



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

Estudio teórico de la estabilidad de compuestos del tipo ABO_4

Tesis que presenta

Pricila Betbirai Romero Vázquez

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Nanociencias y materiales avanzados

Director de la Tesis:

Dr. Sinhué López Moreno

San Luis Potosí, S.L.P., 11 de septiembre de 2023



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **Estudio teórico de la estabilidad de compuestos del tipo ABO_4** presentada para obtener el Grado de Doctora en Ciencias Aplicadas en la opción Nanociencia y Nanotecnología fue elaborada por **Pricila Betbirai Romero Vázquez** y aprobada el **11 de septiembre de 2023** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Sinhué López Moreno
(Director de la tesis)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Nanociencias y materiales avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., bajo la dirección del Dr. Sinhué López Moreno .

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 785425) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

(Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.)

Dedicatoria

La primera persona que se me viene a la mente cada que lograba algo pequeño durante mi doctorado, eres tú papá, solo me dejaste en el principio de esta aventura y fuiste a otro lugar, pero debo agradecer que me has dado la fuerza para seguir adelante, la inspiración desde que soy una niña, me diste las herramientas para ser una persona constante e intentar ser tan responsable y puntual como tu lo eras. Me dejaste muy pronto en esta vida, pero se que algún día volveremos a estar juntos, mientras tanto te mando un beso y un abrazo, se que un día podremos celebrar todos los cumpleaños pendientes, metas y logros cumplidos, por lo pronto se nos acumulan, cuando volvamos a vernos tendremos fiesta infinita. Te amaré siempre.

La segunda persona a la que dedico este logro de mi vida es a mi mamá, por ser la persona más valiente que conozco, por seguir creyendo en mi a pesar que después de nuestra pérdida ya no quería seguir con esto, por enseñarme todos los días a intentarlo de nuevo, por estar en mis noches de desvelo, por alegrarme los días, por poner todo de tu parte para verme cumplir nuestro sueño, te amaré siempre.

Además tuve la gran dicha de tener un amigo de sangre, mi hermano, que siempre ha estado ahí para escucharme, para entenderme y apoyarme.

De forma general, esto lo dedico a mi familia, que es lo más bello y valioso que tengo, que sin importar que sea o en lo que me haya equivocado o lo que me falte por hacer siempre me han hecho sentir segura, amada y respetada. No tengo palabras para agradecerles todo esto que he logrado por su apoyo.

Les amo infinitamente.

También durante todo este camino he encontrado personas valiosas que han aportado felicidad y buenos recuerdos a mi vida. A estas personas las puedo llamar amigos, los cuales han hecho ligera, amena y sencilla esta aventura fuera de casa, les amo y les dedico este logro.

Agradecimientos

A mi asesor el Dr. Sinhué López Moreno, Investigador por México, Miembro del SNI con Nivel II, por ser un gran guía, por su paciencia, por enseñar con el ejemplo y por darme las herramientas necesarias para seguir en este camino.

Para el Dr. José Luis Morán López, Coordinador del Grupo de Ciencias e Ingeniería Computacionales, Miembro del SNI Nivel Emérito, por formar parte de mi comité tutorial, interesarse en el trabajo y siempre dar consejos apropiados.

Al dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco, Investigador por México, por su interés y por seguir de cerca la investigación doctoral.

Al Dr. Raúl Pérez Bustamante, Investigador por México en COMIMSA, por siempre ser positivo y animarme en este camino.

Al Centro Nacional de Supercómputo (CNS), por su infraestructura ya que sin ella no se hubiera logrado esta investigación.

Índice general

1. Introducción	8
1.1. Objetivos	9
2. Fundamentos teóricos y antecedentes	11
2.1. Visión general de la teoría del funcional de la densidad	11
2.2. Hamiltoniano de muchos cuerpos	12
2.3. Teoremas de Hohenberg-Khon	13
2.4. Ecuaciones de de Kohn-Sham	14
2.5. El funcional de correlación e intercambio	16
2.6. Teorema de Bloch	17
2.7. Puntos k	19
2.8. Conjunto de Ondas planas	19
2.9. Pseudopotenciales	22
2.10. Código VASP	23
2.11. Estructura electrónica	23
2.12. Elasticidad, propiedades mecánicas y anisotropía	27
2.13. Propiedades vibracionales	32
2.14. Celda de Yunque de Diamante (DAC)	33
2.15. Transiciones estructurales	35
2.16. Compuestos ABO_4	37
2.17. Detalles computacionales	41
3. Molibdatos $AMoO_4$	43
3.1. Descripción de los molibdatos	43
3.2. Parámetros estructurales	44
3.3. Estructura electrónica	46
3.4. Propiedades elásticas	50
3.5. Propiedades mecánicas	52
3.6. Anisotropía elástica	54
3.7. Propiedades vibracionales	56
4. Wolframatos AWO_4	60
4.1. Descripción de los wolframatos	60
4.2. Parámetros estructurales	61
4.3. Estructura electrónica	63

4.4.	Propiedades elásticas	67
4.5.	Propiedades mecánicas	69
4.6.	Anisotropía elástica	70
4.7.	Propiedades vibracionales	71
5.	Pertecnetato ATcO₄	76
5.1.	Descripción de los pertecnetatos	76
5.2.	Parámetros estructurales	77
5.3.	Estructura electrónica	80
5.4.	Propiedades elásticas	83
5.5.	Propiedades mecánicas	85
5.6.	Anisotropía elástica	87
5.7.	Propiedades vibracionales	88
6.	Perrenatos AReO₄	92
6.1.	Descripción de los perrenatos	92
6.2.	Parámetros estructurales	93
6.3.	Propiedades electrónicas	96
6.4.	Propiedades elásticas	99
6.5.	Propiedades mecánicas	101
6.6.	Anisotropía elástica	102
6.7.	Propiedades vibracionales	105
7.	CdMoO₄ bajo presión	108
7.1.	Antecedentes	108
7.2.	Parámetros estructurales	109
7.3.	Propiedades elásticas	112
7.4.	Propiedades mecánicas	114
7.5.	Anisotropía elástica	115
7.6.	Propiedades vibracionales	116
8.	Estabilidad de la fase II del FeVO₄	120
8.1.	Antecedentes	120
8.2.	Parámetros estructurales	121
8.3.	Estructura electrónica	123
8.4.	Propiedades elásticas	125
8.5.	Propiedades mecánicas	126
8.6.	Anisotropía elástica	127
8.7.	Propiedades vibracionales	129
9.	Conclusiones y Perspectivas	131
A.	Publicaciones y artículos en proceso	134

Índice de tablas

2.1. Relación entre el sistema cristalino y el número de c_{ij}	29
3.1. Parámetros estructurales de los molibdatos	44
3.2. Distancias interatómicas dentro de los poliedros AO_8 y MoO_4	45
3.3. Ubicación, Laplaciano y elipticidad de los BCP de los molibdatos	49
3.4. Contantes elásticas de los molibdatos	51
3.5. Propiedades mecánicas de los molibdatos	53
3.6. Frecuencias de los fonones de los molibdatos	56
4.1. Parámetros estructurales de los wolframatos	61
4.2. Distancias interatómicas dentro de los poliedros AO_8 y WO_4	62
4.3. Ubicación, Laplaciano y elipticidad de los BCP de los wolframatos	66
4.4. Contantes elásticas de los wolframatos	68
4.5. Propiedades mecánicas de los wolframatos	69
4.6. Frecuencias de los fonones de los wolframatos	72
5.1. Parámetros estructurales de los pernectatos	77
5.2. Distancias interatómicas dentro de los poliedros AO_8 y TcO_4	79
5.3. Ubicación, Laplaciano y elipticidad de los BCP de los molibdatos	82
5.4. Constantes elásticas de los pertecnetatos	84
5.5. Propiedades mecánicas de los pertecnetatos	86
5.6. Frecuencias de los fonones de los pertecnetatos	89
6.1. Parámetros estructurales de los perrenatos	93
6.2. Distancias interatómicas dentro de los poliedros AO_8 y ReO_4	95
6.3. Ubicación, Laplaciano y elipticidad de los BCP de los perrenatos	98
6.4. Contantes elásticas de los perrenatos	99
6.5. Propiedades mecánicas de los perrenatos	101
6.6. Frecuencias de los fonones de los perrenatos	104
7.1. Parámetros estructurales del $CdMoO_4$ en la fase scheelita y fergusonita.	109
7.2. Contantes elásticas para $CdMoO_4$ en la fase scheelita y fergusonita.	112
7.3. Frecuencias de los fonones, $d\omega/dP$ y para el $CdMoO_4$	117
8.1. Contantes elásticas a ≈ 0 GPa para la fase II del $FeVO_4$	125
8.2. Frecuencias de los fonones, $d\omega/dp$ y γ para la fase II del $FeVO_4$	128

Índice de figuras

2.1.	Representación de la región atómica e intersticial en un sólido	21
2.2.	Dimensionalidad en materiales y diagrama de flujo de autoconsistencia. . .	24
2.3.	Representación los puntos críticos	26
2.4.	Representación de las constantes elásticas.	29
2.5.	Diagrama general de una celda de yunque de diamante	34
2.6.	Representación de potenciales termodinámicos en transiciones de fase . . .	36
2.7.	Curvas de Volumen-Energía y Presión-Entalpía	37
2.8.	Diagrama de Bastide	39
2.9.	Estructura tipo scheelita y área central del diagrama de Bastide	40
2.10.	Estructura tipo fergusonita y CrVO_4	41
3.1.	Parámetros de red de los molibdatos como función de r_A	45
3.2.	Distancias interatómicas d_{A-O_n} , V_{AO_8} y Δ_d como función de r_A	46
3.3.	Estructura electrónica de los molibdatos de isoelectrónicos	47
3.4.	Estructura electrónica de los molibdatos AMoO_4 ($A = \text{Cd}, \text{Eu}, \text{Pb}$)	48
3.5.	Brecha electrónica de los molibdatos como función de r_A	49
3.6.	BCPs y Laplaciano de los molibdatos como función de r_A	50
3.7.	Constantes elásticas de los molibdatos como función de r_A	52
3.8.	Propiedades mecánicas de los molibdatos como función de r_A	54
3.9.	Anisotropía elástica de los molibdatos como función de r_A	55
3.10.	Espectro de fonones y PDOS de los molibdatos	58
3.11.	Frecuencias de los fonones de los molibdatos como función de $u^{-1/2}$	59
4.1.	Parámetros de red de los wolframatos como función de r_A	62
4.2.	Dependencia de d_x , V_{AO_8} y Δ_d como función de r_A	63
4.3.	Estructura electrónica de los wolframatos de isoelectrónicos	64
4.4.	Estructura electrónica de los wolframatos AWO_4 ($A = \text{Pb}, \text{Eu}$)	65
4.5.	Brecha electrónica de los wolframatos como función de r_A	65
4.6.	BCPs y Laplaciano de los wolframatos como función de r_A	66
4.7.	Constantes elásticas de los wolframatos como función de r_A	68
4.8.	Propiedades mecánicas de los wolframatos como función de r_A	70
4.9.	Anisotropía elástica de los wolframatos como función de r_A	71
4.10.	Espectro de fonones y PDOS de los wolframatos	73
4.11.	Frecuencias de los fonones de los wolframatos como función de $u^{-1/2}$. . .	74
5.1.	Parámetros de red de los pernectatos como función de r_A	78

5.2.	Distancias interatómicas d_{A-O_n} , V_{AO_8} y Δ_d como función de r_A	79
5.3.	Estructura electrónica de los pertecnetatos de isoelectrónicos	80
5.4.	Estructura electrónica de los pertecnetatos $ATcO_4$ ($A = Ag, Tl$)	81
5.5.	Brecha electrónica de los pertecnetatos como función de r_A	81
5.6.	BCPs y Laplaciano de los pertecnetatos como función de r_A	83
5.7.	Constantes elásticas de los pertecnetatos como función de r_A	85
5.8.	Propiedades mecánicas de los pertecnetatos como función de r_A	86
5.9.	Anisotropía elástica de los pertecnetatos como función de r_A	87
5.10.	Espectro de fonones y PDOS de los pertecnetatos	90
5.11.	Frecuencias de los fonones de los pertecnetatos como función de $u^{-1/2}$	91
6.1.	Parámetros de red de los perrenatos como función de r_A	94
6.2.	Distancias interatómicas d_{A-O_n} , V_{AO_8} y Δ_d como función de r_A	95
6.3.	Estructura electrónica de los perrenatos isoelectrónicos	96
6.4.	Estructura electrónica de los perrenatos $AREO_4$ ($A = Ag, Tl$)	97
6.5.	Brecha electrónica de los perrenatos como función de r_A	98
6.6.	BCPs y Laplaciano de los perrenatos como función de r_A	99
6.7.	Constantes elásticas de los perrenatos como función de r_A	101
6.8.	Propiedades mecánicas de los perrenatos como función de r_A	103
6.9.	Anisotropía elástica de los perrenatos como función de r_A	103
6.10.	Espectro de fonones y PDOS de los perrenatos	106
6.11.	Frecuencias de los fonones de los perrenatos como función de $u^{-1/2}$	107
7.1.	Curvas de volumen-energía para el $CdMoO_4$	110
7.2.	Evolución del V , a , b y c como función de P para el $CdMoO_4$	111
7.3.	Parámetros estructurales como función de P para el $CdMoO_4$	111
7.4.	Constantes elásticas como función de P para el $CdMoO_4$	113
7.5.	Evolución de las propiedades mecánicas como función de P para $CdMoO_4$	115
7.6.	Anisotropía elástica como función de P para $CdMoO_4$	116
7.7.	Frecuencias de los fonones como función de P para $CdMoO_4$	118
7.8.	Modos vibracionales con coeficiente de presión negativo de la scheelita.	119
8.1.	Diagrama de secuencia estructural para el $FeVO_4$	121
8.2.	Parámetros cristalográficos como función de P para el $FeVO_4$	122
8.3.	Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) a 0 y 9.6 GPa del $FeVO_4$	123
8.4.	BCPs y Laplaciano como función de P para el $FeVO_4$	124
8.5.	Constantes elásticas como función de P para el $FeVO_4$	125
8.6.	Propiedades mecánicas como función de P para el $FeVO_4$	126
8.7.	Anisotropía elástica como función de P para el $FeVO_4$	127
8.8.	Frecuencias con $d\omega/dP$ negativo para el $FeVO_4$	129
8.9.	Espectro de fonones y PDOS a ≈ 0 y 9.6 GPa para el $FeVO_4$	130
9.1.	Módulo de compresibilidad vs $\nabla^2\rho_{BCP}$ en el dodecaedro AO_8	132

Resumen

En esta tesis doctoral se hizo un estudio teórico basado en cálculos de primeros principios de la estabilidad de compuestos ABO_4 a presión ambiente y/o bajo condiciones extremas de presión. Por una parte, el trabajo de investigación se enfoca en realizar una caracterización sistemática de la estructura cristalina y de propiedades electrónicas, elásticas, vibracionales y mecánicas de compuestos ABO_4 (wolframatos AWO_4 , molibdatos $AMoO_4$, pertecnetatos $ATcO_4$ y perrenatos $AreO_4$) con estructura tipo scheelita a presión ambiente. Como resultado, se presenta la relación entre las propiedades estudiadas, a partir de lo cual los resultados muestran que existen tendencias marcadas en las distintas propiedades como función del radio iónico de los cationes A y B . Por otra parte, se caracterizaron las mismas propiedades mencionadas para el $CdMoO_4$ y el $FeVO_4$ -II bajo presión. En el primer caso, se analizó la transición de fase inducida por presión scheelita–fergusonita, la cual ha sido motivo de controversias en la literatura. Nuestros resultados aportan información valiosa para entender el comportamiento del $CdMoO_4$ bajo presión, determinando la presión de transición y la evolución de las propiedades que describen la transición de segundo orden observada. En el segundo caso, el trabajo se enfoca en determinar la estabilidad de la estructura tipo $CrVO_4$ del $FeVO_4$, de la cual se conoce muy poca información en la literatura. A partir de nuestro estudio, se determinó que la estructura tipo $CrVO_4$ es elástica y dinámicamente estable. Mientras que, los resultados de las propiedades elásticas y mecánicas bajo presión, sugieren que el $FeVO_4$ -II podría experimentar la transición de fase de primer orden $CrVO_4$ –wolframita, tal como sucede en el $CrVO_4$, $InVO_4$ y $TlVO_4$.

Abstract

In this doctoral thesis, a theoretical study was made based on first-principles calculations of the stability of ABO_4 compounds at ambient pressure and/or under extreme pressure conditions. On the one hand, the research work focuses on carrying out a systematic characterization of the crystalline structure and the electronic, elastic, vibrational, and mechanical properties of ABO_4 compounds (tungstates AWO_4 , molybdates $AMoO_4$, pertechnetates $ATcO_4$ and perrhenates $AREO_4$) with a scheelite-type structure at ambient pressure. As a result, the relationship between the properties studied is presented, from which the results show that there are marked trends in the different properties as a function of the ionic radius of the cations A and B . On the other hand, the same properties mentioned were characterized for $CdMoO_4$ and $FeVO_4$ -**II** under pressure. In the first case, the phase transition induced by scheelite–fergusonite pressure was analyzed, which has been controversial in the literature. Our results provide valuable information to understand the behavior of $CdMoO_4$ under pressure, determining the transition pressure and the evolution of the properties that describe the observed second-order transition. In the second case, the work focuses on determining the stability of the $CrVO_4$ -type structure of $FeVO_4$, about which very little information is known in the literature. From our study, it was determined that the $CrVO_4$ -type structure is elastic and dynamically stable. Whereas, the results of the elastic and mechanical properties under pressure suggest that $FeVO_4$ -**II** could experience the first-order phase transition $CrVO_4$ -type–wolframite, as it happens in $CrVO_4$, $InVO_4$, and $TiVO_4$.

Capítulo 1

Introducción

En las últimas dos décadas ha incrementado el interés por estudiar a los compuestos ABO_4 , debido a su importancia en áreas tales como la ciencia de materiales, química y física [1], entre otras. Estos óxidos ternarios se conforman por dos cationes y un anión. Debido a algunos parámetros físicos y químicos como tamaño del radio iónico de los cationes, naturaleza atómica de los mismos y la forma en que los cationes se enlacen con el anión, conforman un gran número de familias con distintas propiedades y aplicaciones. Por lo tanto, hay una gran cantidad de estudios dedicados a caracterizar la estructura cristalina [2] y las propiedades electrónicas [3], elásticas [4], mecánicas [5], térmicas [6] y vibracionales [7]. Esta tesis se centra en el estudio teórico de la estabilidad de compuestos ABO_4 a condiciones ambiente y bajo presión. En este trabajo se han estudiado tres tipos de estructuras: la tipo scheelita, la tipo $CrVO_4$ y la tipo fergusonita.

