reportados previamente para ortovanadatos de tipo circón [282].

El comportamiento del α - $Cu_3V_2O_8$ es bastante singular en comparación con ortovanadatos similares. Por ejemplo, los ortovanadatos estudiados en esta tesis son mucho menos compresibles, con módulos de compresibilidad de 120 y 139 GPa para el $Zn_3V_2O_8$ y el $Ni_3V_2O_8$ respectivamente, y mayores que 90 GPa para el resto de ortovanadatos, como vemos en la tabla 47. También son muy estables y no presentan transiciones de fase hasta 15 GPa, en el caso de los ortovanadatos de zinc y níquel, mientras que el α - $Cu_3V_2O_8$ se descompone a presiones mucho más bajas, justo por encima de 1 GPa. El comportamiento característico de la fase α se debe a su estructura cristalina atípica. Por ejemplo, los ortovanadatos antes mencionados contienen octaedros de Zn/NiO_6 , cada uno de los cuales comparte aristas con otros tres octaedros adyacentes, formando así una cadena en zigzag interconectada por poliedros VO_4 . Esto hace que la estructura sea bastante estable bajo presión y la disminución de volumen se debe a la reducción de volumen de los octaedros de Zn/NiO_6 . Por el contrario, la peculiar coordinación del Cu en el α - $Cu_3V_2O_8$ confiere a la estructura una topología de red única caracterizada por canales zeolíticos que la hacen bastante compresible. La presencia de estos canales zeolíticos puede observarse en la figura 134 que muestra la función de localización de electrones para dos planos cristalográficos diferentes paralelos al plano a-b. En la figura se puede observar que casi

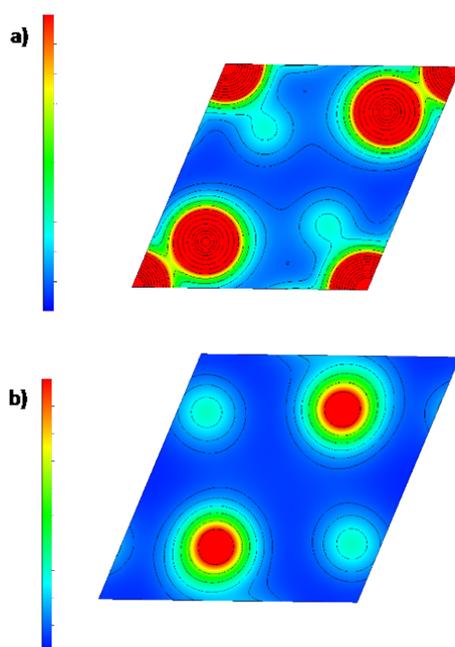


Figura 134: Localización de electrones en el plano a-b del α - $Cu_3V_2O_8$ mostrando en la figura a) átomos de cobre y en la b) átomos de vanadio.

no hay densidad de electrones localizada entre los diferentes poliedros de coordinación de Cu, lo que favorece una rápida disminución del volumen bajo compresión, haciendo del ortovanadato de cobre el vanadato más compresible.

Además, es bien sabido que los vanadatos sometidos a compresión prefieren adoptar estructuras en las que el vanadio está hexacoordinado [133], formando octaedros VO_6 distorsionados. Sin embargo, esto no ocurre en la fase α ya que los átomos de V solo tienen un segundo átomo de oxígeno vecino a 2,711Å y el tercer átomo de oxígeno vecino está a 3,268Å, mientras que las distancias entre el vanadio y el oxígeno del tetraedro de coordinación de V son de 1,727Å. Por tanto, la formación de las unidades octaédricas VO_6 necesarias requeriría cambios estructurales muy sustanciales que no son tan energéticamente favorables como la descomposición en V_2O_5 , en el que V está coordinado octaédricamente. El CuO está formado por unidades CuO_4 cuadrangulares que comparten esquinas y bordes, con dos átomos de O vecinos formando un octaedro distorsionado, una coordinación que se ve favorecida por el efecto Jahn-Teller [283]. Así, la descomposición de la fase α del $Cu_3V_2O_8$ en V_2O_5 y CuO permite que los átomos de cobre y vanadio adquieran un entorno de coordinación más estable.

3.4 Comparativa de las familias de los vanadatos

Si realizamos una comparativa global de todas las familias de vanadatos, los pirovanadatos de zinc y cadmio presentan inestabilidad debido a que sufren transiciones de fase. En cambio, en los metavanadatos no se ha observado experimentalmente transiciones de fase, pero sí que se han predicho teóricamente. En los ortovanadatos de zinc y níquel se ha observado experimentalmente una gran estabilidad hasta los 15 GPa, ambos con el tipo de grupo espacial cristalográfico *Cmca*. En el ortovanadato de cobre se produjo una inestabilidad, pero no por una transición de fase, sino por una descomposición, como vimos en la sección 3.3.3. Del resto de ortovanadatos no hemos hecho un estudio de transiciones de fase, excepto para el de cadmio, pero se espera el mismo tipo de estabilidad, ya que todos, excepto el ortovanadato de cadmio, presentan la misma estructura que el $Zn_3V_2O_8$ a presión ambiente. Curiosamente para el $Cd_3V_2O_8$ hemos predicho que la fase estable es la del tipo *Cmca*.

El hecho de que algunos materiales sean más inestables a bajas presiones está relacionado precisamente con la alta compresibilidad que tienen. El $Zn_2V_2O_7$, el $Cd_2V_2O_7$ y el $Cu_3V_2O_8$ tienen los módulos de compresibilidad más bajos a presión ambiente de todos los compuestos estudiados: 58(9) GPa, 81,2 y 52(2) respectivamente. Esto es normal, el hecho de que tengan bajos módulos permite grandes cambios en la estructura cristalina, que puede provocar cambios de fase.

La anisotropía es algo que hemos confirmado en todos los materiales. Por supuesto, esta depende mucho de la estructura cristalina que tengamos, ya que no es lo mismo tener una estructura ortorrómbica que monoclinica. En nuestro caso, que hemos tratado con multitud de compuestos, hemos explicado una gran cantidad de estructuras distintas. De las estructuras que eran similares o directamente iguales, como los metavanadatos de zinc y de magnesio, la

diferencia radica principalmente en el catión que forma el vanadato. Que tengamos diferente catión modifica los enlaces que unen a los distintos átomos, y como sabemos que los poliedros de vanadio VO_4 son muy rígidos, la diferencia está en los poliedros que forma el catión.

Podemos decir que la estructura de los metavanadatos de zinc y magnesio, dada su estructura en forma de canales zeolíticos en la dirección del eje b, permite la compresión del material hasta aumentar el número de coordinación del poliedro de vanadio, en ese punto la compresibilidad debe reducirse, pero como siguen quedando huecos, permite desplazamientos de los poliedros que puede acabar en una transición de fase hacia una estructura ortorrómbica. Es decir, tenemos claro que puede producirse una transición de fase, pero el hecho de que se necesiten desplazamientos no pequeños apoya la idea de barreras cinéticas. En cambio, ya hemos visto que los pirovanadatos, en el caso del de cadmio y del de zinc, sus estructuras presentan grandes espacios vacíos en más de una dirección. Esto favorece que con el concurso exclusivamente de la presión pueda producirse una transición de fase, que en el caso del $Zn_2V_2O_7$ confirmamos experimentalmente. Por último, de los ortovanadatos, excepto del $Cu_3V_2O_8$, su estructura ortorrómbica es muy estable, la menor ausencia de huecos, así como el hecho de que los poliedros pueden sufrir balanceos en estos huecos, hacen que esta estructura pueda mantenerse en grandes rangos de presiones, como hemos observado experimentalmente.

Además esta descripción se sustenta también con la densidad de los materiales, como comentamos en la secciones de estructuras de las tres familias de vanadatos de zinc. El ortovanadato de zinc tiene la densidad más alta, después el metavanadato y, por último, el pirovanadato de zinc. Esto está directamente relacionado con los espacios vacíos que presentan las estructuras cristalinas, como hemos comentado en el párrafo anterior. Esto es extensible al resto de los vanadatos estudiados que comparten las estructuras de los vanadatos de zinc. Es decir, una menor densidad del material está relacionada con la estabilidad.

4 Conclusiones

Una vez presentados todos los cálculos y experimentos realizados en esta tesis, podemos resumir las conclusiones obtenidas de estos análisis en este capítulo.

En total, entre experimentos y cálculos, se han analizado once compuestos distintos, que se han dividido en sus respectivas familias para los análisis.

