



Universitat
de Barcelona

Estructura Electrónica de Sólidos Inorgánicos

Sergio Conejeros Espíndola

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Programa de Doctorado de Química Teórica y Computacional

Estructura Electrónica de Sólidos Inorgánicos

Memoria presentada por el Sr. Sergio Conejeros Espíndola para optar al
Título de Doctor en Química Teórica y Computacional por la Universitat de Barcelona

Barcelona, noviembre de 2013

Dirigida por:
Dr. Pere Alemany
Departament de Química Física i Institut de Química Teòrica i Computacional
Universitat de Barcelona

A mi familia

Al término de esta etapa de mi vida, quisiera agradecer a muchas personas por su ayuda, apoyo y comprensión que me alentaron a lograr este objetivo.

En particular me gustaría agradecer al Prof. Pere Alemany por los momentos compartidos y por hacerme sentir como en casa, después de tanto tiempo fuera de mi país. Además, por enseñarme a hacer investigación y por inculcarme valores científicos que con el tiempo valoraré aun más.

También me gustaría agradecer a mis compañeros de despacho a Abel por sus numerosas ayudas informáticas y a Claudia por traer alegría al despacho y tener muy buena disposición para ayudar en los momentos difíciles.

A Miquel e Iberio por su valiosa ayuda en problemas informáticos y químicos.

A los profesores Victor Sánchez y Jaime Llanos por haberme incentivado a seguir el camino de la ciencia.

A Raquel por su valiosa compañía y por estar conmigo tanto en los malos como los buenos momentos.

Por último me gustaría agradecer a mi familia por su apoyo incondicional a la distancia.

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Estados de Oxidación	3
1 Introducción	3
2 Conceptos químicos y cristalográficos	6
3 Técnicas experimentales para determinar los estados de oxidación	20
4 Estudio computacional	22
5 Resultados	31
Capítulo 2. Covelina	67
1 Introducción	67
2 Estructura cristalina	68
3 Propiedades de transporte	74
4 Propiedades magnéticas y estado de oxidación	74
5 Estudio computacional de la estructura electrónica de la covelina	76
6 Resultados	78
Capítulo 3. Calcopirita	107
1 Introducción	107
2 Estructura cristalina	108
3 Propiedades físicas	110
4 Estudio computacional de la estructura electrónica de la calcopirita	113
5 Cálculo de estados magnéticos y optimización de la estructura cristalina	116
6 Estructura electrónica	119

7	Cálculos de las constantes de acoplamiento	125
8	Mediciones de la susceptibilidad magnética en muestras de polvo de CuFeS_2	142
9	Simulación de la curva de susceptibilidad magnética	143

Capítulo 4. Sulfuros Cuaternarios ACuFeS_2 **147**

1	Introducción	147
2	Sulfuros cuaternarios con estructura tipo CaAl_2Si_2	150
3	Calcogenuros cuaternarios con estructura tipo ThCr_2Si_2	154
4	Conclusión general sobre las propiedades físicas y electrónicas de los sulfuros cuaternarios AFeCuS_2	158
5	Estudio computacional	159
6	Resultados	161

Capítulo 5. Tricalcogenuros MX_3 **183**

1	Introducción	183
2	Estructura cristalina y recuento de electrones	185
3	Propiedades físicas	190
4	Modelo de enlace y estructura electrónica	191
5	Análisis cualitativo de la superficie de Fermi: Diferencias entre NbSe_3 y TaS_3	194
6	Superficie de Fermi de NbSe_3 : el problema de las 4 o 5 bandas.	198
7	Estudio de la estructura electrónica de TaS_3 , NbSe_3 y TaSe_3	200
8	Superficies de Fermi en TaSe_3 , TaS_3 y NbSe_3	236
9	Cálculos de la estructura electrónica de NbSe_3 y TaSe_3 utilizando el programa CRYSTAL09	244

Conclusiones

252

Bibliografía

256

Introducción

Los sulfuros de metales de transición exhiben una amplia variedad de propiedades eléctricas y magnéticas que los convierten en compuestos interesantes tanto en el ámbito científico como en el de las aplicaciones tecnológicas. Por tal razón, los estados de oxidación en sulfuros de metales de transición han sido ampliamente estudiados con la finalidad de racionalizar sus propiedades fundamentales de una manera simple. En particular, la asignación de los estados de oxidación a algunos sulfuros de cobre, tales como CuS o CuFeS₂ aun es tema de debate.

El estudio en sulfuros cuaternarios del tipo ACuFeS₂ nos hizo ver que, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, no se dispone de una información clara de los estados de oxidación en fases con más de un metal de transición y esto impide en muchos casos hacer predicciones sobre la reactividad y las propiedades de nuevos compuestos que podrían ser interesantes en el ámbito tecnológico. Es precisamente por esta razón que encontramos interesante realizar un estudio en sulfuros de cobre, tales como CuS y CuS₂, ya que son compuestos que presentan problemas en la asignación de los estados de oxidación, pero dentro de la familia de los metales de transición estos compuestos presentan la simplicidad que solo poseen un único estado paramagnético (d^9) disponible, a diferencia de otros metales de transición como el hierro o el manganeso que pueden tener varias posibilidades con respecto al ordenamiento de los espines, y por esta razón solo nos enfocamos en un principio en los sulfuros de cobre.

En el primer capítulo se presenta una metodología para asignar los estados de oxidación en compuestos de cobre en general con el objetivo final de elucidar los estados de oxidación en sulfuros de cobre y que consiste en un análisis muy simple, que consiste en el análisis conjunto de las energías de los orbitales 2p del core del cobre en frente de algún análisis de población. En este trabajo en particular se ha usado el análisis de población de Mulliken, por su simplicidad y por el número de compuestos estudiados en este trabajo. Debido a los buenos resultados obtenidos para los sulfuros de cobre, este estudio también se extendió a compuestos de plata, en particular para elucidar los estados de oxidación en algunos óxidos de cobre y plata.

Paralelamente, también se han estudiado las propiedades magnéticas y electrónicas de CuFeS₂ y CuS, ya que para compuestos las propiedades físicas y electrónicas no están claras del todo. En el capítulo 2 se presentarán los resultados obtenidos para la covelina (CuS). Este estudio se realizó debido a que existen numerosos trabajos experimentales, pero muy pocos trabajos teóricos. Además sus propiedades han sido tema de debate y no solo la asignación de los estados de

oxidación, sino que también en la transición de fase que experimenta este compuesto a baja temperatura, la cual no ha sido aclarada del todo. Por esta razón hemos realizado un estudio exhaustivo en CuS con la finalidad de aclarar aspectos de su estructura electrónica y observar si las interacciones *d-d* juegan un papel importante en las propiedades eléctricas y ópticas, como sucede por ejemplo en Cu₂O y en delafositas tales como CuAlO₂.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos para la calcopirita (CuFeS₂), ya que a partir de cálculos de estructura de bandas observamos que las propiedades electrónicas de este compuesto dependen estrechamente de la configuración magnética de espín, observándose la aparición de un pequeño momento magnético del cobre en el estado ferromagnético. Para entender mejor este problema se calcularon las constantes de acoplamiento de este sistema para intentar simular la curva de susceptibilidad magnética y poder relacionar el comportamiento anómalo con la temperatura.

En el capítulo 4 se presentan los resultados para los primeros sulfuros estudiados y en los cuales el estudio de los estados de oxidación no era relevante, sino que se pretendía probar si los sulfuros cuaternarios laminares con estructura tipo ThCr₂Si₂ eran capaces de soportar litio, tal como lo hacen los sulfuros cuaternarios con estructura CaAl₂Si₂. De este estudio también se obtuvieron resultados, con los cuales se demostró por qué no es estable la estructura CaAl₂Si₂ cuando se retira todo el litio desde su estructura.

En el capítulo 5 se presentan los resultados para los calcogenuros de fórmula MX₃ (X=S, Se). En particular, NbSe₃ presenta un comportamiento tremendamente complejo desde el punto de vista de la estructura electrónica. Es un conductor metálico para el cual hace algunos años atrás no se sabía con certeza si en su estructura de bandas habían cuatro o cinco bandas cruzando el nivel de Fermi. Recientemente se ha encontrado experimentalmente mediante mediciones ARPES que este compuesto presenta cuatro bandas que cruzan el nivel de Fermi. En este capítulo presentaremos los resultados con los cuales se pretende dar una explicación al comportamiento complejo de su estructura electrónica.

1. Estados de oxidación

1. Introducción

Los sulfuros de metales de transición forman una clase de materiales que presentan una fascinante variedad de estructuras cristalinas con una amplia gama de diferentes interacciones de enlace y que, en conjunto, dan lugar a una serie de importantes propiedades catalíticas, electrónicas y magnéticas. Los sulfuros son, por otra parte, importantes materias primas por lo que el conocimiento de sus propiedades físicas y químicas suscita un amplio interés tanto desde el punto de vista económico como industrial. Las propiedades de los sulfuros de metales de transición han atraído la atención de científicos de áreas como la química, la ciencia de los materiales, la física y la mineralogía. Además, en la literatura se pueden encontrar una amplia variedad de estudios tanto experimentales como teóricos sobre estos compuestos, que han derivado en la invención de catalizadores, sensores magnéticos, materiales para celdas solares, baterías de estado sólido y lubricantes entre otras cosas^{1,2}. En este capítulo y gran parte de esta tesis, nos centraremos en estudiar, desde un punto de vista computacional, la estructura electrónica de los sulfuros de cobre, que consisten en un gran número de compuestos binarios y ternarios y que han tenido un impacto significativo en aplicaciones de energía, especialmente como materiales fotovoltaicos³.

La experiencia a lo largo de los años ha ido mostrando que tanto la estructura cristalina como algunas propiedades físicas como, por ejemplo, la conductividad eléctrica, se pueden racionalizar para un gran número de materiales usando simplemente conceptos químicos elementales tales como la regla del octeto, los estados de oxidación o las cargas formales, conceptos genuinamente químicos que tienen a menudo una difícil, sino imposible traducción, en el campo de la física del estado sólido desde el cual es posible abordar, con más o menos detalle, la estructura electrónica de un sólido y estudiar su relación tanto con la estructura cristalina como con las propiedades físicas de un compuesto. En este sentido, una de las preguntas más típicas a las que se enfrenta un químico teórico dedicado al estudio de la estructura electrónica de sólidos al hablar con los químicos que han sintetizado los compuestos que estudia es: “¿Si, si, todo esto está muy bien, pero en este compuesto tenemos cobre (I) o cobre (II)?” Pregunta que, como veremos en este capítulo, no siempre tiene una respuesta fácil, especialmente en compuestos de valencia mixta

donde encontramos simultáneamente en una misma estructura cristalina átomos de un mismo elemento en diferentes estados de oxidación.

Los estados de oxidación de los átomos metálicos en los sulfuros de cobre han sido ampliamente estudiados, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, ya que, como se ha mencionado anteriormente, son importantes para obtener una fácil comprensión de algunos aspectos fundamentales relacionados con sus propiedades cristalinas y químicas fundamentales como los procesos de formación y descomposición de minerales, para procesamiento de minerales y el rol de estos sulfuros en la contaminación del medio ambiente. Desde el punto de vista de un químico experimental, la determinación del estado de oxidación se basa en dos aspectos clave, la estructura cristalina y la interacción de los diferentes átomos en un cristal con la radiación electromagnética. Desde el punto de vista estructural, los diferentes estados de oxidación de los metales de transición se traducen en diferencias en las distancias de enlace y en las geometrías de los entornos de coordinación y, por lo tanto, un análisis cuidadoso de estos aspectos estructurales englobado en un marco teórico como el del método *bond valence* permite una asignación sin ambigüedades de los estados de oxidación para la mayoría de los compuestos en estado sólido. Por otra parte, se ha empleado una amplia gama de métodos espectroscópicos para determinar estados de oxidación en sólidos de diferente naturaleza. En el caso concreto de los sulfuros con cobre, muchas de estas investigaciones se han llevado a cabo en sistemas del tipo Cu-Fe-S, debido a la dificultad intrínseca de determinar el estado de oxidación para los dos metales simultáneamente teniendo en cuenta la posibilidad de tener dos estados de valencia para el cobre ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) y dos para el hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)⁴. Uno de estos casos, que ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía, es la calcopirita (CuFeS_2) que es un semiconductor en el cual los estados de oxidación para el Cu y el Fe han sido representados en numerosos trabajos experimentales con unas cargas formales $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}^{2-}$, sin embargo, veremos que en otras publicaciones se ha propuesto un esquema $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}^{2-}$ ^{5,6} usando las mismas técnicas experimentales, por lo cual este caso merece una especial atención y será estudiado con más detalle en el capítulo 3 de esta tesis.

Aunque la experiencia muestra que se deber tener precaución al asignar los estados de oxidación a los elementos constituyentes en sulfuros de cobre que presentan una alta conductividad eléctrica, está generalmente aceptado que el estado de oxidación del cobre en estos casos es Cu(I) con una configuración electrónica $3d^{10}$. Por ejemplo la covelina, CuS, que presenta una estructura cristalina mucho más compleja de lo que su fórmula química deja entrever, presenta dos tipos bien diferenciados de átomos de cobre, unos en un entorno de coordinación plano trigonal y los otros en

uno de tetraédrico. Sin embargo, según mediciones de espectroscopia fotoelectrónica con rayos X (XPS) para ambas posiciones cristalográficas los átomos de cobre deberían encontrarse en el estado de oxidación Cu(I). Algunos investigadores, pero, sugieren un escenario más complejo para este compuesto, ya que arguyen que sus resultados experimentales no muestran sin lugar a dudas que realmente todos los átomos de cobre en CuS estén presentes como Cu(I) por lo que en un reciente artículo experimental mediante espectroscopia de emisión (XES) y de absorción (XAS) de rayos X proponen la presencia de una pequeña fracción de átomos de cobre que se encontraría en un estado de oxidación Cu(II)², mientras que en otro trabajo ⁷ proponen unas cargas formales (Cu_{Td})⁺(Cu_T)⁺(Cu_{Td})²⁺(S₂)²⁻(S)²⁻, donde Cu_{Td} = tetraédrico y Cu_T = trigonal, aunque es algo difícil de aceptar que para un mismo entorno de coordinación el cobre se encuentre en dos estados de oxidación tan diferentes. La estructura electrónica de la covelina se estudiará con más detalle en el capítulo 2 de la tesis.

La determinación del estado de oxidación a partir de cálculos de la estructura electrónica para un compuesto cristalino no es tampoco una cuestión trivial ya que al no ser los estados de oxidación ningún observable físico, no es posible desarrollar ningún esquema de cálculo para determinar el estado de oxidación de los diferentes átomos en un cristal, ni siquiera de manera aproximada. En general la estrategia seguida se basa en un análisis de población, técnica que consiste en realizar una partición de la densidad electrónica total, que si que es un observable físico, entre los diferentes átomos que componen el sistema y, por comparación del número de electrones asignado a cada átomo en esta partición con el que tendría el mismo átomo si se encontrara aislado deducir una carga neta para el átomo en cuestión en el cristal. El problema fundamental que tiene esta manera de proceder para determinar estados de oxidación es que, a parte de que se obtienen diferentes cargas netas para un mismo cristal dependiendo tanto del método de cálculo utilizado como del esquema de partición que se adopta, las cargas netas calculadas son mucho menores que las cargas formales asociadas a cada estado de oxidación y tampoco son tan diferentes para átomos en estados de oxidación diferentes. Así, por ejemplo, para el cobre podemos encontrar una carga neta de +0.240 en CuCl₂ cuando esperaríamos que fuera parecida a +2 y de +0.385 en CuCl donde esperaríamos encontrar una carga alrededor de +1. Tal como muestra este ejemplo, el problema no es solo que para las cargas netas se obtengan valores mucho menores de los esperados teniendo en cuenta las cargas formales sino que, tanto para Cu(I) como para Cu(II), se encuentran valores muy similares y que en algunos casos como el que se muestra en el ejemplo de los cloruros, los valores pueden llegar incluso a estar invertidos respecto a lo que sería de esperar.

Dada la necesidad de dar respuesta en la mayoría de los estudios que se han realizado en esta tesis a cuestiones relacionadas con el estado de oxidación de los metales de transición, mayoritariamente el cobre, en sulfuros, en este primer capítulo se presentará un método práctico basado en cálculos de tipo DFT que se ha desarrollado con la finalidad de elucidar los estados de oxidación del cobre en los sulfuros, aunque como se verá es de aplicación general y permite predecir de manera correcta el estado de oxidación del cobre en prácticamente cualquier cristal inorgánico. Para ello se ha realizado un estudio sistemático que involucró cálculos de la estructura electrónica para sistemas tanto con aniones muy electronegativos como el F^- o O^{2-} en los que es sencillo distinguir entre Cu^+ y Cu^{2+} , para finalmente estudiar compuestos de cobre más complejos como los sulfuros binarios o ternarios en los cuales la asignación de los estados de oxidación del cobre en presencia de algún otro metal de transición no es una tarea sencilla. Para acabar, como derivada del estudio del estado de oxidación del cobre en óxidos ternarios de cobre y plata, se ha extendido el método de determinación de estados de oxidación a la plata.

2. Conceptos químicos y cristalográficos

Antes de pasar a exponer el método desarrollado en este capítulo para estimar el estado de oxidación a partir de los resultados de un cálculo de la estructura electrónica de un compuesto se repasaran brevemente la definición de estado de oxidación así como algunos aspectos cristaloquímicos relacionados.

2.1. Estado de oxidación

El estado de oxidación es un indicador del grado de oxidación de un átomo en un compuesto. El estado de oxidación formal se refiere a la carga hipotética que tendría un átomo en un compuesto si todos los enlaces a átomos de otros elementos fueran totalmente iónicos. La definición vigente de estado de oxidación según la IUPAC es la siguiente⁸:

El estado de oxidación de un átomo en un compuesto químico se define como la carga que tendría dicho átomo cuando se cuentan los electrones siguiendo el siguiente conjunto de reglas preestablecido:

- 1) El estado de oxidación de un elemento libre (sin combinar) es cero
- 2) Para un ion simple (monoatómico) el estado de oxidación es igual a la carga neta del ion
- 3) El hidrogeno tiene un estado de oxidación de 1 y el oxigeno de -2 cuando están presentes en la mayoría de compuestos (Excepciones a esta regla son el caso de los hidruros donde el estado de oxidación del hidrogeno es -1 y los peróxidos dónde el estado de oxidación del oxígeno es de -1).
- 4) La suma algebraica de los estados de oxidación de todos los átomos en una molécula neutra o en un cristal debe ser cero, mientras que para los iones la suma algebraica de los estados de oxidación de sus átomos constituyentes debe ser igual a la carga del ion.

Un concepto estrechamente relacionado con el estado de oxidación es el de número de oxidación usado en química de la coordinación, que en muchos casos se usa como equivalente al estado de oxidación aunque estrictamente su definición es diferente. Según la IUPAC el número de oxidación se define como⁸:

Para un átomo central en un compuesto de coordinación el número de oxidación corresponde a la carga que tendría dicho átomo si se eliminan todos los ligandos junto a los pares de electrones que compartían con el átomo central.

De las definiciones anteriores se deduce que el estado o el número de oxidación de un átomo en un compuesto puede intuir la dificultad en asignar estados de oxidación a partir de los resultados de un cálculo de la estructura electrónica ya que deberemos basar nuestra asignación en una partición de la densidad electrónica calculada para un sólido entre sus diferentes átomos constituyentes y como veremos, esta partición no lleva nunca a valores parecidos a las cargas hipotéticas que se obtienen aplicando cualquiera de las dos definiciones anteriores. El problema es especialmente difícil en compuestos como los sulfuros en los que el enlace entre los átomos de metal y azufre presenta un elevado grado de covalencia. Las definiciones de estado de oxidación y de número de oxidación dadas anteriormente parten de la consideración implícita de una situación

ideal límite en la que todos los enlaces son 100% iónicos. Esto se traduce en la obtención del número de oxidación considerando una eliminación heterolítica de todos los ligandos, incompatible con la existencia de enlaces covalentes. A parte del problema de la covalencia de los enlaces, cuando tratamos de determinar estados de oxidación en sólidos nos encontramos a menudo con el problema de la deslocalización electrónica que se da en compuestos metálicos ya que se trata de otra situación de enlace alejada del enlace iónico ideal previsto en el formalismo de los estados de oxidación que requiere que se asignen los electrones unívocamente a cada uno de los diferentes átomos presentes en la estructura.

Como resumen de lo expuesto en este apartado podemos considerar que para los sólidos para los que se encuentra un enlace con un elevado grado de covalencia y de deslocalización electrónica, la identificación de un estado de oxidación formal puede resultar más difícil y la asignación puede generar debate como sucede en el caso de los sulfuros.

2.2. Iones calcogenuro y electronegatividad

En cristalografía, la descripción de las estructuras de los sólidos cristalinos basándose en un modelo iónico simple, en el que los iones son considerados como esferas cargadas con un radio determinado ha sido tremendamente útil para entender cualitativamente aspectos de la estructura cristalina y encontrar analogías entre un gran número de estructuras cristalinas aparentemente diferentes. Una pieza esencial de este modelo es el concepto de electronegatividad que describe la tendencia de un átomo de un elemento determinado a atraer electrones o densidad electrónica, y que por tanto, permite describir el grado de ionicidad del enlace entre átomos de diferentes elementos en un sólido.

La diferencia entre el oxígeno y los calcógenos (S, Se, Te) conduce a diferencias en las estructuras cristalinas de los óxidos y los calcogenuros para casi todas las combinaciones con otros elementos, excepto muy pocas. Los calcógenos difieren básicamente del oxígeno por su moderada electronegatividad. La electronegatividad de Pauling del oxígeno es 3.44, mientras que la del S es 2.58, la del Se 2.55 y la del Te 2.1⁹. El tamaño de los hipotéticos iones X^{2-} varía evidentemente al desplazarse hacia abajo en la tabla periódica como puede verse comparando los radios cristalinos de Shannon¹⁰ que para la especie O^{2-} es de 1.40 Å, de 1.70 Å para S^{2-} , 1.84 Å para Se^{2-} y de 2.07 Å para Te^{2-} .

Algunos aspectos estructurales de ciertos calcogenuros son comunes con los de los hidróxidos, que poseen una carga baja y grupos OH⁻ polarizables, especialmente en estructuras de tipo laminar. A pesar de que se suele englobar a todos los calcogenuros en un solo grupo, en general se encuentra que desde el punto de vista cristalográfico existen mayores similitudes entre las estructuras con S y Se mientras las que las que contienen Te son, a menudo, significativamente diferentes. No obstante, las diferencias que existen entre el comportamiento cristalográfico del S y el Se así como las posibilidades de interacción que ofrece el Se debido a su mayor tamaño para ciertas distancias catión-catión en selenuros, conduce a importantes diferencias entre los diagramas de fase entre sulfuros y selenuros.

Con la excepción notable de los calcogenuros de no-metales típicos, se puede hacer desde el punto de vista de la cristalografía, una división fundamental de las estructuras de los calcogenuros basándose en la diferencia en electronegatividad y los esquemas de enlace entre “cationes” y “aniones”, y la regla de valencia de Pearson,

$$\frac{(n_e + b_a + b_c)}{N} = 8 \quad (1)$$

donde N es el número de aniones, n_e el número total de electrones de valencia, b_a el número de electrones involucrados en los enlaces anión-anión, y b_c corresponde al número de electrones que se encuentran participando en los enlaces catión-catión más los que quedan sin compartir en el catión (pares de electrones solitarios). En compuestos polianiónicos, $n_e/N < 8$, en compuestos que poseen una valencia normal, $n_e/N = 8$ y en compuestos policationicos, $n_e/N > 8$. Las interacciones catión-catión pueden afectar la relación M:X, como, por ejemplo, en la pentlandita (Ni,Fe)₉S₈, aunque en otros compuestos especialmente en los calcogenuros de Cu y Ag, también se detecta la existencia de una serie de interacciones catión-catión, aunque de menor intensidad, que no llegan a alterar su estequiometría. Típicamente, las distancias metal - metal en estos compuestos exceden a las que se encuentran en los metales ¹¹.

2.3. Empaquetamiento de aniones

Otro principio cristaloquímico fundamental que es relevante en los calcogenuros tiene que ver con el empaquetamiento compacto de los aniones, que es una disposición de los aniones en el cristal en la cual las distancias más cortas entre pares de aniones deben ser lo más grandes posible [34]. El resultado es el empaquetamiento más denso posible de átomos análogo al encontrado para los metales. Además del empaquetamiento cúbico compacto (*ccp*) y del empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*) y sus numerosas combinaciones ¹², también está el empaquetamiento cúbico compacto centrado en el cuerpo (*bcc*) que posee una menor eficiencia con respecto al llenado de espacio. En general, pero, no es necesario que toda la estructura exhiba un empaquetamiento compacto. En un gran número de calcogenuros, por ejemplo, se pueden distinguir columnas, capas o fragmentos aislados de alguno de los tres tipos de estructuras compactas con cationes del tamaño adecuado dispuestos en las interfases entre estos fragmentos.

2.4. Coordinación del catión

La coordinación preferida de un catión en una estructura de calcogenuro depende de su tamaño, carga y configuración electrónica. Los cationes con una configuración de “gas noble” (sp^3) poseen coordinaciones de acuerdo a su radio. Los radios cristalinos apropiados para los sulfuros fueron derivados por Shannon ¹⁰ y se ajustan bien en la mayoría de los casos. Una adición necesaria a su tabla es el radio cristalino de Cu^{2+} para una coordinación tetraédrica con un valor de 0.51 Å ¹³, que es más pequeño al publicado por Shannon para Cu^+ (0.635 Å) en sulfuros. Los cationes de metales de transición con configuraciones d^{10} prefieren coordinaciones tetraédricas, lo que también se cumple para metales de transición con máxima valencia ¹⁴. Para configuraciones d^8 con apareamiento de spin como en Pd^{2+} o Pt^{2+} la coordinación preferida es la plano cuadrada mientras que para Ni^{2+} la coordinación más típica es la de pirámide de base cuadrada.

Si se aplica el concepto de hibridación se puede llegar a conclusiones similares. Una coordinación tetraédrica se puede explicar haciendo uso de orbitales híbridos sp^3 , una octaédrica mediante el uso de orbitales híbridos d^2sp^3 , una plana cuadrada con orbitales híbridos del tipo dsp^2 , una triangular por una hibridación sp^2 y una coordinación lineal para el Cu^+ y Ag^+ se justifica usando orbitales híbridos sp . Estos conceptos se encuentran resumidos en la tabla 1.

Las distorsiones de tipo Jahn-Teller que se producen por las diferentes ocupaciones de los orbitales d son poco usuales en los sulfuros debido a la deslocalización electrónica, pero permiten explicar las geometrías de los entornos de coordinación en los sulfuros de Cr^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} ¹⁴.

Tabla 1. Números de coordinación y tipo de hibridación para los cationes que se encuentran normalmente en los calcogenuros ²⁷⁷. El subíndice H indica un estado de alto espín y el L uno de bajo espín. 4(sq) se refiere a una coordinación plano cuadrada.

CN	Tipo de hibridación	Categoría
2	$sp; p^2$	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$
3	sp^2	Cu^+, Ag^+
3	p^3	$\text{As}^+, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$
4	sp^3	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+; \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}; \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Tl}^{3+}; \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}; \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{5+}; \text{Mn}_H^{2+}, \text{Fe}_H^{2+}$
4 (sq)	dsp^2	$\text{Fe}_H^{3+}, \text{Co}_H^{3+}, \text{Ni}_H^{2+}, \text{Ni}_H^{3+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
5	dsp^3	Ni_L^{2+}
	p^3d^2	$\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; \text{Pb}^{2+}$
6	p^3d^2	$\text{Fe}_L^{2+}, \text{Fe}_L^{3+}, \text{Co}_L^{3+}, \text{Ni}_L^{4+}, \text{Pt}_L^{4+}$
	sp^3d^2	Sn^{4+}
	$p^3; d^2sp^3$	$\text{Pb}^{2+}; \text{Bi}^{3+} (\text{Sb}^{3+})$

Las propiedades de coordinación de los cationes necesitan encontrar su contraparte en el empaquetamiento de los aniones. La mayoría de los cationes en dicalcogenuros naturales tienen requerimientos de coordinación que se ajustan bien con el llenado de intersticios tetraédricos, octaédricos o de otro tipo en el ordenamiento de los aniones. Así, las estructuras *ccp* y *hcp* ofrecen unos entornos de coordinación octaédricos y tetraédricos regulares, así como también numerosas posibilidades de coordinaciones triangulares en diferentes sitios de la estructura. Estos empaquetamientos aniónicos excluyen las coordinaciones plano cuadradas, mientras que las coordinaciones lineales tales como S-Cu-S necesitan de una distorsión del empaquetamiento aniónico. Algunas coordinaciones, tales como la coordinación trigonal prismática de los primeros elementos de transición $4d$ o $5d$ (Mo, W, Nb, Ta) cambian los esquemas del apilamiento aniónico

mientras que las interacciones de van der Waals en las estructuras laminares tienden a preservarlo. Los elementos con pares de electrones solitarios tales como, As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} , y en menor medida Tl^{+} y Pb^{2+} , requieren un espacio estructural asimétrico excesivo para su par no enlazante s^2 . En el caso de los calcogenuros este volumen adicional no es comparable con el del anión como en el caso de los óxidos, con los aniones O^{2-} relativamente más pequeños¹⁵. En general se encuentra que el grado de actividad estereoquímica de los pares solitarios varía con las especies (reduciéndose con el aumento de Z) y la estructura tipo.

2.5. Método de la valencia de enlace

El método de la valencia de enlace¹⁶ (del inglés *bond valence method*) es un método popular en química de coordinación que permite estimar los estados de oxidación de los átomos a partir únicamente de información geométrica relativa a la estructura cristalina. Esta aproximación se derivó de la segunda regla de Pauling¹⁷; es decir que la valencia de un átomo central es igual a la suma de las *fuerzas de enlace* que tiene con los átomos de su entorno más próximo. Para los iones, esta regla asegura una máxima igualdad de cargas, mientras que para estructuras con un carácter más covalente se cumple la regla del octeto. Para utilizar este método en coordinaciones de poliedros asimétricos, el punto clave es encontrar una correlación fiable entre las distancias interatómicas y la fuerza de enlace que se da a esa distancia en particular.

Formalmente¹⁸, la suma de las valencias de enlace, o simplemente la valencia formal v_i de un átomo/ion coordinado i es equivalente a la suma de todas las valencias de enlace (o fuerzas de enlace) s_{ij} de sus j iones/átomos coordinados con distancias interatómicas/interiónicas r_{ij} , tal que,

$$v_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp\left(\frac{r_0 - r_{ij}}{B}\right) \quad (2)$$

donde la distancia de enlace correspondiente a un enlace simple r_0 es una constante tabulada para un par dado de átomos¹⁸. Algunas veces, r_0 es desconocido y necesita ser determinado. El parámetro B es un factor de escala y el valor más usado es 0.37 que ha mostrado dar buenos resultados para la mayoría de estructuras cristalinas. La fórmula (2) es la más popular, pero también se han propuesto otras modificaciones que conducen a resultados ligeramente diferentes¹⁶.

En el área de la química del estado sólido, los cálculos de valencias de enlace (BV) han sido tremendamente útiles, por ejemplo, para la localización de los átomos ligeros que no son fácilmente identificables en los mapas de densidad de rayos X. También, los iones isoelectrónicos tales como Al^{3+} y Si^{4+} se pueden distinguir mediante estos cálculos, simplemente porque las sumas de sus valencias de enlace son muy diferentes (25%).

2.6. Enlace covalente, propiedades eléctricas y magnéticas

Tal como se ha visto en la sección anterior, la representación de un sólido cristalino usando un modelo iónico simple en el cual los iones son considerados como esferas cargadas con un radio particular ha sido útil para racionalizar de manera cualitativa las diferentes estructuras cristalinas para los calcogenuros. Sin embargo, tales aproximaciones no dan información alguna de la estructura electrónica o detalles del enlace químico en estos compuestos.

Las teorías cualitativas del enlace covalente tales como la hibridación de orbitales atómicos han sido aplicadas a los sulfuros, enfatizando la direccionalidad de los enlaces metal-azufre y el grado significativo de la deslocalización de los electrones involucrados en los enlaces. Al igual que la aproximación puramente iónica, la utilidad de los conceptos derivados de la teoría del enlace de valencia han sido muy importantes para comprender las estructuras cristalinas de los calcogenuros.

Actualmente, tanto los modelos cualitativos como cuantitativos de enlace y estructura electrónica provienen de la teoría de bandas y orbitales moleculares, aunque para los sulfuros de metales de transición, las teorías del campo ligando y campo cristalino también proveen ideas útiles.

En la teoría del campo cristalino¹⁹, se modela el efecto que producen los aniones en la energía de los electrones d del catión de un metal de transición. Mientras que la teoría del campo cristalino los aniones son tratados como cargas puntuales, en la teoría del campo de ligandos se tiene en cuenta la contribución covalente del enlace metal-anión por medio de un solapamiento entre los orbitales del anión y del catión. Estas teorías proveen solamente una descripción para los electrones d del sistema considerado. En sulfuros de metales de transición el uso de la teoría del campo de ligandos ha producido provechosas interpretaciones, aunque una limitación adicional en estos compuestos es que los electrones d son tratados como localizados sobre los cationes, mientras que algunos sulfuros exhiben una apreciable deslocalización de los electrones d ²⁰.

Hulliger²¹ y Nickel^{20,22} utilizaron un modelo de campo de los ligandos para explicar las estabildades estructurales de ciertos disulfuros. A continuación se presentan de manera sucinta algunas de sus ideas.

Esta aproximación considera que los electrones de valencia se encuentran localizados sobre el anión, por lo tanto, para los electrones de valencia en un compuesto iónico $M_m^{(\mu)}X_x^{(\chi)}$ tenemos la siguiente relación:

$$m \mu = x \chi \quad (3)$$

donde μ y x son las valencias químicas de M y de X, respectivamente. Esta ecuación refleja simplemente que se considera que la transferencia de electrones desde el catión al anión es completa.

Sin embargo, en la forma presente la ecuación (3) es muy limitada, ya que no permite tomar en cuenta la posibilidad de formación de enlaces anión-anión ni la formación de clusteres de cationes que se encuentran para un elevado número de compuestos. La presencia de tales enlaces reduciría evidentemente la valencia efectiva de los aniones con respecto de los cationes y viceversa, así que para la parte heteropolar del enlace en el compuesto se puede escribir:

$$m \mu' = x \chi' \quad (4)$$

donde μ' corresponde a la valencia aparente del catión con respecto del anión y χ' a la valencia aparente del anión con respecto al catión. Designando con B_c al número promedio de electrones de valencia por catión que se encuentran formando enlaces con otros cationes y con B_a a su equivalente para los enlaces entre aniones, la ecuación (4) se convierte en:

$$m (\mu - B_c) = x (\chi - B_a) \quad (5)$$

Ya que en los semiconductores los enlaces entre aniones (X-X) y entre cationes (M-M) pueden ser descritos siempre mediante pares electrónicos, se puede reemplazar el número de enlaces entre cationes (aniones) por el número de vecinos del mismo tipo, aniones o cationes, alrededor de un cierto ion ($B_a = C_a$, $B_c = C_c$).

$$m (\mu - C_c) = x (\chi - C_a) \quad (6)$$

Si en el sólido cristalino existen posiciones cristalográficas y químicas no equivalentes para los diferentes cationes o aniones, entonces es más conveniente evitar números promedio y escribir la fórmula de la siguiente manera:

$$\sum m (\mu - C_c)_i = \sum x (\chi - C_a)_j \quad (7)$$

donde C_{ci} y C_{aj} podrán tomar solo valores enteros o cero. Esta fórmula “química” es una condición necesaria para la existencia de propiedades no metálicas en un compuesto.

La validez de este modelo químico se puede justificar tomando como base la estructura de bandas de los semiconductores en términos de la aproximación *tight-binding*. En esta aproximación, los estados enlazantes provienen de las funciones de onda de los aniones, mientras que los estados antienlazantes están asociados a las funciones de onda del catión. En un semiconductor usualmente se encuentran ocupados todos los orbitales enlazantes así como los no enlazantes. Si consideramos que solo se forman enlaces catión-anión, entonces el número total de funciones de onda ocupadas es $4N_a$, donde N_a corresponde al número de aniones por celda unitaria. Como que cada uno de estos orbitales puede acomodar solo dos electrones, encontramos que los $n_a + n_c'$ electrones de valencia disponibles deberían ocupar $8N_a$ estados, donde n_a es el número total de electrones de valencia aportados por el anión por celda unitaria, y n_c' corresponde al número de electrones de valencia del catión del cual ya han sido sustraídos los electrones que ocupan estados no enlazantes. Así, la ecuación (3) se convierte en:

$$n_a + n_c' = 8N_a \quad (8)$$

Si tenemos $N_a B_a$ orbitales por celda unitaria involucrados en los enlaces anión-anión, entonces $1/2 N_a B_a$ orbitales del anión se encuentran separados para formar los correspondientes orbitales antienlazantes que permanecerán vacíos, mientras que $1/2 N_c B_c$ orbitales del catión adicionales se convertirán en orbitales enlazantes si consideramos que hay $N_c B_c$ orbitales del catión por celda unitaria participando en enlaces catión-catión. Teniendo en cuenta esta posibilidad la ecuación (8) se transforma en :

$$n_a + n_c' = 2(4N_a - 1/2 N_a B_a + 1/2 N_c B_c) \quad (9)$$

$$C_a = 8 - \frac{n_a + n_c - N_c C_c}{N_a}$$

que es la *regla 8-N* generalizada ²³.

Si se recuerda que $\mu = n_c'/N_c$, $\chi = 8 - n_a/N_a$, $N_a = Zx$, $N_c = Zm$ y $\sum \mu_i = n_c'$, $\sum \chi_j = 8N_a - n_a$, $\sum B_{ci} = N_c B_c$, $\sum B_{aj} = N_a B_a$, es fácil deducir la equivalencia entre las ecuaciones (3) y (8), así como también entre la (5) y la (9).

Si en la estructura cristalina solo hay enlaces simples, entonces la valencia química es igual al número de coordinación. Para enlaces fraccionales (como por ejemplo en PbS) con el número de enlaces n las expresiones son las siguientes:

$$n \cdot (CN)_{C \rightarrow A} = \mu' \quad \text{y} \quad n \cdot (CN)_{A \rightarrow C} = \chi'$$

y la ecuación (4) se convierte en

$$\sum_{c.\text{unitaria}} n_i \cdot [(CN)_{C_i \rightarrow A, C} - (CN)_{C_i \rightarrow C}] = \sum_{c.\text{unitaria}} n_j \cdot [(CN)_{A_j \rightarrow C, A} - (CN)_{A_j \rightarrow A}] \quad (10)$$

Como que en esta ecuación las expresiones con igual n se cancelan por separado, se puede omitir el número de enlace. Usando Γ_c y Γ_a para el número de coordinación promedio de cationes y aniones, respectivamente la ecuación se parece más a la ecuación (5) que cumple con la condición “química”

$$N_c (\Gamma_c - C_c) = N_a (\Gamma_a - C_a) \quad (11)$$

Esta fórmula representa una versión cristalográfica de la condición para las propiedades no metálicas. Por ejemplo, se puede comprobar la validez de esta ecuación para la piritita FeS_2 : $4(6-0) = 8(4-1)$, aunque los dos compuestos isoestructurales CoS_2 y CuS_2 son metálicos a pesar de cumplir la ecuación (11). Sin embargo, si hubiésemos usado la ecuación química (5) o (7) habríamos observado inmediatamente dificultades al asignar la valencia para el catión. Resulta pues evidente que para los compuestos de metales de transición se necesita una condición adicional para el exceso de electrones d , es decir los electrones d no involucrados en la formación de enlaces. Es obvio que

estos electrones no destruyen el carácter no metálico de un compuesto siempre y cuando estén localizados sobre los cationes tal como ocurre en las sales iónicas tales como fluoruros, carbonatos, etc. Los niveles de energía de estos electrones d en exceso pueden aparecer tanto en el gap entre la banda de valencia y la de conducción como pueden aparecer solapados tanto con la banda de valencia como con la banda de conducción. En un sólido cristalino la degeneración de los orbitales d se ve afectada por el campo de los ligandos, es decir que algunos orbitales d se estabilizarán mientras que otros se desestabilizarán con respecto al ion libre. Con el incremento de las interacciones $d-d$ estos niveles se ensancharán dando lugar a bandas. En general, estas interacciones pueden deberse tanto a acoplamientos directos entre cationes como a la formación de enlaces σ o π con los aniones. Así, los niveles degenerados parcialmente ocupados se convertirán en bandas metálicas y la susceptibilidad magnética no siempre seguirá la ley de *Curie-Weiss*. Este hecho representa un criterio cualitativo muy útil para la predicción de las propiedades eléctricas de compuestos de los cuales solo se dispone muestras en polvo ya que en un compuesto no metálico el momento magnético observado debería concordar con el calculado con la teoría del campo ligando.

La formación de enlaces catión-catión que pueden dar lugar a bandas d parcialmente llenas son menos probables cuanto más baja es la concentración del catión. La mayoría de los compuestos policationicos contienen Nb, Ta; Mo, W o Re que enlazan un número pequeño de exceso de electrones d mediante la formación de agrupaciones, evitando de esta manera una configuración electrónica d desfavorable. En los compuestos no metálicos de los elementos de transición solo se encuentran involucrados los orbitales d en los enlaces catión-catión. Como consecuencia, los cationes con más electrones s y p disponibles de los necesarios para saturar las valencias de los aniones darán lugar a las propiedades metálicas. Esto quiere decir, que la valencia aparente del catión $\mu' = \mu - B_c$ no se puede ver reducida por la formación enlaces catión-catión por debajo de un valor de 2. Para los elementos del grupo 15 (pnícógenos) y 16 (calcogenuros) esta regla da un límite superior para la concentración del catión, que corresponde a las fórmulas



donde X e Y corresponden a los símbolos de los elementos del grupo 15 y 16, respectivamente.

Todos los sulfuros de elementos de los grupos principales incluyendo Zn, Cd y Hg son semiconductores o aislantes diamagnéticos. Esto se debe a que en términos de un modelo sencillo

de estructura de bandas, las bandas de valencia y de conducción se encuentran llenas y vacías, respectivamente, por lo tanto no se solapan. En esta situación, que se muestra en las figuras 1a y b, generalmente las bandas de valencia están en compuestas mayoritariamente por orbitales $3p$ y $3s$ de los átomos de azufre y la banda de conducción por los orbitales s y p del metal. Por ejemplo, la Galena (PbS) y esfalerita (ZnS) son dos casos de este grupo de sulfuros.

Los sulfuros de metales de transición se pueden considerar como intermedios entre los óxidos de metales de transición, cuyas propiedades se encuentran dominadas por efectos de correlación electrónica fuerte y los selenuros de metales de transición que presentan una variedad de transiciones de fase inducidas electrónicamente. En los sulfuros de metales de transición, la estructura electrónica, y por lo tanto las propiedades eléctricas y magnéticas, se ven complicadas por la presencia de los electrones d ²⁴. Estas implicaciones se analizan mejor mediante una aproximación simple en el marco de un modelo de orbitales moleculares/bandas incluyendo los electrones d (para mayores detalles ver el trabajo de Vaughan y Rosso²⁵). En las figuras 1 c-h, los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción que tienen una composición de los orbitales s y p del azufre y el metal son mostrados junto con los niveles de energía de los orbitales d . Se esperan separaciones entre las bandas de valencia y de conducción s - p de uno o varios eV, pero la energía relativa de los niveles d puede variar ampliamente como se muestra en la figura 1 situándose en diferentes zonas por lo que los orbitales d se pueden solapar con los orbitales s - p del azufre o incluso con los orbitales d de los metales adyacentes para formar una banda (o bandas), o simplemente pueden no solaparse de manera significativa y permanecer localizados.

Cuando el solapamiento entre vecinos da lugar a la deslocalización de los electrones d , las bandas resultantes son normalmente estrechas. En la figura 1c, los electrones d localizados se encuentran entre las bandas de valencia y conducción que poseen carácter s y p , así que el material es un semiconductor. Si los electrones d se encuentran completamente apareados, entonces el material será diamagnético (por ejemplo, la pirita, FeS₂) y si no, entonces el material presentará un paramagnetismo dependiente de la temperatura (por ejemplo, MnS₂) y puede que esté ordenado en un cierto rango de temperatura. Los niveles d en la figura 1d,e se encuentran también localizados, pero están por debajo del nivel superior en energía de la banda de valencia. En el caso de la figura 1d el material será un semiconductor diamagnético o paramagnético. Sin embargo, si la energía de los orbitales d del mismo catión (M⁺), pero en un estado de oxidación diferente también cayera por debajo del nivel superior de la banda de valencia, como en la figura 1e, luego el catión se reduciría capturando un electrón de la banda de valencia. Como que los huecos creados en la banda de

valencia permiten conducción metálica de tipo p el material sería metálico y paramagnético. Para un sulfuro del tipo ilustrado en la figura 1f, donde los niveles d localizados solapan con la banda de conducción vacía se pueden deducir propiedades similares. Cuando se aplica un campo eléctrico se produce una transferencia de electrones a la banda de conducción que dan lugar a una conductividad metálica de tipo n . Finalmente, en el caso de los sulfuros ilustrados en las figura 1g,h los niveles d se encuentran deslocalizados para formar una banda estrecha cerca del nivel superior de la banda de valencia compuesta por los orbitales s y p del azufre o en el gap entre las bandas de valencia y de conducción. Si esta banda estrecha está parcialmente llena, entonces el sulfuro presentará una conductividad metálica y paramagnetismo de Pauli o diamagnetismo.

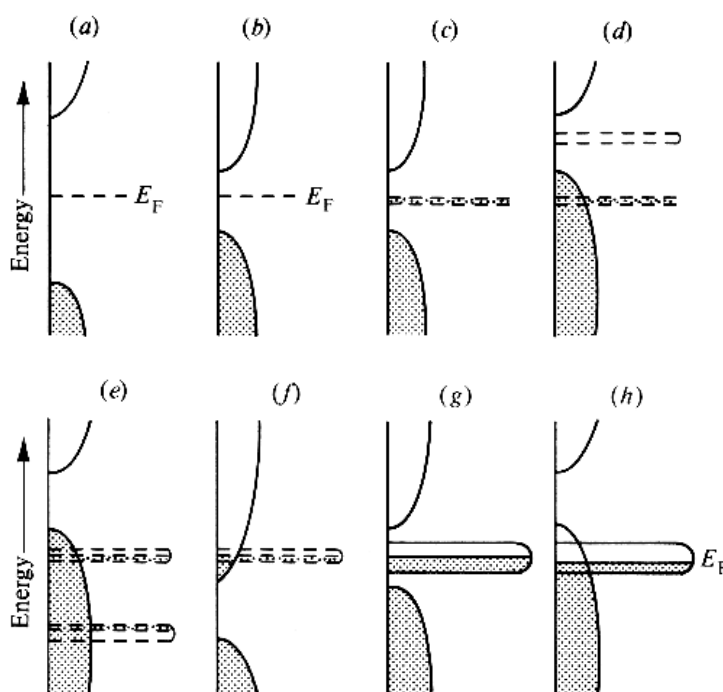


Figura 1. Modelo de bandas simplificado para sulfuros(0 K). La energía (E) se representa frente de la densidad de estados. Los estados sombreados en gris corresponden a estados ocupados. Los niveles d localizados se muestran mediante líneas punteadas. (a) Sulfuros aislantes con elementos de grupos principales con un gap de energía grande (E_F =nivel de Fermi), (b) semiconductores de elementos de grupos principales, (c) y (d) sulfuros semiconductores de metales de transición paramagnéticos o diamagnéticos, (e) y (f) sulfuros conductores metálicos de elementos de transición (tipo p y n respectivamente), (g) y (h) sulfuros conductores de metales de transición con paramagnetismo de Pauli.

La discusión anterior ofrece un modelo simple para explicar la diversidad de propiedades magnéticas y eléctricas que presentan los sulfuros. Sin embargo, es importante destacar que en esta discusión los orbitales d han sido considerados como degenerados. En los sulfuros reales la degeneración de los orbitales d se ve parcialmente afectada por el campo de los ligandos formado por los átomos de azufre²⁵. Esto conduce a estructuras electrónicas más complejas, por ejemplo se puede dar el caso en que los niveles t_{2g} de un metal de transición coordinado octaédricamente permanezcan localizados mientras que los niveles e_g presentan un solapamiento suficientemente grande con los orbitales de los átomos de azufre para formar una banda estrecha. Tales situaciones, que son discutidas con mayor detalle en el trabajo de Pearce⁴, no invalidan las categorías ilustradas en la figura 1, que corresponderían a la clasificación en grandes grupos de sulfuros de metales de transición dada por Jellinek²⁴:

- (A) Semiconductores con paramagnetismo o diamagnetismo, por ejemplo, electrones d localizados en figuras 1c,d
- (B) Conductores metálicos de tipo p con paramagnetismo, por ejemplo electrones d localizados en figura 1e
- (C) Conductores metálicos de tipo n con paramagnetismo, por ejemplo electrones localizados en figura 1f
- (D) Conductores metálicos con paramagnetismo de Pauli, por ejemplo electrones d deslocalizados en figuras 1g,h

3. Técnicas experimentales para determinar los estados de oxidación

En la actualidad se dispone de una gran variedad de técnicas experimentales para la determinación de los estados de oxidación. A continuación se comentarán brevemente alguna de las más utilizadas.

3.1. Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer o de resonancia gamma ^{26,27} es una de las técnicas más fiables para la asignación de los estados de oxidación. El *desplazamiento isomérico* es la interacción electrostática entre la distribución de carga nuclear y aquellos electrones que tienen una cierta probabilidad de penetrar en el núcleo y se refleja como un desplazamiento energético (picos del espectro) entre la muestra y un núcleo de referencia. El ambiente electrónico (estado de oxidación) influye en el desplazamiento isómero, por lo tanto (junto con el desdoblamiento cuadrupolar e hiperfino) provee información acerca del estado de oxidación. Desafortunadamente, esta técnica solo es aplicable a algunos elementos e isótopos lo que supone una severa limitación en su aplicación para la determinación de estados de oxidación. Entre los metales que se pueden caracterizar mediante esta técnica están el Fe, Ni, Zn. de la fila *3d*, los elementos Tc y Ru de la fila *4d* y casi todos los elementos de la fila *5d*.

3.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica espectroscópica cuantitativa de superficie ²⁸. El espectro de XPS se obtiene irradiando la muestra bajo estudio con rayos X y simultáneamente midiendo la energía cinética y la cantidad de electrones dispersados durante el proceso. Las energías de unión de los electrones a un átomo dado (del inglés *binding energies*) dependen del estado de oxidación de éste: cuanto más alto sea el estado de oxidación del átomo de un elemento dado, mayor será la carga neta positiva sobre este átomo y por tanto retendrá a los electrones con mayor fuerza dando lugar a energías de unión mayores. XPS es una de las técnicas preferidas a la hora de determinar los estados de oxidación.

3.3. XANES

En contraste con XPS u otras técnica de fotoemisión, en la técnica XANES (del inglés *X-ray absorption near edge structure*) ^{29,30} no se mide el propio fotoelectrón expulsado, sino que se mide un fotón fluorescente, un electrón Auger, o un fotoelectrón dispersado inelásticamente que se crean en un proceso subsecuente a la irradiación de rayos X. Algunas variantes de la espectroscopia

XANES difieren en la intensidad de la radiación de los rayos X (los rayos X más suaves se usan en la técnica NEXAFS, mientras que los más fuertes en la técnica EXAFS). La ventaja de la técnica NEXAFS es que proporciona información de la energía de unión de los electrones y así del ambiente químico y del estado de oxidación de un átomo determinado.

3.4. Espectroscopias NMR y EPR

Los métodos de espectroscopia de resonancia magnética son algunas veces utilizados para la determinación de estados de oxidación. Sin embargo, se requiere que las especies en cuestión sean estables en la escala de tiempo del experimento de resonancia magnética, lo cual en el caso de NMR excluye especies de corta vida. El desplazamiento químico del átomo central en NMR puede ser relativamente específico para un estado de oxidación dado ³¹, pero este depende de muchas variables también, por lo que, en general, con esta técnica no se pueden obtener conclusiones directas sobre los estados de oxidación, a menos de que cálculos químico-cuánticos puedan proveer información adicional.

4. Estudio Computacional

4.1. Motivación

En la introducción hemos comentado la dificultad de caracterizar los estados de oxidación en los sulfuros de metales de transición mediante técnicas experimentales. En particular, la pequeña separación de las energías de unión en los sulfuros requiere que la asignación deba ser especialmente cuidadosa. Otro aspecto experimental no menor es la calibración del espectro experimental con estándares conocidos que permitan comparaciones adecuadas con resultados de otros autores y prevenir malinterpretaciones, debido a posiciones de energías unión imprecisas ³².

En este sentido la falta de claridad en la asignación de los estados de oxidación tanto a nivel experimental como teórico para algunos compuestos, nos motivó a intentar desarrollar alguna metodología que nos permitiera conocer, distinguir, o diferenciar sin ambigüedad entre los diferentes estados de oxidación de los metales presentes en los sulfuros. En particular, este trabajo tomó forma después de observar algunos trabajos experimentales y teóricos^{32,33}, en los que se

determinaban las energías de unión junto a cargas netas para los átomos, pero en los que no se podía distinguir con claridad entre dos estados de oxidación diferentes. Por ejemplo en la covelina, CuS, experimentalmente solo se informa de un valor de para la energía de unión de los electrones $2p$ del cobre, cuando en realidad hay un átomo de cobre con coordinación trigonal y otro que presenta una coordinación tetraédrica por lo que, aunque se encontrasen en el mismo estado de oxidación, deberían dar lugar a energías de unión ligeramente diferentes. Dado que desde el punto de vista computacional es relativamente sencillo calcular las energías correspondientes a los niveles internos de los átomos en un sólido y distinguir claramente las energías internas para un mismo tipo de átomo en posiciones cristalográficas no equivalentes se decidió usar de manera combinada esta información junto a un análisis de población para establecer un método de determinación de estados de oxidación para metales de transición en sulfuros y aplicarlo, de momento, a los casos del cobre y la plata.

4.2. Métodos para calcular las energías de unión

La energía de unión BE (del inglés *binding energy*) se define como la energía requerida para extraer este electrón de los átomos de interés. Dependiendo de las implementaciones se puede usar o bien la aproximación del estado inicial (EI) o la aproximación del estado final (EF). Para la aproximación EI se considera que de manera aproximada se cumple el teorema de Koopmans y las energías de *unión* a nivel del core corresponden simplemente al valor cambiado de signo del valor propio del orbital de core correspondiente antes de la ionización de un electrón de este orbital ³⁴.

$$BE_i^{EI} = -\epsilon_i^{EI} \quad (11)$$

La aproximación del estado inicial no toma en cuenta la posible relajación y apantallamiento después de la excitación de los electrones del core en los átomos de interés, que generalmente resulta en valores más bajos para las BE .

En la aproximación EF si que se tiene en cuenta el proceso de relajación/apantallamiento y las energías de unión son calculadas como la diferencia entre dos cálculos de energía total independientes,

$$BE_i^{EF} = E(n_i - 1) - E(n_i) \quad (12)$$

donde $E(n_i-1)$ corresponde a la energía total de un sistema excitado que se obtiene moviendo un electrón desde el orbital de core hasta el nivel de valencia y $E(n_i)$ corresponde a la energía total del estado fundamental. De esta manera, la energía total del sistema excitado se obtiene considerando la minimización de las configuraciones electrónicas en la presencia del hueco en el core y por lo tanto la relajación electrónica (efecto estado final) se incluye ³⁴.

4.3. Detalles computacionales

Todos los cálculos que se presentan en este capítulo fueron realizados utilizando el paquete computacional CRYSTAL09³⁵⁻³⁷. La información de los parámetros de celda y coordenadas cristalográficas de las estructuras cristalinas fue cogida desde las base de datos ISCD (Inorganic Crystal Structure Database).

Para los cálculos puntuales los parámetros de corte ($T1-T5$) utilizados que controlan el cálculo de las series de intercambio y correlación fueron 7,7,7,7 y 14, respectivamente. De esta manera, se asegura la alta precisión numérica requerida para la evaluación de las diferencias de energía del orden de 10^{-7} Hartree/fórmula unidad. Un conjunto de funciones de base *all-electrón* de tipo gaussiano fueron adoptadas para describir la parte radial de los orbitales atómicos de acuerdo a los esquemas de contracción $8-6-411-(41d)G$, $9-7-6631(41d)G$ para los átomos de, Cu y Ag, respectivamente. Todas las bases que fueron usadas se han cogido de la página web del programa CRYSTAL³⁸.

4.4. Metodología para calcular los estados de oxidación

Experimentalmente se ha visto que los valores de la energía de unión de un electrón en un orbital interno determinado depende, entre otras cosas, en gran medida del estado de oxidación del átomo al que pertenece y se sabe que cuanto mayor es este estado de oxidación mayor será el valor de energía de unión. Este hecho debería, en principio, comparando las energías de unión medidas

experimentalmente para un mismo átomo en diferentes compuestos, discriminar entre un estado de oxidación u otro. Por ejemplo, determinando las energías de unión para los electrones internos en el orbital 2p en óxidos de cobre, se encuentran los valores de 932.5 eV para Cu₂O y 933.8 eV para CuO, unas energías de unión separadas por más de un eV ³² que permiten determinar de manera fácil que el cobre se encuentra en el estado de oxidación Cu(I) en el primero y Cu(II) en el segundo. Sin embargo, tal como se ha discutido en secciones anteriores, en compuestos tales como los sulfuros las diferencias de las energías de unión entre Cu(I) y Cu(II) son menores que en los óxidos y variaciones debidas a diferencias en el entorno geométrico o la naturaleza conductora de algunos compuestos dificultan bastante la aplicación directa de esta técnica para la determinación de estados de oxidación.

En el presente trabajo, nuestra intención es desarrollar un método simple pero a la vez eficiente que permita despejar muchas de las dudas que aparecen en la determinación de los estados de oxidación de metales de transición en estado sólido. Para ello hemos decidido determinar las energías de unión usando el método de la aproximación inicial que requiere un único cálculo de la estructura electrónica del compuesto con todos sus electrones. La particularidad de este método es que omite la relajación de la densidad de carga de valencia en respuesta al hueco que se genera en el core (sección 6.2), por lo que el valor de la energía de unión se corresponde simplemente al valor de la energía del orbital del *core* con el signo cambiado (ecuación 12). Esta aproximación se basa en la aplicación directa Teorema de Koopmans¹.

A pesar de que existen metodologías que proveen una mayor precisión para el cálculo de las energías de unión, se ha elegido el método de aproximación inicial, debido a su simplicidad y porque nuestro objetivo principal no es reproducir con precisión las energías de unión, sino más bien observar las tendencias de las energías calculadas con los estados de oxidación. En ese mismo sentido esta metodología provee la información reelevantante para nosotros, que tiene que ver en como afectan los electrones de valencia químicamente activos a las energías relativas de los electrones del *core*, químicamente inertes (bandas planas) en los sólidos bajo estudio.

Lo primero que hicimos con las energías de unión estimadas a partir de los valores propios hallados en el cálculo de la estructura electrónica fue representarlas frente las energías de unión experimentales de las que se dispone, para comprobar si, como es de suponer, existe algún tipo de correlación entre ellas. De los resultados, que se muestran en la figura 2, se puede deducir

¹ La energía de ionización de un electrón se puede considerar igual a la energía del nivel, es decir, del orbital atómico o molecular (OM) que el electrón ocupaba, con el signo cambiado.

fácilmente que a pesar de que se intuye una correlación positiva entre ambos valores, la dispersión que existe, tanto en las energías experimentales como en las calculadas es considerable, especialmente para los compuestos de Cu(II). Otro aspecto a resaltar es que las energías de unión calculadas poseen valores más pequeños en comparación con las energías de unión experimentales y que es una limitación conocida del método³⁴. Sin embargo, lo que salta a la vista de inmediato es que no hay un límite claro entre los compuestos que poseen Cu(I) y Cu(II). Para los compuestos de cobre que tienen como ligando un elemento muy electronegativo como los iones F^- u O^{2-} diferenciar entre Cu(I) y Cu(II) utilizando ya sea las energías de unión experimentales o estimadas a partir del teorema de Koopmans es posible, pero para CuS la asignación ya no es tan simple y da a entender que solamente usando las energías de unión, ya sean experimentales o calculadas para diferenciar entre Cu(I) y Cu(II) en algunos compuestos puede ser que no sea suficiente.

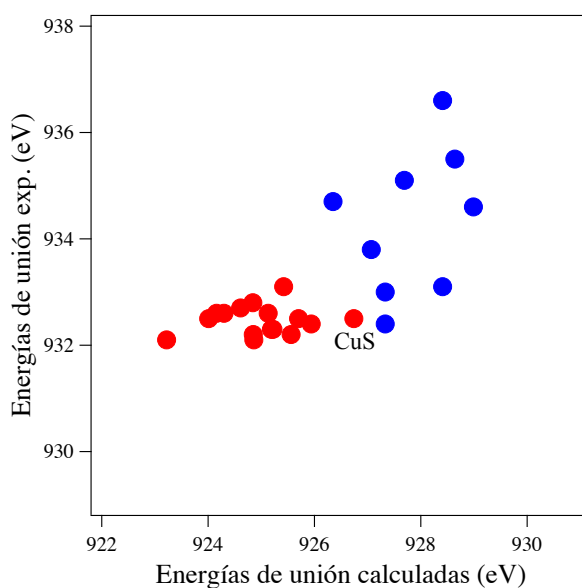


Figura 2. Energía de unión experimental en frente de la energía de los orbitales 2p calculada con B3LYP para los iones Cu(I) y Cu(II). Cu(I) en rojo, Cu(II) en azul.

En principio, para un ion aislado el estado de oxidación se refiere básicamente su carga neta o dicho en otras palabras, al número de electrones presentes en el ion. Cuando se intenta extender el concepto de estado de oxidación a moléculas o sólidos extendidos topamos con la dificultad de que

nos encontramos con una distribución electrónica más o menos deslocalizada por toda la molécula o sólido en la cual ya no es posible, de manera estricta y sin ambigüedades, asignar los electrones a los diferentes átomos presentes en la estructura. Para ello se han desarrollado una multitud de métodos, denominados genéricamente análisis de población, que usando diversos criterios hacen una partición de la densidad electrónica, ya sea obtenida en un cálculo de la estructura electrónica o determinada experimentalmente, entre los diferentes átomos. Evidentemente en esta partición no se obtienen nunca los números enteros sencillos que se corresponden a los iones en sus diferentes estados de oxidación y la utilización de las cargas obtenidas mediante un análisis de población deben ser tratadas con cautela y simplemente de manera cualitativa, sin tener muy en cuenta los valores absolutos obtenidos para estas cargas y haciendo más énfasis en los valores relativos obtenidos para una serie de compuestos entre los que haya algunos donde se pueda determinar el estado de oxidación sin ambigüedades.

Tabla 2. Cargas atómicas netas calculadas con las poblaciones de Mulliken a partir de cálculos B3LYP

MgO		CuO		CuS	
Mg	O	Cu	O	Cu	S
+1.91	-1.91	+0.87	-0.87	+0.36	-0.36

Así pues, desde el punto de vista teórico, una manera sencilla de asignar los estados de oxidación formales en sólidos iónicos sería haciendo uso de un análisis de población como el de Mulliken³⁹, que a pesar de ser uno de los esquemas más sencillos de partición de la densidad electrónica, proporciona buenos resultados cualitativos si se utiliza de manera juiciosa. Sin embargo, con el aumento del grado de covalencia de los enlaces entre el metal y su entorno un asignación fiable del estado de oxidación se hace cada vez más difícil ya que las cargas obtenidas difieren bastante de los estados de oxidación formales. Lo anterior se refleja en la tabla 2, en la cual se encuentran las cargas netas de Mulliken calculadas para tres compuestos que poseen distinto grado de ionicidad en el orden $\text{MgO} > \text{CuO} > \text{CuS}$. Para un compuesto típicamente iónico como el MgO se puede observar que las cargas netas obtenidas en el análisis de población se acercan bastante a los estados de oxidación formales. En cambio para CuO y CuS, compuestos donde hay un creciente grado carácter covalente en sus enlaces, las cargas netas calculadas son mucho

menores debido a la deslocalización electrónica entre “cationes” e “aniones” ya no concuerdan con los estados de oxidación formales.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente se puede apreciar que existen problemas a la hora de determinar los estados de oxidación tanto a partir de las energías de unión como usando las cargas netas obtenidas a partir de un análisis de población como el de Mulliken. Para tratar de minimizar estos problemas, lo que se propone en este trabajo es estudiar si en un análisis conjunto de las energías de unión y las poblaciones de Mulliken es posible observar alguna tendencia que permita distinguir de manera clara entre los estados de oxidación en metales de transición, y en concreto para el cobre que es el caso que nos interesa en la presente tesis.

Para tener una idea clara del procedimiento que seguiremos, en la figura 3 se ha representado las cargas de Mulliken totales y de los orbitales $3d$ del cobre para el átomo neutro y los iones libres Cu(I), Cu(II) y Cu(III) en función de las energías de los estados $2p$ (cambiadas de signo) calculadas usando el funcional B3LYP. En esta figura se representa la situación más sencilla en la cual, al omitir la presencia de ligandos, no hay ambigüedad alguna a la hora de asignar estados de oxidación y se puede observar la correlación prácticamente lineal que existe entre las energías de unión y las ocupaciones totales. Como era de esperar, si representamos la ocupación sólo de los orbitales d en función de la energía de unión de los electrones de core se encuentra una correlación lineal parecida solo entre los iones Cu(I), Cu(II) y Cu(III) ya que para el átomo Cu(0) Cu(I) poseen el mismo número de electrones en los orbitales $3d$ y energías de unión diferentes. La distinción entre el número total de electrones y el de electrones d no aporta ninguna información nueva en el caso de los metales, pero veremos que al intentar hacer correlaciones de este tipo en sólidos complejos se obtienen unos resultados mucho mejores si nos centramos exclusivamente en la población de los orbitales d . Observando la figura 3, queda claro que si los compuestos de cobre tuviesen energías de unión similares a la de los iones libres, sería sencillo distinguir los estados de oxidación ya que se observan diferencias en las energías de unión para los electrones $2p$ de entre 10 y 20 eV entre los diferentes iones. Sin embargo, con la incorporación del efecto de los ligandos estas diferencias son menores, y lo son más a medida que decrece la electronegatividad de los aniones.

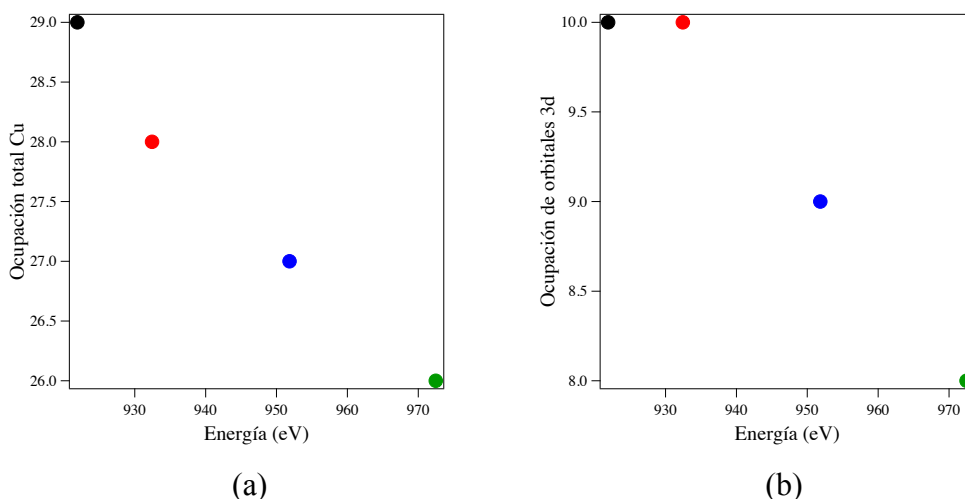


Figura 3. La ocupación (a) total y de los(b) orbitales $3d$ frente de la energía de los orbitales $2p$ de los iones Cu(I), Cu(II) y Cu(III) calculadas con el funcional B3LYP. Cu(0), Cu(I) en rojo, Cu(II) en azul y Cu(III) en verde.

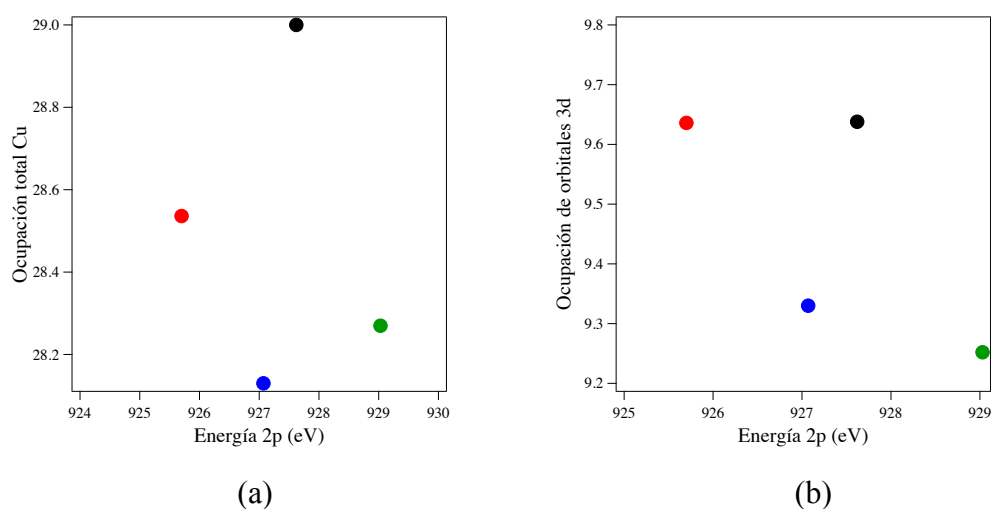


Figura 4. La (a) ocupación total y (b) de la ocupación de los orbitales $3d$ del cobre frente a la energía de los estados $2p$ de Cu(I) Cu(II) y Cu(III) para Cu_2O , CuO y LiCuO_2 , respectivamente, a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Cu metálico en negro, Cu(I) en rojo, Cu(II) en azul y Cu(III) en verde.

Cuando tenemos en cuenta sólidos reales, lo primero que observamos es que la situación no es tan sencilla. En la figura 4 se han representado las ocupaciones total y $3d$ del átomo cobre las frente energías de unión de los estados $2p$ del cobre para los siguientes compuestos: Cu_2O , CuO y

LiCuO₂ que representan casos típicos en los que el cobre se encuentra como Cu(I), Cu(II) y Cu(III), respectivamente. En la figura aparece también, en negro, el punto correspondiente al cobre metálico, en un estado de oxidación Cu(0).

Se puede observar claramente al comparar la figura 2 y figura 3, el efecto que tiene la incorporación de los ligandos (oxígeno en este caso) en las energías de unión y en las poblaciones atómicas. En el caso de los óxidos que se muestran como ejemplo, se puede ver que las energías de unión para los tres estados de oxidación del cobre se hallan en un rango mucho más estrecho de energía, ya que la diferencia en energía de unión entre Cu(I) y Cu(III) es aproximadamente 5 eV para los óxidos en comparación con la diferencia de casi 40 eV que presentan los iones libres. En el mismo sentido, las ocupaciones de los orbitales $3d$ para Cu(I), Cu(II) y Cu(III) se encuentran entre $3d^9$ y $3d^{10}$ y no sigue el comportamiento de los iones libres, con lo cual utilizar los valores de las poblaciones netas para diferenciar los estados de oxidación no es inmediato.

Tabla 3. Energías de los estados $2p$ del cobre, densidades electrónicas totales y orbitales $3d$ del cobre, ($\rho = \alpha + \beta$), de espín ($\sigma = \alpha - \beta$) y energías de unión experimentales.

Iones Libres	E_{2p}	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	σ	Sólidos	E_{2p}	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	σ	$E_{exp}(eV)$
Cu(0)	921.9	29	10	0	Cu metál.	927.6	29.000	9.638	0	932.5
Cu(I)	932.4	29	10	0	Cu ₂ O	925.7	28.5	9.636	0	932.5
Cu(II)	951.8	28	9	1	CuO	927.1	28.1	9.330	0.64	933.8
Cu(III)	974.3	27	8	0	NaCuO ₂	928.7	28.3	9.251	0	932.7

En la tabla 3 se muestran los valores representados en las figuras 3 y 4. En esta tabla se puede apreciar claramente que la energía de unión del orbital $2p$ del cobre en el cobre metálico no sigue la tendencia mostrada para el átomo de cobre con respecto a sus iones libres. La explicación a este fenómeno se debe al carácter metálico del cobre elemental en el cual el electrón s se encuentra parcialmente deslocalizado por el sólido con lo cual los electrones internos acaban viendo un entorno muy parecido al que tendrían en un compuesto de Cu(I) como muestra su energía de unión para los electrones $2p$ medida experimentalmente. En los cálculos el efecto es todavía mayor y la energía de los orbitales $2p$ del cobre metálico es incluso mayor que para los óxidos de Cu(I) y de Cu(II), lo cual representa una excepción en la proporcionalidad aproximada entre estado de

oxidación y energía de unión. Sin embargo, si nos fijamos sólo en los compuestos con Cu(I), Cu(II) o Cu(III) vemos que esta proporción si que se cumple con las energías de unión calculadas, pero en cambio las energías de unión experimentales no presentan este comportamiento ya que la energía de unión experimental para el Cu(III) en NaCuO_2 es menor que la encontrada para el CuO.

Es importante destacar que a pesar de que los compuestos de Cu(II) y Cu(III) son prácticamente indistinguibles si tenemos en cuenta sólo la ocupación total o de los orbitales $3d$, en principio ambas situaciones deberían diferenciarse claramente teniendo en cuenta la densidad de espín sobre el cobre ya que los compuestos son Cu(III) son diamagnéticos, con una densidad de espín cero sobre el cobre mientras que para los de Cu(II) esperamos un electrón desapareado sobre cada átomo de cobre que aparece en el análisis de población de Mulliken como un valor de 0.64 para la densidad de espín sobre este átomo.

Una vez expuesto el procedimiento diseñado para asignar estados de oxidación en compuestos de metales de transición, pasaremos a analizar en más detalle estas relaciones para una amplia gama de compuestos de cobre para ver como se comporta el método frente a diferentes situaciones de enlace intermedias entre el fuerte carácter iónico de los óxidos y el carácter metálico del cobre elemental. A continuación se presentarán los resultados obtenidos para los compuestos estudiados, teniendo como objetivo final racionalizar los estados de oxidación de los sulfuros y de los óxidos donde aparecen simultáneamente el cobre y la plata.

5. Resultados

5.1. Compuestos binarios

Con la finalidad de comprobar si la metodología es adecuada para hallar estados de oxidación para los compuestos de cobre en general, hemos realizado una serie de cálculos de energías de unión y población electrónica sobre los átomos de cobre para una amplia serie, de compuestos. Empezamos con los compuestos más sencillos, los compuestos binarios, donde el cobre se combina con un único elemento, aunque no se excluye la posibilidad, como en la covelina, CuS , de que el cobre se presente en los cristales en dos entornos de coordinación muy diferentes que podrían corresponder a los de un compuesto de valencia mixta con dos estados de oxidación claramente diferenciados. En esta primera aproximación vamos a aprovechar también para

comprobar la dependencia del procedimiento con el método de cálculo adoptado. En todos los casos se ha usado, evidentemente, la misma base para el cobre con tal de evitar interferencias en los resultados debidos a una mejor o peor descripción de la estructura electrónica debido a la base. Por otra parte, debido a que la mayor diferencia entre los funcionales puros y los híbridos está en la localización/deslocalización de la carga electrónica sobre los átomos se espera una peor descripción por parte del funcional PBE, sobretodo por la deslocalización de la carga electrónica del cobre que produce este funcional y que se refleja directamente en el cálculo de las poblaciones de Mulliken. Para efectos de comparar el comportamiento anterior se presentarán resultados calculados con el funcional PBE y los funcionales híbridos B3LYP y PBE0. Debido a la escasez de compuestos de Cu(II) hemos incluido también compuestos que aunque no son estrictamente binarios ya que presentan iones poliatómicos tales como CuCO_3 , Cu(OH)_2 y $\text{Cu(NO}_3)_2$ a efectos de la estructura electrónica alrededor del átomo de cobre no son muy diferentes de los compuestos binarios que presentan un elevado grado de ionicidad.

A continuación justificaremos porqué en las siguientes secciones solo se presentarán los resultados obtenidos con el funcional B3LYP y porqué el funcional PBE no es fiable para el análisis que proponemos.

En primer lugar, analizaremos las energías de los orbitales $2p$ de core de los átomos de cobre con los tres funcionales. En la figura 5a se muestra la representación de la energía de los orbitales $2p$ calculados con el funcional PBE frente a las respectivas energías calculadas con el funcional PBE0. Esta comparación es idónea, ya que los dos funcionales solo difieren en el intercambio HF que se encuentra en el funcional híbrido, y por lo tanto las discrepancias vienen de este hecho. Los resultados muestran claramente que existe mucha dispersión en los resultados, lo cual es indicativo de que cualitativamente ambos funcionales dan energías que no son comparables. Es importante que uno de los problemas que presenta PBE es que deslocaliza demasiado la carga electrónica y de hecho es conocido por inducir un comportamiento metálico en muchos compuestos que tienen un carácter semiconductor.

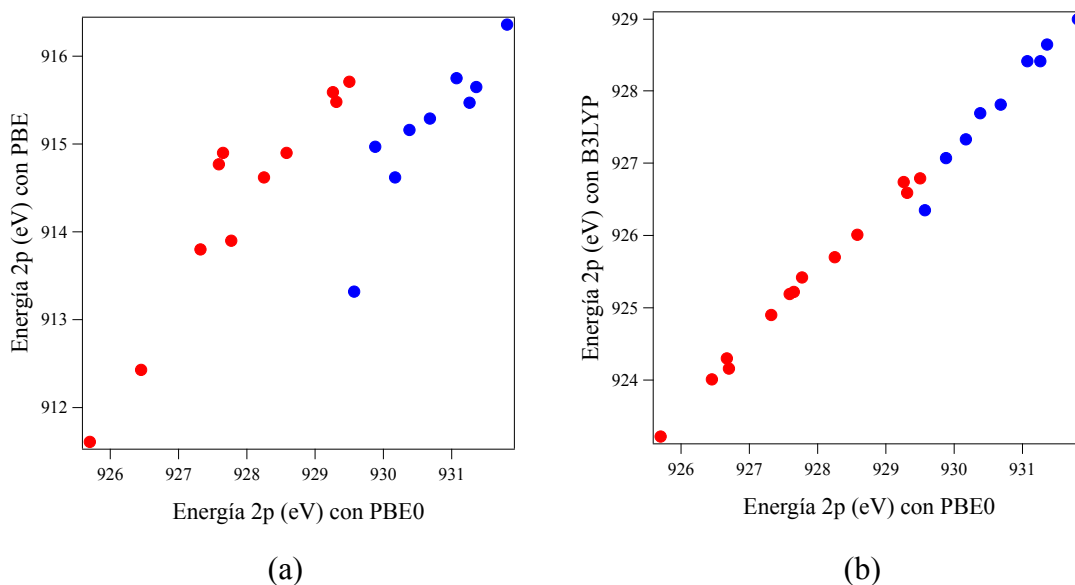


Figura 5. Energías de los estados $2p$ del cobre calculadas con (a) PBE y (b) B3LYP frente a las energías de los estados $2p$ calculadas con PBE0. Cu(I) en rojo y Cu(II) en azul.

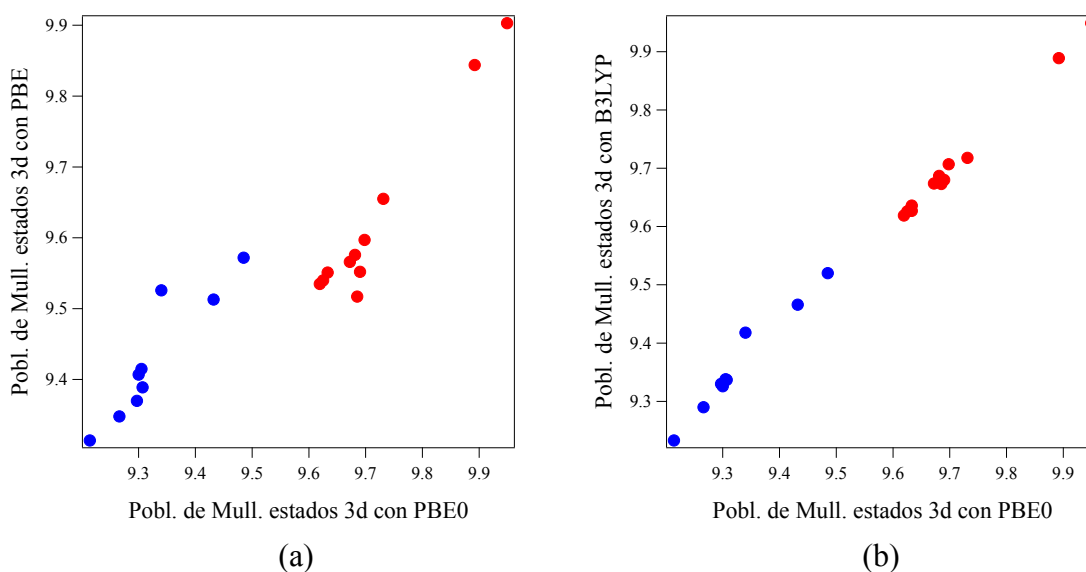


Figura 6. Poblaciones de Mulliken de los orbitales 3d del cobre con (a) PBE y (b) B3LYP frente a las poblaciones de Mulliken calculadas con PBE0. Cu(I) en rojo y Cu(II) en azul.

Al contrario de lo que sucede con el funcional PBE, se puede observar una buena correlación entre los datos obtenidos con los funcionales híbridos PBE0 y B3LYP (figura 5b), lo que nos estaría indicando que ambos proveen resultados similares para las energías de core $2p$.

Para analizar el comportamiento de la población de Mulliken con los funcionales, se representaron las poblaciones de Mulliken de los orbitales $3d$ calculadas con los funcionales PBE y B3LYP frente a las calculadas con el funcional PBE0 (figura 6). Se puede observar un comportamiento similar con respecto a los resultados expuestos en la figura 5, es decir que los resultados con el funcional PBE no se correlacionan adecuadamente con los obtenidos con el funcional PBE0, mientras que con los del funcional B3LYP si se ajustan.

De los resultados expuestos anteriormente se deduce que en los cálculos con el funcional PBE las dos magnitudes que queremos calcular para intentar deducir el estado de oxidación presentan una dispersión notable y por este motivo, como se verá más abajo, no es un método fiable para separar bien todos los compuestos según el estado de oxidación del cobre ya que en algunos casos obtenemos cargas netas muy diferentes para energías de core prácticamente idénticas y viceversa. Las gráficas anteriores nos muestran que los dos funcionales híbridos que hemos probado conducen a resultados similares, y por lo mismo, por simplicidad se presentarán en las siguientes secciones solo los resultados obtenidos con el funcional B3LYP ya que, aunque se obtienen las mismas conclusiones que con PBE0, al ser el B3LYP un funcional más popular se dispone de más datos calculados usándolo que no con PBE0. Aunque se ha realizado el estudio con los tres funcionales mencionados anteriormente, por simplicidad, en esta sección solo presentaremos los resultados numéricos (tabla 4) obtenidos con el funcional B3LYP. Para los otros dos funcionales nos limitaremos a mostrar la información en formato gráfico (figuras 7 y 9).

De acuerdo con los datos mostrados en la tabla 4 para el compuesto CuF_2 , que resulta de la combinación del Cu y el F, el elemento más electronegativo, la transferencia electrónica no es completa, por lo tanto la ocupación de los orbitales d está lejos de ser 9.0 como se espera para un ion Cu^{2+} en un entorno perfectamente iónico. También, si se observa la densidad de espín el valor obtenido es de 0.81 y no 1 como cabría esperar para un ion Cu^{2+} . Evidentemente, para los demás compuestos, en los cuales el cobre se asocia con especies menos electronegativas que el flúor, el grado de covalencia de los enlaces Cu-X es todavía mayor y tanto las poblaciones atómicas como las densidades de espín adquieren valores que se alejan más de los previstos para los iones Cu^+ y Cu^{2+} aislados.

La tendencia general que se observa es que los elementos más electronegativos, tales como el F, O, Cl, N y Br dan lugar a compuestos de Cu(II). Estos elementos electronegativos son capaces de crear un entorno suficientemente iónico para una configuración de tipo d^9 para la que se observa la consecuente distorsión de tipo Jahn-Teller que hace que las geometrías de coordinación se aparten de los poliedros ideales como se pone de manifiesto con los valores de las medidas continuas de forma^{40,41} que se han incluido en la tabla. Además, para las densidades de espín reportadas en la tabla 4 se encuentran valores más pequeños a medida que disminuye la electronegatividad. Por otro lado, los valores de las poblaciones atómicas reportados en la tabla 4, muestran que usar las poblaciones totales sobre los átomos de cobre para determinar el estado de oxidación puede resultar engañoso. Si comparamos las poblaciones obtenidas para CuCl y CuCl₂ vemos que la población atómica total sobre el cobre es mayor en el compuesto de Cu(II), 28.76, que en el de Cu(I), 28.61. En cambio, si tenemos en cuenta solo la población de los orbitales d , más localizados y, por lo tanto, con una menor mezcla covalente con los orbitales de los átomos del entorno, vemos que si que aparecen en el orden correcto con más electrones d , 9.89, en CuCl₂ que en CuCl, 9.47. La densidad de espín no nula obtenida para CuCl₂ muestra que, a pesar de que la carga total sobre el átomo de cobre sea mayor en este caso que en CuCl, el estado de oxidación en CuCl₂ es claramente Cu(II).

En la tabla se incluyen también los estados de oxidación calculados con el método de valencia de enlace, que como ya se ha mencionado en la introducción, se basa en los valores de las distancias de enlace de la estructura cristalina para estimar los estados de oxidación. Los resultados concuerdan relativamente bien con los estados de oxidación formales esperados para estos compuestos.

Cuando se representan la población total o la población de los orbitales $3d$ del cobre frente a la energía de los estados $2p$ del cobre cambiada de signo se obtienen las figuras 5, 6 y 7 que corresponden a cálculos realizados con los funcionales PBE, B3LYP y PBE0, respectivamente. Se puede observar que usando el funcional PBE no es posible separar con claridad los compuestos con Cu(I) de los de Cu(II). Sin embargo, utilizando este tipo de representación gráfica vemos que con los funcionales híbridos, ya sea el B3LYP o el PBE0, se obtiene una clara separación entre los compuestos que contienen Cu(I) y Cu(II).

Tabla 4. Geometría de coordinación del Cu (C), medidas continuas de forma (S), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), energía de los estados $2p$ del cobre, energía de unión experimental Cu $2p_{3/2}$, población electrónica total en el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales $3d$ $\rho(3d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Cu-X y poblaciones de solapamiento (OP) entre Cu-X. Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP. Las referencias se refieren a la información de la estructura cristalina.

Compuesto	C	S	EO_{BV}	$E_{2p}(eV)$	E_{exp}	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	$\sigma(Cu)$	$Cu-X$	$OP(CuX)$	Ref.
CuF ₂	$O_{h,d}$	1.52	1.9	928.4	936.6	27.98	9.23	0.81	2 × 1.917 2 × 1.936 2 × 2.310	0.108 0.111 0.031	276
CuCl	T_d	0.00	1.0	924.0	932.5	28.61	9.89	0	4 × 2.347	0.110	274
CuCl ₂	$O_{h,d}$	1.89	2.1	929.0	934.6	28.76	9.47	0.54	4 × 2.262, 2 × 2.963	0.181 0.032	275
CuBr	O_h	0.00	1.2	923.2	932.1	28.61	9.95	0	6 × 2.585	0.057	274
CuBr ₂	$O_{h,d}$	1.69	1.4	928.4	933.1	28.58	9.52	0.46	4 × 2.414, 2 × 3.148	0.132 0.026	273
Cu ₂ O	L	0.00	1.0	925.7	932.4	28.54	9.64	0	2 × 1.848	0.093	272
CuO	$C_{p,d}$	0.25	1.9	927.1	933.8	28.13	9.33	0.64	2 × 1.951, 2 × 1.961 2 × 1.988, 2 × 2.001, 1 × 2.555, 1 × 2.707	0.099 0.096 0.152 0.138 0.057	271
Cu(N ₃) ₂	$O_{h,d}$	2.68	2.1	927.8	-	28.30	9.34	0.59	1 × 2.354, 1 × 2.405, 1 × 2.408, 1 × 2.535	0.096 0.092 0.050 0.096	270
Cu ₃ N	L	0.00	0.9	926.0	-	28.73	9.62	0	2 × 1.910	0.141	269
Cu ₃ P	T_d	1.05	1.0	926.7	-	28.64	9.68	0	1 × 2.354, 1 × 2.353	0.103 0.042	268
	T_d	1.09	1.1	927.0	-	28.76	9.67	0	3 × 2.386	0.103	
	T	0.00	0.8	926.7	-	28.63	9.69	0	1 × 2.354, 1 × 2.405, 1 × 2.408, 1 × 2.535	0.096 0.092 0.090 0.050	244
CuP ₂	$T_{d,d}$	1.41	1.2	925.6	-	28.44	9.68	0	1 × 2.460 1 × 2.457 1 × 2.590	0.103 0.101 0.061	268
Cu ₃ As	T_d	1.05	1.0	926.5	-	28.76	9.71	0	3 × 2.404	0.098	
	T_d	1.09	1.2	926.7	-	28.88	9.70	0	3 × 2.438	0.117	
	T	0.00	1.1	926.6	-	28.76	9.72	0	2 × 1.870	0.384 0.215	267
CuCN	L	0.00	1.0	925.4	933.1	28.97	9.72	0	4 × 2.010, 2 × 2.610	0.136 0.050	266
CuCN ₂	$C_{p,d}$	0.29	2.0	927.3	-	28.37	9.34	0.61	2 × 1.948, 2 × 1.972	0.105 0.112	265
Cu(OH) ₂	C_p	0.56	1.9	927.7	935.1	28.03	9.29	0.71	-	-	264
CuCO ₃	$B_{p,d}$	-	1.9	926.4	934.7	28.14	9.42	0.56	-	-	264
Cu(NO ₃) ₂	C_p	-	1.7	928.6	935.5	28.26	9.33	0.68	-	-	250

*También X=CN⁻, OH⁻, CO₃²⁻ y NO₃⁻, a pesar que son aniones poliatómicos han sido incluidos como compuestos binarios.