Para la estructura tipo scheelita se presentan 4 familias que son: molibdatos $AMoO_4$, wolframatos AWO_4 ($A = Cd, Ca, Eu, Sr, Pb, Ba, Ra$), pertecnetatos $ATcO_4$ y perrenatos $AReO_4$ ($A = Na, Ag, K, Tl, Rb, Cs$). Las dos primeras familias han sido ampliamente estudiadas experimentalmente a condiciones ambiente y bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Así mismo, los cálculos de primeros principios, basados en la teoría del funcional de la densidad, han demostrado ser una herramienta poderosa para estudiar, describir, predecir y analizar las propiedades de estos compuestos a diferentes condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, algunos compuestos de la familia de los molibdatos ($RaMoO_4$ y $EuMoO_4$) y wolframatos ($RaWO_4$) no han sido tan estudiados tanto teórica como experimentalmente. A la fecha solo se han reportado algunos parámetros cristalográficos [8], debido a la naturaleza radioactiva del Ra en el $RaMoO_4$ y en el $RaWO_4$. Mientras que del $EuMoO_4$ solo se ha reportado la secuencia de transición [9] y sus propiedades luminiscentes [10]. Por otro lado, para los pertecnetatos y los perrenatos tampoco se ha reportado mucho, ni se ha determinado su estabilidad a condiciones ambiente o bajo presión. Lo cual abre una ventana de oportunidad para estudiar estos compuestos ABO_4 desde el punto de vista teórico. De este conjunto de scheelitas se estudiaron los parámetros estructurales y las propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales con la finalidad de determinar su estabilidad y analizar el comportamiento de las propiedades como función del radio iónico del catión A.

Es bien sabido que muchas familias de scheelitas experimentan una transición de fase reversible de la estructura tetragonal tipo scheelita a la estructura monoclinica tipo ferguson-

nita. La fase de alta presión es una estructura distorsionada y comprimida de la fase de baja presión. De forma general, se ha reportado que esta transición ocurre en un rango de presión aproximado de 5.5 a 12.5 GPa para la familia de los molibdatos $AMoO_4$ [9, 11] y wolfratos AWO_4 [11], la cual tiene una relación con la presión de transición y con el tamaño del radio iónico del catión A . Se ha observado que conforme aumenta el tamaño del radio iónico del catión A el empaquetamiento del sistema disminuye, provocando que el sistema se vuelva más propenso a la deformación cortante [9, 11]. Nuestros resultados en el estudio del $CdMoO_4$ son importantes, ya que aportan información sobre la secuencia de transición de este compuesto bajo presión. Además, se pudo determinar como ocurre la transición en el cristal y analizar la evolución de las propiedades estudiadas con la presión.

El $FeVO_4$ presenta un gran polimorfismo [12–14], siendo la fase **II** la menos estudiada. Se ha reportado en la literatura que esta fase se puede sintetizar mediante el método hidrotermal [15] y también puede obtenerse sometiendo el $FeVO_4$ -I a presión [13]. Una de las principales motivaciones para el estudio de esta fase, es que en la literatura solo se habían reportado sus parámetros estructurales y algunas de sus propiedades magnéticas, de lo cual se concluye que el sistema presenta una configuración antiferromagnética, que fue considerada en este trabajo. Un reto importante fue entender el comportamiento de compuestos isoestructurales como el $CrVO_4$ [16], $InVO_4$ [17] y $TiVO_4$ [18] para entender lo que sucede en el $FeVO_4$ -II.

La presente tesis se divide en 9 capítulos, en el siguiente capítulo se describe la teoría fundamental, formalismos matemáticos y físicos de la teoría del funcional de la densidad, además de los fundamentos de la metodología utilizada para la caracterización de las propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales. En este capítulo también se describen los compuestos ABO_4 y las 3 estructuras estudiadas en este trabajo. Del Cap. 3 al Cap. 6 se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos de la optimización estructural, propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales para las familias de los molibdatos $AMoO_4$ (Cap. 3), los wolfratos AWO_4 (Cap. 4), los pertecnetatos $ATcO_4$ (Cap. 5) y los perrenatos $AReO_4$ (Cap. 6). En el Cap. 7 se muestra el estudio del $CdMoO_4$ bajo presión y se determina la transición de fase scheelita \Rightarrow fergusonita respecto a la presión. En Cap. 8 se describe el polimorfismo del $FeVO_4$ y los resultados obtenidos al someter la fase **II** bajo presión. En estos dos últimos capítulos se presenta una caracterización similar a la realizada en las scheelitas como función de la presión. Para finalizar, en el Cap. 9 se presentan las conclusiones generales y perspectivas de la investigación.

1.1. Objetivos

Objetivo general:

Estudiar el comportamiento de algunas propiedades físicas y químicas de compuestos ABO_4 a presión ambiente y/o bajo presión, mediante cálculos de primeros principios utilizando el código VASP, para determinar la estabilidad elástica y dinámica de los mismos, así como entender la relación existente entre las diversas propiedades estudiadas como función de los radios iónicos de los cationes y/o de la presión.

Objetivos específicos:

- Realizar una caracterización sistemática de la estructura cristalina, propiedades electrónicas

cas, elásticas, vibracionales y mecánicas de wolfratos AWO_4 , molibdatos $AMoO_4$, pertecnetatos $ATcO_4$ y perrenatos $AREO_4$ con estructura tipo scheelita a presión ambiente mediante cálculos de primeros principios para determinar su estabilidad y encontrar tendencias como función del tamaño del radio iónico de los cationes.

- Analizar las curvas de volumen-energía, obtenidas de los cálculos de primeros principios, mediante el método de la tangente común para determinar la presión a la cual ocurre la transición de fase scheelita \Rightarrow fergusonita en el $CdMoO_4$.
- Analizar las propiedades elásticas y vibracionales de las fases scheelita y fergusonita del $CdMoO_4$ como función de la presión, utilizando los criterios de estabilidad de cada fase para determinar la estabilidad elástica y dinámica de ambas como función de la presión.
- Analizar los parámetros estructurales y las propiedades electrónicas, elásticas y vibracionales de la fase $FeVO_4$ -II (estructura tipo $CrVO_4$) a presión cero y bajo presión para determinar la estabilidad elástica y dinámica de esta fase y para entender el comportamiento del material bajo presión.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos y antecedentes

2.1. Visión general de la teoría del funcional de la densidad

Un sólido cristalino es un sistema formado por núcleos organizados de acuerdo a una simetría específica y un conjunto de electrones que se distribuye alrededor de los núcleos. El estudio de este tipo de sistemas puede realizarse utilizando una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger, sin embargo, esta es una tarea realmente difícil, pero necesaria, debido a que la mecánica clásica no es suficiente para describir, estudiar y analizar muchas de las propiedades de los sólidos a esta escala. Típicamente, para el estudio de estos sistemas, se emplea la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) que es actualmente una aproximación exitosa y prometedora para la ciencia computacional para estudiar la estructura electrónica de la materia. Se aplica en átomos, moléculas y sólidos, así como en núcleos y fluidos cuánticos y clásicos. En su formulación original, la DFT proporciona las propiedades del estado fundamental de un sistema, mientras que la densidad de electrones juega un papel fundamental. La química y la física son áreas donde se aplica la DFT para obtener información de la estructura molecular y la cristalina, así mismo, las propiedades electrónicas, elásticas, vibracionales y magnéticas, por mencionar algunas.

La DFT proporciona un enfoque alternativo al método de Hartree-Fock con la finalidad de aproximar la energía del estado fundamental de un sistema. Aunque la DFT considera las funciones de onda de los electrones, su principal intención no es calcular dichas funciones de onda, sino la energía total del sistema y la densidad electrónica asociada a ese estado, a partir de la cual se puede obtener la función del sistema en cuestión. Esta teoría se originó en 1927, propuesta por Thomas y Fermi [19] y extendida posteriormente por Dirac, pero no fue hasta los años sesenta que la teoría fue reformulada para ser entendida como lo hacemos ahora, gracias a los teoremas de Hohenberg y Kohn [20]. Ellos demostraron que la densidad electrónica de las partículas en el estado fundamental, en un sistema cuántico de muchos cuerpos, puede considerarse como una variable física fundamental, es decir, que todas las propiedades de ese sistema pueden ser calculadas como función de la densidad electrónica del estado fundamental. Además, en 1965 Mermin [21] enriqueció los argumentos de Hohenberg-Kohn a conjuntos canónicos y gran canónicos de temperatura finita. Sin embargo, esta parte no ha sido muy utilizada. Posteriormente, el trabajo de Kohn y Sham [22] reformuló la DFT. Ellos proponen un sistema auxiliar y aislado de electrones no inter-

actuantes, que sirven para describir el comportamiento del sistema completo, esto mediante la resolución de un hamiltoniano separable. Un término imprescindible en el hamiltoniano es la energía de intercambio y correlación, que también fue incluida por Kohn y Sham. La DFT permite entonces, reemplazar la función de onda, problema que se multiplica de acuerdo al número de electrones del sistema, y que además depende de su posición en el espacio, por el análisis de la densidad electrónica. En este capítulo se presentan de forma más extendida las bases teóricas de la DFT.

2.2. Hamiltoniano de muchos cuerpos

Un único electrón puede ser descrito por una función de onda $\Psi(r)$ y la posible orientación de su espín. Si el electrón no presenta interacciones con otros electrones o partículas, la función de onda de ese electrón asociada con su nivel de energía (E) satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(r) + \hat{V}(r)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.1)$$

Cuando se tiene un problema que involucra más de una partícula que interactúa, la Ec. 2.1 ya no es suficiente para describir ese nuevo sistema de muchos cuerpos. La descripción de las propiedades de la materia a partir de métodos teóricos basados en ecuaciones fundamentales, nos lleva al hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos. El cual describe a un sólido que esta formado por N_e número de electrones y N_I número de núcleos que interactúan y satisfacen la siguiente ecuación:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_I + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eI} + \hat{V}_{II} \quad (2.2)$$

y cada sumando desarrollado es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \sum_i \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (2.3)$$

De la Ec. 2.3, los términos que involucran a los electrones se denotan con subíndices en minúsculas y los núcleos con carga Z_I y la masa M_I , se denotan con subíndices en mayúsculas. De izquierda a derecha cada término representa la energía cinética de los electrones y los núcleos, la energía potencial de interacción electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo, respectivamente. Uno de los desafíos más grandes es desarrollar métodos que puedan tratar los efectos de las interacciones electrón-electrón con alta precisión para poder predecir la diversa gama de fenómenos que presenta la materia a partir de la Ec. 2.3.

La solución de la ecuación de Schrödinger (Ec. 2.1), describiría todas las características y propiedades del sólido, sin embargo, es imposible debido a todos los términos de interacción que involucra el hamiltoniano de muchos cuerpos y que se multiplican de acuerdo al número de partículas que se deseen estudiar.

En este sentido, la aproximación de Born-Oppenheimer [23] permite la primera reducción del hamiltoniano. Está aproximación considera el desacoplamiento de los movimientos electrónico-nuclear partiendo del hecho de que los núcleos son significativamente masivos

en comparación con los electrones y considerando que ambos se someten a fuerzas de misma magnitud, los electrones perciben a los núcleos como estáticos, mientras, que los núcleos perciben a los electrones como una nube cargada negativamente, que se distribuye de forma homogénea al rededor de ellos y que siempre busca estar en equilibrio. De acuerdo a esto, la función de onda del sistema se describe ahora como producto de dos funciones de onda, una asociada a los electrones y otra a los núcleos, $\Psi(r, R) = \Psi_e(r)\Psi_I(R)$, dentro de esta aproximación $\Psi_e(r) \equiv \Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$. Si tomamos la ecuación simplificada del hamiltoniano (Ec. 2.2), se reescribiría como:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eI}(R) + \hat{V}_{II}(R)]\Psi_e(r) = E_e(R)\Psi_e(r) \quad (2.4)$$

En esta ecuación, $R \equiv (R_1, R_2, R_3, \dots, R_N)$ y son parámetros fijos, provocando un potencial efectivo que afecta al movimiento de los electrones, ya que es evidente, que las funciones de onda de los electrones dependen también de las posiciones de los núcleos. Entonces, la función de onda de los núcleos $\Psi_I(R)$ se puede calcular resolviendo:

$$[\hat{T}_I + E_e(R)]\Psi_I(R) = E\Psi_I(R) \quad (2.5)$$

Donde el término $E_e(R)$ aparece como un potencial que afecta el movimiento de los núcleos. Sin embargo, esta ecuación normalmente no se resuelve, por la consideración de Born-Oppenheimer, al fijar las posiciones nucleares. Así tras aplicar la aproximación adiabática, el hamiltoniano de muchos cuerpos se simplifica, al considerar un problema de un sistema de electrones con interacciones entre sí que se encuentran sometidos a un potencial externo.

2.3. Teoremas de Hohenberg-Khon

Aunque existieron aproximaciones que intentaron simplificar términos del hamiltoniano de muchos cuerpos, con la finalidad de que su solución fuera posible, este sigue siendo imposible de resolver. La dificultad de este radica en que la función de onda de los electrones depende de $3N$ variables en el espacio, que tienden a multiplicarse con el aumento del número de electrones. A partir de esto, el enfoque de Hohenberg y Kohn (HK) es formular la teoría del funcional de la densidad como una teoría exacta de los sistemas de muchos cuerpos. La formulación se puede aplicar a cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo $\hat{V}_{ext}(r)$, incluido cualquier problema de electrones y núcleos fijos.

Esta nueva formulación establece de forma general, que todas las propiedades del sistema en su estado fundamental dependen de la densidad electrónica. Además, que solo depende de 3 coordenadas en el espacio. La base de la DFT la colocan Hohenberg y Kohn [20], establecen que, para un sistema con N_e que interactúan, el hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(r) \quad (2.6)$$

Donde, la densidad electrónica $[n](r)$ se puede obtener de una función de onda multielectrónica y antisimétrica. De acuerdo con la aproximación de Hartree-Fock $\Psi(r)$ sería:

$$[n](r_i) = N \int dr_1 \int dr_2 \int dr_3 \dots \int dr_{i-1} \int dr_{i+1} \dots \int dr_N |\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 \quad (2.7)$$

De acuerdo a esto, Hohenberg y Kohn postulan dos teoremas que se describen a continuación:

- **Teorema I:** Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo $\hat{V}_{ext}(r)$, el potencial $\hat{V}_{ext}(r)$ se encuentra determinado únicamente, excepto por una constante, que es la densidad electrónica del estado fundamental $[n_0](r)$.
- **Teorema II:** Se puede definir un funcional universal para la energía $E([n])$ en función de la densidad electrónica $[n](r)$, válido para cualquier potencial externo $\hat{V}_{ext}(r)$. Para cualquier $\hat{V}_{ext}(r)$ particular, la energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad electrónica $[n](r)$ que minimiza el funcional es la densidad electrónica exacta del estado fundamental $[n_0](r)$, de este modo, el funcional de $E([n])$ se define como:

$$E[n] = F[n] + \int \hat{V}_{ext}(r)[n](r)dr \quad (2.8)$$

Al minimizar la Ec. 2.8 se obtiene la densidad electrónica del estado fundamental $[n_0]$ y la energía del estado fundamental E_0 . El funcional de la densidad $F[n]$ involucra la energía cinética y de interacción entre los electrones, se le llama universal por el hecho de ser independiente del potencial externo. Las demostraciones de los teoremas de Hohenberg y Kohn se hacen en los siguientes corolarios:

- **Corolario I:** Dado que el hamiltoniano está completamente determinado, excepto por un cambio constante de la energía, se sigue que las funciones de onda de muchos cuerpos para todos los estados fundamentales y excitados, están determinadas. Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas por la densidad del estado fundamental $[n_0](r)$.
- **Corolario II:** El funcional $E([n])$ por sí solo es suficiente para determinar la energía y la densidad exacta del estado fundamental. En general, los estados excitados de los electrones deben determinarse por otros medios. No obstante, el trabajo de Mermin [21] muestra que las propiedades de equilibrio térmico, como el calor específico, están determinadas directamente por el funcional de energía libre de la densidad.

2.4. Ecuaciones de de Kohn-Sham

De acuerdo a la Sec. 2.3, Hohenberg y Kohn cambiaron la forma de abordar el problema de un sistema de muchos cuerpos, en el que se busca la densidad electrónica tridimensional que minimice $E[n](r)$. Sin embargo, la forma exacta del funcional de Hohenberg y Kohn $F_{HK}[n](r)$ no se conoce de manera exacta. La aportación de Kohn y Sham (KS) [22] fue aproximar el funcional universal $F[n](r)$ a la forma más exacta posible. Para esto, ellos definen el problema de N partículas que son interactuantes y que se encuentran con una acción sobre ellas de un potencial externo $\hat{V}_{ext}(r)$, considerando un nuevo sistema ficticio de partículas aisladas, que representan al sistema original y que obedecen a la acción de un potencial efectivo $\hat{V}_{eff}(r)$ diferente, pero que conserva la misma densidad de carga $[n](r)$ del sistema real de referencia.

De esta forma, el sistema debe estar representado por el determinante de Slater, ya que al ser electrones se debe obedecer a la antisimetría de la función de onda como propiedad fundamental, representando a los orbitales como ϕ_i . Además, consideraron que la forma más exacta de aproximar el funcional universal es mediante el establecimiento del hamiltoniano separable. Entonces, la energía cinética corresponde a la suma de las energías cinéticas individuales (\hat{T}_s) y se representa así:

$$\hat{T}_s = \sum_i^N \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(r) \quad (2.9)$$

y la densidad electrónica, como la suma de las densidades orbitales ($[n_s](r)$) es:

$$[n_s](r) = \sum_i^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (2.10)$$

Con esto, el funcional universal aproximado de Kohn-Sham es:

$$F_{\text{KS}}[n](r) = \hat{T}[n](r) + \hat{V}_{ee}[n](r) = \hat{T}_s[n](r) + \hat{J}[n](r) + E_{xc}[n](r) \quad (2.11)$$

Donde, el termino $\hat{J}[n](r)$ representa la interacción electrón-electrón, en el cual, la interacción coulombica es la principal:

$$\hat{J}[n](r) = \frac{1}{2} \int \int dr dr' \frac{[n](r)[n](r')}{|r-r'|} \quad (2.12)$$

Y el funcional de intercambio y correlación ($E_{xc}[n](r)$) es:

$$E_{xc}[n](r) = \hat{T}[n](r) - \hat{T}_s[n](r) + \hat{V}_{ee}[n](r) - \hat{J}[n](r) \quad (2.13)$$

Los orbitales de Kohn y Sham, son considerados aquellos que satisfacen las ecuaciones de los mismos:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = E_i \phi_i(r) \quad (2.14)$$

Estos proporcionan la energía del estado fundamental. Entonces, el potencial de KS $\hat{V}_{eff}(r)$ incluye los efectos de la interacción entre los electrones, adicionando la de intercambio y correlación. Además, incluye los efectos del potencial externo de confinamiento, por ejemplo las fuerzas de atracción del núcleo sobre la nube de electrones $\hat{V}_{ext}(r)$. El formalismo del potencial de KS se define como la derivada del funcional:

$$\hat{V}_{eff}(r) = \frac{\Delta \hat{J}[n](r)}{\Delta [n](r)} + \frac{\Delta E_{xc}[n](r)}{\Delta [n](r)} + \hat{V}_{ext}(r) = \int dr' \frac{[n](r')}{|r-r'|} + \frac{\Delta E_{xc}[n](r)}{\Delta [n](r)} + \hat{V}_{ext}(r) \quad (2.15)$$

De forma general, los efectos de la interacción del sistema de referencia deben ser representados para el sistema no interactuante equivalente. Las ecuaciones de Kohn y Sham resultantes se resuelven de forma iterativa y autoconsistente en un calculo típico de primeros principios.