Del metavanadato de zinc, mediante difracción de rayos X en polvo, confirmamos que hasta 15 GPa no ocurre ninguna transición de fase, confirmando los datos experimentales de [90], es decir, no encontramos la transición de fase predicha por [89]. Esto no supone un problema, como hemos visto a lo largo de esta tesis, los cálculos DFT suelen tener errores altos, pero pueden confirmar transiciones de fases, como en nuestra muestra de pirovanadato de zinc. Pero debido a los errores, el valor de la presión de transición puede ser muy distinta de la real. Por tanto, no puede descartarse una transición de fase a mayor presión o a mayor temperatura. También hemos confirmado el comportamiento anisótropo esperado, dada su simetría monoclinica.

Del metavanadato de magnesio podemos sacar conclusiones parecidas al de zinc, no observamos transiciones de fase experimentalmente. Predecimos una fase β más estable que la α , cuya no aparición en los experimentos puede ser debida a una barrera cinética. El comportamiento anisótropo cualitativamente es el mismo que el de zinc, siendo la dirección de mínima compresibilidad el eje b.

Del metavanadato de plomo hemos predicho teóricamente que debe haber una transición de fase entre la fase α y β .

Del pirovanadato de zinc, concluimos experimentalmente que sufría tres transiciones de fase, de su fase monoclinica inicial a otra monoclinica, luego a una triclinica y la última transición de fase no se pudo precisar. Estas transiciones fueron a 0,7 GPa, 3,0 GPa y 10,8 GPa respectivamente. Motivados por este hecho se realizaron cálculos DFT que confirmaron que el pirovanadato sufre transiciones de fase a bajas presiones, aunque en una secuencia distinta. Con estos resultados propusimos para la última fase experimental dos candidatas (δ y κ), que cumplen el objetivo de que teóricamente son más estables que la fase α y γ . También hemos podido confirmar que el funcional que mejor optimiza las estructuras y se acerca más a los valores experimentales es B3LYP. Por último, con los cálculos sobre su anchura de la banda prohibida, junto con los argumentos de que otros trabajos han subestimado el valor de E_g , podemos afirmar que hay mejores materiales para la división fotocatalítica del agua, ya que estimamos un valor de $E_g = 3,95$ y la energía necesaria para la disociación del agua es 1,23 eV, mejor fotocatalizador es conforme más cercano es el valor de E_g a la energía de disociación.

Del pirovanadato de cobalto realizamos difracción de rayos X, tanto en polvo como en monocristal, absorción óptica y cálculos teóricos. Podemos confirmar que en un rango de presiones hasta 8 GPa no se aprecia ninguna transición de fase, esto se aprecia tanto en los experimentos de difracción de rayos X como en los de absorción. De los cálculos teóricos podemos decir que el término de Hubbard es relevante para calcular correctamente la evolución de E_g con la

presión y para optimizar mejor la estructura. Usando B3LYP y el programa CRYSTAL14 sin el término de Hubbard, el volumen a presión cero tenía un error mayor que el volumen a presión cero calculado con el funcional PBEsol en VASP. Además, en el primer caso la pendiente de E_g con la presión salía positiva, en cambio con el término U se predice la pendiente negativa. En general, los parámetros de red medidos con los distintos experimentos coinciden muy bien con los cálculos. Además, el módulo de compresibilidad, que teóricamente se ha podido calcular de dos maneras distintas, tanto con la ecuación de estado como con las constantes elásticas, concuerda muy bien con los resultados experimentales.

Del pirovanadato de cadmio teóricamente predecimos también transiciones de fase, confirmando la hipótesis de que los pirovanadatos con ion metálico de la columna 11 de la tabla periódica podrían ser más inestables que otros pirovanadatos. También podemos asegurar que, como cabría esperar, las transiciones de fase cuando se aumenta la presión produce un aumento en el número de coordinación de los átomos, como también pudimos ver en el pirovanadato de zinc. Además, debido a la preeminencia de los orbitales de vanadio y oxígeno en las bandas de conducción y valencia, la anchura de la banda prohibida es muy similar a la del pirovanadato de zinc. Por último, gracias a las comparaciones con los datos experimentales de la bibliografía, volvemos a confirmar que el funcional B3LYP describe mejor las estructuras optimizadas que los otros funcionales utilizados.

Con respecto a las compresibilidades de los tres pirovanadatos observados, la secuencia de mayor a menor compresibilidad es $Zn_2V_2O_7 < Cd_2V_2O_7 < Co_2V_2O_7$, coincidiendo el valor teórico del pirovanadato de cadmio con la fórmula empírica propuesta por [116]. Esta secuencia era de esperar, en el $Co_2V_2O_7$ no se encontró ninguna transición de fase experimentalmente, en cambio en el $Zn_2V_2O_7$ y el $Cd_2V_2O_7$ sí, lo que quiere decir que estos materiales pueden sufrir reordenamientos incluso a bajas presiones, lo que indica que son más propensos a comprimirse.

Del ortovanadato de zinc pudimos comprobar experimentalmente mediante difracción de rayos X su estabilidad estructural bajo presión. Lo que motivó un estudio teórico para entender su compresibilidad y si está relacionada con su estructura en forma de escalera Kagome. De la difracción de rayos X confirmamos la anisotropía del material, algo que confirmaron los cálculos teóricos, además ambos también coinciden en cuál es la dirección de máxima y mínima compresibilidad. Para entender la alta compresibilidad del material se hizo el estudio teórico del cambio de volumen de los poliedros, donde confirmamos que las unidades tetraédricas son mucho menos compresibles que las octaédricas, dotando de gran estabilidad a la estructura. Además, gracias a que la estructura tipo Kagome no deja muchos espacios susceptibles de comprimirse bajo presión, por tanto, la compresibilidad principalmente es debida a los octaedros.

Del ortovanadato de níquel podemos sacar las mismas conclusiones que del de zinc, tiene el mismo tipo de grupo espacial cristalográfico y forma también una estructura en forma de escalera Kagome. Los resultados teóricos coinciden con los experimentales con respecto a las direcciones de máxima y mínima compresibilidad y la estabilidad de la estructura hasta los 15 GPa. También se observa teóricamente que los tetraedros son los menos compresibles. Por otro lado, el módulo

de compresibilidad es mayor que el de zinc, esto puede ser debido a la compresibilidad del octaedro, algo que se puede confirmar gracias a la fórmula empírica propuesta en la sección 3.3.2.4, que depende de la carga formal del anión metálico y la distancia de enlace promedio de los átomos del anión y el oxígeno.

Del ortovanadato de magnesio se carecen de medidas experimentales a altas presiones, y dado que comparte la estructura con los ortovanadatos de zinc y níquel se hizo el estudio teórico.

Del ortovanadato de cadmio propusimos como otro posible polimorfo la estructura isomorfa a los ortovanadatos de zinc, níquel y magnesio. Sorprendentemente, los cálculos teóricos predijeron que la estructura más estable a presión ambiente era el polimorfo propuesto y no la fase reportada en la bibliografía.

Del ortovanadato de magnesio y del de cadmio se confirma la anisotropía de los compuestos, además, las direcciones de máxima y mínima compresibilidad coinciden con los ortovanadatos de zinc y níquel. Algo esperable dado que todos tienen un radio iónico para el anión similar y comparten la misma estructura.

Confirmamos también que el funcional B3LYP es el que mejor describe las estructuras optimizadas. Esto ha ocurrido para los metavanadatos, los pirovanadatos y los ortovanadatos. Podemos decir que en general B3LYP describe correctamente estos óxidos ternarios y que futuras mejoras en el funcional pueden partir de este funcional.

Por último, del ortovanadato de cobre medimos experimentalmente la disociación de este en el CuO y en el V₂O₅. La peculiar estructura de este material, con canales zeolíticos que provocan una gran compresibilidad, permiten la disociación, ya que en este caso la suma de los productos disociados tiene menor entalpía.

Hemos apreciado que a la hora de comparar los parámetros de red teóricos y experimentales, en muchísimas ocasiones a lo largo de la tesis han habido coincidencias muy buenas, incluso del 2%, algo notable dada la precisión de los cálculos DFT. Aún más notorio cuando los cálculos se realizan a temperatura cero y los experimentos a temperatura ambiente. Pero esto no debería sorprender tampoco, como ya comentamos en la sección 2.1.5.1, existen modelos para incorporar una contribución asociada a la temperatura en la descripción termodinámica del sólido, este término se puede despreciar o no en función de si la temperatura es relevante o no. Normalmente se pueden distinguir dos regiones, alta y baja temperatura. En estos modelos suele haber un parámetro que marca la diferencia entre estos dos regímenes. Por ejemplo, la temperatura de Debye, cuando la temperatura es muy inferior a la de Debye el régimen es de bajas temperaturas y se puede despreciar la contribución en el modelo del sólido. Aunque cuando la temperatura ambiente es comparable a la de Debye, muchas veces esta contribución también es pequeña, de centésimas de eV.