Coordinación del cobre: O_h = Octaedrico, $O_{h,d}$ = Octaedrico distorsionado, T_d = Tetraedrico, $T_{d,d}$ = Tetraedrico distorsionado, C_p = Cuadrado plano, $C_{p,d}$ = Cuadrado plano distorsionado, T_r = Trigonal, $T_{r,d}$ = Trigonal distorsionado, L = Lineal

Es importante remarcar que para tener una separación clara es imprescindible usar los dos valores, la población electrónica obtenida en un análisis de Mulliken y los valores propios correspondientes a los orbitales internos del cobre, en este caso los orbitales 2p. Si se usa solo la energía de los orbitales internos, vemos que la separación entre compuestos de Cu(I) y Cu(II) no es nítida ya que algunos compuestos con el cobre en diferentes estados de oxidación presentan energías $2p$ muy similares. Por otra parte, vemos que usando solo la población atómica es también imposible separar ambos conjuntos de puntos ya que se obtiene una gran dispersión de valores, especialmente para los compuestos de Cu(II). Las figuras muestran que aunque es posible separar bien ambos conjuntos en una gráfica donde se representen los valores de la población atómica del cobre frente a los valores propios para los orbitales 2p del cobre, si se utiliza solo la población de los orbitales $3d$ del cobre se obtiene una representación gráfica con mucha menos dispersión y una separación más nítida de ambos conjuntos de datos.

En las figuras se muestra también los datos correspondientes al estado de oxidación Cu(0), mostrando la posición en el diagrama para un átomo de cobre aislado (en la esquina izquierda superior de las gráficas) y los correspondientes al cobre elemental. En este caso, como se ha comentado anteriormente, debido a las características metálicas del compuesto la energía de unión de los electrones de *core* es mucho mayor de lo que cabría esperar ya que al tener electrones deslocalizados por el sólido, los electrones internos sienten un potencial atractivo mayor que el que cabría esperar para el sistema neutro. Para el cobre metálico tampoco es muy indicativa la posición en la figura donde se representa la ocupación de los orbitales d ya que el solapamiento entre las bandas d y s en la densidad de estados resulta en una ocupación de los orbitales d sensiblemente inferior a 10 como en los átomos aislados.

Resumiendo los resultados encontrados para los compuestos binarios podemos decir que, utilizando conjuntamente los valores propios para los orbitales internos 2p y la población de Mulliken obtenidos en un cálculo de la estructura electrónica con un funcional híbrido, es posible diferenciar bien entre los compuestos que contienen Cu(I) y Cu(II), especialmente cuando se utiliza la población de los orbitales d . En caso de existir alguna duda, las densidades de spin no nulas encontradas para los iones Cu^{2+} permiten acabar de confirmar la asignación de los estados de oxidación. Debido a que los cálculos con los funcionales híbridos B3LYP y PBE0 proveen resultados similares, desde ahora en adelante para simplificar la discusión solo se presentarán los resultados obtenidos en cálculos con el funcional híbrido B3LYP.

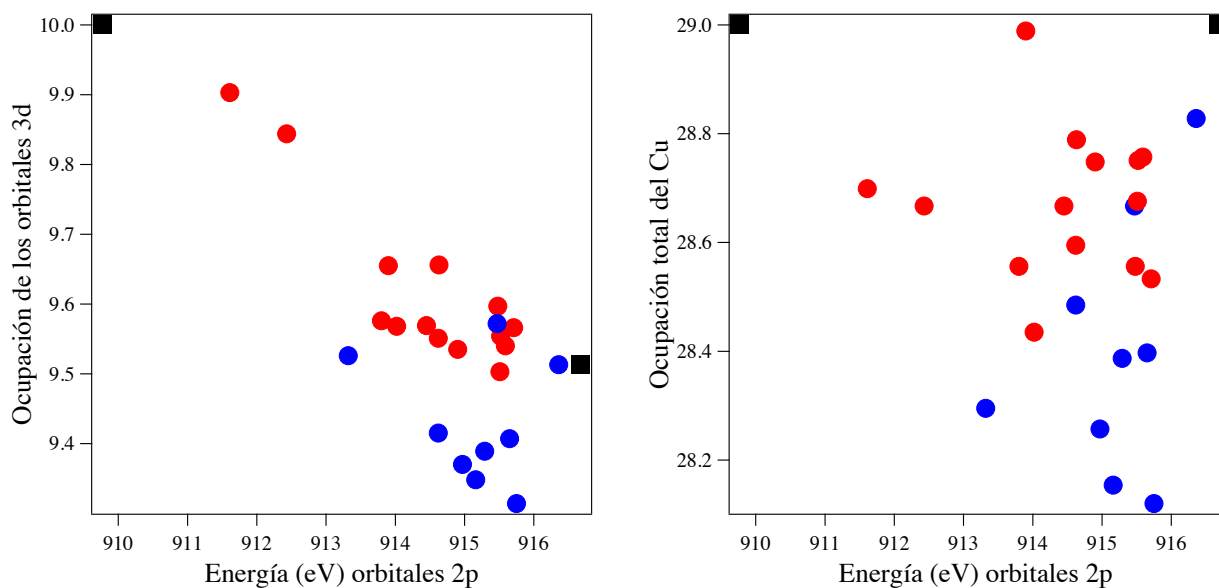


Figura 7. Ocupación total de los orbitales $3d$ del cobre en frente de energía obtenidos en cálculos con el funcional PBE. Cuadrados negros para Cu(0), esferas rojas para Cu(I) y azules para Cu(II).

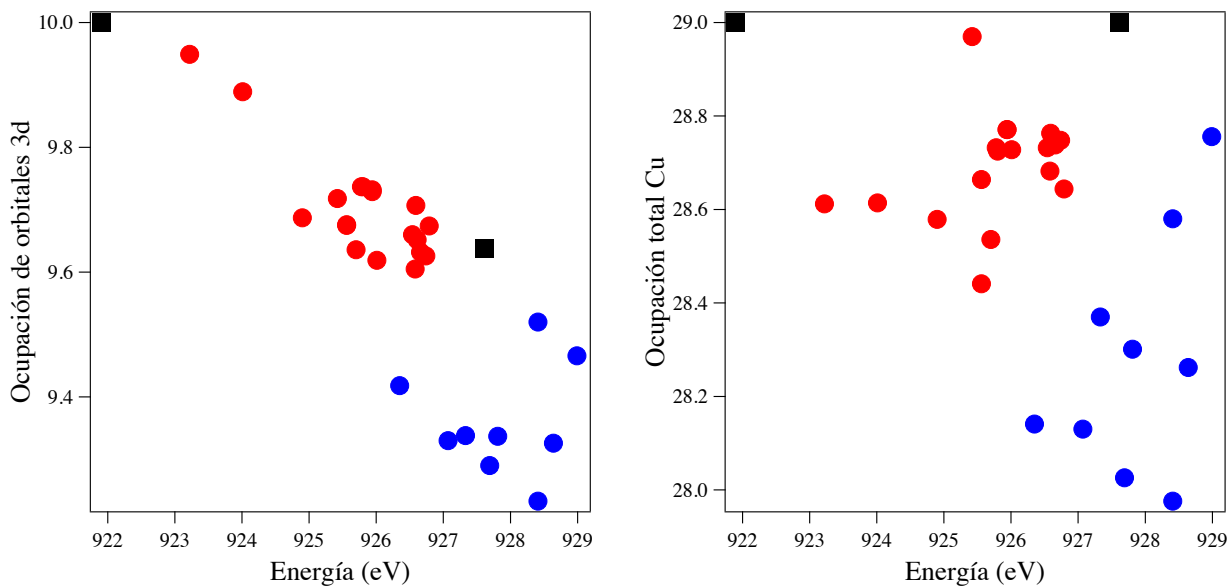


Figura 8. Ocupación total de los orbitales $3d$ del cobre en frente de energía obtenido en cálculos con el funcional B3LYP. Cuadrados negros para Cu(0), esferas rojas para Cu(I) y azules para Cu(II).

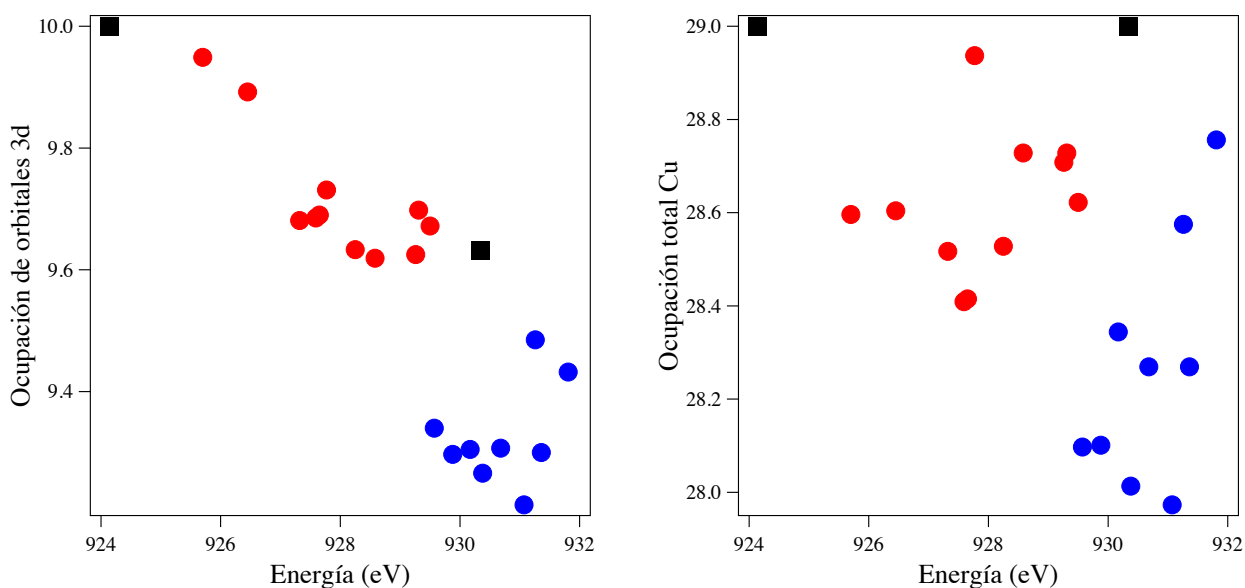


Figura 9. Ocupación total en frente de energía de los orbitales $3d$ del cobre obtenido en cálculos con el funcional PBE0. Cuadrados negros para Cu(0), esferas rojas para Cu(I) y azules para Cu(II).

5.2. Estados de oxidación en óxidos de Cu(III)

A continuación se presentará la aplicación del método desarrollado en las secciones anteriores a algunos óxidos de Cu(III). Este análisis lo hemos restringido sólo a compuestos ternarios que contienen un metal alcalino, oxígeno y el cobre. La principal característica de estos compuestos es que el cobre se encuentra en un entorno de coordinación plano cuadrado (figura 10).

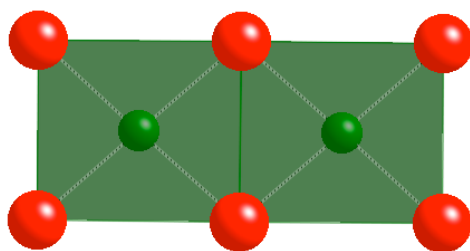


Figura 10. Unidades $n[\text{CuO}_4]$ con una coordinación cuadrada plana en óxidos de cobre (III) para Li_3CuO_3 con $n=2$ y ACuO_2 ($A=\text{Li}, \text{Na}$ y K) con $n=\infty$ en una dirección.

Las distancias de los enlaces Cu-O que se muestran en la tabla 5 son menores a las predichas con la suma de los radios iónicos para esta coordinación del Cu y O (1.92 Å), por lo tanto este hecho sugiere la existencia de un cierto carácter covalente del enlace Cu-O y que se refleja en los valores de las poblaciones de solapamiento que se reportan para estos enlaces. De hecho si se comparan las poblaciones de solapamiento del enlace Cu-O en estos compuestos con la del enlace Cu-O en los compuestos Cu₂O y CuO (tabla 4) se puede argumentar que en estos compuestos el grado de covalencia es mayor, ya que los óxidos de Cu(III) poseen distancias similares con Cu₂O, pero presentan poblaciones de solapamiento mayores.

Por otra parte, de acuerdo con el método de la valencia de enlace, las distancias de los enlaces Cu-O en estos compuestos conducen a un estado de oxidación aproximadamente de Cu(III). A pesar de que las cuatro distancias de enlace Cu-O son iguales para LiCuO₂ y NaCuO₂, las medidas continuas de forma muestran que el entorno de coordinación se encuentra distorsionado respecto del de un cuadrado perfecto. De hecho se observa que el grado de desviación respecto de la geometría cuadrada es similar para todos estos compuestos, independientemente de si todas las cuatro distancias son iguales o no.

Tabla 5. Geometría de coordinación del Cu (*C*), medidas continuas de forma (*S*), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), energía de los estados $2p$ del cobre, población electrónica total en el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales $3d$ $\rho(3d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Cu-O y poblaciones de solapamiento (OP) entre Cu-O. Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

Compuesto	<i>C</i>	<i>S</i>	EO_{BV}	$E_{2p}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	Cu-O	$pop(CuO)$	Ref.
LiCuO ₂	$C_{p,d}$	0.23	3.1	929.03	28.270	9.252	4 × 1.836	0.150	263
NaCuO ₂	$C_{p,d}$	0.34	3.1	928.74	28.269	9.251	4 × 1.839	0.159	262
KCuO ₂	$C_{p,d}$	0.28	3.1	928.10	28.357	9.255	2 × 1.826, 2 × 1.832	0.169 0.165	262
Li ₃ CuO ₃	$C_{p,d}$	0.41	3.1	928.87	28.232	9.284	2 × 1.826, 2 × 1.832	0.159 0.123	261

$C_{p,d}$ = Cuadrado plano distorsionado

Las energías de los orbitales $2p$ que se obtuvieron para estos compuestos son muy similares a las de los compuestos de Cu(II) que se muestran en la tabla 4. Sin embargo, para estos cuatro compuestos las densidades de espín tienen un valor de cero, indicando que no hay electrones desapareados. De hecho se realizaron cálculos para comprobar realmente si la solución

diamagnética era la más estable en todos ellos. Los resultados de estos cálculos nos permiten descartar un posible estado fundamental con electrones desapareados, con lo cual la densidad de spin nula encontrada para el cobre en estos compuestos estaría de acuerdo con una configuración $3d^8$ de bajo espín, aunque debido a un cierto grado de covalencia en los enlaces Cu-O, la transferencia electrónica no es completa y para la especie Cu(III) se encuentra una ocupación similar a la de Cu(II).

Tal como se puede ver en la figura 11, los compuestos que contienen Cu(III) aparecen agrupados en una zona con energías de unión considerablemente más altas que la media obtenida para los compuestos de Cu(II) y con ocupaciones de los orbitales $3d$ también sensiblemente menores que la media obtenida para los compuestos de Cu(II), aunque no es posible visualizar una separación nítida, entre los compuestos con Cu(II) y los que tienen Cu(III). Sin embargo, como que la densidad de espín se anula para los compuestos con Cu(III) este hecho permite diferenciar claramente entre estos dos estados de oxidación, teniendo en cuenta que los compuestos con Cu(III) aparecen en la figura en una zona muy alejada de la correspondiente a los compuestos de Cu(I) para los que se anula también la densidad de espín.

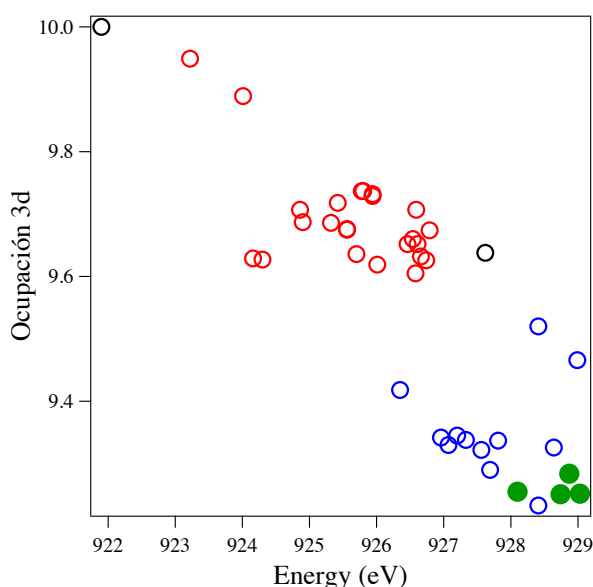


Figura 11. Ocupación de los orbitales $3d$ en frente de la energía de los orbitales $2p$ del cobre a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Símbolos llenos: Cu(III) en color verde. Símbolos vacíos: Cu(I) en color rojo, Cu(II) en color azul que se incluyen como referencia visual.

5.3. Estados de oxidación en óxidos de cobre con valencia mixta

Para comprobar la posibilidad de utilizar nuestro método para distinguir los estados de oxidación de los átomos de cobre en compuestos de valencia mixta, hemos escogido los compuestos Cu_4O_3 , LiCu_2O_2 y NaCu_2O_2 para los cuales se sabe con certeza que realmente son compuestos en los que aparecen simultáneamente átomos en ambos estados de oxidación, es decir Cu(I) y Cu(II) y no átomos en un posible estado de oxidación intermedio.

En la figura 12 se muestra la estructura tipo para estos compuestos, en la cual los átomos de Cu(I) adoptan una coordinación lineal, mientras que la especie Cu(II) aparece en una coordinación plana cuadrada. De acuerdo con los radios iónicos de Shannon, la suma de los radios de Cu y O es de 1.81 Å para una coordinación lineal, que es ligeramente menor a las distancias reportadas en la tabla 6 para estos compuestos. Para la coordinación plana cuadrada la suma de los radios cristalinos también concuerda bien (1.95 Å) con las distancias de los enlaces en estos compuestos. A pesar que las diferencias en las distancias Cu-O para LiCu_2O_2 y NaCu_2O_2 indican que la coordinación lineal es distorsionada, las medidas de continuas de forma indican que la distorsión es leve.

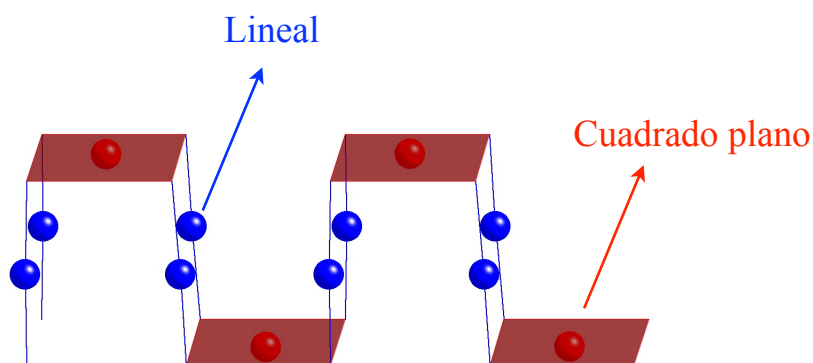


Figura 12. Coordinaciones típicas, lineal para el Cu(I) en color azul y plana cuadrada para Cu(II) en color rojo encontradas en los óxidos de valencia mixta Cu_4O_3 , LiCu_2O_2 y NaCu_2O_2 .

Por otra parte, los estados de oxidación calculados con el método de la valencia de enlace concuerdan bien con el comportamiento esperado para estos compuestos, es decir, Cu(I) para la coordinación lineal y Cu(II) para la coordinación plana cuadrada.

Mirando los valores recogidos en la tabla 6 se puede distinguir claramente la diferencia que existe entre los dos tipos de átomos de cobre en estos compuestos, ya que se encuentra una diferencia significativa tanto entre los valores propios de las energías para los estados $2p$ como de las ocupaciones de los orbitales $3d$ del cobre. Por otra parte, en la misma tabla se puede observar que para Cu(I) la densidad de espín es cero mientras que para Cu(II) es de aproximadamente 0.60, en buen acuerdo con el comportamiento diamagnético y paramagnético esperado para Cu(I) y Cu(II), respectivamente. En la figura 13 se puede observar la clara separación entre los átomos en estados de oxidación Cu(I) y Cu(II) al representar la población de los orbitales $3d$ frente a la energía de los orbitales $2p$ del cobre cambiada de signo.

Con respecto a esta sección se puede destacar que para un óxido de valencia mixta es posible distinguir entre Cu(I) y Cu(II). La ventaja de los cálculos en comparación con los experimentos es que se puede saber con claridad que energías corresponden a cada tipo de átomo cobre aunque es importante destacar que para estos compuestos no se encontraron energías de unión experimentales en la literatura.

Tabla 6. Geometría de coordinación del Cu (C), medidas continuas de forma (S), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), energía de los estados $2p$ del cobre y población electrónica total en el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales $3d$ $\rho(3d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Cu-O y poblaciones de solapamiento (OP) entre Cu-O. Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

Cu(I)	C	S	EO_{BV}	$E_{2p}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	$\sigma(\text{Cu})$	$d(\text{Cu-O})$	$OP(\text{CuO})$	Ref.
Cu ₄ O ₃	L	0.00	1.0	920.96	28.532	9.637	0	2×1.859	0.113	260
LiCu ₂ O ₂	L_d	0.01	1.0	921.20	28.647	9.626	0	$1 \times 1.845,$ 1×1.862	0.119, 0.109	259
NaCu ₂ O ₂	L_d	0.01	1.0	921.41	28.608	9.623	0	$1 \times 1.839,$ 1×1.884	0.119, 0.112	43
Cu(II)										
Cu ₄ O ₃	$C_{p,d}$	0.45	2.0	923.14	28.165	9.322	0.63	$2 \times 1.909,$ 2×1.961	0.105, 0.090	-
LiCu ₂ O ₂	$C_{p,d}$	0.10	1.8	922.95	28.179	9.342	0.61	$2 \times 1.974,$ 2×1.980	0.066, 0.079	-
NaCu ₂ O ₂	$C_{p,d}$	0.25	1.8	923.12	28.168	9.345	0.60	$2 \times 1.974,$ 2×1.995	0.084, 0.081	-

$C_{p,d}$ = Cuadrado plano distorsionado, L = Lineal, L_d = Lineal distorsionada

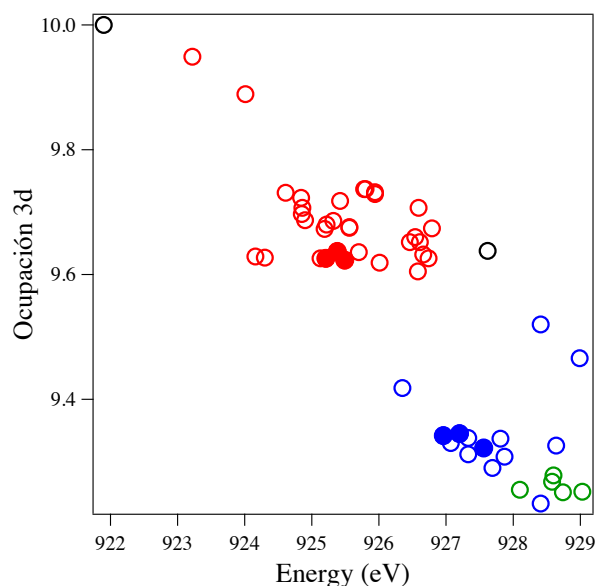


Figura 13. Ocupación de los orbitales $3d$ en frente de la energía de los orbitales $2p$ del cobre. Esta información fue obtenida a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Símbolos llenos: Cu(I) en color rojo, Cu(II) en color azul. Símbolos vacíos: Cu(I) en color rojo, Cu(II) en color azul y Cu(III) en color verde que se incluyen como referencia visual.

5.4. Sulfuros y selenuros binarios

A continuación se presentarán los resultados para los compuestos que han motivado este estudio, los sulfuros de cobre. Sin embargo, como que los selenuros binarios son isoestructurales con los sulfuros binarios, también los hemos incluido en el análisis de esta sección.

Las estructuras cristalinas de los compuestos CuS y CuSe son notablemente complejas y no responden a su formulación como sulfuro o selenuro cúprico. CuS y CuSe presentan una estructura extraordinaria y única. Por ejemplo, en la covelina (CuS) con estructura hexagonal, un tercio de los átomos metálicos tiene tres vecinos S (a 2.19 Å) en los vértices de un triángulo y los restantes tienen cuatro vecinos S dispuestos tetraédricamente (a 2.32 Å). Las medidas continuas de forma indican claramente que la coordinación trigonal es perfecta en CuS y CuSe con la estructura cristalina hexagonal. En la estructura ortorrómbica la coordinación trigonal se encuentra distorsionada hecho que se puede deducir fácilmente observando las distancias de enlaces para esta coordinación. Sin embargo, las medidas continuas de forma indican que la distorsión es leve. Por

otra parte, dos tercios de los átomos de azufre están presentes como grupos S_2 como en la pirita, de forma que si se le considera como una estructura covalente normal se representaría erróneamente por $Cu_4(I)Cu_2(II)(S_2)S_2$. Además para este compuesto se han reportado dos estructuras cristalinas diferentes (ortorrómbica y hexagonal), pero que no presentan diferencias desde el punto de vista de los estados de oxidación.

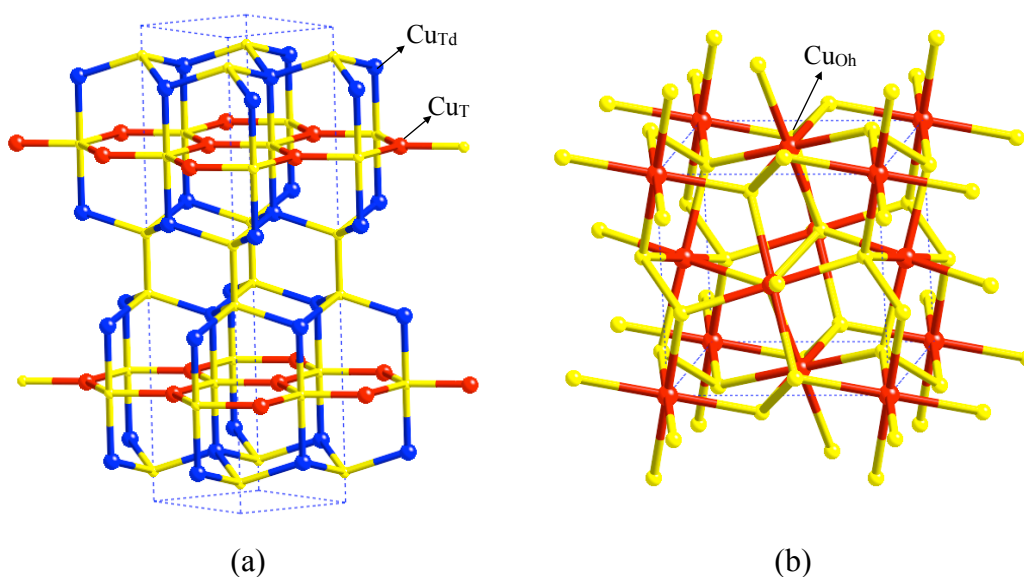


Figura 14. Estructura cristalina de (a) CuS y (b) CuS₂

Aunque aquí nos centraremos exclusivamente en la determinación de los estados de oxidación, la estructura electrónica de la covelina (CuS) nos ha parecido suficientemente interesante como para dedicarle un estudio más a fondo en el capítulo 2 de la presente memoria.

CuX_2 ($X=S, Se$) cristalizan en la estructura tipo pirita mostrada en la figura 14b. Este tipo de estructura se caracteriza por la presencia de grupos discretos X_2 . Los átomos de cobre están situados en el centro de un octaedro formado por seis átomos de calcógeno, mientras que la coordinación del calcógeno es tetraédrica ($X + 3Cu$).

En particular para CuS las distancias de los enlaces Cu-S son menores a las predichas con la suma de los radios covalentes del Cu y del S (2.37 Å), por lo tanto este hecho sugiere que estos enlaces serían de tipo covalente, hecho que está de acuerdo con las poblaciones de solapamiento

que se muestran en la tabla 7. Lo mismo se puede deducir para la distancia S-S que sugiere la existencia de un enlace de tipo covalente. Aunque la comparación de las poblaciones de solapamiento entre el enlace Cu-S y el enlace Cu-O no es inmediata, ya que el oxígeno y el azufre son átomos diferentes, si se pueden observar una tendencia de un mayor grado de covalencia del enlace Cu-S, ya que los valores obtenidos para este enlace son sensiblemente mayores que los obtenidos para el enlace Cu-O de compuestos tales como Cu₂O y CuO, lo cual es un comportamiento esperado, ya que el azufre posee una menor electronegatividad y posee orbitales de valencia más difusos. A pesar de que para CuS₂ las distancia de enlace Cu-S es mayor a la suma de los radios covalentes se puede apreciar una población de solapamiento significativa que denota el carácter covalente de esta distancia y de hecho se observa una población de solapamiento mayor para las unidades S₂ en CuS₂ que en CuS. Un comportamiento similar al de los sulfuros se observa para los selenuros.

Tabla 7. Geometría de coordinación del Cu (*C*), medidas continuas de forma (*S*), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (*EO_{BV}*), energía de los estados *2p* del cobre, energía de unión experimental Cu *2p_{3/2}*, población electrónica total en el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales *3d* $\rho(3d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Cu-X y X-X y poblaciones de solapamiento (*OP*) entre Cu-X y X-X. Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>EO_{BV}</i>	<i>E_{2p}(eV)</i>	<i>E_{Exp}</i>	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	<i>Cu-X</i>	<i>OP(CuX)</i>	<i>X-X</i>	<i>OP(X-X)</i>	<i>Ref.</i>
CuS(orto)	<i>T_d</i>	0.003	1.3	926.7		28.75	9.63	1 × 2.172	0.209	2.036	0.143	8
								2 × 2.183	0.223			
								2 × 2.283	0.194			
CuS(hex)	<i>T</i>	0.000	1.2	926.7	932.5	28.74	9.63	1 × 2.324	0.183	1.997	0.162	8
								1 × 2.325	0.163			
								3 × 2.189	0.217			
CuS ₂	<i>O_h</i>	0.174	1.2	926.6	931.4	28.68	9.61	3 × 2.315	0.187	2.030	0.224	10
								1 × 2.334	0.163			
								6 × 2.451	0.138			
CuSe(orto)	<i>T_d</i>	0	1.4	926.0		28.77	9.73	1 × 2.284	0.184	2.35	0.038	49
								2 × 2.311	0.187			
								2 × 2.372	0.161			
CuSe(hex)	<i>T</i>	0.000	1.4	925.8	932.5	28.73	9.74	1 × 2.437	0.148	2.340	0.037	49
								1 × 2.492	0.137			
								3 × 2.298	0.183			
CuSe ₂	<i>O_h</i>	0.254	1.4	925.8		28.73	9.74	3 × 2.405	0.156	2.350	0.085	50
								1 × 2.435	0.145			
								6 × 2.566	0.118			

Las distancias de enlace Cu-S y Cu-Se encontradas en estos compuestos son consistentes con los radios iónico de Shannon, aunque en general son ligeramente menores a lo esperado, lo cual indica un grado no despreciable de covalencia para estos enlaces¹⁰. Los estados de oxidación calculados con el método de la valencia de enlace no se ajustan tan bien como en el caso de los óxidos ya que para los sulfuros se obtienen valores cercanos a +1.3 y para los selenuros a +1.4 que no permiten una asignación clara de estados de oxidación para el cobre en estos compuestos. Por otra parte, se ve que para CuS y CuSe el método de la valencia de enlace predice prácticamente el mismo estado de oxidación para el cobre tanto en la coordinación plana trigonal como en la tetraédrica.

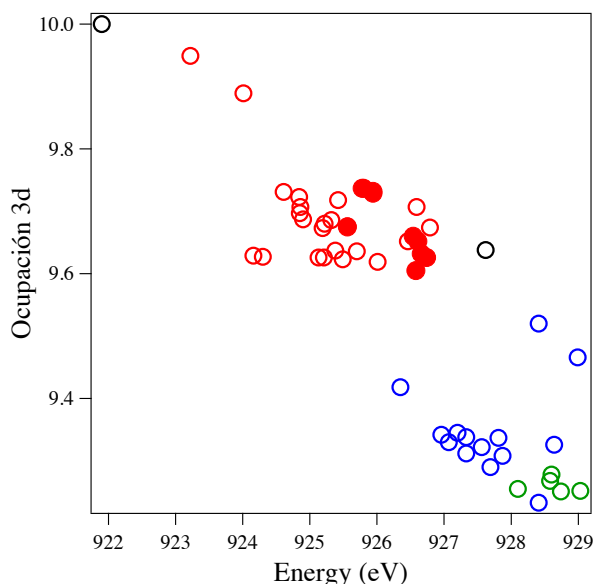


Figura 15. Ocupación de los orbitales $3d$ del cobre en frente de la energía de los orbitales $2p$ del cobre. Esta información fue obtenida a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Símbolos llenos: Cu(I) en color rojo. Símbolos vacíos: Cu(I) en color rojo, Cu(II) en color azul y Cu(III) en color verde que se incluyen como referencia visual.

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para estos compuestos. Las energías para los orbitales $2p$ del cobre son ligeramente mayores para los sulfuros que para los selenuros y de acuerdo con esta tendencia las ocupaciones de los orbitales $3d$ de los átomos de cobre en los selenuros son ligeramente mayores. Desde el punto de vista de estas energías se puede apreciar que los distintos ambientes de coordinación (trigonal y tetraédrico) no producen diferencias significativas en los estados de oxidación del cobre. Para estos compuestos es más estable la

solución diamagnética (capítulo 2) y observando la figura 15 se deduce fácilmente que en estos compuestos el estado de oxidación es, sin lugar a dudas, Cu(I) en ambos entornos de coordinación.

Comparando estos resultados con los de los compuestos binarios se puede deducir que en compuestos con estequiometrias que sugieren la presencia de Cu(II), los elementos como el S o Se con una electronegatividad menor que el Br no son capaces de forzar una configuración d^9 , lo que implica que en compuestos como los sulfuros que por fórmula deben tener un estado de oxidación formal +2, el azufre no sea -2, sino que se encuentre parcialmente oxidado. En el caso de los compuestos estudiados en esta sección todos presentan azufre con un estado de oxidación formal mayor que -2 y que es fácilmente deducible por la presencia del dímero S_2 , en el cual el azufre puede tener un estado de oxidación formal de -1 o -1/2. Estas observaciones ya ha sido establecidas anteriormente en algunos trabajos en sulfuros ternarios⁴², que serán los compuestos que presentaremos a continuación.

5.5. Sulfuros ternarios

Los calcogenuros ternarios de cobre se pueden dividir en dos grandes categorías: compuestos con estructura monodimensional 1D (por ejemplo $KCuS_4$ ⁴³ y $Na_3Cu_4S_4$ ^{44,45}) y compuestos con estructura laminar del tipo ACu_4Q_3 ($A = K, Rb, Cs, Tl$; $Q = S, Se$). Estos materiales pueden ser clasificados de acuerdo a su estado de oxidación: Algunos poseen estados de oxidación fiables asumiendo Cu^+ y S^{2-} , mientras que los otros no. La determinación del estado de oxidación de los átomos de cobre en calcogenuros es un problema complejo y que ha generado mucho debate⁴⁶, debido principalmente al carácter altamente covalente de los enlaces Cu-Q ($Q = S, Se, Te$) y de las energías relativamente parecidas de los orbitales $3d$ del Cu y los orbitales np del átomo Q lo cual lleva a la posibilidad de el establecimiento de enlaces con un elevado grado de covalencia. En estos compuestos se ha establecido un acuerdo general⁴², en el cual se argumenta que la valencia mixta se genera principalmente en la red del calcógeno y no en el cobre que se encuentra siempre como Cu(I). El máximo número de oxidación por átomo calcógeno puede variar desde -2 (sin enlace Q-Q) a -1.5⁴². Así, los calcogenuros de cobre que poseen un estado de oxidación conocido son semiconductores, mientras que los calcogenuros que presentan valencia mixta presentan una conductividad metálica.

En los tiocupratos ⁴², $[M_n]^{z+}[Cu_mS_n]^{z-}$, la subred anionica puede estar formada por aniones aislados o formar entidades polimericas mono, bi o tridimensionales, que a menudo conducen a una anisotropia en la estructura cristalina y en las propiedades de transporte. La coordinación del cobre en estos compuestos puede variar desde lineal ($Na_4Cu_2S_3$ ⁴⁷, $KCuS$ ⁴⁸), trigonal plana o trigonal plana distorsionada ($Na_3Cu_4S_4$ ⁴⁹, $Na_2Cu_4S_3$ ⁴⁸, MCu_3S_2 ($M = K, Cs, Rb, Tl$) ⁵⁰⁻⁵², $M_3Cu_8S_6$ ($M = K, Rb$) ⁴⁹), tetraédrica distorsionada (β - $BaCu_2S_2$ ⁵³, $MCu_{2n}S_{n+1}$ ⁵⁴, β - $BaCu_4S_3$ ⁵⁵) o estructuras más complejas ($NaCu_4S_4$ ⁵⁶).

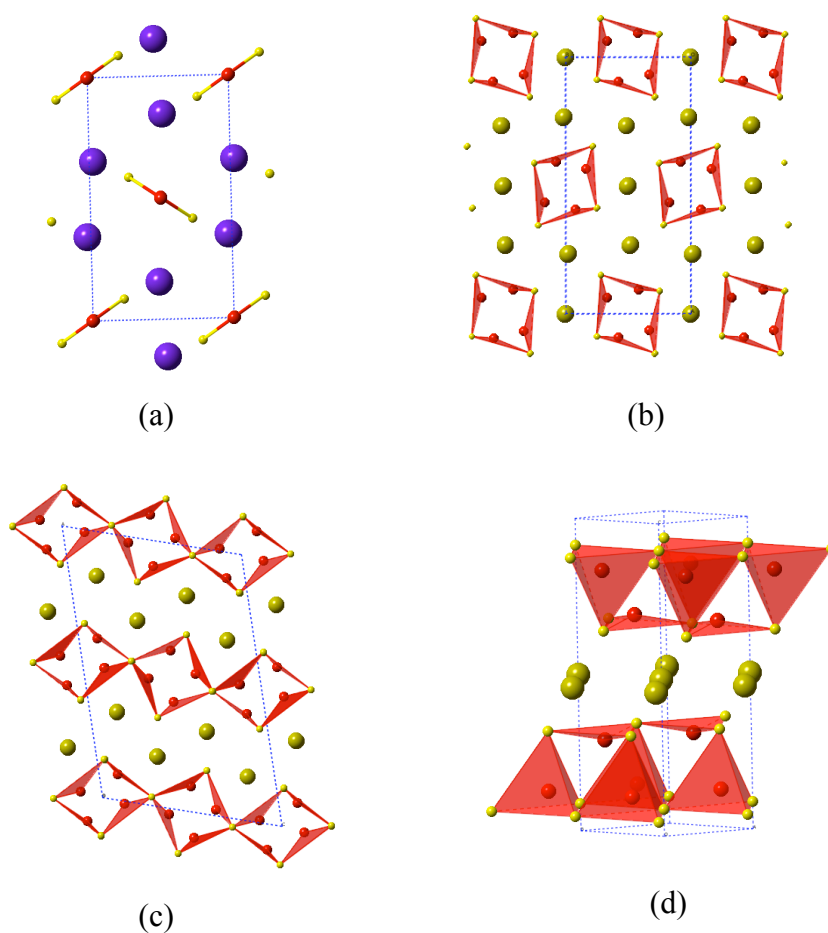


Figura 16. Estructura cristalina de (a) $KCuS$, (b) $Na_3Cu_4S_4$, (c) $Na_2Cu_4S_3$ y (d) $NaCu_4S_4$

Tabla 8. Geometría de coordinación del Cu (C), medidas continuas de forma (S), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), energía de los estados $2p$ del cobre, población electrónica total en el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales $3d$ $\rho(3d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Cu-S y poblaciones de solapamiento (OP) entre Cu-S. Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

	C	S	EO_{BV}	$E_{2p}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	$Cu-X$	$OP(Cu-X)$	$Ref.$
KCuS	L	0.005	1.0	924.8	28.54	9.71	1×2.129 1×2.162	0.210 0.205	48
Na ₄ Cu ₂ S ₃	$L_{,d}$	0.082	0.9	925.5	28.53	9.73	1×2.152 1×2.171	0.235 0.206	47
	$L_{,d}$	0.036	0.9	925.5	28.54	9.73	1×2.144 1×2.158	0.238 0.214	
Na ₂ Cu ₄ S ₃	$T_{,d}$	1.122	0.8	925.9	28.74	9.71	1×2.288 2×2.365	0.129 0.125	
	$T_{,d}$	0.187	1.0	925.8	28.72	9.70	2×2.228 1×2.352	0.173 0.138	48
	$T_{,d}$	0.821	0.9	925.7	28.73	9.71	2×2.301 1×2.307	0.150 0.137	
	$T_{,d}$	2.295	0.7	925.7	28.75	9.74	2×2.496 1×2.291	0.144 0.094	
Na ₃ Cu ₄ S ₄	$T_{,d}$	0.455	1.0	926.4	28.67	9.65	2×2.253 1×2.295	0.176 0.146	45
	T	1.121	0.9	925.9	28.69	9.69	3×2.313	0.150	
K ₃ Cu ₈ S ₆	$T_{,d,d}$	0.688	0.8	925.2	28.69	9.73	1×2.232 1×2.453 2×2.638	0.149 0.101 0.070	
	$T_{,d}$	1.002	0.8	925.6	28.70	9.69	1×2.258 2×2.373	0.168 0.134	49
	$T_{,d}$	2.187	0.9	925.5	28.66	9.68	2×2.303 1×2.373	0.135 0.123	
	$T_{,d}$	0.808	0.9	925.4	28.75	9.69	2×2.288 1×2.389	0.148 0.073	
KCu ₄ S ₃	$T_{,d,d}$	0.055	1.0	925.7	28.71	9.69	2×2.312 2×2.450	0.142 0.123	258
BaCu ₂ S ₂	$T_{,d,d}$	0.798	0.9	924.3	28.68	9.73	2×2.360 1×2.387 1×2.534	0.159 0.155 0.101	53
	$T_{,d,d}$	0.140	0.9	924.5	28.71	9.73	1×2.392 1×2.403 2×2.477	0.149 0.111 0.120	
BaCu ₄ S ₃	$T_{,d}$	0.544	1.2	925.1	28.75	9.72	2×2.283 1×2.340	0.156 0.139	
	$T_{,d}$	0.327	1.1	924.9	28.71	9.74	1×2.282 2×2.438	0.174 0.116	55
	$T_{,d}$	0.580	0.8	925.0	28.70	9.73	1×2.326 2×2.376	0.156 0.138	
	$T_{,d,d}$	0.355	0.8	925.0	28.72	9.73	1×2.237 1×2.373 2×2.665	0.155 0.095 0.066	
NaCu ₄ S ₄	$T_{,d,d}$	0.008	1.1	926.3	28.68	9.67	3×2.332 1×2.339	0.184 0.113	56
	T	0.693	1.1	926.2	28.71	9.66	3×2.242	0.189	
NaBa ₂ Cu ₃ S ₅	$T_{,d,d}$	0.141	0.9	924.1	28.70	9.74	2×2.378 2×2.438	0.121 0.102	
	$T_{,d,d}$	0.143	0.9	924.1	28.68	9.74	1×2.384 1×2.414 1×2.415 1×2.454	0.122 0.099 0.102 0.097	46

T_d = Tetraedrico, $T_{d,d}$ = Tetraedrico distorsionado, T = Trigonal, $T_{,d}$ = Trigonal distorsionado, L = Lineal, $L_{,d}$ = Lineal distorsionado

Algunas de las estructuras cristalinas de estos compuestos se muestran en la figura 16. La figura 16a corresponde a KCuS , donde el cobre presenta una coordinación lineal. $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ ($n=1$) y $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ ($n=\infty$) son considerados como miembros de una serie hipotética $\text{Na}_{2n+1}\text{Cu}_4\text{S}_{3n+1}$ con n siendo el número de unidades $\infty[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ condensadas ⁴². Estas estructuras se caracterizan por tener al cobre en una coordinación trigonal y por la existencia de contactos Cu-Cu. NaCu_4S_4 presenta una estructura más compleja con dos coordinaciones diferentes para el cobre, trigonal y tetraédrica, en la que a simple vista el ordenamiento de las capas covalentes se asemeja al de covelina (CuS).

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos para estos compuestos. Teniendo en cuenta los radios iónicos de Shannon, la suma de los radios del Cu y el S dan como resultado una distancia mayor a las reportadas en la tabla 8, que sugieren un carácter covalente para los enlaces Cu-S para estas distancias interatómicas. Sin embargo, hay algunas distancias interatómicas del orden de la suma de los radios iónicos o ligeramente mayores, en especial para los compuestos que presentan Ba en su estructura. Las poblaciones de solapamiento indican una interacción covalente entre el cobre y el azufre. El estado de oxidación calculado con el método de enlace de valencia se ajusta relativamente bien a un valor de +1 para todas estas fases.

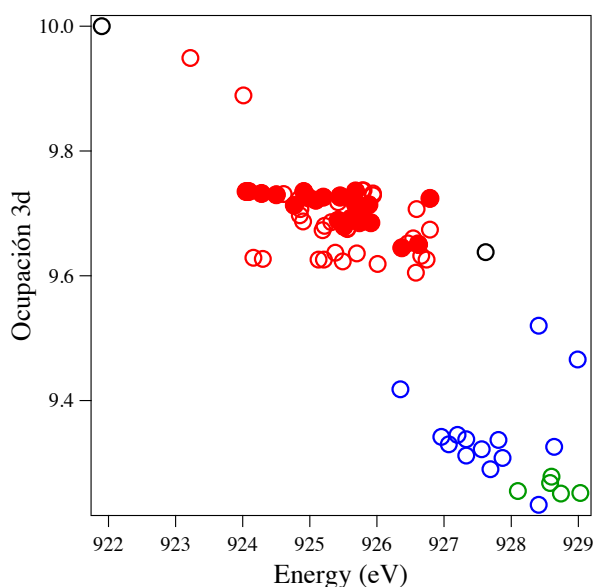


Figura 17. Población de los orbitales 3d del cobre en frente de la energía de los orbitales 2p del cobre. Esta información fue obtenida a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Símbolos llenos: Cu(I) en color rojo. Símbolos vacíos: Cu(I) en color rojo, Cu(II) en color azul y Cu(III) en color verde que se incluyen como referencia visual.

En la tabla 8 se muestran las energías calculadas para los orbitales $2p$ del cobre, que son muy similares a la de los compuestos de Cu(I) de la tabla 5. También, se puede observar que para los compuestos con más de una posición no equivalente para el cobre, que puede resultar en un ambiente de coordinación diferente o no para los átomos de cobre, no hay un cambio apreciable en las energías que justifiquen un cambio en el estado de oxidación. Además, las ocupaciones totales y en especial la de los orbitales $3d$ son relativamente altas y son indicativas de un carácter de Cu(I). Todo esto se refleja con una mayor claridad en la figura 17, donde las ocupaciones de los orbitales $3d$ representadas frente a las energías de los estados $2p$ del cobre indican claramente el estado de oxidación(I) para el cobre en estos compuestos.

5.6. Sulfuros de cobre y hierro

Sobre la base de que la estructura cristalina que presenta la calcopirita, CuFeS_2 , es la misma que adoptan los compuestos CuAlS_2 y CuGaS_2 , podríamos formular este compuesto como Cu(I)Fe(III)S_2 , con los átomos de cobre y hierro ocupando ambos huecos tetraédricos en la red de aniones (figura 18a). Sin embargo, el estado de oxidación de los átomos de cobre en CuFeS_2 ha generado mucho debate y no está del todo claro, aunque muchas de las mediciones experimentales y cálculos teóricos se inclinan por Cu(I). En particular, un estudio más detallado de la calcopirita se presentará en el capítulo 3.

Otro compuesto que presenta una problemática similar con respecto a los estados de oxidación es CuFe_2S_3 (cubanita) que es de cierto interés por ser ferromagnética. La estructura cristalina de CuFe_2S_3 está relacionada con la estructura de la wurtzita, pero de una forma compleja. Está formada por capas con estructura de tipo wurtzita unidas de tal forma que pares de tetraedros FeS_4 comparten aristas (figura 18b). Las distancias de Fe-Fe resultantes (2.81 Å) son bastante largas para ser consideradas enlaces metal-metal, aunque probablemente indican una interacción apreciable entre los átomos de Fe. En cambio los tetraedros CuS_4 comparten solo sus vértices con tetraedros FeS_4 y tetraedros CuS_4 , de tal forma que en la misma capa (plano ab) tomando como referencia el eje c , cada tetraedro CuS_4 comparte sus vértices con cuatro tetraedros FeS_4 , mientras que en el plano inferior y superior comparte sus vértices con 3 tetraedros FeS_4 y un tetraedro CuS_4 .

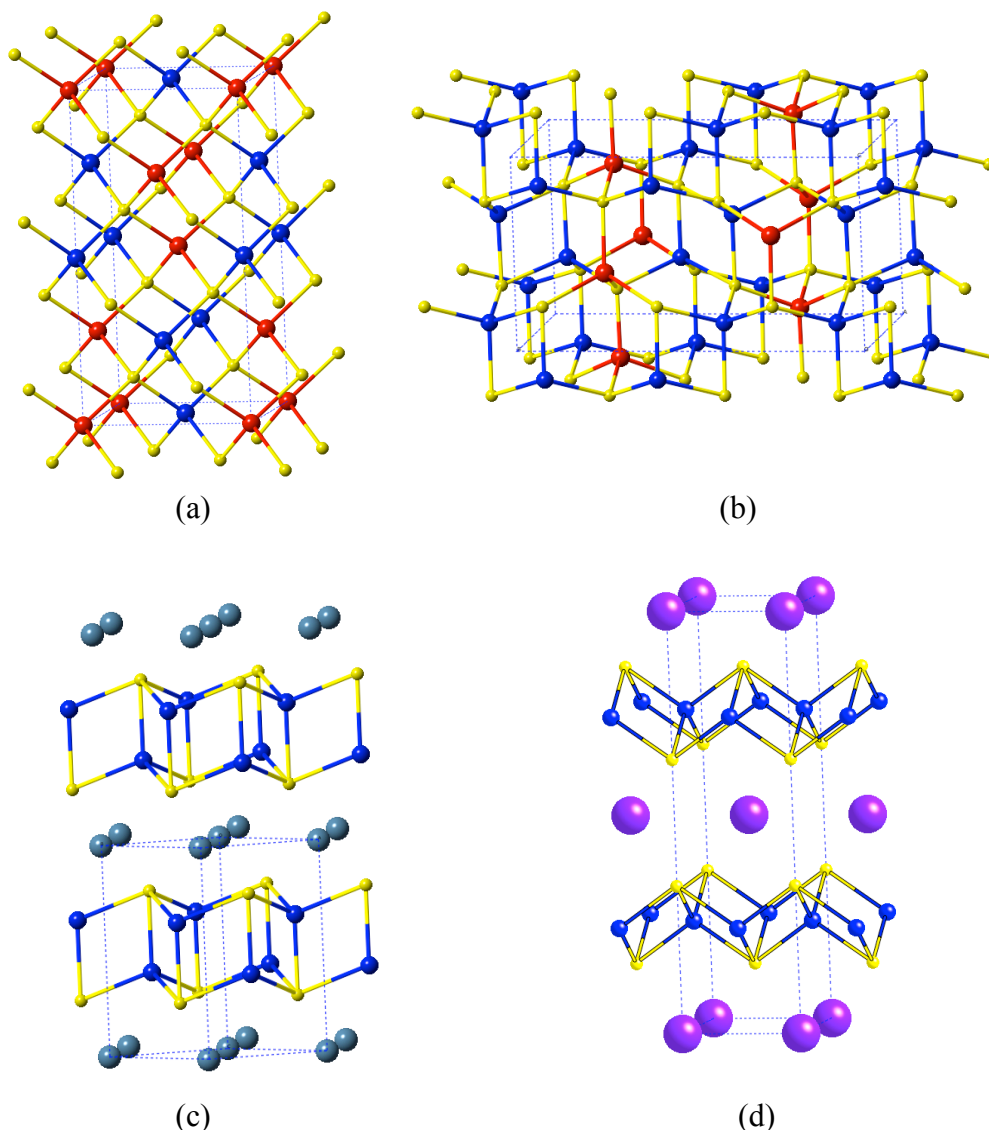


Figura 18. Estructuras cristalinas de (a) CuFeS_2 , (b) CuFe_2S_3 , (c) ACuFeS_2 (A=Li,Na) con estructura tipo CaAl_2Si_2 y (b) ACuFeS_2 (A=K, Cs) con estructura tipo ThCr_2Si_2

Para completar el análisis de esta sección hemos incluido los sulfuros cuaternarios que se obtienen de la reacción a alta temperatura de la calcopirita con metales alcalinos. Dependiendo del radio iónico se obtienen dos estructuras diferentes. Cuando el metal alcalino tiene un radio menor a 1 \AA se obtiene la estructura tipo CaAl_2Si_2 (figura 18c), mientras que cuando el radio iónico es mayor se obtiene la estructura tipo ThCr_2Si_2 (figura 18d). Ambas estructuras se caracterizan por ser de tipo laminar, es decir que la estructura cristalina se encuentra formada por capas covalentes con enlaces Cu-S y Fe-S separadas a lo largo del eje c por los metales alcalinos que interactúan con estas capas de una forma iónica o electrostática. Además en ambas estructuras tanto el cobre como

el hierro adoptan coordinaciones tetraédricas. Desde el punto de vista de los estados de oxidación es interesante la inclusión de estos compuestos en esta sección, ya que cuando el metal alcalino interacciona con CuFeS_2 , el estado de oxidación del Fe, que es III, pasa a II en el sulfuro cuaternario, reportándose experimentalmente que el estado de oxidación del cobre no cambia, lo cual es otro argumento indicativo de que en CuFeS_2 el estado de oxidación del cobre es I y no II. La estructura electrónica de estos compuestos se discutirá con un mayor detalle en el capítulo 4.

De acuerdo con los radios iónicos de Shannon se obtiene un valor de 2.44 Å para el enlace Cu-S teniendo en cuenta Cu(I) en una coordinación tetraédrica. En la tabla 9 se presentan las distancias de enlace Cu-S, que son menores a la suma de los radios iónicos y sugieren un cierto grado de covalencia en estos enlaces. Del mismo modo, para el hierro la suma de los radios iónicos resulta en una distancia Fe-S de 2.47 Å para Fe(II) y de 2.33 Å para Fe(III). Al comparar las distancias de enlace Fe-S de la cubanita y la calcopirita con respecto de la de los sulfuros cuaternarios, se puede apreciar que son menores y que concuerda con el comportamiento esperado entre Fe(II) y Fe(III). Los valores de las poblaciones de solapamiento para el enlace Cu-S indican una fuerte interacción covalente, mientras que para el enlace Fe-S se puede deducir una interacción de un mayor carácter iónico.

Con el método de la valencia de enlace se deducen estados de oxidación I para el cobre en estos compuestos, mientras que para el hierro se obtiene un estado de oxidación III para los compuestos ternarios y de II para los sulfuros cuaternarios. De acuerdo con las medidas continuas de forma, todos estos compuestos presentan una leve distorsión con respecto al entorno tetraédrico perfecto, siendo CuFeS_2 el único que presenta un entorno de coordinación sin distorsionar, pero sólo para el hierro.

Las energías de unión calculadas y experimentales para el cobre no presentan grandes diferencias, por lo tanto es de esperar que los estados de oxidación formales para el cobre sean los mismos en estos compuestos. En cambio observando las densidades de espín y ocupaciones $3d$ de los átomos de hierro en los sulfuros ternarios y cuaternarios se puede argumentar que el hierro cambia de estado de oxidación.

Tabla 9. Geometría de coordinación del Cu (C), medidas continuas de forma (S), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), energía de los estados $2p$ del cobre, energía de unión experimental Cu $2p_{3/2}$, población electrónica total en el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales $3d$ $\rho(3d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Cu-S y población de solapamiento (OP). Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

Compuesto	C	S	$EO_{BV}(Cu)$	$E_{2p}(eV)$	$E_{Exp}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	$Cu-S$	$OP(Cu-S)$	Ref.
CuAlS ₂	T_d	0.077	1.1	924.7	-	28.49	9.75	4×2.347	0.135	257
CuGaS ₂	T_d	0.010	1.2	924.7	932.1	28.52	9.71	4×2.304	0.166	256
CuFeS ₂	T_d	0.019	1.2	925.2	932.3	28.45	9.68	4×2.302	0.136	128
CuFe ₂ S ₃	T_d	0.091	1.2	925.0	932.2	28.42	9.71	1×2.271 1×2.295 2×2.326	0.125 0.126 0.092	255
LiCuFeS ₂	T_d	0.032	1.0	924.8	932.8	28.53	9.72	3×2.342 1×2.419	0.122 0.016	254
NaCuFeS ₂	T_d	0.005	1.0	924.6	932.7	28.56	9.73	3×2.359 1×2.419	0.142 0.019	124
KCuFeS ₂	T_d	0.001	1.1	925.1	-	28.49	9.63	4×2.345	0.131	172
CsCuFeS ₂	T_d	0.044	1.0	924.3	-	28.53	9.73	4×2.379	0.122	253

Tabla 10. Geometría de coordinación del Cu (C), medidas continuas de forma (S), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), población electrónica total en el hierro $\rho(T)$, población de los orbitales $3d$ $\rho(3d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Fe-S y población de solapamiento (OP). Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

Compuesto	C	S	$EO_{BV}(Fe)$	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	$\sigma(Fe)$	$Fe-S$	$OP(Fe-S)$
CuFeS ₂	T_d	0.00	2.9	24.12	6.00	3.75	4×2.257	0.056
							1×2.248	0.044
CuFe ₂ S ₃	T_d	0.046	2.8	24.17	6.05	3.79	1×2.258 1×2.289 1×2.300	0.033 0.034 0.036
LiCuFeS ₂	T_d	0.032	2.1	24.29	6.21	3.54	3×2.342 1×2.419	0.014 0.017
NaCuFeS ₂	T_d	0.005	2.0	24.29	6.21	3.56	3×2.359 1×2.419	0.015 0.019
KCuFeS ₂	T_d	0.001	2.2	24.51	6.40	3.42	4×2.345	0.016
CsCuFeS ₂	T_d	0.044	2.0	24.49	6.39	3.47	4×2.379	0.016

Los valores propios de la energía para los orbitales $2p$ de los átomos de cobre, las ocupaciones totales y ocupaciones de los orbitales $3d$ son muy similares entre sí y en la figura 19 se puede observar con claridad que en todos estos compuestos el cobre se encuentra, sin lugar a dudas, en un estado de oxidación Cu(I).

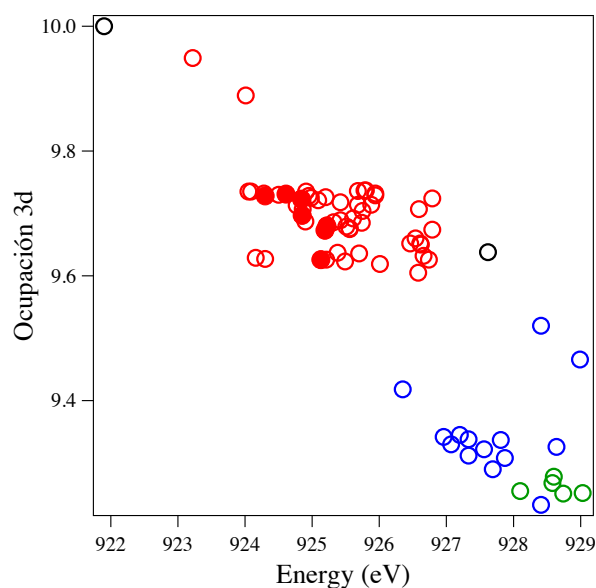


Figura 19. Ocupación de los orbitales $3d$ del cobre en frente de la energía de los orbitales $2p$ del cobre. Esta información fue obtenida a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Símbolos llenos: Cu(I) en color rojo. Símbolos vacíos: Cu(I) en color rojo, Cu(II) en color azul y Cu(III) en color verde que se incluyen como referencia visual.

A partir de los datos recopilados para todos los sulfuros que hemos estudiado se puede argumentar que en todos ellos el estado de oxidación del cobre es Cu(I) lo que inmediatamente nos lleva a la conclusión de que en muchos de ellos el azufre debe estar presente en un estado de oxidación distinto de -2 , especialmente en aquellos sulfuros que presentan dímeros en sus estructuras.

5.7. Estado de oxidación del azufre en sulfuros de cobre

En las secciones anteriores con la metodología propuesta se ha concluido que el cobre en todos los sulfuros se encuentra en un estado de oxidación Cu(I). A continuación analizaremos el estado de oxidación del azufre en estos compuestos, ya que en los sulfuros pueden existir unidades S_2 , como en CuS o CuS_2 , donde el azufre puede adoptar estados de oxidación mayores a -2 , tales como S_2^{2-} o S_2^- . Sin embargo, de los compuestos que se presentan en la tabla 11 solo 4 presentan contactos S-S que son: CuS (2.071 Å), CuS_2 (2.046 Å), $NaCu_4S_4$ (2.084 Å) y $NaBa_2Cu_3S_5$ (2.111 Å).

Para tener una referencia del estado de oxidación cero en un sólido, también se han incluido las formas alotrópicas S_6 y S_8 del azufre ^{57 58}. Estos compuestos son los que de acuerdo a nuestros resultados deberían presentar las energías de unión más altas. En el otro extremo compuestos como $KCuS$ presentan los valores más bajo de energía de unión y marcarían el límite de la energía del estado de oxidación S^{2-} para los compuestos que se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Energía de los estados $1s$ del azufre, población electrónica total en el azufre $\rho(T)$, población de los orbitales sp del azufre $\rho(sp)$. Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

Sólidos	$E_{1s}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(sp)$	Sólidos	$E_{1s}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(sp)$
S_6	2419.8	16.00	5.88	$BaCu_4S_3$	2416.9	16.81	6.75
S_8	2419.8	16.00	5.86		2417.3	16.78	6.70
	2419.9	16.03	5.90		2417.5	16.75	6.68
	2419.8	15.98	5.84	$NaCu_4S_4$	2418.2	16.83	6.75
	2419.8	16.00	5.87		2419.4	16.24	6.13
$KCuS$	2416.3	17.43	7.40	$CuS (O)$	2418.6	16.34	6.24
$Na_4Cu_2S_3$	2417.2	17.41	7.38		2419.8	16.21	6.09
	2416.8	17.63	7.63	$CuS (H)$	2418.6	16.36	6.26
	2416.7	17.64	7.63		2419.8	16.22	6.09
$Na_2Cu_4S_3$	2417.4	17.15	7.11	CuS_2	2419.2	16.16	6.05
	2418.2	16.77	6.68	$CuFeS_2$	2418.0	17.19	7.10
	2417.5	16.98	6.93	$CuFe_2S_3$	2417.3	17.27	7.18
$Na_3Cu_4S_4$	2417.6	17.07	7.03		2417.5	17.49	7.40
	2417.7	16.96	6.91	$LiCuFeS_2$	2417.1	17.31	7.25
$K_3Cu_8S_6$	2417.4	16.88	6.81		2417.8	17.74	7.66
	2417.3	16.85	6.79	$NaCuFeS_2$	2417.0	17.31	7.30
	2417.5	16.91	6.86		2417.7	17.82	7.76
KCu_4S_3	2418.7	16.45	6.34	$KCuFeS_2$	2416.8	17.40	7.33
	2417.6	16.83	6.77	$CsCuFeS_2$	2416.5	17.51	7.49
$BaCu_2S_2$	2416.6	16.94	6.89	$NaBa_2Cu_3S_5$	2417.1	16.73	6.68
	2416.3	16.89	6.83		2416.0	17.01	6.95
					2416.3	17.02	6.97
					2416.3	17.03	6.98

Se puede observar que compuestos como CuS y CuS₂ presentan energías de unión altas y ocupaciones de los orbitales de valencia del azufre bajas, lo cual ya nos da una idea de que en estos compuestos los estados de oxidación son mayores a -2.

En la figura 20 se encuentra representada las ocupaciones totales y de la capa de valencia en frente de la energía de unión de los orbitales *1s*. A simple vista se puede observar la apreciable dispersión que existe, especialmente para lo que se considera estados de oxidación -2. Entre los átomos de azufre con este estado de oxidación puede haber diferencias en la energía del orbital *1s* de hasta 2 eV mientras que la población de Mulliken de los orbitales puede variar prácticamente en un electrón, entre aproximadamente 6.6 y 7.6.

El compuesto KCu₄S₃ de acuerdo con su fórmula debería presentar un azufre con un estado de oxidación de -1 y los otros dos de -2, asumiendo que K es +1 y Cu es +1. En el compuesto no existe enlace S-S, que concuerda con la asignación de estados de oxidación ya que hay un sólo azufre con estado de oxidación -1. De hecho el azufre que se encuentra en el estado de oxidación más alto se encuentra en coordinación cúbica fuertemente enlazado con los átomos de cobre.

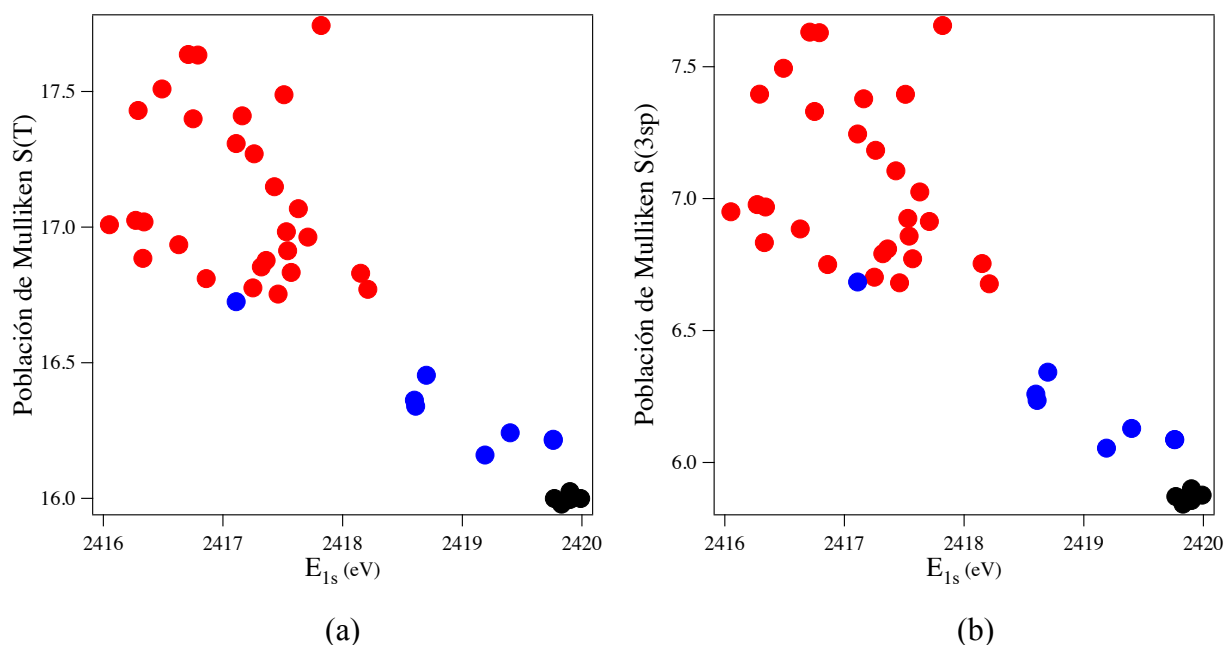


Figura 20. Ocupación (a) total y de la (b) ocupación de los orbitales *3sp* del azufre en frente de la energía de los orbitales *1s* del azufre. Esta información fue obtenida a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Símbolos llenos: S²⁻ en color rojo, S₂²⁻ o S₂⁻ en color azul y S₂ en color negro.

En NaCu_4S_4 y CuS_2 , de acuerdo con sus fórmulas y asumiendo que en ambos compuestos el cobre se encuentra como Cu(I) deberíamos encontrar una especie iónica S_2^- , lo cual concuerda con nuestros resultados, ya que de acuerdo con la figura 20, las energías para los orbitales $1s$ de estos átomos de azufre corresponden a los círculos azules más cercanos a los negros en la gráfica. Los átomos de azufre de CuS que participan en el enlace S-S, de acuerdo con la figura 20 tendrían un estado de oxidación S^{2-} . Sin embargo, para el otro azufre se encuentra una energía similar al S^- de KCu_4S_3 . Esto sería contradictorio, ya que este compuesto ha sido formulado muchas veces como $(\text{Cu}^+)_3\text{S}_2\text{-S}^{2-}$ o $(\text{Cu}^+)_3\text{S}_2^{2-}\text{S}^-$, pero es complicado asignar estados de oxidación a un compuesto metálico donde los electrones están muy deslocalizados, en este caso particular por la red de azufres y para estos compuestos el formalismo de los estados de oxidación ya no se ajusta tan bien. Sin embargo, en los resultados anteriores se demostró que los átomos de cobre en CuS tienen un carácter de Cu(I) , por lo tanto el problema estaría en la red de azufres. En resumen, la complejidad de la estructura cristalina de este compuesto y el comportamiento metálico hacen que no sea sencillo asignar una fórmula desde el punto de vista de los estados de oxidación formales.

Otro compuesto que no concuerda bien con su formulación es $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$, ya que de acuerdo con nuestros resultados presentaría los estados de oxidación formales Cu^+ y S^{2-} , con lo cual no se obtendría el balance de cargas deseado. Sin embargo, si se asume solo S^{2-} y K^+ , teniendo en cuenta el balance de carga, el Cu tendría que tener un estado de oxidación no entero de +1.125 que es muy cercano a +1. El valor que se encuentra en azul y que se encuentra en la zona de Cu(I) es para el dímero S_2 del compuesto $\text{NaBa}_2\text{Cu}_3\text{S}_5$, que debería presentar un estado de oxidación mayor a -2, pero cae en la zona de esta especie iónica. Este compuesto presenta una estructura muy compleja y sería interesante estudiar con más detalle su estructura electrónica y ver donde surge la discrepancia con respecto a los estados de oxidación que debería tener el dímero S_2 y el que realmente se observa en la figura 20.

De esta sección se puede deducir que como era de esperar el método permite distinguir los estados de oxidación para el azufre, pero no funciona tan bien como en el caso del cobre, ya que los orbitales d tienen la ventaja que tienen los electrones localizados y no son muy afectados por el comportamiento metálico (electrones más deslocalizados) que presentan algunos sulfuros de cobre.

5.8. Estados de oxidación en compuestos de plata

A continuación utilizaremos la misma metodología que empleamos anteriormente para asignar estados de oxidación en compuestos de cobre para estudiar compuestos que contienen plata. Los resultados presentados en esta sección servirán como base para deducir los estados de oxidación en óxidos que contienen cobre y plata.

La limitación desde el punto de vista de los cálculos es que hay muchos menos compuestos de plata que presenten Ag(II) y Ag(III) con lo cual es difícil obtener una visión general como la que se ha podido encontrar en el caso del cobre. Además, tuvimos más problemas de convergencia en los cálculos de compuestos de plata que con respecto a los compuestos de cobre por lo cual el número de datos es menor de lo deseado. Los resultados que se muestran en la tabla 12 son en su mayoría para fluoruros y óxidos de plata, donde debido a la elevada electronegatividad de los aniones el modelo de los estados de oxidación, que es estrictamente solo válido para compuestos iónicos, debería funcionar de manera razonable.

El estado de oxidación Ag(II) sólo se observa en los fluoruros⁵⁹⁻⁶¹, ya que en los óxidos la Ag(II) dismuta en Ag(I) y Ag(III), como por ejemplo en AgO y Ag₂O₂. La mayoría de los compuestos tienen unas distancias de enlace Ag-X acordes a los estados de oxidación formales esperados según el método de la valencia de enlace, excepto para KAgF₄ y AgFeS₂ para los que se obtienen valores mayores a los esperados. Debido a que los orbitales de la plata son más difusos que los del cobre, las densidades de espín que se obtienen para los fluoruros con Ag(II) son menores que los encontrados para CuF₂ y comparables a los que se encuentran para los óxidos de Cu(II). Para los óxidos de valencia mixta se puede observar la diferencia entre Ag(I) y Ag(III) tan sólo analizando las diferencias de energías de los orbitales de core y las poblaciones de Mulliken.

Los resultados obtenidos con las medidas continuas de simetría indican valores no despreciables de distorsión para las coordinaciones octaédricas de Ag(II), lo cual es atribuible al efecto Jahn-Teller que se produce en estos compuestos.

Es importante destacar que al igual que en el caso de los compuestos de cobre, los compuestos de Ag (I), Ag(II) y Ag(III) poseen ocupaciones $4d$ entre $4d^9$ y $4d^{10}$, por lo cual utilizando solamente este indicador no sería posible diferenciar con claridad los estados de oxidación en compuestos de plata que presentan un elevado grado de covalencia.

Tabla 12. Geometría de coordinación de la Ag (C), medidas continuas de forma (S), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), energía de los estados $3d$ de la plata, población electrónica total en el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales $4d$ $\rho(4d)$, densidad de espín (σ), distancia de enlace Ag-X y población de solapamiento (OP). Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

<i>Compuesto</i>	C	S	EO_{BV}	$E_{3d}(eV)$	$\rho(Total)$	$\rho(4d)$	$\sigma(Ag)$	$Ag-X$	$OP(Ag-X)$	<i>Ref.</i>
Ag				372.7	47.00	9.83	-	-	-	252
AgF ₂	$O_{h,d}$	2.96	2.1	372.1	46.11	9.53	0.61	2 × 2.067 2 × 2.074 2 × 2.584 2 × 2.033	0.047 0.050 0.007 0.066	251
Ag ₂ F ₅	$O_{h,d}$	3.11	2.1	372.7	46.10	9.53	0.56	2 × 2.139 2 × 2.576 2 × 2.011	0.050 0.008 0.066	250
	$O_{h,d}$	3.78	2.0	372.7	46.07	9.52	0.56	2 × 2.200 2 × 2.624 1 × 2.006 1 × 2.010	0.044 0.017 0.071 0.067	
	$O_{h,d}$	1.75	2.1	372.9	46.10	9.52	0.56	1 × 2.216 1 × 2.280 1 × 2.370 1 × 2.367	0.037 0.028 0.021 0.025	
	$C_{p,d}$	0.058	3.3	374.6	46.23	9.36	-	2 × 1.895 2 × 1.913	0.078 0.073	
	$C_{p,d}$	0.044	3.2	374.6	46.21	9.35	-	2 × 1.894 2 × 1.925	0.084 0.080	
	$C_{p,d}$	0.020	3.2	374.6	46.21	9.35	-	1 × 1.890 1 × 1.914 1 × 1.920 1 × 1.926 2 × 2.059	0.091 0.075 0.071 0.073 0.036	
K ₂ AgF ₄	$O_{h,d}$	2.22	2.0	371.1	46.11	9.54	0.56	2 × 2.103 2 × 2.710	0.046 0.014	249
NaAgF ₄	$C_{p,d}$	0.00	3.3	374.4	46.22	9.33	-	4 × 1.896	0.075	248
KAgF ₄	$C_{p,d}$	0.01	3.5	374.3	46.14	9.31	-	4 × 1.884	0.076	247
AgCl	O_h	0.00	0.9	370.1	46.56	10.04	-	6 × 2.773	0.026	246
AgN ₃	8?		0.9	370.0	46.71	9.99	-	4 × 2.559 4 × 2.802 1 × 2.497	0.061 0.043 0.030	245
AgP ₂	$T_{d,d}$	1.92	1.6	370.5	46.39	9.82	-	1 × 2.502 1 × 2.622 1 × 2.698	0.011 0.045 0.026	244
Ag ₂ O	L	0.00	1.0	370.6	46.50	9.83	-	2 × 2.048	0.029	243
AgO	L	0.00	0.8	369.6	46.37	9.88	-	2 × 2.167	0.017	242
	$C_{p,d}$	0.022	2.2	372.4	46.24	9.48	-	2 × 2.018 2 × 2.022	0.056 0.055	
Ag ₂ O ₂	L	0.00	0.8	369.7	46.38	9.88	-	2 × 2.161	0.019	241
	$C_{p,d}$	0.016	2.2	372.4	46.22	9.48	-	2 × 2.023 2 × 2.028 1 × 1.961	0.051 0.058 0.113	
Ag ₂ O ₃	$C_{p,d}$	0.129	2.7	372.8	46.25	9.46	-	1 × 2.021 1 × 2.029 1 × 2.046	0.048 0.055 0.050	240

Tabla 12. (Continuación)

LiAg ₃ O ₂	<i>L</i>	0.00	0.8	370.9	46.57	9.83	-	2 × 2.167	0.048	239
	<i>L</i>	0.00	0.9	370.9	46.59	9.85	-	2 × 2.151	0.050	
AgGaS ₂	<i>T_d</i>	0.76	1.2	370.7	46.71	9.92	-	4 × 2.556	0.104	238
AgFeS ₂	<i>T_d</i>	0.12	1.5	370.9	46.64	9.84	-	4 × 2.470	0.069	237

En la figura 21 se representan las poblaciones de los orbitales *4d* de los átomos de plata en frente a las energías de los orbitales de core *3d* de la plata. Se puede apreciar que la separación de Ag(I) respecto de Ag(II) y Ag(III) es muy buena. En particular, para los fluoruros para los que se encuentran compuestos con la plata en los tres estados de oxidación, la separación es óptima. Los óxidos de Ag(III) presentan energías y poblaciones para la plata similares a los fluoruros de Ag(II), aunque este hecho no significa ningún problema para distinguir entre Ag(I) y Ag(III) en los óxidos de plata. De todos los compuestos que se encuentran en la tabla 12, solo los óxidos y fluoruros poseen estados de oxidación distintos de Ag(I).

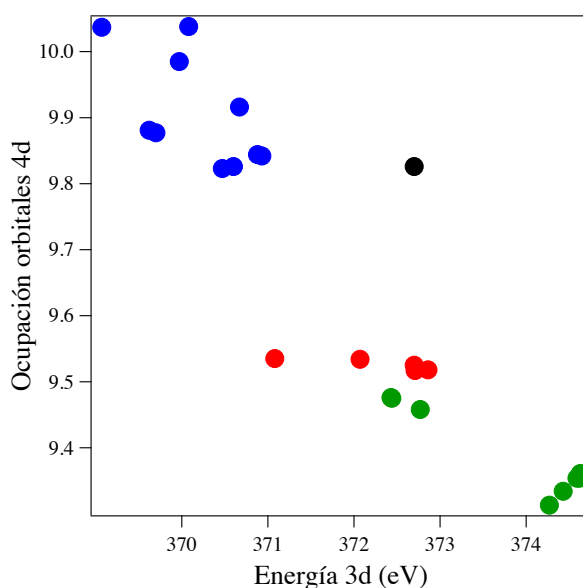


Figura 21. Poblaciones de los orbitales *4d* de la plata en frente de la energía de los orbitales *3d* de la plata. Esta información fue obtenida a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Símbolos llenos: Ag(I) en color azul, Ag(II) en color rojo y Ag(III) en color rojo.

5.9. Estados de oxidación en óxidos de cobre y plata

Cobre y plata se encuentran frecuentemente en aleaciones y algunos compuestos ternarios, comúnmente sulfuros, selenuros y telururos ⁶²⁻⁶⁵. Sin embargo, el primer óxido conteniendo ambos elementos, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, fue reportado recientemente ⁶⁶⁻⁶⁸.

Algunos autores ⁶⁹ sugieren que AgCuO_2 podría ser descrito con la estructura cristalina de AgO , es decir representado con fórmula Ag(I)Ag(III)O_2 , cuya fórmula está de acuerdo con nuestros resultados (sección anterior) para este compuesto, ya que se distingue con claridad los dos diferentes estados de oxidación que posee la plata. En AgCuO_2 los átomos de cobre pasarían a ocupar las posiciones plano cuadradas correspondientes a Ag(III) y los átomos de plata ocupando las posiciones de Ag(I) . Esto implicaría suponer que los átomos de cobre serían iones Cu(III) , mientras que los átomos de plata se mantendrían como iones Ag(I) , solamente por las posiciones cristalográficas que ocupan el cobre y la plata en la estructura cristalina.

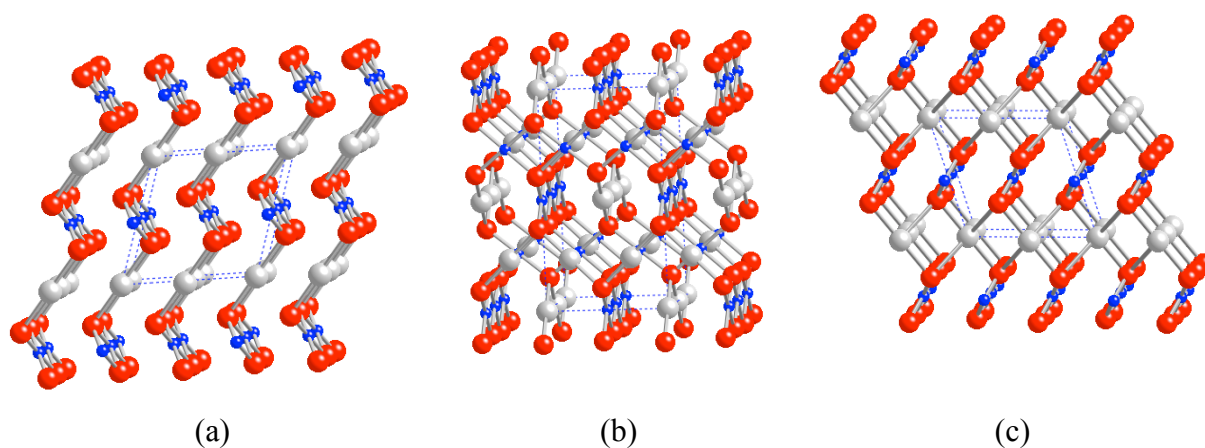


Figura 22. Estructura cristalina de (a) AgCuO_2 (b) $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y (c) $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Ag en gris, Cu en azul y O en rojo.

En particular, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ fue descrito por la fórmula $\text{Ag(I)Ag(III)Cu}_2\text{(II)O}_4$ que contiene una valencia mixta para la plata ⁷⁰. Sin embargo, en un trabajo espectroscópico (XPS y XAS) posterior se demostró un escenario más complejo para este compuesto, ya que se descartó una dismutación de la plata, pero en cambio se propuso una coordinación octaédrica (2+4) para la plata que presentaría una gran flexibilidad para ajustar cambios de valencia. Además, a partir de información cristalográfica y espectroscópica, los átomos de cobre muestran evidencia de estar oxidados y

compartir la distribución de carga con los átomos de plata y de oxígeno. La combinación de ambos metales aumenta la posibilidad de deslocalización de la carga, mientras que una posible movilidad iónica y desorden dificultaría la asignación de los estados de oxidación⁷¹. En la figura 22c se muestra la estructura cristalina de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ teniendo en cuenta una coordinación octaédrica (2+4) para la Ag. La estructura cristalina con una coordinación lineal para la plata adquiere un aspecto similar a la estructura cristalina de AgCuO_2 (figura 22a)

De acuerdo con el método de la valencia de enlace, las distancias de enlace Ag-O de la coordinación lineal dan lugar a estados de oxidación menores a 1, que desde el punto de vista estructural justifican una coordinación octaédrica (2+4) que si producen valores cercanos a 1. Sin embargo, estas distancias son grandes y a partir del análisis de población de Mulliken no se observa ninguna población de solapamiento significativa para ninguna de esos cuatro posibles enlaces ecuatoriales. Las distancias de enlace Cu-O conducen a los estados de oxidación esperados para el cobre.

Tabla 13. Geometría de coordinación de la Ag (*C*), medidas continuas de forma (*S*), estado de oxidación calculado con el método de valencia de enlace (EO_{BV}), energía de los estados *3d* de la plata y *2p* del cobre, población electrónica total en la plata y el cobre $\rho(T)$, población de los orbitales *4d* $\rho(4d)$ de la plata y *3d* del cobre, densidad de espín (σ), distancia de enlace Ag-O y Cu-O y población de solapamiento (*OP*). Todos los datos computacionales se han obtenido usando el funcional B3LYP.

Ag	<i>C</i>	<i>S</i>	EO_{BV}	$E_{3d}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(4d)$	$\sigma(\text{Ag})$	Ag-O	OP(Ag-O)
AgCuO_2	<i>L</i>	0.000	0.7	369.86	46.437	9.904	-	2×2.208	0.023
AgCu_2O_3	<i>L</i>	0.000	1.0	370.70	46.580	9.855	-	2×2.073	0.018
AgCu_2O_4	<i>L</i>	0.000	0.6	369.85	46.457	9.918	-	2×2.252	0.025
Cu	<i>C</i>	<i>S</i>	EO_{BV}	$E_{2p}(eV)$	$\rho(T)$	$\rho(3d)$	$\sigma(\text{Cu})$	Cu-O	OP(Cu-O)
AgCuO_2	C_p	0.44	2.8	928.60	28.288	9.278	-	4×1.866	0.142
AgCu_2O_3	$C_{p,d}$	0.56	1.9	927.33	28.114	9.312	0.62	2×1.907, 2×1.988	0.112, 0.119
AgCu_2O_4	C_p	0.76	3.2	928.58	28.274	9.268	-	4×1.827	0.140

L = Lineal, C_p = Cuadrado plano y $C_{p,d}$ = Cuadrado plano distorsionado

Para AgCuO_2 y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ la solución diamagnética es la más estable con unas diferencias de energía de unión y poblaciones atómicas acordes a Cu(III) y Ag(I). Para $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ la solución

paramagnética es la más estable, con los átomos de cobre polarizados de acuerdo con la presencia de Cu(II), mientras que los átomos de plata permanecen en un estado diamagnético con una densidad electrónica de los orbitales $4d$ acorde a Ag(I).

En la figura 23a se muestran las poblaciones electrónicas de los orbitales $4d$ en frente de la energía de unión. En esta figura se puede apreciar claramente que en todos estos compuestos la plata se encuentra como Ag(I).

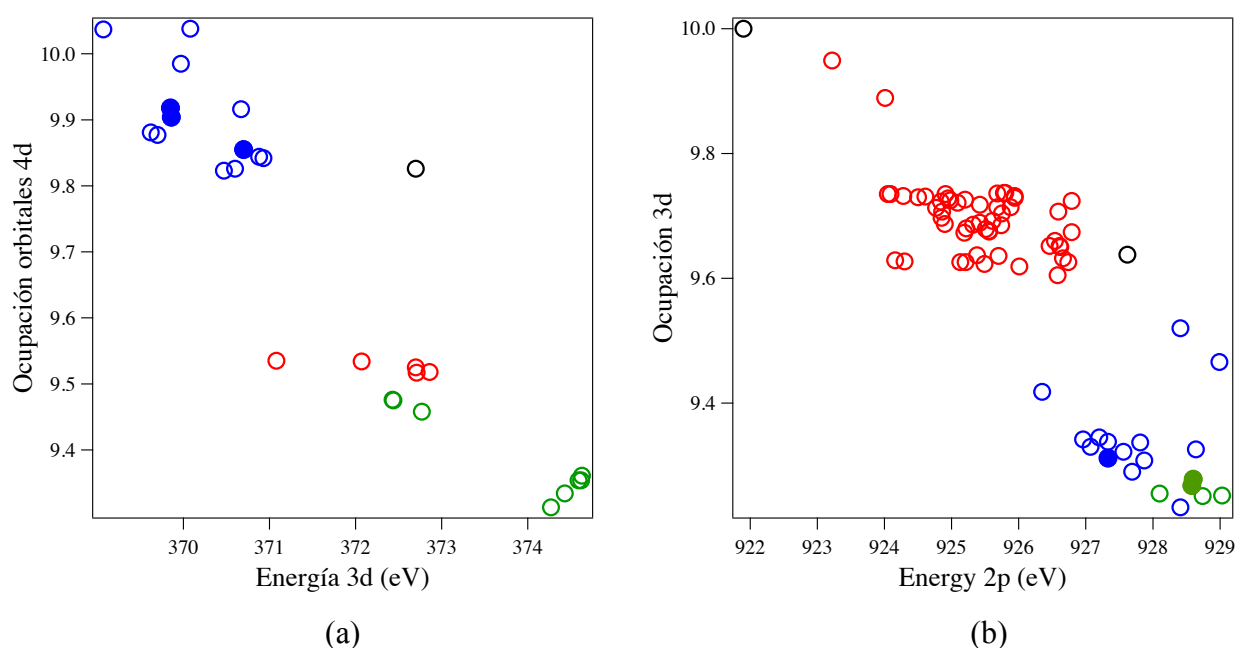


Figura 23. (a) Población de los orbitales $4d$ de la plata en frente de la energía de los estados $3d$ de la plata y (b) población de los orbitales $3d$ del cobre en frente de la energía de los orbitales $2p$ del cobre. Esta información fue obtenida a partir de cálculos con el funcional B3LYP. Para la plata los símbolos llenos representan: Ag(I) en color azul; símbolos vacíos: Ag(II) en color rojo y Ag(III) en color verde. Para el cobre los símbolos llenos representan: Cu(II) en color azul y Cu(III) en color verde; símbolos vacíos: Cu(I) en color rojo. Los símbolos vacíos para el cobre y la plata se incluyen como referencia visual.