2.5. El funcional de correlación e intercambio

La interacción electrón-electrón dentro del hamiltoniano trae consigo algunos inconvenientes, el más importante es causado por razones naturales, es decir, los electrones tienden a repelerse entre sí al tener carga negativa. La función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica bajo el intercambio de los electrones cualquiera, ya que los electrones son fermiones. La antisimetría de la función de onda produce una separación espacial entre los electrones de un mismo espín. Por lo tanto, reduce la energía de Coulomb del sistema, a esta reducción en la energía del sistema se le llama energía de intercambio (E_x). Con la reducción de la energía de intercambio aumenta la energía cinética en el sistema, esto se conoce como energía de correlación (E_c).

La gran ventaja del enfoque de Kohn y Sham es la construcción de un sistema auxiliar, que se describe mediante ecuaciones separables para partículas independientes, con las mismas problemáticas del sistema completo de muchos cuerpos. Sin embargo, en el sistema ficticio el gran problema se concentra en la energía de intercambio y correlación ($E_{xc}[n]$), que es un funcional de la densidad electrónica. Las ecuaciones de KS son la formulación cuasi-exacta para conocer las propiedades del estado fundamental del sistema de muchas partículas que interactúan. Sin embargo, la función exacta de $E_{xc}[n]$ es muy compleja y hasta ahora no es posible obtenerla de forma exacta. La comunidad científica ha desarrollado algunas aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación que han sido exitosas, las cuales se describen a continuación.

En el formalismo de Kohn y Sham, las únicas cantidades necesarias son la energía cinética de las partículas independientes, la energía de Hartree y la energía de intercambio y correlación como función de la densidad. Para realizar un cálculo autoconsistente basado en DFT, se necesita una fórmula para el funcional. Para comprender el trasfondo que se utiliza para crear un funcional, es indispensable comprender los aspectos más importantes de la energía de intercambio y correlación. Entonces, E_{xc} puede expresarse de la siguiente manera:

$$E_{xc}[n] = \int dr [n](r) E_{xc}([n], (r)) \quad (2.16)$$

En donde $E_{xc}([n], (r))$, es la energía por electrón en el punto r , la cual depende de la densidad $[n]$ en alguna vecindad del punto (r) . Por simplicidad, se considera que los sistemas tienen un espín igual. Ya que la energía de Hartree incluye las interacciones de Coulomb promedio, la energía potencial de interacción por electrón $E_{xc}([n], (r))$ involucra la función de probabilidad conjunta para cada par de electrones restando el término de Hartree y existe un término análogo para la correlación. De modo que la energía de interacción de intercambio y correlación puede escribirse de la siguiente forma:

$$E_{xc}([n], (r)) = \frac{1}{2} \int d^3 r' \frac{n_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.17)$$

Donde $n_{xc}(r, r')$ es el hueco de correlación e intercambio alrededor de un electrón en el punto r . A continuación se describirán las aproximaciones más importantes y más usadas en cálculos de primeros principios para describir a la energía de intercambio y correlación.

Aproximación de la densidad local, (LDA, por sus siglas en inglés, *Local Density Approximation*) : Kohn y Sham señalan que los sólidos pueden considerarse como cercanos

al límite del gas de electrones homogéneos [22]. En este límite, se sabe que los efectos de intercambio y correlación son de carácter local, en donde E_{xc} es simplemente una integral en todo el espacio y que la densidad de E_{xc} en cada punto es la misma que en el gas de electrones homogéneo y puede describirse como:

$$\begin{aligned} E_{xc\text{-LDA}}([n_\uparrow], [n_\downarrow]) &= \int d^3r n(r) E_{xc\text{-hom}}([n_\uparrow](r), [n_\downarrow](r)) \\ &= \int d^3r n(r) [E_{x\text{-hom}}([n_\uparrow](r), [n_\downarrow](r)) + E_{c\text{-hom}}([n_\uparrow](r), [n_\downarrow](r))] \end{aligned} \quad (2.18)$$

En esta aproximación la única información que se necesita es la energía de correlación e intercambio del gas homogéneo, en función de la densidad. Para un gas de electrones homogéneo, se reportan resultados analíticos exactos en el límite de la alta densidad y resultados de cálculos Monte Carlo para densidades bajas, de tal forma que existen muchas expresiones que combinan ambos extremos para dar la forma del término [24].

Aproximación del gradiente generalizado, (GGA, por sus siglas en inglés, *Generalized Gradient Approximation*): para mejorar la LDA, es fundamental incluir términos que consideren que la densidad del medio no es homogénea. Esto es lo que hacen las diferentes formas de GGA, en las que se incluye la dependencia de la energía de intercambio y correlación con la densidad y el gradiente de la densidad ($|\nabla[n]|$). Por lo que esta aproximación es semi-local, ya que considera en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. En esta aproximación se incluye una componente con el gradiente de la densidad que se expresa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E_{xc\text{-GGA}}([n_\uparrow], [n_\downarrow]) &= \int d^3r n(r) E_{xc}([n_\uparrow], [n_\downarrow], |\nabla[n_\uparrow]|, |\nabla[n_\downarrow]|, \dots) \\ &\equiv \int d^3r [n](r) E_{x\text{-hom}}[n] F_{xc}([n_\uparrow], [n_\downarrow], |\nabla[n_\uparrow]|, |\nabla[n_\downarrow]|, \dots) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Donde F_{xc} es adimensional y $E_{x\text{-hom}}$ es la energía de intercambio del gas no polarizado. La corrección del gradiente generalizado es la forma más simple de mejorar la LDA para describir sistemas no homogéneos. Dentro de esta aproximación se obtienen mejores resultados para las energías de enlace de las moléculas [25]. Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Lee-Yang-Parr (LYP) [26], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [27], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol) [25], Perdew-Wang 91 (PW91) [28], por mencionar algunos. En este trabajo se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en el formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol).

2.6. Teorema de Bloch

Una propiedad de todos los sólidos cristalinos es que tienen simetría traslacional a lo largo de los vectores de la red a_i , donde $i = 1, 2, 3$. Esto significa que el potencial que actúa sobre las funciones de onda electrónicas (\hat{V}_{ext}) es periódico con respecto a los sitios de la red de Bravais (R_B), los cuales se definen por:

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}(r + R_B); \quad R_B = \sum_{i=1}^3 n_i a_i, n_i \in \mathbb{Z} \quad (2.20)$$

El problema que surge, es que los electrones en un sólido son muchos y el número se incrementa con el aumento de átomos del sólido, además de que el hamiltoniano del sólido no contiene solo los potenciales de un electrón que describa la interacción de los electrones respecto a la masa de los núcleos, sino también se considera la interacción electrón-electrón. Y el elegir el potencial efectivo que describa mejor al sistema es muy complicado de conseguir.

Lo que se esperaría de un potencial en un sólido, es que represente los potenciales atómicos individuales a medida que se acerca al núcleo y que este se estreche en la región intersticial (entre iones). Esto lleva de nuevo a la Ec. 2.1 la solución a un solo electrón y considerar la periodicidad según la Ec. 2.20. Entonces, la ecuación de Schrödinger del electrón es una suposición, donde el potencial es cero y es el ejemplo más simple de un potencial periódico. Ahora, abordando el problema desde los electrones independientes, cada uno obedece a la ecuación de Schrödinger para un electrón con un potencial periódico, a estos también se les llama electrones de Bloch.

Sí se considera un cristal con determinada simetría y un solo electrón moviéndose en un potencial efectivo, los autovalores de $\Psi_e(r)$ del hamiltoniano de un electrón pueden elegirse para que tome la forma de una onda plana multiplicada por una función con la periodicidad de la red de Bravais, se tiene que considerar que cada $\Psi_e(r)$ se asocia un vector de onda k [29].

El vector de onda k es arbitrario y caracteriza a la función de onda, $\Psi_e(r)$, ahora puede reescribirse como $\Psi_{n,k}(r)$ y la energía E_e por E_{nk} , por lo tanto:

$$\Psi_{n,k}(r) = e^{ikr} u_{n,k}(r); \quad u_{n,k}(r + R_B) = u_{n,k}(r) \quad (2.21)$$

Los números cuánticos que caracterizan las soluciones del problema son el índice de la banda (n) y el momento cristalino k . Si se considera que el sistema es perfecto e infinito, formado por $M = M_1 M_2 M_3$ celdas, entonces se pueden aplicar las condiciones periódicas de contorno de Born-von y Karman [30] de la siguiente manera:

$$\Psi_{n,k}(r + M_i a_i) = \Psi_{n,k}(r); \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.22)$$

La Ec. 2.22 y la Ec. 2.21 implican que:

$$k = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{M_i} b_i; \quad m_i \in \mathbb{Z}; \quad b_i a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.23)$$

Los vectores b_i son los generadores de la red recíproca. En el cristal hay tantos valores distintos de k como celdas primitivas que lo conformen. Ya que el número de celdas en el cristal es infinito, la separación entre los k es muy reducida y forman una continuidad casi completa. Es común limitar los valores posibles de los momentos cristalinos a la primera Zona de Brillouin o la llamada zona irreducible, que contiene los valores de k los cuales no se asocian por los vectores de la red recíproca G . Los vectores son $G \cdot R_B = 2\pi m$, $m \in \mathbb{Z}$, de forma que la Ec. 2.21, que describe las funciones de onda de Bloch, no es afectada si se usa $k+G$, en lugar de únicamente k . Escribiendo la función de onda de Bloch en la Ec. 2.1 se tiene:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + k)^2 + \hat{V}_{eff} \right) u_{n,k} = E_{n,k} u_{n,k} \quad (2.24)$$

Es decir, para cada valor del momento cristalino k se tiene que resolver una ecuación para las funciones $u_{n,k}$, cuyas soluciones se diferencian por el índice de la banda. Una banda por lo tanto se identifica por un valor del índice n estático y un valor variable de k .

2.7. Puntos k

Los vectores de onda k del electrón son puntos en el espacio recíproco y se definen dentro de la primera zona de Brillouin, la cual es el conjunto de puntos más cercano al origen en el espacio recíproco, que cualquier otro punto de la misma red recíproca. Los vectores de onda k se escriben como:

$$k = k_1 G_1 + k_2 G_2 + k_3 G_3 \quad (2.25)$$

Donde k y G son números enteros a partir de los vectores primitivos de la red convencional [31] y se desarrollan de la siguiente manera:

$$G_1 = 2\pi \frac{a_2 \cdot a_3}{a_1 \cdot (a_2 \cdot a_3)}; \quad G_2 = 2\pi \frac{a_3 \cdot a_1}{a_1 \cdot (a_2 \cdot a_3)}; \quad G_3 = 2\pi \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 \cdot (a_2 \cdot a_3)} \quad (2.26)$$

Los anteriores son los vectores primitivos de la red recíproca. El volumen de la primera zona de Brillouin (V_{BZ}) y el volumen de la celda primitiva en el espacio se define por la construcción de Wigner-Seitz (V_{WS}): $V_{BZ} = (2\pi)^3 / V_{WS}$. Si sustituimos la Ec. 2.21 en la Ec. 2.14, se encuentra un conjunto nuevo de ecuaciones para cada k . Donde cada electrón ocupa un estado electrónico con vector de onda definido k . De tal forma que el problema de un número infinito de electrones en un sólido se convierte en un número finito de bandas electrónicas para un número determinado de puntos k , esto dentro de la celda unidad recíproca.

Dado que las funciones de onda electrónicas en zonas reducidas del espacio recíproco en torno a un punto k son casi idénticas, entonces, éstas se pueden representar mediante la función de onda asociada a ese punto k en específico. Con esto, solo se necesita un número finito de puntos k para representar el estado fundamental de los sólidos.

Uno de los métodos más utilizados para realizar el muestreo de puntos k en la primera zona de Brillouin, en un cálculo de primeros principios, es el Monkhorst-Pack [32]. Para implementar este método, lo único que se necesita es especificar cuántos puntos k se utilizarán en cada región del espacio recíproco, el cual depende de la simetría del cristal. Para un cálculo con celdas que tengan la misma longitud a lo largo de cada vector de la red recíproca, se debe usar el mismo número de puntos k en cada dirección. Si la simetría del cristal es diferente en cada dirección, entonces el número de puntos k cambia.

2.8. Conjunto de Ondas planas

Las ondas planas son especialmente apropiadas para los cristales periódicos, donde brindan una comprensión intuitiva y algoritmos simples para cálculos prácticos. Los métodos basados en grids en el espacio real son los más apropiados para sistemas finitos y prevalecen en muchos campos de la ciencia y la ingeniería; VASP es un código que utiliza base de ondas planas para este propósito. Utilizando la aproximación de intercambio y correlación y haciendo uso del teorema de Bloch, es posible resolver la ecuación de Kohn y Sham. Sin

embargo, si se quiere resolver esta ecuación numéricamente, los orbitales de Kohn y Sham deben ser expandidos a una serie de bases definidas. La base de ondas planas (PW, por sus siglas en inglés, *Plane-Waves*) es la forma más sencilla de hacerlo.

Estas son funciones matemáticas relativamente simples, no se encuentran centradas en los átomos y forman un conjunto completo. Las ondas planas son sencillas de controlar, mediante un único parámetro, que es la energía de corte. La utilización de una base de ondas planas presenta algunas ventajas como:

- Métodos eficientes que usan transformadas rápidas de Fourier (FFT).
- Es relativamente fácil controlar la convergencia del conjunto base, mediante la energía de corte.
- No hay cabida a muchos errores, por la superposición del conjunto base.
- El conjunto base de ondas planas es totalmente independiente de la topología del sistema.

Entonces, la función de onda electrónica de un sistema periódico se puede representar como una suma de ondas planas de la siguiente manera:

$$\Psi_i = e^{ik \cdot r} u_i(r) \quad (2.27)$$

Donde, $e^{ik \cdot r}$, representa una onda plana con vector de onda k y $u_i(r)$ corresponde a una función de onda periódica que tiende a repetirse de una celda unitaria a otra, para expandir esta función se utiliza un conjunto discreto de ondas planas:

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_{i,G} e^{iG \cdot r} \quad (2.28)$$

Donde, V es el volumen de la celda unitaria, G son los vectores de la red recíproca. Si se sustituye la Ec. 2.28 en la Ec. 2.27, la función de onda electrónica de Kohn y Sham puede escribirse con ondas planas como:

$$\Psi_e(r) = \Psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G e^{i(k+G) \cdot r} C_{n,k}(G) \quad (2.29)$$

Donde, k es un vector de la primera zona de Brillouin y n es el índice de la banda. Y si reemplazamos la Ec. 2.29 en la ecuación de Kohn y Sham 2.14, entonces obtenemos un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco de la siguiente manera:

$$\sum_{G'} -\frac{1}{2} |k + G|^2 \Delta_{G,G'} + V_{eff}(G, G') c_{n,k}(G') = E_{n,k} c_{n,k}(G) \quad (2.30)$$

Donde, $\frac{1}{2} |k + G|^2$ se limita por un valor máximo de la energía cinética, llamado energía de corte E_{cut} :

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (2.31)$$

Con un valor adecuado de energía de corte se puede tener control y mejorar el número de ondas planas empleadas en la expansión.

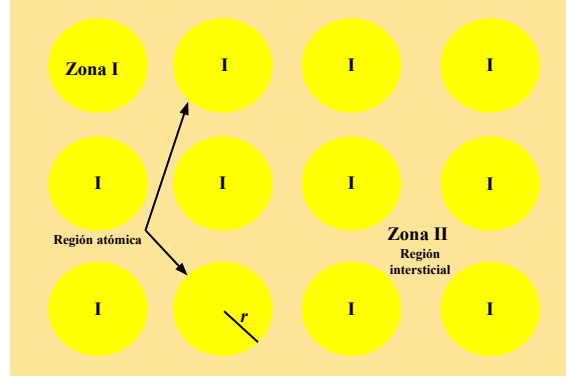


Figura 2.1: Representación de la región atómica (zona I) e intersticial (zona II) en un sólido, r_c es el radio en la región atómica.

Ondas planas aumentadas

Este método establece que cerca del núcleo atómico el potencial y sus funciones de onda son parecidas a las de un átomo, pueden variar, pero son aproximadas siempre a esferas. Mientras que, entre los átomos el potencial es constante y las funciones de onda son ondas planas. De acuerdo a esto, el espacio en un sistema puede dividirse en dos regiones: la primera zona corresponde a las esferas atómicas no traslapadas y la segunda que presenta la zona intersticial entre las esferas, ver Fig. 2.1.