Con respecto a la estabilidad de las familias de vanadatos, hemos visto que los ortovanadatos son los más estables, seguidos de los metavanadatos. Hemos observado la inestabilidad de materiales como el Zn₂V₂O₇ y el Cu₃V₂O₈. También hemos predicho transiciones de fase en el Cd₂V₂O₇, el MgV₂O₆ y el PbV₂O₆, aunque en el caso de los metavanadatos pueden estar

bloqueados por barreras cinéticas, por ejemplo, en el caso del de magnesio no se han apreciado transiciones de fase experimentalmente. Para el $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$ hemos encontrado teóricamente una fase más estable a presión ambiente. Esto nos induce a pensar que el módulo de compresibilidad también puede ayudarnos a saber si el material es susceptible de sufrir transiciones de fase en el rango de presiones en el que solemos trabajar, que como hemos indicado anteriormente, suele ser hasta unos 20 GPa. Esto es debido a que en el pirovanadato de zinc y el ortovanadato de cobre, tenemos confirmado experimentalmente la inestabilidad de estos dos materiales, que tienen módulos de compresibilidad bajos. En cambio, aunque del metavanadato de zinc, de magnesio y del ortovanadato de cadmio tenemos también transiciones de fase, su módulo de compresibilidad es alto, comparado con el de los pirovanadatos. Esto también apoya la idea de fases metaestables de estos materiales. De esta manera, usando el módulo de compresibilidad como indicador de la transición, esperamos que el pirovanadato de cadmio sufra alguna transición de fase en nuestro rango de presiones.

Con respecto a las propiedades electrónicas, en el caso de los pirovanadatos hemos observado teóricamente cómo la influencia del anión metálico influye en la anchura de la banda prohibida, ya que en el $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y el $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ el anión no influye en el mínimo y máximo de las bandas de conducción y de valencia respectivamente, en cambio, en el de cobalto sí que influye y la anchura es considerablemente distinta.

En definitiva, podemos concluir que hemos progresado en el entendimiento de estos compuestos y que hemos sentado algunas bases para posteriores estudios que ayuden a mejorar y profundizar los conocimientos de estos compuestos.

Apéndice

En este apartado simplemente nombraré los artículos en los que he participado a lo largo de la tesis. Aunque algunos no están directamente relacionados con el presente trabajo, me han ayudado a profundizar y entender las técnicas y herramientas necesarias para la realización de esta tesis.

- “Comparative study of the high-pressure behavior of ZnV_2O_6 , $Zn_2V_2O_7$, and $Zn_3V_2O_8$ ”. D. Díaz-Anichtchenko , D. Santamaría-Perez, T. Marqueño, J. Pellicer-Porres, J. Ruiz-Fuertes, R. Ribes, J. Ibañez , S.N. Achary , C. Popescu , D. Errandonea. *Journal of Alloys and Compounds* 837 (2020), p. 155505.
- “High-Pressure Structural Behavior and Equation of State of Kagome Staircase Compound, $Ni_3V_2O_8$ ”. D. Díaz-Anichtchenko , R. Turnbull, E. Bandiello, S. Anzellini, D. Errandonea. *Crystals* 10 (2020), pp. 910-920.
- “Pressure-induced chemical decomposition of copper orthovanadate ($\alpha - Cu_3V_2O_8$)”. D. Díaz-Anichtchenko , R. Turnbull, E. Bandiello, S. Anzellini, S. N. Achary, D. Errandonea. *Journal of Materials Chemistry C* 9 (2021), pp. 13402-13409.
- “Density-functional study of pressure induced phase transitions and electronic properties of $Zn_2V_2O_7$ ”. D. Díaz-Anichtchenko, L. Gracia, D. Errandonea. *RSC advances* 11 (2021), pp. 10401-10415.
- “Pressure-induced phase transitions and electronic properties of $Cd_2V_2O_7$ ”. D. Díaz-Anichtchenko, D. Errandonea. *RSC advances* 12 (2022), pp. 14827-14837.
- “Physical Properties and Structural Stability of Cobalt Pyrovanadate $Co_2V_2O_7$ under High-Pressure Conditions”. D. Díaz-Anichtchenko , E. Bandiello, J. González-Platas, A. Liang, Z. He, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, D. Errandonea, C. Popescu. *Journal of Materials Chemistry C* 126 (2021), pp. 13416-13426.
- “Comparative Study of the Compressibility of $M_3V_2O_8$ (M= Cd, Zn, Mg, Ni) Orthovanadates”. D. Díaz-Anichtchenko , D. Errandonea. *Crystals* 12 (2022), pp. 1544-1555.
- “Equations of state and crystal structures of $KCaPO_4$, $KSrPO_4$, and $K_2Ce(PO_4)_2$ under high-pressure: Discovery of a new polymorph of $KCaPO_4$ ”. D. Errandonea, S. N. Achary, D. Díaz-Anichtchenko, E. Bandiello, T. Marqueño, R. Shukla , A. Tyagi, C. Popescu, F. Alabarse. *Crystal Growth & Design* (2023), DOI:10.1021/acs.cgd.2c01547.
- “High-Pressure X-ray Diffraction and DFT Studies on Spinel FeV_2O_4 ”. J. Sánchez, R. Turnbull, A. Liang, D. Díaz-Anichtchenko , S. Rahman, H. Saqib, M. Ikra, C. Popescu,

P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Pellicer-Porres, D. Errandonea. *Crystals* 13 (2023), pp. 53-64.

- “High-Pressure X-ray Diffraction Study of Orthorhombic $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ ”.

T. García-Sánchez, D. Díaz-Anichtchenko, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, T. Marquero, M. Jafar, S. N. Achary, F. Alabarse, D. Errandonea. *Phys. Chem. C* 127 (2023), pp. 2069–2077.

Bibliografía

1. Ashrafi, S., Mousavi-Kamazani, M., Zinatloo-Ajabshir, S. & Asghari, A. Novel sonochemical synthesis of $Zn_2V_2O_7$ nanostructures for electrochemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 21611–21624 (2020).
2. Liu, H. & Cui, Y. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hollow flower like $Zn_2V_2O_7$ with enhanced cycling stability as electrode for lithium ion batteries. *Materials Letters* **228**, 369–371 (2018).
3. Li, Y. *et al.* Microwave-assisted synthesis of novel nanostructured $Zn_3(OH)V_2O_8 \cdot 2H_2O$ and $Zn_2V_2O_7$ as electrode materials for supercapacitors. *New Journal of Chemistry* **41**, 15298–15304 (2017).
4. Sun, J. Z. Study of MgV_2O_6 as cathode material for secondary magnesium batteries. *Asian Journal of Chemistry* **23**, 1399–1400 (2011).
5. Dai, J., Lai, M., LaFollette, R. M. & Reisner, D. Thin film copper vanadium oxide electrodes for thermal batteries. *ECS Transactions* **33**, 3–9 (2011).
6. Sameie, H., Alvani, A. A. S., Naseri, N., Du, S. & Rosei, F. First-principles study on ZnV_2O_6 and $Zn_2V_2O_7$: Two new photoanode candidates for photoelectrochemical water oxidation. *Ceramics International* **44**, 6607–6613 (2018).
7. Qian, T., Fan, B., Wang, H. & Zhu, S. Structure and luminescence properties of $Zn_3(OH)V_2O_8$ yellow phosphor for white light emitting diodes. *Chemical Physics Letters* **715**, 34–39 (2019).
8. Demazeau, G. High pressure and chemical bonding in materials chemistry. *Z. für Naturforschung B* **61**, 799–807 (2006).
9. Dove, M. T. *Structure and dynamics: an atomic view of materials* (Oxford University Press, 2003).
10. Müller, U. *Symmetry relationships between crystal structures: Applications of crystallographic group theory in crystal chemistry* (OUP Oxford, 2013).
11. Gourgoulhon, E. *Relativité restreinte-Des particules á l' astrophysique: Des particules á l'astrophysique* (EDP sciences, 2010).
12. Giacovazzo, C. *et al.* *Fundamentals of crystallography* (Oxford University Press, 1992).
13. Andreu, J. A. M. *Apuntes de estado sólido* (Departamento de Física de la Tierra y Termodinámica, 2009).
14. Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing, 2013).
15. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Jorio, A. *Group theory: application to the physics of condensed matter* (Springer Science & Business Media, 2007).
16. Kurajica, S. *Rendgenska difrakcija na prahu* (HDKI/FKIT, 2020).