En la figura 23b se muestran las gráficas para el cobre, en la cual se puede observar claramente que el cobre en estos compuestos está en un estado de oxidación Cu(II) en $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y Cu(III) en AgCuO_2 y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$.

Con respecto al compuesto $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$, se puede destacar que las observaciones experimentales⁷¹ de los cambios de oxidación en la Ag, no son observados en este análisis, que no incluyen el efecto térmico que podría favorecer la deslocalización electrónica y por lo tanto provocar la fluctuación en los estados de oxidación que se reportan en ese trabajo.

En general se puede concluir que utilizando conjuntamente las poblaciones electrónicas de los orbitales *d* del cobre o la plata en frente de las energías de las energías de core de estos elementos es posible distinguir los estados de oxidación independientemente del grado de covalencia que puedan presentar los compuestos de cobre y plata.

La clave del método expuesto se encuentra en el uso de las poblaciones electrónicas de los orbitales *d*, ya que no se ven tan afectados por la deslocalización electrónica que se produce en muchos sulfuros de cobre que poseen un comportamiento metálico.

Para todos los sulfuros de cobre que hemos estudiado se ha encontrado que el estado de oxidación del cobre es +1 y la dificultad en la asignación de los estados de oxidación en estos compuestos radica en la deslocalización electrónica que producen los átomos de azufre, que como se ha visto son los que presentan una valencia mixta en compuestos tales como CuS o NaCu_4S_4 , tal como se ha argumentado en un trabajo experimental reportado⁴².

2. Covelina

1. Introducción

Los sulfuros de metales de transición han suscitado en los últimos años cierto interés debido a su potencial uso en diferentes aplicaciones tecnológicas tales como dispositivos ópticos, fotovoltaicos y electrónicos⁷². La covelina es un mineral de color azul índigo, de composición estequiométrica CuS, conocido desde hace mucho tiempo. A pesar de que la mayoría de los sulfuros presentan un comportamiento semiconductor, CuS es un conductor metálico y se convierte en superconductor por debajo de los 1.6 K ^{73,74}. Debido a su alta conductividad eléctrica este compuesto ha sido propuesto para ser usado como cátodo en baterías de litio recargable, dispositivos solares y electrónicos, así como en catálisis ⁷⁵⁻⁷⁷.

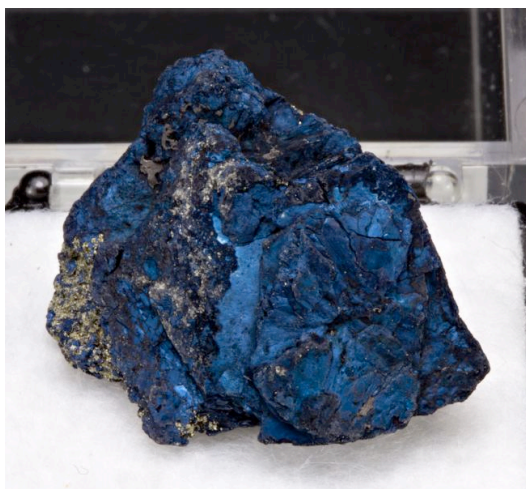


Figura 1. Muestra de covelina extraída en la mina de Genesee-Vanderbilt , Colorado, USA.

A pesar de la aparente simplicidad de su estequiometría, que podría hacer pensar de que se trata de un sulfuro simple de Cu(II), desde el punto de vista estructural, la covelina posee una estructura cristalina compleja en la que se pueden distinguir dos tipos de átomos de cobre, con entornos de coordinación tetraédrico (Cu_{Td}) y trigonal (Cu_{T}) en una proporción de 2 a 1, así como

dos posiciones distintas no equivalentes por simetría para los átomos de azufre. La estructura hexagonal observada a temperatura ambiente sufre, además, una transición estructural a 55 K para pasar a una estructura ortorrómbica a bajas temperaturas ⁷⁸. Debido a la complejidad de la estructura cristalina y al notable grado de covalencia de los enlaces Cu-S, es especialmente complicado establecer los estados de oxidación de las especies atómicas constituyentes de la covelina y en la literatura se han propuesto dos alternativas para representar la estructura electrónica formal para este compuesto: $(\text{Cu}^{3+})(\text{S}^{2-})(\text{S}_2^-)$ ⁷⁹ y $[(\text{Cu}_{\text{Td}})_2]^{3+}(\text{Cu}_{\text{T}})^+(\text{S}^{2-})(\text{S}_2^{2-})$ ⁷. Por otra parte, en la literatura se encuentran trabajos contradictorios respecto a algunas de sus propiedades físicas. Por ejemplo, con respecto a sus propiedades magnéticas algunos autores reportaron un comportamiento paramagnético ⁷⁸, mientras que en otros trabajos se describe un comportamiento diamagnético ^{80,81}. Además, experimentos de magnetoresistencia recientes sugieren que la superficie de Fermi a baja temperatura estaría compuesta por órbitas cerradas y abiertas en los planos perpendiculares al eje cristalográfico *c*, una afirmación que no es compatible con los trabajos teóricos sobre la estructura electrónica de este compuesto que se han publicado hasta la actualidad, que predicen tan solo la existencia de órbitas cerradas en los planos perpendiculares al eje cristalográfico *c* ^{79,82}.

Debido a su interesante estructura electrónica y a la información experimental contradictoria de la que se dispone para este compuesto en la actualidad, se ha decidido extender el estudio de su estructura electrónica más allá de la determinación de los estados de oxidación del cobre presentado en el capítulo anterior, con la finalidad de intentar racionalizar, mediante cálculos DFT, las propiedades eléctricas, magnéticas y el origen de la transición de fase que se observa experimentalmente en este material.

2. Estructura Cristalina

La estructura cristalina de la covelina ha sido analizada mediante difracción de rayos X y de neutrones ^{78,83,84}. A temperatura ambiente el CuS presenta una estructura hexagonal con simetría *P63/mmc* (N° 194) y seis unidades fórmula por celda unitaria (*Z*=6). Sin embargo, al disminuir la temperatura experimenta (espontáneamente) una transición de fase de segundo orden a *T* = 55 K ⁷³, en la cual la estructura hexagonal de alta temperatura se transforma en una estructura ortorrómbica, estrechamente relacionada, con grupo espacial *Cmcm* (N° 63).

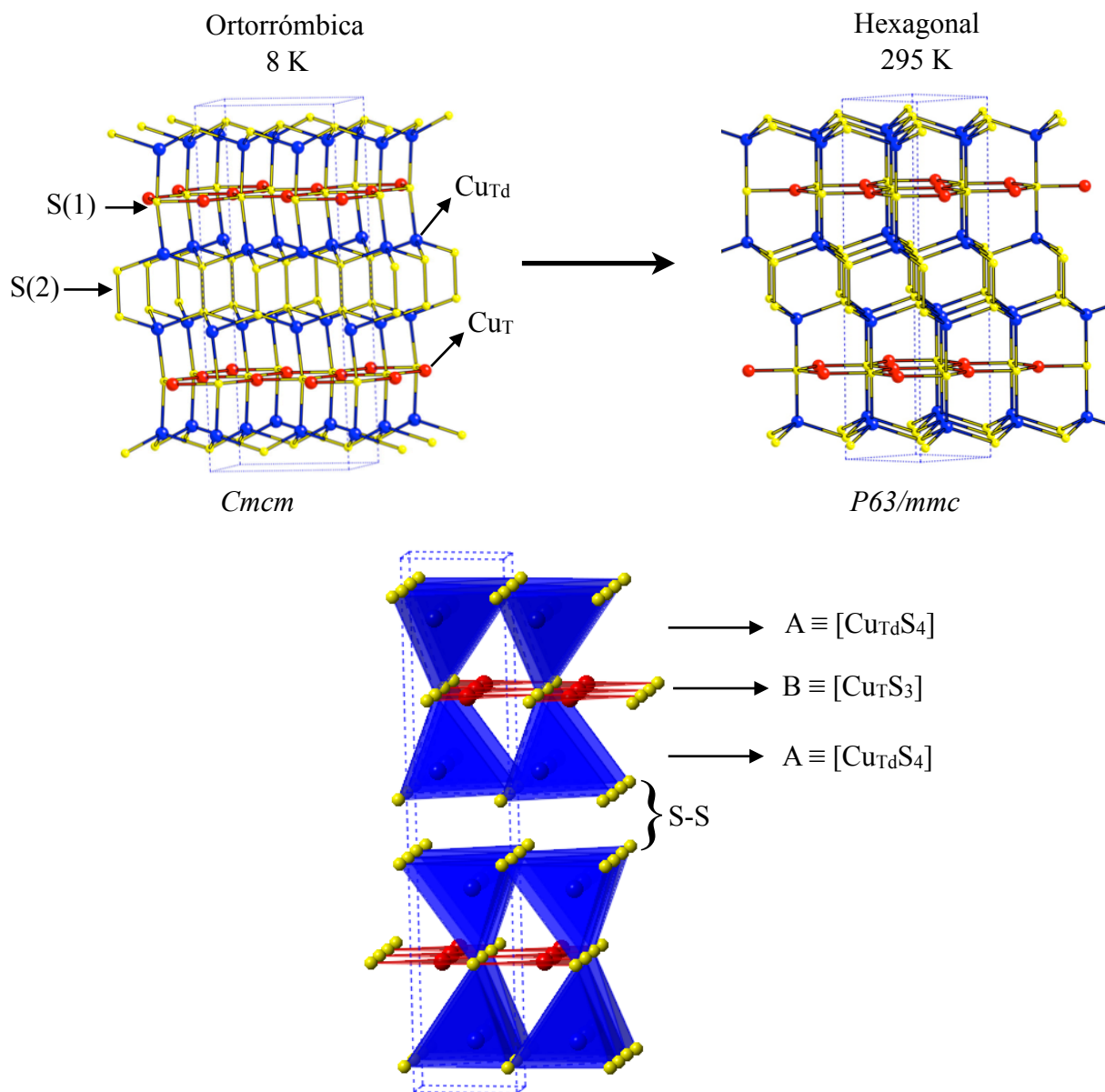


Figura 2. Estructura cristalina de CuS en las fases a) hexagonal y (b) ortorrómbica. (c) Representación esquemática de las capas que componen la estructura cristalina

En la figura 2 se puede apreciar el efecto de la distorsión al aumentar la temperatura. Ambas estructuras están formadas por el apilamiento sucesivo de dos capas CuS distintas. Por un lado tenemos las capas dobles (Cu_{Td}S)₂ con los átomos de cobre en un entorno de coordinación tetraédrico (representados en color azul en la figura) y por otro, las capas Cu_TS con los átomos de cobre en un entorno plano trigonal (representados en color rojo en la figura). La transición de fase

se puede describir básicamente como un ligero desplazamiento relativo de unos 0.1 Å de estas capas entre sí. El resultado de este desplazamiento relativo es un cambio en la geometría en los entornos de coordinación de los átomos de cobre ya que, mientras que en la estructura hexagonal la coordinación trigonal es perfecta, en la estructura ortorrómbica se encuentra ligeramente distorsionada de acuerdo con las medidas continuas de forma realizadas para esta fase en el capítulo 1. Aunque, la distorsión se puede verificar simplemente observando las distancias de enlace Cu-S que se indican en la tabla 3.

Es interesante remarcar que en ambas estructuras los átomos de azufre se encuentran también ocupando dos posiciones cristalográficas diferentes que se han etiquetado como S de tipo 1 y de tipo 2 en la figura 2. Los átomos de S de tipo 1 están implicados únicamente en distancias cortas Cu-S y, por tanto, se puede decir que formalmente están presentes como aniones S^{2-} , mientras que para los átomos de azufre de tipo 2 se encuentran también distancias S-S relativamente cortas, de alrededor de 2Å, que teniendo en cuenta el radio covalente de 1.05Å⁸⁵ del azufre, sugieren la existencia de una especie iónica S_2^{2-} o S_2^- .⁷⁹ La estructura cristalina de CuS puede ser también descrita como un apilamiento a lo largo del eje *c* de capas de átomos de cobre Cu_{Td} (A), capas trigonales del tipo $Cu_T S$ (B) y capas de dímeros S-S (C), de tal manera que se obtiene una secuencia de capas $\cdots A-B-A-C-A-B-A \cdots$ (figura 2c).

Observando con más detalle el entorno de coordinación tetraédrico de los átomos Cu_{Td} se puede apreciar que contiene tanto átomos de azufre de tipo 1 como de tipo 2, de tal forma que se puede representar esquemáticamente como $Cu_{Td} S(1) S_3(2)$ o simplemente como $Cu_{Td} S_4$. En cambio, la capa trigonal sólo estaría formada por átomos de azufre de tipo 1 y se puede representar esquemáticamente como $Cu_T S_3(1)$. Los S de tipo 1 que se encuentran en las capas trigonales participan en el entorno de coordinación de dos átomos Cu_{Td} de capas diferentes, razón por la cual se podría describir también la estructura de la covelina como la sucesión de capas dobles $S_3(2) Cu_{Td} - Cu_{Td} S_3(2)$ de tetraedros unidos por un vértice común entre las que se situarían los planos $Cu_T S_3(1)$.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el efecto esencial de la distorsión estructural puede ser visto como un ligero desplazamiento de las capas $(Cu_{Td} S)_2$ respecto de las capas $Cu_T S$. Este desplazamiento implica un cambio significativo en el ángulo $Cu_{Td}-S(1)-Cu_{Td}$ que pasa de 180° en la estructura hexagonal a 170° en la estructura ortorrómbica. Como consecuencia de este cambio en el ángulo, la distancia $Cu \cdots Cu$ se hace más corta en la estructura ortorrómbica (3.043Å) que en la hexagonal (3.200 Å) y por esta razón algunos autores pensaron que podría ser la pieza clave para justificar la transición de fase entre estas dos estructuras⁷⁸.

En la tabla 3 se muestran las principales distancias de enlace en ambas fases. También se ha incluido la interacción débil $S \cdots S$, debido a que los autores⁷⁹ asocian la distorsión estructural, es decir el deslizamiento de las capas tetraédricas sobre las trigonales, con estas interacciones débiles. En la figura 3 se puede ver cuales son las distancias $Cu \cdots Cu$ y $S \cdots S$ afectadas.

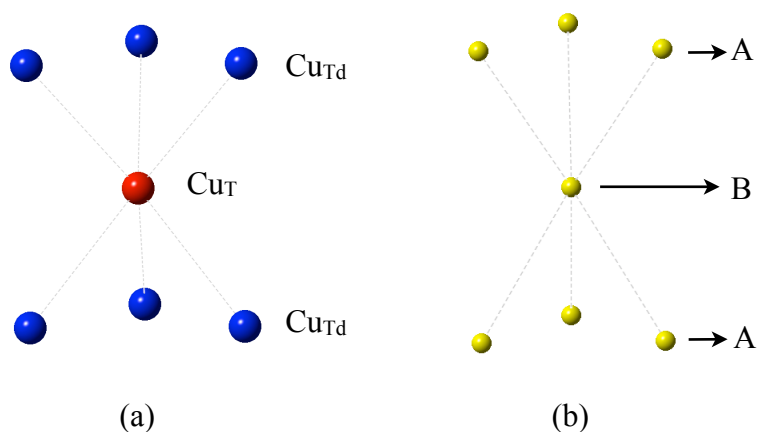


Figura 3. (a) Interacciones débiles $Cu \cdots Cu$ entre el átomo cobre con una coordinación trigonal de la capa B y seis átomos de cobre con coordinación tetraédrica de la capa A. (b) Interacciones débiles $S \cdots S$ entre un átomo de azufre de la capa B y seis átomos de azufre de la capa A.

En esta transición de fase se observa un cambio en las capas formadas por los triángulos $Cu(1)S_3$ con respecto a las capas $Cu(2)S_4$ perpendiculares al eje c con un cambio en el ángulo de enlace $Cu(2)-S(1)-Cu(2)$ de 180° (a temperatura ambiente) a 170° (para $T < 55$ K)⁷⁸. Esta ligera distorsión provoca importantes cambios en las longitudes de enlace $Cu(1)-Cu(2)$ (tabla 3). Los autores de este trabajo⁷⁸ asumieron que la formación del enlace metálico $Cu(1)-Cu(2)$ con un valor de 3.04 \AA era la causa de la transición de fase. Sin embargo, otros autores⁷⁹ mediante cálculos teóricos propusieron que la transición de fase era causada por interacciones de van der Waals entre $S(1) \cdots S(2)$ separados a 3.64 \AA , ya que las distancias de enlace $Cu(1) \cdots Cu(2)$ eran muy largas comparadas con el valor promedio descrito para la distancia a la que se dan interacciones importantes de tipo Cu^+-Cu^+ que es de 2.40 \AA , aproximadamente⁸⁶. Debido a que la distancia a la que se encuentran los átomos de cobre en la covelina es mucho mayor, se llegó a la conclusión de que los pequeños cambios en estas distancias provocados por la distorsión no podrían ser los

causantes de la transición de fase estructural. Otros autores⁸⁷ propusieron que el cambio estructural se podía deber a las variaciones en las distancias de enlace de los pares S(2)-S(2) o Cu(2)-S(1) que son las que cambian significativamente al variar la temperatura.

En la figura 4 se muestra la relación estructural entre la celda hexagonal y la ortorrómbica. Ambas estructuras son equivalentes siempre y cuando el ángulo entre el parámetro de celda a_O y a_H sea 60° . En la tabla 1 se encuentran los parámetros de celda para ambas estructuras reportados por varios autores. Es importante destacar que para la estructura ortorrómbica solo se ha encontrado un trabajo en la literatura indicando sus parámetros de celda y coordenadas cristalográficas irreducibles.

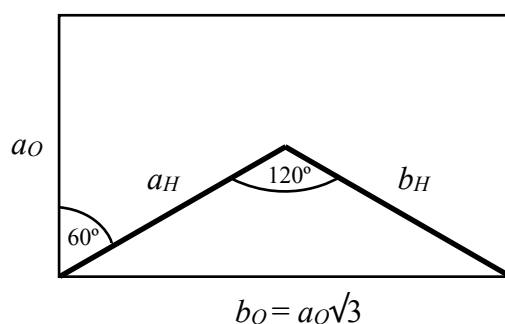


Figura 4. Relación estructural entre una celda ortorrómbica centrada (O) y una hexagonal (H). Representación esquemática en el plano ab .

Tabla 1. Parámetros cristalinos y volumen de CuS (\AA) reportados por varios autores.

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	z_1	z_2	a/c	$V (\text{\AA}^3)$	Ref.
Ortorr.	3.760	6.564	16.235	0.1068	0.0624	0.232	400.69	78
Hexa.	3.792	-	16.342	0.1072	0.0611	0.232	406.94	78
	3.796	-	16.360	0.1073	0.0622	0.232	204.16	122
	3.7938	-	16.3410	0.1073	0.0634	0.232	203.68	83
	3.7881	-	16.3331	0.1074	0.0633	0.232	202.98	84

En la Tabla 2 se muestran las coordenadas cristalográficas irreducibles para las estructuras cristalinas de CuS a alta y baja temperatura. Las posiciones de los átomos de cobre y azufre dependen de los parámetros z_1 y z_2 , y, en conjunto con las constantes de celda a y c e incluyendo b para la estructura ortorrómbica, definen totalmente la estructura cristalina para este compuesto. Los

valores que hemos tomado como punto de partida para los parámetros cristalográficos en nuestro estudio se han tomado de la referencia⁷⁸ ya que en ese trabajo se reportaron los parámetros de celda y coordenadas cristalográficas para ambas estructuras cristalinas, y se supone que describen ambas estructuras con un nivel de precisión similar.

Tabla 2. Coordenadas cristalográficas irreducibles para CuS a 295 K y 55 K⁷⁸.

átomo	295 K (Grupo espacial <i>P63/mmc</i>)			8 K (Grupo espacial <i>Cmcm</i>)		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu _T	0	1/3	3/4	0	0.3623	3/4
Cu _{Td}	0	1/3	<i>z</i> ₁	0	0.3372	<i>z</i> ₁
S1	0	1/3	1/4	0	0.3068	1/4
S2	0	0	<i>z</i> ₂	0	0.0008	<i>z</i> ₂

En la tabla 3 se muestran las principales distancias interatómicas en las dos estructuras conocidas para la covelina.

Tabla 3. Principales distancias interatómicas (Å) para las dos estructuras de la covelina.

Distancias	Hexagonal (295 K)	Ortorrónica (8 K)
Cu - S	3×2.189 (T)	1×2.172, 2×2.183 (T)
Cu - Cu	6×3.200	2×3.043, 4×3.262
S-S	1×1.997	1×2.036
S...S	6×3.784	2×3.644, 4×3.795

3. Propiedades de transporte

Los estudios experimentales realizados hasta el momento muestran que la covelina presenta un comportamiento metálico con una excelente conductividad por huecos (10^{-7} a 10^{-3} ohm m)⁴ y se convierte en superconductor por debajo de la temperatura crítica que se encuentra en el rango entre 1.72 K⁸⁸ y 1.31 K⁷⁴. En estudios recientes se clasifica este material como un superconductor de clase I⁸⁹ y anisotrópico⁹⁰. Es interesante destacar que CuS fue el primer mineral superconductor descubierto⁸⁹. Además, las propiedades de transporte presentan ligeros cambios por la transición de fase que tiene lugar a 55K^{73,78}.

En estudios experimentales de calorimetría se argumenta que la capacidad calorífica (C_p) de la covelina presenta una anomalía alrededor de los 55 K y que la capacidad calorífica es proporcional a T^2 entre 5-20 K⁹¹. Este comportamiento fue explicado en términos de la teoría de Debye de los modos de baja frecuencia de las vibraciones de red suponiendo una red bidimensional (2D), que se justifica por la presencia de enlaces débiles a lo largo del eje c . Sin embargo, a temperaturas mayores de 50 K la capacidad calorífica de la red se ajusta mejor usando un modelo tridimensional (3D). La transformación gradual de una red 3D a una 2D en CuS con el decrecimiento de la temperatura ha sido indirectamente confirmada por cálculos teóricos⁷⁹ y estudios experimentales relacionados con la conductividad eléctrica^{88,92}.

La transición de fase también fue observada en experimentos de difracción de rayos X y de neutrones^{78,87}. Con estos experimentos se confirmó que la covelina presenta una transición de fase estructural de segundo orden a 55 K entre una estructura hexagonal y una estructura ortorrómbica. Más tarde, la transición también fue observada en medidas de resistividad eléctrica, coeficiente de Hall y espectroscopia Raman y clasificada como de segundo orden^{73,93}.

4. Propiedades magnéticas y estado de oxidación

Otro dilema que gira en torno a la fase CuS se encuentra relacionado con la dificultad para asignar los estados de oxidación para el Cu y el S en este compuesto. Debido a que en la estructura cristalina existen dos posiciones cristalográficas diferentes para el cobre, desde el punto de vista del formalismo de los estados de oxidación su estructura cristalina fue representada en varios trabajos⁹⁴⁻⁹⁶ erróneamente por la fórmula $Cu_4(I)Cu_2(II)(S_2)_2S_2$, que induce a pensar en una valencia mixta

para el Cu. No obstante, la presencia de Cu(II) produciría que el compuesto presentase un comportamiento paramagnético. En algunas medidas de susceptibilidad magnética se observó la existencia de un pequeño momento magnético residual en CuS entre 0.24 y $0.30\mu_B$ ^{78,97}, pero tal comportamiento estaría más bien relacionado con la presencia de impurezas o defectos, ya que en estudios experimentales recientes no se confirman tales observaciones^{81,88}. De hecho, en estudios de resonancia paramagnética electrónica (EPR) no se observó para la covelina sintética ninguna señal ni a temperatura ambiente ni a baja temperatura que pudiera estar asociada a la presencia de centros Cu^{2+} paramagnéticos en la estructura cristalina⁸⁰. Por otro lado, resultados provenientes de experimentos recientes relacionados con medidas de resonancia cuadrupolar nuclear (NQR) abarcando un amplio rango de temperaturas indicaron que no se observa un ordenamiento magnético a largo alcance en este compuesto. Además, los autores de este trabajo concluyeron que de acuerdo con el análisis del espectro NQR, el estado de oxidación formal para el cobre no es estrictamente ni monovalente ni divalente, sino más bien intermedio $Cu^{1.3+}$ ⁸¹. Sin embargo, esta asignación tan precisa del estado de oxidación a los átomos de cobre resulta extraño teniendo en cuenta los dos entornos de coordinación diferentes que en la estructura cristalina.

Las medidas obtenidas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)^{14,98-101} sugieren que la mejor descripción del estado de oxidación para el CuS sería suponer que los dos tipos diferentes de átomos de cobre se corresponden realmente con un estado de oxidación formal Cu(I). Teniendo en cuenta además, medidas XPS^{14,33,98-102}, XES¹⁰² y XANES⁹⁷ revelaron la existencia de dos estados de oxidación diferentes para el azufre. Teniendo en cuenta esta información, en términos de un modelo iónico, se han propuesto las fórmulas $(Cu^+)_3(S_2^{2-})(S^-)$ ⁷⁸ y $(Cu^+)_3(S_2^-)(S^{2-})$ ⁷⁹ para la covelina. Otros estudios, tanto teóricos como experimentales sugieren, en cambio, que el cobre en CuS posee un estado de oxidación intermedio, es decir entre Cu^+ y Cu^{2+} ^{80,83,103}.

5. Estudio computacional de la estructura electrónica de la covelina

5.1. Motivación

En el capítulo 1 se ha deducido que los estados de oxidación de los dos tipos de cobre presentes en la estructura cristalina de la covelina son Cu(I). Sin embargo, a partir de ese estudio observamos que había muchos trabajos experimentales, pero tan solo dos trabajos teóricos que abordaran la estructura electrónica de este compuesto desde el punto de vista del cálculo de estructura de bandas. A la vez que también observamos que existe mucha contradicción sobre algunas de las propiedades de este compuesto y no solo con respecto a los estados de oxidación, sino que encontramos trabajos experimentales en los cuales se debate sobre la transición estructural que sufre a baja temperatura, el origen de la cual no ha sido aclarado del todo, ya que no existe un acuerdo general si esta transición de fase ocurre por una variación en las interacciones débiles Cu···Cu o S···S o no. También hemos observado que en algunos trabajos experimentales a este compuesto se le ha asignado un carácter paramagnético⁷⁸. Recientemente en un trabajo experimental reportado a partir de sus mediciones de magnetoresistencia se ha sugerido que en CuS deben existir órbitas cerradas y abiertas en los planos perpendiculares a la dirección c^* en la superficie de Fermi, lo cual contradice los trabajos teóricos publicados que predicen que todas las órbitas de la superficie de Fermi en este plano son cerradas.

De los dos trabajos que abordan la estructura electrónica, para comenzar difieren en los estados de oxidación asignados a la estructura, ya que un trabajo se representa como $(\text{Cu}^+)_3(\text{S}_2^{2-})$ (S^{2-}), mientras que en el otro como $(\text{Cu}^{4/3+})_3(\text{S}_2^{2-})$ (S^{2-}). Con respecto a la transición de fase, Whangbo *et al*, mediante cálculos Extended Huckel indicaron que se debía a las interacciones tipo Van der Waals S···S y no de Cu···Cu como se reportaba en otro trabajo, mientras que en el trabajo de Mazin (cálculos DFT) se indica que estas interacciones no producirían la transición de fase, pero tampoco reportan conclusiones definitivas sobre esta cuestión.

Una de las razones que ha motivado la realización de este estudio es que pensamos que posiblemente existen interacciones Cu···Cu más fuertes en la fase ortorrómbica que en la hexagonal que sí que podrían llegar a producir la estabilización de la estructura ortorrómbica a baja temperatura dando lugar a la transición de fase. A pesar de que Whangbo⁷⁹ descartó las interacciones Cu···Cu por tener una distancia mayor a la distancia típica de las interacciones Cu^+-Cu^+ que es de 2.40 Å, en algunos trabajos se ha reportado la importancia que tienen interacciones

$3d^{10}\cdots 3d^{10}$ con distancias superiores a los 3\AA en la determinación de las propiedades físicas y estructurales de algunos óxidos como el Cu_2O o la delafosita^{104,105}.

5.2. Detalles computacionales

Los cálculos que se presentan en este capítulo se han realizado con los paquetes computacionales SIESTA^{106,107} y CRYSTAL09^{35,36,108}. El estudio de la estructura de bandas, densidad de estados, análisis mediante *fatbands*, y análisis de Bader se realizó con el programa SIESTA, mientras que con el programa CRYSTAL se evaluaron las diferencias de energía entre las dos fases porque permite realizar optimizaciones manteniendo la restricción del grupo espacial. También con este paquete computacional se evaluó el comportamiento magnético en CuS , para descartar la existencia de algún estado magnético más estable que el diamagnético.

En los cálculos con el programa CRYSTAL que se presentan, los parámetros de corte ($T1$ - $T5$) seleccionados para controlar el cálculo de las series de intercambio y correlación fueron 7,7,7,7 y 14, respectivamente. De esta manera, se asegura la alta precisión numérica requerida para la evaluación de las diferencias de energía del orden de 10^{-7} Hartree/formula unidad. Un conjunto de funciones de base *all-electrón* de tipo gaussiano fueron adoptadas para describir la parte radial de los orbitales atómicos de acuerdo a los esquemas de contracción 8-6-411-(41d)G, 8-6-4111-(41d)G y 8-6-311-G* para los átomos de Cu y S, respectivamente³⁸. Se utilizaron el funcional PBE y los funcionales híbridos PBE0¹⁰⁹ y B3LYP^{110,111}.

Para analizar la importancia de las interacciones débiles S \cdots S en la determinación de la estructura y su posible implicación en la transición de fase observada en este compuesto se han realizado también optimizaciones estructurales incluyendo la corrección empírica de Grimme¹¹²⁻¹¹⁴ con el funcional PBE0.

El resto de cálculos han sido realizados utilizando el programa SIESTA, en el cual se ha implementado de manera eficiente un método de cálculo de la estructura de bandas basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando una base de orbitales atómicos numéricos¹⁰⁶. En el presente estudio se ha utilizado el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)¹¹⁵. En los cálculos solamente se ha considerado los electrones de valencia de manera explícita utilizando pseudopotenciales que conservan la norma¹¹⁶ factorizados en la forma de Kleinman-Bylander¹¹⁷ para describir los electrones internos. También, se ha usado un conjunto de funciones de base de

calidad triple zeta incluyendo funciones de polarización. Para limitar el alcance infinito en el espacio de las funciones de base se ha aplicado un desplazamiento energético de 100 meV (parámetro *EnergyShift*)¹¹⁸. La energía del umbral para la red de puntos empleada en las integraciones numéricas en el espacio real (parámetro *Energy Cutoff*) se ha fijado en 150.0 Ry. Las integraciones en la zona de Brillouin se realizaron empleando una malla de 12x12x12 puntos k generada de acuerdo con el algoritmo propuesto por Monkhorst y Pack ¹¹⁹.

6. Resultados

6.1. Comportamiento magnético en CuS

En primer lugar, se realizaron cálculos puntuales para la celda primitiva de la estructura ortorrómbica para comprobar si la descripción de la estructura electrónica de CuS era dependiente de la metodología de cálculo. Para ello, se realizaron cálculos periódicos con bases gaussianas con el funcional PBE y con los funcionales híbridos PBE0 y B3LYP. Los cálculos fueron realizados con el programa CRYSTAL09.

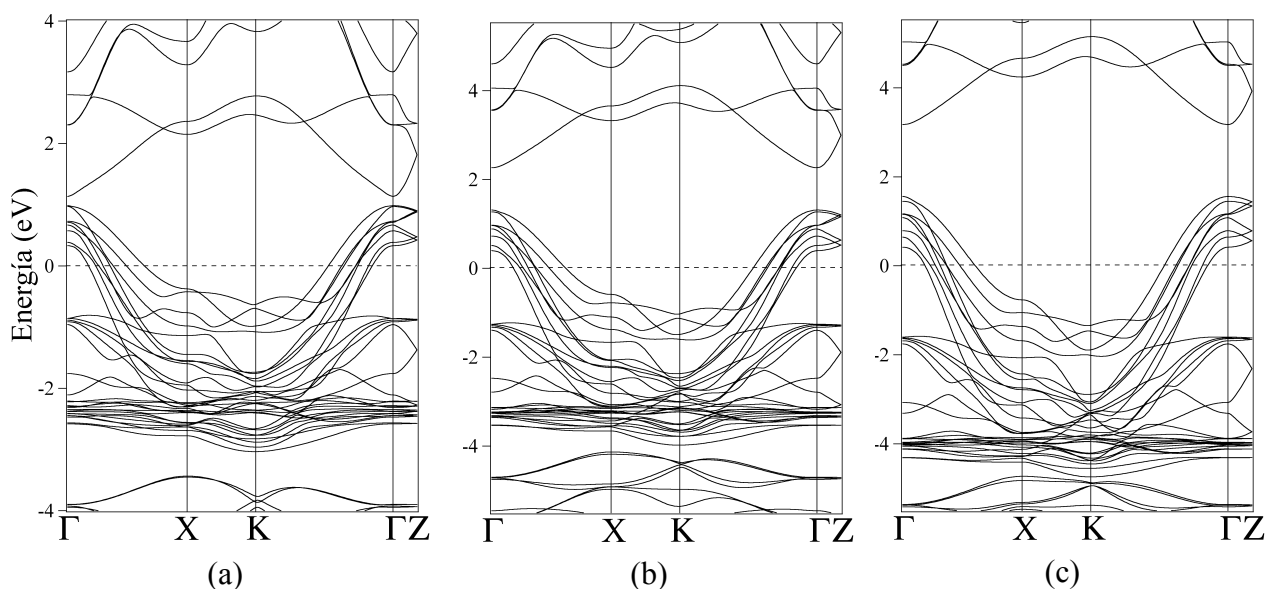


Figura 5. Estructura de bandas para la celda primitiva de CuS con estructura ortorrómbica utilizando los funcionales GGA (a) PBE e híbridos (b) PBE0, (c) B3LYP

En la figura 5 se muestran las estructuras de bandas obtenidas con los diferentes funcionales. Se puede observar que cerca del nivel de Fermi no hay diferencia en las bandas obtenidas con los distintos funcionales. Esto estaría indicando que el comportamiento electrónico en CuS no sería un factor determinante en el cálculo de las propiedades electrónicas.

Con la finalidad de obtener información acerca del posible comportamiento paramagnético que se sugiere en algunos trabajos experimentales^{78,97} se exploraron varias soluciones electrónicas con diferentes configuraciones de espín. En la figura 6 se muestran las configuraciones de espín iniciales escogidas para llevar a cabo los cálculos y en la tabla 4 se presentan los resultados para las diferencias de energía eligiendo como punto cero el estado metálico (diamagnético). En la tabla 5 se muestran las densidades electrónicas de espín finales para cada funcional que se obtuvieron en un análisis de población de Mulliken. De acuerdo con nuestros resultados, la covelina tendría un comportamiento metálico y diamagnético. Estos resultados se encuentran en concordancia con estudios experimentales recientes acerca del magnetismo en CuS^{81,89} por lo que parece ser que en los trabajos reportados en las referencias ^{78,97} debe haber algún problema relacionado con la realización de las medidas, probablemente asociado a muestras con impurezas paramagnéticas.

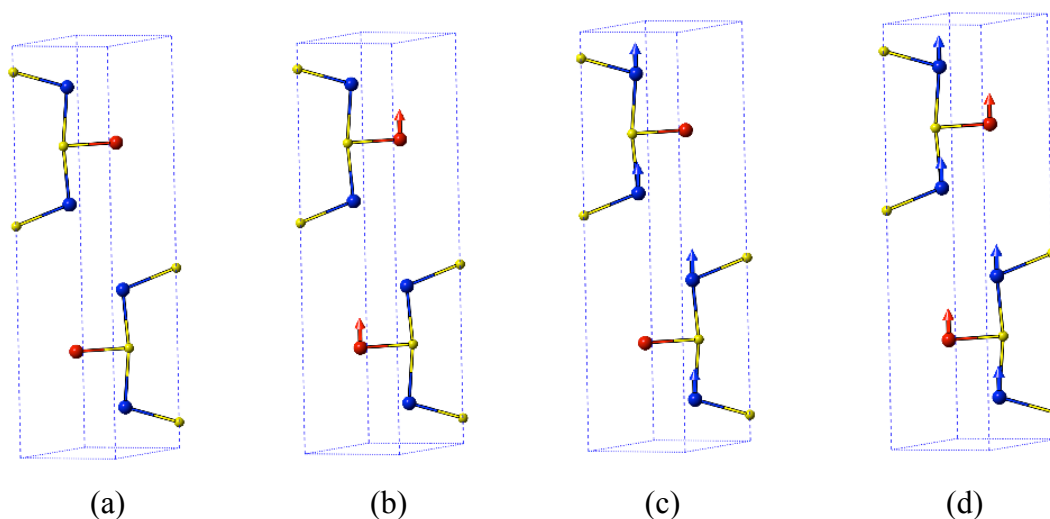


Figura 6. Configuraciones magnéticas iniciales para CuS considerando un valor de S_z de (a) 0, (b) 1, (c) 2 y (d) 3. El valor de $S_z = n^\circ$ e desapareados/2 por celda, que en los cálculos se corresponde con la mitad de la diferencia entre electrones α y β final que se espera para este sistema, es decir, $S_z = (\rho_\alpha - \rho_\beta)/2$.

Tabla 4. Diferencias de energía (meV) por unidad fórmula utilizando varios funcionales para dos configuraciones magnéticas posibles en la celda primitiva ortorrómbica de CuS. El punto cero de energía corresponde al estado fundamental diamagnético

Configuración magnética	PBE	B3LYP	PBE0
FM($S_z=1$)	183	187	186
FM($S_z=2$)	-*	723	723
FM($S_z=3$)	1108	1272	1268

* No converge

Tabla 5. Densidades de espín final para el Cu trigonal, Cu tetraédrico, S tipo I, S tipo II para las configuraciones magnéticas $S_z=0, 1$ y 2 obtenidas mediante el análisis de Mulliken con los distintos funcionales que se muestran en la tabla.

Funcionales	$S_z=0$	$S_z=1$	$S_z=2$
PBE	0,0,0,0	+0.16,+0.19,+0.15,+0.15	+0.34,+0.42,+0.36,+0.72
B3LYP	0,0,0,0	+0.12,+0.16,+0.19,+0.19	+0.22,+0.35,+0.37,+0.86
PBE0	0,0,0,0	+0.11,+0.16,+0.18,+0.19	+0.20,+0.34,+0.37,+0.87

* $S_z = (\rho_\alpha - \rho_\beta)/2$. n_α y n_β corresponden a las densidades de espín alfa y beta.

Es conveniente destacar que el número de electrones desapareados por celda ($n_\alpha - n_\beta$) fue impuesto hasta el final de la convergencia. Sin embargo, comparando la densidad de espín inicial y la final (tabla 5) se observa que la densidad de espín tiende a distribuirse sobre todos los átomos de la celda primitiva y no a localizarse sobre los átomos de Cu, como se esperaría partiendo de la configuración de espín inicial. Al observar las diferencias energéticas entre los estados $S_z=0$ y $S_z=1$ se puede deducir que la diferencia en energía es relativamente pequeña. Para descartar una posible configuración magnética más estable entre $S_z=0$ y $S_z=1$ que pudiera ajustarse a lo que argumentan algunos experimentos de difracción de neutrones polarizados para CuS^{78,96}, se cogieron las densidades de espín de los cálculos convergidos con $S_z=1$ y se calcularon nuevamente, pero eliminando la imposición de que S_z inicial sea igual al final. De esta manera, se puede establecer si existe un estado intermedio de espín favorecido energéticamente. El resultado obtenido fue un comportamiento diamagnético para CuS. Estos resultados son acordes a la mayoría de los

resultados experimentales publicados en los últimos años^{74,80,81,88}. Sin embargo, la diferencia en energía entre $S_z=0$ y $S_z=1$ no es muy grande y las propiedades del material podrían estar afectadas por la existencia de estados de baja energía, lo cual podría justificar la existencia de un momento magnético residual en algunos experimentos (en caso que no sean impurezas), pero que con nuestros cálculos no somos capaces de predecir. Dado que nuestros cálculos predicen un comportamiento diamagnético para este compuesto, a continuación todos los resultados que se presentan se refieren a este estado.

6.2. Optimización de la estructura cristalina

Para empezar se ha realizado un estudio estructural para ambas fases utilizando para ello el programa CRYSTAL09. El objetivo principal de los cálculos presentados en esta sección es el de validar la capacidad de reproducir correctamente la estructura cristalina a partir de la optimización completa (parámetros de celda y posiciones atómicas) utilizando diferentes funcionales y manteniendo únicamente la restricción del grupo espacial de cada una de las dos fases. En este sentido se ha incluido en el estudio comparativo el funcional PBE de tipo GGA y los funcionales híbridos PBE0 y B3LYP. También se ha incluido la optimización realizada con el funcional PBE implementado en el programa SIESTA, ya que con este funcional se discutirá más adelante la estructura electrónica de CuS.

En primer lugar se ha optimizado la estructura ortorrómbica observada experimentalmente a temperaturas bajas. En la tabla 6 se presentan los valores obtenidos para los parámetros y el volumen de la celda junto a los valores obtenidos por difracción de rayos X. Si nos fijamos en el volumen de la celda, vemos que los tres funcionales escogidos tienden a sobreestimar el volumen con un error del 6.5% para el caso de los funcionales PBE y PBE0 y un error ostensiblemente mayor, del 12.2% para el funcional B3LYP. Se ha reportado que el funcional híbrido PBE0 da mejores resultados para la optimización de geometrías que el funcional B3LYP¹²⁰.

Tabla 6. Parámetros de celda (en Å) experimentales y optimizados para la estructura ortorrómbica (*O*). a' corresponde a la constante de celda de la celda primitiva, $a' = (\sqrt{a^2 + b^2}) / 2$

	Exp.	CRYSTAL09			SIESTA
		PBE	PBE0	B3LYP	PBE
a	3.760	3.817 (1.5%)	3.789 (0.8%)	3.906 (3.9%)	3.877 (3.1%)
b	6.564	6.771 (3.2%)	6.818 (3.9%)	6.820 (3.9%)	6.735 (2.6%)
c	16.235	16.529 (1.8%)	16.511 (1.7%)	16.873 (3.9%)	16.732 (3.1%)
a'	3.782	3.886 (2.7%)	3.900 (3.1%)	3.929 (3.9%)	3.886 (2.7%)
a'/c	0.233	0.235	0.236	0.233	0.232
V	200.35	213.59 (6.6%)	213.27 (6.5%)	224.72 (12.2%)	218.45 (9.0%)

Si analizamos los errores obtenidos en la optimización para cada uno de los tres parámetros de celda individualmente vemos que el parámetro b es el que presenta un mayor porcentaje de error con PBE y PBE0, mientras que los otros dos presentan valores más bajos. Las distancias de enlace Cu-S son descritas adecuadamente con los tres funcionales, mientras que las distancias Cu...Cu y S-S son únicamente bien descritas con el funcional PBE0. A pesar que con el funcional PBE de SIESTA se obtiene un volumen con un error considerablemente grande se puede observar que el error relativo se distribuye en los tres parámetros de celda de manera similar. Esto se puede constatar describiendo la celda ortorrómbica con una celda cuasihexagonal (el ángulo es ligeramente inferior a 60°) con parámetros a' y c para los que se ve que el error cometido es parecido para ambos parámetros (como también se refleja en que todos los métodos den un valor parecido para la relación a'/c) y que, por tanto, no existe en la estructura ningún tipo de interacciones en alguna dirección específica que se describan peor que otras con los diferentes funcionales.

En la tabla 7 se reportan las distancias interatómicas para la estructura cristalina optimizada con los diferentes métodos. En particular el funcional híbrido PBE0 es el que reproduce mejor las distancias interatómicas experimentales. El funcional PBE de SIESTA también se ajusta relativamente bien a los datos experimentales con excepción de la distancia de enlace S-S que está notoriamente sobrestimada. Por el contrario, los funcionales PBE y B3LYP no se ajustan bien, ya

que se pueden ver varias distancias sobrestimadas y en el caso de PBE con CRYSTAL vemos que se subestima notoriamente dos distancias de enlace.

Tabla 7. Distancias interatómicas (en Å) experimentales y optimizadas con los funcionales PBE, B3LYP y PBE0 para la estructura ortorrómbica (*O*)

	Exp	CRYSTAL09			SIESTA
		PBE	PBE0	B3LYP	PBE
Cu(T)-S	1×2.172	2.220 (2.2%)	2.218 (2.1%)	2.262 (4.1%)	2.241 (3.2%)
	2×2.183	2.236 (2.4%)	2.238 (2.5%)	2.265 (3.8%)	2.244 (2.8%)
Cu(T _d)-S	2×2.281	2.333 (2.3%)	2.340 (2.6%)	2.377 (4.2%)	2.353 (3.2%)
	1×2.322	2.363 (1.8%)	2.357 (1.5%)	2.381 (2.5%)	2.373 (2.2%)
	1×2.330	2.374 (1.9%)	2.363 (1.4%)	2.418 (3.8%)	2.375 (1.9%)
Cu...Cu	2×3.043	2.905 (-4.5%)	3.054 (0.4%)	3.273 (7.6%)	3.108 (2.1%)
	4×3.258	3.428 (5.2%)	3.350 (2.8%)	3.333 (2.3%)	3.340 (2.5%)
S-S	1×2.036	2.185 (7.3%)	2.111 (3.7%)	2.146 (5.4%)	2.166 (6.4%)
S...S	2×3.644	3.520 (-3.4%)	3.655 (0.3%)	3.845 (5.5%)	3.707 (1.7%)
	4×3.795	3.935 (3.7%)	3.883 (2.3%)	3.892 (2.6%)	3.892 (2.6%)

En la tabla 8 y tabla 9 se presentan los resultados de las optimizaciones para la estructura hexagonal y se puede apreciar que los volúmenes de equilibrio se ajustan relativamente mejor que para la estructura ortorrómbica con DFT convencional. Similares apreciaciones como en el caso de la estructura ortorrómbica se pueden hacer, como por ejemplo que el funcional PBE0 es el que mejor reproduce las distancias de enlace, a pesar de que la distancia de enlace S-S presenta no se ajusta muy bien.

Tabla 8. Parámetros de celda (en Å) experimentales y optimizados para la estructura hexagonal (*H*).

	Exp.	PBE	PBE0	B3LYP
<i>a</i>	3.792	3.864 (1.9%)	3.865 (1.9%)	3.922 (3.4%)
<i>b</i>	16.342	16.605 (1.6%)	16.521(1.1%)	16.869 (3.2%)
<i>a/c</i>	0.232	0.233	0.234	0.232
<i>V</i>	203.47	214.72 (5.5%)	213.74 (5.0%)	224.83 (10.9%)

Tabla 9. Distancias interatómicas (Å) experimentales y optimizadas con los funcionales PBE, B3LYP y PBE0 para la estructura hexagonal (*H*)

	Exp	PBE	PBE0	B3LYP
Cu(T)-S	3×2.189	2.231 (1.9%)	2.232 (2.0%)	2.265 (3.5%)
Cu(T _d)-S	3×2.315	2.337 (1.0%)	2.343 (1.2%)	2.379 (2.8%)
	1×2.334	2.361 (1.2%)	2.360 (1.1%)	2.418 (3.6%)
Cu⋯Cu	6×3.200	3.249 (1.5%)	3.248 (1.5%)	3.313 (3.5%)
S-S	1×1.997	2.187 (9.5%)	2.112 (5.8%)	2.145 (7.4%)
S⋯S	6×3.784	3.785 (0.0%)	3.799 (0.4%)	3.876 (2.4%)

6.3. Estructura electrónica

A continuación se presentarán resultados obtenidos con el programa SIESTA para la estructura electrónica de la covelina. Como el sistema de estudio posee un carácter metálico en esta sección se han realizado todos los cálculos con el funcional PBE. Estos cálculos se han llevado a cabo para obtener información con un carácter más cualitativo de la estructura electrónica con la finalidad de obtener una mejor visión de lo que está sucediendo cerca del nivel de Fermi y poder entender desde el punto de vista del cálculo de bandas qué átomos y qué orbitales son los que participan en el proceso de conducción y en la forma de la superficie de Fermi. También se pretende justificar, si es que existe alguna, las diferencias que puede haber desde el punto de vista electrónico entre las fases hexagonal y ortorrómbica cerca del nivel de Fermi.

6.4. Estructura de bandas y densidad de estados (DOS)

En la figura 7 y 8 se muestran las estructuras de bandas calculadas para las estructuras hexagonal y ortorrómbica primitiva con el funcional PBE. La estructura de bandas calculada tiene un aspecto similar a las obtenidas con el programa CRYSTAL09 (figura 5). Además se puede observar claramente que las bandas que cortan el nivel de Fermi lo hacen en direcciones que se encuentran todas en el plano $(ab)^*$ del espacio recíproco y es fácil deducir que la conductividad eléctrica debe presentar un marcado carácter anisótropo, con una conductividad alta las capas CuS descritas en la introducción y mucho menor en la dirección perpendicular a éstas. Esta predicción está en perfecto acuerdo con las medidas experimentales realizadas por Saito *et al.*⁸⁸ que muestran una relación de resistividad $\rho_c/\rho_{ab} \approx 6$ desde una temperatura ambiente hasta 77 K. También se puede observar que las bandas que cortan el nivel de Fermi se encuentran todas a más alta energía en Γ .

La estructura de bandas calculadas para la fase ortorrómbica muestra un comportamiento similar al de la estructura hexagonal y por lo tanto todo parece indicar que el comportamiento electrónico y la superficie de Fermi serán similares para ambas fases, lo que se encuentra en total concordancia con artículos teóricos publicados anteriormente^{79,82}.

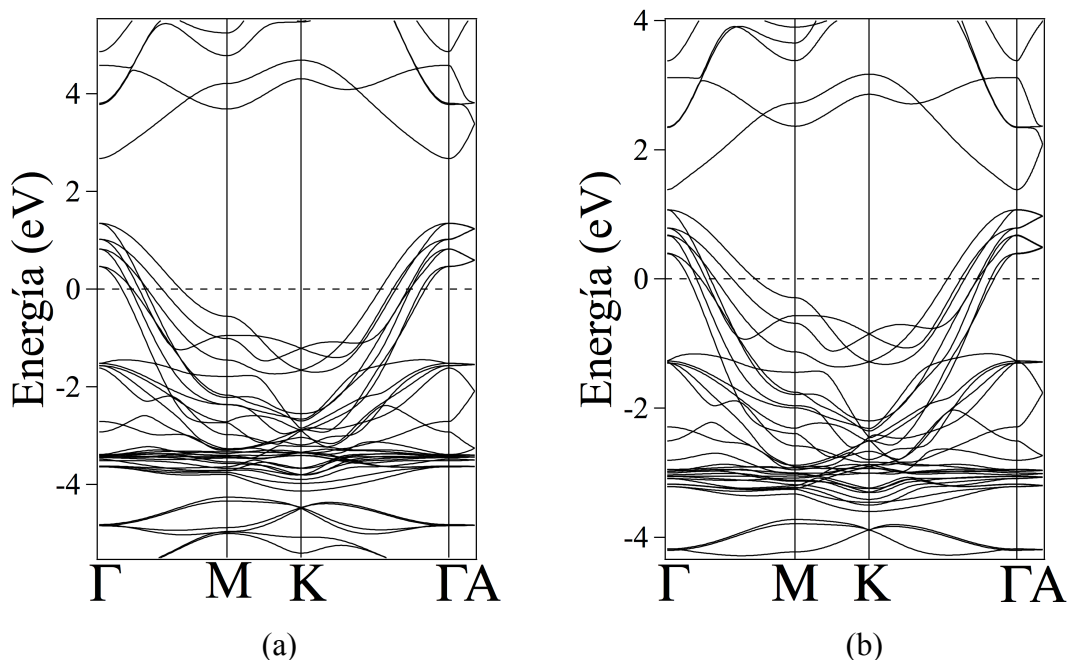


Figura 7. Estructura de bandas para la celda primitiva de CuS para la estructura cristalina hexagonal con (a) PBE0 y (b) PBE+U. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $M = (0, b^*/2, 0)$, $K = (a^*/3, b^*/3, 0)$, $A = (0, 0, c^*/2)$.

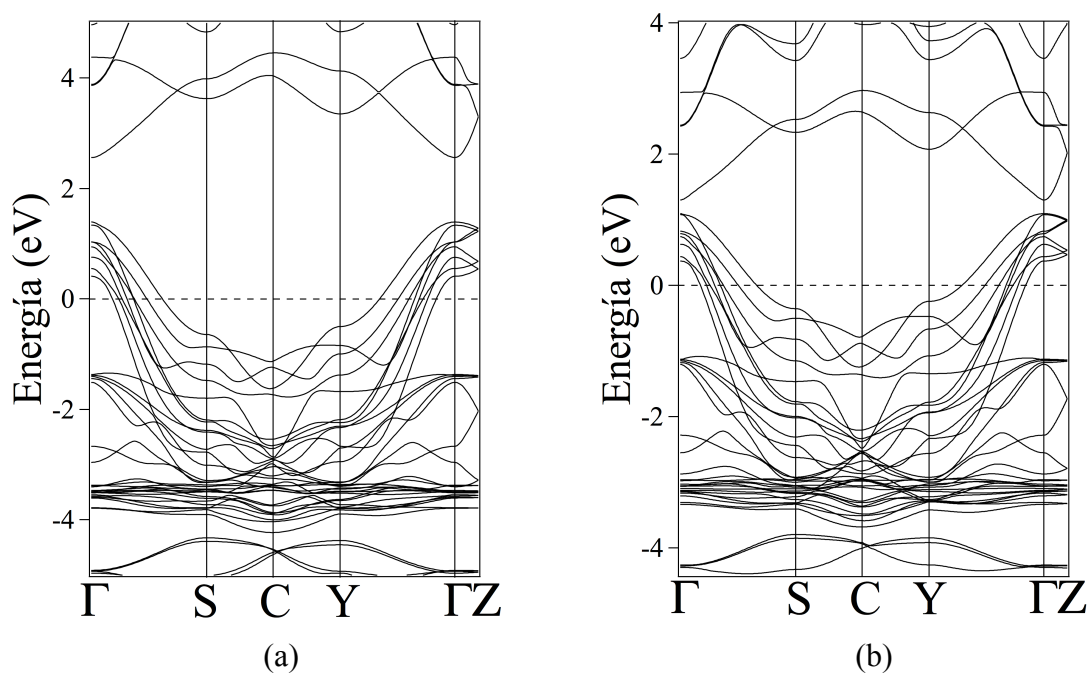


Figura 8. Estructura de bandas para la celda primitiva de CuS para la estructura cristalina ortorrómbica con (a) PBE0 y (b) PBE+U. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $S = (a^*/2, 0, 0)$, $C = (a^*/3, b^*/3, 0)$, $Z = (0, 0, c^*/2)$ e $Y = (a^*/2, b^*/2, 0)$.

En la figura 9 se muestran los diagramas de densidad de estados (DOS) para la estructura hexagonal y ortorrómbica de la covelina. Se puede apreciar claramente que no existe una diferencia aparente en la estructura electrónica entre ambas fases, lo cual se encuentra en concordancia con resultados anteriores de otros autores ^{79,82}, que indican que la transición de fase no da lugar a cambios importantes en las propiedades electrónicas. Se puede observar alrededor de los -3 eV dos picos grandes en las densidades de estados. Principalmente, estos picos tienen una contribución de los orbitales $3d$ del cobre que se encuentran muy localizados. Cerca del nivel de Fermi los orbitales que contribuyen son principalmente los $3p$ del azufre y $3d$ del cobre. Un análisis más detallado de los niveles electrónicos cerca del nivel de Fermi se realizará más adelante mediante la técnica de las *fatbands* (sección 5.3.5). A 4 eV, en la banda de conducción se puede observar una pequeña contribución de los orbitales $3p$ de los átomos de azufre de tipo II que es acorde al comportamiento esperado para la especie S_2^{2-} o S_2^- . Más adelante, con un análisis más detallado aclararemos el estado de oxidación del azufre en el dímero S_2 .

Entre -8 y -3 eV se puede observar las contribuciones de los orbitales $3p$ del azufre y $3d$ del cobre. Por la forma de la densidad de estados en esa región se puede deducir que es la región de los enlaces Cu-S. Además, de lo anterior se puede deducir la interacción de los átomos de cobre en posiciones trigonales con los átomos de S(1) que conforman la coordinación trigonal en CuS. En ese mismo sentido se puede apreciar un comportamiento similar entre los átomos de cobre en posiciones tetraédricas y los átomos de S(2).

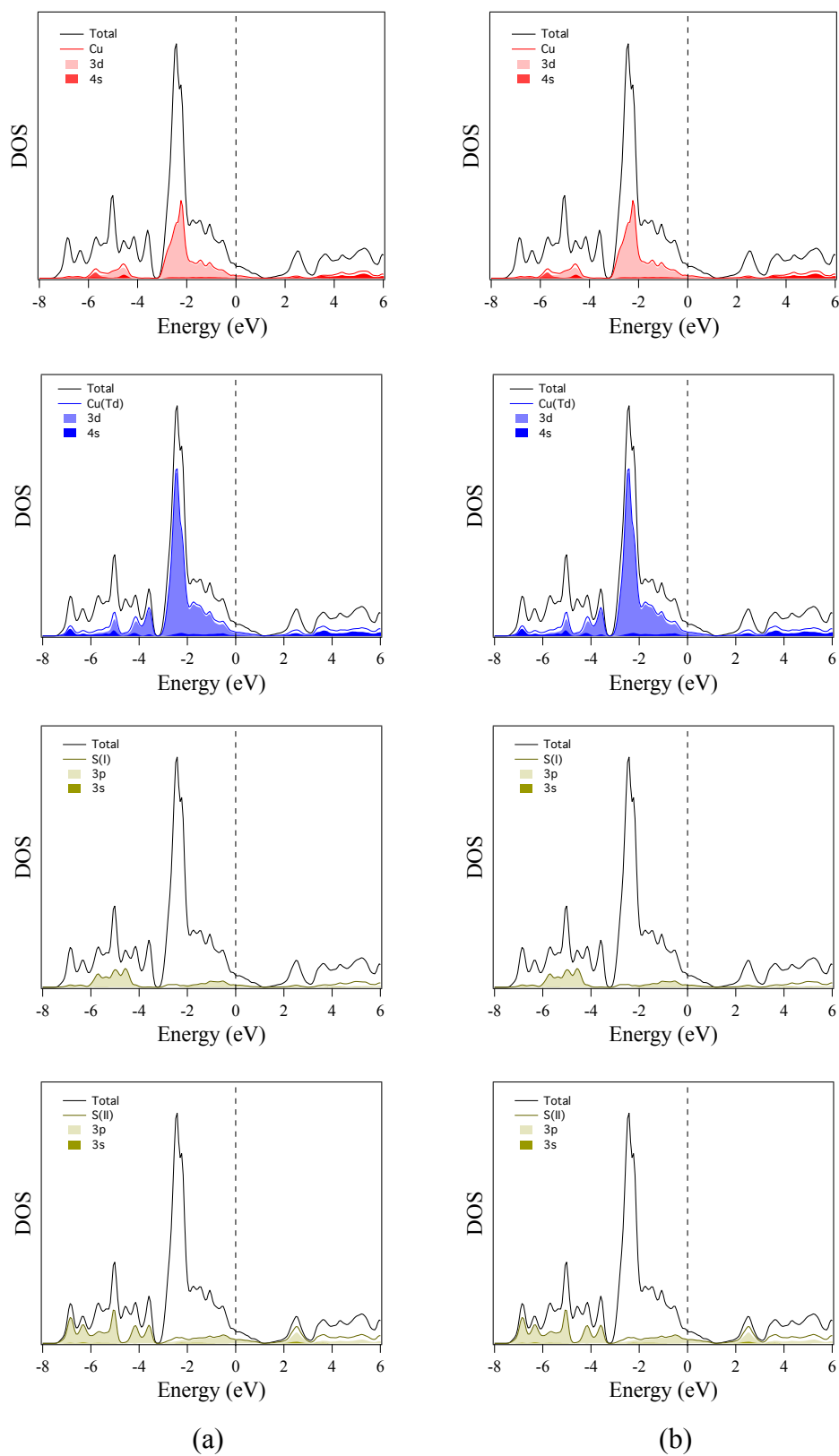


Figura 9. Densidades de Estados parciales (PDOS) para Cu en coordinación trigonal, coordinación tetraédrica, S(1) y S(2) para la estructura (a) ortorrómbica y (b) hexagonal calculada con PBE.

De los resultados discutidos anteriormente en el capítulo 1 quedó demostrado que el estado de oxidación del cobre es de +1, tanto para los átomos en coordinación trigonal como tetraédrica, sin embargo, la asignación de estados de oxidación para los dos tipos de átomos de azufre presentes en la estructura no está totalmente clara. En particular no es tan sencillo diferenciar entre S_{2^-} y S_{2}^{2-} . Por esta razón hemos integrado cada uno de los de los diferentes niveles de ocupación ($3s$, $3p_x$, $3p_y$ y $3p_z$) para determinar el estado de oxidación formal de la unidad S_2 en CuS. Para la unidad S_2^{n-} , donde n tiene que ver con el número de electrones en los niveles π , para $n=2, 3$ y 4 formalmente tendremos una ocupación de un 75%, 87% y un 100% de los niveles π , respectivamente.

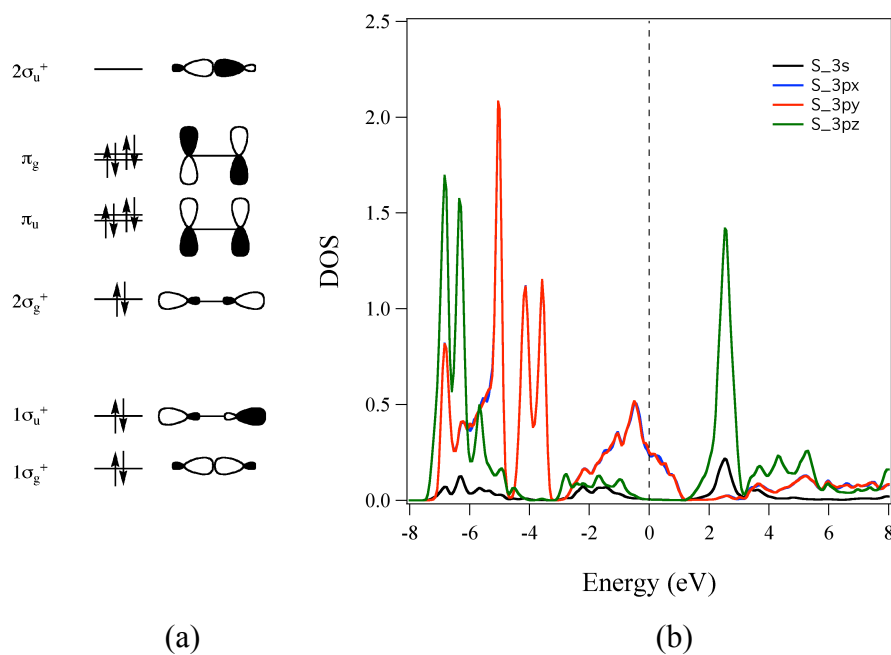


Figura 10. (a) Diagrama cualitativo de los orbitales para el dímero S_2^{2-} y (b) Proyecciones correspondientes a los orbitales del dímero en la densidad de estados de CuS hexagonal.

En la figura 10a se muestra un diagrama cualitativo de los orbitales para el dímero S_2^{2-} que tendría una ocupación máxima del 100% de los niveles π . En la figura 10b se muestra las densidades de estados proyectadas para los orbitales del dímero, donde se puede ver que los orbitales $3p_x$ y $3p_y$ están prácticamente degenerados y parcialmente llenos. La integración de la

figura 10b dió como resultado la ocupación de un 80% de los niveles π , lo que indica que la descripción formal que mejor ajusta estos datos para el dímero en CuS sea probablemente la de S_2^- .

6.5. Análisis de la distribución de carga

En la tabla 10 se muestran las cargas netas obtenidas usando diferentes métodos para el análisis de población para comparar las cargas netas entre la estructura hexagonal y ortorrómbica y poder tener una visión global de la distribución de cargas en CuS. En el capítulo 1 ya se discutió que es complicado tener una idea de los estados de oxidación en compuestos como CuS. Sin embargo, realizar un análisis como en el capítulo 1 no es posible, ya que el programa SIESTA usa pseudopotenciales y no es posible calcular las energías de *core* en una manera directa. No obstante para hacer más interesante el análisis se ha realizado un análisis de cargas de Bader. Independientemente del método utilizado para realizar el análisis de población, se encuentra que las cargas netas son muy similares entre ambas fases. Esto estaría indicando que en la transición de fase no implica cambios importantes en la distribución de carga neta. Además se observa que las cargas netas calculadas para ambos tipos de átomos de cobre son muy similares entre si en ambas fases mientras que también se puede apreciar que para el azufre las cargas netas nos estarían indicando dos estados de oxidación diferentes en CuS. Con el análisis de Hirshfeld y Voronoi ¹²¹ las cargas de los átomos de azufre de tipo S(1) son tres veces más grandes que las de los de tipo S(2), mientras que con el análisis de Bader las cargas para los átomos de tipo S(1) son el doble que para los de tipo S(2). Desde el punto de vista de los estados de oxidación no es fácil asignar un modelo iónico para este compuesto, ya que el cobre posee una ocupación de la capa *d* entre d^9 y d^{10} , debido en parte al mayor grado de covalencia (capítulo 1) que experimentan los compuestos de cobre y azufre en comparación con compuestos más iónicos (óxidos). Esto dificulta la asignación de un estado de oxidación definido para el cobre. Sin embargo, de los resultados obtenidos en el capítulo 1 se ha demostrado que el cobre en ambas posiciones es inequívocamente Cu(I). Las cargas obtenidas con el análisis de Bader para los dos tipos de cobre son prácticamente iguales y, por lo tanto el mismo estado de oxidación. La ligera diferencia tendría que ver con el entorno de coordinación diferente (trigonal y tetraédrico) pero no justificaría en ninguno de los casos la asignación de estados de oxidación diferentes a los dos átomos.

Tabla 10. Cargas netas calculadas con diferentes metodologías para la estructuras ortorrómbica y hexagonal utilizando el funcional PBE

	Ortorrómbica				Hexagonal			
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Bader	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Bader
Cu _T	-0.06	+0.19	+0.17	+0.48	-0.06	+0.19	+0.16	+0.48
Cu _{Td}	-0.10	+0.21	+0.19	+0.52	-0.09	+0.21	+0.18	+0.50
S(1)	+0.02	-0.32	-0.31	-0.76	+0.01	-0.32	-0.30	-0.78
S(2)	+0.12	-0.14	-0.12	-0.38	+0.12	-0.14	-0.12	-0.37

Sin embargo, la asignación de estados de oxidación utilizando únicamente información obtenida en un análisis de población es más complicada para el azufre ya que aunque es fácil diferenciar entre la especie S²⁻ y las especies S₂²⁻ o S₂⁻, diferenciar entre estas dos últimas especies iónicas ya no es tan sencillo. Aparentemente, el S(1) correspondería a la especie iónica S²⁻, mientras que la población de solapamiento entre los átomos de S(2) sugiere la especie iónica S₂²⁻ o S₂⁻. Sin embargo, hay un factor importante que no hemos considerado hasta ahora y que tiene que ver con que la covelina es un conductor metálico con enlaces fuertemente covalentes.

Tabla 11. Poblaciones de solapamiento en las estructuras hexagonal y ortorrómbica calculadas con PBE.

	Ortorrómbica	Hexagonal
Cu _T -S(1)	0.295 0.305	0.298
Cu _{Td} -S(2)	0.284 0.266 0.202	0.271 0.203
Cu _T - Cu _{Td}	0.034 0.017	0.023
S(2)-S(2)	0.380	0.401

En la tabla 11 se muestran las poblaciones de solapamiento que indican una fuerte interacción enlazante tanto para los enlaces Cu-S como para los S-S. De lo anterior se puede deducir que la asignación de estados de oxidación formales en la covelina es una simplificación que no funcionaría, ya que no se estaría indicando el fuerte carácter covalente existente en la estructura. Sin embargo, tomando en cuenta el análisis de Bader y separando las capas covalentes trigonales y tetraédricas obtenemos la siguiente fórmula con cargas parciales $(\text{Cu}(T)\text{S})^{-0.28}(\text{Cu}(T_d)_2\text{S}_2)^{+0.28}$ mostrando que las capas con los cobres en coordinación trigonal son ligeramente negativas con respecto a las otras capas.

6.6. Análisis del enlace en CuS: curvas COOP

Como es de esperar para los enlaces Cu-S se observa que debajo del nivel de Fermi todas las interacciones son de carácter enlazante (figura 11a).

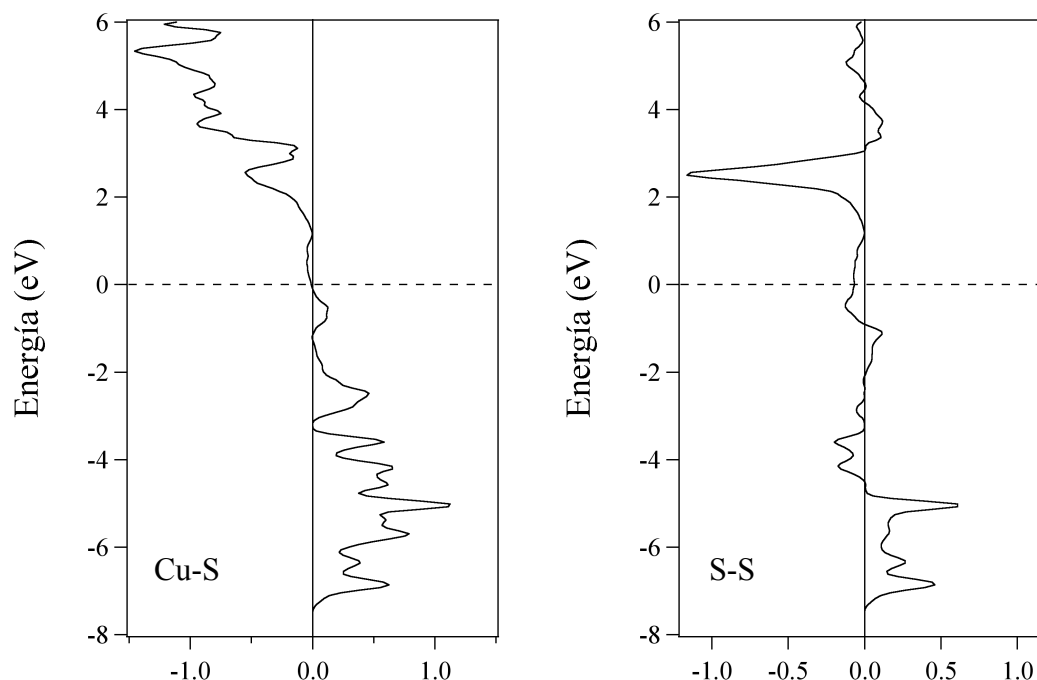


Figura 11. Curvas COOP para los enlaces Cu-S y S-S para la fase hexagonal.

Para los enlaces S-S (figura 11b) se encuentra un fuerte pico enlazante en la zona de -6 eV y una región con valores pequeños, tanto positivos como negativos, que indican que se trata de una región con estados básicamente no enlazantes S-S. Para ambos tipos de enlace se ve que los orbitales fuertemente antienlazantes están todos por encima del nivel de Fermi. En resumen, podemos concluir que se trata de dos tipos de enlace con un fuerte carácter covalente.

En la figura 12 se muestran las curvas COOP obtenidas para las interacciones débiles Cu···Cu y S···S y se puede ver que las interacciones Cu···Cu (con una población de solapamiento de 0.023) poseen un carácter mayoritariamente enlazante por debajo del nivel de Fermi en la región donde se encuentran los estados localizados $3d$ del cobre en la curva DOS. Por otra parte, las interacciones débiles S···S muestran un carácter más antienlazante, a pesar que se observan pequeñas contribuciones enlazantes.

El comportamiento de las curvas COOP que se observa para las interacciones débiles Cu···Cu es similar al observado en compuestos tales como Cu_2O o las delafositas¹⁰⁴, en los cuales las interacciones $3d^{10}$ - $3d^{10}$ son importantes. Al parecer este comportamiento sugiere que las interacciones $3d^{10}$ - $3d^{10}$ también jugarían un papel importante en la estabilidad estructural de este compuesto y, contrariamente a lo argumentado por Whangbo⁷⁹, podrían tener una influencia importante en el origen de la transición de fase.

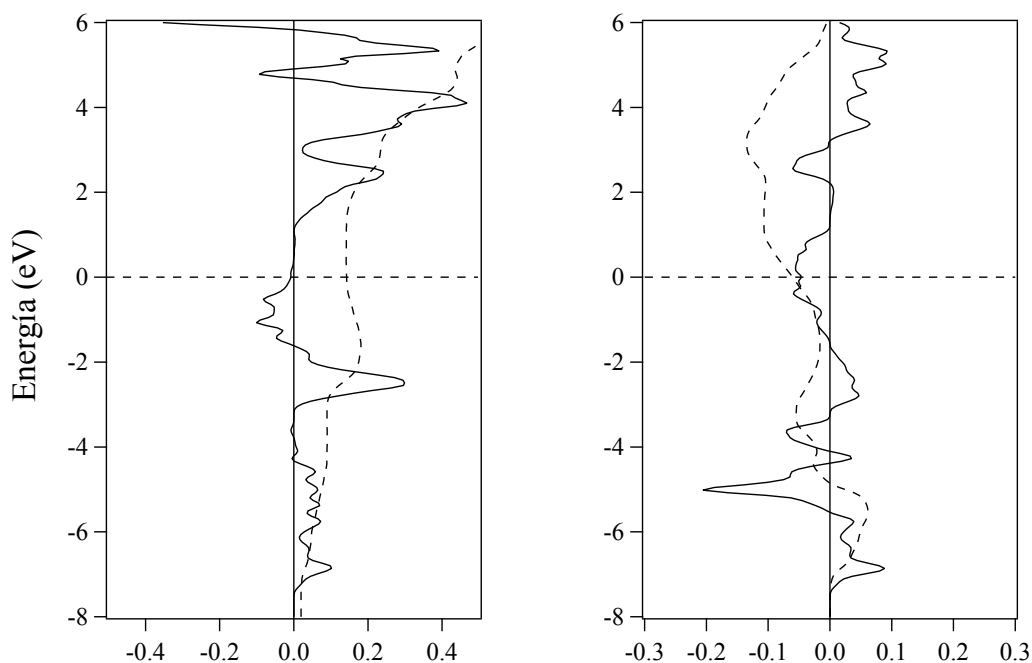


Figura 12. Curvas COOP para las interacciones débiles Cu···Cu y S···S.

6.7. Superficies de Fermi

A continuación se analizará la superficie de Fermi de la estructura hexagonal calculada con el funcional PBE. Es importante mencionar que recientemente se ha publicado un trabajo experimental en el que se argumenta que la superficie de Fermi total debería estar compuesta por superficies de Fermi parciales tanto cerradas como abiertas en los planos a^*b^* , lo cual contradice trabajos teóricos anteriores^{79,82} que predicen que todas las superficies de Fermi son cerradas para CuS en este plano del espacio recíproco. En este trabajo experimental los autores¹²² observaron que la dependencia del campo magnético de la magnetoresistencia sugiere la existencia de órbitas abiertas y cerradas en la superficie de Fermi por debajo de los 30 K. Sin embargo, los resultados que hemos obtenido se predicen que todas las órbitas son cerradas, lo cual se encuentra en concordancia con trabajos teóricos anteriores^{79,82}.

En la figura 13 se muestra la superficie de Fermi para la estructura hexagonal, que es muy similar a la superficie de Fermi de la estructura ortorrómbica, por lo tanto nos centraremos únicamente en el análisis de superficie de Fermi de la fase hexagonal. Las órbitas que se muestran desde (a) hasta (d) en la figura 13 corresponden las que se producen a partir de las cuatro bandas que presentan contribución importante de los orbitales $3d$ de los átomos de cobre en posiciones trigonales, mientras que las otras cuatro órbitas (color azul) poseen un mayor carácter de los orbitales $3d$ de los átomos de cobre en posiciones tetraédricas. También se observa que las órbitas asociadas a los átomos de cobre trigonales se encuentran más cerca del punto Γ , mientras que las órbitas asociadas con los átomos de cobre tetraédricos se encuentran más alejadas del punto Γ .

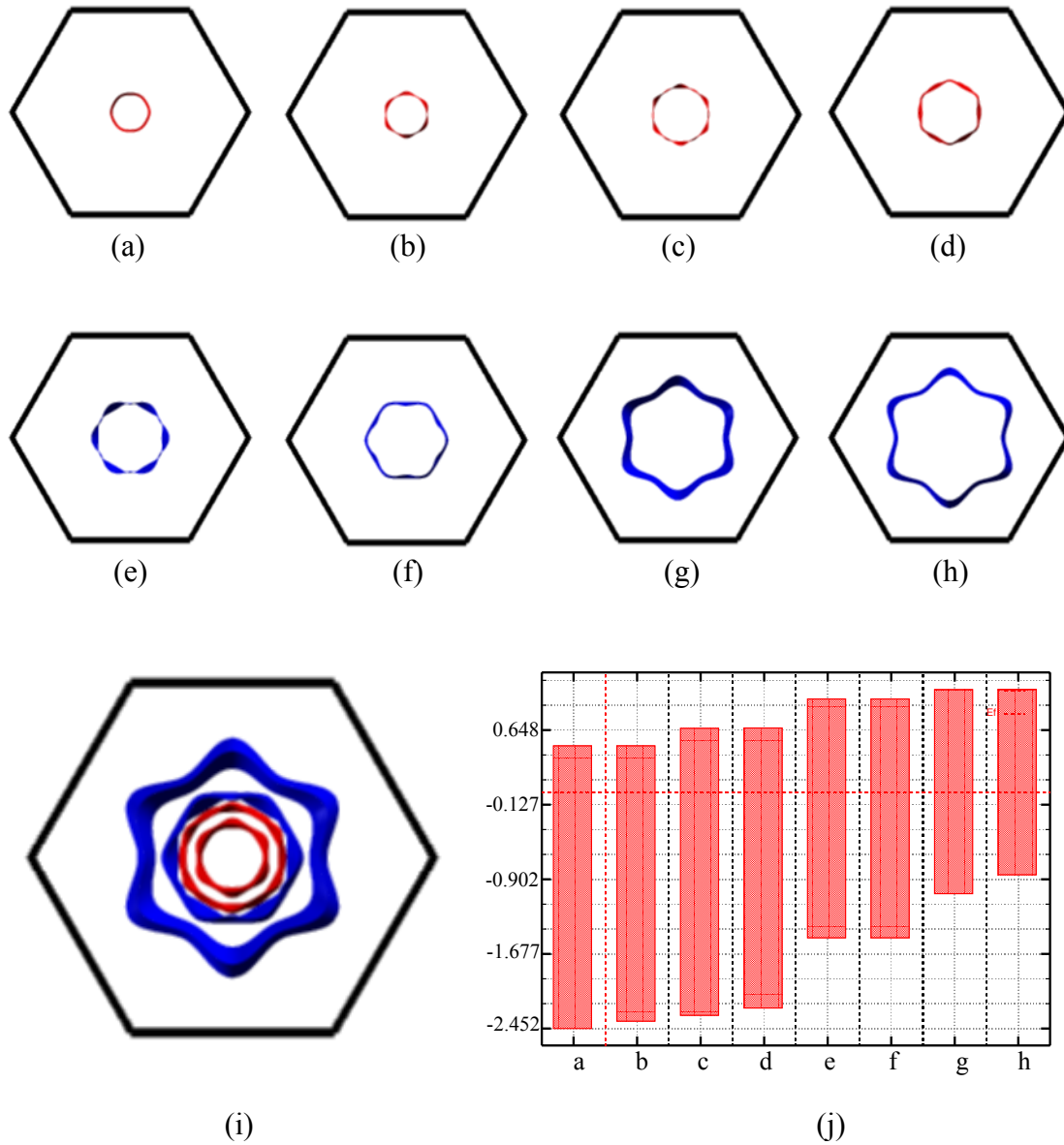


Figura 13. Superficie de Fermi para la fase CuS hexagonal calculada con el funcional PBE para las ocho bandas que cruzan el nivel de Fermi yendo desde Γ a M . Órbitas (a)-(d) asociadas con los átomos Cu_T (color rojo) y órbitas (e)-(h) asociadas con los átomos Cu_{Td}. En (i) se muestra la superficie de Fermi total en la primera zona de Brillouin centrada en Γ y en (f) Dispersión de las bandas en eV.

6.8. Análisis de la estructura electrónica en la región cercana al nivel de Fermi mediante *fatbands*

Con la finalidad de obtener una información detallada de las bandas cerca del nivel de Fermi, se ha realizado un análisis mediante la técnica de las *fatbands*. Este análisis proporciona una información útil de la composición de las bandas que forman las órbitas concéntricas en las superficies de Fermi para ver si se pueden distinguir órbitas asociadas a los diferentes tipos de átomos de cobre o si, por otro lado, los dos tipos diferentes de átomos presentan participaciones similares en las diferentes órbitas de la superficie de Fermi.

En la figura 14 se muestran las *fatbands* para CuS con estructura hexagonal correspondientes a las proyecciones de los tipos diferentes de átomos de cobre y de azufre. Se puede apreciar que de las ocho bandas que cruzan el nivel de Fermi, cuatro de ellas tendrían un mayor contribución de los átomos de cobre en posición tetraédrica, mientras que las otras cuatro tendrían una mayor contribución de los átomos de cobre en posición trigonal. Además, en Γ las bandas con un mayor carácter de los átomos de cobre en posición tetraédrica se encuentran a una energía más alta.

Con respecto a la contribución de los átomos de azufre se puede ver que las bandas asociadas con los azufres de tipo S(1) coinciden con las bandas de los átomos de cobre en posición trigonal, comportamiento que es el esperado, ya que son estos átomos de azufre los que participan en la coordinación trigonal. Por otra parte, los S de tipo S(2) presentan una mayor contribución a las bandas de los átomos de cobre en posición tetraédrica, ya que son tres de estos átomos los que forman la coordinación tetraédrica. En base con lo anterior se puede deducir que la naturaleza de las bandas cerca del nivel de Fermi sugiere que la conductividad de este material podría basarse en las capas Cu_TS_3 y Cu_TdS_4 de una manera casi independiente. S(1) es compartido por ambas capas y podría dar lugar a una dispersión importante en la dirección perpendicular a las capas pero no lo hace y por tanto tenemos prácticamente un conductor 2D en la dirección de las capas con unos electrones moviéndose en unas capas y otros en las otras. Además como las bandas presentan dispersiones parecidas, la conductividad por parte de las capas debería ser similar.

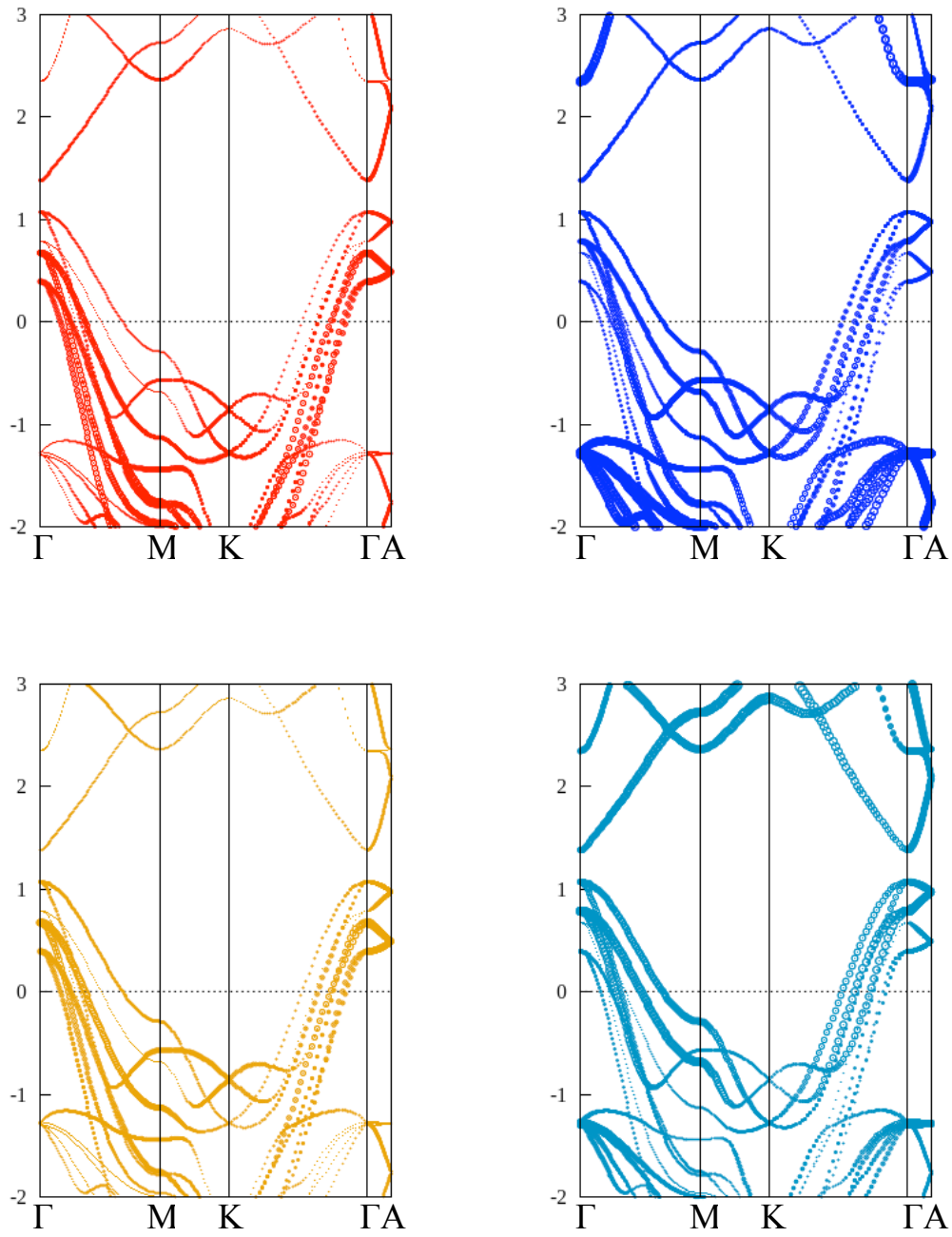


Figura 14. *Fatbands* para las bandas en la zona cercana al nivel de Fermi en CuS con estructura hexagonal La anchura de las bandas es proporcional a la contribución de (a) Cu en una coordinación trigonal, (b) Cu en una coordinación tetraédrica, (c) S(I) y (d) S(II). El nivel de Fermi corresponde a $E=0$.

Con la finalidad de obtener una mayor información de los estados electrónicos que intervienen en las bandas que cruzan el nivel de Fermi en las direcciones K- Γ y Γ -M, se ha realizado un análisis de *fatbands* donde se representan las contribuciones de los orbitales $3d$ del cobre y los orbitales $3p$ del azufre. Estos orbitales son los únicos que intervienen en las bandas que cruzan el nivel de Fermi, por lo tanto la conductividad de CuS estaría asociada a la mezcla de ambos orbitales. Con la finalidad de tener una mejor visión de la composición de los orbitales $3d$ que intervienen en el nivel de Fermi se realizaron *fatbands* teniendo en cuenta el desdoblamiento de los orbitales $3d$ del cobre en una coordinación trigonal y tetraédrica tal como se indica en la figura 15.

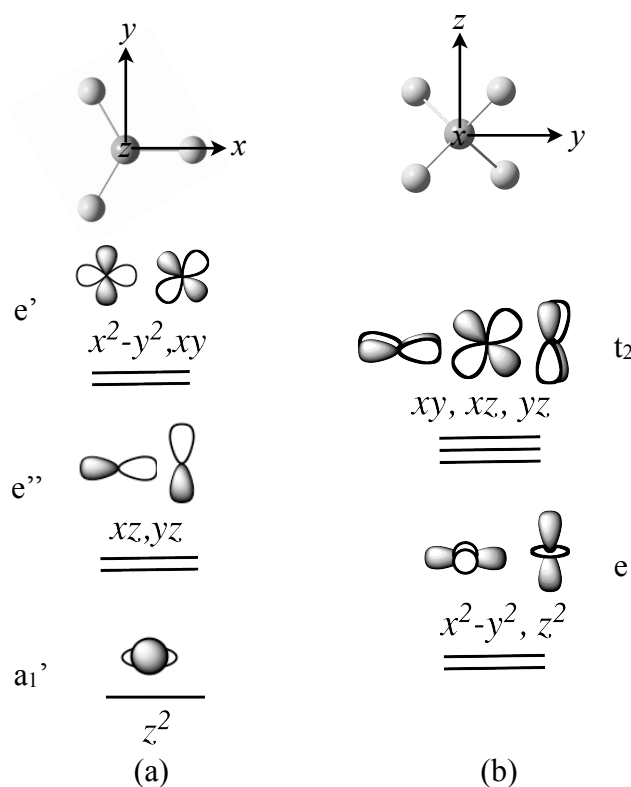


Figura 15. Diagrama cualitativo que muestra el desdoblamiento de los orbitales d para una coordinación perfecta (a) trigonal (D_{3h}) y (b) tetraédrica (T_d).