Los estados en el exterior de la esfera se les denomina estados de valencia y los estados que se encuentran dentro de la esfera se les llama estados del *core*. Las zonas deben ser tratadas de forma distinta, es por eso que se usan diferentes bases para representarlas. Se utilizan soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger dentro de las esferas que no deben de estar traslapadas y, ondas planas en la región intersticial. Entonces, una onda plana aumentada en la zona I, se define como:

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r); \quad r \in \quad (2.32)$$

Y para la zona II como:

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G C_G e^{i(G+k) \cdot r}; \quad r \in \quad (2.33)$$

Donde V es el volumen de la celda unitaria, G es un vector de la red recíproca, k es el vector de onda de la primera zona de Brillouin, C_G y A_{lm} son los coeficientes de expansión, Y_{lm} son los armónicos esféricos y, por último, $U_l(r)$ es la solución de la ecuación radial:

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (2.34)$$

El principal objetivo de estas funciones fue mostrar que las ondas planas son las soluciones de la ecuación de Schrödinger en un potencial constante, mientras que las funciones radiales son soluciones en un potencial esférico, siempre que E_l sea igual al eigenvalor. La Ec. 2.32 y la Ec. 2.33 no garantizan que esta representación sea continua en el límite esférico. Por eso, es necesario considerar limitaciones. En el método PAW, esto se hace definiendo

los coeficientes A_{lm} en término de C_G , mediante la representación en armónicos esféricos de las ondas planas. El coeficiente para componente lm se iguala justo en el límite radial de tal modo que:

$$A_{ml} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{V}U_l(r)} \sum_G C_G J_l(|k+G|) Y_{lm}^*(k+G) \quad (2.35)$$

Donde, el origen es el centro de la esfera y hasta el límite, es decir, el radio r , ver Fig. 2.1. Con esto, los coeficientes A_{lm} se encuentran establecidos por los coeficientes de la onda plana (C_G) y los parámetros de energía (E_l), los cuales son los coeficientes variacionales en este método.

2.9. Pseudopotenciales

Las propiedades de los materiales dependen en un principio de la forma en que sus átomos se enlacen, y lo que ocurre alrededor de ellos, donde solo los electrones de las capas atómicas más externas (electrones de valencia) juegan un papel fundamental. Por otro lado, los electrones de las capas más internas o cercanas al núcleo (electrones del núcleo o *core*) cuyas funciones de onda se encuentran en torno a los núcleos atómicos y exhiben rápidas oscilaciones, podrían no considerarse, al no intervenir en la formación de los enlaces. La forma de no considerarlos es *congelarlos* al igual que el núcleo. Al no tomar en cuenta los estados del *core*, se puede despreciar el requisito de que las funciones de onda de los electrones de valencia sean ortogonales a ellos y por consiguiente esas funciones de onda pueden ser más suaves. Así se hacen pseudopotenciales que proveen la interacción *core*-valencia y producen pseudofunciones de ondas suaves.

Actualmente existen dos tipos de pseudopotenciales para los cálculos *ab-initio*: los conservadores de la norma establecidos por Haman, Schlüter y Chiang [33] y los ultrasuaves formalizados por Vanderbilt y Bloch [34]. También el método de proyector de ondas aumentadas (PAW, por sus siglas en inglés, *Projector-Augmented Wave*) [35]. A continuación se describirán de forma breve cada una de las formas de los pseudopotenciales.

Los primeros potenciales que se pudieron abordar fueron los que conservan la norma (*Norm-preserving Pseudopotentials*) [33]. Se nombraron así, ya que estos tienen la misma norma en el interior del núcleo que en los potenciales reales. Es decir, proporciona una solución a la ecuación de Schrödinger que integra la misma carga que la solución para todos los electrones. De forma general, estos pseudopotenciales funcionan bien para todos los elementos, excepto para los del primer periodo de la tabla periódica y para los metales de transición con orbitales *3d*.

Para corregir las deficiencias de los pseudopotenciales que conservan la norma [34], se crearon los llamados potenciales ultrasuaves (*Ultrasoft Pseudopotentials*), actualmente son muy usados. Cuando eliminan la condición de la conservación de la norma, ya que, se obtienen pseudofunciones de onda que no se encuentran normalizados. Su principal ventaja es que permite emplear energías de corte menores. En comparación con los pseudopotenciales anteriores, estos producen mejores resultados de los estados electrónicos.

Posterior a los pseudopotenciales ultrasuaves, Bloch propuso el método de PAW [35], el cual combina los métodos de ondas planas aumentadas y los pseudopotenciales ultrasuaves.

Lo cual permite solucionar problemas de costos computacionales y describe de una mejor forma la interacción electrón-núcleo.

2.10. Código VASP

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP, por sus siglas en inglés), es un código utilizado en el modelado a escala atómica [36]. VASP calcula una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos, ya sea dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, o dentro de la aproximación de Hartree-Fock (HF), resolviendo las ecuaciones de Roothaan. También, se implementan funcionales híbridos que combinan el enfoque de Hartree-Fock con la teoría funcional de la densidad. Además, los métodos de funciones de Green (cuasipartículas GW y ACFDT-RPA) y la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (Moller-Plesset de segundo orden) están habilitadas en VASP [37].

En VASP, los orbitales de un electrón, la densidad de carga electrónica y el potencial local se expresan en conjuntos básicos de ondas planas. Las interacciones entre los electrones y los iones se describen utilizando, en nuestro caso, el método PAW. Para determinar el estado fundamental electrónico. VASP hace uso de técnicas eficientes de diagonalización de matriz iterativa, como el método de minimización residual con inversión directa del subespacio iterativo o algoritmos de Davidson bloqueados. Estos están acoplados a esquemas de mezcla de densidad de Broyden y Pulay altamente eficientes para acelerar el ciclo de autoconsistencia. VASP permite estudiar sistemas en cero dimensiones, como clústers, en una dimensión como nanotubos o nanocables, en dos dimensiones como láminas y superficies, o materiales en tres dimensiones como los cristales se presentan en este trabajo, ver Fig. 2.2 (a).

Para ilustrar el proceso típico de un cálculo autoconsistente, en la Fig. 2.2 (b) se presenta el diagrama de flujo que se sigue en un cálculo [38]. Este comienza con una densidad inicial, se crea el potencial de Kohn-Sham, se resuelven las ecuaciones del hamiltoniano separable de Kohn-Sham, se obtiene una nueva densidad y el ciclo se repite hasta alcanzar los criterios de convergencia. Cuando el sistema converge se obtiene la energía del sistema y más información sobre esa nueva configuración.

2.11. Estructura electrónica

Como ya se mencionó anteriormente, tanto en los sólidos como en los átomos que los conforman, los electrones desempeñan un papel clave, mientras que en los átomos las energías de los electrones se encuentran confinadas a niveles discretos, en los sólidos se extienden en bandas de energía. Estas bandas proporcionan los fundamentos para la discusión de conducción en los materiales. Sommerfield [40] postuló que los electrones en los metales se encuentran en una disposición cuántica en la que los niveles de baja energía accesibles para los electrones se encuentran casi completamente ocupados. Posteriormente, Bloch [41] y Brillouin [42] aplicaron este principio en la teoría de bandas para los enlaces sólidos.

De acuerdo con esta teoría, todo átomo tiene un número finito de electrones de valencia con los cuales pueden unirse a los átomos vecinos. Por ello se requiere un amplio reparto de electrones entre los átomos individuales. Este se consigue por la superposición de orbitales

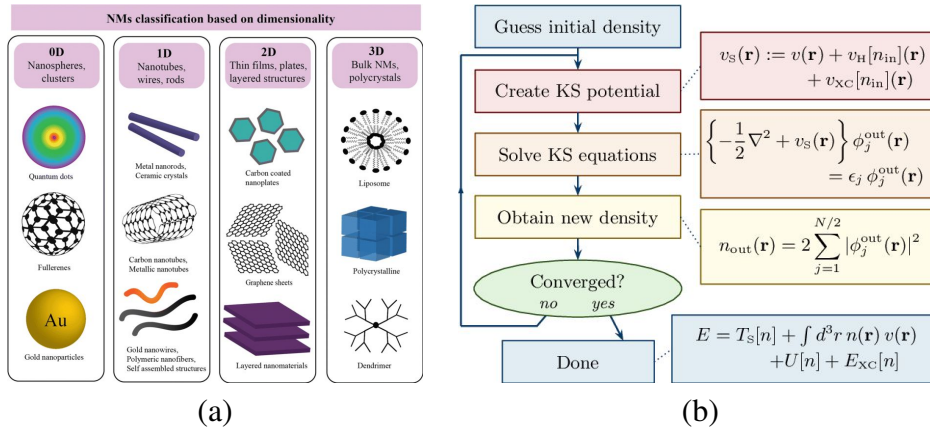


Figura 2.2: (a) Ejemplificación de materiales que se pueden estudiar con VASP (0D, 1D, 2D y 3D) [39] y (b) diagrama de flujo de un cálculo autoconsistente [38].

atómicos de energía equivalente con los átomos adyacentes. La superposición va recorriendo toda la muestra del material, formando orbitales que se extienden por todo el sólido, en lugar de pertenecer a átomos en específico. A cada uno de estos orbitales se asocia un nivel de energía diferente, debido a que los orbitales atómicos de los que proceden conservaban a su vez distintos niveles de energía. De acuerdo a la teoría de bandas, los grupos de electrones ocupan bandas, las cuales se construyen por conjuntos de orbitales. Esto significa que los niveles de energía originales para los electrones se modifican de cierta forma.

Cada banda tiene un rango de valores de energía, mismos que deben tener los electrones para ser parte de esa banda. En algunos materiales se dan interrupciones de energía entre las bandas, ya que los electrones no poseen ciertos valores de energías. En semiconductores, la banda de mayor energía se llama banda de conducción (BC) y esta no se encuentra llena de electrones. La banda anterior a esta, se le llama banda de valencia (BV), y contiene todos los electrones del último nivel energético del átomo, estos son los que participan en los enlaces para la formación de sólidos. Cuando un electrón situado en la BV adquiere energía, este puede pasar a la banda superior que es BC. Una vez que el electrón se ubica en BC tiene la capacidad para transportar energía a otros sitios fuera de su átomo de origen; pero en este intento pierde la energía que adquirió y desciende nuevamente a la banda de energía inferior o BV. Entre la BV y BC existe una brecha, la cual se denomina banda prohibida. La cual representa una barrera para los electrones, para que los electrones no pasen directamente de la BV a la BC, a menos que tengan energía suficiente para poder superar esta barrera.

A partir de la teoría de bandas de energía se ha intentado dar una explicación al comportamiento de diferentes materiales ante una corriente eléctrica. De ahí surge una clasificación de los materiales en tres importantes grupos: conductores, aislantes y semiconductores.

Densidad de estados

Una forma de visualizar los resultados de la estructura de bandas es considerando la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés, *Density Of States*) con energía (E). La

DOS (D) para una banda n se define como:

$$D_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \Delta(E - E_n(k)) \quad (2.36)$$

Donde $E_n(k)$ describe la dispersión de una banda dada y la integral se determina sobre la primera zona de Brillouin. La densidad de estados total, se obtiene por la suma sobre todas bandas. La integral de la DOS desde menos infinito hasta el nivel de Fermi da un número total de electrones en la celda unitaria. En un sistema de espín polarizado (Por ejemplo en esta tesis el EuMoO_4 , el EuWO_4 y la fase **II** del FeVO_4), la DOS es separable, para los electrones con espín arriba o (estados *up*) y espín abajo (estados *down*). La suma de ambos produce la DOS total y su diferencia se le llama densidad de estados de espín.

La DOS es una aplicación matemática que es útil en la integración con respecto a la energía de los electrones y es utilizada como un análisis visual rápido de la estructura electrónica. El estudio de la DOS permite entender cambios en la estructura electrónica provocados por factores externos como la presión. Una de las formas numéricas para evaluar la DOS es un barrido Gaussiano de los niveles de energía de cada banda, este método es satisfactorio aún cuando el número de puntos k es pequeño, aunque esto compromete los detalles de la DOS, ya que en algunas ocasiones los resultados tienden a verse como líneas duras. Otros métodos más exactos se basan en la interpolación lineal o cuadrática de las energías de banda entre los puntos de referencia en la primera zona de Brillouin.

Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés, *Quantum Theory of Atoms In Molecules*), fue desarrollada por Richard F. W. Bader [43–45] y se fundamenta en observables cuánticos, como la densidad de electrones $\rho(\mathbf{r})$. La topología de $\rho(\mathbf{r})$ se encuentra dominada por fuerzas atractivas de los núcleos que le confieren una característica principal: un máximo local, el cual se encuentra en cada núcleo atómico.

Una consecuencia del dominio de los máximos nucleares en la distribución de $\rho(\mathbf{r})$ es la asociación de un átomo con una región del espacio cuyos límites se encuentran determinados por el equilibrio en las fuerzas que los demás núcleos vecinos ejercen sobre los electrones. Dentro de la topología de $\rho(\mathbf{r})$, se define como punto crítico (CP, por sus siglas en inglés, *CriticalPoint*) en $\rho(\mathbf{r})$ un punto en el espacio en el que se anulan las primeras derivadas de $\rho(\mathbf{r})$, de acuerdo a la Fig. 2.3 todos los puntos en color azul, negro y verde son CP. Entonces en un CP se debe cumplir lo siguiente:

$$\nabla\rho = \vec{i} \frac{d\rho}{dx} + \vec{j} \frac{d\rho}{dy} + \vec{k} \frac{d\rho}{dz} = \vec{0} \quad (2.37)$$

Donde el vector cero significa que cada derivada individual en el operador ∇ del gradiente es cero y no solo la suma. El gradiente de una función escalar como $\rho(\mathbf{r})$ en un punto del espacio es un vector que apunta en la dirección en la que $\rho(\mathbf{r})$ presenta la mayor tasa de incremento y que tiene una magnitud igual a la tasa de incremento en esa dirección.

Los puntos críticos se clasifican según su *rango* (ω) y *firma* (σ) y están simbolizados por (ω , σ). El rango es el número de curvaturas distintas de cero de ρ en el punto crítico. Un CP que tiene $\omega < 3$ es matemáticamente inestable y desaparecerá bajo pequeñas perturbaciones

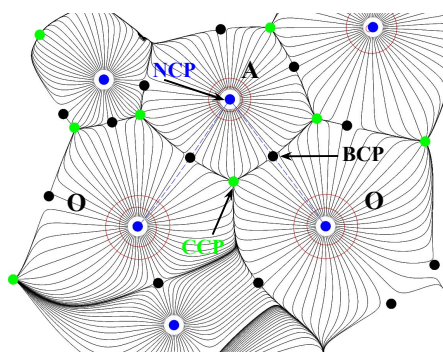


Figura 2.3: Representación del gradiente de la densidad de carga en líneas continuas. Los puntos críticos de enlace (BCP), puntos críticos de los núcleos (NCP) y puntos críticos de jaula (CCP) se representan con puntos de color negro, azul y verde, respectivamente.

de la densidad causadas por el movimiento nuclear. La presencia de tal CP (con un rango inferior a tres) indica un cambio en la topología de la densidad y, por lo tanto, un cambio en la estructura molecular. Por esta razón, los puntos críticos con $\omega < 3$ generalmente no se encuentran en las distribuciones de carga de equilibrio y uno casi siempre encuentra los CP cuando $\omega = 3$. La *firma* es la suma algebraica de los signos de las curvaturas, es decir, cada una de las tres curvaturas contribuye con ± 1 dependiendo de si es una curvatura positiva o negativa. De acuerdo a lo anterior hay cuatro tipos de puntos críticos estables que tienen valores propios distintos de cero (ver Fig. 2.3):

- (3, -3) En este punto hay tres curvaturas negativas donde ρ es un máximo local. Se le llama Punto Crítico Nuclear (NCP, por sus siglas en inglés, *Nuclear Critical Point*).
- (3, -1) En este punto hay dos curvaturas negativas, donde ρ es un máximo en el plano definido por los valores propios correspondientes, pero es un mínimo a lo largo del tercer eje, que es perpendicular a este plano. Se le llama Punto Crítico de Enlace (BCP, por sus siglas en inglés, *Bond Critical Point*).
- (3, +1) En este punto hay dos curvaturas positivas, donde ρ es mínimo en el plano definido por los vectores propios correspondientes y un máximo a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano. Se le llama Punto Crítico de Anillo (RCP, por sus siglas en inglés, *Ring Critical Point*), es el que típicamente se observaría en el centro de un anillo de benceno.
- (3, +3) En este punto tres curvaturas son positivas, donde ρ es un mínimo local. Se le llama Punto Crítico de Jaula (CCP, por sus siglas en inglés, *Cage Critical Point*).

El problema del tamaño finito de los núcleos atómicos en los cálculos de química cuántica, da como resultado cúspides en el potencial y en la densidad electrónica en la posición de los núcleos. Debido a esto, las derivadas de la densidad electrónica en la posición de un núcleo atómico no están definidos y, por lo tanto, de forma matemática, esta posición no es un verdadero punto crítico. Sin embargo, los máximos nucleares se comportan topológicamente como puntos críticos.

El Laplaciano de $\rho(r)$

Se puede discriminar entre un mínimo local, un máximo local o un punto de silla considerando las segundas derivadas, los elementos del tensor $\nabla\nabla\rho$, presentan nueve derivadas de $\rho(r)$ que se pueden ordenar en la matriz Hessiana. Esta se puede diagonalizar porque es real y simétrica. La diagonalización de la matriz Hessiana $A(r_c)$ es equivalente a una rotación del sistema de coordenadas $r(x, y, z) \rightarrow r(x', y', z')$ superponiendo los nuevos ejes x', y', z' con los ejes principales de la curvatura del PC. La rotación del sistema de coordenadas se logra a través de una transformación unitaria $r' = rU$, donde U es la matriz unitaria construida a partir del conjunto de tres ecuaciones de valores propios $Au_i = \lambda_i u_i$ ($i = 1, 2, 3$), donde u_i representa el vector propio (eigenvector) en U . Una transformación similar $U^{-1}AU = \Lambda$, la transformación de la Hessiana en su forma diagonal, puede escribirse como:

$$\Lambda = \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{array} \right]_{r'=r_c} = \left[\begin{array}{ccc} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{array} \right] \quad (2.38)$$

Donde λ_1, λ_2 y λ_3 son las curvaturas de la densidad con respecto a los ejes principales x', y', z' . La traza es una propiedad de suma importancia que proporciona la Hessiana, esta se conoce como el Laplaciano de la densidad ($\nabla^2 \rho(r)$), donde $x = x', y = y'$ y $z = z'$ viene dada por:

$$\nabla^2 \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.39)$$

Debido a que el laplaciano es la segunda derivada, el signo de este, indica regiones de concentración o dispersión de carga electrónica local, respecto a la vecindad inmediata. Por lo tanto cuando $\nabla^2 \rho > 0$, la densidad de carga se empobrece localmente y se dispersa en relación con su distribución promedio, mientras que, $\nabla^2 \rho < 0$ la densidad de carga se encuentra concentrada localmente, fuertemente unida y comprimida en relación con su distribución promedio. De acuerdo a esto, los átomos enlazados covalentemente tienen cargas de enlace concentradas en la región entre sus núcleos ($\nabla^2 \rho < 0$), mientras que átomos enlazados iónicamente tienen cargas de enlace dispersas en la región entre sus núcleos ($\nabla^2 \rho > 0$).