17. Hecht, J. *Optics* (Addison-Weasley, 2002).
18. Ibach, H. & Lüth, H. *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science* (Springer Science & Business Media, 2009).
19. Clearfield, A., Reibenspies, J. H. & Bhuvanesh, N. *Principles and applications of powder diffraction* (John Wiley and Sons, 2008).
20. Landau, L. D., Bell, J. S., Lifshitz, E. M. & Sykes, J. B. *Electrodynamics of continuous media* (Elsevier, 1960).
21. Jackson, J. D. *Classical electrodynamics* (John Wiley and Sons, 1999).
22. Segura, A. *Apuntes de estado sólido* (Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo, 2017).
23. Taylor, J. R. *Classical mechanics* (University Science Book, 2005).
24. Vistnes, A. I. *Physics of Oscillations and waves* (Springer, 2018).
25. Myers, H. P. *Introductory solid state physics* (CRC Press, 1997).
26. Recio, J. M., Menéndez, J. M. & Otero de la Roza, A. *An introduction to high-pressure science and technology* (CRC Press, 2016).
27. Fauth, F., Peral, I., Popescu, C. & Knapp, M. The new material science powder diffraction beamline at ALBA synchrotron. *Powder Diffraction* **28**, S360–S370 (2013).
28. Born, M. & Wolf, E. *Principle of optics* (Cambridge University Press, 1999).
29. De Burgos Román, J. *Álgebra lineal y geometría cartesiana* (Madrid: McGraw-Hill, 2006).
30. Andreu, J. A. M. *Apuntes de termodinámica* (Departamento de Física de la Tierra y Termodinámica, 2015).
31. Rieutord, M. *Fluid dynamics: an introduction* (Springer, 2015).
32. Olivella Olivella, X. & Agelet de Saracibar, C. *Mecánica de medios continuos para ingenieros* (Univ. Politéc. de Cataluña, 2002).
33. Callen, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley and Sons, 1985).
34. Nye, J. F. *et al. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford University Press, 1985).
35. Wallace, D. C. *Thermodynamics of crystals* (John Wiley and Sons, 1972).
36. Murnaghan, F. D. Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics* **59**, 235–260 (1937).
37. Landau, L. D., Lifšic, E. M., Lifshitz, E. M., Kosevich, A. M. & Pitaevskii, L. P. *Theory of elasticity: volume 7* (Pergamon Press, 1970).
38. Murnaghan, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **30**, 244–247 (1944).

39. Birch, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review* **71**, 809–824 (1947).
40. Otero-de-la Roza, A., Abbasi-Pérez, D. & Luaña, V. Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications* **182**, 2232–2248 (2011).
41. Landau, L. D., Lifshitz, E. M., Berestetskii, V. B. & Pitaevskii, L. P. *Física teórica. Física estadística. Volumen 5* (Reverté, 1988).
42. Angel, R. J. Equations of state. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **41**, 35–59 (2000).
43. Dunstan, D. J. & Spain, I. L. Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **22**, 913–923 (1989).
44. Klotz, S., Chervin, J. C., Munsch, P. & Le Marchand, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 075413 (2009).
45. Jayaraman, A. Ultrahigh pressures. *Review of Scientific Instruments* **57**, 1013–1031 (1986).
46. Spain, I. L. & Dunstan, D. J. The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **22**, 923–933 (1989).
47. Chijioke, A. D., Nellis, W. J., Soldatov, A. & Silvera, I. F. The ruby pressure standard to 150 GPa. *Journal of Applied Physics* **98**, 114905 (2005).
48. Mao, H. K., Xu, J.-A. & Bell, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **91**, 4673–4676 (1986).
49. Dewaele, A., Torrent, M., Loubeyre, P. & Mezouar, M. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Physical Review B* **78**, 104102 (2008).
50. Dewaele, A., Loubeyre, P. & Mezouar, M. Equations of state of six metals above 94 GPa. *Physical Review B* **70**, 094112 (2004).
51. Will, G. *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data* (Springer Science & Business Media, 2006).
52. McMorro, D. & Als-Nielsen, J. *Elements of modern X-ray physics* (John Wiley & Sons, 2011).
53. Marqueño, T. *Tesis doctoral: Polymorphism of rare-earth orthovanadates under high-pressure* (2022).
54. Akhmanov, S. A. & Nikitin, S. Y. *Physical optics* (1997).
55. Manjón, J. *Tesis doctoral: Estudio de la estructura de bandas del seleniuro de indio mediante medidas ópticas bajo presión hidrostática* (1999).

56. Lonsdale, K. Vibration amplitudes of atoms in cubic crystals. *Acta Crystallographica* **1**, 142–149 (1948).
57. Cruickshank, D. W. J. The variation of vibration amplitudes with temperature in some molecular crystals. *Acta Crystallographica* **9**, 1005–1009 (1956).
58. Kittel, C. *Introduction to solid state physics* (Editorial Reverté, 2010).
59. Griffiths, D. J. & Schroeter, D. F. *Introduction to quantum mechanics* (Cambridge University Press, 2018).
60. Singh, J. *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures* (Cambridge University Press, 2007).
61. Goñi, A. R., Cantarero, A., Syassen, K. & Cardona, M. Effect of pressure on the low-temperature exciton absorption in GaAs. *Physical Review B* **41**, 10111 (1990).
62. Heavens, O. S. Optical properties of thin films. *Reports on Progress in Physics* **23**, 1–66 (1960).
63. Galindo A. and Pascual, P. *Quantum mechanics I* (Springer Science & Business Media, 2012).
64. Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Quantum mechanics: non-relativistic theory* (Pergamon Press, 1965).
65. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
66. Lewars, E. Computational chemistry. *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics* (2004).
67. Parr, R. G. & Yang, W. *Density functional theory of atoms and molecules* (Springer, 1989).
68. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
69. Levine, I. N., Busch, D. H. & Shull, H. *Quantum chemistry* (Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2000).
70. Hamann, D. R., Schlüter, M. & Chiang, C. Non-conserving pseudopotentials. *Physical Review* **43**, 1494–1497 (1979).
71. Kerker, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L189–L194 (1980).
72. Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane wave calculations. *Physical Review B* **43**, 1993–2006 (1991).
73. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188–5192 (1976).

74. Dovesi, R. *et al.* CRYSTAL14 user's manual. *University of Torino, Torino*, 382 (2014).
75. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
76. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set. *Computational Materials Science* **6**, 15–50 (1996).
77. VASP the GUIDE.
78. Urbach, F. The long wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical Review* **92**, 1324 (1953).
79. Young, R. A. *The Rietveld method* (International Union of Crystallography, 1995).
80. Azaroff, L. V. Polarization Correction for Crystal Monochromatized X-radiation. *Acta Crystallographica* **8**, 701–704 (1955).
81. Nielsen, U. G., Jakobsen, H. J., Skibsted, J. & Norby, P. Crystal structure of α - $Mg_2V_2O_7$ from synchrotron X ray powder diffraction and characterization by 51 V MAS NMR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3214–3218 (2001).
82. Pecharsky, V. K. & Zavalij, P. Y. *Fundamentals of diffraction* (Springer, 2003).
83. Toby, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction* **21**, 67–70 (2006).
84. Knight, K. S. Analytical expressions to determine the isothermal compressibility tensor and the isobaric thermal expansion tensor for monoclinic crystals: application to determine the direction of maximum compressibility in jadeite. *Physics and Chemistry of Minerals* **37**, 529–533 (2010).
85. Cliffe, M. J. & Goodwin, A. L. PASCAL: a principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination. *Journal of Applied Crystallography* **45**, 1321–1329 (2012).
86. Birdeanu, M., Vaida, M., Ursu, D. & Fagadar-Cosma, E. Obtaining and characterization of $Zn_3V_2O_8$ and $Mg_3V_2O_8$ pseudo binary oxide nanomaterials by hydrothermal method. **1796**, 030006 (2017).
87. Liu, Y., Li, Q., Ma, K., Yang, G. & Wang, C. Graphene oxide wrapped CuV_2O_6 nanobelts as high-capacity and long-life cathode materials of aqueous zinc-ion batteries. *ACS Nano* **13**, 12081–12089 (2019).
88. Andreetti, G. D., Calestani, G., Montenero, A. & Bettinelli, M. Refinement of the crystal structure of ZnV_2O_6 . *ACS nano* **168**, 53–58 (1984).
89. Beltran, A., Gracia, L. & Andres, J. Polymorphs of ZnV_2O_6 under pressure: a first-principle investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 3239–3253 (2019).