De acuerdo a la figura 15, para la coordinación trigonal, como es de esperar son los orbitales $3dx^2-y^2$ y $3dxy$ (niveles e') del cobre los que dan lugar a las bandas que cruzan en el nivel de Fermi, mientras que para los átomos de cobre que se encuentran en una coordinación tetraédrica, son los

orbitales $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ y $3d_{xz}$ (niveles t_2) los que contribuyen a las bandas que cruzan el nivel de Fermi y se encuentran degenerados en Γ . Estos serían los orbitales que contribuirían a las órbitas de la superficie de Fermi en las direcciones $K-\Gamma$ y $\Gamma-M$.

Además, las bandas compuestas por los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$ (niveles e) de los átomos de cobre en posiciones tetraédricas se encuentran localizadas a energías más bajas, alrededor de los -3 eV, que se ve reflejado en los grandes picos en la DOS de la figura 9. Mientras que en el caso de los átomos de cobre con una coordinación trigonal las bandas que se encuentran compuestas por los orbitales $3d_{yz}$, $3d_{xz}$ y $3d_{z^2}$ (niveles a_1' y e'') son los que se encuentran casi a la misma energía de los niveles e de los átomos de cobre en coordinación tetraédrica.

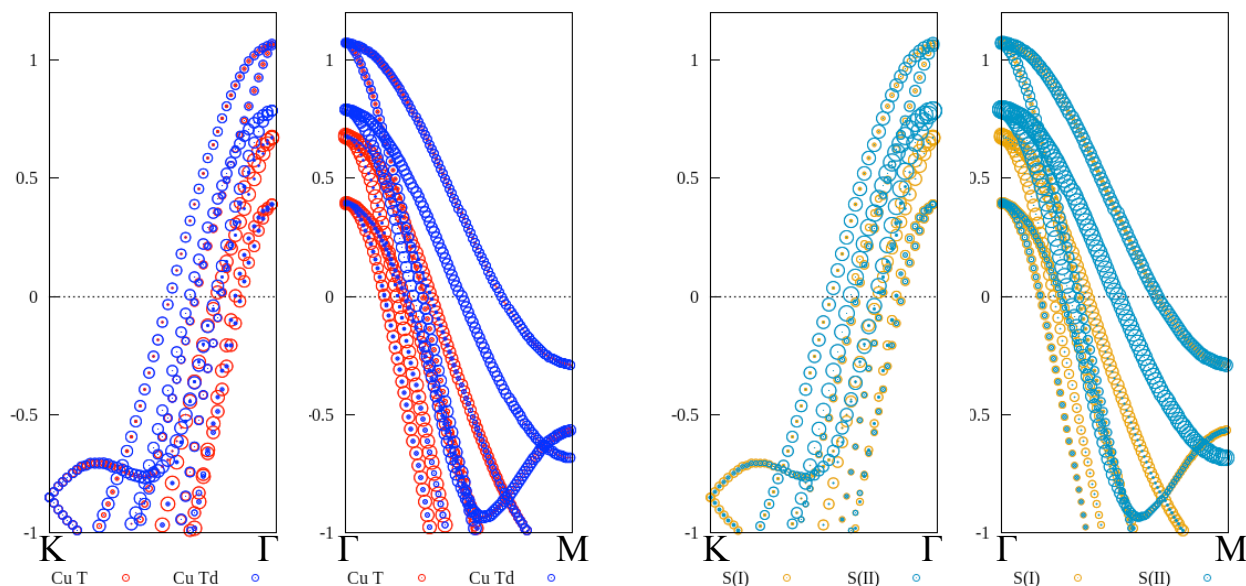


Figura 16. *Fatbands* para la estructura hexagonal. La anchura de las bandas es proporcional a la contribución de los orbitales $3d$ para el cobre en una (a) coordinación trigonal y (b) coordinación tetraédrica. La contribución de los orbitales $3p$ del azufre para (c) S(I) y (d) S(II). El nivel de Fermi corresponde a $E=0$.

Para la estructura ortorrómbica se observa un comportamiento similar, es decir, las bandas que cruzan el nivel de Fermi muestran el carácter de los niveles t_2 (orbitales $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ y $3d_{xz}$) del cobre en posiciones tetraédricas y de los niveles e' (orbitales $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{xy}$) del cobre en posiciones trigonales.

6.9. Transición de Fase.

Con la finalidad de estudiar el origen de la transición de fase que se da entre la estructura hexagonal y la ortorrómbica desde el punto de vista de la energía, hemos determinado las curvas energía/volumen para ambas estructuras con el programa CRYSTAL09 usando el funcional PBE0 que es que mejor describía la estructura cristalina de ambas fases cuando se hicieron las optimizaciones con los distintos funcionales.

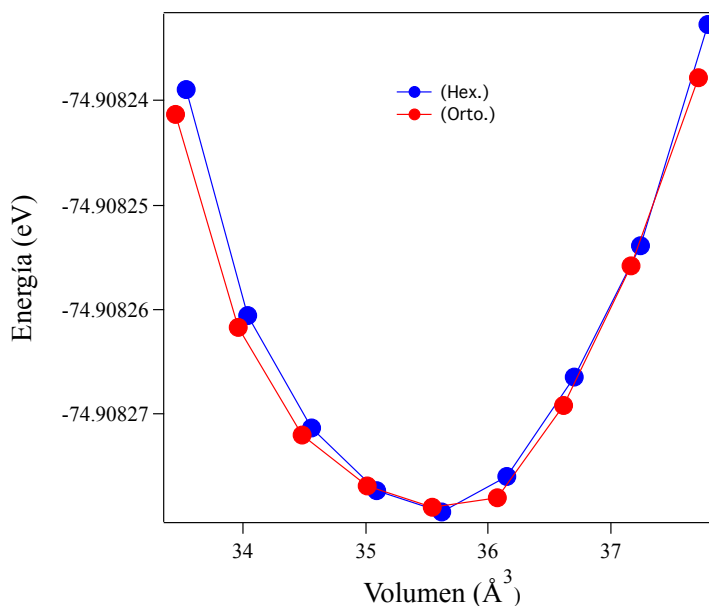


Figura 17. Curva energía frente del volumen para las estructuras hexagonal y ortorrómbica calculada con PBE0.

En la figura 17 se puede ver que ambas estructuras son prácticamente degeneradas desde el punto de vista de la energía ya que la diferencia en energía por unidad fórmula es tan pequeña que se puede aproximar a cero indicando que la transición estructural se produce por un cambio sutil en la red de interacciones débiles, tales como Cu···Cu o S···S y no debido a una reorganización importante de los enlaces covalentes Cu-S o S-S..

Tabla 12. Parámetros de celda y distancias de enlace para la estructura ortorrómbica (*O*). En negro se muestran los valores que corresponden a DFT convencional y en azul son cálculos DFT que incluyen la corrección empírica de Grimme para tener en cuenta interacciones débiles (largo alcance).

	Ortorrómbica			Hexagonal		
	Exp.	PBE0	PBE0+D	Exp.	PBE0	PBE0+D
<i>a</i>	3.760	3.789 (0.8%)	3.785 (0.7%)	3.792	3.865 (1.9%)	3.813(0.6%)
<i>b</i>	6.564	6.818 (3.9%)	6.615 (0.8%)	-	-	
<i>c</i>	16.235	16.511 (1.7%)	16.201 (-0.2%)	16.342	16.521(1.1%)	16.200 (-0.9%)
Cu _T -S	2.172(1)	2.218 (2.1%)	2.195 (1.1%)	2.189(3)	2.232 (2.0%)	2.201 (0.5%)
	2.183(2)	2.238 (2.5%)	2.195 (0.5%)		2.340 (2.5%)	2.291 (0.4%)
Cu _{Td} -S ₂	2.283(1)	2.357 (1.4%)	2.295 (-1.3%)	2.315(3)	2.343 (1.2%)	2.298 (-0.7%)
	2.325(2)	2.363 (1.6%)	2.344 (0.8%)	2.334(1)	2.360 (1.1%)	2.341 (0.3%)
Cu _T - Cu _{Td}	3.043(2)	3.054 (0.4%)	3.191 (4.9%)	3.200(6)	3.248 (1.5%)	3.213 (0.4%)
	3.258(4)	3.350 (2.8%)	3.222 (-1.1%)		3.213 (0.4%)	3.213 (0.4%)
S-S	2.036	2.111 (3.7%)	2.095 (2.9%)	1.997	2.112 (5.8%)	2.097 (5.0%)
S··S	3.644	3.655 (0.3%)	3.705 (1.7%)	3.784	3.799 (0.4%)	3.722 (-1.6%)
	3.795	3.883 (2.3%)	3.728 (-1.8%)			
V	200.35	213.27 (6.5%)	202.80 (1.2%)	203.47	213.74 (5.0%)	203.98 (0.3%)

Las diferencias tan pequeñas en energía podrían justificar que la transición de fase esté gobernada por los efectos de interacciones más débiles, como por ejemplo la interacción Cu···Cu⁷⁸ o interacciones de tipo van der Waals S···S⁷⁹. En general, se sabe que la metodología DFT no reproduce bien las interacciones de van der Waals y esta puede ser la razón que sea difícil con esta metodología distinguir cual es la fase más estable desde un punto de vista teórico. Por esta razón hemos realizado cálculos DFT+D que incorporan la corrección de Grimme y como se puede ver producen una mejora sustancial en el ajuste de los parámetros de celda y distancias de enlace tanto en la estructura hexagonal como la ortorrómbica. Esta mejora puede ser un indicativo del papel que juegan las interacciones débiles o de Van der Waals en este compuesto. Con el funcional PBE0 se obtiene el mejor ajuste de los parámetros de celda y distancias de enlace. Debido a la complejidad

de la estructura ortorrómbica con respecto de la hexagonal se observan algunas discrepancias importantes principalmente en las distancias Cu-Cu.

Es importante destacar que la distancia S-S de la estructura hexagonal no es muy bien reproducida con los funcionales utilizados, con unos errores significativamente mayores que los encontrados para las otras distancias. Teniendo en cuenta que el error del valor calculado para esta distancia en la estructura ortorrómbica es bastante menor se puede suponer que la discrepancia para la fase hexagonal puede deberse más bien a un problema de caracterización estructural que de nuestra metodología. Para comprobar lo anterior hemos tomado dos caracterizaciones estructurales diferentes de otros autores^{83,84} y de los resultados que se muestran en la tabla 13 se puede ver que comparando nuestro valor calculado con los valores experimentales se encuentra unos errores similares a los que se han encontrado para la fase ortorrómbica, confirmando nuestra hipótesis de que probablemente la determinación estructural que se ha tomado como referencia no sea la más precisa.

Tabla 13. Distancias de enlace S-S y S···S para la estructura hexagonal (H). Calculos realizados con el funcional PBE0 se muestran los valores que corresponden a DFT convencional y son cálculos DFT que incluyen la corrección empírica de Grimme.

	S-S	S···S	S-S	S···S
Exp.	2.067	3.753	2.071	3.755
PBE0	2.112 (2.2%)	3.799 (1.2%)	2.112 (2.0%)	3.799 (1.2%)
PBE0+D	2.097 (1.5%)	3.722 (-0.8%)	2.097 (1.3%)	3.799 (1.2%)

A continuación se discutirán los resultados obtenidos de las cargas y poblaciones de solapamiento de Mulliken calculadas con PBE0. En particular, al comparar las poblaciones de solapamiento entre la estructura hexagonal y ortorrómbica podremos mirar si hay algunas interacciones con poblaciones de solapamiento que cambien significativamente y que pudieran explicar el origen de la transición de fase en base a un cambio en las características del enlace en esta fase.

En la tabla 14 se presentan los resultados obtenidos para las cargas de Mulliken en ambas estructuras cristalinas, tanto con los parámetros de celda experimentales como con los parámetros optimizados. Debido al grado de covalencia que existe en CuS, que se ve reflejado en las poblaciones de solapamiento de la tabla 15, es difícil extrapolar los estados de oxidación en este compuesto, pero hemos argumentado (capítulo 1) que el estado de oxidación en el cobre sería prácticamente el mismo en una coordinación tetraédrica como trigonal. Además, teniendo en cuenta que este compuesto es diamagnético, se puede deducir que estaría más cercano a ser Cu(I) que Cu(II). Sin embargo, si se puede observar diferencias en las cargas entre el S(1) y S(2), por lo tanto esto podría ser indicativo de que el azufre posee dos estados de oxidación diferentes en CuS, tal como se ha reportado en trabajos anteriores ⁷⁹. Al comparar los resultados entre las cargas de Mulliken de la estructura cristalina experimental y optimizada se puede observar que en el caso de las optimizadas son ligeramente más iónicas, pero aparte de eso no se aprecian cambios significativos en los valores de las cargas.

Tabla 14. Cargas neta calculada (Mulliken) con PBE0 para la estructura ortorrómbica y hexagonal.

	Orto.		Hexa.	
	Exp	Opt	Exp	Opt
Cu _T	+0.29	+0.32	+0.30	+0.33
Cu _{Td}	+0.29	+0.34	+0.30	+0.34
S(1)	-0.40	-0.45	-0.42	-0.46
S(2)	-0.24	-0.27	-0.24	-0.28

En la tabla 15 se presentan las poblaciones de solapamiento obtenidas para la estructura ortorrómbica y hexagonal, respectivamente. Se puede deducir que las interacciones Cu-S son las más fuertes en ambas estructuras cristalinas y dan cuenta del grado de covalencia que existe en la estructura. También se puede observar una importante población de solapamiento para la interacción S-S. Para las interacciones Cu...Cu se aprecian poblaciones de solapamiento más pequeñas, que darían cuenta de una interacción débil.

Para las distancias interatómicas en la estructura ortorrómbica que se indican en el trabajo de Whangbo⁷⁹ como responsables de la interacción de tipo van der Waals no se observan poblaciones

de solapamiento apreciables. Solo hay una que tiene una pequeña población, pero no corresponde a la indicada en ese trabajo.

Tabla 15. Distancias de enlaces (Å) y poblaciones de solapamiento calculadas para la estructura ortorrómbica y hexagonal.

Distancias	Orto.			Hexa.		
	Distancias	Exp	Opt	Distancias	Exp	Opt
Cu _T -S(1)	2.172(1)	0.204	0.200	2.189	0.212	0.205
	2.183(2)	0.217	0.207			
Cu _{Td} -S(2)	2.283(1)	0.190	0.180	2.315	0.184	0.180
	2.325(2)	0.180	0.175			
Cu _T - Cu _{Td}	3.043(2)	0.160	0.157	3.200	0.017	0.015
	3.258(4)	0.028	0.029			
S(2)-S(2)	2.036	0.013	0.009	1.997	0.135	0.130
S···S	3.644	0.131	0.135	3.784	0	0.002
	3.795	-0.004	-0.003			
S···S	3.760	0	-0.003	-	-	-

En la figura 17 se muestra la variación de las poblaciones de solapamiento con las distancias de enlace. Las poblaciones de solapamiento fueron extraídas de los resultados obtenidos con el funcional PBE0 para las estructuras cristalinas experimentales y optimizadas de ambas fases. En general, se puede deducir que no hay grandes cambios en las poblaciones de solapamiento de las interacciones Cu-S mientras que para las interacciones Cu···Cu se pueden observar ligeras diferencias. Para las interacciones S-S tampoco se observan diferencias significativas.

En la figura 18 se encuentran representadas las poblaciones de solapamiento de la estructura cristalina optimizada de las fases hexagonal y ortorrómbica. En las interacciones Cu-S y S-S de

enlace no se aprecian grandes diferencias. Sin embargo, examinando las interacciones más débiles se puede observar que las interacciones $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ presentan un cambio importante. Especialmente porque en la estructura hexagonal, por simetría, la interacción $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ es idéntica para todos los pares Cu-Cu , mientras que en la estructura ortorrómbica encontramos dos tipos de pares $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ con distancias ligeramente diferentes que dan lugar a unas interacciones más fuertes y otras más débiles. Con respecto a las interacciones débiles $\text{S}\cdots\text{S}$, aunque no se aprecian muy bien las diferencias en la gráfica, es importante comentar que en la estructura ortorrómbica aparecen poblaciones de solapamiento muy débiles (0.006), pero sorprende que exista alguna interacción dada la distancia (3.760 Å) a la que se encuentran los átomos de azufre asociados con esta interacción. Este resultado sugiere que las interacciones $\text{S}\cdots\text{S}$ de tipo van der Waals podrían ayudar a estabilizar la estructura ortorrómbica a baja temperatura, pero sin embargo las que parecen conducir a la transición estructural son las interacciones débiles de tipo $d^{10}\text{-}d^{10}$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$).

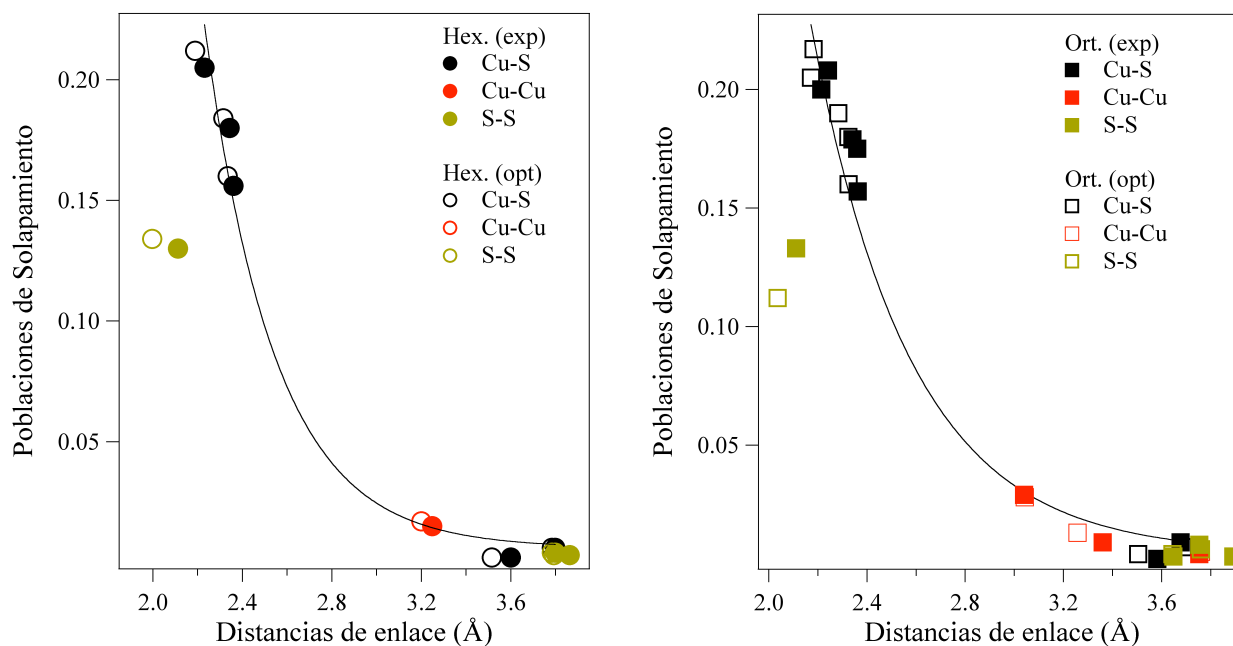


Figura 18 Representación de la población de solapamiento frente a distancia de enlace obtenidas con el funcional PBE0 en las estructuras (a) hexagonal y (b) ortorrómbica. La línea sólida indica la disminución de tipo exponencial esperada para la población de solapamiento en función de la distancia.

En resumen, el análisis de las cargas y poblaciones de solapamiento parece indicar que la transición de fase entre la estructura con simetría hexagonal y la ortorrómbica podría tener su origen

conjuntamente en la formación de una red de interacciones débiles de tipo $d^{10}-d^{10}$ ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$) y de tipo van der Waals ($\text{S}\cdots\text{S}$) que estabilizarían la estructura ortorrómbica a bajas temperaturas.

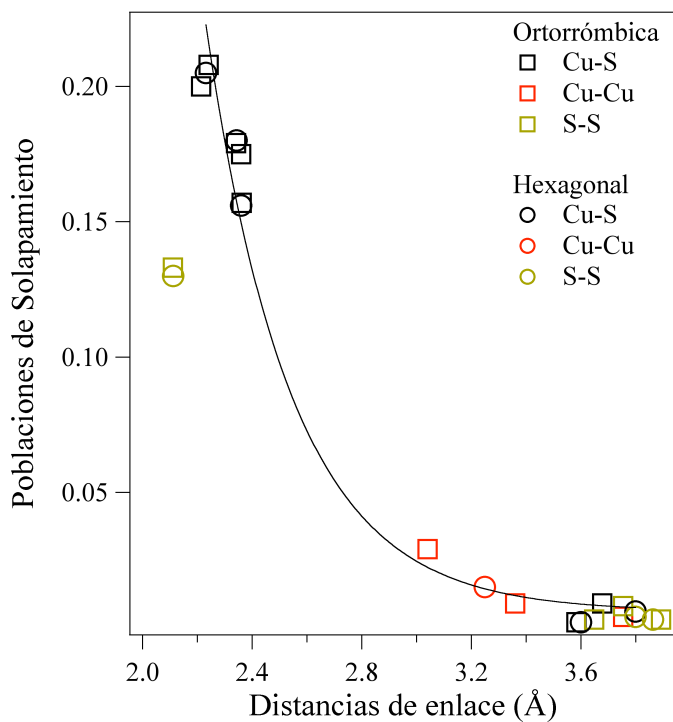


Figura 19. Representación de la población de solapamiento frente a distancia de enlace obtenidas con el funcional PBE0 en las estructuras (a) hexagonal optimizada y (b) ortorrómbica optimizada. La línea sólida indica la disminución de tipo exponencial esperada para la población de solapamiento en función de la distancia.

3. Calcopirita

1. Introducción

En el capítulo anterior estudiamos en detalle las propiedades electrónicas de la covelina, CuS, un sulfuro de metal de transición que es un conductor metálico con complejas propiedades físicas. En este capítulo ampliaremos este estudio englobando otro sulfuro de metales de transición, la calcopirita (CuFeS₂), que a diferencia de CuS es un semiconductor antiferromagnético, pero que presenta problemas similares a los discutidos en el capítulo anterior para el CuS al intentar asignar estados de oxidación formales de las especies constituyentes. Desde el punto de vista de los estados de oxidación, en la literatura se han propuesto las siguientes fórmulas para representar la estructura electrónica de este sistema: Cu⁺ Fe³⁺ S²⁻ y Cu²⁺ Fe²⁺ S²⁻. A diferencia de lo que sucede en CuS, el estado de oxidación del azufre no es aquí tema de debate y el estado de oxidación asignado a los átomos de azufre en la calcopirita en todos los trabajos consultados es de -2. Además de encontrar trabajos contradictorios respecto de la asignación de los estados de oxidación de hierro y cobre, también se ha encontrado que el comportamiento magnético observado experimentalmente para este compuesto a bajas temperaturas dista mucho de ser simple, aunque surgen ciertas dudas de la calidad de las mediciones publicadas ya que la mayoría de los estudios se realizaron con muestras naturales del mineral que pueden contener una cantidad indeterminada de impurezas paramagnéticas que podrían estar en el origen del comportamiento anómalo descrito para las propiedades magnéticas de este compuesto. Esta situación nos motivó a realizar un estudio exhaustivo de la estructura electrónica de este compuesto mediante cálculos *ab initio* así como un estudio experimental en colaboración con el grupo del Prof. Jaime Llanos en la Universidad Católica del Norte en Chile, especializado en la síntesis de este tipo de sulfuros, para determinar sin lugar a dudas su comportamiento magnético a bajas temperaturas ¹²³⁻¹²⁷. A grandes rasgos el trabajo que aquí se presenta se divide en los dos grandes bloques siguientes:

- Se realizaron cálculos periódicos para determinar las propiedades electrónicas y posteriormente calcular las constantes de acoplamiento magnético relevantes en la calcopirita.
- Con las constantes de acoplamiento magnético se simuló la curva de susceptibilidad magnética para compararla con la que se obtuvo experimentalmente.

2. Estructura cristalina

En condiciones de temperatura y presión ambientales la calcopirita (CuFeS_2) presenta una estructura cristalina tetragonal que se puede derivar de la bien conocida estructura de tipo esfalerita (ZnS) reemplazando, de manera alternativa, los átomos de Zn por Cu y Fe. Como resultado de esta sustitución los átomos de las esquinas de la celda unitaria original de ZnS no son del mismo tipo, por lo que es necesario que la celda unitaria sea doblada en una dirección correspondiendo al ejemplo más simple de una superestructura basada en la blenda o esfalerita de cinc .

En la figura 1 se muestra la estructura de la calcopirita, que desde un punto de vista estructural es mucho menos compleja que la estructura de la covelina tratada en el capítulo anterior ya que en la estructura de la calcopirita tanto los átomos de cobre como los de hierro se encuentran en entornos tetraédricos.

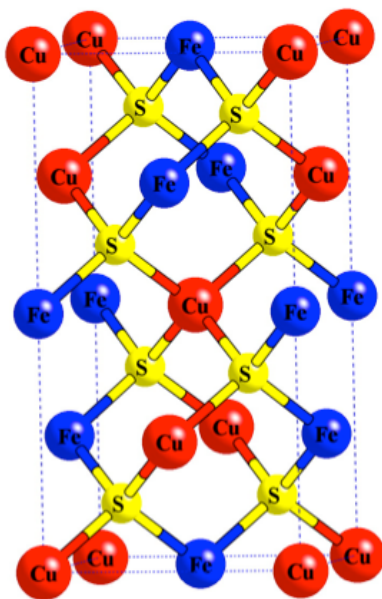


Figura 1. Estructura cristalina de la calcopirita

La calcopirita cristaliza en el grupo de simetría espacial $I4-2D$ ($n^\circ 122$). En la tabla 1 se muestran los parámetros de celda. Las posiciones de los átomos de azufre y de los de ambos metales de transición dependen de un único parámetro z , que junto a las constantes de celda a y c

definen totalmente la estructura cristalina. Los valores reportados en la tabla 1 han sido obtenidos por difracción de rayos X ^{128,129} y de neutrones ¹³⁰.

Tabla 1. Parámetros estructurales para CuFeS₂ reportados por varios autores.

<i>a</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>z</i>	Ref.
5.289	10.423	0.2574	128
5.289	10.428	0.2486	130
5.286	10.410	0.2570	129

Valores obtenidos de la base de datos ICSD.

Como antecedente histórico, Pauling y Brockway ¹³¹ fueron los primeros en caracterizar la estructura cristalina de CuFeS₂ por difracción de rayos X. De acuerdo a sus resultados y a las distancias de enlace que observaron, concluyeron que la calcopirita estaba formada una mezcla de dos estados iónicos: Cu⁺ Fe³⁺ S²⁻ y Cu²⁺ Fe²⁺ S²⁻.

Hall y Stewart ¹²⁸ refinaron la estructura cristalina de la calcopirita obteniendo los parámetros de celda que se muestran en la tabla 1 y las distancias de enlace que se muestran en la tabla 2. En base a estos resultados estructurales estos autores propusieron que en este compuesto debería darse un estado iónico efectivo entre Cu⁺ Fe³⁺ S²⁻ y Cu²⁺ Fe²⁺ S²⁻, pero más cercano al último que al primero como resultado de una fuerte contribución de naturaleza covalente a los enlaces M-S ¹²⁸. En nuestro trabajo hemos utilizado estos parámetros cristalográficos para realizar los cálculos de la estructura electrónica ya que de los estudios publicados, su determinación experimental es la que presenta un valor del factor estadístico R, que determina la calidad del ajuste, más bajo.

Tabla 2. Principales distancias interatómicas (en Å) en CuFeS₂ ¹²⁸.

Distancias	Experimental
Fe - S	4×2.257
Cu-S	4×2.302
M···M*	4×3.713
S···S	6×3.685

*M···M = Cu···Cu o Fe···Fe

Consultando una tabla de radios iónicos ¹³², se puede apreciar que las distancias de enlace Fe-S y Cu-S reportadas en la tabla 2 son algo menores que la suma de radios iónicos de ambos

átomos, lo cual estaría indicando un elevado grado de covalencia tal como se ha sugerido en varios trabajos. Por el contrario, las distancias interatómicas $M \cdots M$ son indicativas de la ausencia de enlace metálico en la estructura cristalina de la calcopirita.

3. Propiedades físicas

La calcopirita es un mineral muy conocido y ampliamente estudiado que posee un brillo similar al del oro y similar al de la pirita, por lo que se la conoce vulgarmente como oro loco u oro de los tontos. Por su aspecto no se puede confundir con ningún otro mineral, salvo con ejemplares masivos de pirita (FeS_2), de los cuales se distingue muy bien, si no está alterado, por su color y brillo más intenso.

Color: Amarillo latón muy intenso.

Color de la raya: Negra verdosa.

Brillo: Metálico intenso en superficies frescas.

Dureza: 3.5 - 4 (Semiduro, se raya con púa de acero).

Densidad: 4.2 g/cm³ (Pesado).

Otras: Frágil.



Es un semiconductor con una considerable termopotencia ¹³³. En un espectro de fotoconductividad presenta un pico alrededor de los 0.9 eV ¹³⁴. Las mediciones eléctricas en cristales naturales muestran el comportamiento típico de un semiconductor con una conductividad eléctrica dependiente de la temperatura que presenta una energía de activación de 1.3 eV y una movilidad de Hall de 35 cm²/Vs ¹³³. Por el contrario, muestras sintéticas de $CuFeS_2$ presentan la conductividad eléctrica típica de un semiconductor de tipo *n* con una concentración de portadores de carga independiente de la temperatura con valores de 4 x 10²⁰ cm⁻³ (tipo *n* sin dopar) y 5 x 10¹⁹ cm⁻³ (tipo *p* dopado con Zn) ¹³⁵.

3.1. Propiedades magnéticas

La calcopirita presenta un comportamiento antiferromagnético a temperatura ambiente con una temperatura de Néel (T_N) superior a los 800K estimada a partir de mediciones de difracción de neutrones polarizados por Donnay et al.¹³⁶, por espectroscopia Mössbauer por Di Giuseppe et al.¹³⁷ y mediante medidas magnéticas estáticas por Teranishi¹³³. Los valores de T_N encontrados en estos estudios fueron de 823 K^{133,136} y 853 K¹³⁷ aunque hay que tener en cuenta que estos valores se encuentran en el rango de la temperatura de descomposición de CuFeS_2 y, por lo tanto, deberían ser considerados con precaución¹³⁸.

Los resultados obtenidos por Donnay et al. a temperatura ambiente¹³⁶, demostraron que el grupo espacial magnético de la calcopirita es $I42d$ y el valor para el momento magnético del Fe es de $3.85 \mu_B$, mientras que para el momento magnético del Cu calcularon un valor residual de $m=0\pm 0.2 \mu_B$. Debido a que el momento magnético encontrado para el Fe es sensiblemente menor que el esperado para estado trivalente del Fe ($5 \mu_B$), los autores de este trabajo atribuyeron esta diferencia a la posible participación de los electrones en los orbitales $3d$ del Fe en enlaces covalentes con el azufre.

Woolley y colaboradores¹³⁹ realizaron mediciones de difracción de neutrones a baja temperatura entre los 4.2 y los 300 K en muestras de CuFeS_2 sintéticas. De acuerdo a sus resultados el grupo espacial estructural y magnético es $I42d$ y también encuentran que los espines del Fe presentan una ordenación a lo largo del eje c en una configuración antiferromagnética en todo el rango de temperaturas considerado en la medición. Estos resultados se encuentran en concordancia con los obtenidos por Donnay et al.¹³⁶. Sin embargo, el valor promedio para el momento magnético del Fe obtenido por estos autores fue de $3.42 \pm 0.07 \mu_B$. Además, Woolley et al. observaron una transición al representar los parámetros de red a y c frente a la temperatura. Este comportamiento no lo pudieron asociar con ningún cambio estructural o con un cambio en el momento magnético del Fe. Por lo tanto, realizaron cálculos de intensidades magnéticas para reproducir las experimentales y demostraron que las variaciones de intensidad podrían ser explicadas por los espines del Cu (transición magnética), que tendrían un ordenamiento paramagnético hasta 50 K para pasar a un ordenamiento antiferromagnético a más bajas temperaturas. De este análisis se deriva un valor de $\sim 0.05 \mu_B$ para el momento magnético del Cu¹³⁹.

3.2. Estudios Mössbauer

Basandose en la forma del espectro, la técnica XAS (espectroscopia de absorción de rayos X) provee una consistente evidencia de que el hierro en la calcopirita se encuentra en un estado de oxidación Fe^{3+} con una configuración de alto espín. Sin embargo, como la diferencia entre las ocupaciones de las especies Fe^{3+} y Fe^{2+} pueden ser tan bajas como 0.2 electrones, por lo tanto, esta técnica no permite una determinación demasiado precisa del estado de oxidación⁴. Por lo tanto, para los compuestos que contienen hierro en particular, se emplea la espectroscopia Mössbauer que provee una determinación más precisa de los estados de oxidación e información sobre la naturaleza de los enlaces presentes. En la bibliografía se pueden encontrar varios trabajos que describen el espectro Mössbauer para CuFeS_2 ^{137,140-143}. A continuación se detallarán los principales resultados que se han obtenido a partir de esta técnica experimental.

De acuerdo a los resultados reportados, el desplazamiento isómero* es pequeño (0.20 mms^{-1} a 300 K y 0.27 mms^{-1} a 80 K) y es característico para el ion Fe^{3+} en una configuración de alto espín. El desdoblamiento cuadrupolar, si es que está presente, tiene su origen en la asimetría de la distribución espacial de los electrones alrededor del núcleo y en el caso de la calcopirita los valores reportados son cero o muy pequeños. Si hubiese, en cambio, un sexto electrón *d* (Fe^{2+}), el valor observado para el desdoblamiento cuadrupolar debería ser significativo. El pequeño valor del desdoblamiento cuadrupolar fue asociado con una pequeña distorsión de la simetría tetraédrica que resultaba en una proporción $c/a = 2$ ¹⁴³. El campo hiperfino observado en el núcleo (350 kG a 300 K) es también consistente con la presencia de la especie Fe^{3+} . Es importante tener en cuenta que los valores para la especie Fe^{2+} son muy diferentes en un ambiente similar. Por ejemplo para la esfalerita que contiene Fe^{2+} (ZnFeS) se observan valores más grandes para el desplazamiento isómero (0.66 mm s^{-1} a 300 K) y un apreciable desdoblamiento cuadrupolar (0.80 mm s^{-1} a 300 K) que sustenta la diferencia en los estados de oxidación. Además, la ausencia de una relajación amplia (el ancho de línea observado fue de alrededor $\sim 0.35 \text{ mm/s}$) indica que en la calcopirita el ion Fe presenta un único estado de oxidación.

En concordancia con los resultados anteriores se encuentran los estudios de Mössbauer realizados por Herzenberg¹⁴², Frank¹⁴¹, Di Giuseppe et al.¹³⁷. Además, en estos trabajos se demostró que CuFeS_2 poseía un ordenamiento antiferromagnético. De acuerdo a Frank¹⁴¹ para la

* Proporciona información acerca de la densidad electrónica en el núcleo y, por tanto, sobre el tipo de potencial al que está sometido. En particular, el desplazamiento isómero permite distinguir entre diferentes estados de valencia del mismo elemento en el material.

calcopirita debería aplicarse una fórmula $\text{Cu}^+ \text{Fe}^{3+} (\text{S}^{2-})_2$ teniendo en cuenta un cierto grado de covalencia. Casi 40 años después, esta asignación fue corroborada por Boekema et al. ¹⁴⁴, que estudiaron una selección de muestras de CuFeS_2 naturales y sintéticas mediante espectroscopia Mössbauer llegando a la conclusión de que en este compuesto el Fe se encuentra en una configuración $3d^5$ de alto espín y que el cobre es monovalente (Cu^+). Además, observaron que el desplazamiento isómero es constante con la presión, lo cual de acuerdo a sus resultados es compatible con una fuerte covalencia de los enlaces Fe-S y con el bajo momento magnético observado, pero no con un estado de valencia mixta argumentando que el comportamiento de “valencia mixta” asociado a este compuesto podría deberse a muestras con una estequiometría mal definida como se ha observado en los rutenocupratos ¹⁴⁴.

4. Estudio computacional de la estructura electrónica de la calcopirita

4.1. Motivación

A pesar de que existen algunos trabajos teóricos publicados que se centran en el estudio de la estructura electrónica de la calcopirita, en ninguno de ellos se aborda el comportamiento magnético como principal objetivo. Por ejemplo, por mencionar algunos trabajos, Hamajitma y colaboradores ¹⁴⁵ analizaron la estructura de bandas de la fase antiferromagnética mediante cálculos $X\alpha$. En este trabajo los autores concluyeron que la banda de valencia más cercana al nivel de Fermi estaba compuesta por los orbitales $3d$ del Cu y $3d$ de Fe. Por otro lado, las bandas de conducción más bajas en energía se encuentran compuestas por estados $4s$ y $4p$ del Cu y Fe, respectivamente. Además, los autores calcularon un gap directo de unos 3.1 eV en el punto Γ . En ese mismo trabajo calcularon un momento magnético con un valor de $3.88 \mu B$ para el hierro que se encuentra en concordancia con el valor experimental reportado por Donnay ¹³⁶, mientras que los valores para el Cu y S fueron estrictamente cero. Sin embargo, la metodología empleada para realizar estos cálculos no permite el establecimiento de conclusiones definitivas sobre la estructura electrónica de este compuesto.

Dos décadas después, Edelbro *et al* ¹⁴⁶ reportaron cálculos DFT con polarización de espín de la estructura de bandas de CuFeS_2 . En este trabajo encontraron una diferencia entre la población de electrones α y β de 3.08 con una estructura de bandas que indica, en contradicción con los resultados experimentales, un carácter conductor para CuFeS_2 , que en parte se puede deber a la

deficiencia de la metodología DFT para predecir correctamente el gap en los semiconductores. En ese trabajo realizaron comparaciones con la estructura electrónica de los compuestos ZnS y FeS₂, concluyendo que en CuFeS₂ existía un mayor carácter covalente en los enlaces metal-azufre. Recientemente se han reportado varios trabajos teóricos enfocados a estudiar la estructura electrónica de las superficies de CuFeS₂^{147,148}. En particular en uno de ellos presentan el cálculo DFT de la estructura de bandas para el sólido y cuya principal deficiencia es la mala descripción del gap¹⁴⁷.

A pesar que se han realizado numerosas investigaciones experimentales y teóricas, aun no existe un acuerdo general sobre las propiedades eléctricas y magnéticas, siendo el estado de oxidación del cobre aún tema de debate^{4,149} al igual que la naturaleza de la transición magnética que se observa a baja temperatura^{150,151}. Debido precisamente al comportamiento magnético complejo y a la inconsistencia observada en los cálculos DFT utilizando funcionales puros para describir el carácter semiconductor que presenta la calcopirita, hemos encontrado pertinente realizar un estudio teórico para analizar la estructura electrónica de CuFeS₂ mediante cálculos que involucran tanto el uso de funcionales híbridos como de la metodología DFT+U con la finalidad de obtener una mejor descripción del gap, y por ende de la estructura electrónica, pero como objetivo principal el de entender el comportamiento magnético complejo en CuFeS₂. Para ello hemos calculado las constantes de acoplamiento para el hierro con dos metodologías de cálculo diferentes. En principio estos cálculos solo se iban a realizar con funcionales híbridos implementados en el programa CRYSTAL09, pero debido a la necesidad de tener que realizar cálculos con superceldas grandes para determinar todas las constantes de acoplamiento que podrían ser relevantes y a la necesidad de reducir el costo computacional también se han realizando cálculos con el método DFT+U implementado en el programa SIESTA.

4.2. Detalles computacionales

Los cálculos que se describen a continuación fueron realizados utilizando dos paquetes computacionales diferentes: CRYSTAL09^{35,36,108} y SIESTA^{106,107}. En un principio, la intención era calcular las constantes de acoplamiento con los funcionales híbridos PBE0¹⁰⁹ y B3LYP^{110,111} utilizando el programa CRYSTAL09, pero dada la complejidad del sistema fue necesario realizar los cálculo de las constantes de acoplamiento usando superceldas, por lo cual fue necesario reducir

el costo computacional prohibitivo con CRYSTAL09, y para ello se utilizó el método PBE+U implementado en el programa SIESTA. A continuación se detallarán los parámetros computacionales adoptados en los cálculos con el programa CRYSTAL09 y luego los utilizados en los cálculos con el programa SIESTA.

Los parámetros de corte ($T1-T5$) utilizados que controlan el cálculo de las series de intercambio y correlación fueron 7,7,7,7 y 14, respectivamente. De esta manera, se asegura la alta precisión numérica requerida para la evaluación de las diferencias de energía del orden de 10^{-7} Hartree/formula unidad. Un conjunto de funciones de base *all-electrón* de tipo gaussiano fueron adoptadas para describir la parte radial de los orbitales atómicos de acuerdo a los esquemas de contracción 8-6-411-(41d)G, 8-6-4111-(41d)G y 8-6-311-G* para los átomos de Fe, Cu y S, respectivamente ³⁸.

El resto de cálculos se han realizado utilizando el programa SIESTA, en el cual se ha implementado de manera eficiente un método de cálculo de la estructura de bandas basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando una base de orbitales atómicos numéricos ¹⁰⁶. En el presente estudio se ha utilizado el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) ¹¹⁵. En los cálculos solamente se han considerado los electrones de valencia de manera explícita utilizando pseudopotenciales que conservan la norma ¹¹⁶ factorizados en la forma de Kleinman-Bylander ¹¹⁷ para describir los electrones internos. También, se ha usado un conjunto de funciones de base de calidad triple zeta incluyendo funciones de polarización. Para limitar el alcance infinito en el espacio de las funciones de base se ha aplicado un desplazamiento energético de 100 meV (parámetro *EnergyShift*) ¹¹⁸. La energía del umbral para la red de puntos empleada en las integraciones numéricas en el espacio real (parámetro *Energy Cutoff*) se ha fijado en 150.0 Ry. Para la realización de los cálculos de tipo DFT+U el programa SIESTA tiene implementada la formulación rotacionalmente invariante propuesta por Dudarev *et al.* ¹⁵². Se han realizado diferentes cálculos empleando un valor de U de 4.6 eV¹⁵³ y 6.6 eV para los átomos de Fe. Hemos realizado una prueba con un valor de $U=6.6$ eV ya que hemos observado que con el programa SIESTA a veces es necesario usar valores más grande de U que los que se sugieren. Las integraciones de la zona de Brillouin se realizaron empleando una malla de $12 \times 12 \times 12$ puntos k generada de acuerdo con el algoritmo propuesto por Monkhorst y Pack ¹¹⁹. Estudio de la estructura electrónica de la calcopirita usando funcionales híbridos

5. Cálculo de estados magnéticos y optimización de la estructura cristalina

En primer lugar, con la finalidad de encontrar la solución más estable para este sistema se exploraron varias configuraciones magnéticas usando cálculos con la estructura cristalina experimental ¹²⁸. En las tablas 3, 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos usando el programa CRYSTAL09 con los funcionales PBE, PBE0 y B3LYP, respectivamente. En los tres casos la configuración de espín más estable corresponde a un ordenamiento antiferromagnético (AFM) para los átomos de hierro, mientras que los átomos de cobre no presentan electrones desapareados, tal como se muestra en la figura 2. Esta orientación de tipo AFM de los espines sobre los átomos de hierro concuerda con muchos resultados experimentales que predicen este estado a baja temperatura, aunque en muchos de estos trabajos se le asocia al cobre un pequeño momento magnético residual ^{150,154} o un comportamiento paramagnético que no concuerda con nuestros resultados. Sin embargo, como se muestra en las tablas 3-5 para configuraciones de espín de más alta energía, como por ejemplo el estado ferromagnético, es posible observar una pequeña densidad de espín sobre los átomos de cobre. Este punto se discutirá más adelante cuando se haga el análisis detallado de las propiedades electrónicas.

Como se mencionó anteriormente el valor del momento magnético experimental para Fe es de $3.85 \mu_B$, que es menor a $5 \mu_B$, valor esperado para Fe^{3+} . La densidad de espín para el Fe obtenida con B3LYP es 3.9, que es comparable al valor del momento magnético, ya que ambos dan cuenta del número de electrones desapareados. Con el funcional PBE0 se obtienen similares resultados que con el funcional B3LYP. Sin embargo, con el funcional PBE las densidades de espín son menores, ya que este funcional tiende a deslocalizar más los electrones.

Tabla 3. Diferencias de energía obtenidas con PBE. El valor cero de la energía corresponde a la configuración magnética más estable.

Configuración magnética	Densidades de espín para los átomos de Fe,Cu*	Diferencia de energía por fórmula unidad (meV)
AFM (S=0)	3.3, 0.0	0
Otros estados magnéticos	-	183-209
Diamagnético	0.0, 0.0	802
Ferromagnético	3.6, 0.4	690

* Obtenidas desde el análisis de Mulliken.

Tabla 4. Diferencias de energía obtenidas con PBE0. El valor cero de la energía corresponde a la configuración magnética más estable.

Configuración magnética	Densidades de espín para los átomos de Fe/Cu	Diferencia de energía por fórmula unidad (meV)
AFM (S=0)	3.8, 0.0	0
Otros estados magnéticos	-	163
Diamagnético	0.0, 0.0	3063
Ferromagnético	3.9, 0.2	377

Tabla 5. Diferencias de energía obtenidas con B3LYP. El valor cero de la energía corresponde a la configuración magnética más estable.

Configuración magnética	Densidades de espín para los átomos de Fe/Cu	Diferencia de energía por fórmula unidad (meV)
AFM (S=0)	3.9, 0.0	0
Otros estados magnéticos	-	183
Diamagnético	0.0, 0.0	2539
Ferromagnético	4.0, 0.2	445

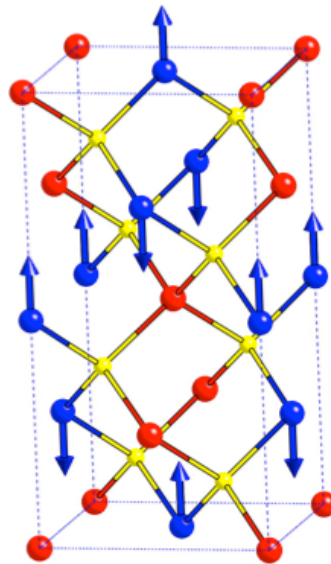


Figura 2. Estructura cristalina de CuFeS_2 con las flechas mostrando la configuración antiferromagnética más estable.

También se puede destacar el hecho de que la diferencia observada entre el estado AFM y FM para el funcional GGA es mucho mayor que la diferencia obtenida con los funcionales híbridos. Un comportamiento que ya ha sido reportado en otros trabajos ¹⁵⁵

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la optimización de la estructura cristalina considerando la configuración de espines antiferromagnética que ha resultado ser la más estable. Estos cálculos se realizaron con la intención de observar el comportamiento de los funcionales elegidos y de las bases. En la tabla 6 se muestran los parámetros de celda obtenidos por difracción de rayos X junto a los obtenidos por optimización empleando los tres funcionales mencionados anteriormente. De los datos de la tabla se desprende que los tres funcionales reproducen de manera satisfactoria la estructura de la calcopirita. Con el funcional PBE se obtuvo un volumen algo menor al experimental, mientras que con los funcionales híbridos PBE0 y B3LYP el volumen que se obtuvo fue ligeramente mayor. En resumen, puede decirse que en este caso el funcional PBE0 es el que proporciona un mejor ajuste a los parámetros de celda determinados experimentalmente.

Tabla 6. Parámetros de celda (Å) experimentales y optimizados con el funcional PBE , PBE0 B3LYP.

Parámetros	Experimental	PBE	PBE0	B3LYP
a (Å)	5.289	5.204 (-1.6%)	5.332 (0.9%)	5.352 (1.2%)
c (Å)	10.423	10.339 (-0.8%)	10.453 (0.1%)	10.534 (1.1%)
z (Å)	0.2574	0.2553 (-0.8%)	0.2606 (1.3%)	0.2619 (1.7%)
V (Å ³)	291.5680	280.00 (-4.0%)	297.15 (1.9%)	301.76 (3.5%)

En la tabla 7 se muestran las principales distancias interatómicas que como puede observarse concuerdan muy bien con los valores obtenidos experimentalmente. Además, cabe destacar que las distancias interatómicas obtenidas son coherentes con las tendencias observadas para los volúmenes optimizados, es decir que con PBE se obtienen distancias interatómicas algo menores que las experimentales, mientras que con los funcionales PBE0 y B3LYP se observan distancias mayores mostrando que la magnitud de los errores cometidos en la estimación del volumen no son debidos a una compensación de errores.

Tabla 7. Principales distancias interatómicas (en Å) en la calcopirita obtenidas experimentalmente y en la optimización estructural usando diferentes funcionales.

Distancias	Experimental	PBE	PBE0	B3LYP
Fe - S	2.257	2.232 (-1.1%)	2.261 (0.2%)	2.269 (0.5%)
Cu-S	2.302	2.265 (-1.6%)	2.327 (1.1%)	2.343 (1.8%)
M-M	3.713	3.668 (-1.2%)	3.733 (0.5%)	3.755 (1.1%)
S - S	3.685	3.641 (-1.2%)	3.691 (0.2%)	3.696 (0.3%)

6. Estructura electrónica

Una vez visto que con cualquiera de los tres funcionales se describe de manera aceptable el estado fundamental de naturaleza antiferromagnética de la calcopirita pararemos a analizar su estructura de bandas, densidad de estados (DOS) y distribución de carga (Mulliken).

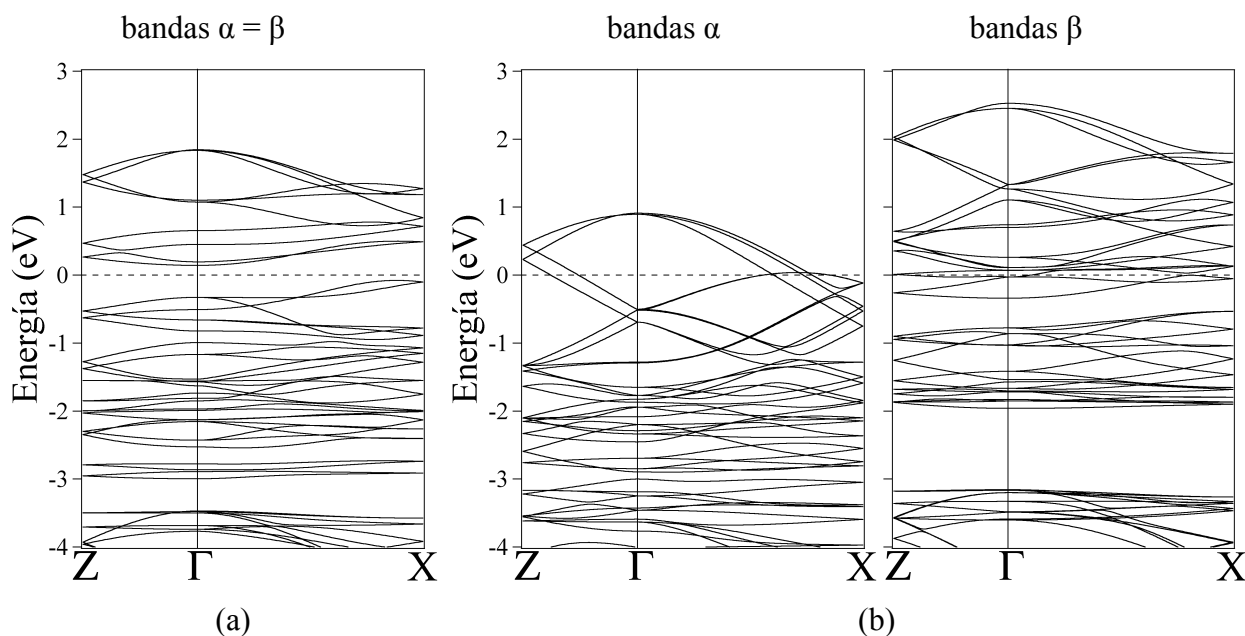


Figura 3. Estructura de bandas para CuFeS₂ calculadas con el funcional PBE con polarización de espín para las fases (a) AFM y b) FM. La línea a trazos indica el nivel de Fermi

En las figuras 3, 4 y 5 se muestran las estructuras de bandas calculadas con los funcionales PBE, PBE0 y B3LYP, respectivamente para los estados antiferromagnético y ferromagnético, respectivamente. A simple vista se puede observar que las propiedades electrónicas son muy dependientes la configuración de espín ya que las estructuras de bandas calculadas para el estado fundamental antiferromagnético (AFM) y el estado ferromagnético (FM) son muy diferentes entre si, independientemente del funcional utilizado.

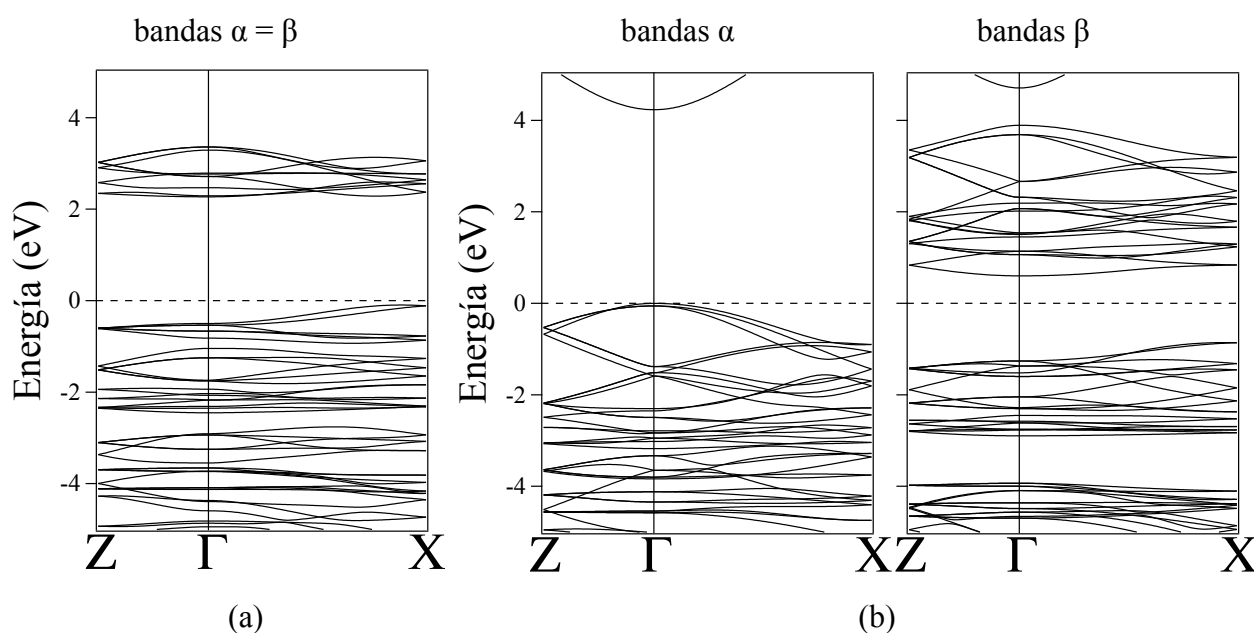


Figura 4. Estructura de bandas para CuFeS₂ calculadas con polarización de espín con el funcional PBE0 para las fases (a) AFM y b) FM.

Es evidente que las propiedades eléctricas de la calcopirita, para la que se ha observado un carácter semiconductor, están mejor descritas en los cálculos con los funcionales híbridos B3LYP y PBE0 ya que CuFeS₂ es un semiconductor con un gap óptico de alrededor de 0.7 eV mientras que nuestros cálculos predicen un gap indirecto para el estado antiferromagnético con valores de 0.14 eV, 1.82 eV y 2.20 eV con los funcionales PBE, B3LYP y PBE0, respectivamente. De estos resultados se puede argumentar que el funcional PBE da un valor demasiado pequeño para el gap y que por lo tanto no es demasiado adecuado para describir la estructura electrónica de este compuesto. Por lo tanto, desde ahora se presentarán solamente los resultados obtenidos con los funcionales híbridos.

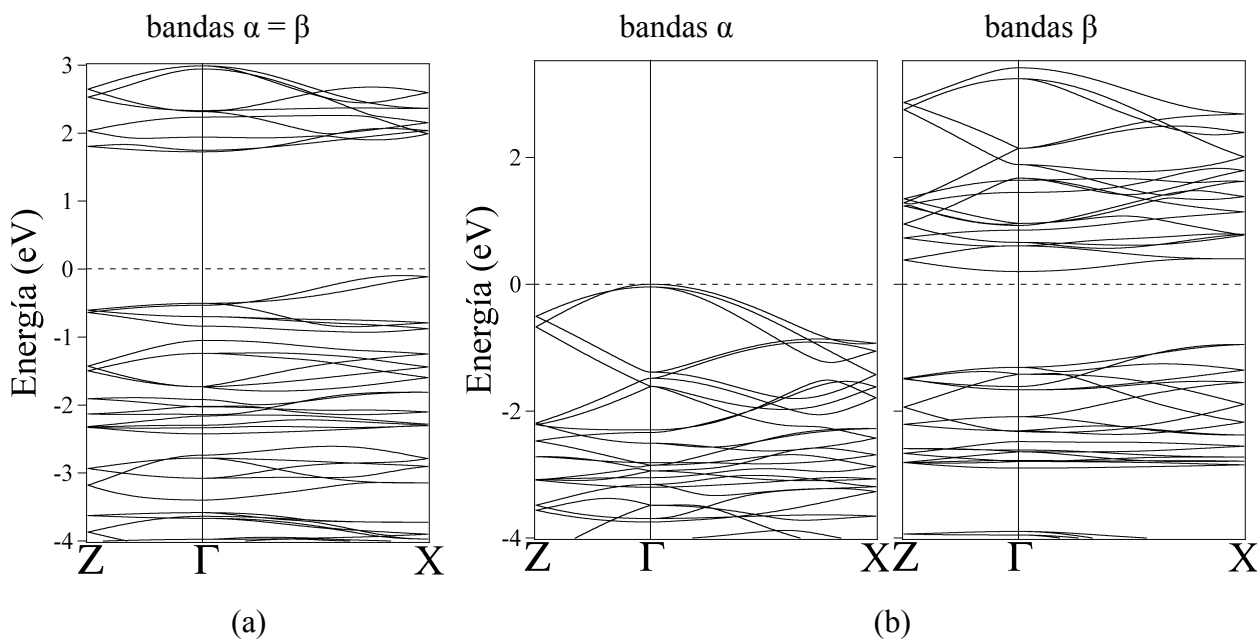


Figura 5. Estructura de bandas para CuFeS_2 calculadas con polarización de espín con el funcional B3LYP para las fases (a) AFM y b) FM.

A continuación se describirá el diagrama de densidad de estados (DOS) calculado utilizando el funcional B3LYP. Debido a que con el funcional PBE0 se obtiene una DOS muy parecida, no se presentará con el fin de simplificar la discusión.

En la figura 6 se muestra el diagrama de densidad de estados con sus proyecciones por grupos de orbitales más relevantes para CuFeS_2 . Se puede observar que para el estado AFM la distribución de la densidad electrónica es acorde a un esquema d^5 (alto espín) y d^{10} para el desdoblamiento de los orbitales d del hierro y del cobre, respectivamente. De este mismo análisis se puede llegar a la conclusión que la mejor asignación para los estados de oxidación formales en la calcopirita sería $\text{Cu}^+ \text{Fe}^{3+} (\text{S}^{2-})_2$.

En la figura 6, también se indican los niveles $e+t_2$ que para el caso del ordenamiento antiferromagnético no están fácil de distinguir porque los espines del hierro se encuentran opuestos entre sí, por lo tanto para observar el comportamiento de estos estados habría que enfocarse solo en las densidades electrónicas α .

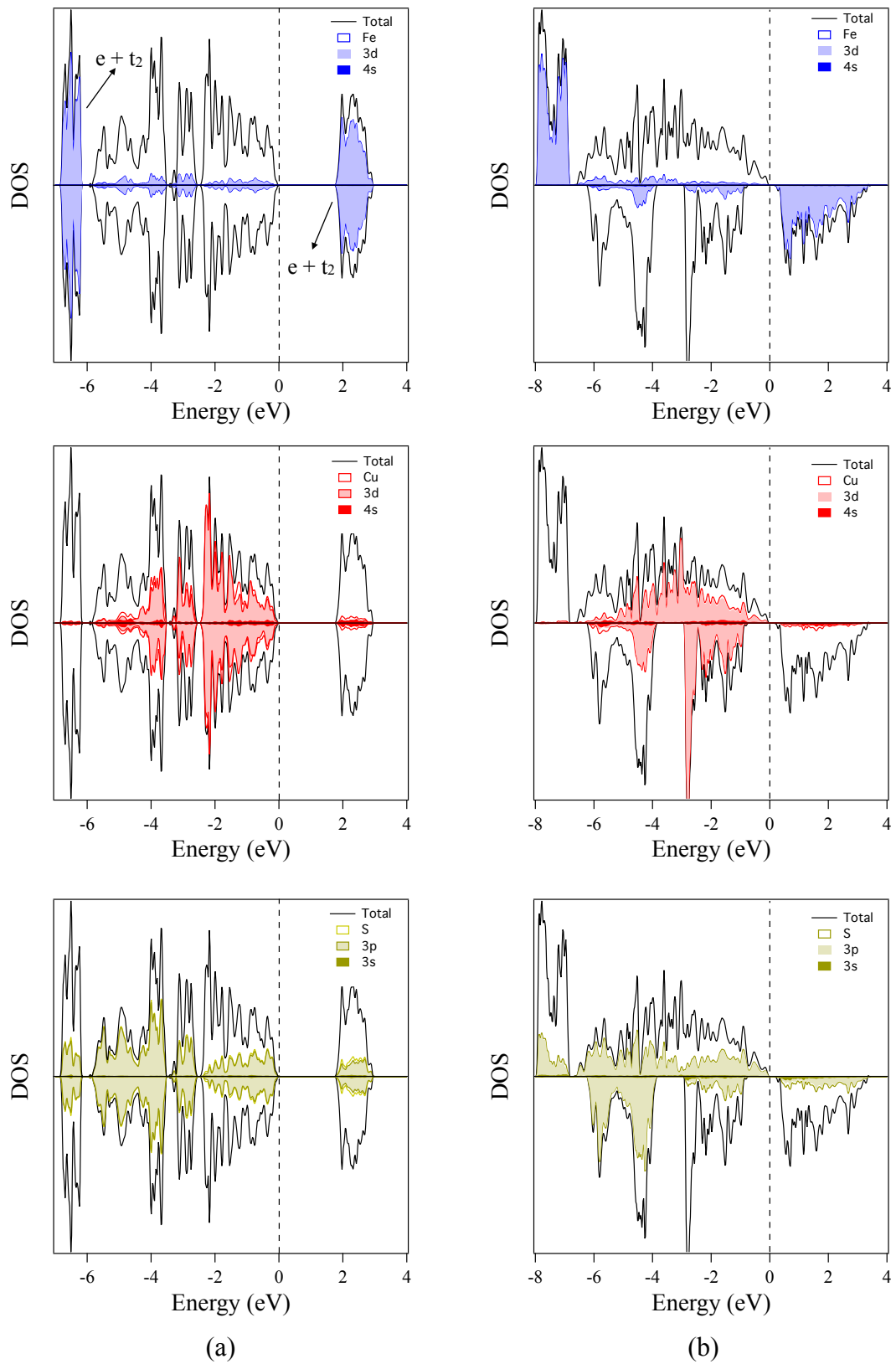


Figura 6. Densidad de estados y densidades de estados parciales (PDOS) de la calcopirita calculadas con el funcional B3LYP para Fe, Cu y S en los estados magnéticos (a) AFM y (b) FM.

Sin embargo, para la configuración ferromagnética se observa un extraño comportamiento en las densidades de estados. Analizando la densidad de estados para esta configuración de espín se ve que para los átomos de hierro se encuentra un importante pico doble de estados con electrones alfa en la zona alrededor de -7 eV y otro pico por encima del nivel de Fermi con predominio de los electrones beta, de manera que parece clara una configuración d^5 de alto espín para el hierro en el estado ferromagnético. El comportamiento extraño se da en la zona alrededor de los -4 y los -2 eV en la que se puede observar una gran asimetría en los picos de la DOS alfa y beta asociados a los átomos de cobre y azufre para los que en la fase antiferromagnética no se ha encontrado ninguna densidad de espín. Esta asimetría que se traduce en una mezcla importante de los orbitales del cobre con los del azufre en la densidad de estados correspondiente a los electrones alfa mientras que para la de los electrones beta se observa una clara división en dos picos, uno entre -6 y -4 eV debido mayoritariamente a los átomos de azufre y otro entre -3 y -1 eV debido mayoritariamente a los átomos de cobre hace que para esta configuración de espín la asignación cualitativa de estados de oxidación ya no sea tan simple.

También se puede deducir que para la banda de valencia la contribución más próxima al nivel de Fermi corresponde a los estados del Cu($3d$) y S($3p$), mientras que la banda de conducción se encuentra compuesta por los estados del Fe($3d$). Las contribuciones de los diferentes orbitales cerca del nivel de Fermi son similares en ambas configuraciones de espín. La diferencia entre ambas en lo que respecta a la densidad de estados tiene que ver más bien con la posición de los estados, ya que en la fase FM la densidad electrónica alfa se encuentran desplazada respecto de la beta en la banda de valencia, mientras que en la banda de conducción los estados Fe($3d$) se encuentran más deslocalizados que en la configuración AFM. Este efecto produce que el gap de banda prohibida sea más pequeño para el estado FM.

A continuación se discutirá el análisis de población (Mulliken) en el cual se compara la distribución de los electrones en las dos configuraciones de espín, AFM y FM, que se obtienen con los dos funcionales híbridos, PBE0 y B3LYP. En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos para las cargas netas de los átomos de hierro, cobre y azufre, así como las poblaciones de solapamiento para los enlaces Fe-S y Cu-S. Comparando los datos obtenidos con un mismo funcional para las dos configuraciones de espín, no se observan diferencias significativas que pudiesen justificar la diferencia observadas en las densidades de estados o sugerir un cambio en el estado de oxidación de alguna de las especies al pasar de la configuración antiferromagnética a la

ferromagnética. En la tabla 8 se muestran también las poblaciones de solapamiento para las que como en el caso de las cargas netas no se observan grandes diferencias entre las configuraciones de espín. Sin embargo, los valores obtenidos para estas poblaciones de solapamiento si que muestran un carácter mucho más iónico para los enlaces Fe-S que para los enlaces Cu-S ya que a pesar de tener distancias muy similares (tabla 2) la población de solapamiento Fe-S es ostensiblemente menor que la Cu-S independientemente de la configuración de espín o del funcional considerado.

Tabla 8. Carga neta y población de solapamiento obtenidas en un análisis de Mulliken con los funcionales PBE0 y B3LYP para las configuraciones ferromagnética (FM) y antiferromagnética (AFM) de la calcopirita

	PBE0		B3LYP	
	AFM	FM	AFM	FM
Cu	+0.59	+0.59	+0.55	+0.55
Fe	+1.96	+2.07	+1.88	+1.93
S	-1.27	-1.30	-1.21	-1.24
Cu-S	0.129	0.127	0.136	0.135
Fe-S	0.052	0.047	0.056	0.050

En la tabla 9 se muestran las densidades electrónicas totales y las correspondientes densidades de espín obtenidas para los átomos de Cu, Fe y S. En esta tabla se pueden observar diferencias entre los valores calculados para ambas configuraciones de espín, especialmente en lo que se refiere a la densidad de espín para los átomos de cobre y de azufre para los que se encuentra un valor no nulo con una pequeña polarización en los átomos de cobre y azufre de la fase ferromagnética. Esta diferencia podría estar en el origen del momento magnético del cobre que se deduce a partir de los datos experimentales. Específicamente, estas pequeñas polarizaciones se localizan en los orbitales $3d$ y $3p$ del cobre y $3p$ del azufre. Por otra parte, examinando la ocupación de los orbitales $3d$ del hierro se puede observar una ocupación aproximada de 6 electrones y no de 5 como es de esperar para la especie Fe^{3+} . Sin embargo, esto es debido al grado de covalencia no despreciable de los enlaces en este compuesto por lo que la transferencia electrónica desde el átomo menos electronegativo hacia el más electronegativo no es completa. Por lo tanto, examinando la distribución electrónica de acuerdo con un desdoblamiento de los orbitales d en un entorno

tetraédrico para el átomo de hierro se llega a la conclusión de que se encuentra en el estado de oxidación Fe^{3+} en ambas configuraciones de espín. Lo dicho anteriormente se encuentra en concordancia con la forma de la densidad de estados (DOS). En el capítulo 1 se discutió que no era posible distinguir alguna diferencia significativa entre el Cu para las fases AFM y FM. A pesar de que existe una pequeña densidad de espín para el cobre en la fase FM no es posible asociarlo con la especie Cu^{2+} , ya que observando la densidad de estados (figura 6) para el cobre no se observan estados $3d$ del cobre en la banda conducción que puedan justificar esta especie para la que tendríamos un hueco en la banda d . Esta polarización también se observa en los átomos de $3p$ del azufre y $3p$ del cobre, por lo tanto, el mecanismo que genera esta polarización no es tan obvio, pero si estaría indicando una dependencia de la polarización de espín en los átomos de cobre y de azufre con la orientación promedio de los espines del hierro que hay a su alrededor. Esto se discutirá más adelante cuando se traten los resultados provenientes de cálculos con superceldas para determinar las constantes de acoplamiento.

Tabla 9. Densidades electrónicas totales, $\rho = \alpha + \beta$, y de espín, $\sigma = \alpha - \beta$, para los átomos de Fe, Cu y S en la calcopirita obtenidas a partir de un análisis de población de Mulliken usando los funcionales híbridos PBE0 y B3LYP.

	B3LYP				PBE0			
	$\rho(\text{Fe})$	$\rho(3d)$	$\sigma(\text{Fe})$	$\sigma(3d)$	$\rho(\text{Fe})$	$\rho(3d)$	$\sigma(\text{Fe})$	$\sigma(3d)$
AFM	24.122	5.999	3.750	3.730	24.038	5.916	3.875	3.854
FM	24.069	5.938	3.895	3.863	23.993	5.863	3.996	3.963
	$\rho(\text{Cu})$	$\rho(3d)$	$\sigma(\text{Cu})$	$\sigma(3d)$	$\rho(\text{Cu})$	$\rho(3d)$	$\sigma(\text{Cu})$	$\sigma(3d)$
AFM	28.454	9.681	0.000	0.000	28.415	9.690	0	0
FM	24.070	9.675	0.257	0.140	28.409	9.685	0.226	0.119
	$\rho(\text{S})$	$\rho(3sp)$	$\sigma(\text{S})$		$\rho(\text{S})$	$\rho(3sp)$	$\sigma(\text{S})$	
AFM	17.213	7.213	0.000		17.274	7.244	0	
FM	17.242	7.242	0.424		17.299	7.214	0.389	

7. Cálculos de las constantes de acoplamiento

7.1. Metodología para el cálculo de constantes de acoplamiento en sólidos

Antes de discutir los resultados obtenidos se hará una pequeña introducción de la metodología utilizada para obtener las constantes de acoplamiento. A diferencia del caso molecular,

el hamiltoniano empleado en los sólidos extendidos es mucho más complejo debido a la presencia de varios caminos de intercambio con diferentes valores de J . Si se omiten efectos de acoplamiento espín-orbita, el hamiltoniano para una estructura extendida general es el siguiente:

$$\hat{H} = \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1)$$

donde \hat{S}_i y \hat{S}_j son los operadores de espín total de los diferentes centros paramagnéticos y J_{ij} corresponden a las constantes de acoplamiento entre los diferentes centros paramagnéticos. La periodicidad de la estructura permite restringir las interacciones a una sola celda unitaria. Además, en la mayoría de los casos, la interacción de intercambio se considera limitada solo a los vecinos más cercanos. Este hecho junto con la presencia de elementos de simetría adicionales en la estructura cristalina ayudan a reducir el conjunto de valores J_{ij} ¹⁵⁶.

El Hamiltoniano de Heisenberg se usa también para el cálculo de las constantes de acoplamiento utilizando métodos químico-cuánticos. Cuando se usan métodos de un solo determinante, tales como DFT o HF, las energías calculadas se encuentran relacionadas con los elementos de la matriz diagonal del Hamiltoniano de Heisenberg. Una vía alternativa y más sencilla para describir el sistema es considerando el hamiltoniano de Ising como un caso especial del Hamiltoniano de Heisenberg, en el cual solo se mantienen los términos diagonales. De esta manera se puede considerar que las funciones de onda obtenidas con los métodos de un solo determinante son funciones de onda de un hamiltoniano de Ising formulado con los mismos valores de J que el Hamiltoniano de Heisenberg original. Por esta razón, los valores de J obtenidos con métodos de un solo determinante son directamente comparables a los obtenidos experimentalmente¹⁵⁶.

Es importante destacar que una descripción detallada del espectro de más baja energía requiere incluir términos con ordenes más altos. En particular, algunos experimentos y cálculos usando funcionales híbridos^{157,158} proveen una evidencia de la importancia de incluir términos de interacciones a cuatro cuerpos^{159,160}. No obstante, también existe evidencia de que las interacciones a dos cuerpos entre los centros paramagnéticos vecinos más cercanos son suficientes para obtener predicciones fiables de las constantes de acoplamiento J ¹⁶¹. La búsqueda de estados electrónicos de baja energía del hamiltoniano de espín nos permite relacionar la magnitud de las constantes de acoplamiento magnético con las diferencias de energía entre los estados de espín apropiados de la ecuación (1).

7.2. Cálculos de las constantes de acoplamiento con funcionales híbridos

El procedimiento seguido para el cálculo del conjunto de constantes de acoplamiento en un sistema extendido como CuFeS_2 con n diferentes valores de J_{ij} consiste en el cálculo de $n+1$ energías que corresponden a diferentes distribuciones de espín dentro de la celda unitaria. Tales energías se encuentran relacionadas con los valores propios del hamiltoniano de Ising (idénticos a los elementos de la matriz diagonal del hamiltoniano de Heisenberg) y las podemos utilizar para obtener un sistema de n ecuaciones con n valores desconocidos de J_{ij} ¹⁵⁶.

Para un par de centros paramagnéticos en interacción, la diferencia en energía entre las configuraciones de espín de los estados antiferromagnético y ferromagnético viene dada por las siguientes ecuaciones, teniendo en cuenta si se incluye o no la proyección de espín:

$$\begin{array}{ll}
 E_{BS} - E_{HS} = (2S_1S_2 + S_2)J_{12} & E_{BS} - E_{HS} = 2S_1S_2J_{12} \\
 \text{Sin proyección de espín} & \text{Con proyección de espín}
 \end{array} \quad (2)$$

En un sólido esta aproximación se puede extender tan solo si se expresa la diferencia en energía entre las diferentes configuraciones de espín como una suma de interacciones entre los pares de centros paramagnéticos que se encuentran dentro de la celda unitaria y que se extienden a las celdas vecinas.

A partir de la celda unitaria de CuFeS_2 considerando solo electrones desapareados sobre los átomos de hierro y teniendo en cuenta las distancias de interatómicas (tabla 10) se puede predecir la presencia de tres posibles acoplamientos Fe-Fe (figura 7). Si se realizan cálculos con la celda convencional se pueden considerar diferentes configuraciones de espín en que sus diferencias de energía nos permitan obtener las tres constantes de acoplamiento. Teniendo en cuenta las distancias interatómicas indicadas en la tabla 10 es de esperar que el acoplamiento J_a asociado a la distancia $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ más corta sea mucho mayor que los otros dos.

Tabla 10 Distancias interatómicas asociadas a las tres constantes de acoplamiento que se consideran

Constantes de acoplamiento	Distancias Fe-Fe (Å)
J_a	4×3.713
J_b	4×5.289
J_c	8×6.415

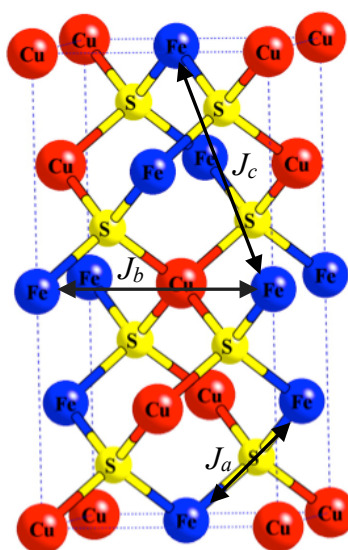


Figura 7. Estructura cristalina de CuFeS_2 mostrando las posibles interacciones magnéticas entre iones Fe^{3+} mediante flechas.

En la En la figura 8 se muestran las tres configuraciones de espín utilizadas para el cálculo de las constantes de acoplamiento. La configuración FM corresponde al estado ferromagnético con los espines de todos los átomos de hierro de la celda orientados en la misma dirección, mientras que la configuración AFM es la configuración antiferromagnética más estable para CuFeS_2 , con un ordenamiento antiparalelo de los espines de los átomos de Fe a lo largo del eje cristalográfico c . La configuración AFM' corresponde a otra configuración antiferromagnética menos estable.

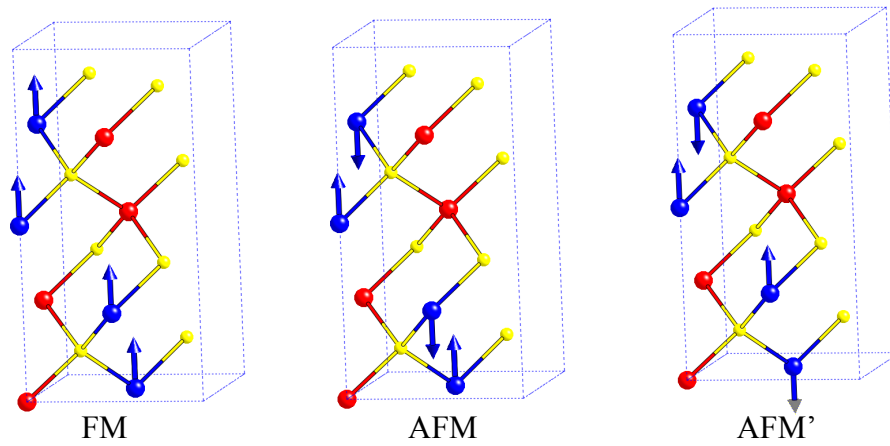


Figura 8. Representación esquemática de las tres configuraciones de espín consideradas para obtener las constantes de acoplamiento en CuFeS_2 a partir de la celda unitaria.

Es importante mencionar que usando una sola celda no es posible obtener tres ecuaciones linealmente independientes para las tres constantes de acoplamiento J_a , J_b y J_c por lo que no es posible calcular de manera independiente J_b y J_c , y por lo tanto, es necesario introducir una constante de acoplamiento efectiva $J_{b'} = J_b + J_c$ que tenga en cuenta los dos acoplamientos.

Para extraer las constantes de acoplamiento a partir de las diferencias de energía de las tres distribuciones de espín mostradas en la figura 8 se obtuvieron las siguientes expresiones aplicando la ecuación (2) sin considerar la proyección de espín:

$$\begin{aligned} E_{AFM} - E_{FM} &= 240J_a \\ E_{AFM'} - E_{FM} &= 120J_a + 480J_{b'} \end{aligned} \quad (3)$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que J_a se puede obtener de manera independientemente de la otra constante de acoplamiento, mientras que para el cálculo de $J_{b'}$, es necesario disponer primero de J_a . Las expresiones para las constantes de acoplamiento J_a y $J_{b'}$ en función de la energía de las tres configuraciones de espín de la figura 8 son:

$$J_a = \frac{(E_{AFM} - E_{FM})}{240} \quad J_{b'} = -\frac{1}{480} \left(\frac{E_{AFM} + E_{FM}}{2} - E_{AFM'} \right) \quad (4)$$

Realizando el mismo procedimiento, pero considerando la proyección de espín en la ecuación (2) se obtienen las siguientes expresiones para las diferencias en energía:

$$\begin{aligned} E_{AFM} - E_{FM} &= 200J_a \\ E_{AFM'} - E_{FM} &= 100J_a + 400J_{b'} \end{aligned} \quad (5)$$

y a partir de estas ecuaciones, las expresiones para las constantes acoplamiento con proyección de espín, que son las siguientes:

$$J_a = \frac{(E_{AFM} - E_{FM})}{200} \quad J_{b'} = -\frac{1}{400} \left(\frac{E_{AFM} + E_{FM}}{2} - E_{AFM'} \right) \quad (6)$$

En la tabla 11 se muestran los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento usando las metodologías sin y con proyección de espín. De los resultados obtenidos en la tabla 11, seguramente los valores de J_a son los más fiables, ya que fueron calculados de manera independiente y servirán para comparar posteriormente con los que se obtienen en cálculos con el programa SIESTA y el método PBE+U. Los valores de las constantes de acoplamiento obtenidas con el funcional B3LYP son algo mayores (en valor absoluto) que las obtenidas con el funcional PBE0. A pesar que no se dispone de constantes de acoplamiento deducidas a partir de datos experimentales, las densidades de espín (tabla 12) obtenidas con B3LYP son muy similares al momento magnético ($3.85 \mu_B$) obtenido por Donnay^{136,162} y esto puede ser un indicativo de que los cálculos con el funcional B3LYP se acercan más la situación real al reproducir correctamente la localización de los electrones desapareados sobre los átomos de hierro.

Tabla 11. Constantes de acoplamiento calculadas para CuFeS_2 utilizando los funcionales PBE0 y B3LYP.

Sin proyección de espín	J_a (K)	$J_{b'}$ (K)	$J_a/J_{b'}$
PBE0	-73.0	-2.5	29.2
B3LYP	-86.8	-3.8	22.8
Con proyección de espín	J_a (K)	$J_{b'}$ (K)	J_a/J_b
PBE0	-87.6	-3.0	29.2
B3LYP	-103.4	-4.6	22.5

De acuerdo a los resultados que se muestran en las tabla 9 y 12, en la calcopirita el cobre se presentaría como Cu(I) en su configuración más estable (AFM), pero para configuraciones de espín de más alta energía, sin poder llegar a considerarlo Cu(II), adquiriría una cierta polarización de espín dando lugar a un comportamiento magnético complejo en función de la temperatura.

Tabla 12. Densidades de espín para los átomos de Fe y Cu calculadas para CuFeS_2 utilizando los funcionales PBE y B3LYP.

	B3LYP		PBE0	
	σ_{Fe}	σ_{Cu}	σ_{Fe}	σ_{Cu}
AFM	3.75	0.00	3.88	0
AFM'	3.80	0.10	3.92	0.09
FM	3.89	0.26	4.00	0.23

Por lo tanto, en vista de los resultados obtenidos se puede argumentar que para el estado fundamental AFM los estados de oxidación de los diferentes átomos son, sin lugar a dudas, Cu^+ , Fe^{3+} y S^{2-} , permaneciendo el cobre en un estado diamagnético. Sin embargo, para las otras configuraciones de espín de más alta energía como la FM o la AFM' ya no es tan sencillo afirmarlo. Por otra parte, la transición de fase observada a $T > 50$ K podría deberse a la contribución de los espines del cobre como afirman en algunos artículos^{150,154} que, de lo que se desprende de nuestros cálculos, podría ser dependiente del ordenamiento de los espines del Fe a su alrededor. De lo

anterior se puede deducir que un cambio en la red de espines asociados al Fe a $T > |J_a|$ produciría la aparición de un momento magnético en los átomos de cobre. Si esto fuese así debería usarse otro hamiltoniano más complejo para describir el comportamiento magnético a temperaturas $T > |J_a|$ en el que se tuviese en cuenta la presencia de los espines desapareados sobre los átomos de cobre y su acoplamiento tanto entre ellos como con los espines sobre los átomos de hierro, aunque, en la práctica, esto no es tan sencillo.

7.3. Cálculos de las constantes de acoplamiento utilizando el método PBE+U

Como se ha visto en la sección anterior, el cálculo de las constantes de acoplamiento para el hierro utilizando la celda unitaria convencional solo permite obtener un valor promedio para las dos constantes más pequeñas. Con la finalidad de obtener valores para las tres constantes de acoplamiento de manera totalmente independiente es necesario considerar una supercelda $2 \times 1 \times 1$. Debido al costo computacional asociado con el cálculo de superceldas fue necesario realizar los cálculos utilizando el paquete computacional SIESTA, que a diferencia de CRYSTAL09 no tiene implementados funcionales híbridos. Sin embargo, para solucionar en parte este problema se han realizado cálculos utilizando el método PBE+U¹⁵², con la finalidad de mejorar la descripción de los electrones localizados en los orbitales $3d$ de los átomos de hierro. En CuFeS_2 , este método describe bien su carácter semiconductor dando resultados similares a los obtenidos con CRYSTAL09 utilizando funcionales híbridos.

7.4. Constantes de acoplamiento calculadas con la celda convencional

Antes de realizar los cálculos con la supercelda hemos repetido los cálculos con la celda convencional para poder observar si el hecho de hacer la celda más grande tiene un efecto significativo en la determinación de las constantes de acoplamiento. Además, estos resultados mostrados en la tabla 13, sirvieron también para compararlos con los cálculos realizados con el programa CRYSTAL09 (tabla 11). Con respecto a lo anterior, se puede observar, como era de esperar, que las constantes de acoplamiento calculadas utilizando el funcional PBE con ambos paquetes no presentan diferencias significativas. Sin embargo, entre los funcionales B3LYP y PBE

+U, existen diferencias en los valores, dependiendo si se escogen las constantes de acoplamiento derivadas de soluciones con o sin proyección de espín.

El uso de las expresiones sin proyección de espín con las soluciones de simetría rota (*broken symmetry*) como la energía del estado de bajo espín dentro del marco DFT ha generado mucha controversia entre diferentes autores ^{155,163,164}. Polo *et al.* han demostrado que el error de auto-interacción de los funcionales de intercambio comúnmente usados simula efectos de correlación entre pares de largo alcance en una forma desconocida ^{165,166}. Así, parece ser que el uso de técnicas con proyección de espín en cálculos DFT probablemente produce un doble conteo de tales efectos. Es decir, en estos casos el uso de técnicas sin proyección de espín reproduce mejor las constantes de acoplamiento, aunque desde el punto de vista teórico no sean estrictamente válidas. Sin embargo, para un espín $S = 5/2$ como el que presentan los átomos de hierro, como se puede observar en la tabla 13 no se aprecian diferencias significativas en los valores calculados para las constantes de acoplamiento si se usa o no la proyección de espín.

Tabla 13. Constantes de acoplamiento calculadas para CuFeS₂ utilizando el funcional PBE+U con U=4.6 (SIESTA) y con el funcional híbrido PBE0 (CRYSTAL09).

Sin proyección	J_a (K)	J_b (K)	J_a/J_b
PBE+U	-67.2	-4.2	16
PBE0	-73.0	-2.5	29.2
Con proyección	J_a (K)	J_b (K)	J_a/J_b
PBE+U	-80.6	-5.1	15.8
PBE0	-87.6	-3.0	29.2

En la tabla 14 se muestran las densidades de espín obtenidas para el hierro y el cobre. Para los cálculos con el método PBE+U se puede apreciar que para la configuración antiferromagnética más estable (AFM), no se aprecia una densidad de espín que pueda justificar electrones desapareados en los átomos de cobre. Estos resultados se encuentran en concordancia a los obtenidos con el funcional híbrido PBE0. Además, también se observa en las densidades de espín

de los átomos de cobre una dependencia con respecto a los espines de los átomos de Fe similar a la que se obtiene utilizando el funcional híbrido PBE0.

Tabla 14. Densidades de espín para los átomos de Fe y Cu calculadas para CuFeS_2 utilizando los funcionales PBE+U (SIESTA) y PBE0 (CRYSTAL09).

	PBE+U		PBE0	
	ρ_{Fe}	ρ_{Cu}	ρ_{Fe}	ρ_{Cu}
FM	4.15	0.26	4.00	0.23
AFM'	4.05	0.06	3.92	0.09
AFM	3.99	0.00	3.88	0

7.5. Constantes de acoplamiento calculadas con una supercelda 2x1x1

A continuación, una vez que se ha visto que para la celda convencional se obtienen prácticamente los mismos valores para las constantes de acoplamiento usando los métodos PBE+U o PBE0, se presentarán los cálculos realizados con una supercelda 2x1x1 que permiten obtener las tres constantes de acoplamiento de manera independiente. En la figura 9 se muestra la estructura de la supercelda con las cuatro constantes de acoplamiento que se han considerado teniendo en cuenta la posibilidad de una cuarta interacción que no se puede describir usando la celda convencional más pequeña.