Elípticidad en el enlace

La elipticidad (ϵ) da una medida de la acumulación preferencial de la densidad de carga en un plano dado, que contiene la ruta de enlace y matemáticamente se define como: $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1; (|\lambda_1| \geq |\lambda_2|)$. Si $\lambda_1 = \lambda_2$, entonces $\epsilon = 0$ y el enlace es cilíndricamente simétrico. Así, ϵ es una medida de la anisotropía de la densidad de carga en el enlace.

2.12. Elasticidad, propiedades mecánicas y anisotropía

La ley de Hooke, es el principio físico que describe el comportamiento elástico de los sólidos. Esta ley establece que el desplazamiento o la deformación que sufre un material será directamente proporcional a la fuerza aplicada. Es decir, a mayor fuerza aplicada mayor será

la deformación [46], para sólidos elásticos nos dice que la deformación, en el caso más general, se describe mediante un tensor de deformaciones. Mientras que los esfuerzos internos deben ser representados por un tensor de tensiones [46]. Estos dos están relacionados por ecuaciones lineales conocidas como las ecuaciones de Hooke generalizadas o ecuaciones de Lamé-Hooke. Las cuales caracterizan el comportamiento de un sólido en la zona elástica. La relación de tensión–deformación se puede expresar de la siguiente manera en la notación de Voigt [47]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

Las abreviaturas en la notación de Voigt se realizan de la siguiente manera: de forma ascendente $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23, 32 \rightarrow 4$, $13, 31 \rightarrow 5$ y $12, 21 \rightarrow 6$. Los números son denotados por xx , yy , zz , yz , zx y xy son los componentes de los tensores de tensión y deformación de dos rangos en un sistema de coordenadas ortonormales.

El número de constantes elásticas independientes que se asocia para representar el comportamiento elástico de un sistema cristalino depende de la simetría del mismo. Para un sistema cristalino cúbico, por ejemplo, solo se necesitarán tres constantes elásticas independientes para representar su comportamiento elástico, mientras que, para el sistema triclinico se necesitan 21 constantes elásticas. Así pues, en la Tabla 2.1 se presenta el sistema cristalino, el grupo puntual (PG, por sus siglas en inglés, *Punctual Group*), grupo espacial (SG, por sus siglas en inglés, *Space Group*), el número de constantes elásticas (c_{ij}) y un ejemplo de compuesto que cristalice en ese sistema.

A continuación se describen los 4 tipos de constantes elásticas de acuerdo al tipo de deformación que representen:

- **Tipo compresión longitudinal:** miden la resistencia a la deformación en la misma dirección en la que se les aplica el esfuerzo, de forma general representan la deformación dentro del cristal en los ejes principales. De acuerdo a la Fig. 2.4 (a), c_{11} mide la resistencia a la deformación en x cuando se aplica un esfuerzo en ese mismo eje.
- **Tipo expansión transversal:** miden la resistencia a la deformación en una dirección perpendicular a la que se aplica el esfuerzo. Según la Fig. 2.4 (b), se representa la c_{12} , donde se mide la deformación en y , cuando se aplica un esfuerzo en x .
- **Tipo cortante:** este tipo de constantes cuantifican la resistencia a la deformación en distintos planos del cristal, cuando se aplica un esfuerzo sobre el mismo plano. De acuerdo a la Fig. 2.4 (c), la c_{44} mide la resistencia a la deformación cortante en el plano (011), cuando se aplica un esfuerzo en el mismo.
- **Tipo mezcladas:** estas constantes son una mezcla de las tres anteriores, ya que tienen una componente de compresión longitudinal y cortante, por ejemplo la c_{15} , mide la deformación cortante en el plano (101) cuando se aplica un esfuerzo en la dirección [100].

Tabla 2.1: Relación entre el sistema cristalino y el número de c_{ij} . Se incluye el sistema cristalino, grupo puntual (PG), grupo espacial (SG) y el número de constantes elásticas independientes (c_{ij}) asociadas y los compuestos que presentan el sistema cristalino descrito.

Sistema cristalino	PG	SG	No. de CE	compuesto
Triclínico	$1, \bar{1}$	1-2	21	AlVO ₄
Monoclínico	$m, 2, \frac{2}{m}$	3-15	13	CdWO ₄
Ortorrómbico	$222, mm2, \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	16-74	9	InVO ₄
Tetragonal I	$422, 4mm, 42m, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	89-142	6	ZrSiO ₄
Tetragonal II	$4, 4, \frac{4}{m}$	75-88	7	CaMoO ₄
Trigonal I	$32, 3m, 3 \frac{2}{m}$	149-167	6	α -Al ₂ O ₃
Trigonal II	$3, \bar{3}$	143-148	7	CaMgC ₂ O ₆
Hexagonal	$622, 6mm, \bar{6}2m, \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}, 6, \bar{6}, \frac{6}{m}$	168-194	5	BeO
Cúbico	$432, \bar{4}3m, \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}, 23, \frac{2}{m} \bar{3}$	195-230	3	MgO

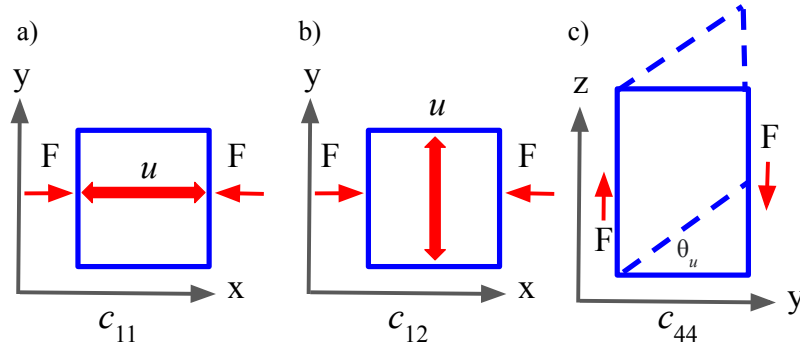


Figura 2.4: Representación de los tipos de constantes elásticas en los cristales: (a) compresión longitudinal (c_{11}), (b) expansión transversal (c_{12}) y (c) cortante (c_{44}). F denota la fuerza, u la deformación longitudinal y θ_u la deformación angular.

Los sistemas cristalinos que adoptan los compuestos estudiados durante esta investigación (tetragonal, ortorrómbico y monoclínico) se describen a continuación, así como el conjunto de constantes elásticas asociadas a cada cristal y sus correspondientes criterios de estabilidad.

Scheelitas: La scheelita cristaliza en una estructura tetragonal tipo II con un grupo espacial No. 88, al cual se asocian 7 constantes elásticas independientes, de acuerdo con la Tabla 2.1. Sus constantes de tipo compresión longitudinal son: $c_{11} = c_{22}$ y c_{33} , las de tipo expansión transversal son: c_{12} y c_{13} , las de tipo cortante son: c_{44} y c_{66} y la tipo mezclada es la c_{16} [47]. Los criterios de estabilidad necesarios y suficientes que debe cumplir la estructura tetragonal II para ser elásticamente estables según Born [48] son: $c_{11} > |c_{12}|$, $2c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12})$, $c_{44} > 0$, $2c_{16}^2 < c_{66}(c_{11} - c_{12})$ aplicados cuando el cristal se encuentra a condiciones ambiente y cuando el sistema es sometido a presión [49] son: $c_{11} - c_{12} > 0$, $c_{44} + \sigma/2 > 0$, $c_{66} > 0$ y $(c_{33} + \sigma)(c_{11} + c_{12}) - 2(c_{13} - \sigma/2)^2 > 0$, donde, σ es el tensor de tensión.

Estructura tipo CrVO₄: Las estructura tipo CrVO₄ cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial No. 63, al cual se asocian 9 constantes elásticas independientes, de acuerdo con la Tabla 2.1. Sus constantes de tipo compresión longitudinal son: c_{11} ,

c_{22} y c_{33} , las de tipo expansión transversal son: c_{12} , c_{13} y c_{23} y las de tipo cortante son: c_{44} , c_{55} y c_{66} [47]. Los criterios de estabilidad necesarios y suficientes que debe cumplir la estructura ortorrómbico para ser elásticamente estable según Born [48] a 0 GPa son: $c_1 = c_{11} + c_{22} - 2c_{12} > 0$, $c_2 = c_{11} + c_{33} - 2c_{13} > 0$ y $c_3 = c_{22} + c_{33} - 2c_{23} > 0$. Cuando el sistema es sometido a cargas, los criterios de estabilidad de Born [49] son de la siguiente manera: $c_{p1} = c_{11} + 2c_{12} + P > 0$, $c_{p2} = c_{44} - P > 0$ y $c_{p3} = c_{11} - c_{12} - 2P > 0$.

Fergusonita: Las estructura tipo fergusonita cristaliza en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial No. 15, a la cual se asocian 13 constantes elásticas independientes, de acuerdo con la Tabla. 2.1. Sus constantes de tipo compresión longitudinal son: c_{11} , c_{22} y c_{33} , las de tipo expansión transversal son: c_{12} y c_{13} , c_{23} , las de tipo cortante son: c_{44} , c_{55} y c_{66} y de las de tipo mezcladas son: c_{15} , c_{16} , c_{25} y c_{35} [47]. Los criterios de estabilidad necesarios y suficientes que debe cumplir la estructura monoclinica para ser elásticamente estable según Born [48] bajo presión son: $c_{11} > 0$, $c_{22} > 0$, $c_{33} > 0$, $c_{44} > 0$, $c_{55} > 0$, $c_{66} > 0$, $c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}) > 0$, $(c_{33}c_{55} - c_{35}^2) > 0$, $(c_{44}c_{66} - c_{46}^2) > 0$, $(c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0$ y $c_{22}(c_{33}c_{55} - c_{35}^2) + 2c_{23}c_{25}c_{35} - c_{23}^2c_{55} - c_{25}^2c_{33} > 0$.

Propiedades mecánicas

La matriz de constantes elásticas son utilizadas para obtener algunas propiedades mecánicas. En nuestro caso, se obtuvieron mediante el programa VASPKIT [50], el cual requiere solo el archivo de salida del cálculo de las constantes elásticas para obtener las propiedades mecánicas. VASPKIT tiene implementadas las ecuaciones basadas en el método de Voigt [51], que supone que la deformación es uniforme en toda la estructura, mientras que el método de Reuss [52] toma el esfuerzo de forma uniforme. Y el método de Hill [53] que hace un promedio de ambas aproximaciones. El módulo de compresibilidad (B_V) y cortante (G_V) por el método de Voigt se calculan como:

$$\begin{aligned} 9B_V &= (c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{13}) \\ 15G_V &= (c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{23} + c_{13}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66}) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Mientras que en el método de Reuss el módulo de compresibilidad B_R y el módulo cortante G_R se obtienen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} B_R^{-1} &= (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{13}) \\ 15G_R^{-1} &= 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{13}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

El promedio de Hill para el módulo de compresibilidad (B) y el módulo cortante (G) se muestran a continuación:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}; \quad G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.43)$$

El módulo de Young y la relación de Poisson [54] se calculan con las siguientes expresiones:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}; \quad \nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (2.44)$$

También se calculó la relación de Pugh que define la ductilidad o fragilidad de un material [55] (B/G). Si B/G toma valores por debajo de 1.75 los materiales pueden considerarse

frágiles, mientras que aquellos mayores al valor crítico se consideran dúctiles por naturaleza. Mientras que, el calculo de la dureza Vickers (H_V) se hizo con la aproximación de Tian [56] que es:

$$H_V = 0,92k^{1,137}G^{0,708}; (k = G/B) \quad (2.45)$$

Anisotropía elástica

La anisotropía elástica se produce cuando las fuerzas aplicadas, en un área determinada de un material, se propagan a través del material con velocidades diferentes y en direcciones distintas. La anisotropía elástica se presenta si existe una alineación preferencial de los elementos estructurales del material, al tener este comportamiento se deben considerar las contribuciones por dirección en el material para poder cuantificar con precisión el alcance de la anisotropía. Para analizar la anisotropía se han hecho diversas propuestas, dentro de las cuales destaca la realizada por Ranganathan [57]:

$$A^U = 5\frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (2.46)$$

También, se puede calcular el porcentaje de la anisotropía elástica para el módulo de compresibilidad A_B y para el módulo cortante A_G de la siguiente manera:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}; \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (2.47)$$

Para los materiales isotrópicos, los índices calculados (A^U , A_B y A_G) deberán ser iguales a cero, mientras que cualquier desviación de cero está relacionado con la existencia de anisotropía en las propiedades mecánicas. Así mismo, cuanto mayor es el valor de A^U mayor es la anisotropía.

Los factores anisotrópicos cortantes (A_1 , A_2 y A_3), proporcionan una medida del grado de anisotropía en el enlace entre átomos en los planos más importantes. El factor anisotrópico de corte para el plano (100), entre las direcciones [011] y [010] se calcula con la siguiente expresión:

$$A_1 = \frac{4c_{44}}{(c_{11} + c_{33}) - 2c_{13}} \quad (2.48)$$

El factor anisotrópico de corte para el plano (010), entre las direcciones [101] y [001] se representa como:

$$A_2 = \frac{4c_{55}}{(c_{22} + c_{33}) - 2c_{23}} \quad (2.49)$$

Y por último, el factor anisotrópico de corte para el plano (001), entre las direcciones [110] y [010] se representa como:

$$A_3 = \frac{4c_{66}}{(c_{11} + c_{22}) - 2c_{12}} \quad (2.50)$$

Para una estructura tipo scheelita solo se mide el factor anisotrópico cortante A_2 y A_3 . Mientras que, para la estructura ortorrómbica y monoclinica $a \neq b \neq c$, por lo que se miden los tres factores.

2.13. Propiedades vibracionales

Cuando los átomos se disponen formando un cristal, se colocan en la posición de mínima energía. Lo que significa que cada átomo se encuentra en un mínimo del potencial formado por el resto de los átomos que constituyen el cristal. Por otro lado, es bien sabido que en cualquier sistema físico, al sufrir un desplazamiento de su posición de equilibrio, su movimiento puede aproximarse al de un oscilador lineal. De acuerdo a esto, se puede considerar al cristal como un conjunto de átomos unidos mediante muelles ideales. Por lo tanto, clásicamente el sistema se puede ver como osciladores acoplados que presentan modos normales de oscilación con frecuencias características y en el cual se puede producir una propagación de ondas [58].

Desde el punto de vista cuántico, estos modos dan lugar al concepto de fonones, que, de forma general, se denominan como los cuantos de energía vibracional. La velocidad con la cual se propaguen las ondas en el cristal dependerá de la dirección de propagación. Si la vibración se produce en esa misma dirección, serán longitudinales, mientras que si son perpendiculares a la dirección serán ondas transversales.

El estudio del comportamiento de estas ondas en el cristal, de forma específica la relación de dispersión $\omega(k)$ entre las frecuencias y su número de onda, es fundamental para explicar algunas propiedades como la dependencia del calor específico de los cristales respecto a la temperatura, así como algunos fenómenos ópticos y de conductividad eléctrica.

Una onda de red (fonón) en una red periódica está caracterizada por su frecuencia $\omega(\mathbf{q}, s)$, donde \mathbf{q} es el vector de onda y s es una etiqueta que denota la polarización (un modo longitudinal y dos transversales) y las ramas de los fonones (acústico y óptico). Ahora bien, un criterio general de estabilidad en la aproximación armónica y sin una carga externa, establece que $\omega^2(\mathbf{q}, s) > 0$ para todo \mathbf{q} y s . A menudo se presenta una inestabilidad solo para pequeños valores de \mathbf{q} , es decir, para fonones de longitud de onda grande. Lo cual se conoce como una inestabilidad elástica. De hecho, se ha sugerido que si la red es estable a grandes longitudes de onda, es muy probable que también sea estable a longitudes de onda cortas.[49] Sin embargo, desde el punto de vista teórico, es preciso realizar el cálculo de los fonones para todo \mathbf{q} (toda la zona de Brillouin), para poder determinar si el sistema es dinámicamente estable. Es importante mencionar que la mayor parte de los resultados experimentales del espectro vibracional de un cristal se enfocan en el punto Γ mediante caracterización Raman o infrarrojo. Mientras que el estudio de otros puntos de la zona de Brillouin son menos estudiados debido al costo y complejidad de los estudios, como lo puede ser mediante dispersión inelástica de neutrones. Por otro lado, la densidad de estados de fonones (PDOS), se define de forma similar a la densidad de estados de las propiedades electrónicas. Entonces puede denotarse con $D(\omega)$ y $D(\omega) d\omega$ es el número total de modos normales con frecuencias en un rango entre ω y $\omega + d\omega$, dividido por el volumen del cristal.

Previo al cálculo de los fonones es importante saber cuáles con los modos vibracionales del respectivo cristal de acuerdo al grupo espacial y las posiciones de Wyckoff. Así, de acuerdo a teoría de grupos, el grupo espacial de la estructura scheelita, tipo CrVO_4 y fergusonita, se tiene la siguiente representación en el punto Γ

- **Estructura tipo scheelita:** hay 13 modos Raman en el punto $\Gamma = \nu_1(A_g), \nu_2(A_g), \nu_2(B_g), \nu_3(B_g), \nu_3(E_g), \nu_4(B_g), \nu_4(E_g), R(A_g), R(E_g), 2T(B_g), 2T(E_g)$. Hay 11 modos IR para el punto Γ y se representan: $\Gamma = \nu_2(A_u), \nu_3(A_u), \nu_3(E_u), \nu_4(A_u), \nu_4(E_u), R(E_u)$,

$T(A_u)$, $T(E_u)$. Y hay 3 modos silenciosos para el punto Γ y se representan: $\Gamma = R(B_u)$, $\nu_2(B_u)$ y $\nu_1(B_u)$.

- **Estructura tipo CrVO_4 :** hay 15 modos Raman en el punto $\Gamma = T(B_{3g})$, $T(B_{1g})$, $R(B_{1g})$, $T(A_g)$, $R(B_{2g})$, $\nu_4(B_{3g})$, $\nu_2(B_{2g})$, $\nu_4(B_{1g})$, $\nu_4(A_g)$, $\nu_4(B_{3g})$, $\nu_3(B_{1g})$, $\nu_3(A_g)$, $\nu_1(A_g)$, $\nu_3(B_{3g})$. Hay 15 los modos IR para el punto Γ y se representan: $\Gamma = 2T(B_{1u})$, $R(B_{3u})$, $2\nu_2(B_{2u})$, $\nu_4(B_{3u})$, $T(B_{3u})$, $2\nu_4(B_{2u})$, $R(B_{1u})$, $\nu_4(B_{1u})$, $\nu_3(B_{3u})$, $2\nu_3(B_{2u})$, $\nu_3(B_{1u})$. Por ultimo, hay 3 modos silenciosos para el punto Γ y se representan: $\Gamma = T(A_u)$, $2\nu_2(A_u)$.
- **Estructura monoclnica tipo fergusonita:** hay 18 modos Raman en el punto $\Gamma = 2T(A_g)$, $4T(B_g)$, $4\nu_1(A_g)$, $3\nu_3(B_g)$, $2\nu_3(A_g)$, $2\nu_4(B_g)$, $\nu_2(B_g)$. Hay 15 modos IR para el punto Γ y se representan: $\Gamma = 4T(B_u)$, $T(A_u)$, $3\nu_3(A_u)$, $2\nu_4(A_u)$, $2\nu_4(A_u)$, $\nu_2(A_u)$, $\nu_3(B_u)$, $\nu_1(B_u)$.