90. Tang, R. L. *et al.* Reversible structural phase transition in ZnV_2O_6 at high pressures. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 10560–10566 (2014).
91. Angenault, J. & Rimsky, A. Structure Cristalline de la Phase ZnV_2O_6 . *CR Acad. Sci. Paris, Ser. C* **267**, 227–230 (1968).
92. Ng, H. N. & Calvo, C. Crystal structure of and electron spin resonance of Mn^{2+} in MgV_2O_6 . *Canadian Journal of Chemistry* **50**, 3619–3624 (1972).
93. Bouloux, J. C., Perez, G. & Galy, J. Structure cristalline des métavanadates CaV_2O_6 et $CdV_2O_6\alpha$. La transformation polymorphique $CdV_2O_6\alpha$ - $CdV_2O_6\beta$. *Bulletin de Minéralogie* **95**, 130–133 (1972).
94. Müller-Buschbaum, H. K. & Kobel, M. Zur Kristallchemie von Oxovanadaten: γ - CoV_2O_6 und MnV_2O_6 . *Journal of Alloys and Compounds* **176**, 39–46 (1991).
95. Markkula, M., Arévalo-López, A. M. & Attfield, J. P. Neutron diffraction study of monoclinic brannerite-type CoV_2O_6 . *Journal of Solid State Chemistry* **192**, 390–393 (2012).
96. Santamaría-Pérez, D. & Vegas, A. The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **59**, 305–323 (2003).
97. Santamaría-Pérez, D., Vegas, A. & Liebau, F. The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles*, 121–177 (2005).
98. Santamaría-Pérez, D. & Liebau, F. Structural relationships between intermetallic clathrates, porous tectosilicates and clathrate hydrates. *Inorganic 3D Structures*, 1–29 (2010).
99. Stephens, J. S. & Cruickshank, D. W. J. The crystal structure of $(CrO_3)_\infty$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **26**, 222–226 (1970).
100. Quiñones-Galván, J. G. *et al.* Pulsed laser deposition of zinc vanadates from a ZnV_2O_6 target. *Journal of Laser Applications* **30**, 012007 (2018).
101. Errandonea, D. Exploring the properties of MTO_4 compounds using high-pressure powder x-ray diffraction. *Crystal Research and Technology* **50**, 729–736 (2015).
102. Kraus, W. & Nolze, G. PowderCell: a program to visualize crystal structures, calculate the corresponding powder patterns and refine experimental curves. *J. Appl. Cryst.* **29**, 301–303 (1996).
103. González-Platas, J., Alvaro, M., Nestola, F. & Angel, R. EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching. *Journal of Applied Crystallography* **49**, 1377–1382 (2016).
104. Errandonea, D. *et al.* X-ray diffraction study on pressure-induced phase transformations and the equation of state of $ZnGa_2Te_4$. *Journal of Applied Physics* **114**, 233507 (2013).

105. Bandiello, E. *et al.* Effect of High pressure on the crystal structure and vibrational properties of olivine-type $LiNiPO_4$. *Inorganic Chemistry* **57**, 10265–10276 (2018).
106. Belik, A. A., Mironov, A. V., Shpanchenko, R. V. & Takayama-Muromachi, E. The high-pressure form of cadmium vanadate, CdV_2O_6 . *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **63**, i37–i39 (2007).
107. Tang, R. L. *et al.* High-pressure Raman study of MgV_2O_6 synthesized at high pressure and high temperature. *Chinese Physics B* **22**, 066202 (2013).
108. Yuan, H., Rodríguez-Hernández, P., Muñoz, A. & Errandonea, D. Putting the squeeze on lead chromate nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 4744–4751 (2019).
109. Errandonea, D. *et al.* Exploring the high-pressure behavior of the three known polymorphs of $BiPO_4$: Discovery of a new polymorph. *Journal of Applied Physics* **117**, 105902 (2015).
110. Tang, R. L. *et al.* Exploring the coordination change of vanadium and structure transformation of metavanadate MgV_2O_6 under high pressure. *Scientific Reports* **6**, 1–9 (2016).
111. Díaz-Anichtchenko, D. *et al.* Comparative study of the high-pressure behavior of ZnV_2O_6 , $Zn_2V_2O_7$, and $Zn_3V_2O_8$. *Journal of Alloys and Compounds* **837**, 155505 (2020).
112. Cazorla, C. *et al.* Thallium under extreme compression. *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 445401 (2016).
113. Ambrosetti, A. & Silvestrelli, P. L. Cohesive properties of noble metals by van der Waals–corrected density functional theory: Au, Ag, and Cu as case studies. *Physical Review B* **94**, 045124 (2016).
114. Errandonea, D., Muñoz, A. & González-Platas, J. Comment on “High-pressure x-ray diffraction study of YBO_3/Eu^+ , $GdBO_3$, and $EuBO_3$: pressure-induced amorphization in $GdBO_3$ ” [J. Appl. Phys. 115, 043507 (2014)]. *J. Appl. Phys* **115**, 216101 (2014).
115. Santamaría-Pérez, D. *et al.* High-pressure study of the behavior of mineral barite by X-ray diffraction. *Physical Review B* **84**, 054102 (2011).
116. Errandonea, D. & Manjon, F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals. *Progress in Materials Science* **53**, 711–773 (2008).
117. Soenen, V., Herrmann, J. M. & Volta, J. C. In Situ Electrical Characterization of Magnesium Vanadate Reference Phases (meta MgV_2O_6 , pyro $Mg_2V_2O_7$, and ortho $Mg_3V_2O_8$) Used in Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene. *Journal of Catalysis* **159**, 410–417 (1996).
118. Tang, R. L. *et al.* Exploring the coordination change of vanadium and structure transformation of metavanadate MgV_2O_6 under high pressure. *Scientific Reports* **6**, 1–9 (2016).
119. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993).

120. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **37**, 785–789 (1988).
121. Freysoldt, C. *et al.* First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of Modern Physics* **86**, 253–305 (2014).
122. <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php/>.
123. Grimme, S. Semiempirical GGA type density functional constructed with a long range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787–1799 (2006).
124. Pereira, A. L. d. J. *et al.* Experimental and theoretical study of $SbPO_4$ under compression. *Inorganic Chemistry* **59**, 287–307 (2019).
125. Kalanur, S. S., Lee, Y. J. & Seo, H. Exploring the synthesis, band edge insights, and photoelectrochemical water splitting properties of lead vanadates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 25906–25917 (2021).
126. Jordan, B. D. & Calvo, C. Crystal Structure of Lead meta Vanadate, PbV_2O_6 . *Canadian Journal of Chemistry* **52**, 2701–2704 (1974).
127. Calestani, G., Andreetti, G. D., Montenero, A. & Bettinelli, M. Structure of metastable lead metavanadates: the monoclinic PbV_2O_6 (II) modification. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **41**, 177–179 (1985).
128. Calestani, G., Andreetti, G. D., Montenero, A., Bettinelli, M. & Rebizant, J. Structures of metastable lead metavanadates: the orthorhombic PbV_2O_6 (III) modification. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **41**, 179–182 (1985).
129. Blöchl, P. E. Projector augmented wave method. *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
130. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method. *Physical Review B* **59**, 1758 (1999).
131. Perdew, J. P. *et al.* Restoring the density gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters* **100**, 136406 (2008).
132. Brown, T. L., Bursten, B. E. & LeMay, H. E. *Química: la ciencia central* (Springer, 2013).
133. Errandonea, D. High pressure crystal structures of orthovanadates and their properties. *Journal of Applied Physics* **128**, 040903 (2020).
134. Vali, A. *et al.* Optical, Electrochemical, and photoelectrochemical behavior of copper pyrovanadate: A Unified Theoretical and Experimental Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 19609–19620 (2021).
135. Díaz-Anichtchenko, D., Turnbull, R., Bandiello, E., Anzellini, S. & Errandonea, D. High-Pressure Structural Behavior and Equation of State of Kagome Staircase Compound, $Ni_3V_2O_8$. *Crystals* **10**, 910–920 (2020).

136. Chen, Z., Huang, W., Lu, D., Zhao, R. & Chen, H. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of crystalline $Zn_2V_2O_7$ nanorods. *Materials Letters* **107**, 35–38 (2013).
137. López-Moreno, S., Errandonea, D., Rodríguez-Hernández, P. & Muñoz, A. Polymorphs of $CaSeO_4$ under pressure: A first-principles study of structural, electronic, and vibrational properties. *Inorganic Chemistry* **54**, 1765–1777 (2015).
138. Benmakhlouf, A. *et al.* New pressure-induced polymorphic transitions of anhydrous magnesium sulfate. *Dalton Transactions* **46**, 5058–5068 (2017).
139. Gopal, R. & Calvo, C. Crystal structure of α - $Zn_2V_2O_7$. *Canadian Journal of Chemistry* **51**, 1004–1009 (1973).
140. Santamaría-Pérez, D. *et al.* Post-tilleyite, a dense calcium silicate-carbonate phase. *Scientific Reports* **9**, 1–11 (2019).
141. Achary, S. N. *et al.* Experimental and Theoretical Investigations on Structural and Vibrational Properties of Melilite-Type $Sr_2ZnGe_2O_7$ at High Pressure and Delineation of a High-Pressure Monoclinic Phase. *Inorganic Chemistry* **54**, 6594–6605 (2015).
142. Simon, A., Dronskowski, R., Krebs, B. & Hettich, B. Die Kristallstruktur von Mn_2O_7 . *Angewandte Chemie* **99**, 160–161 (1987).
143. Heyd, J., Scuseria, G. E. & Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8207–8215 (2003).
144. Perdew, J. P. & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. *Physical Review B* **45**, 13244–13249 (1992).
145. Au, P. K. L. & Calvo, C. Crystal structure of $Cd_2V_2O_7$. *Canadian Journal of Chemistry* **45**, 2297–2302 (1967).
146. Gopal, R. & Calvo, C. Crystal structure of magnesium divanadate, $Mg_2V_2O_7$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **30**, 2491–2493 (1974).
147. Quarton, M., Angenault, J. & Rimsky, A. Structure cristalline de α - $Hg_2V_2O_7$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **29**, 567–573 (1973).
148. Shannon, R. D. & Calvo, C. Refinement of the crystal structure of synthetic chervetite, $Pb_2V_2O_7$. *Canadian Journal of Chemistry* **51**, 70–76 (1973).
149. Vedernikov, A. A., Velikodnyi, Y. A., Iiyukhin, V. V. & Trunov, V. K. Crystal structure of strontium diorthovanadate $Sr_2V_2O_7$. **27**, 180–181 (1982).
150. Krasnenko, T. I., Zubkov, V. G., Tyutyunnik, A. P., Zolotukhina, L. V. & Vasyutinskaya, E. F. Crystal structure of β - $Zn_2V_2O_7$. *Crystallography Reports* **48**, 35–38 (2003).

151. Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. L. Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by Xvray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* **23**, 447–452 (1988).
152. Garg, A. B. *et al.* High-pressure structural behaviour of $HoVO_4$: combined XRD experiments and ab initio calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 265402 (2014).
153. Errandonea, D. *et al.* New polymorph of $InVO_4$: a high-pressure structure with six-coordinated vanadium. *Inorganic Chemistry* **52**, 12790–12798 (2013).
154. Botella, P. *et al.* High-pressure characterization of the optical and electronic properties of $InVO_4$, $InNbO_4$, and $InTaO_4$. *SN Applied Sciences* **1**, 1–12 (2019).
155. San-Miguel, A. Nanomaterials under high-pressure. *Chemical Society Reviews* **35**, 876–889 (2006).
156. Sagotra, A. K., Errandonea, D. & Cazorla, C. Mechanocaloric effects in superionic thin films from atomistic simulations. *Nature communications* **8**, 1–7 (2017).
157. Gonzalez-Platas, J., Muñoz, A., Rodríguez-Hernández, P. & Errandonea, D. High-pressure single-crystal X-ray diffraction of lead chromate: Structural determination and reinterpretation of electronic and vibrational properties. *Inorganic Chemistry* **58**, 5966–5979 (2019).
158. Gonzalez-Platas, J. *et al.* A high-pressure investigation of the synthetic analogue of chalcocite, $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$. *Crystals* **9**, 643 (2019).
159. Carlson, S. & Krogh Andersen, A. M. High-pressure properties of TiP_2O_7 , ZrP_2O_7 and ZrV_2O_7 . *Journal of Applied Crystallography* **34**, 7–12 (2001).
160. González-Platas, J., López-Moreno, S., Bandiello, E., Bettinelli, M. & Errandonea, D. Precise characterization of the rich structural landscape induced by pressure in multifunctional $FeVO_4$. *Inorganic Chemistry* **59**, 6623–6630 (2020).
161. Ouahrani, T. *et al.* Understanding the pressure effect on the elastic, electronic, vibrational, and bonding properties of the $CeScO_3$ perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 107–119 (2020).
162. Kimizuka, H., Ogata, S. & Shibutani, Y. High-pressure elasticity and auxetic property of α -cristobalite. *Materials Transactions* **46**, 1161–1166 (2005).
163. Adachi, K. *et al.* Unusual elasticity of monoclinic β - Ga_2O_3 . *Journal of Applied Physics* **124**, 085102 (2018).
164. Singh, J., Sharma, V. K., Kanchana, V., Vaitheeswaran, G. & Errandonea, D. High-pressure structural, lattice dynamics, and electronic properties of beryllium aluminate studied from first-principles theory. *Materials Today Communications* **26**, 101801 (2021).
165. Momma, K. & Izumi, F. VESTA 3 for three dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272–1276 (2011).

166. Hoppe, R. *et al.* A new route to charge distributions in ionic solids. *Journal of the Less Common Metals* **156**, 105–122 (1989).
167. Kuang, S. P., Meng, Y., Liu, J., Wu, Z. C. & Zhao, L. S. A new self-activated yellow-emitting phosphor $Zn_2V_2O_7$ for white LED. *Optik* **124**, 5517–5519 (2013).
168. González-Rivera, Y. A. *et al.* Photoluminescent and electrical properties of novel Nd^{3+} doped ZnV_2O_6 and $Zn_2V_2O_7$. *Ceramics International* **42**, 8425–8430 (2016).
169. Yan, Y., Yu, Y., Wu, D., Yang, Y. & Cao, Y. TiO_2 /vanadate ($Sr_{10}V_6O_{25}$, $Ni_3V_2O_8$, $Zn_2V_2O_7$) heterostructured photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for photoreduction of CO_2 into CH_4 . *Nanoscale* **8**, 949–958 (2016).
170. Guan, Y. *et al.* Spectral Conversion From Ultraviolet to Near Infrared in Yb^{3+} Doped Pyrovanadate $Zn_2V_2O_7$ Particles. *Journal of the American Ceramic Society* **97**, 3202–3207 (2014).
171. Schira, R. & Latouche, C. DFT and hybrid DFT calculations on the electronic properties of vanadate materials: theory meets experiments. *New Journal of Chemistry* **44**, 11602–11607 (2020).
172. Turnbull, R. *et al.* Experimental and theoretical study of dense YBO_3 and the influence of non-hydrostaticity. *Journal of Alloys and Compounds* **850**, 156562 (2021).
173. Errandonea, D. & Garg, A. B. Recent progress on the characterization of the high-pressure behaviour of AVO_4 orthovanadates. *Progress in Materials Science* **97**, 123–169 (2018).
174. Botella, P. *et al.* High-pressure characterization of multifunctional $CrVO_4$. *Journal of Physics: Condensed Matter* **32**, 385403 (2020).
175. Bandiello, E. *et al.* $PrVO_4$ under high pressure: Effects on structural, optical, and electrical properties. *Inorganic Chemistry* **59**, 18325–18337 (2020).
176. Manthiram, A. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Central Science* **3**, 1063–1069 (2017).
177. Armand, M. & Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature* **451**, 652–657 (2008).
178. Manthiram, A. A reflection on lithium ion battery cathode chemistry. *Nature Communications* **11**, 1–9 (2020).
179. Sun, Y. *et al.* Ultralong monoclinic ZnV_2O_6 nanowires: their shape controlled synthesis, new growth mechanism, and highly reversible lithium storage in lithium-ion batteries. *RSC Advances* **2**, 8110–8115 (2012).
180. Chen, H. *et al.* Superior wide temperature lithium storage in a porous cobalt vanadate. *Nano Research* **13**, 1867–1874 (2020).
181. Chu, X. *et al.* Hard template engaged formation of $Co_2V_2O_7$ hollow prisms for lithium ion batteries. *RSC Advances* **8**, 2072–2076 (2018).

182. Liu, H. & Tang, D. Synthesis of ZnV_2O_6 powder and its cathodic performance for lithium secondary battery. *Materials Chemistry and Physics* **114**, 656–659 (2009).
183. Luo, Y. *et al.* Graphene oxide templated growth and superior lithium storage performance of novel hierarchical $Co_2V_2O_7$ nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 2812–2818 (2016).
184. Wu, F. *et al.* Large-scale synthesis of $Co_2V_2O_7$ hexagonal microplatelets under ambient conditions for highly reversible lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 16728–16736 (2015).
185. Gong, F. *et al.* Facile and controllable synthesis of $Co_2V_2O_7$ microplatelets anchored on graphene layers toward superior li-ion battery anodes. *Energy & Fuels* **34**, 7616–7621 (2020).
186. Ghiyasiyan-Arani, M., Masjedi-Arani, M., *et al.* Size controllable synthesis of cobalt vanadate nanostructures with enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **425**, 31–42 (2016).
187. Guo, W. *et al.* Synthesis and characterization of CuV_2O_6 and $Cu_2V_2O_7$: Two photoanode candidates for photoelectrochemical water oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 27220–27227 (2015).
188. He, Z., Yamaura, J. I., Ueda, Y. & Cheng, W. Magnetic properties of $Co_2V_2O_7$ single crystals grown by flux method. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 2526–2529 (2009).
189. Chen, R. *et al.* Magnetic field induced ferroelectricity and half magnetization plateau in polycrystalline $R_2V_2O_7$ (R= Ni, Co). *Physical Review B* **98**, 184404 (2018).
190. Ji, W. H. *et al.* Noncollinear magnetic structure and anisotropic magnetoelastic coupling in cobalt pyrovanadate $Co_2V_2O_7$. *Physical Review B* **100**, 134420 (2019).
191. De, S., Das, A., Das, D. & Chatterjee, S. Structural and magnetic studies of Fe doped $Co_2V_2O_7$. **1832**, 130035 (2017).
192. Cowin, P. I., Lan, R., Petit, C. T. G., Zhang, L. & Tao, S. Conductivity and stability of cobalt pyrovanadate. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 4117–4121 (2011).
193. He, X., Zhang, C. & Tian, D. The structure, vibrational spectra, and thermal expansion study of AVO_4 (A= Bi, Fe, Cr) and $Co_2V_2O_7$. *Materials* **13**, 1628 (2020).
194. Sauerbrei, E. E., Faggiani, R. & Calvo, C. Cobalt divanadate and nickel divanadate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **30**, 2907–2909 (1974).
195. HewáSam, D. S. *et al.* Spectroscopic characterization of magnesium vanadate catalysts. Part 1. Vibrational characterization of $Mg_3(VO_4)_2$, $Mg_2V_2O_7$ and MgV_2O_6 powders. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**, 1161–1170 (1994).
196. Angel, R. J. Absorption corrections for diamond-anvil pressure cells implemented in the software package Absorb6. 0. *Journal of Applied Crystallography* **37**, 486–492 (2004).