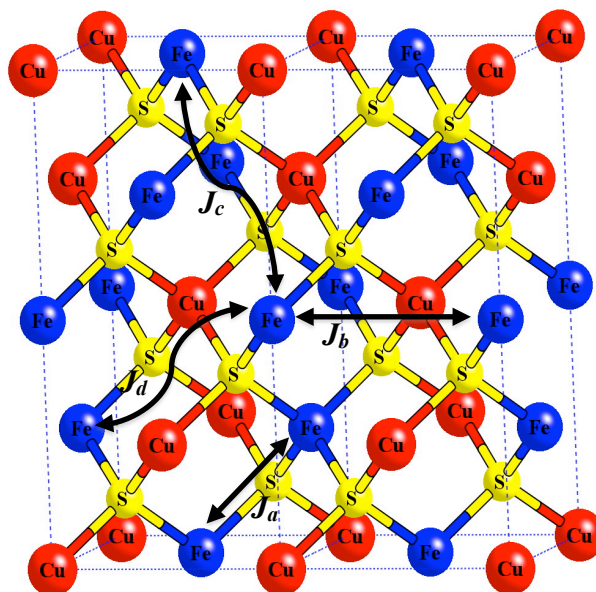


Figura 9. Supercelda 2x1x1 usada para determinar las constantes de acoplamiento.

En la tabla 15 se encuentran las distancias de enlace para las constantes de acoplamiento. De acuerdo a las distancias de enlace cabría esperar que J_d no tuviese un valor significativo, pero como veremos más adelante fue útil para obtener un conjunto de constantes de acoplamiento linealmente independientes entre sí.

Tabla 15. Distancias de las cuatro constantes de acoplamiento

Constantes de acoplamiento	Distancias Fe-Fe (Å)
J_a	4×3.713
J_b	4×5.289
J_c	8×6.415
J_d	8×6.462

En la figura 10 se muestran las distribuciones de espín usadas para el cálculo de las constantes de acoplamiento. A diferencia de lo que se hizo con la celda convencional, para obtener

las constantes de acoplamiento en este caso fue necesario considerar un mayor número de configuraciones de espín.

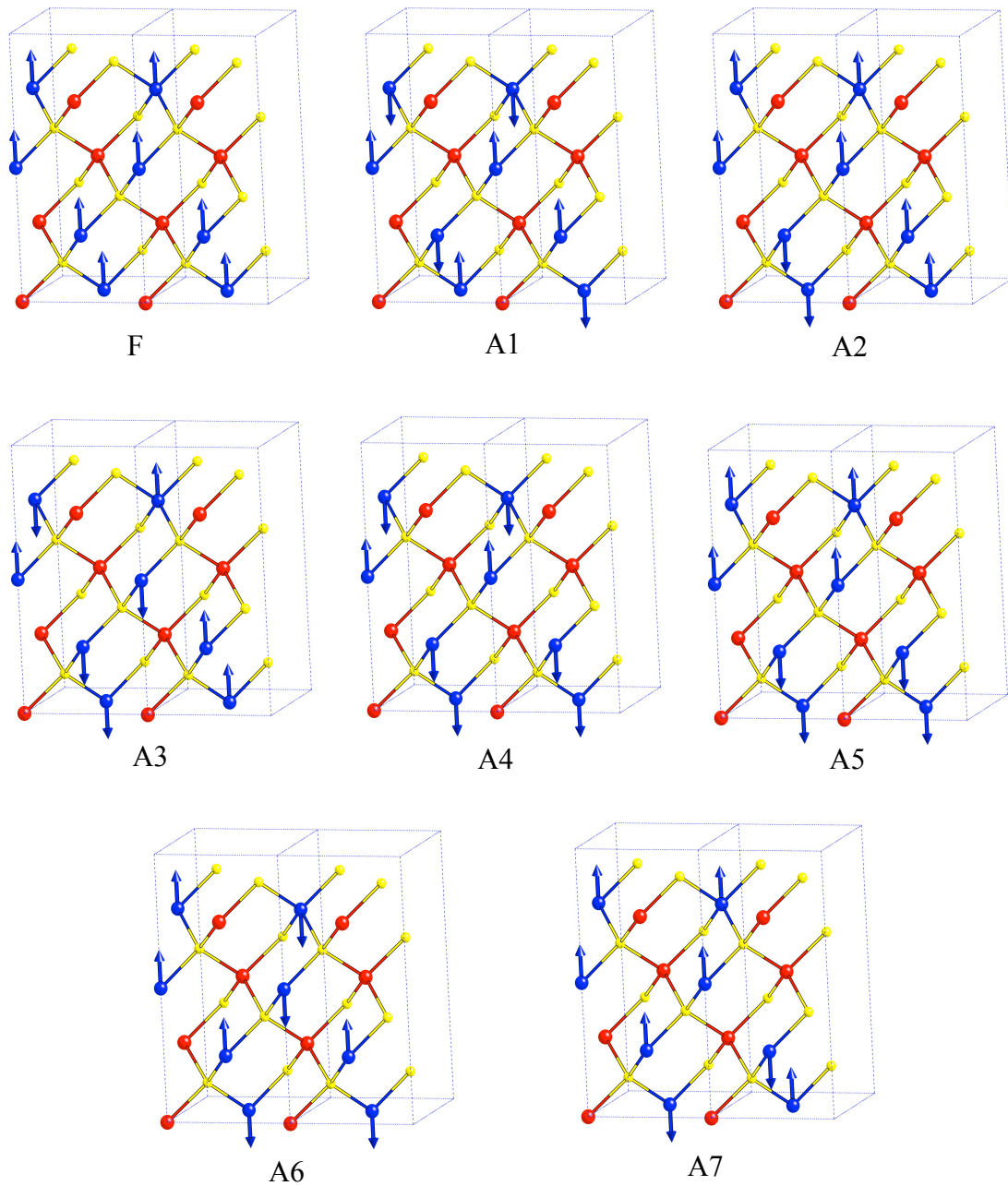


Figura 10. Representación esquemática de las ocho configuraciones de espín necesarias para obtener las constantes de acoplamiento en CuFeS₂.

Las constantes de acoplamiento fueron calculadas sin y con proyección de espín y con los funcionales PBE+U con $U=4.6$ eV¹⁵³ y 6.7 eV. También se probó el cálculo con un valor de $U = 6.7$

eV porque hemos observado que normalmente en el programa SIESTA los valores del parámetro de Hubbard que se usan son mayores a los que se describen en la literatura. Básicamente, estos cálculos se realizaron para observar si había un efecto importante en los cálculos al hacer el valor de la U más grande.

A continuación se muestran las diferencias de energías obtenidas a partir de las distintas distribuciones de espín en la supercelda $2 \times 1 \times 1$ aplicando la ecuación (2) sin proyección de espín.

$$\begin{aligned}
 E_{A1} - E_F &= 360J_1 + 120J_2 + 480J_3 + 480J_4 \\
 E_{A2} - E_F &= 120J_1 + 120J_2 + 480J_3 + 480J_4 \\
 E_{A3} - E_F &= 240J_1 + 240J_2 + 480J_3 + 480J_4 \\
 E_{A4} - E_F &= 240J_1 + 480J_3 + 480J_4 \\
 E_{A5} - E_F &= 240J_1 + 960J_3 + 480J_4 \\
 E_{A6} - E_F &= 240J_1 + 120J_2 + 480J_3 + 240J_4 \\
 E_{A7} - E_F &= 240J_1 + 120J_2 + 480J_3 + 720J_4
 \end{aligned} \tag{7}$$

Las expresiones para obtener las constantes de acoplamiento a partir de las diferencias de energías anteriores son las siguientes:

$$J_a = \frac{(E_{A1} - E_{A2})}{240} \quad J_b = \frac{(E_{A3} - E_{A4})}{240} \quad J_c = \frac{(E_{A5} - E_{A4})}{480} \quad J_d = \frac{(E_{A6} - E_{A7})}{480} \tag{8}$$

Para calcular las constantes de acoplamiento considerando la proyección de espín se obtuvo el siguiente conjunto de ecuaciones para las diferencias de energía entre configuraciones de espín:

$$\begin{aligned}
 E_{A1} - E_F &= 300J_a + 100J_b + 400J_c + 400J_d \\
 E_{A2} - E_F &= 100J_a + 100J_b + 400J_c + 400J_d \\
 E_{A3} - E_F &= 200J_a + 200J_b + 400J_c + 400J_d \\
 E_{A4} - E_F &= 200J_a + 400J_c + 400J_d \\
 E_{A5} - E_F &= 200J_a + 800J_c + 400J_d \\
 E_{A6} - E_F &= 200J_a + 100J_b + 400J_c + 600J_d \\
 E_{A7} - E_F &= 200J_a + 100J_b + 400J_c + 200J_d
 \end{aligned} \tag{9}$$

a partir de las que se encuentran las siguientes expresiones para las constantes de acoplamiento:

$$J_a = \frac{(E_{A1} - E_{A2})}{200} \quad J_b = \frac{(E_{A3} - E_{A4})}{200} \quad J_c = \frac{(E_{A5} - E_{A4})}{400} \quad J_d = \frac{(E_{A6} - E_{A7})}{400} \quad (10)$$

En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos para las constantes de acoplamiento usando estas expresiones. Los valores obtenidos para J_a son muy similares a los calculados con la celda convencional y que se muestran en la tabla 13. Todas las constantes de acoplamiento consideradas son antiferromagnéticas y como era de esperar la constante J_a es mucho mayor (en valor absoluto) que el resto de constantes. Tal como se puede observar, los valores obtenidos considerando la proyección de espín son un poco mayores a los obtenidos sin proyección de espín. En cierto modo el hecho que los iones Fe^{3+} posean un espín $5/2$ ayuda a que las diferencias no sean tan grandes entre ambas técnicas, es decir sin y con proyección de espín. También es importante mencionar que al hacer el parámetro U más grande, los valores de las constantes de acoplamiento se hacen algo más pequeños.

Tabla 16. Constantes de acoplamiento J (K) calculadas para CuFeS_2 con PBE+ U .

	Sin proyección de espín		Con proyección de espín	
	U=4.6	U=6.6	U=4.6	U=6.6
J_a	-68.5	-56.5	-82.2	-67.8
J_b	-11.4	-8.6	-13.7	-10.4
J_c	-4.4	-3.1	-5.3	-3.7
J_d	-4.3	-3.4	-5.2	-4.1

En la figura 11 se muestran los mapas de densidades de espín para todas las distribuciones de espín utilizadas incluyendo el mapa de densidad de espín para la configuración antiferromagnética más estable (AFM) mientras que en la tabla 17 se presentan las energías relativas a la configuración más estable, calculadas con los dos valores diferentes del parámetro U .

Tabla 17. Energías (en meV) obtenidas para las diferentes configuraciones de espín consideradas tomando como punto cero el estado fundamental AFM.

U	AFM	A1	A3	A6	A5	A7	A4	A2	FM
4.6 eV	0.0	70.8	144.6	147.7	151.1	170.2	174.1	247.9	399.9
6.6 eV	0.0	61.0	123.3	125.4	129.6	143.0	145.6	206.9	326.9

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 17 y a los mapas de densidad de espín que se muestran en la figura 11, a medida que aumenta la diferencias en energía respecto al estado fundamental comienza a aparecer una densidad de espín sobre los átomos de cobre y azufre. Está claro que el estado fundamental es la distribución de espín AFM que presenta densidades de espín casi nulas en los átomos de cobre y azufre, pero ya que la diferencia en energía con respecto a otros estados no es muy grande, las propiedades magnéticas del material podrían estar afectadas por la población al aumentar la temperatura de estados de baja energía para los que el momento magnético del cobre no es estrictamente cero justificando la predicción desde el punto de vista experimental de la existencia de un momento magnético variable asociado a los átomos de cobre.

En la figura 12 se encuentran algunas densidades de estados escogidas para algunas distribuciones de espín en orden creciente de energía. Tal como se puede ver en esta figura, las densidades de estados para las distribuciones magnéticas AFM, A3 y A5 son similares, aunque como se puede observar hay variaciones en la magnitud del gap. De hecho como ya se ha visto anteriormente el gap entre las bandas de valencia y conducción decrece al pasar del estado AFM al FM. De hecho, las distribuciones de espín A4 y FM poseen un carácter metálico, aunque se debe tener precaución ya que los cálculos B3LYP para el estado FM predicen más bien un carácter semimetálico que metálico.

Mediciones experimentales recientes en función de la temperatura de la resistividad y de difracción de neutrones simultáneas indican una anomalía cerca de los 600°C atribuida a un cambio en la conductividad de la calcopirita que pasaría de ser extrínseca a intrínseca¹³⁰. Este hecho podría tener una relación con los cambios en el gap que se observan para las distribuciones de espín de más baja energía. Por otra parte, en este mismo artículo los autores atribuyen la destrucción del ordenamiento antiferromagnético a una transición estructural más que a la T_N . Sin embargo, debido a que este proceso se lleva a alta temperatura y conlleva una pérdida de azufre en la estructura, la caracterización estructural de la estructura cúbica no es fiable.

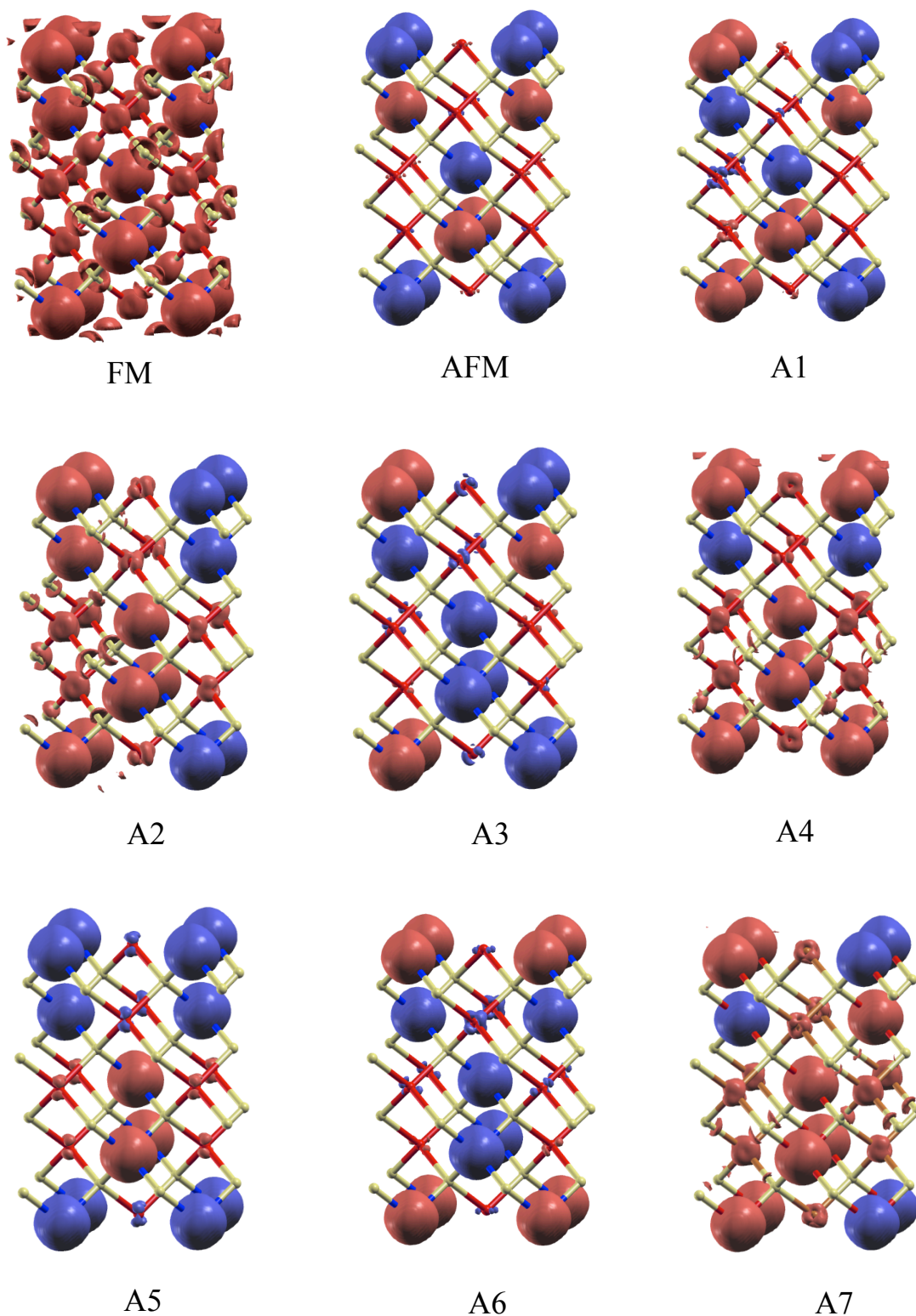


Figura 11. Mapas de densidad de espín para las diferentes configuraciones magnéticas calculadas. Las superficies de isodensidad representadas corresponden a un valor de $0.01 e^- \text{ bohr}^{-3}$. Regiones de color rojo indican poblaciones de espín positivas y las de color azul poblaciones de espín negativas.

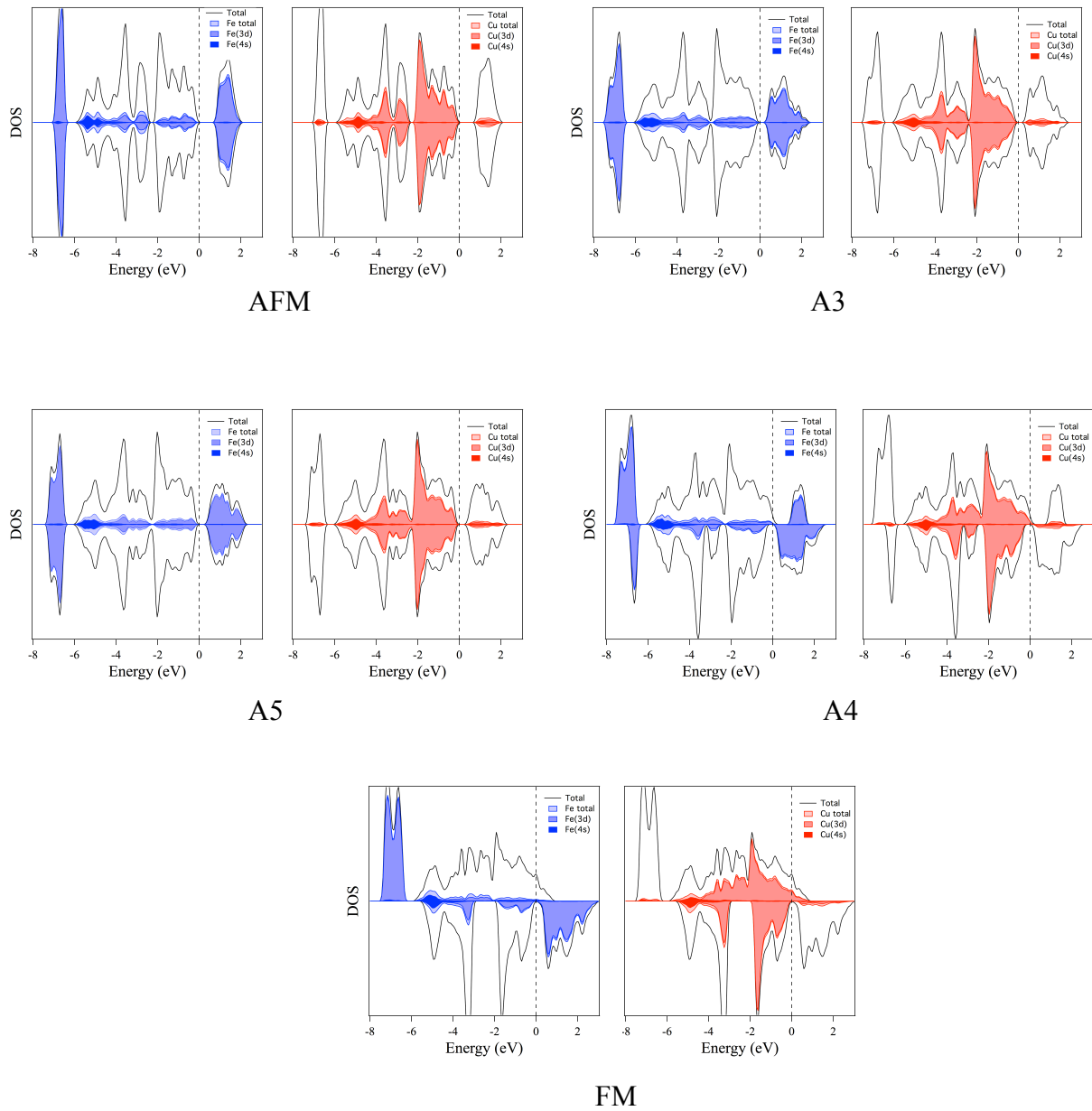


Figura 12. Densidades de estados (DOS) para algunas distribuciones de espín.

8. Mediciones de la susceptibilidad magnética en muestras de polvo de CuFeS_2

La única manera de corroborar la validez de los valores de las constantes de acoplamiento que habíamos calculado era simular una curva de susceptibilidad magnética para compararla con una experimental. Sin embargo, de las mediciones de susceptibilidad magnética que se encuentran en la literatura muy pocas dan cuenta de mediciones a bajo campo. Debido a esta situación, hemos tenido una colaboración con un grupo chileno que nos envió muestras de polvo CuFeS_2 previamente caracterizadas para poder medir sus propiedades magnéticas.

A las muestras se les realizaron dos mediciones de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a dos intensidades de campo diferentes: 100 Oe y 5000 Oe que se muestran en las figuras 13 y 14, respectivamente. A los datos obtenidos se les realizaron correcciones diamagnéticas

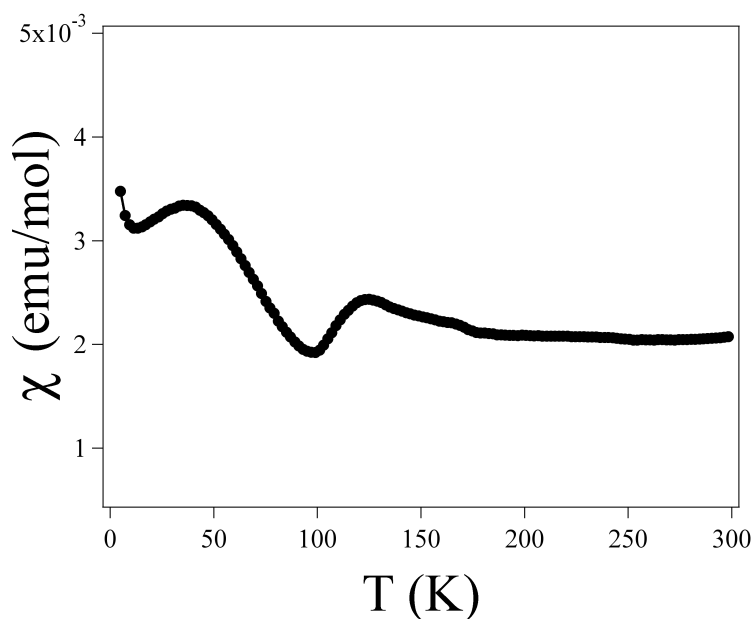


Figura 13. Susceptibilidad magnética en muestras de polvo con el régimen de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) con una intensidad de campo magnético externo de 100 Oe.

El comportamiento magnético complejo que se observa en la figura 13 se encuentra en concordancia con un artículo publicado, en el cual se presentan mediciones de susceptibilidad magnética a 1500 Oe sobre muestras de CuFeS_2 natural¹³⁰ con lo cual se puede descartar que el comportamiento complejo observado para estas muestras sea debido a la presencia de impurezas

paramagnéticas en las muestras naturales. Quizás, el comportamiento complejo mostrado a bajo campo puede ser la razón de que existan tan pocas mediciones de susceptibilidad magnética a bajo campo publicadas.

En la figura 14 se muestra la curva de susceptibilidad magnética obtenida a 5000 Oe y que concuerda muy bien a la curva de susceptibilidad magnética obtenida por Popov et al ¹⁶⁸ a una intensidad de campo de 5250 Oe.

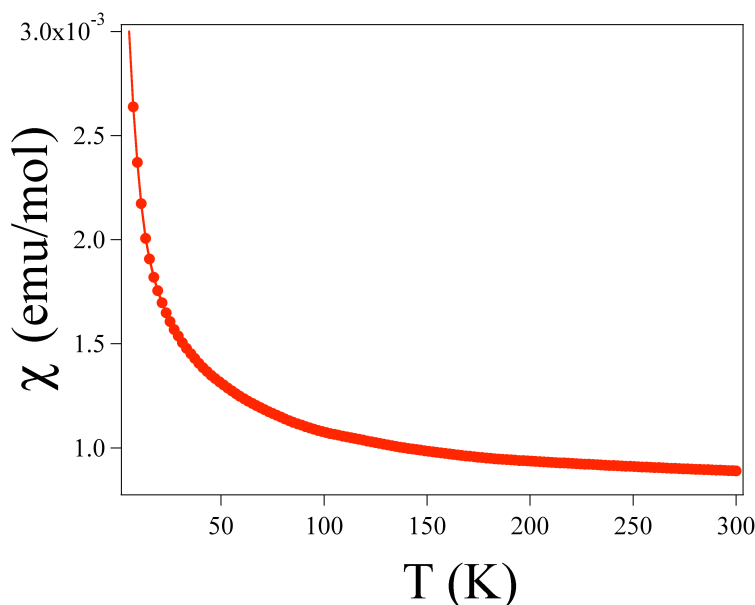


Figura 14. Susceptibilidad magnética en muestras de polvo medidas con una intensidad de campo magnético externo de 5000 Oe.

9. Simulación de la curva de susceptibilidad magnética.

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos al intentar simular la curva de susceptibilidad magnética experimental obtenida a bajo campo. Para realizar la simulación se utilizó el paquete computacional ALPS ^{169,170} que permite calcular la susceptibilidad magnética aplicando varias metodologías implementadas. En nuestro caso simulamos la curva de susceptibilidad magnética realizando una simulación de Montecarlo para un sistema periódico utilizando el modelo de Heisenberg clásico debido al tamaño del sistema.

Como no se dispone de constantes de acoplamiento para el cobre, éstas fueron introducidas artificialmente en el modelo. Además por simplicidad se tuvo en cuenta que la red de cobres era

independiente de la red de hierro, es decir, que en el modelo solo se consideraron las interacciones Fe-Fe y Cu-Cu, pero no se tuvo en cuenta posibles acoplamientos Cu-Fe.

Para llevar a cabo este procedimiento, el primer cálculo de prueba consistió en utilizar una constante de acoplamiento para el cobre cuyo valor numérico fue obtenido teniendo en cuenta la proporción que existe entre las densidades de espín del cobre y el hierro observada en nuestros cálculos que inicialmente tenía un valor de 3.0. Después se utilizaron valores más altos para conseguir un mejor ajuste. Al final llegamos a la conclusión de que nuestro modelo no era el apropiado para describir correctamente el comportamiento magnético a baja temperatura. Con estos parámetros (línea verde) se obtiene una curva que se ajusta relativamente bien a los datos experimentales a altas temperaturas, pero a bajas no, tal como se puede observar en la figura 15. Sin embargo, después de varias pruebas se encontró que los ajustes que mejor concordaban con la curva experimental son los tres que se muestran en rojo, azul y naranja (figura 15). Cabe mencionar que aproximadamente desde 150 K hacia adelante todas las curvas parecen ajustarse bien y es indicativo del comportamiento paramagnético de los átomos de cobre.

A pesar que los modelos teóricos utilizados no describen correctamente el comportamiento a baja temperatura. Esto se puede atribuir en primer lugar que en el acoplamiento Cu-Cu puede que los efectos cuánticos, que no consideramos en nuestro modelo, sean importantes. Por otra parte, puede que exista un acoplamiento Cu-Fe que tampoco hemos considerado. Y otro factor que hay que tener en cuenta es que de lo que hemos visto en nuestros cálculos de estructura electrónica parece ser que el momento magnético de los átomos de cobre no es constante al variar la temperatura (figura 11) con lo cual se debería utilizar un Hamiltoniano más complejo que tuviera este hecho en cuenta si se quiere simular correctamente la variación de la susceptibilidad magnética de este compuesto con la temperatura.

En resumen, lo que podemos decir es que aparentemente con el aumento de la temperatura los átomos de cobre participarían en el comportamiento magnético de la calcopirita, pero a baja temperatura el modelo que hemos usado no resulta satisfactorio para describir el comportamiento magnético en la calcopirita.

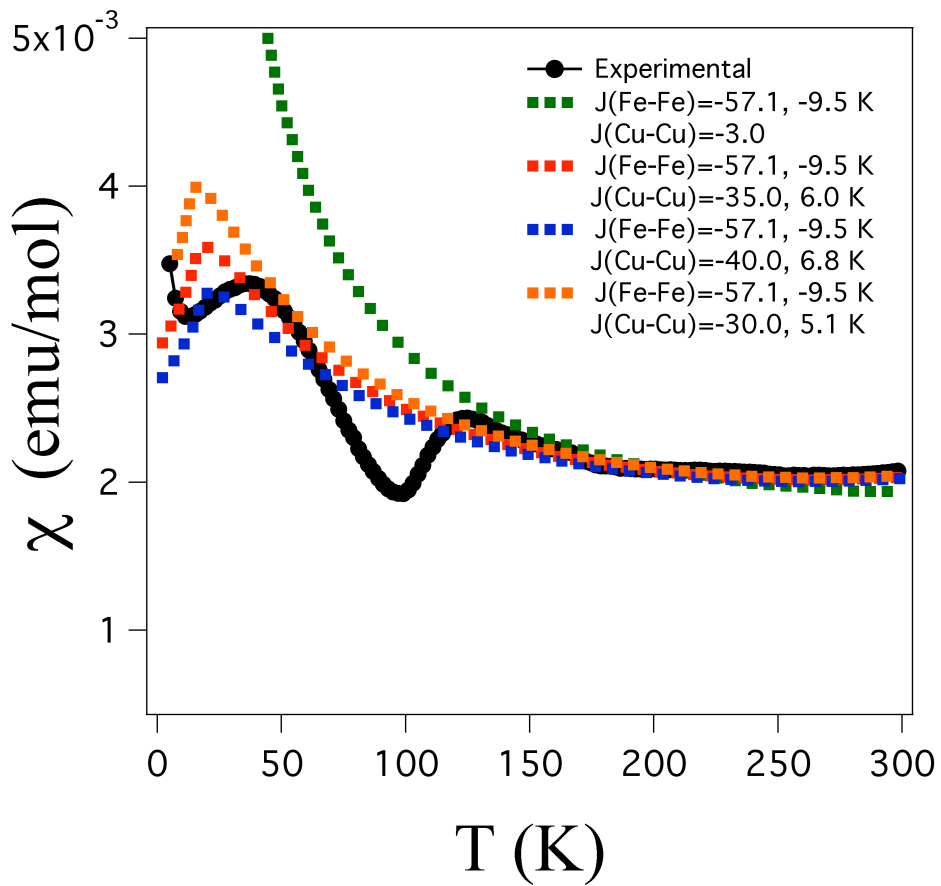


Figura 15. Curvas de susceptibilidad magnética calculadas y comparadas con la experimental (en negro).

4. Sulfuros Cuaternarios ACuFeS₂

1. Introducción

Las baterías de litio recargables gozan hoy en día de una gran popularidad como una fuente conveniente de energía para aparatos portátiles (Figura 1). Su alta densidad de energía y poder hacen posible su uso en celulares y computadores portátiles con unos tiempos razonables de funcionamiento entre recarga y recarga. No obstante, la tecnología crea cada día aparatos portátiles más complejos con más funciones, por lo tanto, se requieren baterías recargables con densidades de energía más altas y ciclos de vida más largos con reducido costo.



Figura 1 Varios aparatos portátiles (b) Prius, HEV por Toyota

Los sulfuros cuaternarios laminares que se forman por la reacción entre un metal alcalino y la calcopirita, CuFeS₂, han sido candidatos para cátodos de baterías. En particular, el LiCuFeS₂ ha sido considerado como cátodo en aplicaciones de baterías de litio secundarias a alta temperatura¹⁷¹.

La reacción de metales alcalinos con la calcopirita, que como hemos visto en el capítulo anterior, posee una estructura tridimensional (3D), permite la formación de nuevos sulfuros cuaternarios laminares (2D) con fórmula ACuFeS₂ (A=Li, Na, K, Cs)^{124,171-174}. Dependiendo del tamaño del ion alcalino intercalado, A, se han descrito dos tipos de estructuras cristalinas diferentes. La reacción con los metales alcalinos, tales como Li o Na, con radios iónicos menores a 1.0 Å conduce a la formación de una estructura trigonal de tipo CaAl₂Si₂. Por otro lado, la reacción con

metales alcalinos más grandes tales como K, Rb, o Cs, ccon radios iónicos mayores a 1.0 Å dan como resultado la formación de una estructura tetragonal de tipo ThCr_2Si_2 (Figura 2).

La estructura cristalina de los calcogenuros cuaternarios derivados de la calcopirita, CuFeS_2 , se puede racionalizar mediante reglas muy simples que provienen del estudio de estructuras cristalinas ideales ¹⁷⁵:

- i) Los átomos de azufre y los metales alcalinos forman juntos un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (*fcc*) distorsionado.
- ii) Los sitios tetraédricos formados por 4 átomos de azufre son ocupados por átomos de metales de transición, pero cuando al menos un metal alcalino comparte uno de los vértices del tetraedro, el hueco tetraédrico se queda vacante.

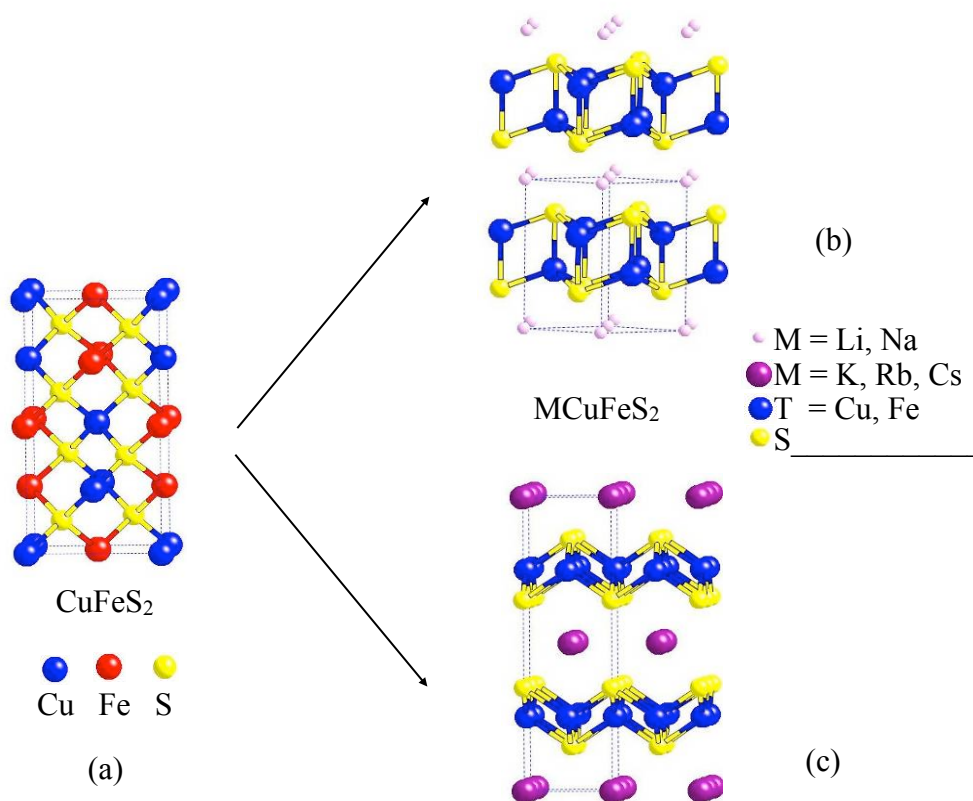


Figura 2 (a) Calcopirita, CuFeS_2 (b) ACuFeS_2 ($A = \text{Li, Na}$) con estructura de tipo CaAl_2Si_2 (c) ACuFeS_2 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) con estructura de tipo ThCr_2Si_2 .

En la Tabla 1 se muestran las constantes de celda, grupos espaciales y números de unidades fórmula por celda unitaria (*Z*) para la familia de compuestos derivados de la calcopirita.

Tabla 1 Estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos X para la calcopirita y los sulfuros cuaternarios ACuFeS₂.

Composición	<i>a</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>Z</i>	Grupo Espacial	Ref.
CuFeS ₂	5.289	10.423	4	<i>I42d</i> (n°164)	236
LiCuFeS ₂	3.807	6.352	1	<i>P3m1</i> (n°164)	171
NaCuFeS ₂	3.863	6.873	1	<i>P3m1</i> (n°164)	124
KCuFeS ₂	3.837	13.384	2	<i>I4/mmm</i> (n°139)	172
RbCuFeS ₂ *	3.886	13.673	2	<i>I4/mmm</i> (n°139)	181
CsCuFeS ₂	3.942	14.238	2	<i>I4/mmm</i> (n°139)	173

*Los autores determinaron las constantes de celda del compuesto RbCuFeS₂, pero su estructura cristalina completa no ha sido publicada.

En las Figura 2 se muestran las estructuras de tipo ThCr₂Si₂ y CaAl₂Si₂ adoptadas por los sulfuros cuaternarios ACuFeS₂. En ambos compuestos se encuentran capas [CuFeS₂]⁻ entre las que se intercalan los cationes alcalinos M⁺. La interacción entre éstos y las capas aniónicas son de naturaleza básicamente iónica. En ambas estructuras los metales de transición (Fe, Cu) se sitúan en el centro de un tetraedro S₄ como el mostrado en la Figura 4.3.

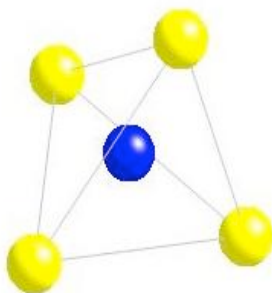


Figura 3 Tetraedro S₄ con un metal de transición (M = Fe, Cu) localizado en el centro.

En las dos estructuras alternativas, estos tetraedros se empaquetan de manera diferente para formar las capas $[\text{CuFeS}_2]^-$. En la Figura 4a se representa un empaquetamiento de tetraedros que comparten cuatro de sus seis aristas formando la capa covalente en la estructura ThCr_2Si_2 y en la Figura 4a un empaquetamiento de tetraedros que comparten tres de sus aristas para formar la capa covalente en la estructura CaAl_2Si_2 .

A continuación se pasará a detallar las características físicas y estructurales más relevantes para cada una de las fases conocidas, agrupando la discusión según el tipo de estructura.

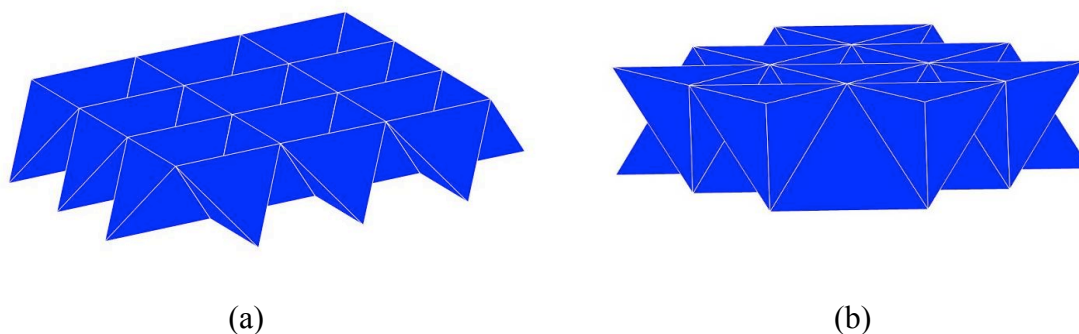


Figura.4. Estructura de las capas covalentes $[\text{CuFeS}_2]^-$ en la estructura tipo (a) ThCr_2Si_2 y (b) CaAl_2Si_2

2. Sulfuros cuaternarios con estructura tipo CaAl_2Si_2

2.1. Estructura cristalina

Los calcogenuros laminares con estructura de tipo CaAl_2Si_2 han sido ampliamente estudiados, en especial aquellos que contienen litio en su estructura, debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas en baterías de litio secundarias. Entre estos se encuentran el $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ y el Li_2FeS_2 ¹⁷⁶ que han sido estudiados estructuralmente¹⁷⁶, electroquímicamente¹⁷⁷ y por espectroscopia de Mossbauer¹⁷⁸.

El intercambio de átomos de litio por átomos de cobre en Li_2FeS_2 produce la fase $\text{Li}_{4/3}\text{Cu}_{2/3}\text{FeS}_2$ ¹⁷⁹ y mediante análisis de difracción de rayos-X y espectroscopia Mossbauer, se

demostró que el compuesto presenta una estructura trigonal que es isoestructural con Li₂FeS₂. Además, ambas fases son semiconductoras, pero la conductividad del Li_{4/3}Cu_{2/3}FeS₂ es unos dos órdenes de magnitud mayor que la de Li₂FeS₂.

R. Fong ¹⁷¹ obtuvo varias fases del tipo Li_{2-x}Cu_xFeS₂ (x = 0, 1/4, 2/3, 1) y observó que sustituyendo el cobre por litio se produce una disminución en la constante de celda *a*, mientras que la constante de celda *c* tiende a aumentar (Tabla 3). El compuesto NaCuFeS₂, caracterizado por J. Llanos y C. Mújica ¹²⁴, también posee una estructura trigonal (tipo CaAl₂Si₂).

La estructura cristalina de los compuestos MCuFeS₂ (M=Li, Na) con estructura de tipo CaAl₂Si₂ pertenece al grupo de simetría espacial *P3m1*. En la Tabla 4.2 se muestran las coordenadas cristalográficas irreducibles para esta familia de compuestos. Las posiciones de los átomos de azufre y de los metales de transición dependen de los parámetros *z*₁ y *z*₂, que en conjunto con las constantes de celda *a* y *c*, definen totalmente la estructura cristalina para esta familia de compuestos.

Tabla 2 Coordenadas cristalográficas para ACuFeS₂ con estructura de tipo CaAl₂Si₂.

Átomo	Posición	<i>x</i> / <i>a</i>	<i>y</i> / <i>b</i>	<i>z</i> / <i>c</i>
A	<i>1a</i>	0	0	0
M*	<i>2d</i>	1/3	2/3	<i>z</i> ₁
S	<i>2d</i>	2/3	1/3	<i>z</i> ₂

* M = Cu/Fe.

Tabla 3 Parámetros cristalinos de algunos compuestos A_{2-x}Cu_xFeS₂ con estructura tipo CaAl₂Si₂.

Compuesto	<i>a</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>z</i> ₁	<i>z</i> ₂	Ref.
Li ₂ FeS ₂	3.902	6.294	0.36775	0.24894	176
Li _{0.65} CuFeS ₂	3.772	6.265	0.37131	0.25114	171
LiCuFeS ₂	3.807	6.352	0.37327	0.24587	171
NaCuFeS ₂	3.863	6.873	0.37990	0.26810	124

Para la fase Li_2FeS_2 , una fracción de los átomos de litio se sitúa en el espacio interlaminar con una coordinación octaédrica formada por seis aniones sulfuro. Por otro lado, en las capas covalentes (S-Fe/S-Li) el Li y el Fe ocupan los huecos tetraédricos formados por los aniones sulfuro.

En las fases LiCuFeS_2 y NaCuFeS_2 , los metales alcalinos (Li o Na) sólo se encuentran situados en el espacio interlaminar (Figura 2b). Cuando existe una deficiencia de Li, por ejemplo en la fase $\text{Li}_{0.65}\text{CuFeS}_2$, se ha visto que los átomos de cobre tienden a migrar hacia el espacio interlaminar. Anteriormente se ha descrito ya una elevada movilidad para los átomos de cobre en compuestos de intercalación tales como el $\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ ¹⁸⁰, por lo que la pérdida de litio en LiCuFeS_2 facilita la migración de cobre desde la capa covalente hacia el espacio interlaminar.

Tabla 4 Ángulos y distancias de enlace (Å) experimentales.

Compuesto	M-S (d ₁)	M-S (d ₂)	M-M	distancia interlaminar	M-T-M (α)	M-T-M (β)
Li_2FeS_2	2.413	2.373x3	2.802	3.133	110.6	108.4
$\text{Li}_{0.65}\text{CuFeS}_2$	2.365	2.304x3	2.710	3.146	109.1	109.9
LiCuFeS_2	2.419	2.342x3	2.725	3.124	108.7	110.2
NaCuFeS_2	2.419	2.359x3	2.775	3.685	109.0	109.9

*M= metal de transición

2.2. Propiedades eléctricas y magnéticas

M. Greenblatt *et al.* observaron para la fase NaCuFeS_2 una disminución de la resistividad al bajar la temperatura, el comportamiento característico para una conductividad metálica¹⁸¹. Debido a que el valor de la resistividad para NaCuFeS_2 ($\sim 5 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$) apenas satisface la resistividad metálica máxima dada por el criterio de Mott, los autores concluyeron que la fase NaCuFeS_2 podría ser clasificada como un semiconductor degenerado o altamente dopado de tipo *n*, más que un metal. También observaron que las propiedades eléctricas de la fase NaCuFeS_2 son muy similares a las de la calcopirita, CuFeS_2 , que es un semiconductor degenerado, con el valor de resistividad en el límite entre un carácter metálico y semiconductor ($10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ a 100 K)¹³³.

S. P. S. Badwal y R. J. Thorn¹⁷⁹ reportaron que $\text{Li}_{4/3}\text{Cu}_{2/3}\text{FeS}_2$ con estructura de tipo

CaAl₂Si₂ es también un semiconductor. La resistividad medida a temperatura ambiente para esta fase es de $\sim 6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, muy similar a la descrita para la fase NaCuFeS₂ ($\sim 5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$).

Las propiedades magnéticas para el NaCuFeS₂ fueron determinadas por M. Greenblatt y colaboradores ¹⁸¹. De acuerdo con sus mediciones de susceptibilidad magnética, los momentos locales fueron asociados a los iones de hierro ya que el cobre fue asignado como monovalente (d^{10}). Los autores, al observar la susceptibilidad casi independiente de la temperatura en la región de alta temperatura concluyeron que era consistente con la baja resistividad observada y un comportamiento semiconductor. Además, los mismos autores observaron la formación de una cúspide a aproximadamente 50 K en la curva de susceptibilidad magnética que asociaron a una transición de tipo “vidrio de espín” (acoplamiento aleatorio entre los momentos magnéticos de los átomos de hierro).

2.3. Propiedades electrónicas

J. Llanos et al ¹²⁵, realizaron mediciones fotoelectrónicas con la finalidad de explicar los factores involucrados en la intercalación y desintercalación de los metales alcalinos (Li y Na) en esta fase laminar, que se encuentran relacionados con el proceso de carga y descarga de una batería Li/Li⁺/CuFeS₂. Para las fases intercaladas (LiCuFeS₂ y NaCuFeS₂) y la desintercalada (Li_xCuFeS₂ $x \approx 0$) observaron un cambio insignificante de las energías de unión (*binding*) para los niveles Cu($2p_{3/2}$) y Cu($2p_{1/2}$), siendo éstas muy parecidas a las encontradas para la calcopirita. De acuerdo con lo anterior, los autores concluyeron que durante la intercalación o desintercalación del metal alcalino el estado de oxidación del cobre no cambia. Sin embargo, las energías de unión para los niveles Fe($2p_{3/2}$) y Fe($2p_{1/2}$) si que varían de manera significativa cuando se intercalan el litio o el sodio para formar las fases ACuFeS₂ (A=Li o Na). Las energías correspondientes a los niveles Fe($2p_{3/2}$) y Fe($2p_{1/2}$) para la fase Li_xCuFeS₂ son muy similares a los encontrados en la calcopirita, CuFeS₂. Sin embargo, para las fases intercaladas ACuFeS₂ las energías de unión cambian. Este comportamiento se relaciona con un cambio en el estado de oxidación desde Fe⁺³ (fase desintercalada) \rightarrow Fe⁺² (fase intercalada) cuando sale o entra el metal alcalino en la estructura cristalina.

En el mismo trabajo ¹²⁵, los autores presentaron cálculos para la estructura de bandas de tipo

Hückel Extendido ^{182,183} usando un modelo bidimensional asociado solo a la capa $[\text{CuFeS}_2]^-$, ya que los metales alcalinos no afectan apreciablemente la estructura electrónica (interacción iónica) del compuesto. A partir de este cálculo los autores concluyen que en el nivel de Fermi, las bandas de energía tienen un mayor carácter de los orbitales $3d$ del hierro, por lo tanto, para la oxidación de la capa $[\text{CuFeS}_2]^-$ se espera una participación más activa por parte de estos orbitales que de los orbitales $3d$ del cobre. Los autores eliminaron un electrón de la capa $[\text{CuFeS}_2]^-$ y observando que la carga electrónica disminuye principalmente en los los átomos de hierro (63%) y una fracción más pequeña en los átomos de cobre (9%). Con este resultado obtuvieron una excelente concordancia con la oxidación del hierro observada por los experimentos XPS.

3. Calcogenuros cuaternarios con estructura tipo ThCr_2Si_2

3.1. Estructura cristalina

En el año 2003 se conocían ya más de 700 compuestos con estequiometría MT_2X_2 (donde M es típicamente un ion de tierra rara, alcalino térreo, o metal alcalino, T es un metal de transición, y X es usualmente un elemento de los grupos 13, 14 o 15 ¹⁸⁴) que adoptaban una estructura de tipo ThCr_2Si_2 . Sin embargo, no existen muchos calcogenuros cuaternarios con estructura ThCr_2Si_2 .

Los compuestos MCuFeS_2 con estructura de tipo ThCr_2Si_2 pertenecen al grupo de simetría espacial $I4/mmm$ (n° 139). En la Tabla 5 se muestran sus coordenadas cristalográficas irreducibles, mientras que en la Tabla 6 se muestran los parámetros de celda y en la tabla 7 se detallan las distancias y ángulos de enlace más relevantes para las fases KCuFeS_2 y CsCuFeS_2 .

Las posiciones de los átomos de azufre y metales de transición dependen del parámetro z , que junto a las constantes de celda a y c , definen totalmente la estructura cristalina para esta familia de compuestos.

Tabla 5 Coordenadas cristalográficas irreducibles para ACuFeS₂ con estructura de tipo ThCr₂Si₂.

Átomo	Posición	x / a	y / b	z / c
A	2a	0	0	0
Cu/Fe	4d	0	0.5	0.25
S	4d	0.0	0.0	z

Tabla 6 Parámetros cristalinicos para los compuestos cuaternarios con estructura de tipo ThCr₂Si₂.

Compuesto	a / Å	c / Å	z	Ref.
KCuFeS ₂	3.837	13.384	0.3508	172
CsCuFeS ₂	3.942	14.238	0.3436	173

Tabla 7 Ángulos y distancias interatómicas (Å) experimentales para los compuestos cuaternarios con estructura de tipo ThCr₂Si₂.

Compuesto	M-S	M-M	S-S*	S-M-S (1)	S-M-S (2)
KCuFeS ₂	2.345	2.713	3.994	109.3	109.8
CsCuFeS ₂	2.379	2.787	4.454	108.3	111.9

*M = Cu/Fe

Los calcogenuros cuaternarios, ACuFeS₂ con estructura de tipo ThCr₂Si₂ presentan una estructura cristalina con un carácter bidimensional. Las capas covalentes en la estructura están formadas por tetraedros MS₄ que se extienden en el plano *ab* compartiendo aristas. La distancia M-S es igual a la suma de los radios covalentes de S y de M. Los iones A⁺ se encuentran coordinados por 8 átomos de S y localizados entre las dos capas infinitas formadas por los tetraedros. La distancia M-S es muy cercana a la suma de los radios iónicos de M y de S. De esta forma, el enlace en estas estructuras puede ser descrito como covalente en las capas infinitas [CuFeS₂]⁻ mientras que el enlace A-S entre capas es prácticamente iónico. Las distancias M-M, relativamente cortas en las capas, indican la posibilidad de formación de enlaces metal-metal¹⁷²⁻¹⁷⁵.

3.2. Propiedades eléctricas y magnéticas

Los valores reportados en la tabla 8 fueron publicados por Greenblatt *et al.* ¹⁷⁴. Las medidas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura muestran que las fases ACuFeS₂ son semiconductores activadas térmicamente. Además, las resistividades a temperatura ambiente son del orden de $\sim 10^2 \Omega \text{ cm}$ y los valores de energía de activación ($\sim 0.1-0.2 \text{ eV}$) reportados son típicos para este tipo de conducción (Tabla 8).

Los momentos magnéticos efectivos (μ_{eff}) que se recogen en la bibliografía son significativamente menores que los esperados para los iones Fe⁺² ($\mu_{\text{eff}} = 4.89 \text{ BM}$) o Fe⁺³ ($\mu_{\text{eff}} = 5.92 \text{ BM}$). Los autores atribuyeron este fenómeno a la fuerte mezcla de las funciones de onda del S(3p) y Fe(3d) cerca del nivel de Fermi produciendo un incremento de la densidad electrónica alrededor del Fe.

Tabla 8. Parámetros de celda, propiedades eléctricas y magnéticas de MCuFeS₂ (M=K, Rb, Cs) ¹⁷⁴.

Fase	$\rho(\text{RT})$ ($10^2 \Omega \cdot \text{cm}$)	E_a (eV)	Θ (K)	μ_{eff} (BM)	χ_0 (BM)
KCuFeS ₂	2.9	0.2	-176	3.4	2.1
RbCuFeS ₂	27	0.2	-94	3.0	3.2
CsCuFeS ₂	1.7	0.1	-50	3.0	1.1

Además, los autores observando los valores de la constante de Weiss (Θ) notaron que las correlaciones de intercambio antiferromagnético decrecen a medida que aumenta el tamaño de los cationes de metales alcalinos por lo que llegaron a la conclusión de que el origen de las correlaciones antiferromagnéticas puede deberse a un fuerte acoplamiento de los momentos magnéticos en planos sucesivos y su fuerza estar inversamente relacionada con la distancia de separación entre los planos (que depende básicamente del tamaño del catión alcalino).

Los valores negativos de la constante de Weiss (Θ) recogidos en la Tabla 8 indican que las interacciones Fe-Fe son fuertemente antiferromagnéticas. Además, los autores encontraron mediante medidas de susceptibilidad magnética que las fases KCuFeS₂ y RbCuFeS₂ presentan una transición antiferromagnética con unas temperaturas de Neél, T_N , de $\sim 40 \text{ K}$ y $\sim 25 \text{ K}$ respectivamente. Aunque, en el mismo trabajo los autores concluyeron que KCuFeS₂ presenta un

comportamiento tipo “vidrio de espín” y el máximo a ~40 K indicaría el comienzo de una transición de tipo “vidrio de espín” más que una transición antiferromagnética.

3.3. Propiedades electrónicas

De acuerdo a mediciones fotoelectrónicas ¹²⁷, la intercalación o desintercalación de potasio no produce un cambio en el estado de oxidación del cobre. Como los valores de las energías de unión para el S(2*p*) son casi los mismos para las tres fases, se asumió que el estado de oxidación de los átomos de azufre tampoco no variaba. El estado de oxidación encontrado para el azufre es consistente con la ausencia de enlaces S-S. Los valores de energía de unión correspondientes a Fe(2*p*_{3/2}) y Fe(2*p*_{1/2}) si que muestran, en cambio, una variación de alrededor de 0.8 eV y 2.1 eV, respectivamente cuando el K es insertado en CuFeS₂. Después de retirar el metal alcalino, las energías de unión de los electrones internos en los niveles Fe(2*p*_{3/2}) y Fe(2*p*_{1/2}) son similares a los de la calcopirita, CuFeS₂. Sin embargo, la calcopirita presenta una estructura cristalina tridimensional, mientras que la fase desintercalada K_xCuFeS₂ (*x* ≈ 0) tiene una estructura cristalina laminar (bidimensional). Los autores concluyeron que de acuerdo a los resultados de los espectros XPS la inserción de K en la fase CuFeS₂ estaba asociada a un cambio en el estado de oxidación del Fe de Fe⁺³ a Fe⁺². Además, la salida del metal alcalino de la estructura cristalina provocaría la oxidación del Fe (de Fe⁺² a Fe⁺³). De los resultados experimentales queda claro que el cobre no participaría en el proceso redox.

Los resultados obtenidos a partir de los espectros XPS son consistentes con la estructura de bandas de KCuFeS₂ calculada con el método Hückel Extendido ^{182,183} en el sentido de que las bandas cercanas al nivel de Fermi pertenecen principalmente a los orbitales 3*d* del Fe. Además, al retirar un electrón de la capa [CuFeS₂]⁻ se observó en los cálculos que la carga electrónica seretirada de los átomos de Fe. Estos resultados teóricos son coincidentes con los experimentales (XPS) con respecto a la oxidación y reducción del Fe bajo la inserción y posterior salida de átomos de K en CuFeS₂ ¹⁷³. Estos resultados también son comparables a los obtenidos para los sulfuros cuaternarios LiCuFeS₂ y NaCuFeS₂.

4. Conclusión general sobre las propiedades físicas y electrónicas de los sulfuros cuaternarios $AFeCuS_2$

Los sulfuros cuaternarios, $ACuFeS_2$, con estructuras $ThCr_2Si_2$ y $CaAl_2Si_2$ son compuestos laminares con el metal alcalino ocupando huecos en el espacio interlaminar entre capas covalentes formadas por tetraedros comunes del tipo MS_4 ($M = Cu, Fe$). El ordenamiento de estos tetraedros es lo que determina el tipo de estructura a formarse y se encuentra íntimamente relacionado con el tamaño del metal alcalino.

Todos los sulfuros cuaternarios estudiados presentan propiedades eléctricas similares mostrando todos ellos un comportamiento semiconductor, sin embargo, cabe destacar que los compuestos con estructura tipo $CaAl_2Si_2$ presentan resistividades menores.

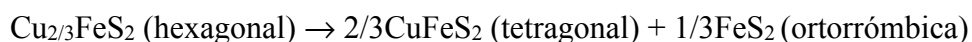
Las propiedades magnéticas son similares también para ambos tipos de estructura, presentando un comportamiento que ha sido descrito como de vidrio de espín. El desorden magnético inherente a este tipo de comportamiento magnético se ha atribuido en este caso a la ocupación aleatoria por átomos de Cu (I) y de Fe(II) de los huecos tetraédricos de las capas.

Por último, las propiedades electrónicas, derivadas de cálculos semiempíricos del tipo Hückel Extendido son similares en ambos tipos de estructuras, ya que éstas fueron derivadas directamente de la capa covalente que, aunque presente características estructurales diferentes en ambas estructuras cristalinas, en ambos casos está formada por tetraedros comunes del tipo MS_4 compartiendo aristas. La conductividad de todos estos compuestos depende básicamente de los orbitales $3d$ del hierro que son los que dan origen a las bandas que cruzan el nivel de Fermi aunque no obstante, los cálculos con el método Hückel Extendido predicen comportamiento metálico para estos compuestos, que no concuerda con los resultados experimentales.

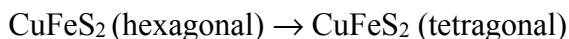
5. Estudio Computacional

5.1. Motivación

El compuesto LiCuFeS₂ fue considerado un buen candidato para ser utilizado como cátodo en una batería recargable a alta temperatura (400°C) para la propulsión de vehículos ¹⁸⁵. Sin embargo, al retirar los átomos de litio, los patrones de difracción de las muestras de Cu_{2/3}FeS₂ demostraron que los productos de reacción cerca de los 205°C son la calcopirita, CuFeS₂, y la marcasita, FeS₂ ¹⁷¹. La reacción fue descrita como sigue:



Los aspectos generales observados en el termograma de Cu_{2/3}FeS₂ fueron también observados para CuFeS₂, pero el cambio de fase que ocurría cerca de 205°C, ahora se produjo a los 340°C. La transición de fases es la siguiente:



Con lo dicho anteriormente, es lógico pensar que al elevar la temperatura se daría una transición de fase y por lo tanto, LiCuFeS₂ no sería un material reversible y por ende no serviría como cátodo para ser usado en una batería secundaria.

Como la salida del litio de la estructura de tipo CaAl₂Si₂ implica la pérdida de la estructura laminar, se ha pensado en utilizar como anfitrión para el litio el compuesto KCuFeS₂ con una estructura de tipo ThCr₂Si₂. Esto es debido a que en este caso ha sido corroborado experimentalmente ¹²⁶ que al retirar totalmente el potasio la estructura laminar se mantiene.

Para estudiar la factibilidad de la propuesta anterior, se propone abordarla desde una perspectiva computacional. De esta forma, la investigación teórica que se presenta en este capítulo de la tesis se centra en la intercalación de litio (huésped) en la estructura anfitriona KCuFeS₂ con estructura tipo ThCr₂Si₂. Para ello se pensó en retirar en forma total o parcial los átomos de potasio

para obtener una fase $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura tipo ThCr_2Si_2 que nos permitiese predecir si es posible su existencia desde el punto de vista energético a una concentración dada de litio. No está de más decir, que los cálculos DFT han sido una herramienta útil para estudiar las propiedades relevantes en materiales que han sido candidatos para su uso como electrodos, tales como, estructura electrónica, voltaje y estabilidad de la fase ¹⁸⁶⁻¹⁸⁹.

El estudio teórico que se presenta en este capítulo de la tesis tiene la siguiente estructura:

- a) Determinar la posibilidad de que $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ sea estable con una estructura tipo ThCr_2Si_2 .
- c) Determinar a que composición de litio se encuentra un máximo de estabilidad para la fase $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$.
- d) Determinar la posibilidad de que ocurra una transición de fase, debido a la migración del cobre desde los sitios tetraédricos a los sitios interlaminares dejados vacantes por los metales alcalinos.
- e) Determinar la difusión del litio y los voltajes de intercalación promedio para la fase mixta $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ con estructura tipo ThCr_2Si_2 y LiCuFeS_2 con estructura tipo CaAl_2Si_2 .

5.2. Detalles computacionales

Todos los cálculos que se presentan en este capítulo se han realizado utilizando el programa SIESTA, donde se ha implementado un método de cálculo eficiente para estudiar la estructura electrónica de sólidos cristalinos basándose en la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando una base de orbitales atómicos numéricos ^{106,107,118,190}. En el presente estudio se han realizado los cálculos utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) a la DFT con el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) ¹¹⁵. En todos los cálculos presentados se han considerado únicamente los electrones de valencia de manera explícita, utilizando pseudopotenciales que conservan la norma ¹¹⁶ factorizados en la forma de Kleinman-Bylander ¹¹⁷ para describir los efectos debidos a la presencia de los electrones internos. Para los electrones de

valencia se ha usado un conjunto de funciones de base de calidad triple zeta incluyendo funciones de polarización. Para limitar el alcance infinito en el espacio real de las funciones de base se ha aplicado un desplazamiento energético de 50 meV (parámetro *EnergyShift*)¹¹⁸. La energía umbral para la red de puntos empleada en las integraciones numéricas en el espacio real (parámetro *Energy Cutoff*) se ha fijado en 150.0 Ry. Como que el hierro presenta electrones desapareados en estos compuestos todos los cálculos presentados en este capítulo se han realizado teniendo en cuenta la posibilidad de polarización de espín.

Ya que los átomos de cobre y hierro comparten la misma posición cristalográfica y no se sabe exactamente como se encuentran distribuidos en la estructura cristalina, para los cálculos hemos escogido un ordenamiento compatible con la celda unitaria más pequeña que para la estructura tipo CaAl₂Si₂ corresponde a Z=1 y para la estructura tipo ThCr₂Si₂ a Z=2.

6. Resultados

6.1. Polimorfismo

En primer lugar se estudió la posibilidad de que las fases con estructura tipo ThCr₂Si₂ y CaAl₂Si₂ pudieran estar relacionadas estructuralmente en un intervalo de presión dado, por lo que se realizaron cálculos para determinar la existencia de una posible transición de fase al variar la presión que permitiera estabilizar una fase de tipo ThCr₂Si₂ para LiCuFeS₂.

Muchos compuestos presentan más de una estructura termodinámicamente estable en estado sólido para diferentes intervalos de presión y temperatura, fenómeno que se denomina polimorfismo. Algunas veces las estructuras involucradas también difieren en la naturaleza de los enlaces químicos. Las transiciones desde una modificación a otra son llamadas transformaciones polimórficas o transiciones de fase. Estrictamente hablando, una forma polimórfica es más estable que otra si su energía libre de Gibbs, G , es más baja.

$$G = H - TS = E + PV - TS \quad (1)$$

Sin embargo, a $T = 0$ K y $P = 0$ GPa, G se aproxima a la energía total E , y es suficiente comparar la energía total para determinar la tendencia de una posible transición de fase estructural. La presión

de transición en este trabajo fue determinada, teniendo en cuenta, que la entalpía H es una función de la energía electrónica total E , presión P y volumen de la celda V . Todos los cálculos fueron llevados a cabo sin incluir vibraciones iónicas. Esta aproximación es equivalente a asumir que el sistema se encuentra a temperatura $T=0$ K. Luego la presión de transición fue determinada igualando las entalpías de ambas fases a la presión a la que ocurre la transición de fase ¹⁹¹.

Los cálculos fueron realizados de manera sistemática para restringir las optimizaciones de la estructura cristalina a volumen constante a los grupos espaciales involucrados. Con la finalidad de mantener la simetría translacional y obtener un rango de energías a distintos volúmenes se realizó una optimización (a volumen constante) en tres etapas:

- a) Cálculo de la energía total para una variación isotrópica del volumen, obtenida a partir del volumen experimental.
- b) Para cada volumen se realizó una optimización del parámetro de celda c en función del parámetro a (relación c/a) manteniendo el volumen y las posiciones atómicas cristalográficas constantes.
- c) Optimización de las posiciones atómicas en el interior de la celda manteniendo los parámetros de celda fijos.

El procedimiento utilizado para determinar los parámetros de celda de las fases hipotéticas, tal como LiCuFeS_2 con estructura tipo ThCr_2Si_2 fue distinto al anterior, debido a que ya que nunca ha sido sintetizada, no se conocen parámetros de celda para este compuesto, por lo tanto se realizó una optimización completa utilizando como punto de partida los parámetros experimentales de LiCuFeS_2 con estructura tipo ThCr_2Si_2 . Posteriormente, los parámetros teóricos obtenidos mediante la optimización completa fueron utilizados para obtener los parámetros de celda a volumen constante. Para calcular el módulo de compresibilidad y las presiones de transición de fase los valores volumen/energía fueron ajustados a la ecuación de Murnaghan ¹⁹²

6.2. Fase LiCuFeS₂ con estructura tipo CaAl₂Si₂ y ThCr₂Si₂

En la tabla 9 se presentan los parámetros estructurales obtenidos en una optimización para la fase LiCuFeS₂ con ambas estructuras alternativas. De los datos de la tabla 9 se deduce que el funcional PBE reproduce de manera correcta la estructura cristalina trigonal de LiCuFeS₂ con unos errores aceptables respecto de los datos experimentales, más si tenemos en cuenta que se ha impuesto un orden para la distribución de los átomos de cobre y hierro en las capas que no es posible determinar desde el punto de vista experimental. Si comparamos estos resultados con algunos cálculos anteriores ¹⁹³ en los cuales no se ha incluyó la polarización de espín, la ocupación formalmente antienlazante de los orbitales Fe-S en nuestro caso conduce a un aumento significativo del volumen de los tetraedros FeS₄ que provoca que la celda unitaria optimizada sea mayor, y por ende, que se ajuste mejor a los parámetros de celda experimentales ¹⁹⁴.

Tabla 9 Parámetros de celda (Å), volumen, distancias de enlace y modulo de compresibilidad para la fase LiCuFeS₂ optimizada con ambas estructuras posibles

Estructura	CaAl ₂ Si ₂	ThCr ₂ Si ₂
<i>a</i>	3.848 (+0.6%)	3.748
<i>c</i>	6.405 (+0.6%)	12.495
V (Å ³)	82.14 (+3.0%)	175.49
<i>B</i> (GPa)	50.0	48.5
M-S	2.371 (+1.2%)	2.401
	2.427 (+0.3%)	
M-M	2.734 (0.3%)	2.664
A-S	2.723 (+1.0%)	3.109

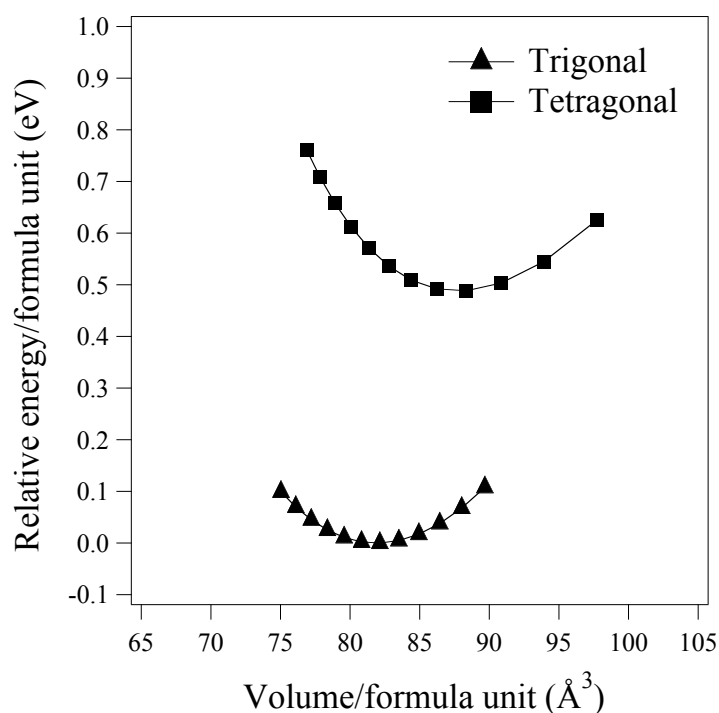


Figura 5. Curvas de energía en frente de volumen para LiCuFeS_2 con estructura tipo CaAl_2Si_2 (trigonal) y ThCr_2Si_2 (tetragonal). Triángulos para la trigonal (observada experimentalmente) y cuadrados para la tetragonal.

En la figura 5 se muestra la variación de la energía relativa frente al volumen por celda unitaria para LiCuFeS_2 con ambas estructuras alternativas, tomando como cero el mínimo de energía de la fase trigonal. Además, se puede apreciar que la diferencia en energía entre ambas estructuras no es extremadamente grande, con un valor de aproximadamente 0.49 eV por fórmula. Sin embargo, se puede ver que la fase LiCuFeS_2 con estructura trigonal presenta un volumen molar menor que la fase hipotética con estructura tetragonal, por lo tanto, no sería posible estabilizar una fase LiCuFeS_2 con estructura tetragonal aplicando presión sobre la fase trigonal obtenida experimentalmente.

6.3. Fase KCuFeS_2 con estructuras tipo CaAl_2Si_2 y ThCr_2Si_2

En este caso, como no se conocen los parámetros experimentales para la fase con estructura de tipo CaAl_2Si_2 , se realizó un procedimiento similar al descrito en la sección 7.1. En la tabla 10 se muestran los parámetros de celda obtenidos en la optimización a volumen constante para ambas

estructuras, obteniéndose una buena descripción para la estructura de tipo ThCr₂Si₂ que concuerda bien con la experimental.

Tabla 10 Parámetros de celda (Å), volumen, distancias de enlace y modulo de compresibilidad para la fase KCuFeS₂ optimizada con estructuras de tipo CaAl₂Si₂ y ThCr₂Si₂.

Estructura	CaAl ₂ Si ₂	ThCr ₂ Si ₂
<i>a</i>	3.993	3.851 (+0.4%)
<i>c</i>	7.261	13.308 (-0.6%)
V (Å ³)	100.28	197.46 (+0.2%)
<i>B</i> (GPa)	52.4	38.3
M-S	2.378	2.413 (+2.9%)
M-M	2.821	2.724 (+0.4%)
A-S	3.095	3.306 (-1.9%)

Comparando los parámetros de celda calculados a volumen constante para KCuFeS₂ con los parámetros de celda encontrados para la fase LiCuFeS₂ hipotética con estructura tetragonal (sección 7.1.1) se puede observar que el parámetro de celda *a* no varía significativamente mientras que el que si lo hace es el parámetro de celda *c* que, como era de esperar, disminuye al sustituir el potasio por litio, más pequeño. Si se compara la distancia interlaminar (S-S) entre LiCuFeS₂ y KCuFeS₂ ambos con estructura tetragonal se puede observar que ésta disminuye unos 0.8 Å, que es aproximadamente la diferencia entre los radios iónicos del potasio y el litio, lo cual estaría de acuerdo con el carácter iónico del enlace entre el metal alcalino y las capas covalentes.

En la figura 6 se muestra la energía relativa frente al volumen de la celda unitaria para KCuFeS₂ con estructuras trigonal y tetragonal y, como es de esperar, la estructura más estable es la tetragonal (experimental). Sin embargo, la diferencia entre ambas estructuras es de solo 0.22 eV, un valor que es incluso más pequeño que el calculado para la diferencia en energía entre las fases LiCuFeS₂.

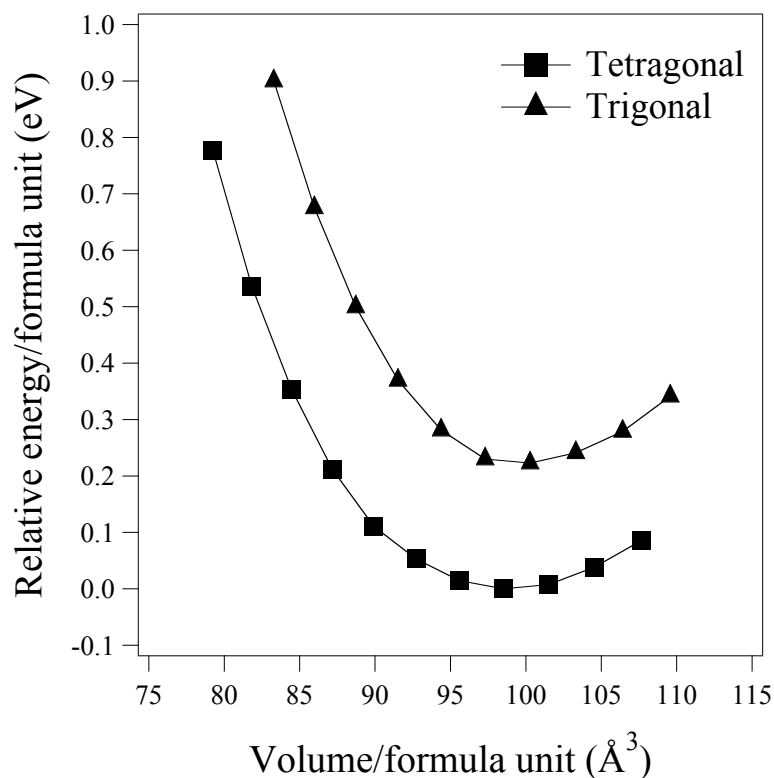


Figura 6. Curvas de energía frente a volumen para KCuFeS_2 con estructura tipo CaAl_2Si_2 (trigonal) y ThCr_2Si_2 (tetragonal). Cuadrados para la tetragonal (observada experimentalmente) y triángulos para la trigonal.

En la Figura 6 se observa que KCuFeS_2 con estructura tipo ThCr_2Si_2 posee un volumen mayor que la otra fase menos estable, por lo tanto, existe la posibilidad de que ocurra una transición de fase estructural al aplicar presión. Sin embargo, se predice una presión de aproximadamente 71 Gpa para transformar la estructura tetragonal en la trigonal.

6.4. Estabilidad de las fases $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)

A partir de los resultados de la sección anterior, se pensó en la posibilidad de estabilizar una fase tetragonal de tipo ThCr_2Si_2 reemplazando solo parcialmente los iones litio por potasio, para ver si era posible obtener fases termodinámicamente estables con una estequiometría $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$.

Con la finalidad de determinar la estabilidad de la fase $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura tipo ThCr_2Si_2 se realizaron cálculos de superceldas variando x desde 0 a 1. Las

superceldas utilizadas tenían 8 unidades fórmula. Además, se supuso que el volumen disminuía de forma lineal a medida que se intercambiaban los átomos de potasio por litio. De esta manera se obtuvieron de manera asequible volúmenes razonables para las distintas fases ya que una optimización con superceldas involucra un alto costo computacional.

En la figura 7 se muestra una gráfica obtenida a partir de la diferencia de energía entre ambas fases de acuerdo a la ecuación (2) en función del porcentaje de litio.

$$\Delta E_T = E[\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2(I4/mmm)] - E[\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2(\bar{P}3m1)] \quad (2)$$

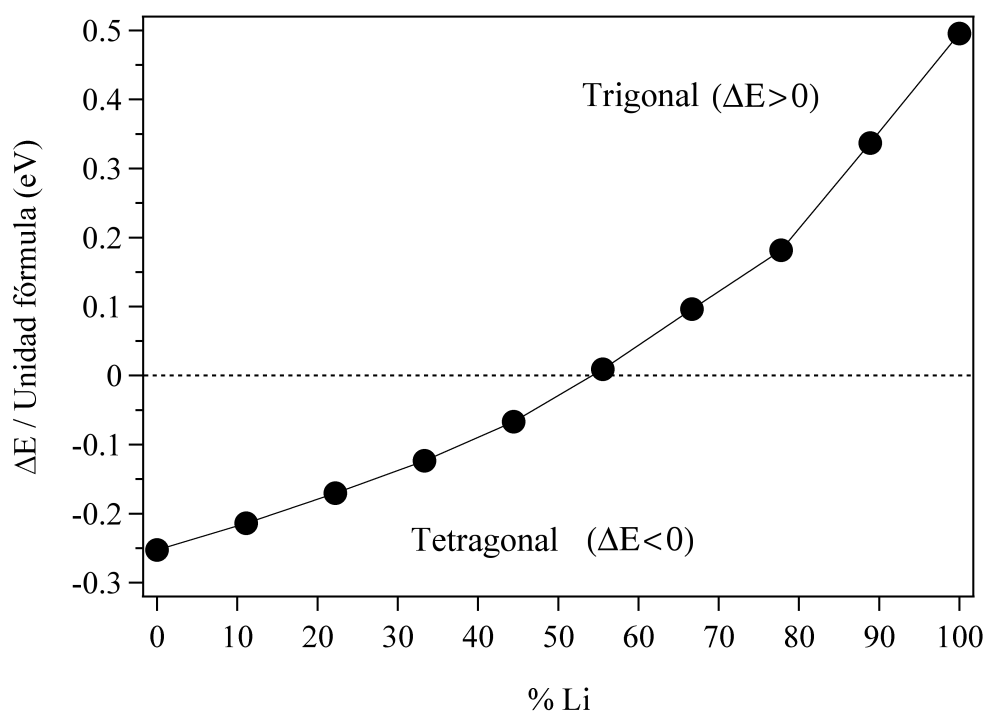


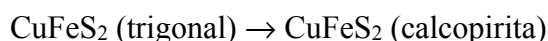
Figura 7. Curvas de energía frente a %Li para LiCuFeS₂ con estructura tipo CaAl₂Si₂ (trigonal) y ThCr₂Si₂ (tetragonal). cuadrados para la tetragonal (más estable) y triángulos para la trigonal.

En la figura 7 se observa que los cálculos predicen que la fase Li_xK_{1-x}CuFeS₂ (0 ≤ x ≤ 1) podría ser estable para unos porcentajes alrededor de un 55 % de litio por celda unitaria.

Se puede deducir con respecto a esta sección que las fases $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ con estructura tipo ThCr_2Si_2 estarían favorecidas termodinámicamente hasta un porcentaje de litio ~55%. Con porcentajes mayores es más estable la estructura trigonal. Para demostrar si los resultados expuestos en esta sección son ciertos bastaría con utilizar métodos cerámicos (alta T) para corroborar termodinámicamente la existencia de fases $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ con estructura tetragonal o trigonal a una concentración dada de litio.

6.5. Barreras de activación para la migración del cobre en la estructura tipo CaAl_2Si_2

La fase CuFeS_2 con estructura trigonal obtenida a partir de la eliminación de litio de la fase LiCuFeS_2 es metaestable a temperatura ambiente. Sin embargo, a una temperatura de alrededor de 300°C se observa la siguiente transición de fase ¹⁷¹:



La transición de fase que ocurre cuando se retira todo el litio de la fase LiCuFeS_2 trigonal se ha asociado a la alta movilidad del cobre ¹⁸⁰, que le permitiría migrar hacia posiciones dejadas por el litio. Experimentalmente es complicado determinar trayectorias de migración y barreras de energía que involucren una transición de fase estructural como el problema planteado anteriormente por lo que se realizaron cálculos teóricos para estudiar a posibilidad de que el cobre pueda migrar desde un hueco de coordinación tetraédrica (T_d) hacia uno de coordinación octaédrica (O_h). Los cálculos se llevaron a cabo teniendo en cuenta que el cobre produce un defecto al desplazarse desde una posición a otra. La existencia de estos defectos puede ser considerada utilizando una supercelda lo suficientemente grande de tal forma que el defecto tenga una interacción despreciable con sus imágenes periódicas dando una así una aproximación para un defecto aislado ¹⁹⁵.

En la figura 7 se muestra la trayectoria de migración de un átomo de cobre desde su posición inicial en un hueco tetraédrico dentro de la capa covalente hacia un hueco octaédrico sito en el espacio interlaminar. Como se puede apreciar en la figura, el camino que lleva de un entorno de coordinación al otro pasa por uno de los huecos tetraédricos del espacio interlaminar en la fase LiCuFeS_2 . Para los cálculos de la variación de la energía a lo largo de la trayectoria se utilizó una supercelda y se determinaron las energías para el cobre ocupando los sitios con mayor impedimento

en la trayectoria $T_d \rightarrow O_h$. Las superceldas fueron construidas a partir de las celdas primitivas optimizadas, pero no se procedió a su optimización al desplazar el átomo de cobre, debido a alto costo computacional que involucra ese procedimiento. Por este motivo, las barreras calculadas para el proceso de migración son solo aproximadas y las barreras reales deberían ser algo inferiores si se dejara relajar la celda fijando el cobre en las posiciones de alta energía.

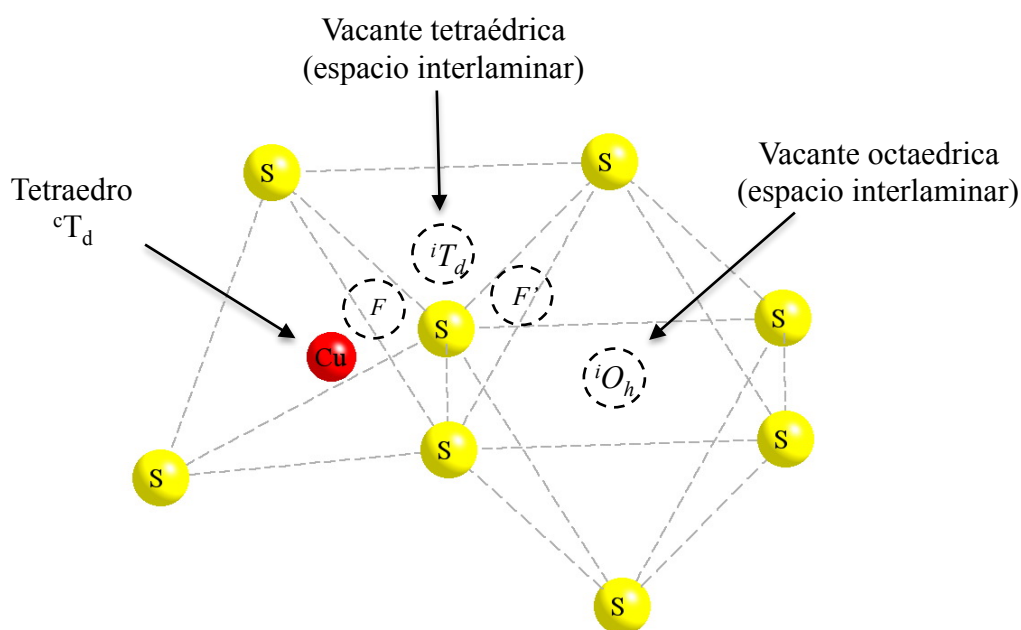


Figura 8. El camino más probable para la migración del cobre hacia un sitio octaédrico es pasando primero por un sitio tetraédrico vacío en el espacio interlaminar (iT_d). La trayectoria de migración puede ser simplificada a ${}^cT_d \rightarrow {}^iT_d \rightarrow {}^iO_h$. La separación mínima de la trayectoria entre un Cu migrando y los átomos de S ocurre cuando el Cu pasa por una cara triangular (F) compartida por ambos tetraédros.

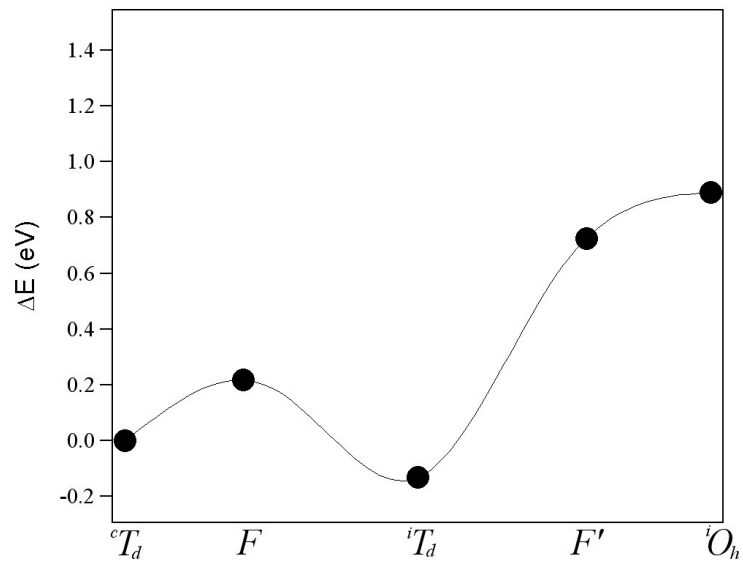
En principio se espera que para que el cobre pueda escapar del hueco tetraédrico la barrera de activación más baja corresponderá al camino que atraviesa una de las caras triangulares y que las barreras de activación del proceso vendrán determinadas por la energía en esta situación. Los átomos de hierro también ocupan sitios tetraédricos como el cobre y también cabe la posibilidad de migrar, por lo tanto, también se ha calculado la trayectoria ${}^cT_d \rightarrow {}^iT_d \rightarrow {}^iO_h$ para estos átomos.

En la Figura 9a se puede observar que al retirar totalmente el litio de la fase LiCuFeS₂, la migración del cobre presenta una barrera de activación (0.22 eV) relativamente baja para migrar

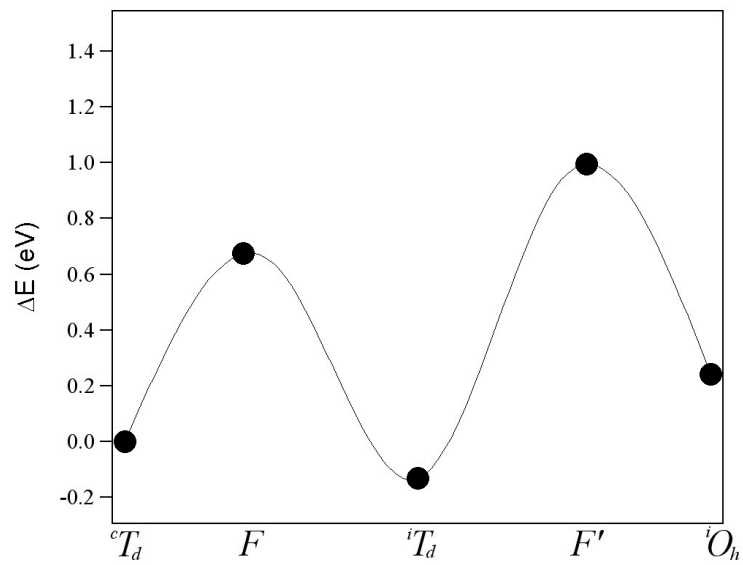
hacia el otro sitio tetraédrico vacío que se encuentra en el espacio interlaminar. La baja energía de activación que posee el cobre para pasar por la cara triangular F es compatible con las observaciones experimentales que indican que la transición estructural que sufre la fase CuFeS_2 con estructura trigonal es producida por el desplazamiento de los átomos de cobre, que son capaces de migrar desde la capa covalente hacia el espacio interlaminar. Es importante destacar que al realizar una optimización completa en la fase CuFeS_2 trigonal, los átomos de cobre se desplazan sin necesidad de forzarlos a ello a los sitios tetraédrico interlaminares ${}^i T_d$.

En la figura Figura 9b se muestran las barreras de activación calculadas para el hierro. A diferencia de lo que sucede con los átomos de cobre, los átomos de hierro presentan para la misma trayectoria ${}^c T_d \rightarrow {}^i T_d \rightarrow {}^i O_h$ una barrera de activación mayor (0.67 eV) lo cual justificaría que a temperaturas no muy altas solo se observe la migración de los átomos de cobre.

En la figura 10 se muestra con mayor detalle la energía de migración de los átomos de cobre en la trayectoria ${}^c T_d \rightarrow {}^i T_d$ para los dos casos límite con $x=0$ y $x=1$ para $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ trigonal. Como ya se ha discutido anteriormente al retirar completamente los átomos de litio del espacio interlaminar se encuentra una energía de activación baja para la migración de los átomos de cobre que permite que éstos se desplacen al espacio interlaminar. Sin embargo, la presencia de los iones litio en el espacio interlaminar, donde ocupan los huecos ${}^i O_h$, hace aumentar sensiblemente la barrera para que los cobres escapen de las capas covalentes. En otras palabras, en la fase LiCuFeS_2 trigonal la presencia de los litios en el espacio interlaminar contribuye a estabilizar la estructura evitando que el cobre deje los huecos de la capa covalente (${}^c T_d$) para pasar a los huecos tetraédricos interlaminares (${}^i T_d$). Lo anterior se puede justificar en base con las fuertes interacciones electrostáticas que se producen cuando los sitios tetraédricos y octaédricos en el espacio interlaminar se encuentran ocupados de manera simultánea por especies cargadas. Para unos valores x de litio entre 0 y 1 se espera un comportamiento intermedio en las barreras de activación..