Los modos A y B no son degenerados, mientras que los modos E son doblemente degenerados. Los subndices g y u representan pares e impares, respectivamente, e indican paridad bajo inversin en cristales centrosimtricos. Un A_u y un E_u corresponden a modos acsticos de frecuencia cero en el punto Γ , el resto son modos pticos. Ademds, T (traslacin) y R (rotacin) son modos externos, que involucran los movimientos de los poliedros BO_4 contra el catin A , estos modos son de frecuencias ms bajas para los compuestos ABO_4 . Mientras que los modos internos de los poliedros BO_4 son: ν_1 (estiramiento simtrico), ν_2 (flexin asimtrica), ν_3 (estiramiento asimtrico) y ν_4 (flexin simtrica). En los modos internos, los tomos de O vibran contra los cationes B , estos modos ocupan las zonas de frecuencias media y alta de los espectros de fonones de compuestos ABO_4 .

2.14. Celda de Yunque de Diamante (DAC)

Las celdas de yunque de diamante (DAC, por sus siglas en ingls, *Diamond Anvil Cell*), fueron desarrolladas por Jamieson, Lawson, Nachtrieb y Weir en 1959 [59]. El principio del funcionamiento radica en aplicar una fuerza a una superficie pequea, creando una presi3n que aumenta al reducir el rea de contacto. La generaci3n de altas presiones se encuentra limitada por la deformaci3n y eventual fractura del material que se analiza. Una de las principales ventajas de la DAC es que debido a la alta dureza del diamante puede generar y soportar presiones muy altas, pero incluso los diamantes de alta calidad se romper3n bajo cargas suficientemente altas [60].

La investigaci3n de los materiales a altas presiones ha dependido fundamentalmente de la evoluci3n de las celdas de alta presi3n, ya que son, por excelencia, los artefactos utilizados para esta tarea. Las DACs son los dispositivos ms utilizados en estudios a altas presiones, ya que se pueden alcanzar presiones del orden de Mbar. Siendo relativamente fciles y seguras de usar, lo que permite realizar mediciones de diversas propiedades, as3 como su evoluci3n respecto a la presi3n y temperatura [60]. De acuerdo a la Fig. 2.5 (a), la celda de yunque de diamante es un dispositivo relativamente pequeo, en comparaci3n con unas manos de tamao promedio, lo cual indica que su acomodo en un laboratorio es relativamente sencillo.

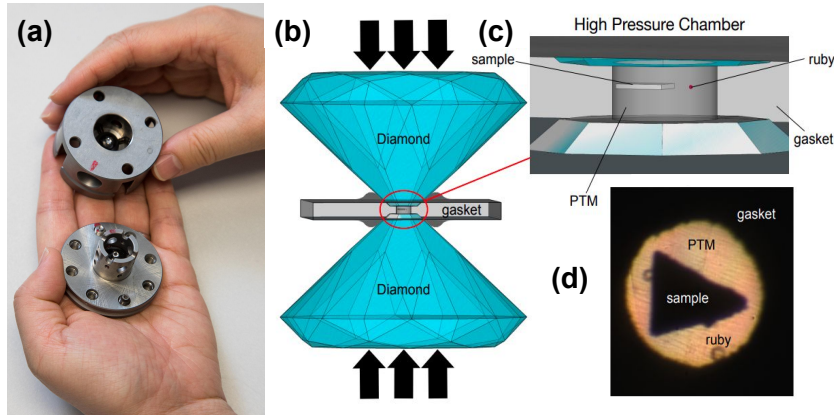


Figura 2.5: Celda de Yunque de Diamante esquema general: (a) Comparación en tamaño, (b) yunques de diamantes, (c) juntas, que contiene muestra, rubí, PTM y (d) vista superior de la cámara de muestra de una celda de yunque de diamante [61].

Existen diferentes arreglos internos para la DAC, y casi todos los laboratorios dedicados a experimentos de alta presión tienen sus propias especificaciones de acuerdo a sus necesidades, según el tipo de materiales que se analicen y las condiciones de experimentación. Sin embargo, deben contener 4 componentes principales, que son:

- **Dispositivo generador de fuerza:** puede utilizarse un brazo de palanca, una tuerca de husillo o presión neumática o hidráulica. En todos los casos la fuerza es aplicada a las bases de los dos yunques de diamante.
- **Yunques de diamante:** el diamante se usa por dos razones principales, la primera es que es el monocristal más duro por excelencia y es transparente para la radiación electromagnética en un amplio rango. Según el experimento, se utilizan diferentes tipos de diamantes con diferentes cortes y purezas.
- **Juntas o portamuestras:** los diamantes opuestos están separados por una lámina delgada, llamada junta. La cual brinda protección segura para los diamantes y evita el contacto directo, la junta contiene la cámara de presión en la que se lleva a cabo el experimento. Su función principal es contener la muestra, el medio transmisor de presión (PTM, por sus siglas en inglés, *Pressure Transmitting Medium*) y el rubí que se utiliza como patrón de referencia, ya que su comportamiento respecto a la presión es bien conocido.
- **Medio transmisor de presión:** este transforma la tensión uniaxial que se aplica a los diamantes en presión sobre la muestra. El objetivo es tener condiciones hidrostáticas dentro de la cámara de muestra. Por lo tanto, se utilizan diferentes medios de presión que pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Uno de los PTM más utilizados es una mezcla metanol-etanol con una proporción 4:1 [62] el cual mantiene la hidrostaticidad hasta ≈ 10 GPa. Para rangos de presión por encima de los 70 GPa funciona óptimamente el H_2 [63], mientras que el helio es hidrostático hasta 30 GPa [63].

Debido a su simplicidad, el arreglo de la DAC no ha cambiado en muchos años. La celda de yunque de diamante puede ser utilizada para la caracterización de materiales con campos

magnéticos, infrarrojo (absorción), ultravioleta visible (absorción y fluorescencia), luz visible (absorción, reflexión, dispersión Raman y dispersión de Brillouin), rayos X (difracción, fluorescencia, absorción, dispersión inelástica, Raman, Mössbauer), gamma (Mössbauer y radiactividad), sonido (interferencia ultrasónica) y fenómenos eléctricos [64].

2.15. Transiciones estructurales

Las transiciones de fase en los materiales son fenómenos provocados la mayoría de las veces por factores externos como presión y temperatura. Se ha observado que las transiciones de fase pueden manifestarse por la aparición de nuevas propiedades en el material, como ferromagnetismo y superconductividad. Las transiciones de fase no siempre son inducidas por la modificación de los arreglos atómicos sino, en el caso del ferromagnetismo y la superconductividad, por la modificación de las propiedades electrónicas, sin necesidad de un cambio físico aparente.

La transición de fase se anuncia cuando la fase se vuelve inestable en las condiciones termodinámicas dadas, las cuales se describen con variables intensivas como la presión (P) y la temperatura (T) o extensivas como la entalpía (H) y la energía (E). Estos potenciales se expresan mediante variables de estado extensivas e intensivas, que caracterizan al sistema. La elección de las variables para estudiarlo y actuar sobre el mismo determina el potencial. Sí se trabaja con variables como T y V (volumen), es necesario utilizar la energía libre (F). Por otro lado el sistema podrá investigarse utilizando la energía libre (G), también llamada función de Gibbs si el sistema se describe con variables como P y T .

En termodinámica, es posible mostrar que una fase estable corresponde al mínimo de los potenciales F y G , entonces se tiene el criterio de estabilidad que es: $\Delta U + P\Delta V - T\Delta S \geq 0$. Donde ΔU , ΔV y ΔS son variaciones de la energía interna (U), volumen y entropía (S) desde el equilibrio, a este criterio de estabilidad se le llama de Gibbs-Duhem. Entonces de la ecuación anterior se puede deducir que una fase es estable si se caracteriza por un mínimo de potenciales F con T y V constante, G con T y P constante, H con S y P constantes, U con S y V constantes y por un máximo de entropía con U y V constantes.

El físico P. Ehrenfest [66] propuso una clasificación de transiciones de fase basadas en los potenciales termodinámicos y son las siguientes:

Clasificación de transiciones estructurales

- **Transición de primer orden:** están acompañadas por discontinuidades de cantidades termodinámicas como la entropía y la densidad, ellas mismas asociadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos.

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T ; \quad H = \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \quad (2.51)$$

En la transición de fase, estas cantidades correspondientes a las derivadas de primer orden del potencial G son discontinuas (el calor latente está asociado a la discontinuidad de la entropía), ver Fig. 2.6.

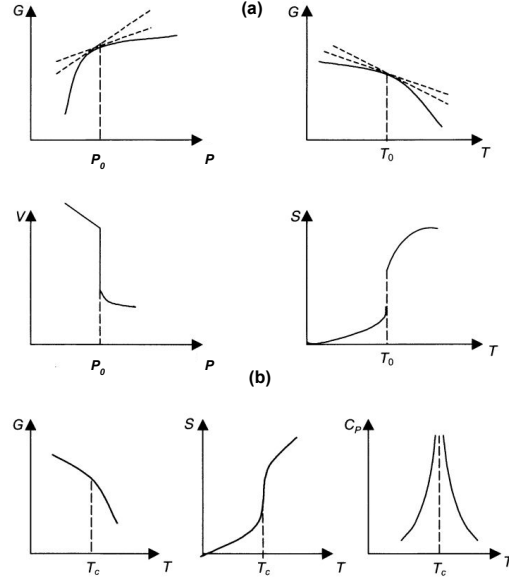


Figura 2.6: Representación de transiciones de fase. (a) Transiciones de primer orden. Los potenciales G son continuos en la transición, pero las primeras derivadas, el volumen (V) y entropía (S) son discontinuas. (b) Transiciones de segundo orden, las primeras derivadas de G son continuas, pero algunas segundas derivadas como el C_p , tienden a infinito [65].

- Transición de segundo orden:** En las transiciones de segundo orden, los potenciales termodinámicos y sus derivadas de primer orden son continuas, mientras que algunas de las segundas derivadas con respecto a las variables de estado se reducen a cero o se aproximan al infinito asintóticamente en el punto de transición. Por ejemplo:

$$\frac{C_p}{T} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P ; \quad \frac{\kappa_T V}{T} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.52)$$

Donde C_p y κ_T son el calor específico a presión constante y la compresibilidad a temperatura constante. En estas transiciones, se pasa continuamente de una fase a otra.

La representación de las dos categorías de transiciones de fase se presentan en la Fig. 2.6.

Determinación de una transición de fase

Se puede determinar la presión de transición al calcular las curvas de volumen-energía $E(V)$ y utilizar el método de la tangente común. Donde, la pendiente de la recta tangente es la presión de transición entre las dos fases. Para ilustrar lo anterior de forma más clara se discutirá un ejemplo sencillo. En la Fig. 2.7 se muestran curvas esquemáticas de energía-volumen, $E(V)$, y de entalpía-presión, $H(P)$, de cuatro fases de algún material. Esta figura ilustra la representación de datos típicos de salida de una serie de cálculos de distintas fases, y de cómo pueden ser analizadas para obtener las presiones de transición [67]. Las fases I y II tienen entalpías iguales en los puntos $E_I(V_I)$ y $E_{II}(V_{II})$, respectivamente, donde la tangente común toca las curvas de volumen-energía mostradas en la Fig. 2.7 (a). El valor negativo de la pendiente de la tangente común da la presión de transición (P_I) es igual a:

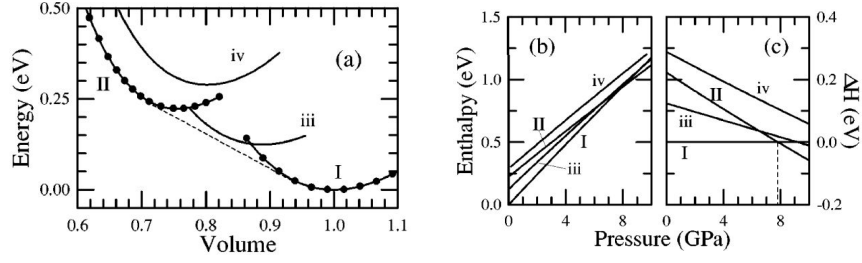


Figura 2.7: Curvas de volumen-energía y presión-entalpía de 4 supuestos materiales [67].

$$P_t \left(\frac{I}{II} \right) = - \left(\frac{E_{II} - E_I}{V_{II} - V_I} \right) \quad (2.53)$$

En la Fig. 2.7 (b), se han graficado las relaciones P - H , donde las dos curvas $H(P)$ de las fases I y II se cruzan en la presión $P_t(I/II)$ [67]. En la Fig. 2.7 (c) se ha sustraído el valor de la entalpía de la fase I para tomarla como referencia, ya que solo la diferencia en entalpía es relevante. Encontramos que las fases iii y iv no son estables en ningún rango de presión. Sin embargo, la entalpía de la fase iii es bastante cercana a aquellas de las fases I y II cerca de $P_t(I/II)$ y puede ser concebible que efectos de temperatura podrían hacer que la fase iii fuera estable en un intervalo alrededor de esta presión. Incluso, si la fase iii es inestable, es posible que la transición $I \Rightarrow iii$ pueda ser observada a presiones un poco más grandes si la transición $I \Rightarrow II$ fuera suprimida por una barrera de energía grande. De forma inversa, una transición $II \Rightarrow iii$ podría ser favorable al disminuir la presión de la fase II, si la transición $II \Rightarrow I$ fuera impedida. De tal forma, que la fase iii podría existir solo como una fase metaestable [67].

2.16. Compuestos ABO_4

Los compuestos ABO_4 son óxidos ternarios formados por dos cationes y un anión. El anión puede ser flúor u oxígeno, en nuestro caso, solo se estudiaron compuestos que tienen como anión el oxígeno. De forma general, el sistema cristalino que adopta cada compuesto está determinado por el tamaño del radio iónico de los cationes (r_A y r_B), la naturaleza atómica de los mismos y la forma en la que los cationes (A o B) se enlacen con el anión. Debido a la gran diversidad de cationes que existen los compuestos ABO_4 muestran un gran polimorfismo a condiciones ambiente. Dentro de las estructuras más relevantes están las estructuras tipo scheelita [68], monacita [69], wolframita [70], zircón [71], la tipo $CrVO_4$ [16] y la triclinica tipo $AlVO_4$ [13]. Las cuales han sido organizados de forma sistemática en el diagrama de Bastide respecto a las relaciones de aspecto de los cationes con el anión [72], ver Fig. 2.8.

De forma específica, el tamaño del radio iónico de los cationes presenta una gran influencia en la eficiencia de empaquetamiento del cristal. Por ejemplo, se ha reportado en la literatura que el poliedro formado por el catión A unido a los oxígenos (AO_n) es significativamente más grande que el tetraedro (BO_n) y más anisotrópico, por lo que las direcciones que presentan una mayor anisotropía son las que involucran a las cadenas de poliedros AO_n , mientras que, las direcciones más resistentes son las que involucran a los poliedros BO_n . Esto

se ha observado en algunas familias de scheelitas de molibdatos $AMoO_4$ [73], wolframatos AWO_4 [74] y pertecnetatos $ATcO_4$ [75], pero también en otro tipo de estructuras como la tipo $CrVO_4$ [76] y fergusonita [9].

La naturaleza atómica de los cationes juega un papel fundamental en las propiedades electrónicas [77], elásticas [78] y mecánicas [75] de los compuestos. Cuando el catión A o B son metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, elementos de bloque p , tierras raras, lantánidos, actínidos, esto determina la configuración electrónica, principalmente los electrones involucrados en la capa de valencia determinan el tipo de enlace, iónico, covalente, covalente polar, metálico [79, 80]. Y con esto cambian significativamente las dimensiones y la distribución de la densidad de carga en los enlaces y en la estructura. Ambos puntos tienen consecuencias importantes en la anisotropía elástica del sistema. Aunado a estos, los compuestos ABO_4 , pueden presentar compuestos con tendencias marcadas si se tienen familias que tengan similares electrones de valencia, esto al tener como catión A uno que pertenezca al mismo grupo en la tabla periódica, pueden presentar tendencias en aspectos cristalográficos [75], propiedades electrónicas [81], elásticas [82], mecánicas [83] y vibracionales [70].

Diagrama de Bastide

Debido a la gran diversidad de compuestos ABO_4 , Bastide propuso una manera sistemática para organizar, agrupar y representar como estos compuestos cristalizan. Esta herramienta es el diagrama de Bastide [84]. Este es una representación gráfica en dos dimensiones, donde sus ejes x y y representan las relaciones de aspecto de los cationes con el anión, r_A/r_X y r_B/r_X , respectivamente, ver Fig. 2.8. La primera consideración de ordenamiento son los radios iónicos de Shannon [85], estos provienen de medidas experimentales realizadas en diferentes compuestos y estructuras, estos varían con respecto a otro parámetro muy importante que es el número de coordinación.

El diagrama de Bastide se encuentra dividido por zonas o dominios, estos se delimitan considerando los siguientes parámetros: el tamaño de los cationes y el número de coordinación, que se representa entre corchetes ($[A:B]$), ver Fig. 2.8. Cuando algunos de los dominios no se pueden definir de manera exacta se tiende a realizar un estudio de casos especiales o específicos, como por ejemplo el $FeWO_4$, que de acuerdo al diagrama de Bastide, adopta una estructura monoclinica, tipo wolframita, sin embargo, los valores de las relaciones de aspecto se encuentran en los límites para poder serlo.

Otra aplicación importante del diagrama de Bastide es la predicción de las secuencias de transición de los compuestos ABO_4 bajo presión. El primer comportamiento ideal de los compuestos ABO_4 bajo presión es la regla al “Noreste”(NE). Esta regla nos dice que el camino o el recorrido que tendrán que seguir los compuestos al transitar de un dominio a otro bajo presión debería ser siguiendo la dirección al noreste en el diagrama, tal y como se muestra en la Fig. 2.8 con líneas sólidas en color negro y rojo para algunos fosfatos APO_4 . Sin embargo, no siempre ocurre de esta forma.

A continuación se describirán las características cristalográficas de cada uno de los tipos de estructuras que se estudiaron en esta tesis.