197. Eaton, J. W., Bateman, D., Hauberg, S. & Wehbring, R. *GNU Octave version 6.4. 0 manual: a high-level interactive language for numerical computations (2021)*
198. Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. & Sutton, A. P. Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Physical Review B* **57**, 1505 (1998).
199. Jain, A. *et al.* Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials* **1**, 011002 (2013).
200. Persson, K. Materials Data on $Co_2V_2O_7$.
201. Chetty, N., Muoz, A. & Martin, R. M. First principles calculation of the elastic constants of AlAs. *Physical Review B* **40**, 11934 (1989).
202. Singh, S. *et al.* MechElastic: A Python library for analysis of mechanical and elastic properties of bulk and 2D materials. *Computer Physics Communications* **267**, 108068 (2021).
203. Sauerbrei, E. E., Faggiani, R. & Calvo, C. Refinement of the crystal structure of $Co_3V_2O_8$ and $Ni_3V_2O_8$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **29**, 2304–2306 (1973).
204. Wang, W. P. *et al.* Studies on the structural stability of $Co_2P_2O_7$ under pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **116**, 113–117 (2018).
205. El Bali, B. & Bolte, M. Rerefinement of cobalt diphosphate against new intensity data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **58**, i32–i33 (2002).
206. Wu, L. C. *et al.* High pressure induced charge transfer in 3d 4f bimetallic photomagnetic materials. *Chemical Communications* **51**, 8868–8871 (2015).
207. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46 (1968).
208. Zhang, H., Liu, L. & Zhou, Z. Towards better photocatalysts: first principles studies of the alloying effects on the photocatalytic activities of bismuth oxyhalides under visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 1286–1292 (2012).
209. Panchal, V. *et al.* The electronic structure of zircon type orthovanadates: Effects of high pressure and cation substitution. *Journal of Applied Physics* **110**, 043723 (2011).
210. Mouhat, F. & Coudert, F. X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B* **90**, 224104 (2014).
211. Zhao, X. S., Shang, S. L., Liu, Z. K. & Shen, J. Y. Elastic properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO_2 from first-principles calculations. *Journal of Nuclear Materials* **415**, 13–17 (2011).
212. Muñoz, A. & Rodríguez-Hernández, P. High Pressure Elastic, Vibrational and Structural Study of Monazite-Type $GdPO_4$ from Ab Initio Simulations. *Crystals* **8**, 209–229 (2018).

213. Brazhkin, V. V., Lyapin, A. G. & Hemley, R. J. Harder than diamond: Dreams and reality. *Philosophical Magazine A* **82**, 231–253 (2002).
214. Pugh, S. F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45**, 823–843 (1954).
215. Bayat, A., Mahjoub, A. R. & Amini, M. M. Optical properties of hydrophilic surfaced self-assembled $Cd_2V_2O_7$ hollow sphere shape architecture. *Materials Letters* **186**, 252–255 (2017).
216. Li, D., Bai, X., Pan, C. & Zhu, Y. Investigations on the phase transition between CdV_2O_6 and $Cd_2V_2O_7$ and their photocatalytic performances. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 3070–3075 (2013).
217. Cid-García, A. *et al.* Room temperature photoluminescence in crystalline/amorphous Er doped $Cd_2V_2O_7$. *Journal of Luminescence* **132**, 1511–1514 (2012).
218. Liu, F. *et al.* Highly selective and stable mixed potential type gas sensor based on stabilized zirconia and $Cd_2V_2O_7$ sensing electrode for NH_3 detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **279**, 213–222 (2019).
219. Huang, P. *et al.* The preparation, characterization and optical properties of $Cd_2V_2O_7$ and $CdCO_3$ compounds. *Materials Chemistry and Physics* **147**, 996–1002 (2014).
220. Quiñones-Galván, J. G. *et al.* Incorporation of Er^{3+} ions into an amorphous matrix of $Cd_2V_2O_7$ containing crystalline CdO nanoparticles. *Materials Research Bulletin* **68** (2015).
221. Li, P. *et al.* Effects of cation concentration on photocatalytic performance over magnesium vanadates. *APL Materials* **3**, 104405 (2015).
222. Errandonea, D. *et al.* Tuning the band gap of $PbCrO_4$ through high-pressure: Evidence of wide-to-narrow semiconductor transitions. *Journal of Alloys and Compounds* **587**, 14–20 (2014).
223. Bianchi, R., Pilati, T., Diella, V., Gramaccioli, C. M. & Mannucci, G. A reexamination of thortveitite. *American Mineralogist* **73**, 601–607 (1988).
224. Errandonea, D., Gracia, L., Lacomba-Perales, R., Polian, A. & Chervin, J. C. Compression of scheelite-type $SrMoO_4$ under quasi-hydrostatic conditions: Redefining the high-pressure structural sequence. *Journal of Applied Physics* **113**, 123510 (2013).
225. Nazipov, D. V., Nikiforov, A. E. & Chernyshev, V. A. Exchange interaction in pyrochlore vanadates $Lu_2V_2O_7$ and $Y_2V_2O_7$: Ab initio approach. *Physics of the Solid State* **58**, 1989–1994 (2016).
226. Ould Saleck, A., Assani, A., Saadi, M. & El Ammari, L. A triclinic polymorph of dicadmium divanadate (V). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **69**, i79–i79 (2013).

227. Burke, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics* **136**, 150901 (2012).
228. Whittle, K. R., Cranswick, L. M., Redfern, S. A., Swainson, I. P. & Lumpkin, G. R. Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems $La_2 - xYxZr_2O_7$ and $La_2 - xYxHf_2O_7$. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 442–450 (2009).
229. Blatov, V. A. Voronoi-Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications. *Crystallography Reviews* **10**, 249–318 (2004).
230. Kiefer, B., Stixrude, L., Hafner, J. & Kresse, G. Structure and elasticity of wadsleyite at high pressures. *American Mineralogist* **86**, 1387–1395 (2001).
231. Srihari, V. *et al.* Making $Yb_2Hf_2O_7$ defect fluorite incompressible by particle size reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 27354–27362 (2021).
232. Turner, K. M. *et al.* Pressure induced structural modifications of rare-earth hafnate pyrochlore. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 255401 (2017).
233. Jiang, D. *et al.* Intrinsic Zero-Linear and Zero-Area Compressibilities over an Ultrawide Pressure Range within a Gear-Spring Structure. *CCS Chemistry*, 1–8 (2022).
234. Wang, T., Tan, X., Wei, Y. & Jin, H. Accurate bandgap predictions of solids assisted by machine learning. *Materials Today Communications* **29**, 102932 (2021).
235. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi B* **15**, 627–637 (1966).
236. Suram, S. K., Newhouse, P. F. & Gregoire, J. M. High throughput light absorber discovery, part 1: an algorithm for automated tauc analysis. *ACS Combinatorial Science* **18**, 673–681 (2016).
237. López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **61**, 1–7 (2012).
238. Ouahrani, T. *et al.* High Pressure Properties of Wolframite Type $ScNbO_4$. *The Journal of Physical Chemistry C* **126**, 4664–4676 (2022).
239. Cervantes-Juárez, E. *et al.* Spectroscopy evaluation of crystalline and amorphous $Cd_2V_2 - O_7$ as blue phosphors. *Journal of Luminescence* **195**, 234–239 (2018).
240. Cabrera, I. *et al.* Coupled magnetic and ferroelectric domains in multiferroic $Ni_3V_2O_8$. *Physical Review Letters* **103**, 087201 (2009).
241. Mazloom, F., Masjedi-Arani, M. & Salavati-Niasari, M. Novel size-controlled fabrication of pure $Zn_3V_2O_8$ nanostructures via a simple precipitation approach. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **27**, 1974–1982 (2016).