(a)



(b)

Figura 9 Barreras de migración para el (a) cobre y (b) hierro desplazándose por el camino ${}^cT_d \rightarrow {}^iO_h$ en la fase CuFeS₂ con estructura trigonal.

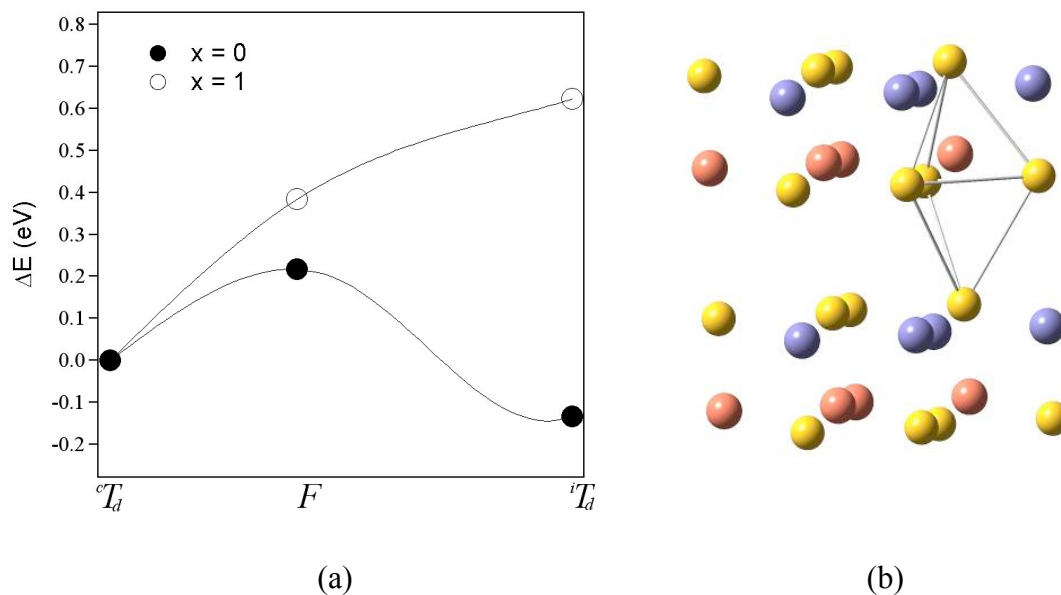


Figura 10 Barreras de activación para el ion Cu desplazándose por el camino ${}^cT_d \rightarrow {}^iT_d$ (a) para $x = 0$ y $x = 1$. En la figura (b) se representa CuFeS₂ trigonal.

Con la finalidad de relacionar la probabilidad de migración del cobre con la temperatura se realizaron cálculos de difusión a 300 K y 673 K. La probabilidad de difusión a lo largo de camino dado $i \rightarrow j$ se puede representar mediante el coeficiente de difusión para el proceso dado por la ecuación (3)^{196,197}:

$$D_{i \rightarrow j} = D_{ij}^0 e^{-E_a/kT} \quad (3)$$

donde D_{ij}^0 corresponde a la constante de difusión y E_a la energía de activación asociada con el proceso $i \rightarrow j$. Los resultados obtenidos a partir de nuestros cálculos son presentados en la Tabla 11. Los cálculos teóricos están de acuerdo con los resultados experimentales, en el sentido que se favorece la difusión del cobre hacia sitios tetraédricos en el espacio interlamilar cuando el litio es retirado de la estructura cristalina¹⁷¹. A 673 K la difusión del cobre aumenta en unos dos órdenes de

magnitud y podría justificar la creación de desorden estructural que finalmente acaba provocando la transición de fase que termina con la formación de la estructura tridimensional de la calcopirita.

Tabla 11. Energías de activación, constantes de difusión y difusión a 300 y 613 K.

Atomo	Trayect. $i \rightarrow j$	E_a (eV)	D_{ij}^0 (cm^2 / s)	$D_{i \rightarrow j}$ (cm^2 / s)	
				300 K	613 K
Cu	${}^cT_d \rightarrow {}^iT_d$	0.22	3.47×10^{-2}	7.00×10^{-6}	5.40×10^{-4}
Fe	${}^cT_d \rightarrow {}^iT_d$	0.67	3.47×10^{-3}	3.64×10^{-14}	2.03×10^{-8}

Evidentemente la migración del cobre también podría presentarse en la fase CuFeS₂ con estructura tipo ThCr₂Si₂ obtenida al retirar el potasio de KCuFeS₂ y provocar una transición de fases estructural, aunque esto no es lo que se ha observado. Para estudiar tal posibilidad se buscó el camino de migración más probable desde el sitio tetraédrico del cobre en las capas covalentes hacia el espacio interlaminar donde los átomos de potasio que se retiran ocupaban una coordinación cúbica. En la Figura 11 se representa el camino de migración más probable. Solamente se determinó el camino más probable de migración del cobre para el caso en el que se ha retirado totalmente el potasio, debido al alto costo computacional que demanda un cálculo de superceldas con un número variable de átomos de potasio en el espacio interlaminar. Los resultados para la migración del cobre se muestran en la Figura 11.

En la Figura 12 se puede observar fácilmente que en esta estructura la movilidad del cobre está fuertemente restringida por una alta energía de activación (2.1 eV) que le impediría la migración hacia el espacio interlaminar. Otro factor determinante, es el hecho de que la estructura de tipo ThCr₂Si₂ no posee sitios tetraédricos vacíos en el espacio interlaminar hacia donde el cobre pueda migrar como en el caso de la fase trigonal. Estos resultados concuerdan con las observaciones experimentales que han argumentado una muy buena estabilidad para esta fase desde el punto de vista termodinámico y cinético cuando los átomos de potasio son retirados de la estructura¹²⁶. Cabe mencionar que los átomos de cobre también podrían pasar por el centro de la cara triangular para llegar a la pirámide de base cuadrada, pero las distancias Cu-S serían tan cortas que darían energías relativamente muy altas.

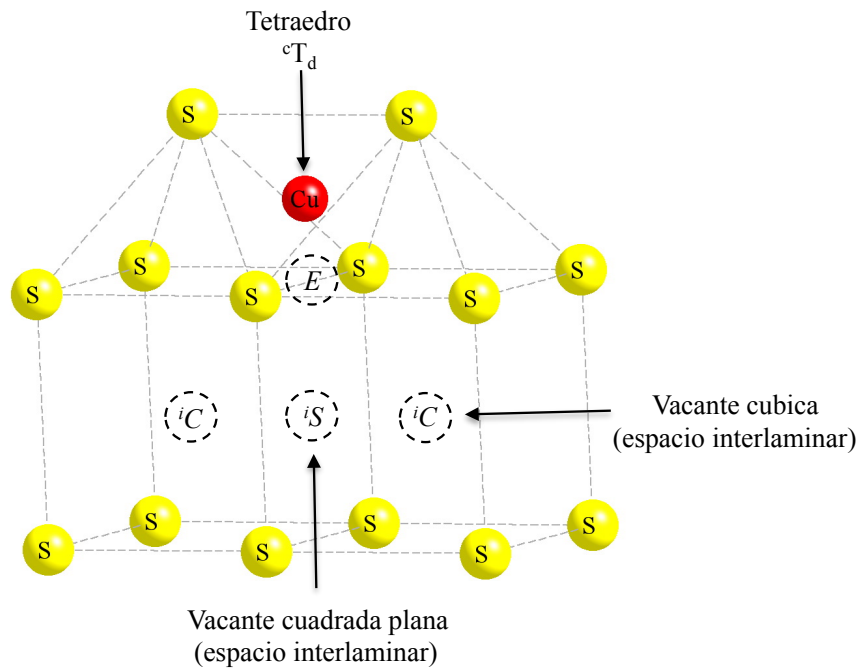


Figura 11. El camino más probable para la migración del cobre hacia un sitio cúbico es pasando primero por el centro de una arista (E) de un tetraedro. La trayectoria de migración puede ser simplificada a $T_d \rightarrow {}^iC$.

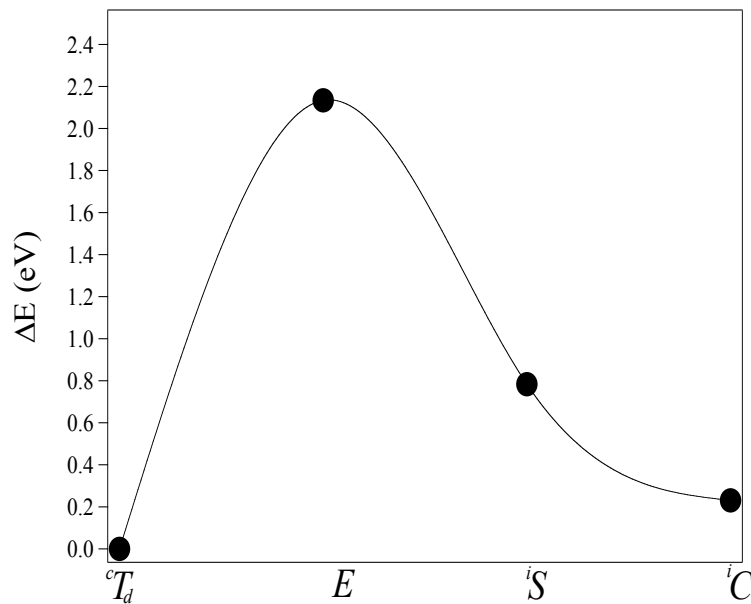


Figura 12. Energías para el ion Cu desplazándose desde sitio tetraédrico a uno cúbico para $x = 0$.

6.6. Difusión de litio y potasio en la estructura ThCr₂Si₂

Se ha demostrado anteriormente la posibilidad de estabilizar un fase mixta Li_xK_{1-x}CuFeS₂ con estructura ThCr₂Si₂ conteniendo litio hasta x=0.55.

El principio general del funcionamiento de las baterías de litio está basado en la difusión de los átomos de litio. Con la finalidad de evaluar y comparar la difusión del litio con la del potasio en la fase de tipo ThCr₂Si₂ se realizaron cálculos para la trayectoria desde un sitio cúbico a otro pasando por una cara cuadrada mostrada en la figura 13.

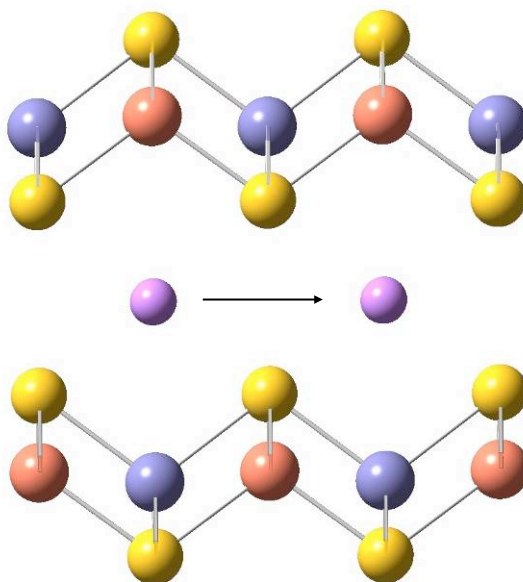


Figura 13 El camino más probable para la migración del litio o potasio desde un sitio cúbico en el espacio interlaminar (ⁱC) a otro es pasando por una cara cuadrada formada por átomos de azufre.

Las frecuencias armónicas calculadas ν_i (ver apéndice A) para los iones alcalinos atrapados en los sitios ⁱC de la estructura ThCr₂Si₂ son del orden de los 10¹³ Hz, que se encuentra en el rango de las frecuencias de los fonones y es una magnitud típica que se ha encontrado en otros compuestos ¹⁹⁸. El coeficiente de difusión para el litio en una estructura de tipo ThCr₂Si₂ es alrededor de 10⁻⁸ cm²s⁻¹ a temperatura ambiente, un valor aproximadamente 17 veces mayor que el calculado para el potasio. Con este resultado se puede argumentar que en la fase mixta

$\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ los átomos de potasio se mantendrían sus posiciones cúbicas originales, por lo tanto este hecho daría una mayor estabilidad a la fase. Por otra parte, los átomos de litio, más pequeños, podrían moverse libremente por el espacio interlaminar.

Tabla 12. Energías de activación, constantes de difusión y coeficiente de difusión a 300 K para el litio y el potasio en la estructura tetragonal.

Atomo	Trayect. $i \rightarrow j$	E_a (eV)	D_{ij}^0 (cm^2 / s)	$D_{i \rightarrow j}$ (cm^2 / s) 300 K
Li	${}^iC \rightarrow {}^iC$	0.26	6.24×10^{-3}	2.52×10^{-7}
K	${}^iC \rightarrow {}^iC$	1.34	4.37×10^{-3}	1.54×10^{-25}

Considerando que para los materiales usados comercialmente, tal como LiCuO_2 , el coeficiente de difusión del litio se encuentra en un rango entre $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente¹⁹⁹, una fase mixta $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{CuFeS}_2$ podría ser aceptable como cátodo para baterías de litio, desde el punto de vista de la movilidad del litio.

6.7. Voltajes de Intercalación

Los cálculos de primeros principios han sido ampliamente utilizados para predecir el voltaje promedio de inserción de litio en muchos compuestos. La reacción de intercalación de un átomo de litio por fórmula unidad puede ser escrita como sigue:



El cálculo del voltaje promedio de inserción requiere el cálculo de tres energías totales: la energía del litio metálico en la estructura cúbica centrada en el cuerpo y las energías totales para MS_2 (M = Metal de transición) y LiMS_2 . Si la salida de los átomos de litio de la estructura cristalina ocurre topotácticamente, la estructura MS_2 debería ser idéntica a LiMS_2 , pero con la ausencia de los iones litio. En algunos sistemas tales como Li_xNiO_2 esta aproximación no es totalmente válida ya

que la salida de litio permite la migración de iones Ni hacia sitios previamente ocupados por el litio [69-71].

El voltaje promedio de inserción de litio para esta reacción puede ser obtenido a partir de la diferencia de energía total (ΔE_{total}). Entonces la contribución a la energía libre, ΔG , de los términos de entropía vibracional y configuracional a temperatura ambiente no serían considerados ²⁰⁰:

$$V = [E_{\text{total}}(\text{TS}_2) + E_{\text{total}}(\text{Li}) - E_{\text{total}}(\text{LiTS}_2)]/zF \quad (5)$$

donde E_{total} se refiere a la energía total por unidad de fórmula, z al número de electrones por unidad fórmula que participan en el proceso oxidación-reducción y F es la constante de Faraday. En el presente trabajo se calcularon las energías totales de Li_xMS_2 ($x=0,1$) para las estructuras tipo ThCr_2Si_2 y CaAl_2Si_2 .

En la tabla 13 se muestran los resultados obtenidos para los voltajes de intercalación promedio calculados considerando en todos los casos un 100% de litio.

Tabla 13 Voltajes promedio de intercalación teóricos

Compuesto	Tipo de estructura	Voltaje promedio de intercalación (V)
Li_2FeS_2	CaAl_2Si_2	1.9
LiCuFeS_2	CaAl_2Si_2	1.9
LiCuFeS_2	ThCr_2Si_2	1.8

Nuestros cálculos predicen voltajes de intercalación bajos en comparación con los óxidos, pero que son valores típicos en los sulfuros. Por esta razón los sulfuros de metales de transición son considerados como malos candidatos para ser usados como cátodos en baterías de litio. El voltaje de intercalación promedio para LiCuFeS_2 tetragonal que encontramos es de 1.8 V, considerablemente más bajo que el que se encuentra para óxidos como LiCoO_2 (3.75 V), aunque se encuentra en el rango de compuestos hipotéticos tales como LiCoS_2 (2.05 V) o LiCoSe_2 (1.46 V) ²⁰¹. Además, recientemente en un trabajo experimental se ha publicado un voltaje de celda para LiCuFeS_2 trigonal de 1.75/1.5 V que concuerda razonablemente bien con el valor reportado en la tabla 13 ²⁰².

APENDICE A: DIFUSION

Con el propósito de relacionar las barreras de activación con la temperatura se ha utilizado un modelo de estado de transición clásico para estimar las constantes de difusión. Para un camino de difusión $i \rightarrow j$ dado se puede escribir ^{196,197}:

$$D_{i \rightarrow j} = D_{ij}^0 e^{-E_a/kT} \quad (\text{A1})$$

con

$$D_{ij}^0 = \frac{nv_i a^2}{2d} \quad (\text{A2})$$

donde E_a es la energía de activación asociada al proceso $i \rightarrow j$; v_i la frecuencia de vibración alrededor de la posición de equilibrio para el sitio “i”; a es la distancia mínima entre dos sitios adyacentes; d es la dimensionalidad del espacio de la difusión y n el número de caminos que los átomos pueden elegir para migrar de un sitio a otro.

Para determinar la frecuencia v_i se asume que el átomo que migra se encuentra atrapado en un potencial armónico en la estructura. Entonces v_i puede ser calculado por medio de las siguientes expresiones:

$$v_i = \frac{1}{2\Pi} \left(\frac{k_i}{M} \right)^{1/2} \quad (\text{A3})$$

donde M es la masa del átomo que migra y k_i la constante de fuerza, que en la aproximación del oscilador armónico se define como ²⁰³:

$$k_i \approx \frac{2[E_i(r_{\min} + \Delta r) - E_i(r_{\min})]}{[(r_{\min} + \Delta r) - r_{\min}]^2} \quad (\text{A4})$$

APENDICE B: VOLTAJES PROMEDIO DE INTERCALACION

La diferencia de voltaje de equilibrio entre los dos electrodos, también llamado voltaje en circuito abierto, depende de la diferencia de potencial químico entre ánodo y cátodo.

$$V(x) = \frac{\mu_{Li}^{catodo}(x) - \mu_{Li}^{anodo}}{zF} \quad (\text{B1})$$

donde F es la constante de Faraday y z la carga transportada por el litio en el electrolito. En la mayoría de los electrolitos no conductores electrónicamente $z=1$ para la intercalación de litio.

En este trabajo se asumió un ánodo de litio metálico, aunque para aplicaciones prácticas se prefieren soluciones sólidas de litio-carbono. La ecuación química planteada es la siguiente:



Un voltaje de intercalación alto y una baja masa molar son deseables desde el punto de vista de obtener un electrodo con alta densidad de energía.

No es posible computar $V(x_{Li})$ utilizando solamente la energía total (excepto para $x=0$ o 1), ya que los iones litio en la estructura pueden estar parcialmente desordenados. Las interacciones de corto y largo alcance de los iones litio debe influir en el potencial químico del litio y por ende en el voltaje de la celda. La metodología usada para computar la energía libre de sistemas con sitios desordenados está bien establecida^{204,205}. La dependencia de la energía libre con el desorden en los

sitios puede ser parametrizada utilizando una expansión de tipo cluster, lo que hace que el costo computacional sea alto cuando los sistemas son complicados.

En este trabajo se calculó un “voltaje de intercalación promedio”. A continuación se demostrará como esta cantidad puede ser determinada utilizando la energía total de tres estructuras con celdas unitarias pequeñas.

En un ánodo de litio metálico el potencial químico es constante e igual a la energía libre de Gibbs del litio metálico. La energía eléctrica obtenida por descarga entre $\text{Li}_{x_1}\text{MO}_2$ y $\text{Li}_{x_2}\text{MO}_2$ ($x_2 > x_1$) es la integral del voltaje multiplicado por el desplazamiento de carga, [$q_{tot} = e(x_2 - x_1)$]:

$$E = \int_0^{q_{tot}} V(x) dq = - \int_0^{q_{tot}} \frac{\mu_{Li}^{IC}(x) - \mu_{Li}^0}{e} dq \quad (\text{B3})$$

En la ecuación B.3, $\mu_{Li}^{IC}(x)$ es el potencial químico del litio (por átomo) en el compuesto de intercalación, μ_{Li}^0 es el potencial químico en el litio metálico, y e es la carga electrónica. Si todo el desplazamiento de carga es debido al litio, $dq = e dx$, resultando en

$$E = - \int_{x_1}^{x_2} [\mu_{Li}^{IC}(x) - \mu_{Li}^0] dx_{Li}$$

$$E = - \left[G_{Li_{x_2}MO_2} - G_{Li_{x_1}MO_2} - (x_2 - x_1)G_{Li} \right] \quad (\text{B4})$$

$$E \equiv -\Delta G_r$$

El voltaje promedio es entonces

$$\bar{V} = \frac{-\Delta G_r}{(x_2 - x_1)F} \quad (\text{B5})$$

La ecuación B.4 permite determinar el voltaje promedio entre dos límites cualesquiera de intercalación. Por simplicidad, los límites de intercalación en este estudio fueron para $x = 0$ y 1 . Los límites de intercalación $x=0$ y $x=1$ no son completamente reales. En muchos casos, la estructura

anfitriona para $x \approx 0$ se vuelve inestable, y los límites de intercalación se encuentran en un rango de concentración más limitado. Sin embargo, el voltaje de intercalación promedio sobre el ciclo teórico ($0 \leq x \leq 1$) no debería ser muy distinto de los valores medidos experimentalmente²⁰⁰.

Los cálculos pueden ser significativamente simplificados a 0 K aproximando ΔG_r por la variación en energía interna, ΔE_r ,

$$\begin{aligned}\Delta G_r &\equiv \Delta E_r + P\Delta V_r - T\Delta S_r \\ \Delta G_r &\approx \Delta E_r\end{aligned}\tag{B6}$$

Esta aproximación se espera que sea buena ya que el término $P\Delta V_r$ es del orden de 10^{-5} eV, mientras que ΔE_r es del orden de 3-4 eV por molécula. El término $T\Delta S_r$ es del orden de la energía térmica que también es mucho menor que ΔE_r ²⁰⁰.

El cálculo del voltaje promedio de intercalación en el límite $x=0$ y 1, requiere pues tres energías totales: a) La energía de litio metálico con estructura cúbica centrada en el cuerpo y las energías de LiMS₂ y MS₂ (ecuación B.2).

5. Tricalcogenuros MX_3

1. Introducción

Al enfriarse, los metales experimentan a menudo una transición de fase a un estado que exhibe un nuevo tipo de orden. Por ejemplo, metales como el hierro o el níquel se vuelven ferromagnéticos a baja temperatura, es decir, el ordenamiento de los espines de los electrones produce una magnetización neta a campo cero. Otro ejemplo, son metales como el cobre o el aluminio que se vuelven superconductores a temperaturas muy bajas, es decir, que poseen conductividad eléctrica con resistencia nula.

Desde mediados de los años 70 hasta ahora, se ha descubierto una amplia variedad de metales cuasi-monodimensionales que experimentan un diferente tipo de transición a temperaturas tanto por encima como por debajo de la temperatura ambiente, dando lugar a un estado caracterizado por la existencia de ondas de densidad de carga (charge density waves, CDW)*. Estos materiales poseen sorprendentes propiedades eléctricas anisótropas y no lineales, constantes dieléctricas gigantes, inusuales propiedades elásticas, así como un comportamiento dinámico. A pesar de haber transcurrido más de 40 años desde el descubrimiento de este tipo de compuestos, la descripción de sus propiedades físicas, tanto desde el punto de vista experimental como teórico sigue siendo un tema de gran interés científico y el número de trabajos publicados en este campo sigue creciendo cada día, situándolos entre los materiales conductores más notables que se hayan descubierto ^{206,207}.

En 1977 Ong y Monceau ²⁰⁸ descubrieron que el seleniuro de niobio, NbSe_3 , sintetizado dos años antes por Meerchaut y Rouxel ²⁰⁹, presenta propiedades de transporte inusuales, confirmando mediante mediciones de difracción de rayos X y de resonancia magnética nuclear que el movimiento de ondas de densidad de carga era el responsable de este comportamiento. Desde entonces se han encontrado múltiples casos de materiales con propiedades de transporte dominadas por la formación de CDW tanto en conductores inorgánicos tales como TaS_3 , $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ o $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ como en conductores orgánicos, tal como el $(\text{fluoranteno})_2\text{PF}_6$.²⁰⁷

El NbSe_3 , junto con $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, han sido posiblemente los metales de baja dimensionalidad más estudiados. A pesar de que la síntesis y los primeros estudios del transporte electrónico en NbSe_3

* Una onda de densidad de carga (CDW) es una modulación periódica de la densidad de carga electrónica en un metal provocada por pequeños desplazamientos de las posiciones atómicas de la red que hacen que la estructura sea más estable.

fueron reportados en la década de los 70 ²¹⁰, hoy en día aun continua siendo tema de estudio y debate. NbSe₃ fue el primer metal pseudo-monodimensional estudiado detalladamente, encontrándose que experimenta dos transiciones de tipo CDW sucesivas, pero sin perder su comportamiento metálico en ninguna de las dos. Es interesante comparar este comportamiento con el descrito para el compuesto TaS₃ que es isoestructural con NbSe₃, y en similitud, presenta un comportamiento metálico a temperatura ambiente, pero se convierte en aislante después de las dos transiciones CDW. Desde el punto de vista teórico se ha podido explicar esta diferencia teniendo en cuenta que se encuentra estrechamente relacionada con la existencia de dos vectores de anidamiento que dan lugar a una destrucción completa o incompleta de la superficie de Fermi en TaS₃ y NbSe₃, respectivamente. La destrucción parcial de la superficie de Fermi justifica que el comportamiento metálico permanezca en NbSe₃ y a su vez esta destrucción parcial se encuentra relacionada a una ligera desviación del carácter 1D de las propiedades electrónicas ²¹¹. Sin embargo, el cálculo de la estructura de bandas para NbSe₃ no es sencillo, ya que al examinar la literatura se encuentran trabajos que indican que hay cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi ²¹² junto a otros que predicen que son cinco las bandas que lo cruzan ^{213,214}. Aunque no se sabe con claridad dónde reside el origen de esta diferencia, si se sabe que la estructura de bandas que mejor justifica las propiedades de transporte en NbSe₃ es aquella en la cual solo cruzan el nivel de Fermi cuatro bandas, lo cual estaría indicando que la correcta predicción de las propiedades electrónicas en este compuesto depende de manera crítica de la metodología usada en el cálculo de la estructura de bandas. Es conveniente mencionar que en TaS₃ no ocurre este problema y que para este compuesto se predice en todos los cálculos la existencia de solo cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi.

El presente trabajo se originó a petición del grupo experimental del profesor Gioni en la Escuela Politécnica Federal de Lausana que necesitaba un cálculo de estructura de bandas fiable para el NbSe₃ con la finalidad de interpretar sus mediciones ARPES*. Esta colaboración nos motivó a reexaminar las propiedades electrónicas de NbSe₃ mediante cálculos DFT, atacando especialmente el problema de la presencia de cuatro o cinco bandas cruzando el nivel de Fermi en la estructura de bandas según el tipo de cálculo que se realiza. Además, para comparar similitudes y diferencias con respecto a sus propiedades electrónicas este estudio se extendió también a los compuestos TaS₃ y TaSe₃. Cabe mencionar que para interpretar los cálculos presentados en el presente trabajo hemos seguido en todo momento el modelo cualitativo propuesto por Canadell *et al* ²¹¹.

* Espectroscopia de Fotoemisión Resuelta en Ángulo (ARPES del inglés “Angle Resolved Photoemission Spectroscopy”)

2. Estructura cristalina y recuento de electrones

Los tricalcogenuros del tipo MX_3 se sintetizan a partir de un metal de transición M que puede pertenecer a los grupos IV (Ti, Zr, Hf) o V (Nb, Ta) con átomos X de calcogenuros tales como el S, Se, Te. En este capítulo nos centraremos en los tricalcogenuros metálicos NbSe_3 , TaS_3 y TaSe_3 ²¹⁵[40].

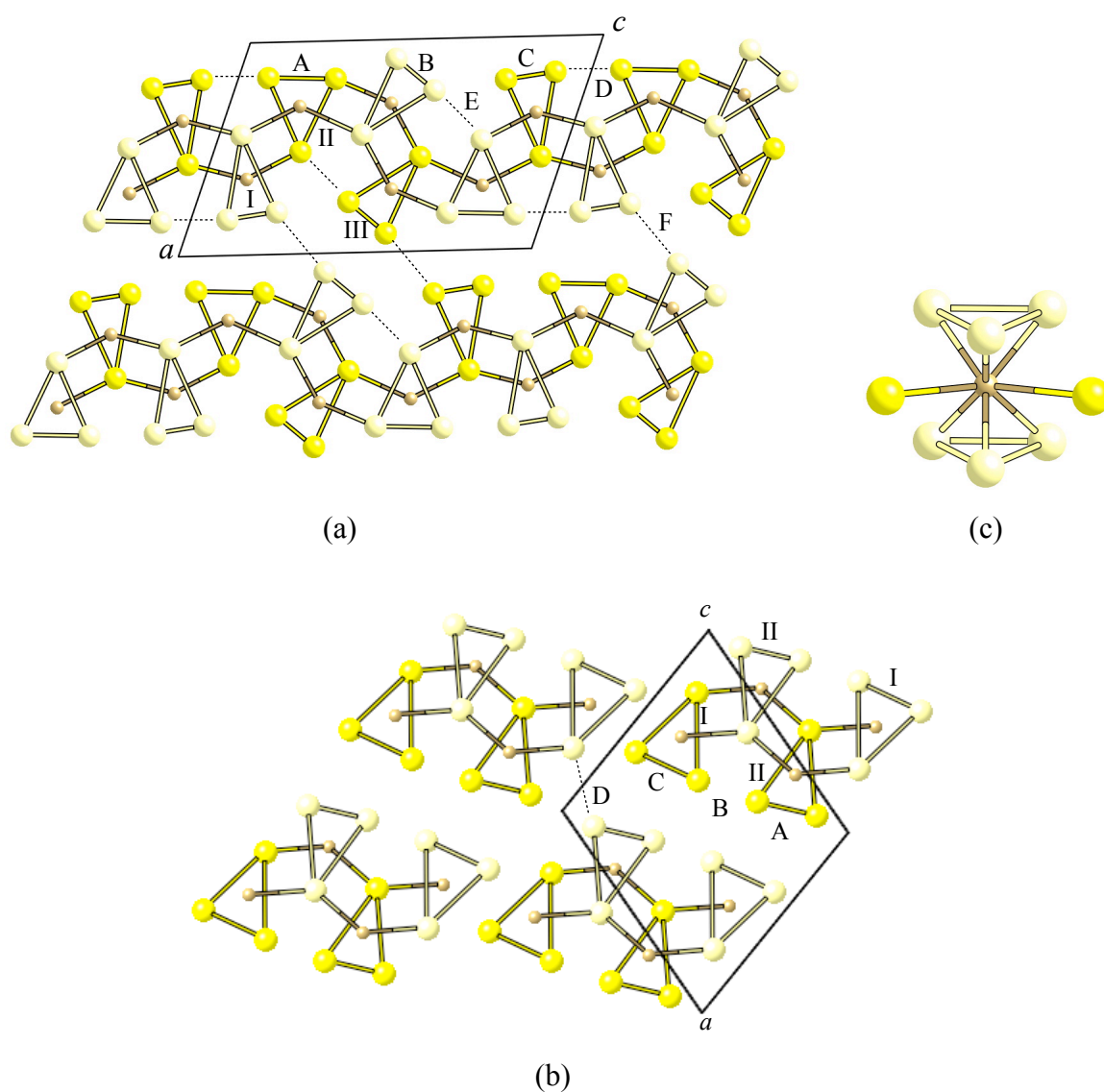


Figura 1. Estructura cristalina monoclinica para (a) TaS_3 y NbSe_3 y (b) TaSe_3 a lo largo del eje b . (c) Coordinación de M en la estructura monoclinica. El cambio de tonalidad fuerte y suave en el color amarillo se refiere a los átomos de M en $y = 1/4$ e $y = 3/4$, respectivamente.

NbSe_3 , TaS_3 y TaSe_3 ^{210,216,217} poseen una estructura cristalina monoclinica en la cual las unidades estructurales básicas son cadenas trigonales prismáticas del tipo MX_3 . A parte, para TaS_3 se ha descrito también una fase ortorrómbica, que no será considerada aquí, por lo que en este capítulo nos referiremos en todo momento a la fase TaS_3 con estructura monoclinica simplemente como TaS_3 .

La estructura cristalina de las fases MX_3 consideradas en el presente trabajo se muestra en la figura 1 y sus parámetros de celda determinados experimentalmente se muestran en la tabla 1. La celda unitaria para TaS_3 y NbSe_3 (figura 1a) contiene seis unidades fórmula que generan unas cadenas trigonales prismáticas a lo largo del eje b . Tomando como referencia sus dos cadenas vecinas, se puede ver que cada una de estas cadenas está desplazada una distancia $b/2$ a lo largo de la dirección de la cadena. Este desplazamiento permite que se establezcan enlaces M-X entre cadenas vecinas en la dirección c del cristal, dando como resultado la formación de capas MX_3 paralelas a los planos bc . La celda unitaria de TaSe_3 , aunque que está estrechamente relacionada con la anterior presenta algunas diferencias importantes. En este caso tenemos únicamente cuatro unidades fórmula en la celda unidad que al igual que para TaS_3 y NbSe_3 dan lugar a cadenas trigonales a lo largo del eje b . Las cadenas vecinas están también desplazadas media celda en la dirección de las cadenas (dirección b del cristal) pudiéndose formar enlaces M-S entre cadenas vecinas, aunque en este caso la formación de estos enlaces no se extiende a todo el sólido y en lugar de capas bidimensionales tenemos una agrupación finita de grupos formados únicamente por cuatro cadenas vecinas.

En general, para los tres compuestos, cada átomo M (M=Ta, Nb) se encuentra coordinado a seis átomos de X (X=S, Se) de su propia cadena y dos átomos de X adicionales de las cadenas adyacentes. En consecuencia, tal como se muestra en la figura 1c, la coordinación de cada átomo de metal corresponde a la de un prisma trigonal biapicado, con los dos átomos X adicionales situados sobre dos de las caras rectangulares del prisma. Los dos contactos M-X extras presentan longitudes (ver tabla 2) que aunque son ligeramente mayores que las M-X dentro de los prismas, son compatibles con la formación de un enlace M-X, de tal modo, que como se ha comentado antes, se forma una red 2D de enlaces M-X (en NbSe_3 y TaS_3) o unas columnas formadas por agrupación de cuatro cadenas vecinas (en TaSe_3). Estas capas o columnas son mantenidas juntas por medio de interacciones de Van der Waals entre ellas que conducen a la estructura cristalina 3D. Así pues, podemos concluir que desde el punto de vista estructural, la estructura cristalina de NbSe_3 y TaS_3

puede considerarse como pseudo bidimensional, mientras que la de TaSe₃ cabría describirla como pseudo 1D.

Tabla 1. Parámetros de celda experimentales para MX₃ con grupo espacial *P121/M1* (n° 11).

Compuesto	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	β	Z	Ref.
TaS ₃	9.515	3.341	14.912	109.99	6	217
NbSe ₃	10.009	3.481	15.629	109.47	6	210
TaSe ₃	10.402	3.495	9.829	106.26	4	216

Tabla 2. Distancias M-X en las estructuras cristalinas de TaS₃, NbSe₃ y TaSe₃. Las etiquetas I, II y III están referidas a las cadenas trigonales prismáticas de tipo I, II y III (ver figura 1).

Dist.	Ta-Se	Ta-S	Nb-Se
M(I)-X	2.601, 2.642, 2.644	2.495, 2.509, 2.527	2.636, 2.647, 2.670
M(I)-X, biap.	2.715, 2.718	2 x 2.565	2.726, 2.729
M(II)-X	2.637, 2.644, 2.651	2.461, 2.521, 2.529	2.629, 2.645, 2.668
M(II)-X, biap.	2.798, 2.823	2.747, 2.871	2.857, 2.950
M(III)-X	-	2.481, 2.512, 2.520	2.630, 2.652, 2.657
M(III)-X, biap.	-	2.567, 2.589	2.738, 2.750

Tabla 3. Distancias interatómicas (Å) X···X en las estructuras cristalinas de TaS₃, NbSe₃ y TaSe₃. Las letras A, B, C, etc. indican los tipos de distancias interatómicas X···X (figura 1).

X···X	TaS ₃	NbSe ₃	TaSe ₃
A	2.835	2.909	2.575
B	2.068	2.374	2.653
C	2.106	2.485	2.896
D	2.795	2.733	3.491
E	2.920	2.929	
F	3.259	3.289	

En realidad las seis cadenas trigonales prismáticas que hay en la celda unidad de TaS₃ y NbSe₃ no son todas diferentes ya que sólo hay tres cadenas no equivalentes por simetría que aparecen cada una de ellas dos veces en la celda unidad. Para distinguir las tres tipos de cadena nos referiremos a ellas en la siguiente discusión como cadenas de tipo I, II y III. Un aspecto estructural clave en los calcogenuros MX₃ tiene que ver con la existencia de enlaces X-X en las cadenas de

tipo I y III. Como se muestra en la figura 1a, en estos dos tipos de cadena se puede identificar una distancia $X \cdots X$ suficientemente corta (ver tabla 3) como para ser compatible con la existencia de un enlace S-S o Se-Se. En contraste, en las cadenas de tipo II no es posible distinguir ningún contacto suficientemente corto para ser considerado un enlace X-X. Teniendo en cuenta este hecho podemos distinguir las tres cadenas diferentes por su sección que es de triángulo equilátero para las cadenas de tipo II y de triángulo isósceles para las de tipo I y III. La presencia de estos enlaces X-X en algunas de las cadenas es precisamente uno de los aspectos clave para comprender las propiedades físicas de estos materiales. Para contar el número de electrones de valencia asociado a cada cadena los tres átomos X de las cadenas de tipo II que no presentan ningún enlace X-X deben ser considerados todos formalmente como iones X^{2-} . Sin embargo, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 2, la presencia de un enlace X-X en el triángulo resulta en la formación de un orbital X-X enlazante y otro antienlazante con energías más baja y más alta, respectivamente, que los orbitales p del átomo X aislado. Teniendo en cuenta que el orbital antienlazante X-X debe estar vacío en el caso de la existencia de un enlace X-X se puede deducir que en las cadenas I y III los tres átomos X deben ser considerados formalmente como un par $X^{2-} + X^{2-}$. De esta forma, para TaS_3 y $NbSe_3$ tendremos por celda unidad la siguiente fórmula $2 \times [M_{II}(X^{2-})_3 + M_I(X^{2-})(X_2^{2-}) + M_{III}(X^{2-})(X_2^{2-})]$ con átomos de metal M en diferentes estados de oxidación. Este mismo análisis puede ser realizado para el caso de la fase $TaSe_3$ con sólo dos cadenas cristalográficamente independientes por celda, obteniéndose la siguiente formulación $2x[Ta_I(Se^{2-})(Se_2^{2-}) + Ta_{II}(Se^{2-})_3]$.

Para TaS_3 y $NbSe_3$ esta asignación de estados de oxidación para los átomos de S o de Se permite llegar a la importante conclusión de que los átomos de Ta y Nb de la cadena tipo II deben ser formalmente d^0 , mientras que los de las cadenas de tipo I y III compartirán un único electrón entre las dos, por lo que formalmente deben ser considerados como $d^{1/2}$. Esto quiere decir que las cadenas de tipo II no deberían participar en el proceso de conducción y cada par de cadenas de tipo I y III deberían compartir un electrón por celda unitaria que estaría en el origen del carácter metálico observado para estos compuestos. Desde un punto de vista cualitativo se podría intuir que las propiedades metálicas de este sólido se deben a la presencia de una serie de dobles cadenas "conductoras" de tipo I y III separadas por cadenas "aislantes" de tipo II.

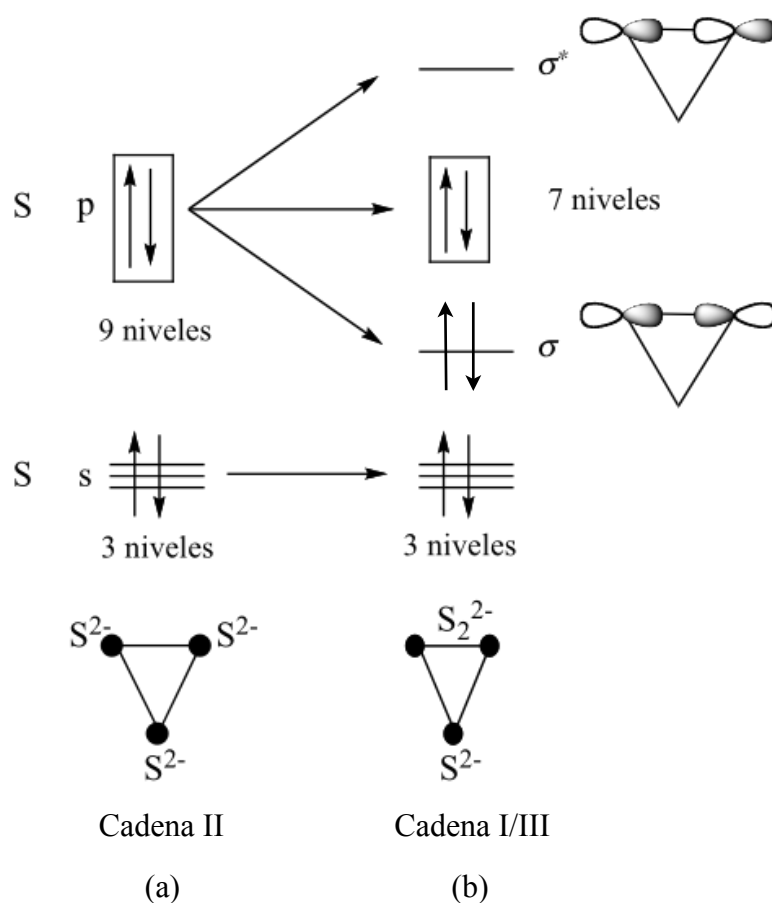


Figura 2. Diagrama cualitativo que muestra los dos diferentes conteos de electrones para los átomos de azufre en las tres cadenas para TaS_3 . Triángulo (a) equilátero e (b) isósceles.

Contando el número de electrones d por celda para TaSe_3 se llega a la conclusión de que a diferencia de TaS_3 y NbSe_3 , en este caso no tenemos ningún electrón d por celda unitaria lo que sugiere un carácter aislante para este compuesto. En realidad las observaciones experimentales muestran que TaSe_3 es un conductor pero con las características de un semimetal en el cual la conductividad está asociada al solapamiento accidental de la banda de conducción asociada a los orbitales d de los átomos de metal con la banda de valencia asociada básicamente a orbitales del selenio ²¹⁵[40].

A pesar de que los argumentos simples basados en el recuento de electrones permiten justificar a grandes rasgos las propiedades eléctricas de estos compuestos, de acuerdo con lo que puede observarse en la figura 1, las diferentes cadenas prismáticas estarían conectadas entre sí por

una red de interacciones débiles, así que para obtener un buen entendimiento acerca de estos materiales es conveniente analizar con más detalle su estructura electrónica ²¹¹.

3. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de estos compuestos han sido ampliamente estudiadas ²¹⁸. Los datos recogidos en la tabla 4 muestran que los tres compuestos son conductores metálicos con resistividades similares a temperatura ambiente, aunque su comportamiento a bajas temperaturas es diferente ya que sufren transiciones de fase que dan lugar a estados distintos.

Tabla 4. Información experimental sobre las propiedades de transporte de TaS₃, TaSe₃ y NbSe₃ incluyendo la resistividad a temperatura ambiente, las temperaturas a las que tienen lugar las transiciones de Peierls o transiciones superconductoras y la naturaleza del estado fundamental a baja temperatura²⁰⁶.

	$\rho(\Omega \times \text{cm})$ a T ambiente	T (K) de Peierls T ₁ , T ₂	T (K) de superconductor	Estado fundamental a baja T
TaSe ₃	6.0×10^{-4}	-	2.2	superconductor
NbSe ₃	2.5×10^{-4}	145, 59	3.5 a 0.55 GPa	metálico
TaS ₃	3.0×10^{-4}	240, 160	-	semiconductor

En particular, TaSe₃ a pesar de poseer una conductividad similar a TaS₃ y NbSe₃ a temperatura ambiente, presenta las características de un semimetal y se convierte en superconductor a una temperatura crítica de T=2.2 K. Por otra parte, TaS₃ y NbSe₃ muestran una similitud adicional que tiene que ver con que ambos presentan dos transiciones CDW consecutivas, cuyo resultado provoca que TaS₃ acabe comportándose como un semiconductor a bajas temperaturas. Sin embargo, estas dos transiciones no tienen el mismo efecto en NbSe₃, ya que este compuesto mantiene su carácter conductor a temperaturas bajas. Esta característica particular en NbSe₃ se ha explicado en base a que las dos transiciones CDW en este compuesto solo producen una destrucción parcial de la superficie de Fermi por lo que no acaba perdiendo su naturaleza metálica. Esta es una característica particular, ya que usualmente las transiciones CDW destruyen totalmente la superficie de Fermi, y

como consecuencia de esto se produce la apertura de un gap en las bandas alrededor del nivel de Fermi que provoca que el material se convierta en aislante tal como sucede con TaS_3 .

Cuando las transiciones CDW son suprimidas al aplicar presión ^{219,220} o dopando con impurezas ²²¹⁻²²³, NbSe_3 se convierte en superconductor. De acuerdo a un trabajo experimental ²²⁰ cuando se suprime la segunda transición de fase aplicando una presión de 0.55 GPa, la superconductividad ocurre a una temperatura crítica $T_c = 3.5 \text{ K}$ ²¹⁹.

4. Modelo de Enlace y Estructura Electrónica

Para obtener una interpretación de nuestros cálculos de bandas nos basaremos en el modelo cualitativo propuesto por Canadell ^{211,212} en el que a partir del recuento de electrones anteriormente comentado y la estructura de bandas cualitativa se deduce la forma de las superficies de Fermi que deberían presentar TaS_3 y NbSe_3 . Por otra parte, contando el número de electrones se deduce que TaSe_3 debería ser aislante, por lo que no debería tener superficie de Fermi.

En el modelo propuesto por Canadell ²¹¹ para obtener una representación cualitativa de la superficie de Fermi se parte del desdoblamiento de los orbitales d de un átomo de Ta o Nb en un ambiente prismático trigonal tal como se muestra en la figura 3. A grandes rasgos los orbitales d del metal se dividen en dos grandes grupos (z^2 , x^2-y^2 , xy) y (xz , yz) separados por una diferencia de energía considerable. La baja ocupación de las bandas basadas en el metal así como la notoria separación entre los dos grupos de orbitales simplifica el análisis de la estructura de bandas. De esta manera el análisis se reduce al conjunto de orbitales (z^2 , x^2-y^2 y xy) de baja energía. Aunque, sólo el más bajo de estos niveles de energía puede estar parcialmente lleno, la pequeña separación entre los tres orbitales de este grupo no nos permite deducir a priori cual de los tres orbitales será el implicado en la conductividad eléctrica. Sin embargo, si tomamos en consideración que en estos compuestos los átomos de metal se encuentran en un entorno de coordinación prismático trigonal formando además dos enlaces M-X adicionales con átomos X situados sobre dos de las caras rectangulares del prisma, tal como se muestra en la figura 4, los orbitales x^2-y^2 y xy del Ta estarían bien orientados para interactuar con los orbitales p_x o p_y de los átomos X de las cadenas adyacentes, dependiendo de los factores de fase de los diferentes puntos k . De esto se deduce que los orbitales x^2-y^2 y xy dan lugar a bandas con un carácter antienlazante M-X apical que se encontrarán a energías más altas que las bandas originadas a partir de los orbitales z^2 del metal que

solo podrán interactuar débilmente con los orbitales de los átomos X de las cadenas adyacentes. De acuerdo con el recuento de electrones expuesto anteriormente, solo las cadenas de tipo I y III pueden portar los electrones de conducción, por lo que deberían ser las principales componentes de las bandas parcialmente llenas, con lo que llegamos a la conclusión de que debemos centrarnos en los cuatro orbitales z^2 de las cadenas I y III para construir la estructura de bandas cualitativa en TaS₃ y NbSe₃.

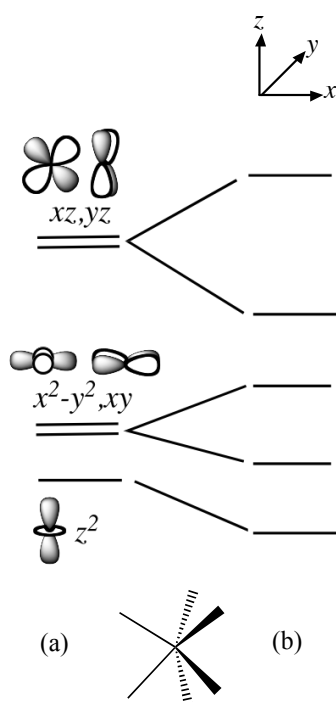


Figura 3. Diagrama cualitativo que muestra el desdoblamiento de los orbitales d para una coordinación trigonal prismática con (a) triángulos equiláteros y (b) triángulos isósceles.

Para deducir la forma de las bandas que se obtienen a partir de los orbitales z^2 del metal tenemos que considerar que están orientados de tal forma que pueden interactuar fuertemente con los átomos de metal de la misma cadena, pero que la interacción con los orbitales p de los átomos X de las cadenas adyacentes es prácticamente nula. Tal como se muestra en la figura 5, las interacciones metal-metal son todas enlazantes en Γ y antienlazantes en Y, así que la energía de estas bandas debería incrementarse al movernos en la dirección que va de Γ a Y en el espacio recíproco. De esta manera, la estructura de bandas cualitativa asociada con los orbitales z^2 de las cadenas I y III será como se muestra en la figura 6a. Al haber seis cadenas por celda unitaria,

cuatro de ellas de tipo I y III, la estructura de bandas cualitativa para el sistema completo debe ser como la mostrada en la figura 6b en la que la pequeña separación entre las cuatro bandas dependerá de las interacciones entre cadenas vecinas.

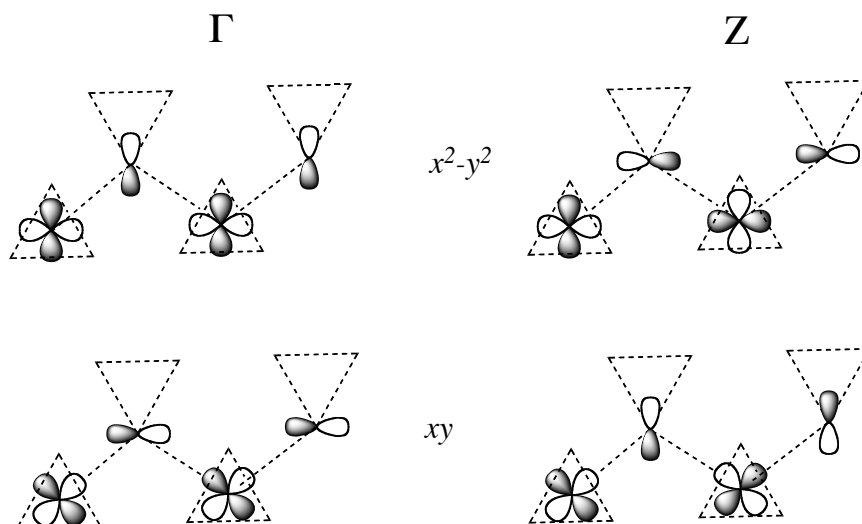


Figura 4. Orbitales de cristal basados en los orbitales x^2-y^2 y xy del metal en los puntos Γ (izquierda) y Z (derecha) de la zona de Brillouin. Los puntos Γ y Z se refieren a $(0,0,0)$ y $(0,0,c^*/2)$, respectivamente.

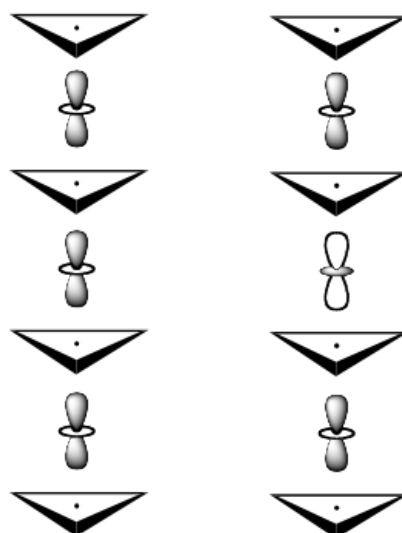


Figura 5. Orbitales de cristal basados en los orbitales z^2 del metal en los puntos (a) Γ e (b) Y de la zona de Brillouin. Los puntos Γ e Y se refieren a $(0,0,0)$ y $(0,b^*/2,0)$ respectivamente, respectivamente.

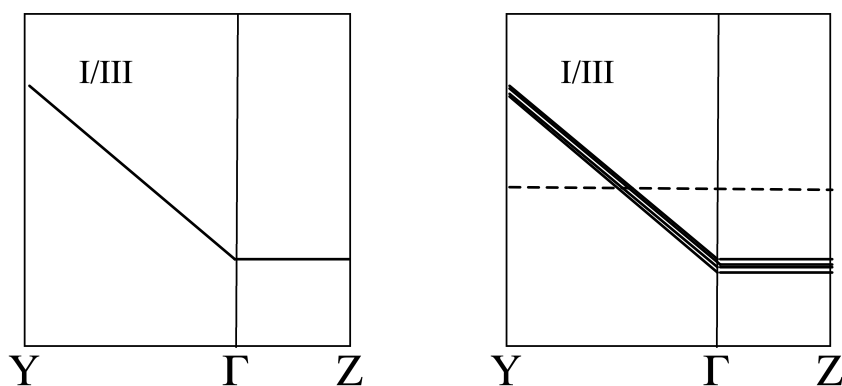


Figura 6. (a) Estructura de bandas cualitativa para la banda z^2 del metal para una cadena trigonal biapicada de tipo I o III. (b) Estructura de bandas cualitativa para las bandas de los metales de transición que cortan el nivel de Fermi.

Por último, para completar el análisis cualitativo de la estructura de bandas es necesario posicionar el nivel de Fermi. Ya que los átomos de metal de las cadenas I y III aportan medio electron d por átomo de metal y que hay cuatro de ellos por celda unidad, tendremos dos electrones para llenar estas cuatro bandas. Si las interacciones entre las cadenas fuesen nulas, de tal forma que estas bandas estuviesen completamente degeneradas, la ocupación de estas bandas sería de un cuarto y el nivel de Fermi se situaría a $k_f = 0.125$. Siempre y cuando las interacciones entre las cadenas sean débiles, aunque no cero, la posición del nivel de Fermi será todavía válida, pero habrá un ligero cambio con respecto a su posición ideal observando valores de k_f ligeramente más bajos o altos para cada una de las cuatro bandas.

5. Análisis Cualitativo de la Superficie de Fermi: Diferencias entre NbSe₃ y TaS₃

Una vez deducida la estructura de bandas cualitativa y la posición del nivel de Fermi a partir de argumentos simples de recuento de electrones en este apartado se procederá a la construcción cualitativa de la superficie de Fermi ²¹¹. Para un metal 1D perfecto cada banda como la mostrada en la figura 6a da lugar a una superficie de Fermi formada por un par de planos perpendiculares a la

dirección Γ -Y. Así pues, la superficie de Fermi completa para NbSe_3 o TaS_3 debe estar compuesta de cuatro pares de planos perpendiculares a la dirección Γ -Y. Para simplificar el problema, se puede asumir que las interacciones entre cadenas son nulas y así poder separar la superficie de Fermi completa en dos partes, una asociada al par de cadenas de tipo I y la otra al par de cadenas de tipo III, cada una de ellas formada por dos pares de planos como se puede observar en la figura 7. Si la interacción entre cadenas es nula la superficie de Fermi para cada una de las dos cadenas de tipo I (o de tipo III) es la misma y tendremos un par de planos exactamente iguales, mostrado por una línea a trazos en la figura 7. Si la interacción entre cadenas no es estrictamente cero, los dos pares de planos de la superficie de Fermi (líneas continuas) deben estar algo desplazados con respecto a la posición donde se encuentra la superficie de Fermi para el caso de cadenas sin interacción (línea punteada). Debido a la simetría de inversión alrededor del punto Γ , un único vector de anidamiento q permite superponer ambos planos de la superficie de Fermi para las dos cadenas de tipo I (o de tipo III) mostradas en la figura 7. En consecuencia, para el sólido completo, con una superficie de Fermi formada por dos pares de planos asociados a cadenas de tipo I y dos pares de planos asociados a cadenas de tipo III solo son necesarios dos vectores de anidamiento, cada uno asociado a un tipo de cadena, para destruir completamente la superficie de Fermi. Como en cualquier sistema 1D, el vector de anidamiento es $2k_f$, así que en este caso si las interacciones entre cadenas fueran nulas, el vector de anidamiento sería $0.25 b^*$. Esto quiere decir, que la distorsión implicaría una tetramerización en cada una de las cadenas de tipo I y III.

Sin embargo, en el material real las interacciones entre cadenas no son estrictamente nulas y además no son exactamente iguales para los dos tipos de cadena. Esto significa, que el desplazamiento de los dos pares de líneas rectas en la figura 7 con respecto a la línea punteada del caso ideal no debe ser el mismo. Los dos vectores de anidamiento q_I y q_{III} asociados con las cadenas prismáticas I y III, respectivamente, serán ligeramente diferentes. Sin embargo los dos valores q_I y q_{III} no son independientes ya que en cualquier sistema 1D el valor de $2k_f$ corresponde al número de electrones en la banda parcialmente llena. En nuestro caso el número total de electrones en las bandas parcialmente llenas por celda unidad es de dos y las dos cadenas de tipo I deberían experimentar una distorsión asociada con el vector de anidamiento q_I y las dos de tipo III con el vector de anidamiento q_{III} . Por tanto debe cumplirse que:

$$2[(2k_f)_I]b^* + 2[(2k_f)_{III}]b^* = 2[q_I + q_{III}] = b^*$$

o en términos simples,

$$q_I + q_{III} = 0.50 b^*$$

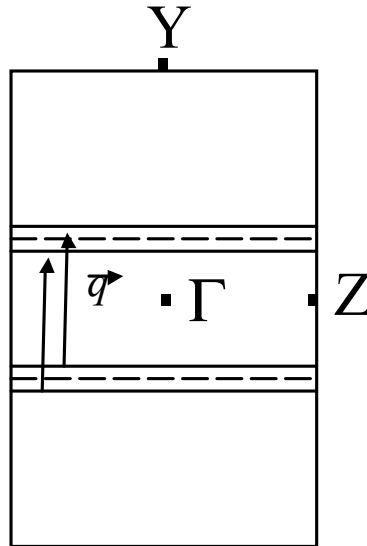


Figura 7. Superficie de Fermi cualitativa asociada con uno de los pares de cadenas de tipo I o III en TaS₃ o NbSe₃. Las líneas punteadas corresponden a una superficie de Fermi donde no existen interacciones entre cadenas. Las líneas continuas corresponden a la superficie de Fermi cuando hay interacción entre cadenas. Debido a la simetría de inversión alrededor del punto Γ los dos pares de planos que forman la superficie de Fermi e anidamiento q para la superficie de Fermi están anidados por un mismo vector q .

El modelo cualitativo desarrollado hasta aquí conduce a la predicción de que tanto TaS₃ como NbSe₃ deberían ser metálicos y experimentar dos inestabilidades de tipo CDW diferentes, cada una de ellas asociada a una de las cadenas de tipo I o III presentes en la estructura. Esto conducirá a la destrucción progresiva de la superficie de Fermi. Así, la curva de resistividad debería exhibir un comportamiento metálico hasta que a alguna temperatura se observe un cambio brusco en la resistividad asociado con la primera CDW. Después de esto el sistema sigue siendo metálico hasta la temperatura a la que tiene lugar la segunda transición que destruye por completo la superficie de Fermi con lo cual el compuesto pasa finalmente a ser aislante a bajas temperaturas. Esto también permite predecir que, sin descartar una tetramerización, las dos distorsiones deberían ser incommensuradas, en otras palabras, que no se adaptarían bien a la periodicidad del sistema

porque el vector b^* no sería un múltiplo entero de ninguno de los dos vectores de anidamiento por separado, aunque deba cumplirse la simple relación $2[q_I + q_{III}] = b^*$ ²¹¹.

Estas predicciones se encuentran en excelente concordancia con las observaciones experimentales ²²⁴: TaS_3 es un metal a temperatura ambiente que experimenta dos diferentes modulaciones estructurales a 240 K y 160 K. Después de esto, se convierte en aislante. La primera transición es asociada a las cadenas de tipo III y la segunda a las cadenas de tipo I. Los valores de $2k_f$ para las dos cadenas son, dentro de los límites del error experimental, 0.243 y 0.254, respectivamente, cumpliéndose la relación expuesta anteriormente.

Teniendo en cuenta, que TaS_3 y NbSe_3 son isoestructurales e isoelectrónicos la estructura electrónica cualitativa descrita hasta el momento debería ser válida para los dos, razón por la cual deberíamos esperar un comportamiento físico similar en ambos casos. Siguiendo esta línea de razonamiento, la diferencia observada experimentalmente para NbSe_3 , que sigue siendo metálico después de las dos transiciones CDW, solo puede deberse a que en estas transiciones no se destruye completamente la superficie de Fermi debido a que el anidamiento en este caso no es perfecto. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que las interacciones entre cadenas inducen una deformación o combamiento (*warping*) de las superficies de Fermi, que son en cambio perfectamente planas para el caso ideal sin interacciones. Si tenemos en cuenta este combamiento, cuando superponemos las dos partes de la superficie de Fermi aplicando el vector de anidamiento a una de ellas, vemos que la superposición, que es total en el caso de dos planos, deja de ser perfecta y que se degrada progresivamente al aumentar el grado de combamiento de la superficie de Fermi, por lo que tras la transición de fase de tipo CDW nos encontramos que han quedado fragmentos de la superficie de Fermi con forma de pequeñas bolsas con lo cual el material sigue siendo metálico, aunque con una conductividad menor que antes de la transición. El tamaño de la superficie de Fermi tras la transición depende del combamiento de la superficie de Fermi inicial y en este caso, éste depende básicamente de las interacciones débiles que se establecen entre cadenas. Si comparamos TaS_3 y NbSe_3 encontramos que los orbitales de valencia para los átomos de selenio son más difusos que para los de azufre y, por tanto, es de esperar que se establezcan interacciones $X \cdots X$ más fuertes entre cadenas en el caso del selenio. En consecuencia, la superficie de Fermi para NbSe_3 debería presentar un combamiento mayor respecto del plano que se encuentra en el caso ideal y, por lo tanto, es de esperar una mayor degradación del anidamiento. Así pues, aunque las principales conclusiones del análisis previo aun sirven para NbSe_3 la presencia de interacciones débiles podría explicar porqué no se alcanza un estado aislante después de las dos transiciones de tipo CDW

^{211,225}. De hecho la estructura electrónica cualitativa desarrollada anteriormente junto a la hipótesis de un mayor combamiento de la superficie de Fermi debido a la presencia de interacciones entre cadenas mayores que las que se dan en TaS₃ permite explicar correctamente el comportamiento observado experimentalmente: NbSe₃ es un metal que experimenta dos modulaciones estructurales diferentes a 145 K y 59 K, aunque a diferencia de TaS₃, después de éstas su carácter metálico se mantiene. Esto estaría indicando que, debido al mayor combamiento, las hojas de la superficie de Fermi se encuentran incompletamente anidadas, así que después de las dos transiciones quedan todavía algunas bolsas. Nuevamente, la primera transición se encuentra asociada a las cadenas de tipo III y la segunda a las de tipo I. Los valores de $2k_f$ en este caso son 0.241 y 0.259, otra vez en concordancia con la relación esperada. Es importante destacar, que las dos transiciones, ahora ocurren a temperaturas más bajas, como consecuencia de que la degradación del anidamiento conduce a una menor estabilización asociada a las distorsiones estructurales..

6. Superficie de Fermi de NbSe₃: el problema de las 4 o 5 bandas

En la literatura se puede encontrar varias estructuras de bandas que han sido propuestas para explicar el comportamiento electrónico de NbSe₃. En la zona próxima al nivel de Fermi se encuentran seis bandas que, de acuerdo con el razonamiento cualitativo expuesto anteriormente, se originan a partir de los orbitales z^2 de los seis átomos de Nb que hay en la celda unidad. Un análisis de estas seis bandas muestra que hay una mezcla importante con los estados 4p de los átomos de Se. En la sección anterior hemos visto que de éstas seis bandas, sólo cuatro, las que corresponden a los átomos de Nb de las cadenas I y III, deberían cruzar el nivel de Fermi ^{211,212}. No obstante, en otros trabajos se ha reportado que en realidad son cinco las bandas que cruzan el nivel de Fermi ^{213,224,214,226,227}. En la figura 8, por ejemplo, se muestra la superficie de Fermi obtenida por Schäfer et al. usando cálculos DFT ²¹⁴ en la que se muestra que aparte de las cuatro ramas más o menos planas de la superficie de Fermi discutidas anteriormente, aparece una quinta rama de sección cerrada alrededor del punto Γ que no desaparecería tras las dos distorsiones de tipo CDW con vectores de anidamiento q_1 y q_2 .

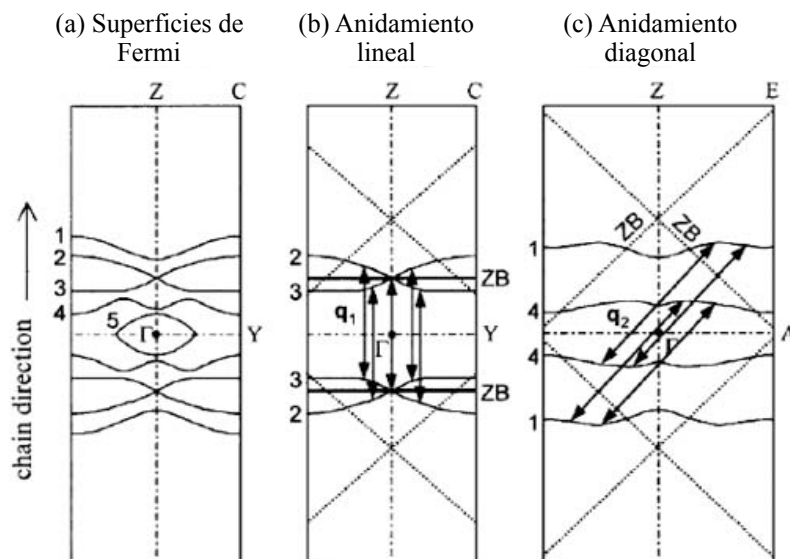


Figura 8. Superficie de Fermi (SF) para NbSe_3 obtenida a partir de cálculos DFT por J. Schäfer *et al.*²¹⁴. (a) Vista de una sección transversal a lo largo de la dirección de la cadena y k_{\perp} mostrando las cinco ramas de la SF (b) Anidamiento de las dos ramas intermedias (2 y 3); (c) anidamiento de las dos ramas superior e inferior (1 y 4).

Esta banda podría atribuirse a una de las dos bandas originadas a partir de los orbitales z^2 de los átomos de Nb de las cadenas de tipo II, pero los autores de este trabajo no dan ningún detalle sobre la naturaleza de esta banda. En las figuras 8b y 8c se muestra el anidamiento entre las ramas 2 y 3 y las ramas 4 y 5 de la SF, respectivamente. Aunque, excepto en la presencia de la quinta banda cortando el nivel de Fermi, el resultado de los cálculos concuerda esencialmente con el modelo cualitativo descrito anteriormente, cabe remarcar que al no ser despreciables las interacciones entre cadenas la estructura detallada de la superficie de Fermi es compleja, con un combamiento considerable respecto del caso ideal con cuatro ramas planas. Este hecho, aparte de dar lugar a vectores de anidamiento no colineales para las dos transiciones, tiene como consecuencia principal que el anidamiento no sea perfecto y, por tanto, que la superficie de Fermi no desaparezca completamente tras las dos distorsiones de tipo CDW, en buena concordancia con el carácter metálico observado para el NbSe_3 a bajas temperaturas.

7. Estudio de la estructura electrónica de TaS₃, NbSe₃ y TaSe₃

7.1. Motivación

Recientemente, se ha encontrado en la estructura de bandas obtenida mediante mediciones ARPES, que de manera indiscutible, solo hay cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi, por lo tanto en este capítulo presentaremos cálculos que hemos realizado con la intención de aclarar el origen del problema de las 4/5 bandas que cruzan el nivel de nivel de Fermi en NbSe₃, especialmente en tratar de obtener una respuesta de porque fallan los cálculos PBE en la predicción de la estructura de bandas en este compuesto. También hemos realizado cálculos para el compuesto TaS₃, ya que este no presenta el problema de las 4/5 bandas y nos pareció interesante comparar su comportamiento electrónico con el del NbSe₃ para enriquecer la discusión. Por otra parte, también hemos realizado cálculos para TaSe₃, sobretodo porque su estructura electrónica ha sido poco estudiada y también porque hemos encontrado interesante un trabajo ²²⁴, en el cual estudian la estructura electrónica de estos tres compuestos y así poder tener una vision global de la estructura electrónica en estos tres compuestos estrechamente relacionados.

La mayoría de los cálculos para estudiar la estructura electrónica de estos compuestos los hemos realizado con el paquete computacional SIESTA ^{35,36,108,190}. En particular hemos utilizado los funcionales PBE y PBE+U, para aclarar el origen del problema de la existencia de 4 o 5 bandas cruzando el nivel de Fermi que se ha observado en diferentes cálculos de bandas para el NbSe₃. Básicamente, nos hemos inclinado por este programa porque se pueden realizar el análisis de las fatbands y superficie de Fermi, que son de gran ayuda para entender el problema de las 4/5 bandas.

También hemos realizado cálculos con el paquete computacional CRYSTAL09 ^{106,107} (sección 9) porque encontramos que era interesante poder observar el comportamiento de la estructura electrónica usando bases *all-electron* y funcionales híbridos en el problema de las 4/5 bandas, que son dos carencias que tiene el programa SIESTA.

7.2. Detalles computacionales

Los cálculos presentados en las secciones 7 a 8 se han realizado utilizando el programa SIESTA, en el cual se ha implementado de manera eficiente un método de cálculo de la estructura de bandas para sólidos cristalinos basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando una base de orbitales atómicos numéricos ¹⁰⁶. En el presente estudio se han realizado tanto cálculos basados en la aproximación local (LDA) como cálculos basados en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) utilizando el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) ¹¹⁵. En todos los cálculos presentados se han considerado únicamente los electrones de valencia de manera explícita utilizando pseudopotenciales que conservan la norma ¹¹⁶ factorizados en la forma de Kleinman-Bylander ¹¹⁷ para describir los efectos debidos a la presencia de los electrones internos. Para los electrones de valencia se ha usado un conjunto de funciones de base de calidad triple zeta incluyendo funciones de polarización. Para limitar el alcance infinito en el espacio de las funciones de base se ha aplicado un desplazamiento energético de 50 meV (parámetro *EnergyShift*) ¹¹⁸. La energía umbral para la red de puntos empleada en las integraciones numéricas en el espacio real (parámetro *Energy Cutoff*) se ha fijado en 250.0 Ry. Para la realización de los cálculos de tipo DFT +U se ha usado la formulación rotacionalmente invariante propuesta por Dudarev et al. ¹⁵² empleando un valor de U de 4 eV tanto para los átomos de Ta como de Nb. La mayoría de las integraciones de la zona de Brillouin se realizaron empleando 256 puntos k obtenidos a partir de una malla de 8x8x8 puntos k generada siguiendo el algoritmo propuesto por Monkhorst y Pack ¹¹⁹ mientras que para la obtención de las superficies de Fermi se utilizó una red de 20x20x20 puntos. Para la visualización de las superficies de Fermi se ha utilizado el programa XCRYSDEN ²²⁸.

A continuación se comentan brevemente los parámetros computacionales usados en los cálculos que fueron realizados con el programa CRYSTAL09 ^{35,36,108}. Los parámetros de corte ($T1-T5$) utilizados que controlan la precisión del cálculo de las series de intercambio y correlación fueron 7, 7, 7, 7 y 14, respectivamente. De esta manera, se asegura una alta precisión numérica requerida para la evaluación de las diferencias de energía del orden de 10^{-7} Hartree/formula unidad. Para describir la parte radial de los orbitales atómicos se utilizó un conjunto de funciones de base de tipo gaussiano acorde a los esquemas de contracción 986-31(631d)G y 976-31(51d)G para el Nb y Se, respectivamente ³⁸. Es necesario señalar que los exponentes de las funciones más difusas han sido reoptimizados respecto de los usados en cálculos moleculares, lo cual es habitual en cálculos periódicos.

7.3. Optimización de la estructura cristalina

A continuación se presentarán los resultados obtenidos de la optimización completa de la estructura cristalina de TaS₃, NbSe₃ y TaSe₃ con los funcionales LDA, LDA+U, PBE y PBE+U. Estos cálculos se realizaron con la finalidad de observar si se reproducían correctamente el volumen de la celda y las distancias de enlace con las metodologías usadas.

En la tabla 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos para TaS₃. Se puede observar que todas las metodologías utilizadas reproducen de manera aceptable los parámetros y el volumen de celda (tabla 5). Como es de esperar con el funcional LDA se obtiene un volumen menor al experimental, mientras que con un funcional de tipo GGA como PBE la optimización de la estructura da como resultado una sobreestimación del volumen. La inclusión del término de repulsión electrónica U conduce, como era de esperar, a un aumento del volumen de la celda respecto del cálculo realizado con el funcional correspondiente. Un análisis más detallado de los resultados de la optimización muestra que el error cometido en la estimación de los parámetros de celda es muy diferente para las tres longitudes *a*, *b* y *c*. El error cometido en la estimación del parámetro *b*, la longitud de la celda en la dirección de las cadenas, es mucho menor que para los otros dos parámetros, cosa que no debería sorprender ya que las dimensiones de la celda en las direcciones perpendiculares a las cadenas vendrá en gran medida determinada por las interacciones débiles de tipo van der Waals que se establecen entre átomos de azufre, interacciones que no se describen correctamente con los funcionales de tipo LDA y GGA utilizados en este estudio. Los resultados obtenidos con el funcional PBE son especialmente ilustrativos en este sentido ya que muestran un error considerable en la estimación del parámetro de celda *a*, correspondiente a la longitud de la celda en la dirección aproximadamente perpendicular a las capas TaS₃ unidas entre si exclusivamente por interacciones débiles del tipo S···S.

Tabla 5. Parámetros de celda (Å) y volumen (Å³) optimizados para TaS₃ usando diferentes métodos. Entre paréntesis se indica el error respecto del valor experimental indicado en la primera fila.

METODO	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>V</i>
EXP	9.515	3.341	14.912	109.99	445.51
LDA	9.367 (-1.6%)	3.337 (-0.1%)	14.574 (-2.3%)	110.24 (0.2%)	427.39 (-4.1%)
LDA+U	9.366 (-1.6%)	3.362 (0.6%)	14.613 (-2.0%)	110.32 (0.3%)	431.57 (-3.1%)
PBE	9.885 (3.9%)	3.358 (0.5%)	14.963 (0.3%)	110.03 (0.0%)	466.56 (4.7%)
PBE+U	9.859 (3.6%)	3.394 (1.6%)	14.912 (1.5%)	109.94 (0.0%)	476.08 (6.9%)

Tabla 6. Distancias interatómicas (Å) Ta-S, S-S cortas y S···S largas para TaS₃ obtenidas con diferentes métodos usando el programa SIESTA. Entre paréntesis se indica el error respecto del valor experimental indicado en la primera columna.

Distancias	Exp	LDA	LDA+U	PBE	PBE+U
Ta-S (I)	2.495	2.535 (1.6%)	2.519 (1.0%)	2.512 (0.7%)	2.510 (0.6%)
	2.509	2.485 (-1.0%)	2.505(-0.2%)	2.531 (0.9%)	2.539 (1.2%)
	2.527	2.537 (0.4%)	2.536 (0.4%)	2.547 (0.8%)	2.556 (1.1%)
	2.715	2.573 (-5.2%)	2.581 (-4.9%)	2.601 (-4.2%)	2.622 (-3.4%)
	2.718	2.603 (-4.2%)	2.607 (-4.1%)	2.601 (-4.3%)	2.624 (-3.5%)
Ta-S (II)	2.461	2.538 (3.1%)	2.516 (2.2%)	2.497 (1.5%)	2.498 (1.5%)
	2.521	2.509 (-0.5%)	2.525 (0.2%)	2.535 (0.6%)	2.548 (1.1%)
	2.529	2.538 (0.4%)	2.538 (0.4%)	2.544 (0.6%)	2.558 (1.1%)
	2.747	2.648 (-3.6%)	2.687 (-2.2%)	2.741 (-0.2%)	2.749 (0.1%)
	2.871	2.739 (-4.6%)	2.788 (-2.9%)	2.885 (0.5%)	2.958 (3.0%)
Ta-S (III)	2.481	2.502 (0.8%)	2.491 (0.4%)	2.502 (0.8%)	2.492 (0.4%)
	2.512	2.524 (0.5%)	2.527 (0.6%)	2.538 (1.0%)	2.550 (1.5%)
	2.520	2.531 (0.4%)	2.538 (0.7%)	2.543 (0.9%)	2.560 (1.6%)
	2.567	2.595 (1.1%)	2.603 (1.4%)	2.585 (0.7%)	2.606 (1.5%)
	2.589	2.608 (0.7%)	2.619 (1.2%)	2.617 (1.1%)	2.631 (1.6%)
S-S (B)	2.068	2.171 (5.0%)	2.148 (3.9%)	2.143 (3.6%)	2.113 (2.2%)
S-S (C)	2.106	2.446 (16.2%)	2.295 (9.0%)	2.200 (4.5%)	2.166 (2.8%)
S···S (A)	2.835	2.757 (-2.7%)	2.811 (-0.9%)	2.829 (-0.2%)	2.856 (0.7%)
S···S (D)	2.795	2.345 (-16.1%)	2.481 (-11.2%)	2.691 (-3.7%)	2.742 (-1.9%)
S···S (E)	2.920	2.720 (-6.8%)	2.711 (-7.2%)	2.860 (-2.1%)	2.966 (1.6%)
S···S (F)	3.259	2.956 (-9.3%)	3.024 (-7.2%)	3.352 (2.9%)	3.408 (4.6%)

No obstante, una mirada detallada a los valores obtenidos en la optimización estructural para las distancias interatómicas que se muestran en la tabla 6 revela de que a pesar de que el volumen de la celda se reproduzca de manera razonable, con un error menor del 5%, las estructuras cristalinas obtenidas con los métodos LDA y LDA+U se diferencian notablemente de la experimental, especialmente en lo que se refiere a las distancias de los contactos C y D (figura 1) ya que la primera, que corresponde a un enlace S-S es severamente sobreestimada, con un error del orden del 16%, mientras que la segunda, que corresponde a una interacción S···S no covalente es subestimada también de manera significativa. Para las distancias S···S que corresponden al gap de van der Waals en la estructura cristalina (etiquetadas con la letra F en la figura 1) en la optimización estructural usando el funcional LDA se obtienen también valores casi un 10% inferiores a los que se

encuentran para la estructura experimental. La inclusión de las repulsiones electrónicas mediante el método LDA+U dan una estructura ligeramente mejor, aunque sigue habiendo desviaciones importantes para las mismas distancias S··S que en la estructura obtenida en la optimización con el método LDA. Considerando las diferencias respecto de las distancias interatómicas de la estructura experimental, para TaS₃ se puede concluir fácilmente que las metodologías PBE y PBE+U describen la estructura cristalina de manera razonable, con unos errores inferiores al 5% para todas las distancias interatómicas analizadas.

En las tablas 7 y 8 se muestran los resultados obtenidos en la optimización de la estructura cristalina para NbSe₃. Se puede observar que con LDA y LDA+U se obtiene un buen ajuste de los parámetros y volumen de la celda con unos valores ligeramente menores que los obtenidos experimentalmente a partir de la difracción de rayos X. En las optimizaciones usando los métodos PBE y PBE+U, en cambio, no se obtiene un buen ajuste, ya que el volumen se hace muy grande, especialmente con PBE+U y observando en detalle los errores asociados a cada uno los parámetros de celda se deduce que en este caso el problema se reduce al parámetro de celda *a* que está severamente sobrestimado.

Tabla 7. Parámetros de celda (Å) y volumen (Å³) optimizados para NbSe₃ usando diferentes métodos. Entre paréntesis se indica el error respecto del valor experimental indicado en la primera fila.

METODO	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>V</i>
EXP	10.009	3.4805	15.629	109.47	513.32
LDA	9.919 (-0.9%)	3.4356 (-1.3%)	15.358 (-1.7%)	109.55 (0.1%)	493.21 (-3.9%)
LDA+U	9.918 (-0.9%)	3.4678 (-0.4%)	15.412 (-1.4%)	109.47 (0.2%)	499.09 (-2.8%)
PBE	10.763 (7.5%)	3.4962 (0.5%)	15.768 (0.9%)	109.75 (0.3%)	558.40 (8.8%)
PBE+U	10.803 (7.9%)	3.6161 (3.9%)	16.054 (2.7%)	109.68 (0.2%)	590.52 (15.0%)

Analizando en detalle los errores cometidos en la estimación de las diferentes distancias interatómicas mostradas en la tabla 8 se puede concluir que, en general, con los métodos PBE y PBE+U se obtiene un ajuste de una calidad similar al obtenido con los métodos LDA y LDA+U, o al que se ha obtenido para TaS₃ con los métodos PBE y PBE+U, con errores inferiores al 5% si exceptuamos la distancia *F* correspondiente a los contactos S··S a través del gap de van der Waals que es fuertemente sobrestimada en las optimizaciones con los métodos PBE y especialmente con el método PBE+U. En este caso el error detectado en la optimización del volumen de la celda, que

se reduce a la sobreestimación del parámetro de celda a tiene claramente su origen en la incapacidad de los métodos basados en la DFT de reproducir correctamente las interacciones Se···Se de tipo van der Waals.

Tabla 8. Distancias interatómicas (Å) Nb-Se, Se-Se cortas y Se···Se largas para NbSe₃ obtenidas con diferentes métodos usando el programa SIESTA. Entre paréntesis se indica el error respecto del valor experimental indicado en la primera columna.

Distancia	Exp	LDA	LDA+U	PBE	PBE+U
Nb-Se (I)	2.636	2.614 (-0.8%)	2.615 (-0.8%)	2.653 (0.6%)	2.652 (0.6%)
	2.647	2.645 (-0.1%)	2.644 (-0.1%)	2.656 (0.3%)	2.670 (0.9%)
	2.670	2.650 (-0.7%)	2.649 (-0.8%)	2.678 (0.3%)	2.698 (1.0%)
	2.726	2.707 (-0.7%)	2.723 (-0.1%)	2.755 (1.1%)	2.835 (4.0%)
	2.729	2.710 (-0.7%)	2.736 (0.3%)	2.762 (1.2%)	2.777 (1.8%)
Nb-Se (II)	2.629	2.636 (0.3%)	2.640 (0.4%)	2.645 (0.6%)	2.649 (0.8%)
	2.645	2.619 (-1.0%)	2.622 (-0.9%)	2.652 (0.3%)	2.703 (2.2%)
	2.668	2.653 (-0.6%)	2.652 (-0.6%)	2.681 (0.5%)	2.698 (1.1%)
	2.857	2.800 (-2.0%)	2.832 (-0.9%)	2.886 (1.0%)	2.870 (0.5%)
	2.950	2.865 (-2.9%)	2.893 (-1.9%)	2.948 (-0.1%)	3.182 (7.9%)
Nb-Se (III)	2.630	2.623 (-0.3%)	2.619 (-0.4%)	2.646 (0.6%)	2.659 (1.1%)
	2.652	2.630 (-0.8%)	2.629 (-0.9%)	2.669 (0.6%)	2.668 (0.6%)
	2.657	2.638 (-0.7%)	2.646 (-0.4%)	2.674 (0.6%)	2.706 (1.8%)
	2.738	2.728 (-0.4%)	2.728 (-0.4%)	2.739 (0.0%)	2.801 (2.3%)
	2.750	2.742 (-0.3%)	2.754 (0.1%)	2.774 (0.9%)	2.737 (-0.5%)
Se-Se (B)	2.374	2.550 (7.4%)	2.454 (3.4%)	2.432 (2.4%)	2.470 (4.0%)
					2.473 (4.2%)
Se-Se (C)	2.485	2.567 (3.3%)	2.564 (3.2%)	2.540 (2.2%)	2.541 (2.3%)
					2.544 (2.4%)
Se···Se (A)	2.909	2.847 (-2.1%)	2.856 (-1.8%)	2.888 (-0.7%)	2.930 (0.7%)
Se···Se (D)	2.929	2.783 (-5.0%)	2.789 (-4.8%)	2.928 (0.0%)	2.956 (0.9%)
Se···Se (E)	2.733	2.622 (-4.1%)	2.626 (-3.9%)	2.729 (-0.1%)	2.767 (1.2%)
Se···Se (F)	3.289	3.161 (-3.9%)	3.172 (-3.6%)	3.647 (10.9%)	3.833 (16.5%)

En la tabla 9 y 10 se presentan los resultados de las optimizaciones de la estructura cristalina para TaSe₃. Igual que en el caso de NbSe₃ se puede observar un buen ajuste de los parámetros y volumen de celda obtenidos usando los métodos LDA o LDA+U y una sobreestimación importante del volumen y los parámetros de celda a y c cuando se optimiza con los métodos PBE y PBE+U.

Comparando en detalle los valores obtenidos en las optimizaciones con los valores experimentales de las distancias interatómicas más relevantes (tabla 10) se puede concluir que igual que en el caso del NbSe₃, el problema está en la descripción a nivel PBE o PBE+U de las interacciones débiles S···S entre las agrupaciones de cuatro columnas prismáticas, que al ser demasiado repulsivas conducen a una separación excesiva entre ellas y a unos parámetros de celda *a* y *c* demasiado grandes.

Tabla 9. Parámetros de celda (Å) y volumen (Å³) optimizados para TaSe₃ usando diferentes métodos. Entre paréntesis se indica el error respecto del valor experimental indicado en la primera fila.

METODO	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>V</i>
EXP	10.402	3.495	9.829	106.26	333.23
LDA	10.324 (-0.7%)	3.481 (-0.4%)	9.768 (-0.6%)	106.02 (-0.2%)	337.41 (-1.6%)
LDA+U	10.360 (-0.4%)	3.547 (1.5%)	9.800 (-0.3%)	106.18 (-0.1%)	345.89 (0.8%)
PBE	11.078 (6.5%)	3.543 (1.4%)	10.538 (7.2%)	110.84 (4.3%)	386.53 (12.7%)
PBE+U	11.150 (7.2%)	3.607 (7.2%)	10.620 (8.1%)	110.84 (4.3%)	399.20 (16.4%)

Tabla 10. Distancias interatómicas (Å) Ta-Se, Se-Se cortas y Se···Se largas para TaSe₃ obtenidas con diferentes métodos usando el programa SIESTA. Entre paréntesis se indica el error respecto del valor experimental indicado en la primera columna.

Distancia	Exp	LDA	LDA+U	PBE	PBE+U
Ta-Se (I)	2.637	2.639 (0.1%)	2.655 (0.7%)	2.658 (0.8%)	2.687 (1.9%)
	2.644	2.643 (0.0%)	2.663 (0.7%)	2.670 (1.0%)	2.695 (1.9%)
	2.651	2.645 (-0.2%)	2.669 (0.7%)	2.680 (1.1%)	2.701 (1.9%)
	2.798	2.777 (-0.8%)	2.810 (0.4%)	2.828 (1.1%)	2.841 (1.5%)
	2.823	2.812 (-0.4%)	2.812 (-0.4%)	2.829 (0.2%)	2.887 (2.3%)
Ta-Se (II)	2.601	2.613 (0.5%)	2.624 (0.9%)	2.632 (1.2%)	2.658 (2.2%)
	2.642	2.651 (0.3%)	2.664 (0.8%)	2.675 (1.2%)	2.687 (1.7%)
	2.644	2.654 (0.4%)	2.673 (1.1%)	2.679 (1.3%)	2.710 (2.5%)
	2.715	2.721 (0.2%)	2.734 (0.7%)	2.766 (1.9%)	2.794 (2.9%)
	2.718	2.721 (0.1%)	2.746 (1.0%)	2.768 (1.8%)	2.805 (3.2%)
Se-Se (A)	2.576	2.614 (1.5%)	2.616 (1.6%)	2.632 (2.2%)	2.642 (2.6%)
Se-Se (B)	2.653	2.628 (-0.9%)	2.616 (-1.4%)	2.674 (0.8%)	2.669 (0.6%)
Se···Se (C)	2.896	2.864 (-1.1%)	2.873 (-0.8%)	2.862 (-1.2%)	2.878 (-0.6%)
Se···Se (D)	3.490	3.382 (-3.1%)	3.430 (-1.7%)	4.160 (19.2%)	4.209 (20.6%)

En general, de los resultados obtenidos en la optimización de las estructuras cristalinas para los tres compuestos se puede concluir que las deficiencias conocidas de la DFT para describir correctamente las interacciones débiles son especialmente importantes en el caso de los compuestos con selenio para los que los cálculos basados en el funcional PBE dan estructuras en las que las distancias $\text{Se}\cdots\text{Se}$ entre columnas prismáticas no unidas entre sí mediante enlaces M-Se son severamente sobreestimadas. Los enlaces M-X sin embargo, son correctamente descritos en las tres estructuras dando a una buena coincidencia entre los valores experimentales y los optimizados del parámetro de celda b . En el caso de TaS_3 las estructuras optimizadas usando el funcional PBE no presentan los problemas encontrados para los compuestos con selenio, por lo que parece que de manera fortuita este funcional es capaz de describir de manera más o menos correcta las interacciones de van der Waals $\text{S}\cdots\text{S}$ en este compuesto.