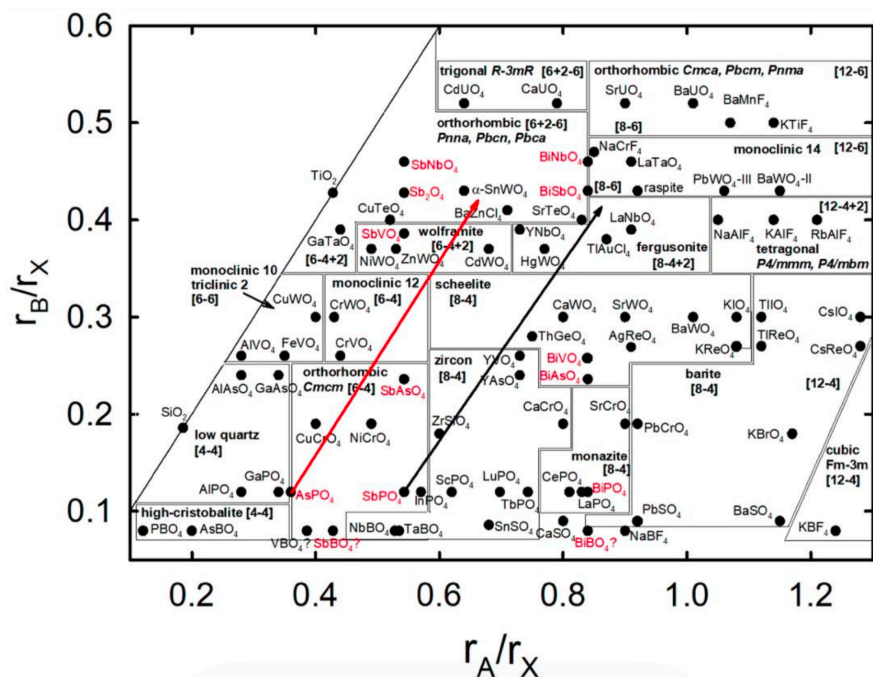


Figura 2.8: Diagrama de Bastide reportado por Pereira en 2019 [72].

Estructura tipo scheelita

Presenta un sistema cristalino tetragonal centrado en el cuerpo, SG $I4_1/a$, No. 88 $Z=4$, ver Fig. 2.9 (a). Las posiciones de Wyckoff no equivalentes (WP) son: para el catión A $4b$ (0, 0.25, 0.625), para el catión B $4a$ (0, 0.25, 0.125) y para el O $16f$ (x, y, z). Internamente, la estructura se conforma por cadenas de dodecaedros distorsionados (AO_8) que comparten bordes a lo largo de la dirección $[001]$ con otros AO_8 y tetraedros (BO_4), mientras que los BO_4 dominan el plano (110). Dentro de la estructura, el catión A tiene una coordinación de 8 y presenta dos distancias de enlace no equivalentes ($d_{A-O_1} < d_{A-O_2}$), mientras que el catión B tiene una coordinación de 4, y una sola distancia de enlace no equivalente (d_{B-O_1}) como se puede observar en la Fig. 2.9 (b).

Las scheelitas dominan la zona central del diagrama de Bastide debido al rango de tamaño de los radios iónicos de los cationes con r_A (0.83 a 174 pm) y r_B (0.37 a 0.42 pm). En la Fig. 2.9 (c), se presenta el universo de scheelitas que se planteó al principio de doctorado, considerando dos condicionales para incluirlas en este compendio de compuestos. Que cristalizaran a condición ambiente de presión y temperatura en esta estructura y que fueran compuestos que transitarán a esta estructura y que su transición fuera irreversible, es decir, que si se llegaba a la fase scheelita por altas presiones, al despresurizar el sistema, la fase scheelita se conservara, como el caso del $CaSeO_4$ [86].

Estructura tipo fergusonita

Presenta un sistema cristalino monoclinico centrado en el cuerpo con SG $I2/a$, No. 15, $Z = 4$, ver Fig. 2.10 (a). Sus WP no equivalentes son: para el catión A $4e$ (0, 0.37470, 1/4), para el catión B $4e$ (0, 0.87667, 1/4) para el caso de los O existen dos posiciones $8f$ (0.75808,

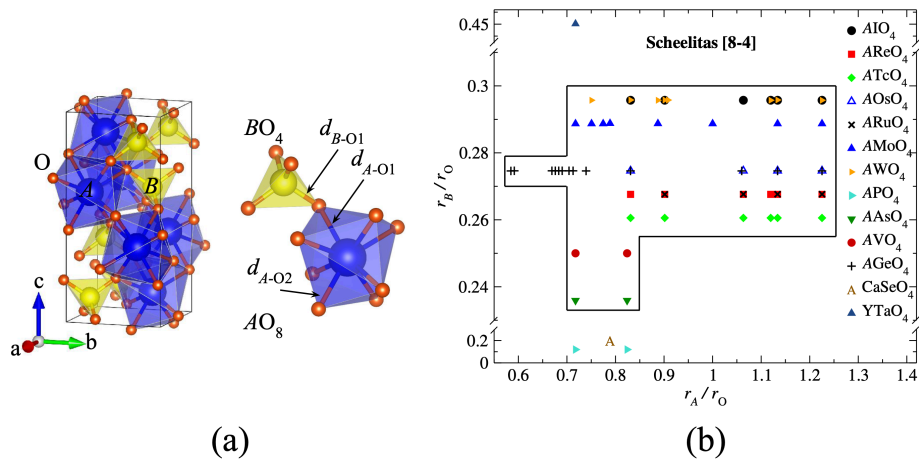


Figura 2.9: (a) Estructura tipo scheelita y (b) área central del diagrama de Bastide.

0.03260, 0.33233) y 8g (0.32859, 0.28332, 0.32036), respectivamente.

La estructura fergusonita es una versión distorsionada de la fase scheelita obtenida por altas presiones y provocada por una pequeña distorsión de las coordenadas internas de la estructura. Lo cual provoca una distorsión poliedral en BO₄ y en el ángulo β. Debido a esto, internamente su arreglo poliedral es muy similar al presentado en la estructura tipo scheelita. El catión A tiene una coordinación de 8 y presenta dos distancias de enlace no equivalentes (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}), mientras que el catión B tiene una coordinación de 4 y también presenta dos distancias de enlace distintas (d_{B-O_1} y d_{B-O_2}). Para ambos poliedros ($d_{M-O_1} < d_{M-O_2}$) donde $M = A$ y B como se puede observar en la Fig. 2.10 (a).

Estructura tipo CrVO₄

Tiene un sistema cristalino ortorrómbico con SG *Cmcm*, No. 63, $Z = 4$, ver en la Fig. 2.10 (b). Sus WP no equivalentes son: para el catión A ocupa la 4a (0, 0, 0), para el catión B ocupa 4c (0, y, 0.25) y para los O ocupa 8f (0, y, z) y 8g (x, y, 0.25). Internamente, la estructura consiste en poliedros distorsionados de AO₆ que comparten bordes a lo largo de la dirección [001]. Las cadenas de AO₆ están enlazadas entre sí por medio de los tetraedros distorsionados BO₄, mientras que los tetraedros BO₄ permanecen aislados entre sí, como puede verse en la Fig. 2.10 (b).

Hay dos distancias interatómicas no equivalentes en los AO₆, la distancia apical (d_{A-O_1}) y la distancia ecuatorial (d_{A-O_2}), ver Fig. 2.10 (b). En los tetraedros BO₄, hay dos distancias interatómicas distintas (d_{B-O_1} y d_{B-O_2}). En ambos poliedros, la distancia interatómica respectiva d_{M-O_2} es mayor que d_{M-O_1} . Dentro de los poliedros, hay ángulos importantes para mencionar que son relevantes para los cambios estructurales de los poliedros bajo presión. El ángulo α se forma entre el plano ecuatorial del octaedro AO₆ y el enlace polar. Mientras que el ángulo β (γ) está entre las dos distancias interatómicas d_{B-O_1} (d_{B-O_2}) de los tetraedros.

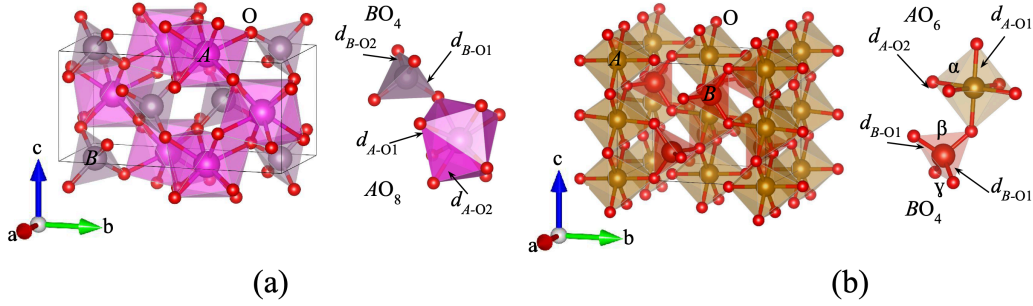


Figura 2.10: (a) Estructura tipo fergusonita y (b) CrVO_4 .

2.17. Detalles computacionales

Los cálculos de energía total se realizaron en el marco de la teoría funcional de la densidad [87] y el método de onda aumentada por proyector (PAW) [35, 88] implementado en el paquete de simulación VASP [36]. Utilizamos una energía de corte de onda plana de 520 eV para garantizar una alta precisión en nuestros cálculos. La energía de correlación e intercambio se describió dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la formulación de Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos [89].

El volumen de equilibrio (V_0), correspondiente al mínimo de energía en la curva $V - E$, ocurre cuando la presión es menor o igual a ± 0.03 GPa. Los resultados de la estructura cristalina se analizaron con el programa VESTA [90]. Para los cálculos de las scheelitas y el $\text{FeVO}_4\text{-II}$ se realizó un barrido de aproximadamente -6 a 10 GPa, mientras que para el CdMoO_4 se estudió en un rango de -10 a 20 GPa aproximadamente. Para obtener el módulo de bulo y la derivada del módulo de bulo con la presión se utilizó el paquete VASPKIT [91] considerando la ecuación de estados (EOS) de Birch-Murnaghan de tercer orden [37].

El esquema de Monkhorst-Pack se empleó para las integraciones de la zona de Brillouin (BZ) [32] con una malla $4 \times 4 \times 2$ (estructura tetragonal), $4 \times 2 \times 4$ (estructura monoclinica) y $4 \times 3 \times 3$ (estructura ortorrómbica). En la configuración de equilibrio, las fuerzas son inferiores a $0,3 \text{ meV/\AA}$ por átomo en cada dirección cartesiana. Los resultados con mayor precisión sobre las fuerzas son necesarios para los cálculos de la matriz dinámica utilizando el enfoque de constante de fuerza directa [92]. Esto nos permite identificar la representación irreducible en BZ y el carácter de los modos vibracionales en el centro de la zona (punto Γ).

La estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) fueron calculadas utilizando la estructura primitiva. Para la estructura de bandas se utilizaron 30 puntos k entre cada punto especial de la zona de Brillouin, mientras que para la DOS se utilizó una malla de Monkhorst-Pack de $12 \times 12 \times 12$. Calculamos la densidad electrónica con una grid refinada cuatro veces la grid utilizada en la optimización estructural para ser analizada dentro de los fundamentos de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) [93]. Para obtener la información de los puntos críticos de enlace (BCP) se usó el código CRITIC [94, 95].

Calculamos las constantes elásticas con una malla del doble de puntos k para el cálculo autoconsistente, de acuerdo a estudios de convergencia realizados. Consideramos un límite de energía de corte de onda plana de 570 eV y un parámetro POTIM de 0.016. El tensor elástico se determina realizando seis distorsiones finitas de la red y derivando las constantes elásticas de la relación tensión-esfuerzo [96].

Los fonones se calcularon utilizando el programa PHONON [92], con el cual se obtiene de forma directa la simetría de cada modo. Además, se puede determinar el espectro de fonones en toda la zona de Brillouin y la densidad de estados de fonones. El PHONON se utiliza en conjunto con el programa VASP, de tal manera que la obtención de los fonones sigue siendo bajo condiciones de cálculos de primeros principios. Para lo cual se utilizan los parámetros estructurales obtenidos en los cálculos de minimización de energía. El cálculo de fonones en el punto Γ se realiza con la celda convencional. Mientras que, el cálculo en toda la zona de Brillouin se realiza con una supercelda de al menos $2 \times 2 \times 2$ veces la celda unitaria.

Capítulo 3

Molibdatos $AMoO_4$

3.1. Descripción de los molibdatos

Los molibdatos $AMoO_4$ son una de las familias más estudiadas de los compuestos ABO_4 , debido a que se han utilizado en aplicaciones importantes como detectores criogénicos [97], materiales luminiscentes [78], materiales centelladores [82], en fibra óptica [98], host para láseres [99], deflectores acústicos-ópticos [100], conductores de iones, como catalizadores [97], materiales fluorescentes [2] y en aplicaciones en el campo de la geofísica [11], por mencionar algunas.

Los molibdatos ABO_4 cristalizan en una estructura tipo scheelita, por lo cual se sitúan en la zona central del diagrama de Bastide [1], siempre y cuando el tamaño del radio iónico del catión A (r_A) esté en un rango de 83 a 174 pm y el tamaño del radio iónico del catión B (r_B) tenga valores entre 37 y 42 pm. En esta familia $r_A = 110$ (Cd), 112 (Ca), 125 (Eu), 126 (Sr), 129 (Pb), 142 (Ba), 148 (Ra) pm y $r_B = 41$ pm (Mo), por lo que se esperaría que estos compuestos sean estables en la fase scheelita a condiciones ambiente. Sin embargo, aún no se ha determinado la estabilidad elástica y dinámica de algunos de estos compuestos, tal es el caso del $RaMoO_4$, del que solo han reportado algunos parámetros cristalográficos [8]. Siendo que la principal limitante experimental en el estudio de este compuesto es la naturaleza radiactiva del Ra. Otro compuesto que no ha sido muy explorado es el $EuMoO_4$, ya que solo se ha estudiado bajo presión para terminar la secuencia de transición [9], además de algunos estudios de propiedades luminiscentes [10], pero en ninguno de estos se determina la estabilidad de esta fase a condiciones ambiente o bajo presión.

De acuerdo a lo anterior, en este capítulo se estudian los parámetros cristalográficos, propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales de los molibdatos $AMoO_4$ a presión ambiente, con la finalidad de determinar la estabilidad elástica y dinámica de todas las scheelitas de esta familia. Además, se presenta un análisis del comportamiento de las propiedades estudiadas para encontrar tendencias como función del tamaño del radio iónico de los cationes.

Tabla 3.1: Parámetros estructurales de los compuestos $AMoO_4$: a y c son los parámetros de red, V es el volumen, WP es la posición de Wyckoff del O, B es el módulo de compresibilidad y B' es la derivada de B con respecto a la presión. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	V (Å ³)	WP			B (GPa)	B'	Ref.
					x	y	z			
Cd	5.1730	11.1172	2.14	297.50	0.16042	0.00581	0.21348	110.8	5.3	\star
	5.1540	11.1810	2.16	297.00				112	9	[9]
Ca	5.2175	11.3212	2.16	308.20	0.15407	0.00555	0.21147	80.8	5.0	\star
	5.2220	11.4250	2.18	311.60	0.14900	0.00690	0.20890	81.5	4	[101]
Eu	5.3840	11.8705	2.20	344.10	0.14362	0.01125	0.20835	70.9	5.3	\star
	5.3870	11.8810	2.20	344.70				71.0	4.0	[9]
Sr	5.4020	11.9458	2.21	348.60	0.14129	0.01173	0.20789	70.6	9.2	\star
	5.3940	12.0190	2.22	349.70	0.14000	0.00200	0.19900	71	4.2	[1]
Pb	5.4373	11.9836	2.20	354.30	0.14361	0.01459	0.20779	72.5	4.0	\star
	5.4240	12.0960	2.23	355.80				69	6	[100]
Ba	5.6063	12.7261	2.26	400.00	0.12383	0.01640	0.20339	62.3	4.2	\star
	5.5800	12.8200	2.29	399.16	0.11460	0.00650	0.20010	56	4	[102]
Ra	5.6760	13.0517	2.29	420.50	0.11605	0.01654	0.20166	57.2	4.5	\star
	5.6500	13.2300	2.34	422.33						[8]

3.2. Parámetros estructurales

Los parámetros estructurales de los compuestos ABO_4 con estructura tipo scheelita se obtuvieron realizando cálculos de minimización de la energía a los sistemas para diferentes volúmenes en un rango de presión de -5 a 12 GPa, aproximadamente, permitiendo que los parámetros de red y las coordenadas internas se relajaran en cada volumen. Las curvas de volumen-energía obtenidas se ajustaron con la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan [37] para obtener el módulo de compresibilidad y su derivada respecto a la presión.

En la Tabla 3.1, se presentan los parámetros estructurales de forma ascendente respecto a r_A de los molibdatos $AMoO_4$ y se enlistan los parámetros de red (a y c), la relación c/a que se reporta típicamente, la posición de Wyckoff (WP) del oxígeno, el módulo de compresibilidad (B) y la derivada del módulo de compresibilidad respecto a la presión (B'). Observamos que existe un buen acuerdo entre los resultados reportados experimentalmente y los nuestros, siendo la mayor diferencia de $\approx 1\%$ para V , mientras que la diferencia de los parámetros de red es inferior al 1% para todos los molibdatos ABO_4 . Por otro lado, para B la mayor diferencia se encontró en los resultados del $PbMoO_4$, menor al 10% si se compara con la Ref. [100], lo cual está dentro del error aceptable en la literatura. La discrepancia que hay entre los resultados de este trabajo, con los reportados experimentalmente proviene del funcional de correlación e intercambio utilizado. Mientras que LDA subestima los resultados de V respecto a los reportados experimentalmente, lo cual deriva en un mejor empaquetamiento en el cristal y en consecuencia un valor alto en sus propiedades mecánicas [73, 103], PBEsol tiende a presentar resultados en V más cercanos a los reportados experimentalmente [73],

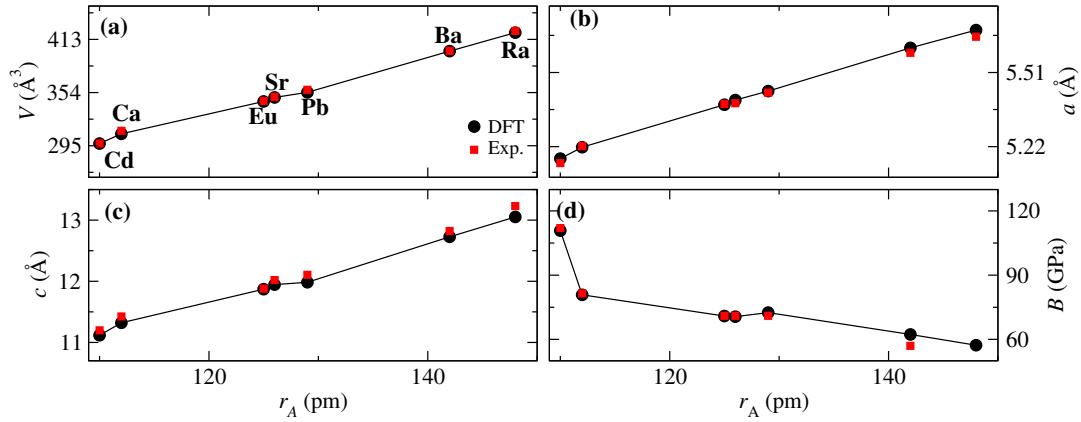


Figura 3.1: Parámetros cristalográficos para los molibdatos respecto a r_A : (a) volumen de equilibrio (V), (b) parámetro de red a , (c) parámetro de red c y (d) módulo de compresibilidad (B).