242. Hassan, A., Iqbal, T., Tahir, M. B. & Afsheen, S. A review on copper vanadate-based nanostructures for photocatalysis energy production. *International Journal of Energy Research* **43**, 9–28 (2019).
243. Matsushima, Y. *et al.* Self activated vanadate compounds toward realization of rare-earth-free full-color phosphors. *Journal of the American Ceramic Society* **98**, 1236–1244 (2015).
244. Gopal, R. & Calvo, C. Crystal structure of α -Zn₃(VO₄)₂. *Canadian Journal of Chemistry* **49**, 3056–3059 (1971).
245. Santamaría-Pérez, D., Mukherjee, G. D., Schwager, B. & Boehler, R. High-pressure melting curve of helium and neon: Deviations from corresponding states theory. *Physical Review B* **81**, 214101 (2010).
246. <https://materialsproject.org/>.
247. Rogado, N., Lawes, G., Huse, D. A., Ramírez, A. P. & Cava, R. J. The Kagome-staircase lattice: magnetic ordering in $Ni_3V_2O_8$ and $Co_3V_2O_8$. *Solid State Communications* **124**, 229–233 (2002).
248. Chaudhury, R. P. *et al.* Pressure-temperature phase diagram of multiferroic $Ni_3V_2O_8$. *Physical Review B* **75**, 012407 (2007).
249. Prescher, C. & Prakapenka, V. B. DIOPTAS: a program for reduction of two dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Research* **35**, 223–230 (2015).
250. Errandonea, D., Meng, Y., Somayazulu, M. & Häusermann, D. Pressure-induced α to ω transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress. *Physica B: Condensed Matter* **355**, 116–125 (2005).
251. Errandonea, D. & Ruiz-Fuertes, J. A brief review of the effects of pressure on wolframite type oxides. *Crystals* **8**, 71 (2018).
252. Laverock, J. *et al.* Strain dependence of bonding and hybridization across the metal-insulator transition of VO₂. *Physical Review B* **85**, 081104 (2012).
253. Zhang, Y. H., Qiu, X. M. & Fang, D. N. Mechanical properties of two novel planar lattice structures. *International Journal of Solids and Structures* **45**, 3751–3768 (2008).
254. Koc, H., Palaz, S., Mamedov, A. M. & Ozbay, E. Electronic and elastic properties of the multiferroic crystals with the Kagome type lattices $Mn_3V_2O_8$ and $Ni_3V_2O_8$: First principle calculations. *Ferroelectrics* **544**, 11–19 (2019).
255. Krishnamachari, N. T. & Calvo, C. Refinement of the structure of $Mg_3(VO_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry* **49**, 1629–1637 (1971).
256. Jezierski, A. & Kaczkowski, J. Electronic structure and thermodynamic properties of $Cu_3V_2O_8$ compound. *Phase Transitions* **88**, 970–978 (2015).
257. Errandonea, D. & Manjón, F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals. *Progress in Materials Science* **53**, 711–773 (2008).

258. Errandonea, D. *et al.* High-pressure crystal structure, lattice vibrations, and band structure of $BiSbO_4$. *Inorganic Chemistry* **55**, 4958–4969 (2016).
259. Zhang, G. X., Reilly, A. M., Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids. *New Journal of Physics* **20**, 063020 (2018).
260. Chu, S. *et al.* Roadmap on solar water splitting: current status and future prospects. *Nano Futures* **1**, 022001 (2017).
261. Gonçalves, J. M., Ireno da Silva, M., Angnes, L. & Araki, K. Vanadium-containing electro and photocatalysts for the oxygen evolution reaction: A review. *J. Mater. Chem. A* **8**, 2171–2206 (2020).
262. Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V. L. & Luksch, P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **58**, 364–369 (2002).
263. Jiang, C. M. *et al.* Electronic structure, optoelectronic properties, and photoelectrochemical characteristics of γ - $Cu_3V_2O_8$ thin films. *Chemistry of Materials* **29**, 3334–3345 (2017).
264. Yaghoobi-Rahni, S. & Mohammadzadeh-Kakhki, R. Facile and green synthesis of $Cu_3V_2O_8$ nanostructures via *Moringa peregrina* natural extract as a high performance photo catalyst. *Applied Organometallic Chemistry* **34**, e5392 (2020).
265. Rogado, N. *et al.* β - $Cu_3V_2O_8$: magnetic ordering in a spin-1/2 Kagomé staircase lattice. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 907–914 (2003).
266. Suresh, R. N. & Palanna, O. G. Phase transitions in copper (II) orthovanadate. *Bulletin of Materials Science* **16**, 261–266 (1993).
267. Coing-Boyat, J. Structure de la variété ordinaire, triclinique, de l’orthovanadate de cuivre (II), $Cu_3(VO_4)_2$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **38**, 1546–1548 (1982).
268. Ghiyasiyan-Arani, M., Masjedi-Arani, M., Ghanbari, D., Bagheri, S. & Salavati-Niasari, M. Novel chemical synthesis and characterization of copper pyrovanadate nanoparticles and its influence on the flame retardancy of polymeric nanocomposites. *Scientific Reports* **6**, 1–9 (2016).
269. Lafontaine, M. A., Le Bail, A. & Férey, G. Copper containing minerals I. $Cu_3V_2O_7 - (OH)_2, 2H_2O$: The synthetichomolog of volborthite; crystal structure determination from X ray and neutron data; structural correlations. *Journal of Solid State Chemistry* **85**, 220–227 (1990).
270. Peralta, G., Puggioni, D., Filippetti, A. & Fiorentini, V. Jahn-Teller stabilization of magnetic and orbital ordering in rocksalt CuO. *Physical Review B* **80**, 140408 (2009).

271. Ruiz-Fuertes, J., Segura, A., Rodríguez, F., Errandonea, D. & Sanz-Ortiz, M. N. Anomalous high-pressure Jahn-Teller behavior in $CuWO_4$. *Physical Review Letters* **108**, 166402 (2012).
272. Garcia-Martinez, O., Rojas, R. M., Vila, E. & De Vidales, J. L. M. Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. *Solid State Ionics* **63**, 442–449 (1993).
273. Zibrov, I. P., Filonenko, V. P., Lyapin, S. G. & Sidorov, V. A. The high pressure phases β and δ V_2O_5 : structure refinement, electrical and optical properties, thermal stability. *High Pressure Research* **33**, 399–408 (2013).
274. Tunega, D., Bučko, T. & Zaoui, A. Assessment of ten DFT methods in predicting structures of sheet silicates: Importance of dispersion corrections. *The Journal of Chemical Physics* **137**, 114105 (2012).
275. Jezierski, A. & Kaczkowski, J. Electronic structure and thermodynamic properties of $Cu_3V_2O_8$ compound. *Phase Transitions* **88**, 970–978 (2015).
276. Wang, D., Tang, J., Zou, Z. & Ye, J. Photophysical and photocatalytic properties of a new series of visible light driven photocatalysts $M_3V_2O_8$ (M= Mg, Ni, Zn). *Chemistry of Materials* **17**, 5177–5182 (2005).
277. Kesari, S., Garg, A. B., Clemens, O., Joseph, B. & Rao, R. Pressure Induced Structural Behavior of Orthorhombic $Mn_3(VO_4)_2$: Raman Spectroscopic and X ray Diffraction Investigations. *ACS Omega* **7**, 3099–3108 (2022).
278. Yahia, H. B., Gaudin, E., Feral-Martín, C. & Darriet, J. Structural study of the NaCdVO₄–Cd₃V₂O₈ and Cd–V₂O₅ sections of the ternary system Na₂O–CdO–V₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry* **183**, 776–783 (2010).
279. Anzellini, S., Burakovsky, L., Turnbull, R., Bandiello, E. & Errandonea, D. P–V–T Equation of State of Iridium Up to 80 GPa and 3100 K. *Crystals* **11**, 452–464 (2021).
280. Piskunov, S., Heifets, E., Eglitis, R. I. & Borstel, G. Bulk properties and electronic structure of $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Computational Materials Science* **29**, 165–178 (2004).
281. She, J., Sawamura, S & Wondraczek, L. Scratch hardness of rare earth substituted calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids: X* **1**, 100010 (2019).
282. Huang, Z., Feng, J. & Pan, W. Theoretical investigations of the physical properties of zircon type YVO_4 . *Journal of Solid State Chemistry* **185**, 42–48 (2012).
283. Jahn, H. A. & Teller, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states I-Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **161**, 220–235 (1937).