7.4. Estructura de Bandas de TaS_3 , NbSe_3 y TaSe_3

A continuación se presentarán las estructuras de bandas de estos tres compuestos. Aunque han sido calculadas con los cuatro métodos descritos anteriormente, para simplificar la discusión solo se analizarán las estructuras de bandas obtenidas con los métodos PBE y PBE+U calculadas para la geometría de la celda experimental ya que se ha comprobado que no hay diferencias significativas con las bandas que se obtienen usando los métodos LDA o LDA+U o con las bandas calculadas utilizando las estructuras cristalinas optimizadas.

Debido a que los tres compuestos poseen el mismo grupo espacial, y por lo tanto una zona de Brillouin equivalente por simetría, se han utilizado los mismos vectores recíprocos para construir las estructuras de bandas que se muestran en la figura 9.

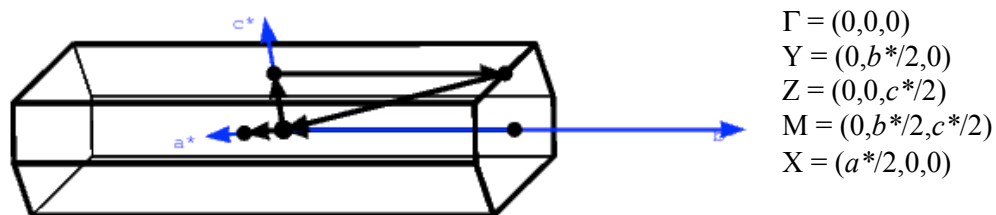


Figura 9. Primera zona de Brillouin para TaS₃, NbSe₃ y TaSe₃.

Las estructura de bandas calculadas para TaS₃ utilizando los métodos PBE y PBE+U se muestran en la figura 10. En este caso, tanto para los cálculos PBE como los PBE+U se encuentran cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi en concordancia con las previsiones del modelo cualitativo descrito por Canadell [2] y con los cálculos de bandas usando el método semiempírico extended Hückel [3].

Observando la dispersión de las bandas en los recorridos $\Gamma - Y$, $\Gamma - Z$ y $\Gamma - X$ se deduce el carácter 1D en las propiedades electrónicas en este compuesto con una conductividad eléctrica en la dirección de las cadenas prismáticas (dirección del eje cristalográfico b). También se puede destacar que no existen diferencias significativas entre las estructuras de bandas calculadas usando los métodos PBE y PBE+U en lo que se refiere a las bandas en la zona cercana al nivel de Fermi. A pesar de esto, si que se puede observar que la introducción de la repulsión electrónica mediante el parámetro U produce un desplazamiento importante de las bandas asociadas a los orbitales z^2 del Ta, etiquetadas con las letras “a” (para las cadenas de tipo I y III) y “b” (para las cadenas de tipo II) en la gráfica. En el cálculo realizado con el funcional PBE se ve que la banda b_1 en el punto Γ está sólo ligeramente por encima del nivel de Fermi y que al introducir la repulsión electrónica para los electrones d del Ta mediante el método PBE+U sufre un desplazamiento hacia energías más altas, alejándose del nivel de Fermi. Este comportamiento es importante ya que como se verá a más adelante esta banda b_1 es precisamente la banda adicional que cruza el nivel de Fermi en algunos de los cálculos para NbSe₃ donde erróneamente aparecen cinco bandas cruzando el nivel de Fermi..

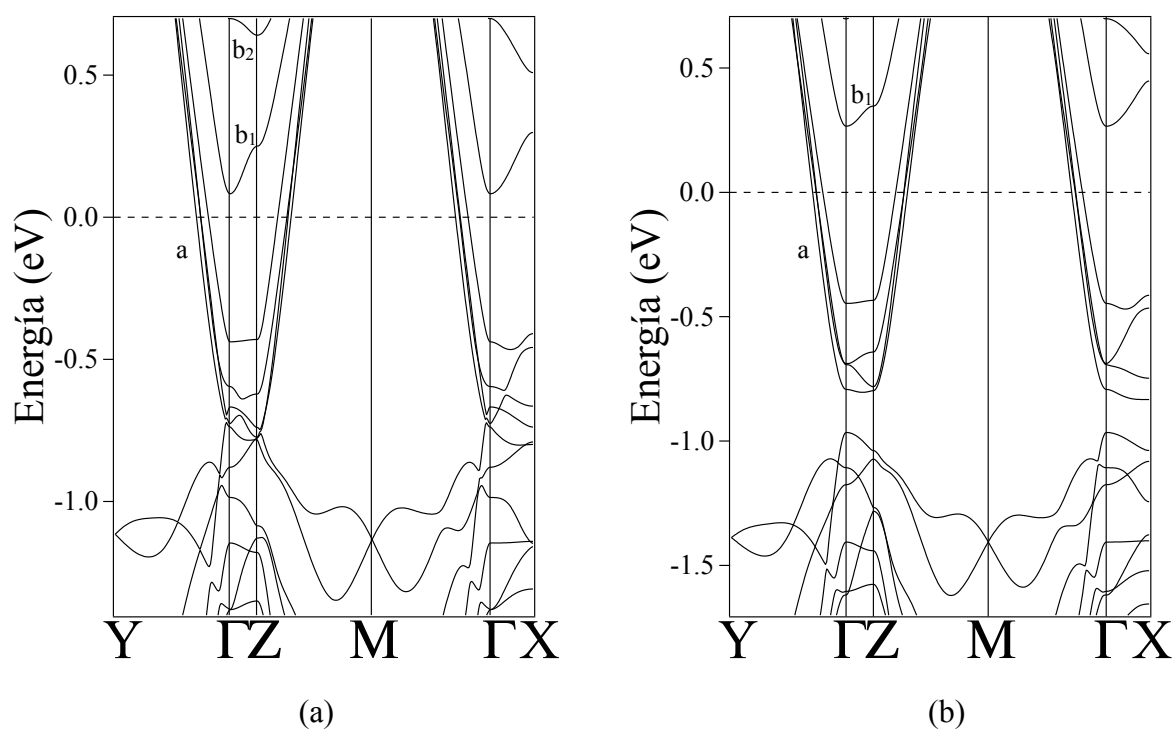


Figura 10. Estructura de bandas de TaS_3 calculada con a) PBE y b) PBE+U

En la figura 11 se muestra la estructura de bandas de NbSe_3 calculada con los métodos PBE y PBE+U. Como se ha dicho anteriormente, ha existido mucha controversia con respecto al número de bandas (cuatro o cinco) que deberían cruzar el nivel de Fermi en la estructura de bandas de NbSe_3 . Tal como se puede observar en la figura 11a, en el cálculo usando el método PBE la banda b_1 , a diferencia de lo que sucedía en el caso del TaS_3 , cruza el nivel de Fermi, con lo cual encontramos la situación en la que hay cinco bandas (las cuatro de tipo a más la b_1) cruzando el nivel de Fermi, situación que no es compatible ni con el modelo cualitativo ni con los resultados recientes de espectroscopia ARPES. En la figura 11b se puede observar que igual que en el caso del TaS_3 , la introducción de la repulsión interelectrónica en el método PBE+U se traduce en un desplazamiento a energías superiores de la banda b_1 llegando a quedar completamente por encima del nivel de Fermi.

La estructura de bandas de la figura 11a concuerda con varios trabajos teóricos publicados anteriormente ^{213,224,226,227} utilizando métodos semiempíricos, pero además concuerda con otro trabajo, publicado el año 2001., del cual ya se ha mostrado la superficie de Fermi en la figura 8²¹⁴, en el cual la estructura de bandas fue calculada con DFT.

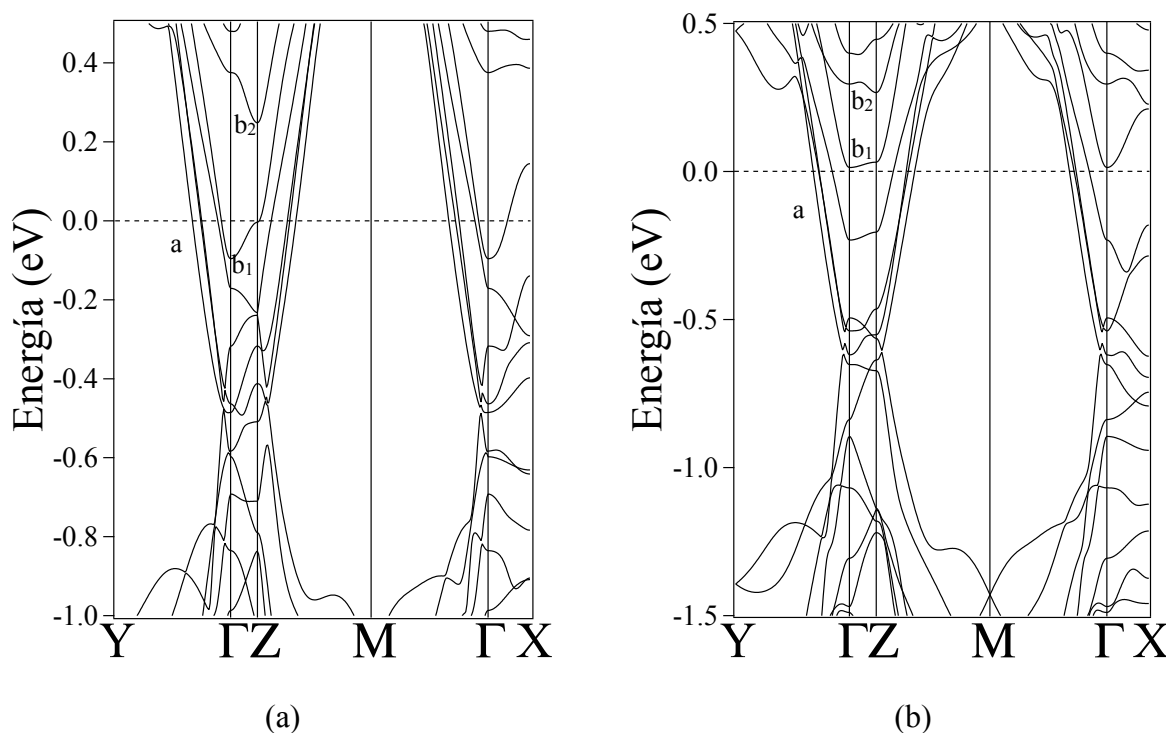


Figura 11. Estructura de bandas de NbSe₃ calculada con a) PBE y b) PBE+U

La estructura de bandas de la figura 11b, por otro lado, concuerda con algunos trabajos teóricos previos tales como los de Whangbo y Gressier²²⁹ o Canadell *et al.*²¹² realizados con el método extended Hückel en los cuales sólo se encuentran cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi. Aunque en el trabajo de la referencia²¹² la banda b_1 queda ligeramente debajo del nivel de Fermi en Γ , sus autores asociaron este hecho a un pequeño cambio en la energía relativa de la banda del orden de los 0.1 eV. Sin embargo, restaron importancia a esta diferencia, ya que estaban interesados en relacionar las superficies de Fermi con las inestabilidades CDW asociadas a las cadenas de tipo I y III, de acuerdo a las medidas de resonancia magnética nuclear de ⁹³Nb²³⁰. Además, como las ondas de densidad de carga encontradas son similares a las de TaS₃²³¹, sugirieron que la banda b_1 debería encontrarse sobre el nivel de Fermi, ya que posee una energía más alta, atribuyendo la discrepancia a la naturaleza semiempírica del método utilizado ya que un cambio en los parámetros podría desplazar la banda hasta quedar totalmente por encima del nivel de Fermi. De esta manera, los autores de la referencia²¹² concluyeron que las cuatro bandas el bloque z^2 debajo del nivel de Fermi era las responsables de las inestabilidades CDW de estos materiales, sin dar demasiada importancia al hecho de que la banda b_1 quedara en los cálculos ligeramente por debajo del nivel de Fermi en algunas regiones de la zona de Brillouin. Al no disponerse de información experimental clara que

indicara si realmente hay una quinta banda o no cruzando el nivel de Fermi la discusión quedó aparcada hasta que en un estudio experimental reciente utilizando la técnica ARPES se ha podido determinar, sin lugar a dudas, que sólo hay cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi y reabriendo de esta manera la discusión de la estructura electrónica de este compuesto en la zona de energías alrededor del nivel de Fermi. Según nuestros cálculos, con el método PBE+U se obtiene una descripción de la estructura electrónica que está de acuerdo con los datos ARPES experimentales .

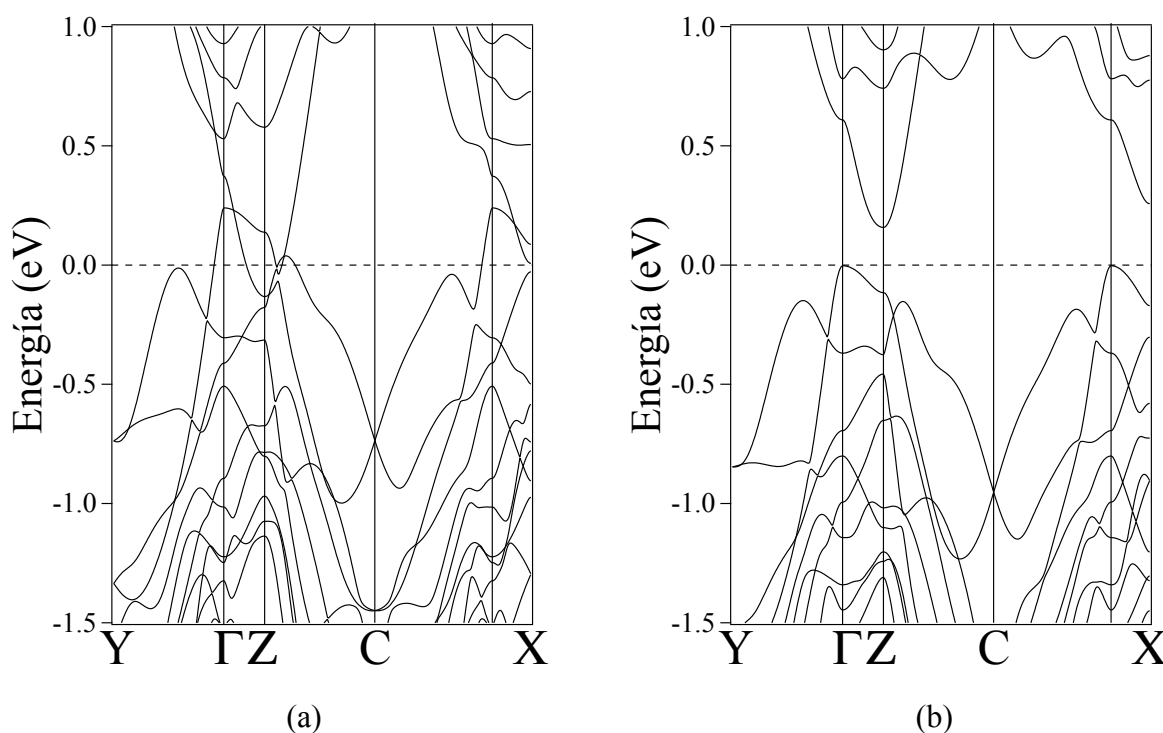


Figura 12. Estructura de bandas de TaSe₃ calculada con a) PBE y b) PBE+U

En las figuras 12a y 12b se muestran las estructuras de bandas calculadas con ambos métodos para TaSe₃. A pesar de que según el recuento de electrones este compuesto debería tener un comportamiento aislante, se puede observar que según los cálculos con el funcional PBE posee un comportamiento metálico debido al solapamiento accidental de dos bandas por lo cual este compuesto debería mostrar el comportamiento de un semimetal. Este resultado se encuentra en concordancia con un trabajo teórico encontrado en literatura ^{212,231}. Sin embargo, tal como puede verse en la figura 12b al introducir la repulsión electrónica para los electrones *d* del tántalo con el método PBE+U, hay un desplazamiento de bandas similar al observado para TaS₃ y NbSe₃ con el resultado de que se obtiene una estructura de bandas que presenta un pequeño gap indirecto (0.16

eV) con lo cual se predice que el compuesto debería comportarse como un aislante, en concordancia con la predicción realizada simplemente contando el número de electrones de valencia. A pesar que este compuesto se comporta como un semimetal ²³¹, debido al pequeño gap que se observa en la estructura de bandas calculada con el método PBE+U, no se puede descartar que éste se llegue a cerrar introduciendo alguna modificación de los parámetros computacionales o en la geometría de la celda utilizada en el cálculo.

7.5. Densidades de estados (DOS) de TaS₃, NbSe₃ y TaSe₃

Una vez se ha visto que la estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi es altamente sensible para los dos compuestos con selenio y que parece que es necesario recurrir a métodos DFT +U para reproducirla correctamente, pasaremos a un análisis más detallado de la estructura electrónica para ver hasta que punto concuerdan los resultados obtenidos en un cálculo *ab initio* con el modelo cualitativo descrito anteriormente. Para ello utilizaremos las densidades de estados y sus proyecciones, así como la técnica relacionada de las *fatbands*.

El análisis de la DOS que se presenta a continuación corresponde únicamente al cálculo con el método PBE+U, ya que desde el punto de vista de las densidades de estados (DOS) se obtienen conclusiones parecidas con el método PBE y no vale la pena hacer una comparación detallada de las densidades de estados obtenidas con ambos métodos. En la figura 13 se muestra la densidad de estados y algunas de sus proyecciones más relevantes para TaS₃. Se puede apreciar que cerca del nivel de Fermi la estructura electrónica está dominada por los estados *5d* del Ta y *3p* del S. Básicamente se puede ver que la densidad de estados consiste en dos picos anchos, el primero ocupando la zona entre aproximadamente -8 eV y -1 eV, en la que predomina la contribución de los orbitales *3p* del azufre y una pico superior, entre -1 eV y 4eV, dominado por los orbitales *5d* del Ta. Tal como indican las proyecciones de la DOS para los orbitales *3p* del S y *5d* del Ta hay sin embargo una participación importante de los orbitales *3p* del azufre en el pico *5d* del tántalo y viceversa, mostrando que en este compuesto hay una fuerte mezcla de orbitales entre el metal y los del azufre, o dicho de otra manera, que los enlaces Ta-S tienen una fuerte componente covalente. Como era de esperar del modelo cualitativo desarrollado anteriormente, los estados más próximos al nivel de Fermi, es decir los estados que intervienen en la conductividad y la superficie de Fermi de este compuesto, corresponden mayoritariamente a estados *5d* de los átomos de Ta, con una

contribución relativamente pequeña de los orbitales $3p$ del azufre. Los orbitales $3s$ de los átomos de azufre se encuentran alrededor de los -10 eV, por lo tanto, la mayor contribución de ellos no aparece en la ventana de energías representada en las gráficas.

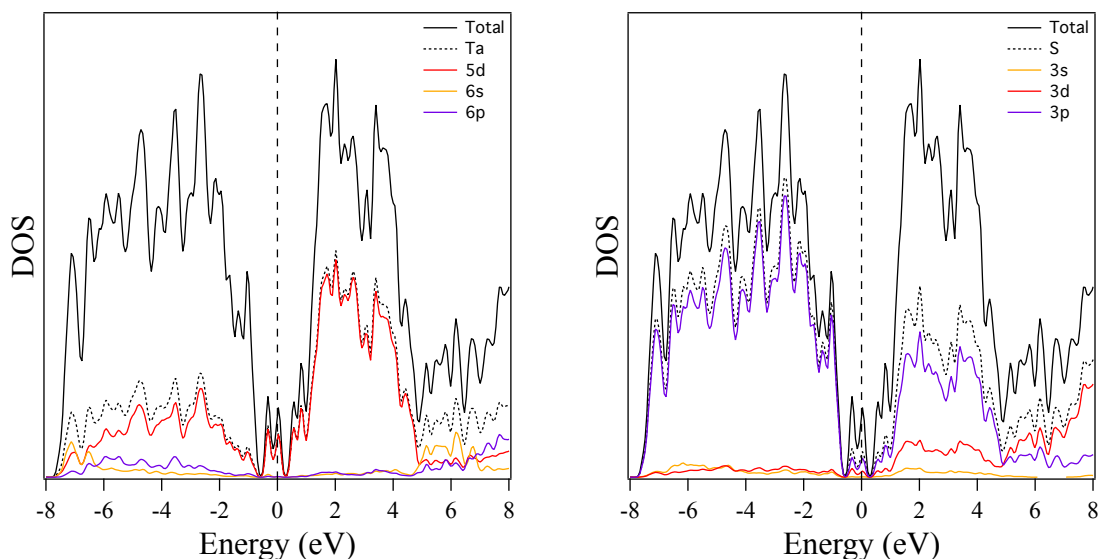


Figura 13. Densidad de estados (DOS) para los estados del Ta y S en TaS_3 . El nivel de Fermi corresponde a $E=0$.

En las figuras 14a y 14b se muestran las curvas DOS para NbSe_3 . A grandes rasgos la densidad de estados para el NbSe_3 es muy similar a la obtenida para TaS_3 con un pico ancho entre -7 eV y 0 eV dominado por los estados $4p$ del Se y otro pico entre 0 eV y 4 eV dominado por los estados $4d$ del Nb, aunque como en el caso anterior hay una fuerte mezcla entre los orbitales del metal y los del selenio. Los estados próximos al nivel de Fermi tienen, igual que para TaS_3 , un carácter mayoritariamente d del metal aunque en NbSe_3 la contribución de los orbitales $4p$ del Se, es mayor que en el caso de TaS_3 .

En las figuras 15a y 15b se muestran la densidades de estados y sus proyecciones para TaSe_3 . Se puede apreciar, tal como ya se ha discutido con la estructura de bandas, la aparición de un pequeño gap que separa las bandas de valencia y de conducción. La curva DOS y sus proyecciones son muy similares a las obtenidas para el NbSe_3 y el TaS_3 con un pico ancho que se extiende entre -7 eV y 0 eV correspondiente a los estados $4p$ del Se y otro pico entre 0 eV y 4 eV dominado por los estados $5d$ del Ta, aunque como en los dos casos anteriores hay una fuerte mezcla entre los orbitales del metal y los del selenio. Se puede observar que en este caso contribución más

importante en la zona de energías próximas al nivel de Fermi es la de los estados $4p$ de los átomos de Se, mientras que en la banda de conducción la contribución más importante próxima al nivel de Fermi es la de los estados $5d$ de los átomos de Ta, una situación compatible con la asignación formal d^0 para la ocupación de los orbitales d del metal.

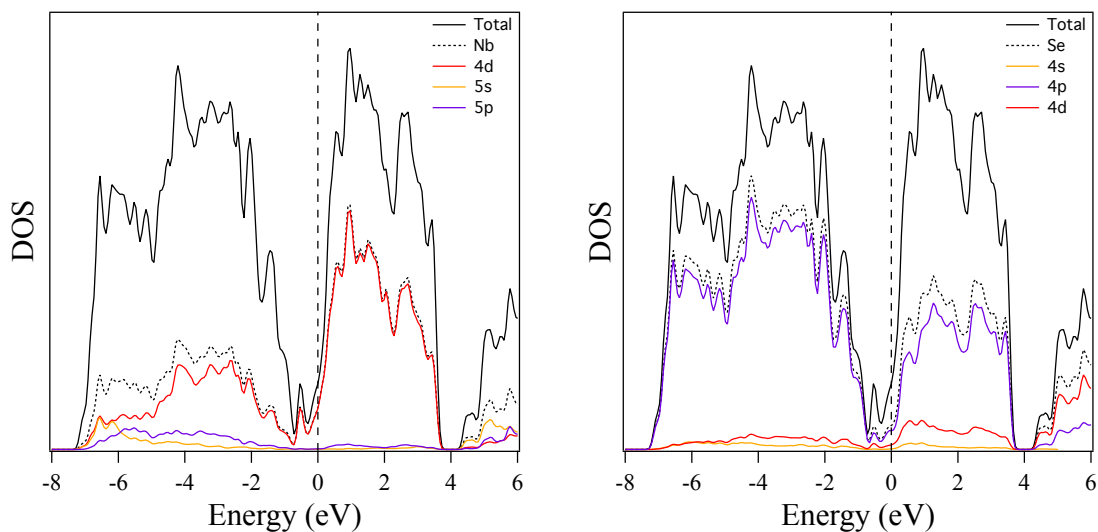


Figura 14. Densidad de estados (DOS) para los estados del Nb y Se en NbSe_3 . El nivel de Fermi corresponde a $E=0$.

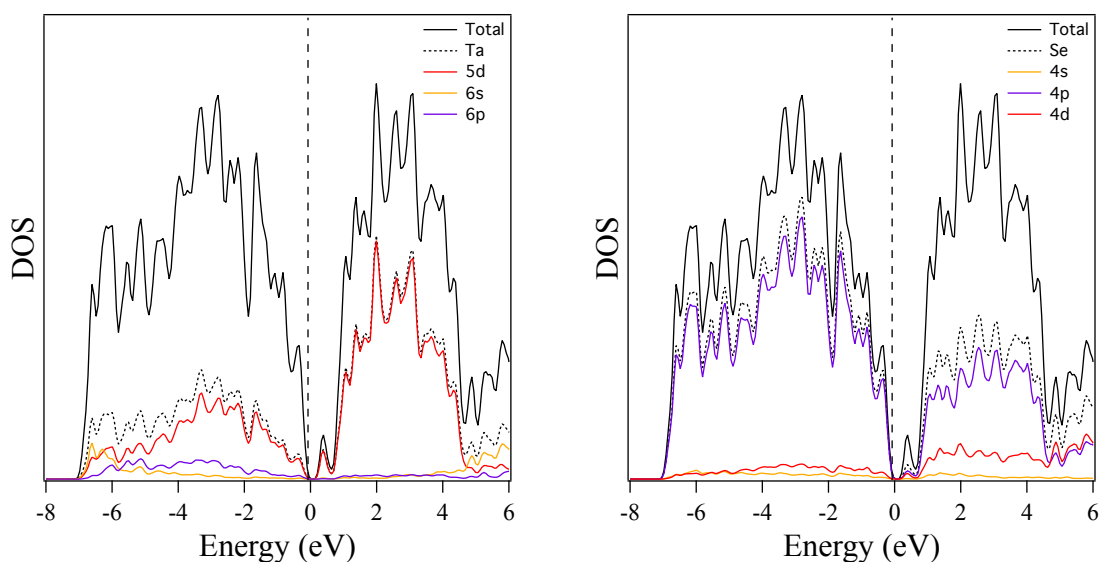


Figura 15. Densidad de estados (DOS) para los estados del Ta y Se en TaSe_3 . El nivel de Fermi corresponde a $E=0$.

En general para estos compuestos, como era de esperar, la conductividad eléctrica viene dada por la contribución de los estados d del metal aunque se observa una fuerte mezcla con los orbitales p del anión. También se puede apreciar que cerca del nivel de Fermi esta mezcla es mayor en el caso de los orbitales $4p$ de los átomos de selenio que para los orbitales $3p$ de los átomos de azufre.

7.6. Análisis de estructura electrónica cerca del nivel de Fermi mediante *fatbands* en TaSe_3 , TaS_3 y NbSe_3

A continuación se presentarán los resultados obtenidos del análisis mediante *fatbands* de las contribuciones principales a la estructura electrónica en estos compuestos en la región cercana al nivel de Fermi. Este análisis fue de mucha ayuda para reconocer las contribuciones de las cadenas (de tipo I, II y III) y los orbitales a las bandas cerca del nivel de Fermi, ya que a diferencia de la estructura de bandas convencional, el análisis de *fatbands* proyecta las diferentes contribuciones a la densidad de estados (DOS) para cada uno de los puntos k de la zona de Brillouin. Por lo tanto, se pueden proyectar las contribuciones de átomos, orbitales, enlaces, etc. sobre la estructura de bandas y observar así su participación pormenorizada a cada una de las bandas, lo que convierte este análisis en una herramienta muy útil a la hora de averiguar la variación de la composición de las bandas en diferentes regiones de la zona de Brillouin.

En la sección anterior se presentaron las densidades de estados (DOS) que dieron como resultado una contribución mayoritaria de los estados d del metal con una mezcla no despreciable de los orbitales p del anión a energías próximas al nivel de Fermi. En esta sección con la ayuda de las *fatbands* se analizarán las contribuciones individuales de los orbitales atómicos asociados a las cadenas de tipo I, II y III, es decir que sabremos con precisión que cadenas contribuyen a cada una de las bandas que cruzan el nivel de Fermi y, por tanto, a la conductividad o a la superficie de Fermi y podremos corroborar así si nuestros cálculos se ajustan al modelo cualitativo propuesto por Canadell ²¹² para TaS_3 y NbSe_3 así como comparar nuestros cálculos con otros aparecidos en la literatura. Para TaSe_3 este análisis nos permitirá identificar cuales son las cadenas y con que estados contribuyen a las bandas de valencia y de conducción.

En las figuras 16a y 16b se muestran las *fatbands* correspondientes a las contribuciones de los átomos de Ta de las cadenas de tipo I, II y III calculadas para TaS_3 usando los métodos PBE y PBE+U. Las *fatbands* representadas en las figuras permiten corroborar con una simple inspección

visual que nuestros resultados concuerdan con el análisis cualitativo previamente discutido. Como se puede observar en ambas figuras, las cuatro bandas que cruzan el nivel de Fermi, están asociadas a las cadenas de tipo I y III mientras que las bandas d de las cadenas de tipo II se encuentran sobre el nivel de Fermi. Se puede apreciar también que las cuatro bandas que cruzan el nivel de Fermi, yendo desde Y a Γ tienen el carácter I, III, III, I, respectivamente.

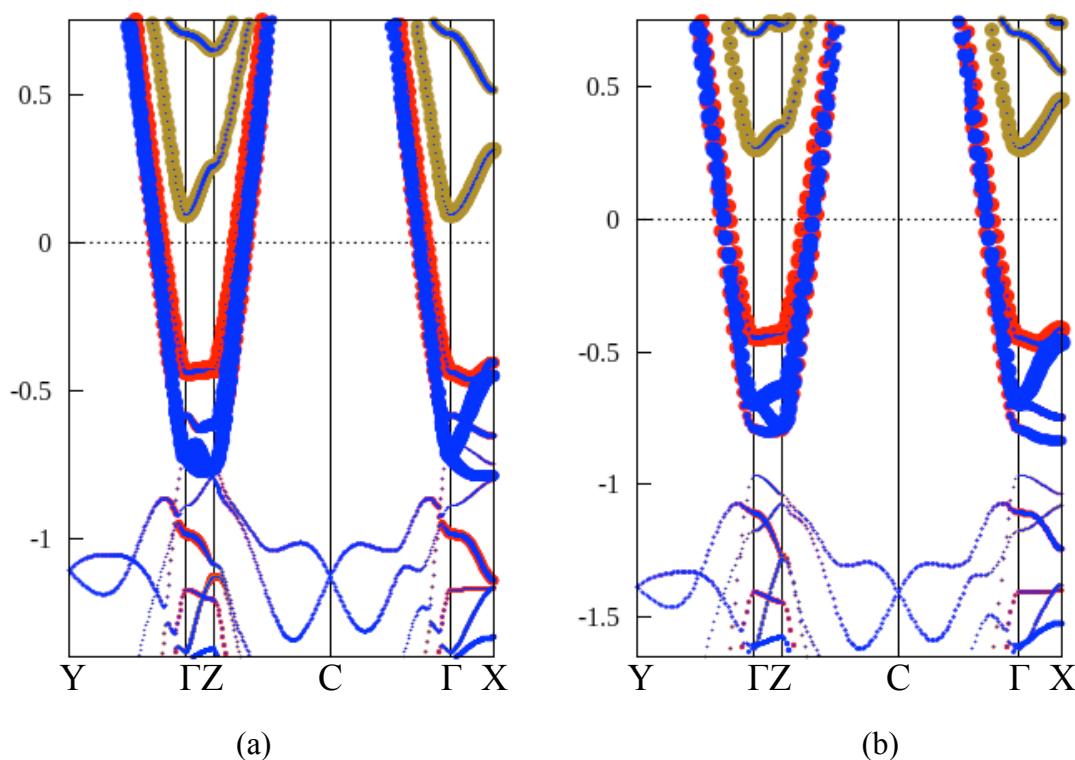


Figura 16. *Fatbands* para las cadenas de Ta de tipo I (rojo), II (oliva) y III (azul) para TaS₃ obtenidas con los métodos (a) PBE y (b) PBE+U

Con la finalidad de confrontar la estructura de bandas obtenida en nuestros cálculos con los modelos cualitativos expuestos en las figuras 3 y 4 realizamos un análisis más detallado de las *fatbands* para conocer la contribución y la composición de los diferentes orbitales $5d$ en las bandas de Ta asociadas con las cadenas de tipo I/III y las de tipo II de acuerdo al desdoblamiento de los orbitales $5d$ para una coordinación trigonal prismática (figura 3). Como se puede observar en las figuras 17a-c la composición de los estados $5d$ del Ta corresponde a los orbitales $5dz^2$ y $5dx^2-y^2$ en las bandas parcialmente llenas de las cadenas de tipo I y III. Las bandas desocupadas que se encuentran a energías más altas (no mostradas en las figuras) tienen una composición de los estados

$5dxy$, $5dxz$ y $5dyz$, en concordancia con el esquema de los orbitales de la figura 3 para los puntos Γ , Z y X. Los estados $5d$ de las bandas vacías de la cadena de tipo II se distribuyen en orden creciente de energía como $5dz^2$, $5dxy$, $5dx^2-y^2$, $5dxz$ y $5dyz$ en los puntos Γ , Z y X, también en concordancia con el esquema cualitativo de la figura 3. También concuerda con el análisis cualitativo de la figura 5, el cual predecía que las bandas de las cadenas de tipo I y III con un carácter dz^2 deberían aumentar en energía yendo desde Γ a Y, ya que las interacciones en Γ son enlazantes, mientras que en Y son antienlazantes (figura 17).

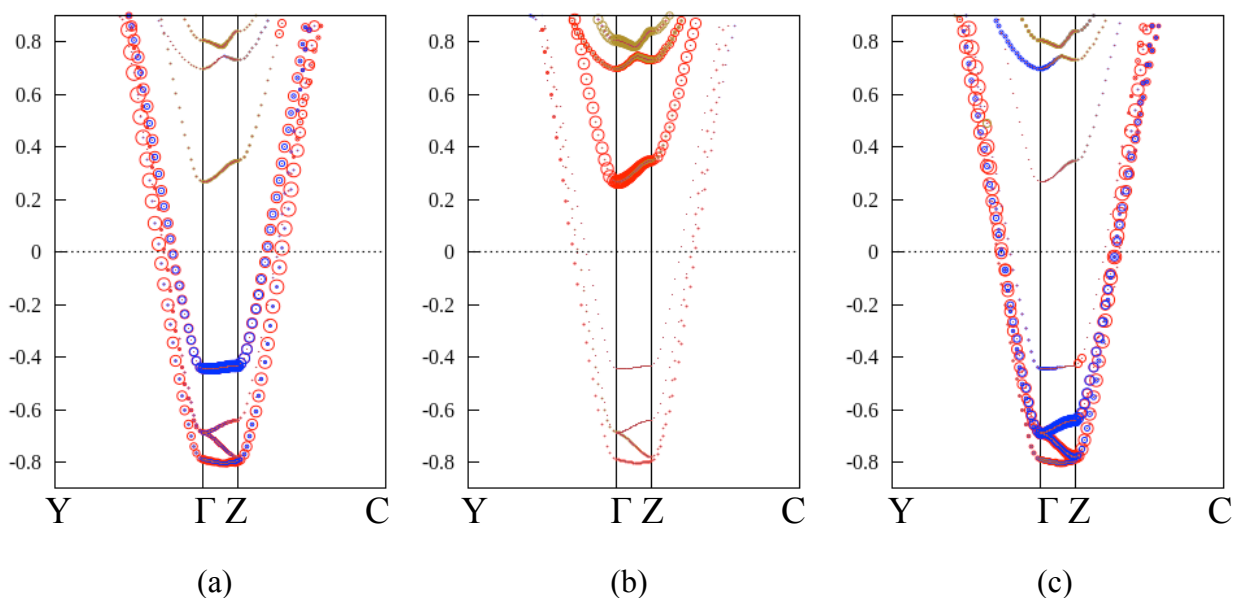


Figura 17. *Fatbands* de los estados $5dz^2$ (rojo), $5dx^2-y^2$ (azul) y $5dxy$ (oliva) del Ta para las cadenas de tipo (a) I, (b) II y (c) III en TaS_3 con calculadas con PBE+U.

En las figura 18a-c se muestran las *fatbands* calculadas para la contribución de los átomos de azufre de las cadenas de tipo I, II y III, respectivamente. De su análisis se puede deducir fácilmente contribución baja de estos átomos a las bandas que cortan el nivel de Fermi. Sin embargo, observando detenidamente las bandas que cortan el nivel de Fermi se puede apreciar una pequeña mezcla de los átomos de S con los átomos de Ta de la misma cadena. Aunque, también se observa una pequeña contribución de los átomos de S de las cadenas de tipo II a las bandas asignadas a las cadenas de tipo I y III, especialmente en las direcciones Γ - Z y Γ - X.

La contribución más importante de los átomos de azufre a las bandas que se encuentran más cerca del nivel de Fermi se da alrededor de los -1 eV y corresponde a los estados $3p$ de los átomos de S de las cadenas de tipo II. En estas bandas también se puede observar una contribución por parte de los estados $3p$ de los átomos de S de las cadenas de tipo I y III, principalmente en las direcciones $\Gamma - Z$ y $\Gamma - X$, lo que estaría reafirmando la existencia de interacciones entre las diferentes cadenas a lo largo de la dirección c . De acuerdo con estos resultados también se puede destacar que los átomos de azufre de las cadenas de tipo II interactúan más con las cadenas de tipo I que con las de tipo III.

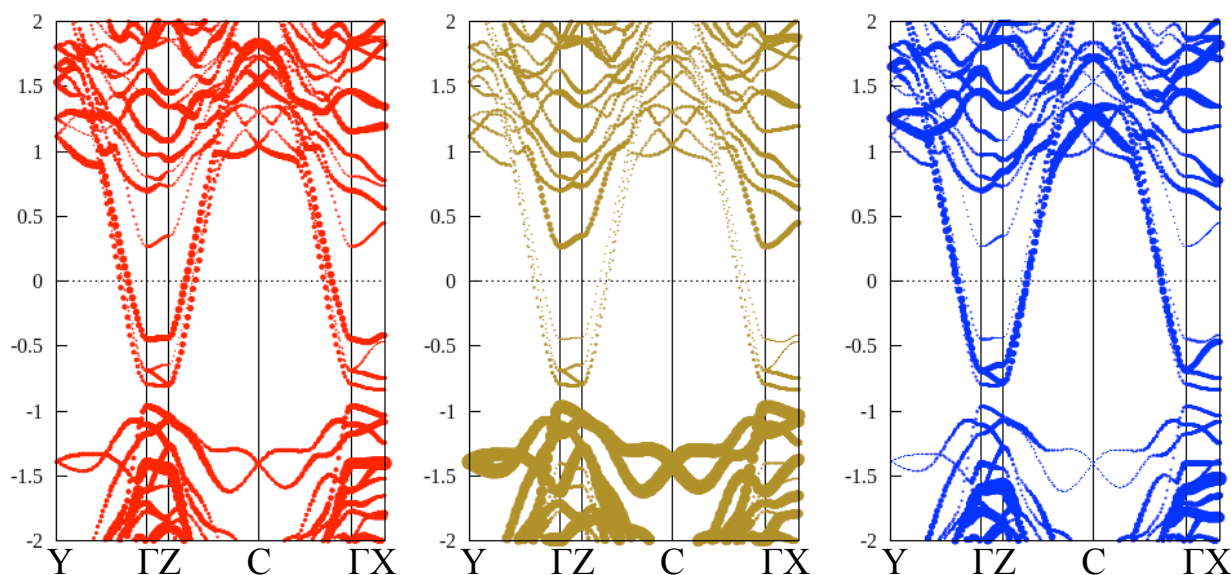


Figura 18. *Fatbands* para los S de las cadenas de tipo I (rojo), II (oliva) y III (azul) calculadas usando el método PBE+U.

Debido a que en la fórmula propuesta a partir del recuento de electrones se deduce la presencia de dos especies diferentes de átomos de azufre, es decir S^{2-} y S_2^{2-} hemos representado en la figura 19 las *fatbands* para los átomos de azufre que corresponderían según el modelo cualitativo a estas dos especies, para poder corroborar si en estos cristales coexisten dos tipos de átomo de azufre realmente diferentes desde el punto electrónico.

De acuerdo con las bandas mostradas en las figuras 19a y 19b se puede deducir que la contribución más importante a las bandas que se encuentran entre los -1 y -1.5 eV, como era de esperar, por parte de la especie más reducida, S^{2-} mientras que para los átomos de azufre que se

encuentran formalmente como S_2^{2-} se halla una participación no despreciable en las bandas que aparecen por encima del nivel de Fermi.

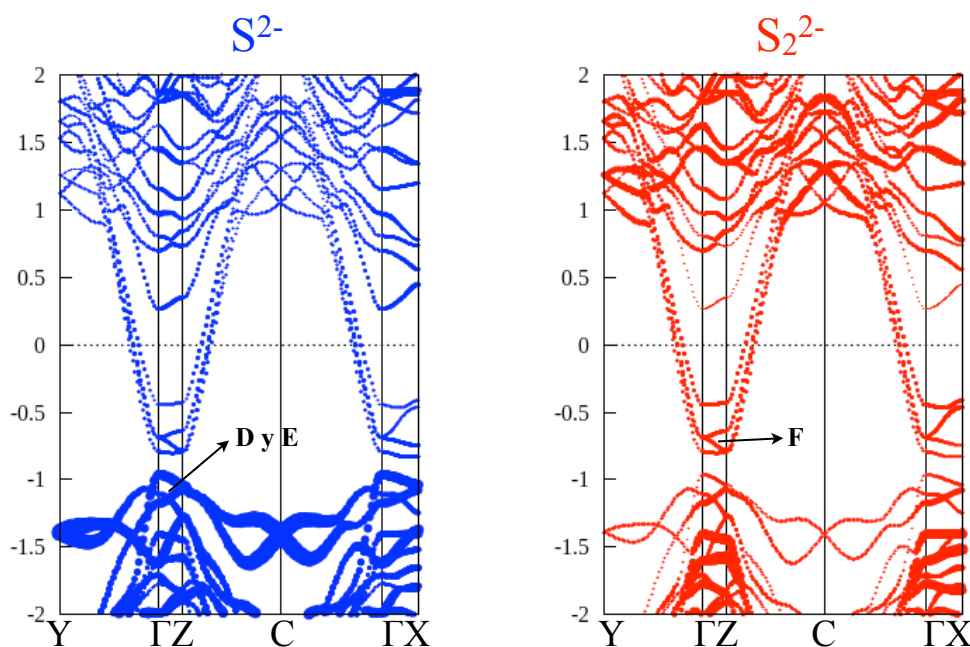


Figura 19. *Fatbands* para las especies S^{2-} (azul) y S_2^{2-} (rojo) en TaS_3 calculadas usando el método PBE+U.

En las figuras 20 - 23 se muestra un análisis análogo para el caso del NbSe_3 . En las figuras 20a y 20b se representan las *fatbands* para las cadenas de Nb de tipo I, II y III calculadas con los métodos PBE y PBE+U, respectivamente. Como ya se ha anticipado, se puede observar en la figura 20a que con el funcional PBE hay una quinta banda, asociada a los átomos de niobio de las cadenas de tipo II que está parcialmente ocupada. Como se muestra en la figura 20b en el diagrama de bandas obtenido usando el método PBE+U esta banda se desplaza a energías justo por encima del nivel de Fermi y que sólo son las cuatro bandas asociadas a las cadenas de tipo I y III las que cortan el nivel de Fermi.

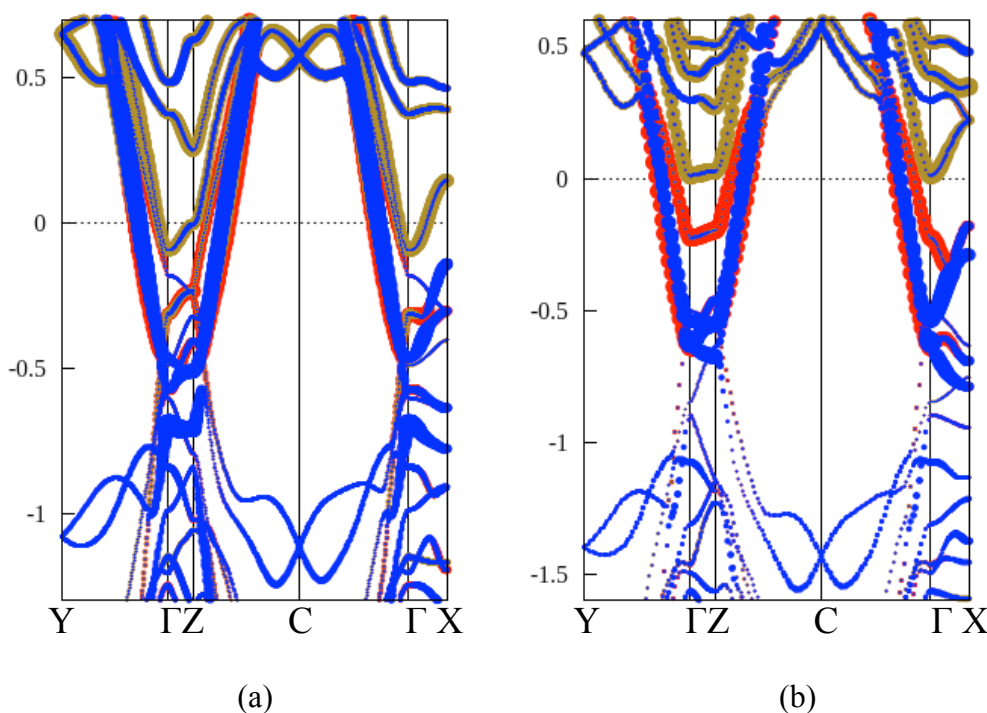


Figura 20. *Fatbands* para las cadenas de Nb de tipo I, II y III en NbS₃ calculadas usando el método (a) PBE y (b) PBE+U

En la figura 21 se muestra un análisis mediante *fatbands* de la participación de los diferentes orbitales $4d$ del Nb a las bandas para los tres tipos de cadenas en el cálculo realizado con el método PBE+U. Se puede observar que para las cuatro bandas parcialmente llenas, los estados $4d$ del Nb poseen una composición de los orbitales $4dz^2$ y $4dx^2-y^2$ de los átomos de niobio de las cadenas de tipo I y III, y que la banda que queda justo por encima del nivel de Fermi y la siguiente están claramente asociadas a los orbitales $4dz^2$ de los átomos de niobio de las cadenas de tipo II. El resto de las bandas desocupadas, en orden creciente de energía, corresponden mayoritariamente a los estados $4dxy$, $4dxz$ y $4dyz$ de los átomos de niobio. Esta tendencia se puede apreciar claramente para las bandas en los puntos Γ , Z y X en concordancia con el diagrama cualitativo de la figura 3 para el desdoblamiento de los orbitales $4d$ del Nb en una coordinación triangular prismática. También se puede apreciar una mezcla entre los orbitales $4d$ del Nb de las cadenas de tipo I y III en las bandas parcialmente llenas de más baja energía. Las bandas relacionadas con las cadenas de tipo I y III con carácter $4dz^2$ aumentan en energía desde Γ a Y, lo que concuerda con el comportamiento esperado de acuerdo al análisis de la figura 5.

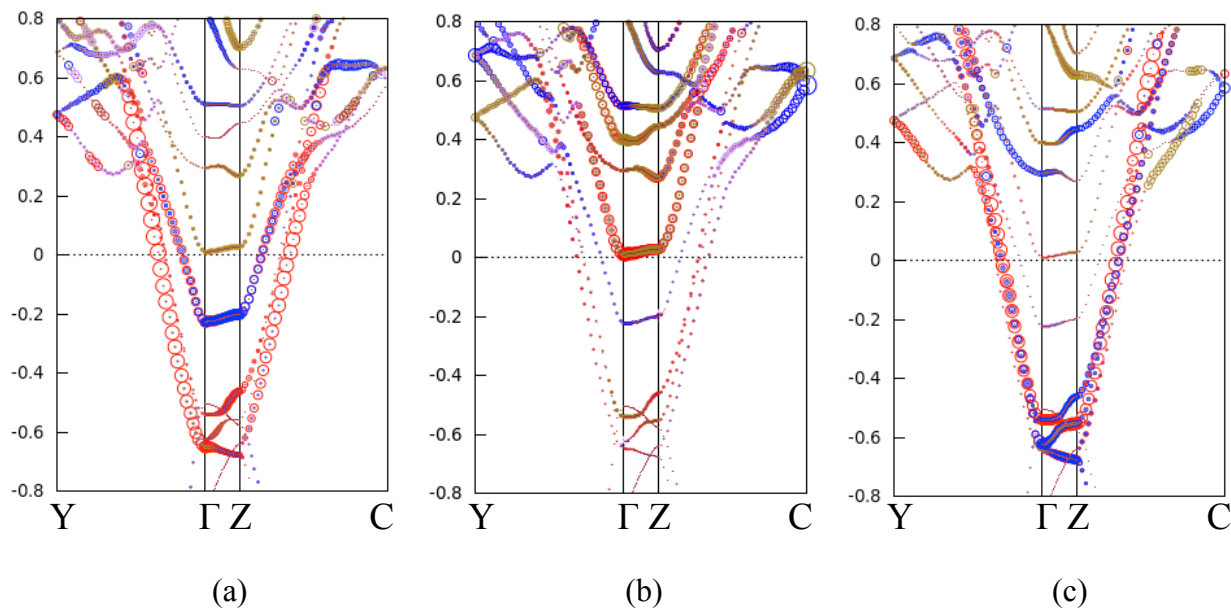


Figura 21. *Fatbands* de los estados $5dz^2$ (rojo), $5dx^2-y^2$ (azul), $5dxy$ (oliva) y $5dxz$ (lila) del Ta para las cadenas de tipo (a) I, (b) II y (c) III en TaS₃ con calculadas con PBE+U.

En la figura 22 se muestran las *fatbands* correspondientes a las contribuciones de los átomos de Se de las cadenas de tipo I, II y III. En general se puede observar que, como ya se ha anticipado al analizar las curvas DOS, los orbitales de los átomos de Se se mezclan mucho más con los orbitales $4d$ del Nb de lo que lo hacen los orbitales de los átomos de S y los orbitales $5d$ del Ta en TaS₃ (Figura 19). También se puede observar una mayor mezcla entre los orbitales de los átomos de Se de las diferentes cadenas que indica la existencia de una interacción mayor entre cadenas en el caso del NbSe₃. En ese mismo sentido, se puede observar en la figura 22 que las cadenas de tipo II interactúan más con las cadenas de tipo I que con las de tipo III, lo que se encuentra en concordancia con las distancias interatómicas y el análisis de las poblaciones de solapamiento de Mulliken que se discutirá más adelante.

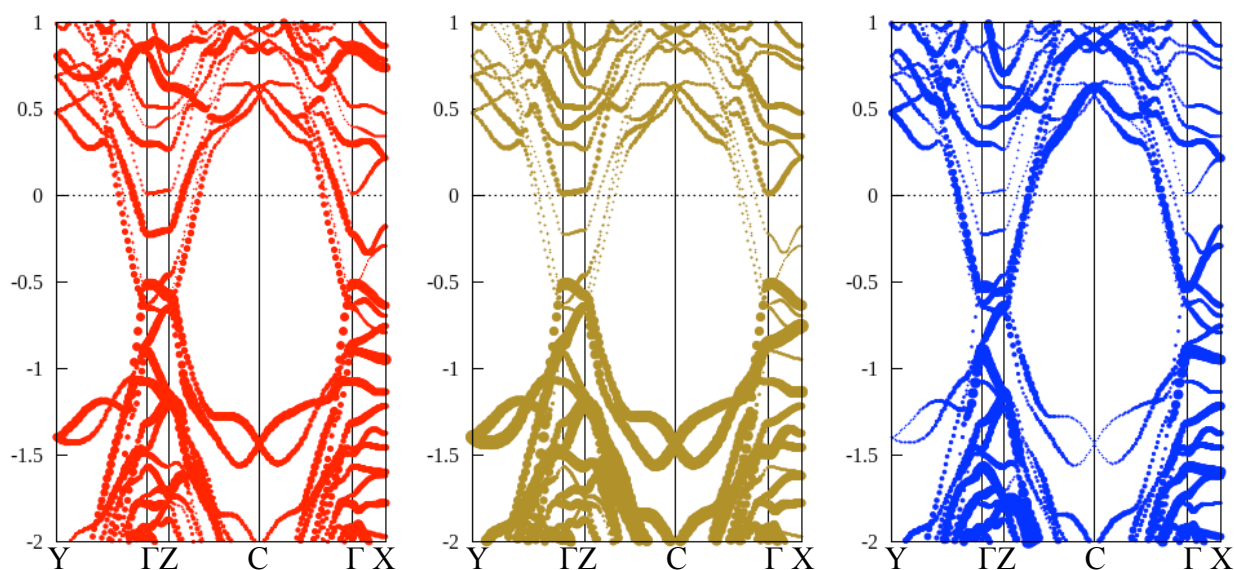


Figura 22. *Fatbands* para los Se de las cadenas de tipo I (rojo) , II (oliva) y III (azul) con PBE+U.

En la figura 23 se pueden ver las *fatbands* que muestran la contribución de los átomos de Se a las bandas diferenciando los átomos que según la asignación formal de cargas deberían encontrarse bien como Se^{2-} o como Se_2^{2-} . A diferencia de lo que ocurre en el caso de TaS_3 se puede observar una mayor contribución de los átomos asociados con la especie Se_2^{2-} a las bandas de valencia cercanas al nivel de Fermi. Por otra parte, en TaS_3 (figura 15) se puede observar que la contribución por parte de S_2^{2-} se da casi mayoritariamente en las direcciones $\Gamma - Z$ y $\Gamma - X$, mientras que para Se_2^{2-} , se puede observar una contribución importante en las otras direcciones de la zona de Brillouin para las bandas con carácter en Se que se encuentran más cerca del nivel de Fermi y se debe a que los átomos de Se son más difusos que los átomos de S y a que el carácter covalente de los enlaces Nb-Se es mayor que el de los correspondientes enlaces Ta-S con lo cual la asignación formal de cargas basada en un modelo iónico se aparta más de la distribución real de la densidad electrónica en el caso del NbSe_3 que en el del TaS_3 .

De acuerdo con las distancias interatómicas Se-Se que se dan en la tabla 3 se puede deducir que los átomos de Se que participan en los enlaces B y C que estarían relacionados con la especie Se_2^{2-} , tendrían una apreciable contribución a las bandas de las cadenas de tipo I y III que cortan el nivel de Fermi. Esta contribución es mayor que la observada para los átomos de S en TaS_3 . Esto sería indicativo del mayor grado de covalencia que existe en NbSe_3 respecto de TaS_3 . Por otra parte, en la tabla 3 se encuentran las distancias D y E, que relacionan la interacción entre los átomos de Se

de las cadenas de tipo II (Se^{2-}) con los de las cadenas de tipo I y III (Se_2^{2-}), respectivamente. La contribución más importante de estas interacciones cerca del nivel de Fermi se muestra en la figura 23. Por último, para la distancia F que representa la interacción entre los átomos de selenio de las cadenas de tipo I y III ($\text{Se} \cdots \text{Se}^-$) tiene una pequeña contribución a las bandas de tipo I y III que cortan el nivel de Fermi, como se puede observar en la figura 23.

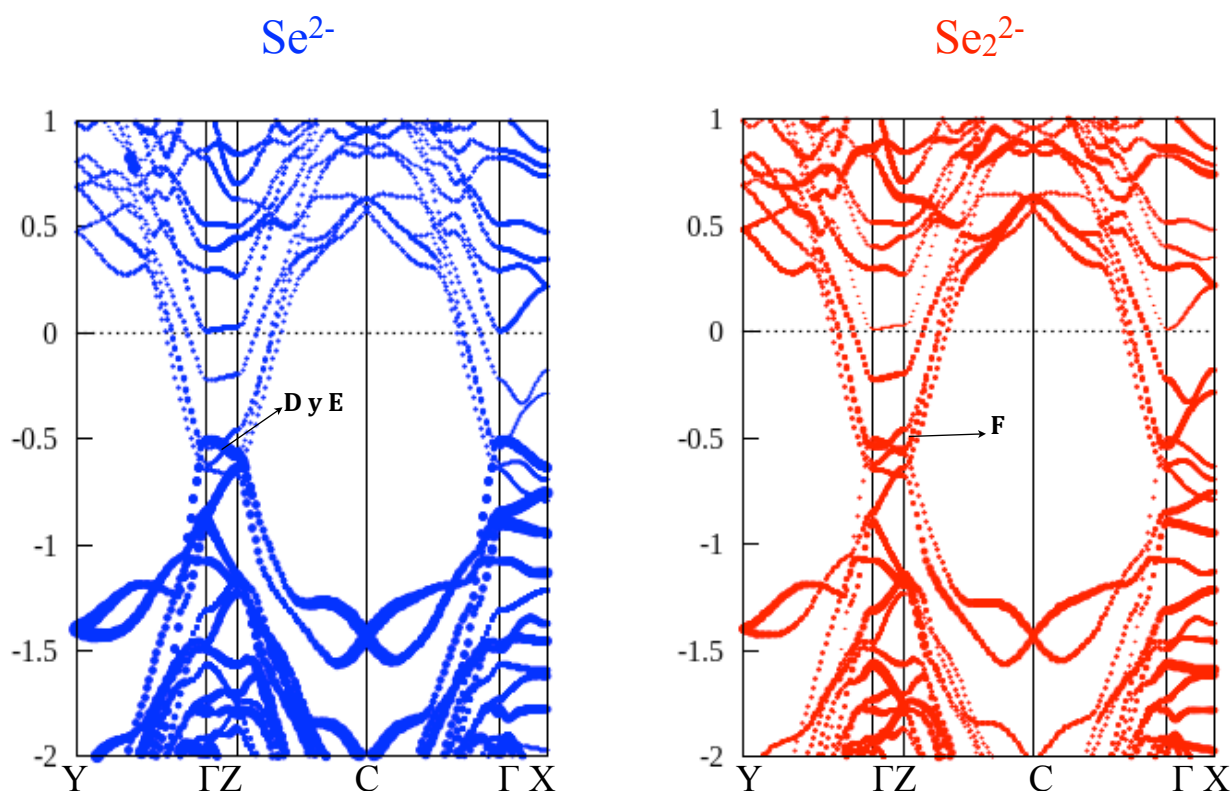


Figura 23. *Fatbands* para las especies Se^{2-} (azul) y Se_2^{2-} (rojo) en NbSe_3 calculadas con el método con PBE+U.

Finalmente se presentarán los resultados obtenidos para el análisis mediante *fatbands* de la estructura de bandas del TaSe_3 . En las figuras 24a y 24b se muestran las *fatbands* para los átomos de Ta de las cadenas de tipo I y II calculadas con los métodos PBE y PBE+U. En este caso se puede ver claramente que las bandas asociadas con los átomos de tántalo aparecen por encima del nivel de Fermi, exceptuando el pequeño solapamiento entre bandas alrededor del punto Z hallado para este compuesto cuando se usa el método PBE. Se puede observar que la banda que cruza el nivel de Fermi en este caso posee una contribución de los átomos de Ta de ambas cadenas.

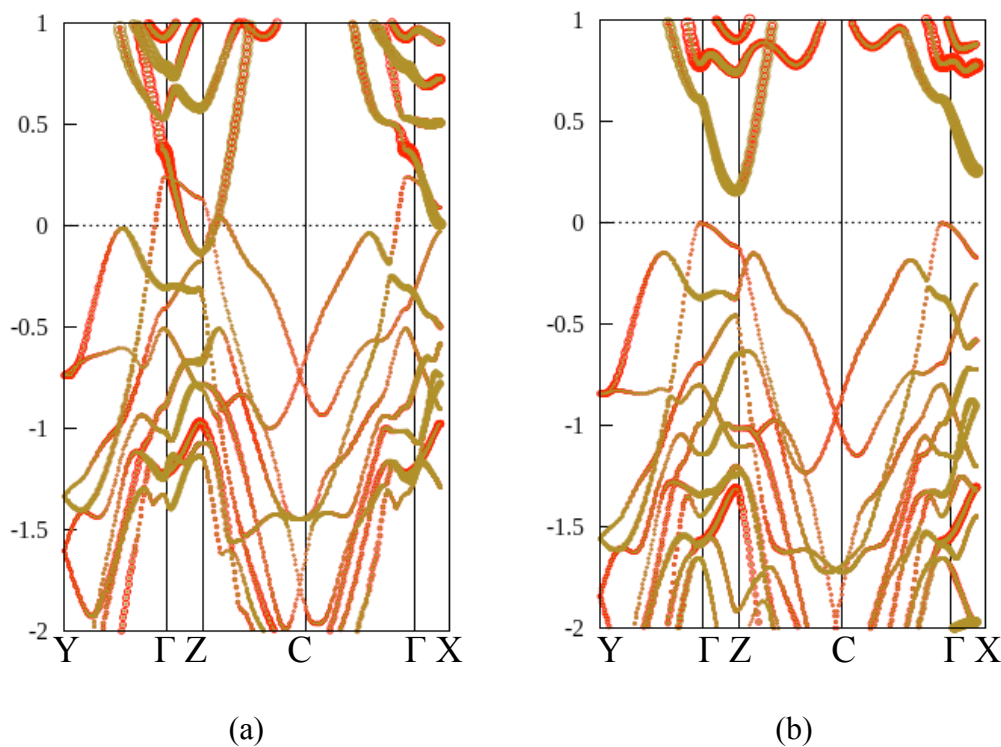


Figura 24. *Fatbands* para las cadenas de Ta de tipo I (rojo) y II (oliva) en TaSe_3 calculadas usando los métodos (a) PBE y (b) PBE+U

En la figura 25 se muestran con detalle las *fatbands* correspondientes a los orbitales dz^2 y dxy de los átomos de Ta que de acuerdo con el desdoblamiento de los orbitales d en una coordinación trigonal prismática mostrado en la figura 3 deberían ser los más bajos en energía. Tal como se puede observar en la figura 25 la banda $5d$ vacía más próxima al nivel de Fermi tiene una importante contribución de los estados $5dz^2$ de los átomos de Ta principalmente de las cadenas de tipo I.

En la figura 26 se muestran las *fatbands* correspondientes a los átomos de Se de las cadenas de tipo I y II. Se puede observar que la parte superior de la banda de valencia está compuesta mayoritariamente de los estados $4p$ de los átomos de Se. Sin embargo, se puede apreciar que en esta zona la contribución de los átomos de Se de las cadenas de tipo II es significativamente mayor que la de los de las cadenas de tipo I.

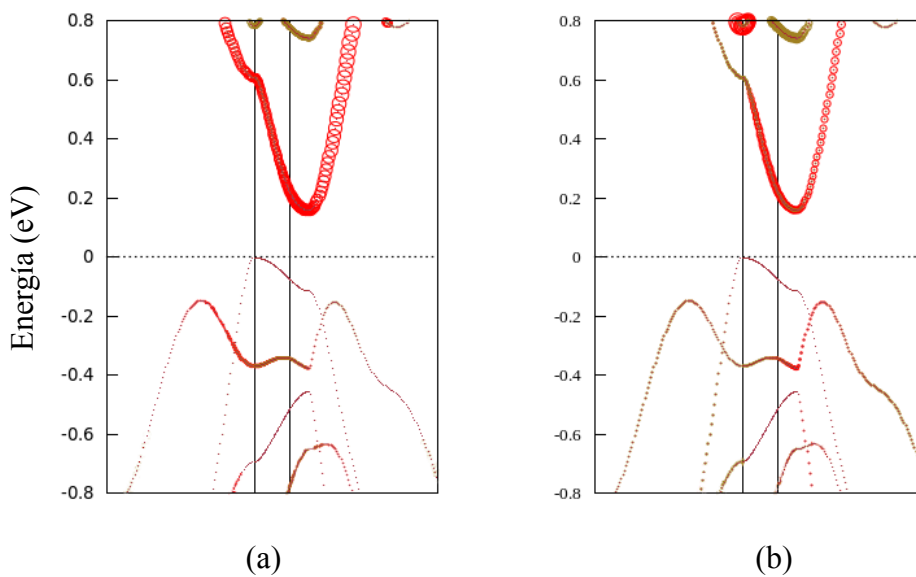


Figura 25. *Fatbands* de los estados $5dz^2$ (rojo) , $5dxy$ (oliva) del Ta para las cadenas de tipo (a) I y (b) II en TaSe₃ calculadas con PBE+U.

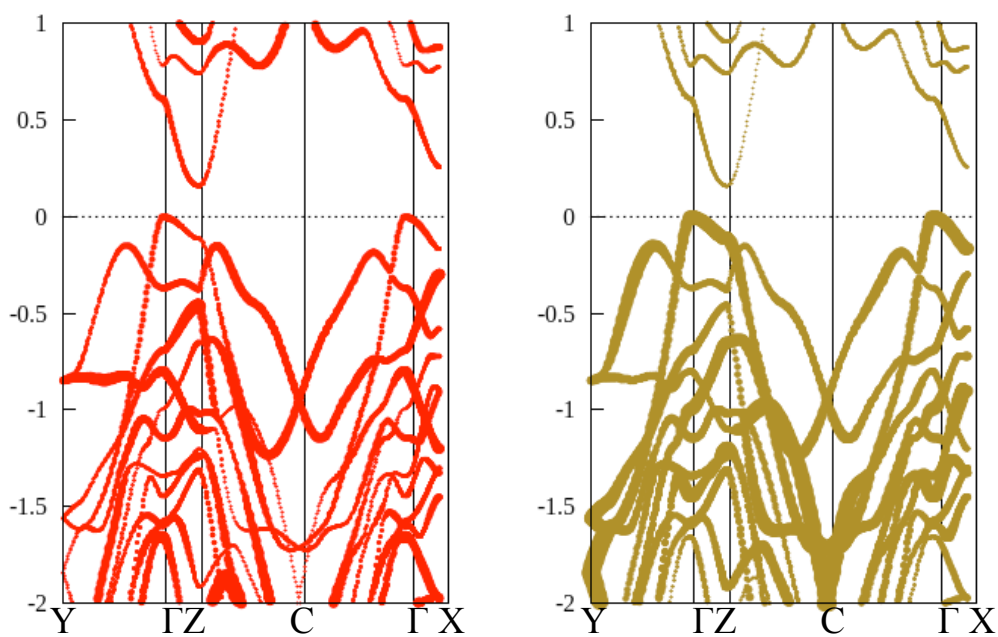


Figura 26. *Fatbands* para los átomos de Se de las cadenas de tipo I (rojo) y II (oliva) en TaSe₃ calculadas con el método PBE+U.

Se puede apreciar también que en este compuesto hay una fuerte mezcla entre los átomos de Se de ambas cadenas, lo que estaría indicando que existe una interacción entre cadenas, que ya es

deducible simplemente observando las distancias interatómicas Se···Se y que estaría señalando que en este compuesto las cadenas de tipo I y II formarían una sola unidad estructural.

7.7. Análisis de distribución de carga en TaSe₃, TaS₃ y NbSe₃

Como se ha visto en el capítulo 1, analizando exclusivamente la distribución de cargas es, a menudo, difícil llegar a tener una idea clara de los estados de oxidación en un compuesto, especialmente en unos casos como los discutidos aquí para los que se encuentra un elevado grado de covalencia para los enlaces M-X y que además poseen un comportamiento metálico que favorece la deslocalización de los electrones. Sin embargo, a pesar de su simpleza, el análisis de poblaciones de solapamiento de Mulliken es útil a la hora de conocer cualitativamente la naturaleza de las interacciones o los tipo de enlace que gobiernan la estructura electrónica en estos sólidos, pudiendo discriminar principalmente entre la presencia de interacciones fuertes y débiles.

A continuación se presentarán las cargas obtenidas usando tres metodologías distintas (Mulliken, Hirshfeld y Voronoi)^{39,121,232,233} para los cálculos realizados con el funcional PBE. Es importante destacar que para los cálculos realizados con PBE+U sólo se presentará el análisis de Mulliken, ya que es el único análisis de distribución de cargas que está implementado en la versión de SIESTA que permite realizar este tipo de cálculos.

7.7.1. Análisis de distribución de carga en TaS₃

A continuación se presentarán los resultados obtenidos para TaS₃. Tal como se ha comentado anteriormente, es difícil deducir los estados de oxidación a partir de los resultados que se presentan en la tabla 11. Como puede observarse en la tabla, los valores absolutos de las cargas netas del Ta obtenidas utilizando diferentes métodos están muy lejos de +5, como sugiere el estado de oxidación formal del Ta en estos compuestos. A parte de esta discrepancia, vemos que en algunos métodos los átomos de tántalo llegan a tener cargas netas ligeramente negativas, por lo cual no tiene ningún sentido intentar usar estos valores para deducir el estado de oxidación formal de los átomos de metal en este compuesto. No obstante, se puede apreciar que, independientemente de la metodología usada, los valores de las cargas calculadas para los átomos de Ta y S de las cadenas de

tipo I y III son muy similares y, además, significativamente diferentes de los que se obtienen para las cadenas de tipo II. En concreto se puede ver que en todos los casos los átomos de Ta de las cadenas II tienen menos electrones que los de las cadenas I y II, resultado que está perfectamente de acuerdo con el modelo cualitativo descrito al principio de este capítulo donde se llega a la conclusión de que los átomos de metal de las cadenas de tipo II serían formalmente d^0 mientras que los de las cadenas de tipo I y III deberían ser $d^{1/2}$. Para los átomos de azufre se encuentra también que el número de electrones por átomo es mayor en las cadenas de tipo II ($3 \times S^{2-}$ según el modelo cualitativo) que en las cadenas de tipo I y III ($S^{2-} + (S_2)^{2-}$), aunque no se aprecia demasiado bien que los tres átomos de azufre de las cadenas II deberían tener la misma carga mientras que en los de las cadenas de tipo I y III uno de los tres átomos debería tener una carga significativamente diferente de la de los otros dos.

Por otro lado, si comparamos las cargas de Mulliken obtenidas usando los métodos PBE y PBE+U podemos observar que éste segundo tiende a localizar más los electrones sobre los átomos metálicos dando lugar a cargas negativas para los tres átomos de Ta cristalográficamente independientes que hay en la estructura.

Tabla 11. Cargas netas para los átomos de Ta y S obtenidas usando los métodos de análisis de población de Mulliken (PBE y PBE+U), Hirshfeld (PBE) y Voronoi (PBE)

Ta	PBE			PBE+U
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken
I	+0.29	-0.22	-0.05	-0.38
II	+0.36	-0.13	+0.07	-0.23
III	+0.27	-0.23	-0.06	-0.42
S	PBE			PBE+U
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken
I	+0.04, -0.05, -0.15	+0.12, +0.07, +0.11	+0.08, +0.03, +0.04	+0.20, +0.12, +0.15
II	-0.16, -0.16, -0.23	-0.03, +0.02, +0.02	-0.10, -0.06, -0.06	+0.03, +0.01, +0.09
III	-0.03, -0.15, -0.02	+0.09, +0.09, +0.09	+0.05, +0.02, +0.05	+0.14, +0.14, +0.15

En la tabla 12 se muestran las poblaciones de solapamiento obtenidas en un análisis de población de Mulliken (Tabla 12) para las interacciones Ta-S. Los valores de las poblaciones de solapamiento indican una interacción con un elevado grado de covalencia tanto para las interacciones Ta-S dentro de los prismas como para las distancias de enlace Ta-S apicales. Sin embargo, se puede apreciar que las interacciones Ta-S apicales de las cadenas de tipo II, con unas

distancias Ta-S significativamente mayores, son más débiles respecto a las de las otras dos cadenas. También se puede observar que los valores más altos (+0.308 en PBE o +0.345 en PBE+U) corresponden a enlaces entre los átomos de Ta y S en las cadenas de tipo II, lo cual estaría indicando interacciones más fuertes dentro de esta cadena.

Tabla 12. Distancias de enlace Ta-S (Å) y poblaciones de solapamiento (Mulliken) calculadas para TaS₃ usando los métodos PBE y PBE+U.

	d _{Ta-S}	PBE	PBE+U
M(I)-X	2.495, 2.509, 2.527	0.246, 0.220, 0.232	0.279, 0.258, 0.269
M(I)-X, biap.	2 x 2.565	0.226	0.277
M(II)-X	2.461, 2.521, 2.529	0.308, 0.241, 0.267	0.345, 0.281, 0.303
M(II)-X, biap.	2.747, 2.871	0.160, 0.139	0.187, 0.161
M(III)-X	2.481, 2.512, 2.520	0.255, 0.219, 0.225	0.288, 0.259, 0.265
M(III)-X, biap.	2.567, 2.589	0.239, 0.227	0.284, 0.272

En lo que se refiere a las interacciones S···S (tabla 13) tanto con el método PBE como con PBE+U se puede observar unas poblaciones de solapamiento positivas S···S con valores entre 0.2 y 0.3 para las distancias B y C, indicando la formación de un enlace covalente S-S, algo que sería consistente con la formación de la especie S₂²⁻, mientras que para la distancia A se puede apreciar que, a pesar de que la distancia es menor que para las interacciones E y F, su población de solapamiento es prácticamente nula, apoyando la hipótesis de la presencia única de especies S²⁻ en las cadenas de tipo II. Para la distancia D se puede apreciar una población de solapamiento considerable que estaría indicando que existe una interacción no despreciable entre los átomos de S de las cadenas de tipo I y II. También se puede observar una interacción débil entre los azufres de las cadenas de tipo II y III que se refleja en las poblaciones de solapamiento de las distancias E con valores de +0.054 y +0.050 obtenidos con los funcionales PBE y PBE+U, respectivamente indicando que las cadenas de tipo II interactúan más con las cadenas de tipo I que con las de tipo III. Finalmente, para las interacciones S···S de tipo F, pese a la distancia mucho más larga que para el resto de interacciones de este tipo se encuentra una población de solapamiento considerable que revela la importancia de las interacciones de tipo van der Waals entre las diferentes capas que componen la estructura cristalina de este compuesto.

Tabla 13. Distancias de enlace $\text{S}\cdots\text{S}$ (Å) y poblaciones de solapamiento para TaS_3 . Las etiquetas A-F usadas para distinguir las diferentes interacciones $\text{S}\cdots\text{S}$ están indicadas en la figura 1.

$\text{S}\cdots\text{S}$		PBE	PBE+U
A	2.835	0.003	-0.010
B	2.068	0.283	0.241
C	2.106	0.264	0.225
D	2.795	0.088	0.082
E	2.920	0.054	0.050
F	3.259	0.029	0.028

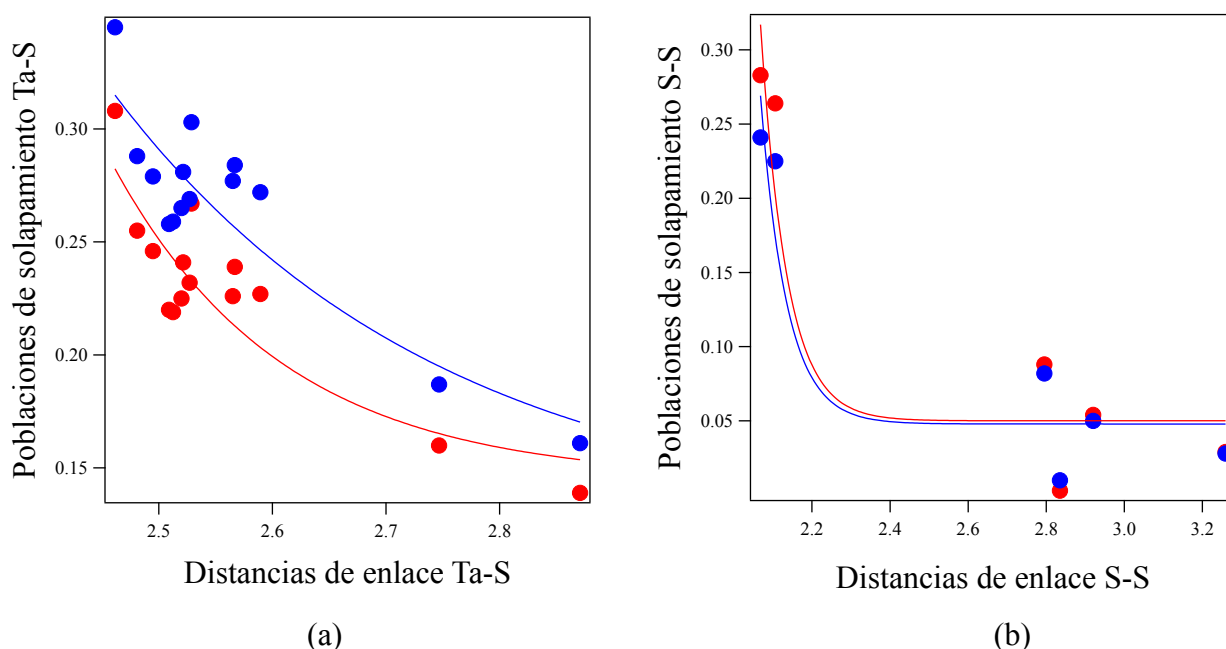


Figura 27. Representación de las poblaciones de solapamiento en función de las distancias de enlace para (a) Ta-S y (b) S-S. En color rojo se muestran las poblaciones de solapamiento obtenidas con el método PBE y en azul las obtenidas con PBE+U. La línea continua representa la variación promedio de la población de solapamiento con la distancia obtenida distancia.

Finalmente en la figura 27, se muestra la representación grafica de las poblaciones de solapamiento frente a la distancia. En general, se puede apreciar que el método PBE+U localiza la carga sobre los átomos de Ta provocando un reforzamiento de las interacciones Ta-S a expensas de las $\text{S}\cdots\text{S}$, de manera que las poblaciones de solapamiento Ta-S calculadas con PBE+U son

significativamente mayores que las calculadas con PBE, mientras que para las poblaciones de solapamiento S···S se observa la tendencia opuesta. En la figura 27b se puede observar claramente que no hay ninguna interacción atractiva entre los átomos de azufre correspondientes a la distancia A para la cual se obtiene una población de solapamiento mucho menor que la que le correspondería según la variación de la población de solapamiento con la distancia encontrada a partir del resto de interacciones presentes en la estructura cristalina de este compuesto.

7.7.2. Análisis de la distribución de carga en NbSe₃

De la misma manera que se ha comentado para TaS₃, a partir del análisis de Mulliken es difícil llegar a tener una idea de los estados de oxidación en NbSe₃. En la tabla 14 se pueden observar los valores para las cargas netas calculadas usando los métodos PBE (Mulliken, Hirshfeld y Voronoi) y PBE+U (Mulliken). Analizando estas cargas se llega a las mismas conclusiones que para TaS₃. Independientemente del método utilizado para hallar las cargas se observa una clara diferencia entre la carga de los átomos de niobio de las cadenas de tipo II y los de las cadenas de tipo I y III, indicando que los primeros están en un estado de oxidación superior, aunque los valores están lejos de +5 y hay una gran disparidad entre los valores obtenidos aplicando los diferentes métodos de análisis de población. Los valores de las cargas de los átomos de selenio muestran también sin lugar a dudas que, en promedio, los átomos de selenio de las cadenas de tipo II tienen un número de electrones más elevado que los de las cadenas de tipo I o III. Comparando las cargas obtenidas para los átomos de metal con los que se han encontrado para TaS₃ se puede observar un cambio en el signo de la carga de Mulliken que pasa a ser negativa para NbSe₃ mientras que es claramente positiva cuando se usa los métodos de Hirshfeld o de Voronoi, basados en una partición de la densidad electrónica.

Tabla 14. Cargas netas para los átomos de Nb y Se derivadas desde el análisis de Mulliken (PBE y PBE+U), Hirshfeld (PBE) y Voronoi (PBE)

Nb	PBE			PBE+U
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken
I	-0.32	+0.25	+0.30	-0.54
II	-0.23	+0.30	+0.35	-0.43
III	-0.35	+0.24	+0.29	-0.57
Se	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken
I	+0.17, +0.12, +0.08	-0.12, -0.08, -0.02	-0.13, -0.11, -0.02	+0.22, +0.13, +0.22
II	+0.02, +0.10, +0.06	-0.13, -0.13, -0.11	-0.15, -0.15, -0.14	+0.07, +0.19, +0.15
III	+0.15, +0.12, +0.10	-0.13, -0.04, -0.03	-0.15, -0.05, -0.04	+0.15, +0.22, +0.15

En la tabla 15 se puede observar que las interacciones entre los átomos de Nb y Se que constituyen los prismas de cada cadena y las interacciones Nb-Se que hay entre las diferentes cadenas corresponden todas a enlaces Nb-Se con un importante grado de covalencia.

Tabla 15. Distancias de enlace Nb-Se (Å) y poblaciones de solapamiento para NbSe₃.

Dist.	Nb-Se	PBE	PBE+U
M(I)-X	2.636, 2.647, 2.670	0.259, 0.273, 0.265	0.270, 0.294, 0.276
M(I)-X, biap.	2.726, 2.729	0.215	0.237
M(II)-X	2.629, 2.645, 2.668	0.297, 0.273, 0.281	0.311, 0.291, 0.297
M(II)-X, biap.	2.857, 2.950	0.178, 0.155	0.199, 0.175
M(III)-X	2.630, 2.652, 2.657	0.285, 0.253, 0.258	0.306, 0.263, 0.268
M(III)-X, biap.	2.738, 2.750	0.209, 0.219	0.228, 0.241

Tomando como referencia las etiquetas para las distancias Se···Se indicadas en la figura 1 y observando los valores de las poblaciones de solapamiento de la tabla 16 se puede deducir que hay una fuerte interacción correspondiente a un enlace para las distancias B y importante, pero algo menor, para las distancias C, hecho consistente con la presencia de la especie Se₂²⁻ en las columnas de tipo I y III. A diferencia de lo que se encuentra en el caso del TaS₃ en el que las poblaciones de solapamiento correspondientes a las interacciones B y C son prácticamente iguales y mucho mayores que la correspondiente a la interacción D, en NbSe₃ se encuentra una población de solapamiento considerable, prácticamente igual que la correspondiente a la interacción de tipo C aunque la distancia Se···Se es claramente superior en el caso de las interacciones de tipo D. Esta

población de solapamiento estaría indicando que existe una interacción importante entre los átomos de selenio de las cadenas de tipo I y II, justificando desde el punto de vista de la estructura electrónica la agrupación de cadenas de tipo I y II para formar cadenas cuádruples. También se puede observar una interacción débil entre los átomos de Se de las cadenas de tipo II y III que se da para los pares E con valores de +0.045 y +0.051 con PBE y PBE+U, respectivamente. Lo anterior estaría indicando que los átomos de selenio de las cadenas de tipo II interactúan más con las cadenas de tipo I que con las de tipo III, pero también estaría indicando, como era de esperar, que las interacciones entre las cadenas de tipo II y III no son nulas. Igual que se ha observado para TaS₃, no hay prácticamente interacción entre los átomos de Se de los pares A para los cuales se obtiene una población de solapamiento muy pequeña y menor que las correspondientes a las interacciones E y F con unas distancias Se···Se menores que la del par A. Se puede ver también que hay una interacción Se···Se considerable entre capas (interacción F) con una población de solapamiento considerable a pesar de que la distancia Se···Se es mucho mayor que la que se encuentra para otros pares.

Tabla 16. Distancias de enlace Se-Se (Å) y poblaciones de solapamiento para NbSe₃

X-X		PBE	PBE+U
A	2.909	0.010	0.010
B	2.374	0.205	0.211
C	2.485	0.133	0.139
D	2.733	0.118	0.123
E	2.929	0.045	0.051
F	3.289	0.039	0.038

En la figura 28 se muestra la representación de la variación de la población de solapamiento frente a la distancia de enlace con la finalidad de poder comparar con el comportamiento de enlace ideal (línea continua).

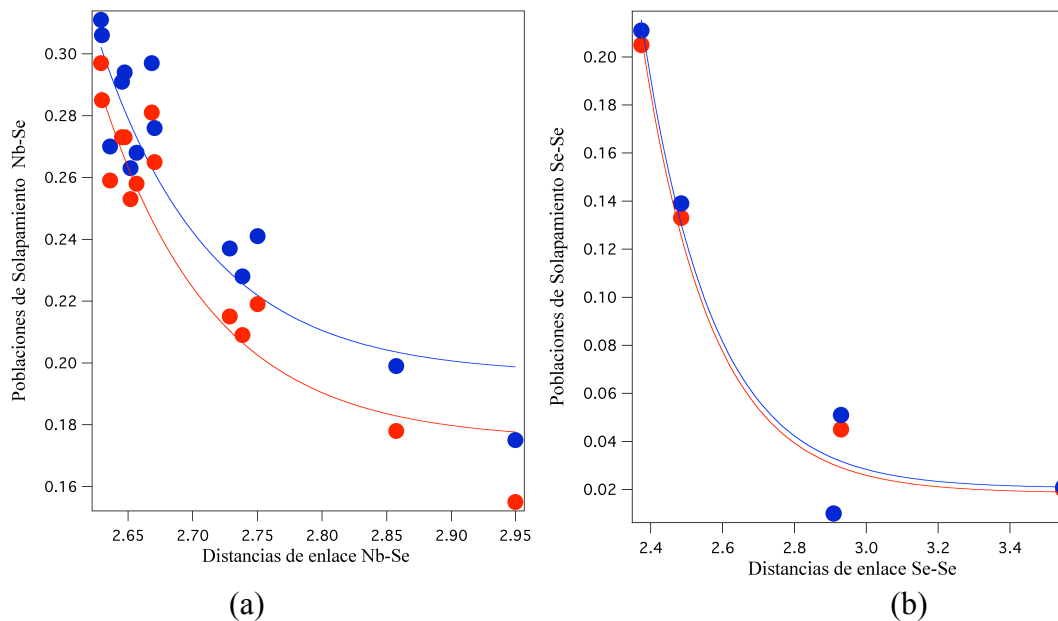


Figura 28. Representación de las distancias de enlace versus poblaciones de solapamiento para (a) Nb-Se y (b) Se-Se. En color rojo se muestran las poblaciones de solapamiento obtenidas con PBE y azul con PBE+U. La línea continua representa el comportamiento ideal esperado.

Para las interacciones Nb-Se se pueden obtener conclusiones similares a las obtenidas para TaS_3 con respecto al efecto que tiene la inclusión de la repulsión electrónica mediante el formalismo del parámetro U de Hubbard. Sin embargo, para las interacciones Se-Se que se encuentran relacionadas con los enlaces covalentes Se-Se o la especie Se_2^{2-} se puede apreciar que la interacción B de la cadena de tipo III es mucho más enlazante que la interacción C de la cadena de tipo I. En TaS_3 las poblaciones de solapamiento de estas interacciones son similares. Por otra parte, se puede observar que la interacción A es mucho más débil de lo que debería ser, por ejemplo, si se compara con la interacción F.

7.7.3. Análisis de distribución de carga en TaSe_3

Igual que se ha comentado para los casos TaS_3 y NbSe_3 , los valores absolutos de las cargas netas obtenidas con los diferentes métodos de análisis de población para TaSe_3 carecen de sentido. Del análisis cualitativo presentado en la introducción de este capítulo se desprende que todos los

átomos de tántalo en este compuesto deberían tener el mismo estado de oxidación correspondiente a una configuración d^0 . Este hecho se debería traducir en unas cargas netas prácticamente iguales para ambos átomos de Ta, con unas cargas para los átomos de las cadenas de tipo I ligeramente menos positivas debido al pequeño solapamiento accidental entre las bandas de conducción y de valencia que se encuentra con el método PBE. Podemos ver que las cargas calculadas mediante los métodos de Hirshfeld y de Voronoi, basados en la partición de la densidad electrónica, están más o menos de acuerdo con esta predicción, aunque según el método de Voronoi los átomos de Ta de las cadenas I son ligeramente más positivos que los de las cadenas II. Si nos fijamos en las cargas calculadas con el método de Mulliken encontramos, en cambio, una diferencia significativa en la carga de los dos átomos distintos de Ta, con unas diferencias parecidas a las que se encuentra para TaS_3 . Este comportamiento se puede atribuir al carácter metálico y al elevado grado de covalencia de los enlaces Ta-Se que presenta este compuesto, situación en que el método de análisis de Mulliken tiende a dar resultados que no están de acuerdo, ni siquiera desde el punto de vista cualitativo, con los estados de oxidación formales que se obtienen a partir del recuento de electrones.

Si que se puede observar, en cambio, que en buen acuerdo con las predicciones obtenidas a partir del recuento de electrones, los diferentes métodos de análisis de población empleados indican que los átomos de selenio de las cadenas de tipo II tienen, en promedio, un número de electrones más elevado que los de las cadenas de tipo I

Tabla 17. Cargas netas para los átomos de Ta y Se derivadas desde el análisis de Mulliken (PBE y PBE+U), Hirshfeld (PBE) y Voronoi (PBE)

Ta	PBE			PBE+U
	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken
I	+0.33	+0.12	+0.21	-0.20
II	+0.40	+0.14	+0.18	-0.08
Se	Mulliken	Hirshfeld	Voronoi	Mulliken
I	+0.01, -0.06, -0.18	-0.04, -0.03, +0.01	-0.06, -0.06, +0.01	+0.07, +0.14, +0.08
II	-0.11, -0.17, -0.22	-0.05, -0.08, -0.07	-0.08, -0.10, -0.11	+0.07, -0.02, -0.06

En la tabla 18 se puede apreciar que las poblaciones de solapamiento para las interacciones Ta-Se indican que son todas fuertes, es decir que corresponden a enlaces con una elevada componente de carácter covalente. De los valores hallados para las poblaciones de solapamiento se

deduce que las interacciones Ta-S dentro de las cadenas, ya sean de tipo I o II, son similares, mientras que las interacciones con los átomos de tántalo de cadenas vecinas son ligeramente más fuertes para las cadenas de tipo II.

Tabla 18. Distancias de enlace Ta-Se (Å) y poblaciones de solapamiento correspondientes para TaSe₃ calculadas usando los métodos PBE y PBE+U.

Dist.	Ta-Se	PBE	PBE+U
M(I)-X	2.601, 2.642, 2.644	0.254, 0.253, 0.240	0.295, 0.292, 0.282
M(I)-X, biap.	2.715, 2.718	0.194, 0.194	0.230, 0.235
M(II)-X	2.637, 2.644, 2.651	0.258, 0.254, 0.243	0.298, 0.293, 0.282
M(II)-X, biap.	2.798, 2.823	0.172, 0.164	0.212, 0.200

Los valores de las poblaciones de solapamiento para las interacciones Se···Se señaladas en la figura 1 indican que, a pesar de no ser la que presenta una distancia Se···Se más corta, la más fuerte de ellas es la interacción B, que corresponde a una interacción entre las cadenas de tipo I y II. Este resultado estaría indicando que en este compuesto la interacciones entre cadenas son lo suficientemente fuertes como para que desde el punto de vista electrónico tenga sentido considerar que las agrupaciones de cuatro cadenas constituyen la unidad estructural básica.

Tabla 19. Principales distancias cortas Se···Se (Å) y sus poblaciones de solapamiento correspondientes para TaSe₃ calculadas con los métodos PBE y PBE+U.

X-X		PBE	PBE+U
A	2.575	0.105	0.087
B	2.653	0.138	0.148
C	2.896	0.034	0.018
D	3.491	0.016	0.020

En la figura 29a se puede ver que para las interacciones Ta-Se, la inclusión del parámetro de Hubbard favorece que éstas sean más fuertes. De acuerdo a la figura 29b la interacción C es más débil de lo que debería esperarse, mientras que la interacción D, a pesar que posee una distancia de enlace considerablemente mayor que C, presenta una población de solapamiento similar, lo cual está indicando el papel importante que juegan las interacciones débiles Se···Se en la estabilidad de la estructura cristalina de este compuesto.

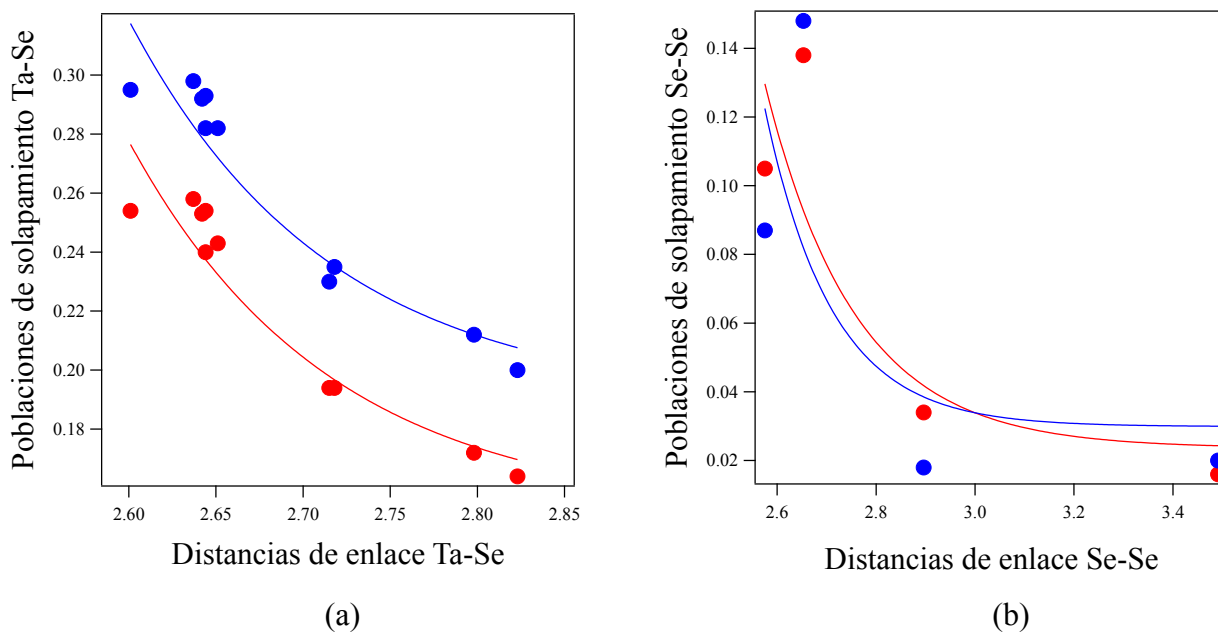


Figura 29. Representación de las poblaciones de solapamiento frente a la distancia de enlace para las interacciones (a) Ta-Se y (b) Se···Se. En color rojo se muestran las poblaciones de solapamiento obtenidas con el método PBE y en azul las obtenidas con PBE+U. La línea continua muestra la variación promedio de la población de solapamiento con la distancia para cada tipo de interacción. población de solapamiento frente a la distancia esperado.

8. Superficies de Fermi en TaSe₃, TaS₃ y NbSe₃

La superficie de Fermi es un concepto útil que contiene mucha información acerca de las propiedades estructurales y de transporte de sistemas con bandas parcialmente llenas como TaS₃ y NbSe₃. A continuación se analizarán las características principales de las superficies de Fermi de estos compuestos, calculadas tanto con el método PBE como con el método PBE+U, con la finalidad de comparar nuestros resultados con los del análisis cualitativo expuesto en el apartado 5. Este análisis cualitativo permite deducir, partiendo simplemente del recuento de electrones, la estructura de bandas y la forma aproximada de la superficie de Fermi así como los vectores de anidamiento que la destruyen ²¹¹.

8.1. Superficie de Fermi para TaS₃

En la figura 30 se presenta la superficie obtenida utilizando el funcional PBE, mostrando por separado las ramas correspondientes a las cadenas de tipo I (figuras 30a y 30d) y a las cadenas de tipo III (figuras 30b y 30c).

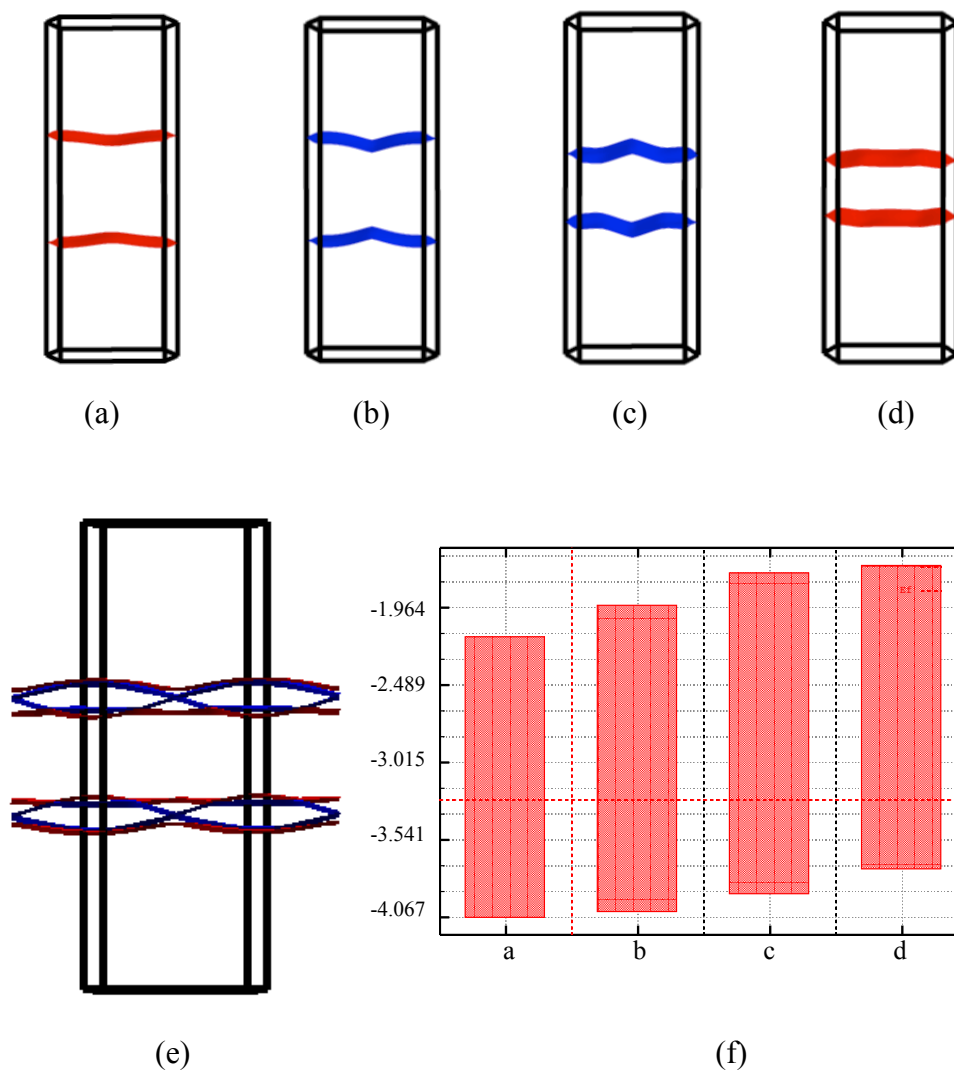


Figura 30. Superficie de Fermi de TaS₃ calculada con PBE mostrando las ramas para (a) la primera, (b) segunda, (c) tercera y (d) cuarta banda que cruzan el nivel de Fermi yendo desde Y a Γ y (e) la superficie de Fermi total formada por la superposición de las cuatro ramas. En la figura (f) se muestra la dispersión (eV) de las cuatro bandas que dan lugar a la superficie de Fermi con el nivel de Fermi indicado por la línea roja horizontal.

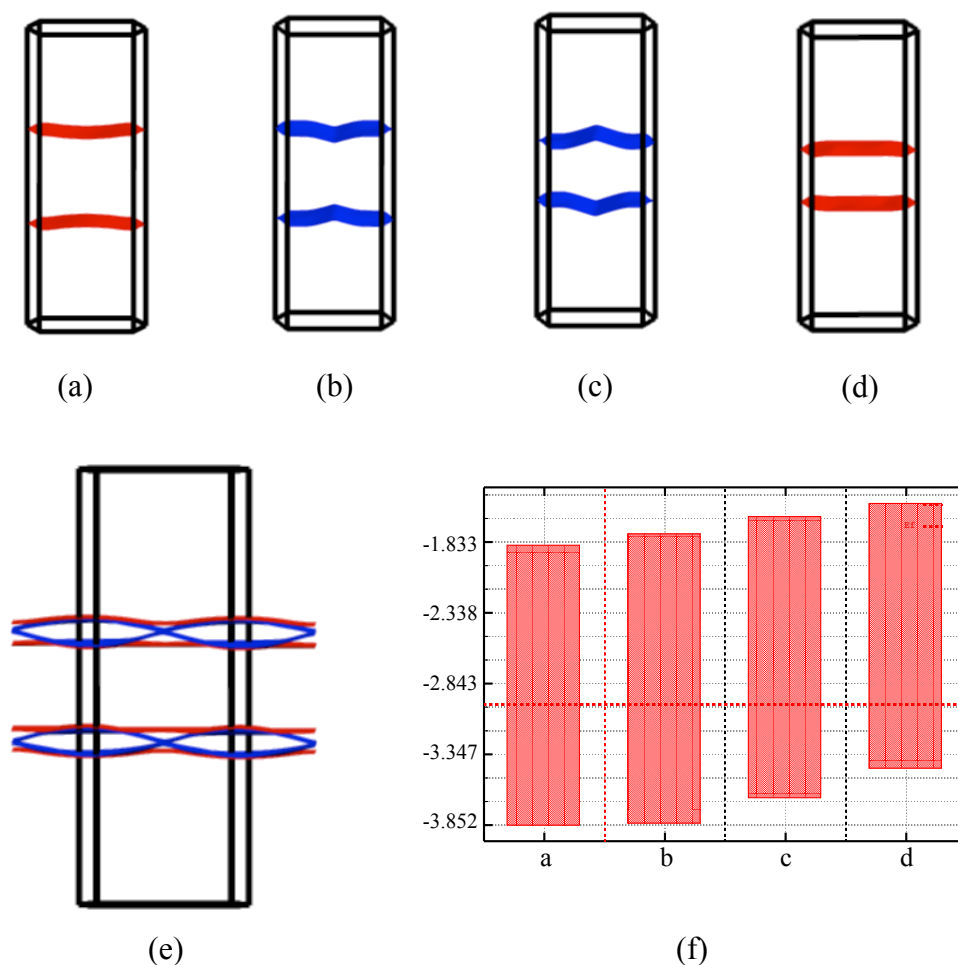


Figura 31. Superficie de Fermi de TaS_3 calculada con PBE+U mostrando las ramas para (a) la primera, (b) segunda, (c) tercera y (d) cuarta banda que cruzan el nivel de Fermi yendo desde Y a Γ y (e) la superficie de Fermi total formada por la superposición de las cuatro ramas. En la figura (f) se muestra la dispersión (eV) de las cuatro bandas que dan lugar a la superficie de Fermi con el nivel de Fermi indicado por la línea roja horizontal.

En la figura se puede ver que a pesar de que las cuatro ramas de la superficie de Fermi correspondan a lo que se espera para un conductor 1D, es decir que sean prácticamente planos perpendiculares a la dirección donde se da la conducción electrónica, debido a la presencia de interacciones no nulas entre cadenas, la superficie de Fermi se acaba distorsionando adquiriendo una ondulación (*warping*) considerable que es especialmente notable para las cadenas de tipo III. Esto está de acuerdo con el hecho de que las bandas de las cadenas de tipo III muestran una mayor dispersión en las direcciones $\Gamma\text{-Z}$ y $\Gamma\text{-X}$ que las cadenas de tipo I (figura 16). La superficie de

Fermi calculada con el método PBE+U (figura 31) muestra unas características similares a la obtenida con el método PBE razón por la cual no se comenta con mayor detalle.

Como ya se ha comentado en la introducción, la observación de las fluctuaciones pre-transicionales de tipo CDW en TaS₃ debe estar relacionada con la naturaleza cuasi-planar de su superficie de Fermi. Ya que en este caso hay cuatro bandas parcialmente llenas, pueden existir anidamientos tanto *intra* como *inter* banda entre las diferentes ramas de la superficie de Fermi a considerar ^{211,212}. En un anidamiento *intrabanda* de una banda parcialmente llena, un vector de anidamiento relaciona sus dos contribuciones a la superficie de Fermi. Consecuentemente, un proceso de anidamiento *interbanda* es el más simple que conduce a la apertura de un gap de banda prohibida para las cuatro bandas diferentes teniendo en cuenta solo dos vectores de anidamiento diferentes y explicaría el carácter semiconductor observado para TaS₃ por debajo de la temperatura a la que tiene lugar la segunda transición de tipo CDW. En este caso las ramas de la superficie de Fermi asociadas con las cadenas de tipo I y III se encontrarían anidadas por los vectores de anidamiento q_I y q_{III} a lo largo del eje b^* como es de esperar del análisis cualitativo. Estos dos vectores de anidamiento permitirían la destrucción total de la superficie de Fermi permitiendo explicar la transición metal-aislante que experimenta este sistema. La componente b^* del anidamiento *interbanda* obtenida a partir del análisis de las figuras 30 y 31 para las cadenas de tipo I y III para TaS₃ es $\sim 0.25b^*$ y se encuentra en buen acuerdo con los resultados experimentales ²³⁰ y los calculados por Canadell *et al.* ^{211,212}. Teniendo en cuenta que las superficies de Fermi son prácticamente planas, los vectores de anidamiento se calcularon como un promedio entre las distancias mínimas y máximas entre las diferentes ramas de la superficie de Fermi, dando un valor promedio de la componente b^* para q_I de 0.240 y 0.245 con PBE y PBE+U, respectivamente. Para q_{III} los valores promedio de la componente b^* son de 0.250 y 0.255 con PBE y PBE+U, respectivamente. Estos valores cumplen, de manera razonable, la relación $q_I + q_{III} = 0.50 b^*$ predicha por el modelo cualitativo desarrollado en la introducción a este capítulo.

8.2. Superficie de Fermi para NbSe₃

En las figuras 32 y 33 se pueden ver las diferentes ramas de la superficie de Fermi calculadas con los métodos PBE y PBE+U para NbSe₃. Las contribuciones a la superficie de Fermi de las figuras 32a y 32d corresponden a las cadenas de tipo I, mientras que las de las figuras 32b y

29c a las cadenas de tipo III. En la figura 32e se muestra la contribución a la superficie de Fermi para la quinta banda que cruza el nivel de Fermi en los cálculos con el método PBE y que, a diferencia de las otras cuatro bandas, lo hace también en la dirección $\Gamma - X$ dando lugar a una superficie cerrada. Si existiese en realidad la contribución a la superficie de Fermi asociada con la quinta banda que corta el nivel de Fermi, sería difícil de justificar el carácter pseudo 1D en NbSe₃ desde el punto de vista de las propiedades electrónicas, así que, como ya se ha comentado anteriormente, es más que probable que sea debida una limitación de la metodología de cálculo con el funcional PBE. Como se ha visto anteriormente en los cálculos con el método PBE+U no hay una quinta banda cortando el nivel de Fermi con lo cual desaparece su contribución a la superficie de Fermi (Figura 33) dando lugar a una superficie de Fermi que concuerda tanto con el análisis cualitativo expuesto en la sección 5 como con los resultados obtenidos para TaS₃.

En general se puede apreciar que las superficies de Fermi para NbSe₃ están más onduladas que las correspondientes a TaS₃, comportamiento que ya se esperaba debido a que los átomos de selenio al poseer orbitales más difusos que los de azufre dan lugar a interacciones más fuertes entre cadenas produciendo un mayor combamiento en las superficies de Fermi pseudo-planares. Tanto para los cálculos con PBE o PBE+U, la superficie de Fermi que presenta una mayor deformación con respecto del comportamiento ideal perfectamente plano son las dos ramas de la superficie de Fermi asociadas con las cadenas de tipo I (figuras 31d y 32d). En el análisis mediante *fatbands* mostrado en las figuras 25 y 26 se puede apreciar una contribución significativa de los átomos de Se de las cadenas de tipo I a esta banda. Esto estaría indicando que en esta banda habría unas interacciones Ta-Se dentro de la cadena más fuertes que en las otras bandas dando como resultado una superficie de Fermi más deformada. De este mismo análisis mediante *fatbands* se concluyó también que los átomos de Se interactúan más fuertemente entre ellos generando interacciones más fuertes entre las cadenas en comparación con los átomos de S en TaS₃ por lo que la superficie de Fermi de NbSe₃ acaba siendo más combada que en el caso de TaS₃.

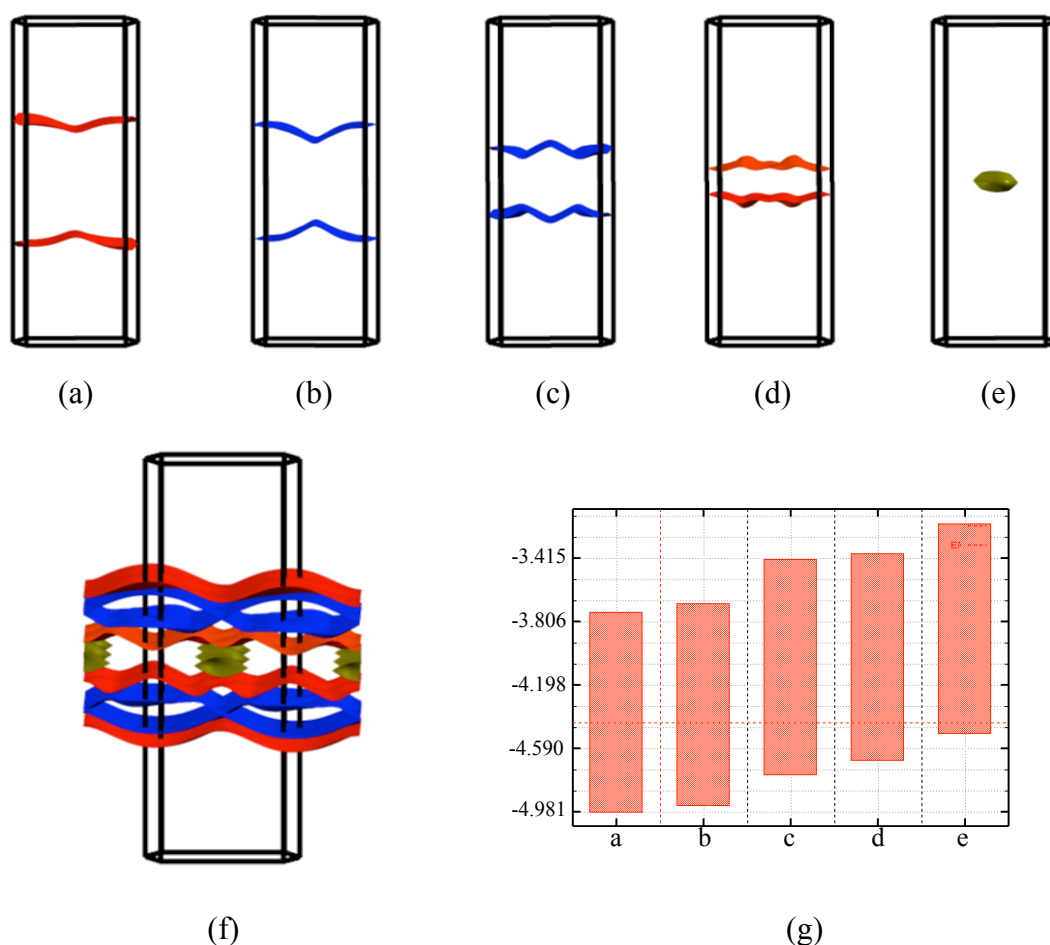


Figura 32. Superficie de Fermi de NbSe_3 calculada con PBE mostrando las ramas para (a) la primera, (b) segunda, (c) tercera (d) cuarta banda y (e) quinta banda que cruzan el nivel de Fermi yendo desde Y a Γ y (f) la superficie de Fermi total formada por la superposición de las cuatro ramas. En la figura (g) se muestra la dispersión (eV) de las cinco bandas que dan lugar a la superficie de Fermi con el nivel de Fermi indicado por la línea roja horizontal.

De la misma forma que para TaS_3 , se ha obtenido una estimación de la componente b^* de los vectores de anidamiento q_I y q_{III} como un promedio entre las distancias mínimas y máximas entre las diferentes ramas de la superficie de Fermi, aunque en este caso, con la superficie notablemente más combada la aproximación usada para estimar estos vectores es más dudosa. Los valores promedio de la componente b^* para q_I en este caso son otra vez 0.240 y 0.245 para los métodos PBE y PBE+U, respectivamente. Para q_{III} los valores promedio de la componente b^* son 0.250 y 0.255 con PBE y PBE+U.

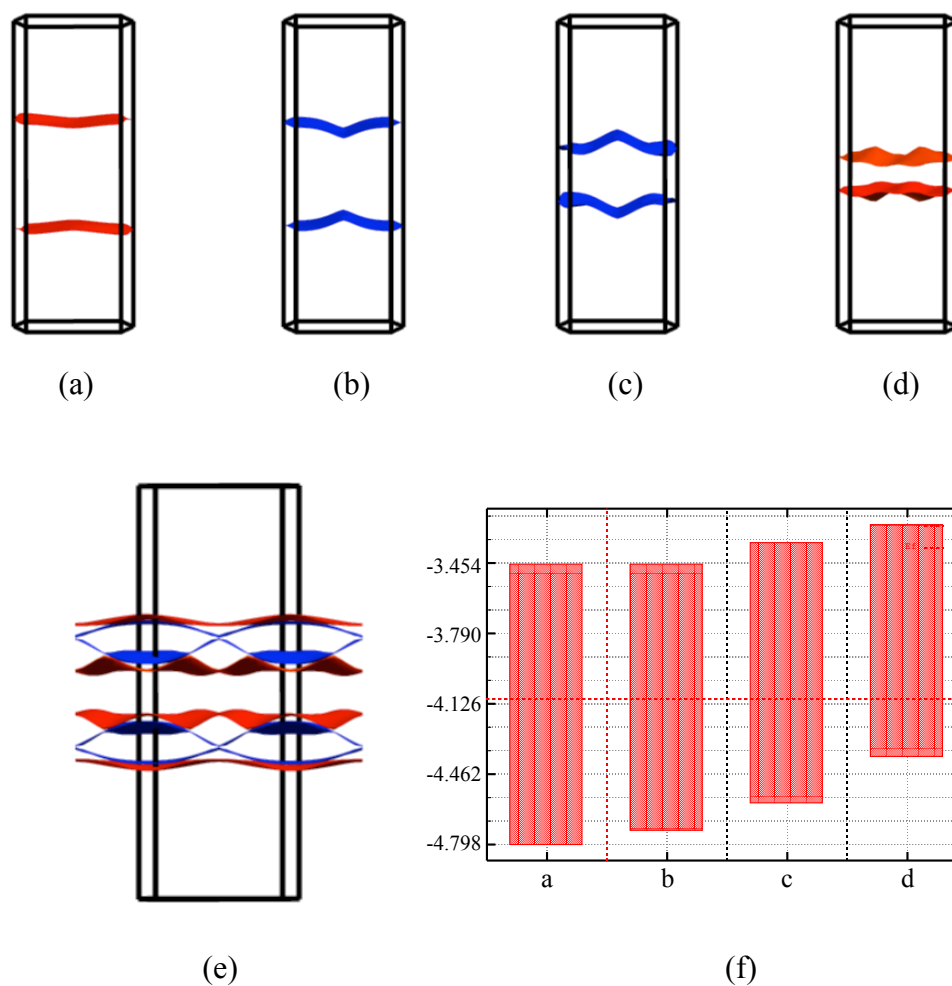


Figura 33. Superficie de Fermi de NbSe_3 calculada con PBE+U mostrando las ramas para (a) la primera, (b) segunda, (c) tercera y (d) cuarta banda que cruzan el nivel de Fermi yendo desde Y a Γ y (e) la superficie de Fermi total formada por la superposición de las cuatro ramas. En la figura (f) se muestra la dispersión de las cuatro bandas que dan lugar a la superficie de Fermi con el nivel de Fermi indicado por la línea roja horizontal.

8.3. Superficies de Fermi para TaSe_3

En la figura 34 se muestra la superficie de Fermi de TaSe_3 calculada con PBE y que refleja el carácter semimetálico que presenta este compuesto. De acuerdo, con el diagrama de dispersión mostrado en la figura 30d se puede observar claramente que hay dos bandas que cruzan el nivel de Fermi que dan lugar a una pequeña bolsa de huecos (figura 33a) y otra pequeña bolsa de electrones (figura 33b).

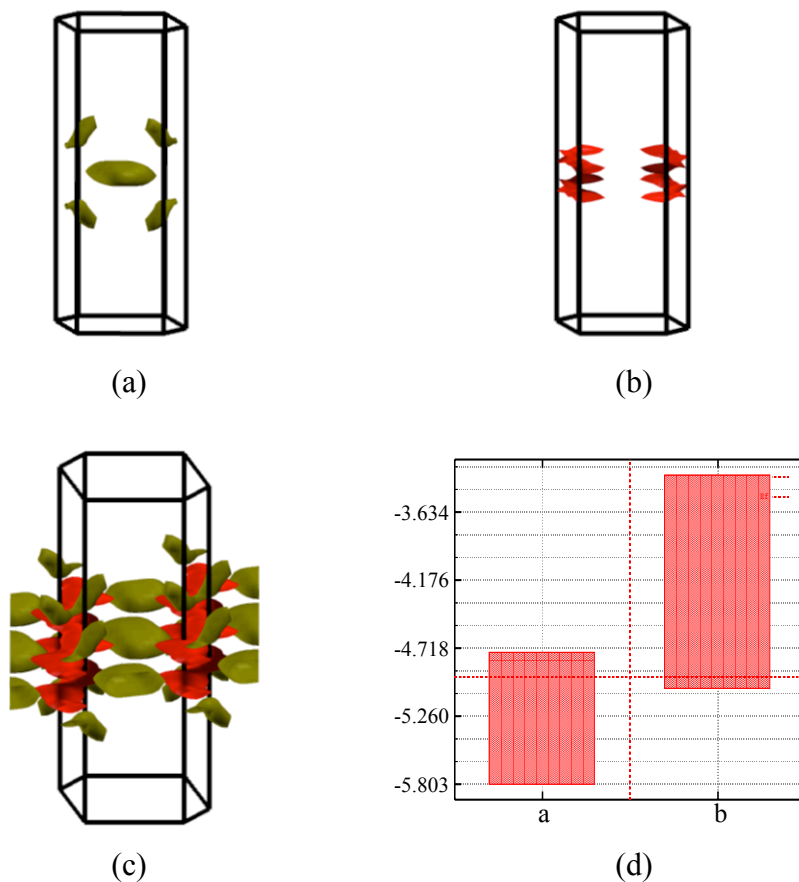


Figura 34. Superficie de Fermi de TaSe_3 calculada con PBE mostrando las ramas para (a) la primera y (b) segunda que cruzan el nivel de Fermi yendo desde Y a Γ y (c) la superficie de Fermi total formada por la superposición de las cuatro ramas. En la figura (d) se muestra la dispersión de las dos bandas que dan lugar a la superficie de Fermi con el nivel de Fermi indicado por la línea roja horizontal a, b,

La superficie de Fermi tiene un aspecto similar a la del trabajo de Canadell *et al.*²¹² y por lo tanto los resultados presentados también son acordes con las deducciones experimentales obtenidas a partir del análisis de los experimentos de Shubnikov - de Haas realizados para este compuesto^{234,235}.

Con el funcional PBE+U, se obtiene una estructura de bandas que presenta un pequeño gap entre las bandas de valencia y de conducción por lo que no existe superficie de Fermi.

9. Cálculos de la estructura electrónica de NbSe₃ y TaSe₃ utilizando el programa CRYSTAL09

De lo expuesto en las secciones anteriores se deduce que las interacciones débiles X···X no solo juegan un importante papel en la estabilidad estructural de estos compuestos, sino que pueden llegar a ser determinantes en cuestiones como la de la estructura electrónica en la región alrededor del nivel de Fermi. Esto es especialmente importante en los compuestos con selenio, el NbSe₃ y el TaSe₃, para los cuales el número de bandas cruzando el nivel de Fermi depende de manera significativa del método utilizado para el cálculo de la estructura de bandas. En el caso del NbSe₃ se ha visto que un cálculo utilizando un funcional estándar de tipo GGA como PBE es incapaz de reproducir correctamente el número de bandas que cruzan el nivel de Fermi, dando un resultado que está en contradicción con los datos experimentales obtenidos recientemente mediante la técnica ARPES. Hemos visto que en este caso, la presencia de una quinta banda cruzando el nivel de Fermi puede solucionarse incluyendo de manera explícita la repulsión electrónica mediante el formalismo del parámetro U de Hubbard. A pesar de que los cálculos con el método PBE+ U permiten solucionar el problema de la estructura electrónica de este compuesto en la zona del nivel de Fermi desplazando una de las bandas, asociada de manera mayoritaria a los orbitales dz^2 de los átomos de Nb de las cadenas de tipo II, es fácil ver, comparando los errores cometidos en la estimación del parámetro de celda a y del volumen de la celda, que esta solución es simplemente circunstancial pero que no ataca de raíz el origen del problema que se encuentra en la descripción incorrecta de las interacciones Se···Se entre capas dada por el funcional PBE. En el caso de TaSe₃ persiste el mismo problema al incluir la repulsión interelectrónica mediante el método PBE+ U y además aparece un nuevo problema en la descripción de la estructura electrónica en la zona cercana al nivel de Fermi ya que, de manera que contradice los resultados experimentales que muestran que TaSe₃ es un compuesto con las características de un semimetal, en la estructura de bandas obtenida mediante el método PBE+ U el desplazamiento de las bandas asociadas a los orbitales $5d$ del Ta hacia energías más altas provoca la apertura de un gap de banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Para intentar profundizar en el origen de los problemas asociados con la descripción de la estructura electrónica de los compuestos NbSe₃ y TaSe₃, en esta última sección del capítulo presentaremos los resultados obtenidos utilizando un funcional híbrido para describir su estructura electrónica. La principal ventaja de este método con respecto al método DFT/Hubbard es que

incluye la energía de intercambio exacta del método de Hartree-Fock para diseñar funcionales híbridos, tales como el conocido funcional B3LYP^{110,111} que pese a contener un cierto grado de empirismo en la determinación de la proporción de intercambio exacto que es necesario incluir, permite reproducir de manera satisfactoria una gran cantidad de propiedades para compuestos con composiciones muy diversas. A pesar de la gran popularidad del funcional B3LYP, en este trabajo hemos optado por usar el funcional híbrido PBE0¹⁰⁹ basado en el funcional GGA puro PBE para poder comparar de manera más clara la influencia de la inclusión del intercambio exacto en la estructura electrónica del NbSe_3 y del TaSe_3 calculada a nivel PBE. Por desgracia, en el programa SIESTA no está contemplada de momento la posibilidad de realizar cálculos usando funcionales híbridos, por lo que hemos tenido que recurrir a otro programa, el paquete computacional CRYSTAL09, para comparar la estructura electrónica obtenida con los funcionales PBE y el híbrido PBE0, aunque la solución no sea completamente satisfactoria ya que, a parte del cambio en el funcional, al cambiar de programa estamos introduciendo cambios adicionales en distintos aspectos de la metodología computacional, el tipo de funciones de base y la utilización de bases *all electron* frente a las bases de orbitales de valencia con pseudopotenciales, que pueden producir cambios en la estructura electrónica que no están estrictamente asociados a las características de los funcionales empleados.

9.1. Problema de las 4/5 bandas en NbSe_3

En la tabla 20 se muestran los resultados obtenidos para la optimización de la estructura cristalina del NbSe_3 utilizando el programa CRYSTAL09 con los funcionales LDA, PBE y el funcional híbrido PBE0. Los valores obtenidos con el funcional LDA son algo mejores a los obtenidos usando este funcional con el programa SIESTA (ver tabla 7) mostrando la conocida tendencia de la aproximación LDA a subestimar el volumen de la celda unidad. Comparando los resultados presentados en la tabla 20 con los de la tabla 7 se puede ver que a pesar de que los errores cometidos con el funcional PBE son relativamente altos, el error relativo del parámetro de celda a , determinado en gran medida por las interacciones débiles $\text{Se}\cdots\text{Se}$ entre capas, no es tan grande como el que se encontraba con el programa SIESTA que era del 7.5%. Por otra parte se puede observar que el uso de el funcional híbrido PBE0 permite reducir de manera significativa el error cometido en la estimación, no solo del parámetro de celda a en concreto, sino de los tres parámetros a , b y c , con una reducción del error en la estimación del volumen de la celda que pasa

del 7.6% con el método PBE a menos de la mitad, el 3.2%, con el método PBE0. Este comportamiento contrasta con el observado para el método PBE+U (ver tabla 7) en el que la inclusión de la repulsión electrónica provoca, en general, una aumento más o menos isótropo de la celda dando como resultado un aumento del error en los tres parámetros de celda y la consecuente sobreestimación del volumen en más de un 15%.

Tabla 20. Parámetros de celda optimizados para NbSe₃ con el programa CRYSTAL09.

METODO	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	<i>V</i>
EXP	10.009	3.4805	15.629	109.47	513.32
LDA	9.823 (-1.9%)	3.4681 (-0.4%)	15.615 (-0.1%)	108.55 (-0.8%)	504.31 (-1.8%)
PBE	10.284 (2.7%)	3.5290 (1.4%)	16.014 (2.5%)	108.10 (-1.2%)	552.40 (7.6%)
PBE0	10.117 (1.1%)	3.4916 (0.3%)	15.812 (1.2%)	108.57 (-0.8%)	529.49 (3.2%)

El efecto de mejora de las dimensiones de la celda obtenido con el funcional PBE0 se traduce también en una descripción mejor de las distancias interatómicas, y en concreto de los contactos Se···Se. Las distancias Se···Se en las estructura experimental y optimizada con el programa CRYSTAL utilizando diferentes funcionales se muestran en la tabla 21. Para el funcional LDA se pueden observar errores relativamente grandes en magnitud, que dan cuenta de un considerable incremento en las distancias de enlace B y C y un considerable decrecimiento en la distancia D. Las distancias F, correspondientes a las interacciones Se···Se entre capas, son también subestimadas con el método LDA. Sin embargo, estos errores se compensan y producen un buen ajuste del volumen de la estructura cristalina. Comparando los errores cometidos con el funcional LDA usando el programa SIESTA (tabla 8) con los valores de la tabla 21 se observan las mismas tendencias.

Cuando se usa el funcional PBE se obtienen errores relativamente altos para las distancias de enlace B, C y para la interacción Se···Se entre capas F. Las tendencias son parecidas a las observadas en la optimización con el funcional PBE usando el programa SIESTA, aunque en este caso los errores son algo menores. Comparando los errores cometidos en la descripción de las distancias Se···Se se puede ver que la utilización del funcional híbrido PBE0 mejora de manera significativa la descripción de la estructura óptima para el NbSe₃, aunque en general, se puede observar que las distancias optimizadas que poseen una mayor componente en la dirección del eje *a* cristalográfico son las que presentan un mayor error con respecto a las distancias experimentales.

Mediciones de compresibilidad en NbSe₃ sugieren que existe un enlace más fuerte a lo largo de c que de a ²²⁵, por lo tanto, podría justificar el hecho que sea más difícil reproducir las distancias a lo largo de a , ya que las interacciones Se···Se serían más débiles en esa dirección, y por ende, más difíciles de reproducir en las optimizaciones. De todas maneras, la conclusión a la que se puede llegar es que la utilización de un funcional híbrido como PBE0, a diferencia de los que se observa al utilizar el método PBE+U (ver tablas 7 y 8) provee una mejor descripción de las interacciones débiles de tipo Se···Se dando lugar a una estructura optimizada que está de acuerdo de manera razonable con la observada experimentalmente en estudios de difracción de rayos X.

Tabla 21. Distancias (Å) cortas Se-Se y largas Se···Se para NbSe₃ obtenidos con diferentes métodos usando el programa CRYSTAL09

Distancia	Exp	LDA	PBE	PBE0
A	2.909	2.864 (-1.5%)	2.932 (0.8%)	2.927 (0.6%)
B	2.374	2.557 (7.7%)	2.585 (8.9%)	2.499 (5.3%)
C	2.485	2.632 (5.9%)	2.648 (6.6%)	2.563 (3.1%)
D	2.929	2.753 (-6.0%)	2.867 (-2.1%)	2.862 (-2.3%)
E	2.733	2.676 (-2.1%)	2.756 (0.8%)	2.756 (0.8%)
F	3.289	3.233 (-1.7%)	3.528 (7.3%)	3.419 (4.0%)

Una vez establecido que el funcional híbrido PBE0 proporciona una descripción mejor de las interacciones Se···Se presentes en NbSe₃ pasamos a continuación a estudiar los efectos que tiene este funcional en la estructura electrónica de este compuesto en las cercanías del nivel de Fermi, y en concreto a ver si es capaz de describir correctamente la presencia de sólo cuatro bandas cortando el nivel de Fermi en la dirección Γ -Y.

En la figura 34a se muestra en un único diagrama la estructura de bandas calculada con PBE para la estructura cristalina experimental y la optimizada. Se puede observar que, sorprendentemente, utilizando la estructura cristalina experimental (líneas rojas) la estructura de bandas obtenida a nivel PBE difiere de la que se obtiene utilizando el mismo funcional con el programa SIESTA (figura 11a) ya que hay sólo cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi, aunque hay una quinta banda que se encuentra sólo ligeramente por encima de esta energía. Sin embargo, en la figura se puede apreciar que calculando la estructura de bandas para la estructura cristalina optimizada hay nuevamente cinco bandas que cortan el nivel de Fermi. Estos resultados son una indicación de que la estructura electrónica alrededor del nivel de Fermi, y por tanto, las

propiedades electrónicas de este compuesto son muy sensibles a pequeñas variaciones ya sean de la estructura cristalina como de las diferentes aproximaciones (bases, pseudopotenciales, ...) relacionadas con la metodología de cálculo. A pesar de que el funcional es el mismo, el esquema computacional es diferente. Por ejemplo, en CRYSTAL los cálculos fueron realizados con una base que incluye todos los electrones para los átomos de Nb y Se, mientras que en los cálculos realizados con SIESTA los electrones del core del Cu y el S fueron descritos mediante un pseudopotencial y esta es posiblemente ser la razón de las diferencias entre los diagramas de bandas de las figuras 11a y 31a.

En el caso de las estructuras de bandas calculadas con PBE0 (figura 35b) se puede observar claramente que se produce un desplazamiento hacia energías más altas de la quinta banda respecto al cálculo con el funcional PBE, de manera que independientemente de la estructura cristalina utilizada aparecen siempre solo cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi. Los resultados obtenidos con CRYSTAL09 y el funcional PBE0 se encuentran en buena concordancia con las previsiones del modelo cualitativo propuesto por Canadell²¹¹ y con los datos experimentales obtenidos mediante la técnica ARPES. Cabe destacar sobretodo que son resultados comparables a los obtenidos con el programa SIESTA utilizando el método PBE+U que fueron presentados en las secciones previas.

Como conclusión de este estudio cabe deducir que la estructura electrónica del NbSe₃ en la zona cercana al nivel de Fermi es altamente sensible a pequeños cambios tanto en la estructura cristalina utilizada en el cálculo de bandas como a las aproximaciones metodológicas empleadas en este cálculo, aproximaciones que no se limitan exclusivamente al funcional utilizado sino también a la utilización o no de pseudopotenciales para describir el comportamiento de los electrones internos o el tipo de funciones de base utilizadas. De nuestros resultados se deduce que para este compuesto es importante tener una descripción más o menos correcta de las interacciones débiles Se···Se entre capas para describir bien su estructura electrónica alrededor del nivel de Fermi. En este sentido, una aproximación como el método PBE+U, incorporando un tratamiento explícito de la correlación electrónica, aunque es capaz de reproducir correctamente el hecho de que sólo hay cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi, falla catastróficamente al intentar reproducir el volumen de la celda debido a una sobreestimación exagerada de los parámetros de celda, especialmente del parámetro *a*, relacionado con la distancia entre capas que está determinada fundamentalmente por las interacciones débiles Se···Se. La utilización de un funcional híbrido como PBE0, en cambio, al proporcionar una mejor descripción de las interacciones Se···Se que un funcional GGA puro como PBE vemos que no sólo proporciona una descripción adecuada de la estructura de bandas en la zona

cercana al nivel de Fermi, sino que permite también obtener una estimación razonable de la estructura cristalina del compuesto.

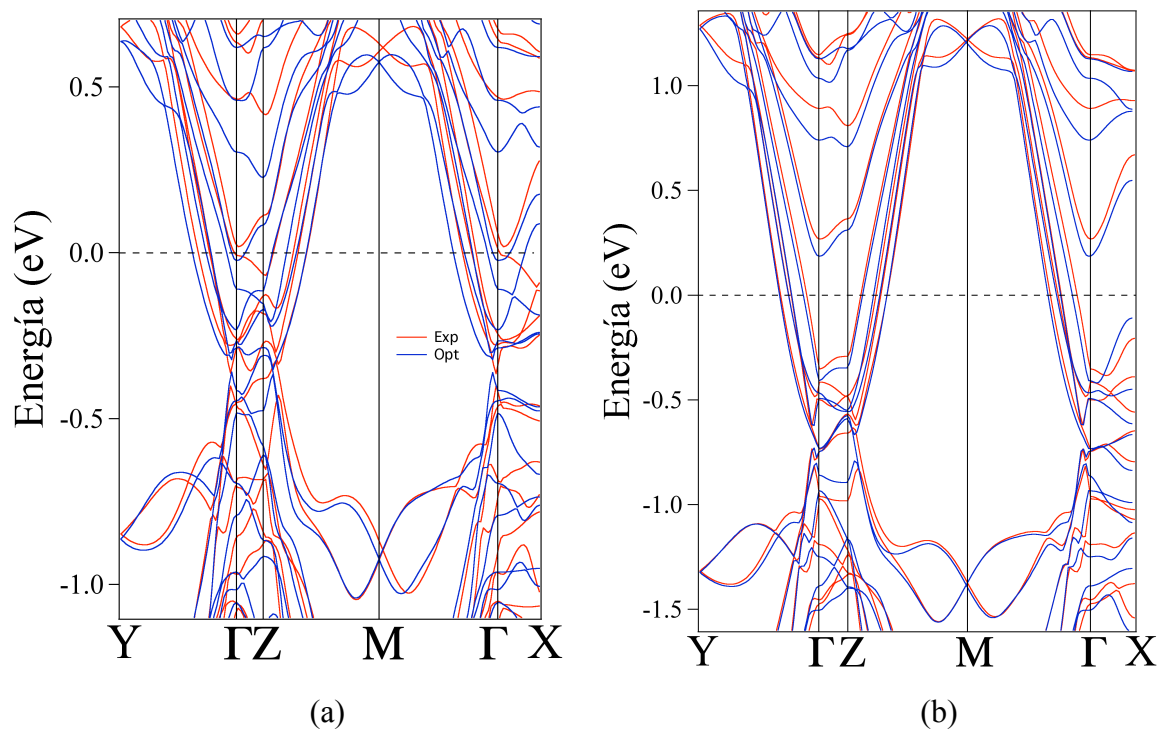


Figura 35. Estructura de bandas calculada para las estructuras cristalinas experimental (línea roja) y optimizada (línea azul) de NbSe₃ calculadas utilizando los funcionales (a) PBE y (b) PBE0

9.2. Estructura de bandas para TaSe₃

En la sección 7.4 de este capítulo se ha visto que cuando se calcula la estructura de bandas del TaSe₃ utilizando el método PBE+U se obtiene un pequeño gap de banda prohibida separando las bandas de valencia y de conducción que aparentemente está en contradicción con el carácter semimetálico deducido para este compuesto a partir del estudio experimental de sus propiedades de transporte electrónico^{212,231}. Por otra parte, se ha mostrado que el método PBE+U aunque es efectivo en la obtención de una descripción correcta de la estructura electrónica en la región cercana al nivel de Fermi para NbSe₃, no resuelve el problema fundamental de la descripción de las interacciones débiles de tipo Se···Se en este compuesto. Con la finalidad de corroborar si el gap de banda prohibida que se obtuvo con la metodología PBE+U puede ser un artefacto del método,

hemos decidido calcular también la estructura de bandas de TaSe₃ utilizando el funcional híbrido PBE0 que como hemos mostrado en la sección anterior da buenos resultados tanto para la estructura electrónica como para la estimación del volumen de equilibrio de la celda unidad.

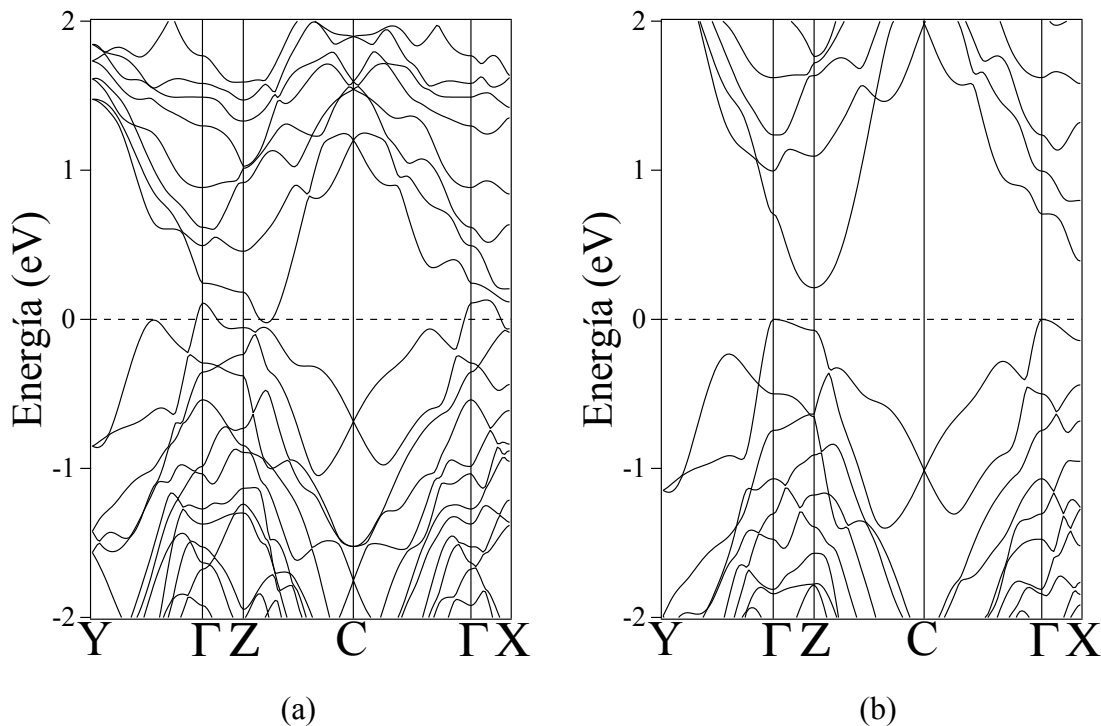


Figura 36. Estructura de bandas calculada para la estructura cristalina experimental de TaSe₃ con los funcionales híbridos (a) PBE y (b) PBE0

En la figura 36 se muestran las estructuras de bandas obtenidas con el programa CRYSTAL09 utilizando la estructura cristalina de TaSe₃ determinada por difracción de rayos X. Comparando estas estructuras de bandas con las mostradas en las figuras 12a y 12b se ve que utilizando el mismo funcional PBE pero con aproximaciones metodológicas diferentes se obtienen estructuras de bandas bastante diferentes aunque en ambos casos se predice un comportamiento semimetálico para este compuesto. El cálculo de la estructura de bandas con el funcional híbrido PBE0 predice, igual que en el caso de utilizar el método PBE+U en el programa SIESTA, el desplazamiento a energías más altas de las bandas centradas en los orbitales *5d* del tántalo con la consiguiente apertura de un gap de banda prohibida entre la banda de valencia y la de conducción, prediciendo un carácter semiconductor para este compuesto. Este hecho está en aparente

contradicción con los resultados experimentales, dejando abierta la cuestión de si el método híbrido es capaz de reproducir correctamente o no la estructura electrónica de este compuesto o si por otra parte hay algún problema en el estudio experimental de las propiedades de transporte del TaSe_3 que llevaron a la conclusión de que se trata de un semimetal cuando en realidad es un semiconductor con un gap de banda prohibida muy pequeño entre las bandas asociadas al selenio y las asociadas a los orbitales $5d$ del tántalo.

Conclusiones

Estados de oxidación

En general se puede concluir que utilizando conjuntamente las poblaciones electrónicas de los orbitales *d* del cobre o la plata y los valores propios correspondientes a los orbitales internos (de *core*) de estos elementos es posible distinguir los estados de oxidación para estos dos metales, independientemente del grado de covalencia y las características de conductividad metálica que puedan presentar los compuestos de cobre y plata analizados.

La clave del método expuesto se encuentra en el uso de las poblaciones electrónicas de los orbitales *d*, ya que no se ven tan afectadas por la deslocalización electrónica que se produce en muchos sulfuros de cobre que poseen un comportamiento metálico. En ese mismo sentido el uso de los funcionales híbridos (B3LYP y PBE0) para el cálculo de la energías de los orbitales de *core* y poblaciones de Mulliken resulta fundamental para obtener buenos resultados, ya que el funcional PBE también presenta el problema de la deslocalización de la carga electrónica.

Para todos los sulfuros de cobre que hemos estudiado se ha encontrado que el estado de oxidación del cobre es +1 y la dificultad en la asignación de los estados de oxidación en estos compuestos radica en la deslocalización electrónica que produce la interacción covalente con los átomos de azufre, especialmente en sulfuros metálicos tales como CuS o NaCu₄S₄

Covelina (CuS)

La covelina es un sulfuro de cobre con una estructura compleja para el que se han propuesto diferentes fórmulas para describir los estados de oxidación tanto del cobre como del azufre. De nuestro estudio se deduce que los dos tipos diferentes de átomos de cobre presentes en la estructura se encuentran en el estado de oxidación Cu(I).

La integración de la densidad de estados parcial para el dímero S_2 , dió como resultado un 80% de ocupación de los orbitales π , lo que sugiere que la mejor descripción para el dímero presente en CuS corresponde a la especie S_2^- .

Tal como se ha reportado en trabajos anteriores, la superficie de Fermi de CuS consta de ocho órbitas concéntricas. Mediante el análisis con *fatbands* se dedujo que cuatro de estas órbitas están mayoritariamente asociadas a los átomos de cobre en posiciones trigonales, mientras que las otras cuatro lo están a los átomos de cobre en posiciones tetraédricas. Además, el análisis de las *fatbands* también permitió deducir que a pesar que el $S(1)$ es compartido por ambas capas, no da una dispersión importante en la dirección perpendicular a las capas, por lo tanto la covelina sería un conductor 2D en la dirección de las capas con unos electrones moviéndose en las capas A y B de manera independiente.

De acuerdo con nuestros cálculos, la estructura que la estructura ortorrómbica y hexagonal son prácticamente degeneradas desde el punto de vista energético y la transición de fase observada no altera de manera significativa la estructura electrónica de este compuesto.

A partir del análisis de cargas y poblaciones de solapamiento se deduce que la transición de fase entre la estructura con simetría hexagonal y la ortorrómbica podría tener su origen conjuntamente en la formación de una red de interacciones débiles de tipo d^{10} - d^{10} ($Cu \cdots Cu$) y de tipo van der Waals ($S \cdots S$) que le daría una mayor estabilidad a la estructura ortorrómbica a bajas temperaturas.

Calcopirita (CuFeS₂)

En general, se puede concluir que en el estado fundamental antiferromagnético de la calcopirita el cobre es claramente diamagnético. Sin embargo, en otros de mayor energía se observa que los átomos de cobre se polarizan ligeramente y ya no se puede asegurar ese comportamiento.

Desde el punto de vista magnético nuestros resultados indican que la red de átomos de cobre es dependiente del ordenamiento de los espines de la red de átomos de hierro y de acuerdo con

nuestros resultados un cambio en la red de espines asociados con la red Fe a $T > |J_a|$ produciría la aparición de un momento magnético en los átomos de cobre.

Para obtener un buen ajuste entre la curva de susceptibilidad magnética experimental y teórica a alta temperatura es necesario incluir la red de átomos de cobre. Sin embargo, el comportamiento magnético observado a baja temperatura para este compuesto no lo podemos explicar con un hamiltoniano simple que no incluya la interacción entre los espines Fe···Fe, Cu···Cu y Cu···Fe, con la dificultad añadida de que la participación de los átomos de cobre en las propiedades magnéticas depende en gran medida de la temperatura.

Sulfuros cuaternarios $MCuFeS_2$

Los resultados obtenidos indican que la formación del compuesto $LiCuFeS_2$ con estructura tipo $ThCr_2Si_2$ no es favorable termodinámicamente, resultando más estable este compuesto con estructura tipo $CaAl_2Si_2$. Sin embargo, los resultados también indican que una fase $Li_xK_{1-x}CuFeS_2$ ($0 \leq x \leq 1$) con estructura $ThCr_2Si_2$ sería más estable con respecto a una tipo $CaAl_2Si_2$ conteniendo hasta aproximadamente un 55% de litio como máximo.

Los cálculos de difusión indican que el cobre en la estructura $CaAl_2Si_2$ es capaz de desplazarse desde su sitio tetraédrico en la capa covalente a otro sitio tetraédrico en el espacio interlaminar cuando se elimina el litio de la estructuras. El “talón de Aquiles” de la estructura tipo $CaAl_2Si_2$, que es inestable a temperaturas moderadas, sería pues la disponibilidad de sitios tetraédricos vacíos en el sitio interlaminar que permite a los átomos de cobre migrar.

La estructura tipo $ThCr_2Si_2$ no posee sitios tetraédricos vacíos en el espacio interlaminar, y la movilidad de los átomos de cobre está restringida por una alta energía de activación que impide que migren hacia el espacio interlaminar. En el mismo sentido, en una fase mixta $Li_xK_{1-x}CuFeS_2$ con estructura $ThCr_2Si_2$ los átomos de potasio mantendrían sus posiciones cúbicas originales, por lo

tanto este hecho daría una mayor estabilidad a la fase y los átomos de litio podrían moverse libremente por el espacio interlaminar.

MX_3

Como conclusión de este estudio cabe deducir que la estructura electrónica del $NbSe_3$ en la zona cercana al nivel de Fermi es altamente sensible a pequeños cambios tanto en la estructura cristalina utilizada en el cálculo de bandas como a las aproximaciones metodológicas empleadas en este cálculo.

Con los funcionales PBE+U y PBE0 se obtiene una estructura de bandas con cuatro bandas cruzando el nivel de Fermi. Estos resultados se ajustan bien a la predicciones a partir del modelo cualitativo basado en el conteo de electrones propuesto por Canadell y a los resultados experimentales recientes obtenidos con la técnica ARPES.

Mediante el análisis de fatbands también se ha demostrado que las bandas que cruzan el nivel de Fermi poseen un carácter de las cadenas I y III que se ajusta muy bien con el modelo propuesto por Canadell.

En general se puede apreciar que las superficies de Fermi para $NbSe_3$ están más alejadas del comportamiento 1D que las correspondientes a TaS_3 , comportamiento que ya se esperaba debido a que los átomos de selenio poseen orbitales más difusos que los de azufre. Lo anterior justifica que TaS_3 sea un aislante a baja temperatura, mientras que $NbSe_3$ siga manteniendo su comportamiento metálico debido a que la destrucción de su superficie de Fermi no es completa.

De nuestros resultados también se puede concluir que para $NbSe_3$ y $TaSe_3$ es importante describir de manera adecuada interacciones débiles $Se \cdots Se$ entre capas para describir bien tanto su estructura cristalina como su estructura electrónica en la zona alrededor del nivel de Fermi.

Bibliografia

- (1) Tossell, J. A.; Vaughan, D. J. *Theoretical geochemistry: applications of quantum mechanics in the earth and mineral sciences*; Oxford University Press New York, 1992.
- (2) Vegelius, J. R.; Kvashnina, K. O.; Hollmark, H.; Klintonberg, M.; Kvashnin, Y. O.; Soroka, I. L.; Werme, L.; Butorin, S. M. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 22293.
- (3) Gabor, A. M.; Tuttle, J. R.; Albin, D. S.; Contreras, M. A.; Noufi, R.; Hermann, A. *M. Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 198.
- (4) Pearce, C. I.; Pattrick, R. A. D.; Vaughan, D. J.; Henderson, C. M. B.; van der Laan, G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 4635.
- (5) Todd, E. C.; Sherman, D. M.; Purton, J. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 2137.
- (6) Mikhlin, Y.; Tomashevich, Y.; Tauson, V.; Vyalikh, D.; Molodtsov, S.; Szargan, R. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2005**, *142*, 83.
- (7) Kumar, P.; Nagarajan, R.; Sarangi, R. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2448.
- (8) International Union of Pure and Applied Chemistry. *IUPAC Gold Book*; IUPAC, 2006.
- (9) Emsley, J. **1998**, 300.
- (10) Shannon, R. D. *Structure and bonding in crystals* **1981**, *2*, 53.
- (11) Chevrel, R. In *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry*; Springer: 1992, p 17.
- (12) O'Keefe, M.; Hyde, B. G. *Monograph Series* **1996**.
- (13) Makovicky, E. *N. Jb. Miner. Abh.* **1967**, *167*, 89.
- (14) Folmer, J. C. W.; Jellinek, F. *Journal of the Less-Common Metals* **1980**, *76*, 153.
- (15) Andersson, S.; Åström, A.; Galy, J.; Meunier, G. *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 187.
- (16) Brown, I. D.; Brown, D. I. *The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model*; Oxford University Press New York, 2006; Vol. 12.
- (17) Pauling, L. *JACS* **1947**, *69*, 542.
- (18) Brese, N. E.; O'Keefe, M. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1991**, *47*, 192.
- (19) Burns, R. G. *Mineralogical applications of crystal field theory*; Cambridge University Press, 1993; Vol. 5.
- (20) Nickel, E. H. *Chem. Geol.* **1970**, *5*, 233.

-
- (21) Hulliger, F. In *Struct. Bond.*; Springer Berlin Heidelberg: 1968; Vol. 4, p 83.
- (22) Nickel, E. H. *The Canadian Mineralogist* **1968**, *9*, 311.
- (23) Pearson, W. B. *Acta crystallographica* **1964**, *17*, 1.
- (24) Jellinek, F. *MTP International Review of Science Series I* **1972**, *5*.
- (25) Vaughan, D. J.; Rosso, K. M. *Reviews in mineralogy and geochemistry* **2006**, *61*, 231.
- (26) Mössbauer, R. L. *Zeitschrift für Physik* **1958**, *151*, 124.
- (27) Goldanskii, V. I. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1967**, *6*, 830.
- (28) Reinert, F.; Hüfner, S. *New Journal of Physics* **2005**, *7*, 97.
- (29) Wende, H. *Reports on progress in physics* **2004**, *67*, 2105.
- (30) Behrens, P. *Molecular Sieves* **2004**, 427.
- (31) Mason, J. *Multinuclear NMR*; Plenum Press, 1987.
- (32) Pearce, C. I.; Pattrick, R. A. D.; Vaughan, D. J.; Henderson, C. M. B.; Van der Laan, G. *Geochimica et cosmochimica acta* **2006**, *70*, 4635.
- (33) Goh, S. W.; Buckley, A. N.; Lamb, R. N.; Rosenberg, R. A.; Moran, D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 2210.
- (34) Zeng, Z.; Ma, X.; Ding, W.; Li, W. *Science China Chemistry* **2010**, *53*, 402.
- (35) <http://www.crystal.unito.it>.
- (36) Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Zicovich-Wilson, C. M. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2005**, *220*, 571.
- (37) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, R.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J. *University of Torino, Torino, Italy* **2009**.
- (38) http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html, L. b. f. o. d.
- (39) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- (40) Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 7843.
- (41) Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693.
- (42) Boller, H. *J. Alloys Compd.* **2007**, *442*, 3.
- (43) Kanatzidis, M. G.; Park, Y. *JACS* **1989**, *111*, 3767.

-
- (44) Peplinski, Z.; Brown, D. B.; Watt, T.; Hatfield, W. E.; Day, P. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1752.
- (45) Burschka, C. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1979**, *34*, 396.
- (46) Sturza, M.; Han, F.; Shoemaker, D. P.; Malliakas, C. D.; Chung, D. Y.; Jin, H.; Freeman, A. J.; Kanatzidis, M. G. *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 7210.
- (47) Klepp, K. O.; Sing, M.; Boller, H. *Journal of alloys and compounds* **1992**, *184*, 265.
- (48) Savelsberg, G.; Schäfer, H. *Materials Research Bulletin* **1981**, *16*, 1291.
- (49) Burschka, C. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1979**, *34*, 675.
- (50) Klepp, K. O.; Sing, A. *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures* **2002**, *217*, 474.
- (51) Burschka, C. H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1980**, *463*, 65.
- (52) Klepp, K.; Yvon, K. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1980**, *36*, 2389.
- (53) Huster, J.; Bronger, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 2033.
- (54) Klepp, K.; Boller, H.; Vllenkler, H. *Monatshefte fuer Chemie* **1980**, *111*, 727.
- (55) Iglesias, J. E.; Pachali, K. E.; Steinfink, H. *Materials Research Bulletin* **1972**, *7*, 1247.
- (56) Zhang, X.; Kanatzidis, M. G.; Hogan, T.; Kannewurf, C. R. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 693.
- (57) Donohue, J.; Caron, A.; Goldish, E. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 3748.
- (58) Caron, A.; Donohue, J. *Acta Crystallographica* **1965**, *18*, 562.
- (59) Ebert, M. S.; Rodowskas, E. L.; Frazer, J. C. W. *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 3056.
- (60) Grochala, W.; Hoffmann, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2742.
- (61) Grochala, W.; Egdell, R. G.; Edwards, P. P.; Mazej, Z.; Žemva, B. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 997.

-
- (62) Baker, C. L.; Lincoln, F. J.; Johnson, A. W. S. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1991**, *47*, 891.
- (63) Baker, C. L.; Lincoln, F. J.; Johnson, A. W. S. *Australian Journal of Chemistry* **1992**, *45*, 1441.
- (64) Frueh, A. J.; Czamanske, G. K.; Knight, C. *Zeitschrift für Kristallographie* **1957**, *108*, 389.
- (65) Avilov, A. S.; Baranova, R. V. *Kristallografiya* **1972**, *17*, 219.
- (66) Tejada-Rosales, E. M.; Palacín, M. R.; Gómez-Romero, P. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V* **2000**, *39*, 209.
- (67) Gomez-Romero, P.; Tejada-Rosales, E. M.; Palacin, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 524.
- (68) Tejada-Rosales, E. M.; Rodríguez-Carvajal, J.; Casañ-Pastor, N.; Alemany, P.; Ruiz, E.; El-Fallah, M. S.; Alvarez, S.; Gómez-Romero, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6604.
- (69) Curda, J.; Klein, W.; Liu, H.; Jansen, M. *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 99.
- (70) Muñoz-Rojas, D.; Oró, J.; Gómez-Romero, P.; Fraxedas, J.; Casañ-Pastor, N. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 684.
- (71) Muñoz-Rojas, D.; Subías, G.; Fraxedas, J.; Gómez-Romero, P.; Casan-Pastor, N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6193.
- (72) Isac, L. A.; Duta, A.; Kriza, A.; Enesca, I. A.; Nanu, M. In *Journal of Physics: Conference Series*; IOP Publishing: 2007; Vol. 61, p 477.
- (73) Nozaki, H.; Shibata, K.; Ohhashi, N. *J. Solid State Chem.* **1991**, *91*, 306.
- (74) Buckel, W.; Hilsch, R. *Zeitschrift Fur Physik* **1950**, *128*, 324.
- (75) Chung, J. S.; Sohn, H. *J. Power Sources* **2002**, *108*, 226.
- (76) Mane, R. S.; Lokhande, C. D. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *65*, 1.
- (77) Kuchmii, S. Y.; Korzhak, A. V.; Raevskaya, A. E.; Kryukov, A. I. *Theor. Exp. Chem.* **2001**, *37*, 36.
- (78) Fjellvåg, H.; Grønvold, F.; Stølen, S.; Andresen, A. F.; Müller-Käfer, R.; Simon, A. *Zeitschrift für Kristallographie* **1988**, *184*, 111.
- (79) Liang, W.; Whangbo, M. H. *Solid state communications* **1993**, *85*, 405.
- (80) Bente, K. *Mineralogy and petrology* **1987**, *36*, 205.
- (81) Gainov, R. R.; Dooglav, A. V.; Pen'kov, I. N.; Mukhamedshin, I. R.; Mozgova, N. N.; Evlampiev, I. A.; Bryzgalov, I. A. *Physical Review B* **2009**, *79*, 075115.

-
- (82) Mazin, I. *Physical Review B* **2012**, *85*, 115133.
- (83) Evans, H. T.; Konnert, J. A. *Am. Mineral* **1976**, *61*, 996.
- (84) Gotsis, H. J.; Barnes, A. C.; Strange, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, *4*, 10461.
- (85) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Transactions* **2008**, 2832.
- (86) Mehrotra, P. K.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187.
- (87) Nozaki, H.; Shibata, K.; Ishii, M.; Yukino, K. *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 176.
- (88) Saito, S.; Kishi, H.; Nie, K.; Nakamaru, H.; Wagatsuma, F.; Shinohara, T. *Physical Review B* **1997**, *55*, 14527.
- (89) Di Benedetto, F.; Borgheresi, M.; Caneschi, A.; Chastanet, G.; Cipriani, C.; Gatteschi, D.; Pratesi, G.; Romanelli, M.; Sessoli, R. *Eur. J. Mineral.* **2006**, *18*, 283.
- (90) Isino, M.; Kanda, E. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, *35*, 1257.
- (91) Westrum Jr, E. F.; Stølen, S.; Grønvold, F. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1987**, *19*, 1199.
- (92) Itoh, Y.; Hayashi, A.; Yamagata, H.; Matsumura, M.; Koga, K.-i.; Ueda, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 1953.
- (93) Ishii, M.; Shibata, K.; Nozaki, H. *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 504.
- (94) Nakajima, T.; Isino, M.; Kanda, E. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1970**, *28*, 369.
- (95) Chattopadhyay, T.; Chetal, A. R. *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, *46*, 427.
- (96) Grioni, M.; Goedkoop, J. B.; Schoorl, R.; Degroot, F. M. F.; Fuggle, J. C.; Schafers, F.; Koch, E. E.; Rossi, G.; Esteva, J. M.; Karnatak, R. C. *Physical Review B* **1989**, *39*, 1541.
- (97) Li, D.; Bancroft, G. M.; Kasrai, M.; Fleet, M. E.; Feng, X. H.; Yang, B. X.; Tan, K. H. *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *21*, 317.
- (98) Nakai, I.; Sugitani, Y.; Nagashima, K.; Niwa, Y. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 789.
- (99) Perry, D. L.; Taylor, J. A. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 384.
- (100) Van der Laan, G.; Pattrick, R. A. D.; Henderson, C. M. B.; Vaughan, D. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 1185.
- (101) Pattrick, R. A. D.; Mosselmans, J. F. W.; Charnock, J. M.; England, K. E. R.; Helz, G. R.; Garner, C. D.; Vaughan, D. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 2023.
- (102) Kurmaev, E. Z.; Van Ek, J.; Ederer, D. L.; Zhou, L.; Callcott, T. A.; Perera, R. C. C.; Cherkashenko, V. M.; Shamin, S. N.; Trofimova, V. A.; Bartkowski, S. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 1687.

-
- (103) Tossell, J. A. *Phys. Chem. Miner.* **1978**, *2*, 225.
- (104) Buljan, A.; Llunell, M.; Ruiz, E.; Alemany, P. *Chemistry of materials* **2001**, *13*, 338.
- (105) Buljan, A.; Alemany, P.; Ruiz, E. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8060.
- (106) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. *J. Phys.-Condes. Matter* **2002**, *14*, 2745.
- (107) <http://www.uam.es/siesta>.
- (108) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Llunell, M. University of Torino, Torino, 2009.
- (109) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- (110) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (111) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.
- (112) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- (113) Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L.; Ugliengo, P. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 405.
- (114) Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L.; Ugliengo, P. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1693.
- (115) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Physical Review B* **1996**, *54*, 16533.
- (116) Troullier, N.; Martins, J. L. *Physical Review B* **1991**, *43*, 1993.
- (117) Kleinman, L.; Bylander, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425.
- (118) Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* **1999**, *215*, 809.
- (119) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188.
- (120) De La Pierre, M.; Orlando, R.; Maschio, L.; Doll, K.; Ugliengo, P.; Dovesi, R. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1775.
- (121) Guerra, C. F.; Handgraaf, J. W.; Baerends, E. J.; Bickelhaupt, F. M. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 189.
- (122) Casaca, A.; Lopes, E. B.; Gonçalves, A. P.; Almeida, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 015701.
- (123) Llanos, J.; Tejada, M.; Contrerasortega, C.; Mujica, C. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1991**, 1068.

-
- (124) Llanos, J.; Contrerasortega, C.; Mujica, C.; Vonschnering, H. G.; Peters, K. *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 39.
- (125) Llanos, J.; Buljan, A.; Mujica, C. *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 43.
- (126) Mujica, C.; Duran, R.; Llanos, J.; Clavijo, R. *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 483.
- (127) Llanos, J.; Buljan, A.; Mujica, C.; Ramirez, R. *J. Alloys Compd.* **1996**, *234*, 40.
- (128) Hall, S. R.; Stewart, J. M. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1973**, *29*, 579.
- (129) Kratz, T.; Fuess, H. *Zeitschrift fuer Kristallographie* **1989**, *186*, 167.
- (130) Engin, T. E.; Powell, A. V.; Hull, S. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2272.
- (131) Pauling, L.; Brockway, L. O. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1932**, *82*, 188.
- (132) Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **1976**, *32*, 751.
- (133) Teranishi, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1961**, *16*, 1881.
- (134) Teranishi, T.; Sato, K.; Kondo, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1974**, *36*, 1618.
- (135) Teranishi, T.; Sato, K. *Le Journal de Physique Colloques* **1975**, *36*, C3.
- (136) Donnay, G.; Corliss, L. M.; Donnay, J. D. H.; Elliott, N.; Hastings, J. M. *Physical Review* **1958**, *112*, 1917.
- (137) Diguseppe, A.; Steger, J.; Wold, A.; Kostiner, E. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1828.
- (138) Craig, J. R.; Scott, S. D. In *Mineralogical Society of America*; H. Ribbe., e. P., Ed. Washington, D. C, 1976, p CS58.
- (139) Lamarche, A. M.; Woolley, J. C.; Lamarche, G.; Swainson, I. P.; Holden, T. M. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *186*, 121.
- (140) Aramu, F.; Bressani, T.; Manca, P. *Il Nuovo Cimento B Series 10* **1967**, *51*, 370.
- (141) Frank, E. *Il Nuovo Cimento B Series 10* **1968**, *58*, 407.
- (142) Herzenberg, C. L. *Il Nuovo Cimento B (1965-1970)* **1968**, *53*, 516.
- (143) Raj, D.; Chandra, K.; Puri, S. P. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1968**, *24*, 39.
- (144) Boekema, C.; Krupski, A. M.; Varasteh, M.; Parvin, K.; Van Til, F.; Van Der Woude, F.; Sawatzky, G. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 559.
- (145) Hamajima, T.; Kambara, T.; Gondaira, K. I.; Oguchi, T. *Physical Review B* **1981**, *24*, 3349.
- (146) Edelbro, R.; Sandstrom, A.; Paul, J. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *206*, 300.

- (147) de Oliveira, C.; Duarte, H. A. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 1319.
- (148) de Lima, G. F.; de Oliveira, C. u.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. I. A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10709.
- (149) Lovesey, S. W.; Knight, K. S.; Detlefs, C.; Huang, S. W.; Scagnoli, V.; Staub, U. *J. Phys.-Condes. Matter* **2012**, *24*, 7.
- (150) Woolley, J. C.; Lamarche, A. M.; Lamarche, G.; delRe, R. B.; Quintero, M.; GonzalezJimenez, F.; Swainson, I. P.; Holden, T. M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1996**, *164*, 154.
- (151) Knight, K. S.; Marshall, W. G.; Zochowski, S. W. *Can. Mineral.* **2011**, *49*, 1015.
- (152) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. *Physical Review B* **1998**, *57*, 1505.
- (153) Mosey, N. J.; Liao, P.; Carter, E. A. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 13.
- (154) Khabibullin, I. K.; Garifyanov, N. N.; Matukhin, V. L. *Russian Physics Journal* **2008**, *51*, 767.
- (155) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- (156) Ruiz, E.; Llunell, M.; Alemany, P. *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 400.
- (157) Coldea, R.; Hayden, S. M.; Aeppli, G.; Perring, T. G.; Frost, C. D.; Mason, T. E.; Cheong, S. W.; Fisk, Z. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5377.
- (158) Toader, A. M.; Goff, J. P.; Roger, M.; Shannon, N.; Stewart, J. R.; Enderle, M. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 4.
- (159) Moreira, I. D. R.; Calzado, C. J.; Malrieu, J. P.; Illas, F. *New J. Phys.* **2007**, *9*, 25.
- (160) Moreira, I. D. R.; Calzado, C. J.; Malrieu, J. P.; Illas, F. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 4.
- (161) Moreira, I. D. R.; Illas, F.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Ben Amor, N.; Maynau, D. *Physical Review B* **1999**, *59*, R6593.
- (162) Engin, T. E.; Powell, A. V.; Hull, S. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2272.
- (163) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860.
- (164) Bencini, A.; Totti, F.; Daul, C. A.; Doclo, K.; Fantucci, P.; Barone, V. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5022.
- (165) Grafenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748.
- (166) Polo, V.; Kraka, E.; Cremer, D. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 291.

-
- (167) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- (168) Popov, V. V.; Kizhaev, S. A.; Rud, Y. V. *Physics of the Solid State* **2011**, *53*, 71.
- (169) <http://alps.comp-phys.org/>.
- (170) Albuquerque, A. F.; Alet, F.; Corboz, P.; Dayal, P.; Feiguin, A.; Fuchs, S.; Gamper, L.; Gull, E.; Gurtler, S.; Honecker, A.; Igarashi, R.; Korner, M.; Kozhevnikov, A.; Lauchli, A.; Manmana, S. R.; Matsumoto, M.; McCulloch, I. P.; Michel, F.; Noack, R. M.; Pawłowski, G.; Pollet, L.; Pruschke, T.; Schollwock, U.; Todo, S.; Trebst, S.; Troyer, M.; Werner, P.; Wessel, S.; Collaboration, A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 1187.
- (171) Fong, R.; Dahn, J. R.; Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Jones, C. H. W. *Physical Review B* **1989**, *39*, 4424.
- (172) Mujica, C.; Páez, J.; Llanos, J. *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29*, 263.
- (173) Llanos, J.; Valenzuela, P.; Mujica, C.; Buljan, A.; Ramirez, R. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 31.
- (174) Oledzka, M.; Ramanujachary, K. V.; Greenblatt, M. *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 1491.
- (175) Ramirez, R.; Mujica, C.; Buljan, A.; Llanos, J. *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2001**, *46*, 235.
- (176) Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Jones, C. H. W.; Fong, R.; Dahn, J. R. *Physical Review B* **1988**, *37*, 3699.
- (177) Brec, R.; Dugast, A.; Lemehaute, A. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 619.
- (178) Melendres, C. A.; Tani, B. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2850.
- (179) Badwal, S. P. S.; Thorn, R. J. *J. Solid State Chem.* **1982**, *43*, 163.
- (180) McKinnon, W. R.; Dahn, J. R. *Solid State Commun.* **1984**, *52*, 245.
- (181) Oledzka, M.; Ramanujachary, K. V.; Greenblatt, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 322.
- (182) Whangbo, M.-H.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093.
- (183) Whangbo, M. H.; Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Proc. R. Soc. London Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **1979**, *366*, 23.
- (184) Pearson, W. B. *J. Solid State Chem.* **1985**, *56*, 278.
- (185) Bruce, P. G. *Solid state electrochemistry*; Cambridge University Press, 1997; Vol. 5.
- (186) Van der Ven, A.; Marianetti, C.; Morgan, D.; Ceder, G. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 21.
- (187) Van der Ven, A.; Ceder, G. *Physical Review B* **1999**, *59*, 742.
- (188) Van der Ven, A.; Aydinol, M. K.; Ceder, G.; Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* **1998**, *58*, 2975.

-
- (189) Aydinol, M. K.; Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3832.
- (190) Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Canadell, E. In *Principles and Applications of Density in Inorganic Chemistry II*; Kaltsoyannis, N., McGrady, J. E., Eds. 2004; Vol. 113, p 103.
- (191) Amorim, R. G.; Verissimo-Alves, M.; Rino, J. P. *Computational Materials Science* **2006**, *37*, 349.
- (192) Murnaghan, F. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1944**, *30*, 244.
- (193) Conejeros, S.; Sanchez, V.; Llanos, J.; Alemany, P.; Padilla-Campos, L. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **2010**, *225*, 475.
- (194) Conejeros, S.; Alemany, P.; Llunell, M.; Sanchez, V.; Llanos, J.; Padilla-Campos, L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 362.
- (195) Reed, J.; Ceder, G. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4513.
- (196) PadillaCampos, L.; ToroLabbe, A. *Theochem-J. Mol. Struct.* **1997**, *390*, 183.
- (197) Shiang, K. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9994.
- (198) Van der Ven, A.; Ceder, G. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 045901.
- (199) Jang, Y.-I.; Neudecker, B. J.; Dudney, N. J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A74.
- (200) Aydinol, M. K.; Kohan, A. F.; Ceder, G.; Cho, K.; Joannopoulos, J. *Physical Review B* **1997**, *56*, 1354.
- (201) Arroyo-de Dompablo, M. E.; Gallardo-Amores, J. M.; Amador, U. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A564.
- (202) Ding, W.; Wang, X.; Peng, H.; Hu, L. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *137*, 872.
- (203) Padilla-Campos, L.; Toro-Labbé, A. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1995**, *330*, 223.
- (204) Ceder, G. *Computational Materials Science* **1993**, *1*, 144.
- (205) Tepesch, P. D.; Garbulsky, G. D.; Ceder, G. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 2272.
- (206) Monceau, P. *Advances in Physics* **2012**, *61*, 325.
- (207) Thorne, R. E. *Phys. Today* **1996**, *49*, 42.
- (208) Monceau, P.; Ong, N. P.; Portis, A. M.; Meerschaut, A.; Rouxel, J. *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *37*, 602.
- (209) Meerschaut, A.; Rouxel, J. *Journal of the Less-Common Metals* **1975**, *39*, 197.

- (210) Hodeau, J. L.; Marezio, M.; Roucau, C.; Ayroles, R.; Meerschaut, A.; Rouxel, J.; Monceau, P. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1978**, *11*, 4117.
- (211) Canadell, E.; Doublet, M. L.; Iung, C. *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*, 2012.
- (212) Canadell, E.; Rachidi, I. E. I.; Pouget, J. P.; Gressier, P.; Meerschaut, A.; Rouxel, J.; Jung, D.; Evain, M.; Whangbo, M. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1401.
- (213) Shima, N. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1982**, *51*, 11.
- (214) Schäfer, J.; Rotenberg, E.; Kevan, S.; Blaha, P.; Claessen, R.; Thorne, R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 196403.
- (215) Moret, R.; Pouget, J. P. In *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*; Springer: 1986, p 87.
- (216) Bjerkelu.E; Fermor, J. H.; Kjekshus, A. *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1836.
- (217) Meerschaut, A.; Guemas, L.; Rouxel, J. *J. Solid State Chem.* **1981**, *36*, 118.
- (218) Monceau, P. *Advances in Physics* **2012**, *61*, 37.
- (219) Monceau, P.; Peyrard, J.; Richard, J.; Molinie, P. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 161.
- (220) Briggs, A.; Monceau, P.; Nunezregueiro, M.; Peyrard, J.; Ribault, M.; Richard, J. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1980**, *13*, 2117.
- (221) Fuller, W. W.; Chaikin, P. M.; Ong, N. P. *Physical Review B* **1981**, *24*, 1333.
- (222) Regueiro, M. N.; Mignot, J. M.; Castello, D. *EPL (Europhysics Letters)* **1992**, *18*, 53.
- (223) Noma, S.; Saito, T.; Ekino, T.; Akimitsu, J.; Sueno, S. *Physical Review B* **1993**, *48*, 9620.
- (224) Bullett, D. W. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1982**, *15*, 3069.
- (225) Yamaya, K.; Oomi, G. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1983**, *52*, 1886.
- (226) Bullett, D. W. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1979**, *12*, 277.
- (227) Shima, N. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1983**, *52*, 578.
- (228) Kokalj, A. *J. Mol. Graphics Modell.* **1999**, *17*, 176.
- (229) Whangbo, M. H.; Gressier, P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1305.
- (230) Ross, J.; Wang, Z.; Slichter, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 663.
- (231) Meerschaut, A.; Rouxel, J. In *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*; Rouxel, J., Ed.; Springer Netherlands: 1986; Vol. 5, p 205.

-
- (232) Bickelhaupt, F. M.; Hommes, N.; Guerra, C. F.; Baerends, E. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 2923.
- (233) Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- (234) Wilson, J. A. *Physical Review B* **1979**, *19*, 6456.
- (235) Fleming, R. M.; Polo, J. A.; Coleman, R. V. *Physical Review B* **1978**, *17*, 1634.
- (236) Taylor, J. C.; Wilson, P. W. *Journal of the Less Common Metals* **1974**, *34*, 257.
- (237) Burns, P. C.; Hawthorne, F. C. *American Mineralogist* **1993**, *78*, 187.
- (238) Oeckler, O.; Simon, A. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures* **2000**, *215*.
- (239) Asbrink, S.; Norrby, L. J. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1970**, *26*, 8.
- (240) Zachwieja, U.; Jacobs, H. *Journal of the Less Common Metals* **1990**, *161*, 175.
- (241) Møuller, M. H.; Jeitschko, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1982**, *491*, 225.
- (242) Hibble, S. J.; Cheyne, S. M.; Hannon, A. C.; Eversfield, S. G. *Inorganic chemistry* **2002**, *41*, 4990.
- (243) Oswald, H. R.; Reller, A.; Schmalte, H. W.; Dubler, E. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **1990**, *46*, 2279.
- (244) Berger, R.; Tergenius, L.-E. *Journal of alloys and compounds* **1994**, *203*, 203.
- (245) Brese, N. E.; O'Keeffe, M.; Young Jr, V. G.; Von Dreele, R. B. *Journal of Solid State Chemistry* **1989**, *83*, 1.
- (246) Morgan, P. E. D.; Partin, D. E.; Chamberland, B. L.; O'Keeffe, M. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, *121*, 33.
- (247) Brown, D. B.; Zubieta, J. A.; Vella, P. A.; Wroblewski, J. T.; Watt, T.; Hatfield, W. E.; Day, P. *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 1945.
- (248) Köhler, B. U.; Jansen, M. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1986**, *543*, 73.
- (249) McCammon, C.; Zhang, J.; Hazen, R. M.; Finger, L. W. *American Mineralogist* **1992**, *77*, 937.
- (250) Llanos, J.; Valenzuela, P.; Mujica, C.; Buljan, A.; Ramírez, R. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, *122*, 31.

-
- (251) Fischer, P.; Schwarzenbach, D.; Rietveld, H. M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1971**, *32*, 543.
- (252) Kurzydłowski, D.; Derzsi, M.; Budzianowski, A.; Jagličić, Z.; Koźmiński, W.; Mazej, Z.; Grochala, W. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 2919.
- (253) Lutar, K.; Milicev, S.; Zemva, B.; Muller, B. G.; Bachmann, B.; Hoppe, R. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1991**, *28*, 1335.
- (254) Guo, G.-C.; Wang, Q.-M.; Mak, T. C. W. *Journal of chemical crystallography* **1999**, *29*, 561.
- (255) Norby, P.; Dinnebier, R.; Fitch, A. N. *Inorganic chemistry* **2002**, *41*, 3628.
- (256) Jansen, M.; Fischer, P. *Journal of the Less Common Metals* **1988**, *137*, 123.
- (257) Jansen, M. *Zeitschrift für Naturforschung* **1975**, *30B*, 854.
- (258) Bindi, L.; Spry, P. G.; Pratesi, G. *The Canadian Mineralogist* **2006**, *44*, 207.
- (259) Hall, S. R.; Stewart, J. M. *Acta Crystallographica B* **1973**, *29*, 579.
- (260) Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 1625.
- (261) Standke, B.; Jansen, M. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1986**, *535*, 39.
- (262) Yvon, K.; Bezinge, A.; Tissot, P.; Fischer, P. *Journal of Solid State Chemistry* **1986**, *65*, 225.
- (263) Hull, S.; Keen, D. A. *Physical Review B* **1999**, *59*, 750.
- (264) Hoppe, R.; Homann, R. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1970**, *379*, 193.
- (265) Fischer, R.; Müller, B. G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 2592.
- (266) Owen, E. A.; Williams, G. I. *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1954**, *67*, 895.
- (267) Fong, R.; Dahn, J.; Batchelor, R.; Einstein, F.; Jones, C. *Physical Review B* **1989**, *39*, 4424.
- (268) Range, K. J.; Engert, G.; Zabel, M. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* **1974**, *29*, 807.
- (269) Tams, G.; Müller-Buschbaum, H. *Journal of Alloys and Compounds* **1992**, *189*, 241.
- (270) Migeon, H. N.; Courtois, A.; Zanne, M.; Gleitzer, C.; Aubry, J. *Revue De Chimie Minerale* **1975**, *12*, 203.

-
- (271) Seidel, H.; Ehrhardt, H.; Viswanathan, K.; Johannes, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1974**, *410*, 138.
- (272) Liu, X.; Dronskowski, R.; Kremer, R. K.; Ahrens, M.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11013.
- (273) Mansmann, M. *Zeitschrift für Kristallographie* **1965**, *122*, 399.
- (274) Soderquist, R. *Acta Crystallographica Section B* **1968**, *24*, 450.
- (275) Kirfel, A.; Eichhorn, K. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **1990**, *46*, 271.
- (276) Hull, S.; Keen, D. A. *Physical Review B* **1994**, *50*, 5868.
- (277) Makovicky, E. *Rev. min. and geochemistry* **2006**, *61*, 7.