Tabla 3.2: Distancias interatómicas dentro de los poliedros AO_8 y MoO_4 : d_{A-O_1} y d_{A-O_2} son las distancias del catión A al oxígeno, d_{Mo-O} es la distancia del Mo al oxígeno y Δ_d es el parámetro de distorsión poliedral para AO_8 . Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{Mo-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.	A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{Mo-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.
Cd	2.3799	2.4093	1.8033	1.08	\star	Pb	2.5874	2.6095	1.7979	0.75	\star
	2.3736	2.4656	1.7466		[104]		2.6077	2.6321	1.7738		[2]
Ca	2.4190	2.4448	1.7976	1.06	\star	Ba	2.7354	2.7701	1.7867	1.11	\star
	2.4469	2.4772	1.7767		[105]		2.7240	2.7450	1.7780		[102]
Eu	2.5475	2.5767	1.7970	1.00	\star	Ra	2.8002	2.8354	1.7864	1.10	\star
	2.5746	2.5802	1.8397		[9]						
Sr	2.5625	2.5951	1.7944	1.11	\star						
	2.5780	2.5830	1.6980		[1]						

lo cual proporciona un menor error en, por ejemplo, B , sin embargo, hay otros factores que influyen los resultados experimentales de B , uno de ellos es el medio transmisor de presión adecuado, ver Sec. 2.14.

En la Fig. 3.1 se presenta el volumen, parámetros de red y el módulo de compresibilidad en función de r_A . De forma general, el volumen representa el comportamiento de los demás parámetros cristalográficos. Este tiene una tendencia creciente conforme aumenta r_A , debido al aumento de los parámetros de red a y c . Siendo que el parámetro de red c aumenta significativamente más respecto a r_A , aproximadamente un 17% en comparación con el parámetro de red a , sí se comparan los valores del $CdMoO_4$ y del $RaMoO_4$, que son los compuestos con r_A más pequeño y más grande, respectivamente. Mientras que, el módulo de compresibilidad muestra un comportamiento decreciente en función de r_A , debido a que el factor de empaquetamiento disminuye conforme aumenta r_A . Esto se discutirá en detalle en las siguientes secciones.

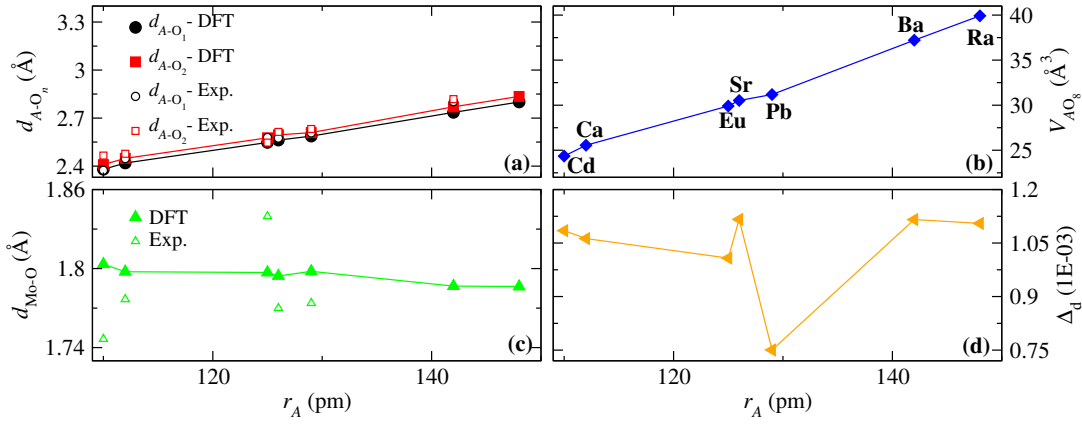


Figura 3.2: (a) Distancias interatómicas en el dodecaedro (d_{A-O_n}), (b) volumen del dodecaedro (V_{AO_8}), (c) distancia interatómica en el tetraedro (d_{Mo-O}) y (d) parámetro de distorsión poliedral en el dodecaedro (Δ_d) de los molibdatos como función de r_A .

En la Tabla. 3.2 se presentan las distancias interatómicas no equivalentes dentro del dodecaedro distorsionado (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}), la distancia dentro del tetraedro (d_{Mo-O}), el parámetro de distorsión poliedral (Δ_d) y resultados experimentales reportados en la literatura. En la Fig. 3.2 se han graficado las distancias interatómicas en el dodecaedro y tetraedro, así como los volúmenes poliedrales respecto a r_A . De acuerdo a la Fig. 3.2 (a) y (b), el comportamiento de d_{A-O_1} y d_{A-O_2} en el dodecaedro AO_8 y de V_{AO_8} es similar al observado en el parámetro de red c y en V . Entonces, el comportamiento en el volumen, se debe a la organización de las cadenas de dodecaedros distorsionados AO_8 que se encuentran distribuidas en el cristal de forma paralela al eje z , ver descripción de la estructura tipo scheelita en la Sec. 2.16. Por lo que, al incrementar el valor de las distancias interatómicas en el dodecaedro y el volumen del mismo respecto a r_A , aumenta el parámetro de red c y en consecuencia el volumen del cristal. Mientras que, las distancias en el tetraedro son casi invariantes respecto a r_A , ver Fig. 3.2 (c).

Por último, el parámetro de distorsión poliedral toma valores muy pequeños, en el caso de las scheelitas isoelectrónicas observamos que la tendencia en Δ_d es ligeramente creciente, lo que indica que conforme incrementa r_A las distancias interatómicas tienden a ser más cercanas entre sí. Por otro lado, el $PbMoO_4$ y el $EuMoO_4$ tienen un cambio de tendencia evidente, sin embargo, es irrelevante la pequeña diferencia entre ellos. Observamos que los molibdatos de metales alcalinotérreos: $CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $BaMoO_4$ y $RaMoO_4$ siguen una tendencia lineal creciente en los parámetros estructurales respecto a r_A , mientras que los otros compuestos se desvían ligeramente de la linealidad, lo que deriva de la diferencia en los electrones de valencia.

3.3. Estructura electrónica

Se ha reportado en la literatura que algunos compuestos con estructura tipo scheelita se comportan como semiconductores [106]. Donde la influencia de la naturaleza atómica del catión A se relaciona directamente con el valor y tipo de brecha electrónica (E_g). La

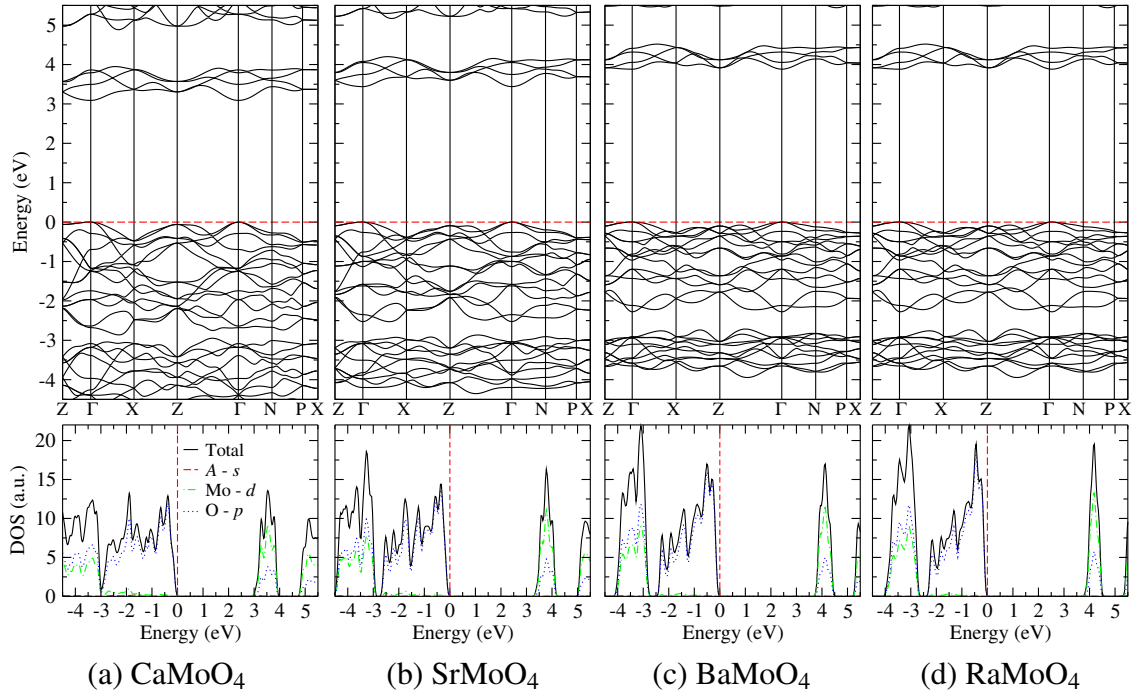


Figura 3.3: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los molibdatos de metales alcalinotérreos. La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

cual tiende a ser más grande y directa en compuestos que presentan contribuciones s y p del catión A y del O , respectivamente, en el máximo de la banda de valencia (MBV) y contribuciones de los estados d y p del catión B y del O , respectivamente, en el mínimo de la banda de conducción (MBC). Por otro lado, la E_g es pequeña e indirecta en compuestos que presentan contribuciones de los orbitales p , d y f del catión A y estados p del O , en el MBV y contribuciones de los orbitales d y p del catión B y del O , respectivamente, en el MBC [107], tal como se verá en los resultados obtenidos en esta sección.

En la Fig. 3.3 se presenta la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) para los molibdatos $AMoO_4$ isoelectrónicos. El MBV y el MBC se sitúan en el punto Γ , es decir, presentan una brecha electrónica directa, consistente con lo reportado en la literatura [97]. Lo cual nos asegura que los resultados de la estructura electrónica para el $RaMoO_4$ son confiables. La estructura de bandas muestra que la contribución que predomina en el MBV son los estados $2p$ del O , mientras que en el MBC son las contribuciones $4d$ del Mo . Por otro lado, los estados s de los cationes A , tienen una contribución muy pequeña en el MBV y en el MBC, lo cual provoca que la brecha electrónica sea directa de acuerdo a lo reportado en la literatura [81], este comportamiento se ha observado en las scheelitas isoelectrónicas de otras familias como se verá en los siguientes capítulos. De acuerdo a la DOS, podemos ver que hay una fuerte contribución de los estados $2p$ del O por debajo del nivel de Fermi y hasta -3 eV, las contribuciones $4d$ del Mo aparecen notoriamente hasta -4.5 eV para el $CaMoO_4$. Este comportamiento se presenta en todas las scheelitas isoelectrónicas, sin embargo el rango de las contribuciones sufre un ligero corrimiento a la izquierda conforme aumenta r_A . También la intensidad de la DOS incrementa conforme aumenta el r_A , ya que conforme aumenta r_A la densidad electrónica de A es mayor.

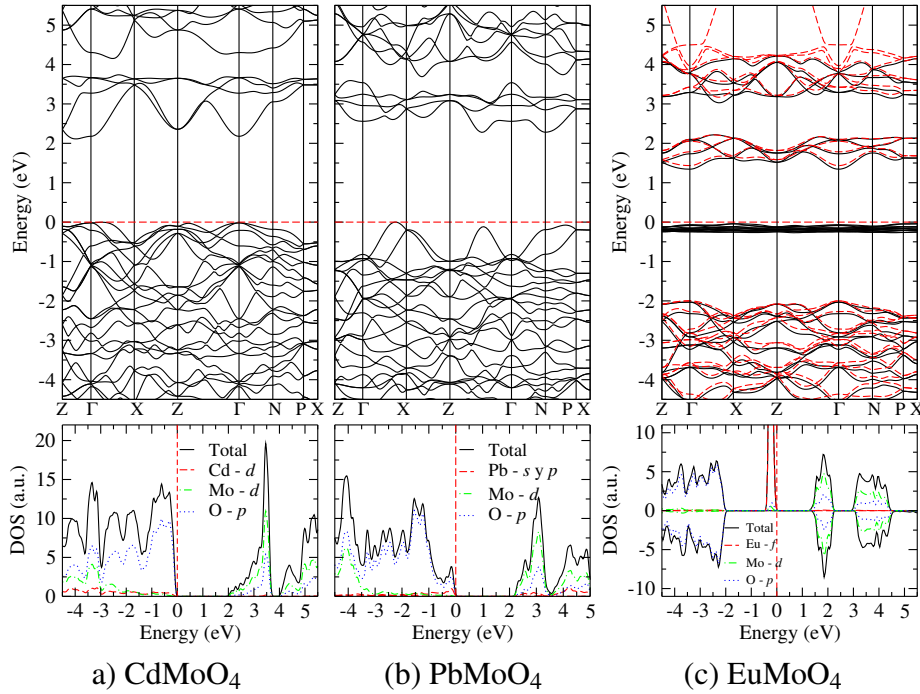


Figura 3.4: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los molibdatos CdMoO_4 , EuMoO_4 y PbMoO_4 . La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

En la Fig. 3.4 (a), (b) y (c) se muestra la estructura de bandas y la DOS para el CdMoO_4 , el PbMoO_4 y el EuMoO_4 , respectivamente. Para el CdMoO_4 la brecha electrónica es directa, esto es consistente con lo reportado en la literatura por Monteseguro [79]. En este caso, de acuerdo a la estructura de bandas, el MBV y el MBC están ocupados por los mismos suborbitales que los molibdatos isoelectrónicos. Sin embargo, la contribución de los estados $4d$ del Cd son significativamente más grandes que la participación de los estados s de los cationes isoelectrónicos, lo cual se ve reflejado en la ionicidad de los enlaces Cd-O, lo cual se discutirá más adelante.

El PbMoO_4 , presenta una brecha electrónica indirecta del punto Δ al punto Σ , los cuales se sitúan entre los puntos Γ -X y Z- Γ , respectivamente, ver Fig. 3.4 (b). La estructura de bandas muestra que en el MBV hay contribuciones de los orbitales $6s$ del Pb y $2p$ del O, mientras que, en el MBC hay contribuciones de los estados $4d$ del Mo y estados por encima del MBC presentan una fuerte contribución de los estados $6p$ del Pb. La fuerte participación de los estados s y p del Pb y O, respectivamente, en el MBV y los estados p y d del Pb y del Mo, respectivamente, en el MBC, provoca que la brecha electrónica sea indirecta, de acuerdo a lo que se ha reportado en la literatura para PbWO_4 [80, 108, 109], que es un compuesto isoestructural e isoelectrónico con PbMoO_4 .

En cuanto al EuMoO_4 , este compuesto fue calculado considerando las diferentes configuraciones magnéticas, nuestros resultados mostraron que la configuración de menor energía se obtiene cuando se considera un acoplamiento ferromagnético entre los átomos de Eu. Revisando la literatura, se encontró que este comportamiento se observa también en el EuO [110]. De acuerdo a la Fig. 3.4 (c), cerca del nivel de Fermi se encuentran localizadas las bandas para los estados del Eu, mostrando una brecha electrónica indirecta del punto Δ al

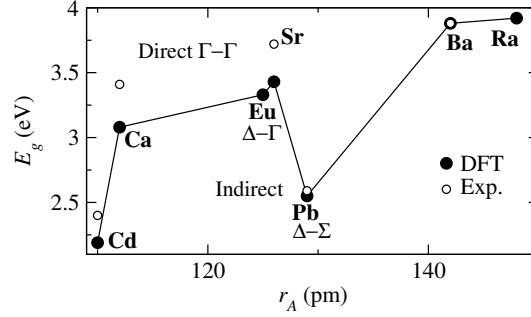


Figura 3.5: Brecha electrónica de los molibdatos como función de r_A .

Tabla 3.3: Resultados obtenidos del análisis QTAIM de los molibdatos: d_{A-O_1} y d_{A-O_2} (d_{A-BCP_n}) son las distancias interatómicas dentro del dodecaedro AO_8 (de A a BCP_n), ϵ_{BCP_n} es la elipticidad en BCP_n y $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ es el Laplaciano en BCP_n .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-BCP_1} (Å)	ϵ_{BCP_1}	$\nabla^2\rho_{BCP_1}$ (a.u.)	d_{A-O_2} (Å)	d_{A-BCP_2} (Å)	ϵ_{BCP_2}	$\nabla^2\rho_{BCP_2}$ (a.u.)
Cd	2.3798	1.2385	0.0334	0.1761	2.4093	1.2526	0.0144	0.1617
Ca	2.4248	1.2171	0.0452	0.1488	2.4545	1.2294	0.0431	0.1341
Eu	2.5472	1.3638	0.0120	0.1399	2.5766	1.3774	0.0555	0.1303
Sr	2.5621	1.3409	0.0233	0.1229	2.5947	1.3552	0.0127	0.1171
Pb	2.5874	1.3856	0.0208	0.1096	2.6094	1.3964	0.0032	0.1039
Ba	2.7353	1.4932	0.0348	0.0993	2.7701	1.5095	0.0557	0.0927
Ra	2.8001	1.5506	0.0152	0.0926	2.8354	1.5669	0.0492	0.0863

punto Γ para los estados de espín up , donde el punto Δ se ubica entre los puntos Γ y X . Mientras que hay una brecha directa del punto Γ al punto Γ para los estados de espín $down$. La DOS muestra una fuerte contribución de los estados $2p$ del O en un rango de energía de -2 eV a -4.5 eV por debajo del nivel de Fermi. Además, se puede observar que después de -3 eV existe una hibridación fuerte entre el O y el Mo, similar a lo observado en el $EuWO_4$ [68].

Los valores obtenidos para la brecha electrónica en este trabajo son: 2.19, 3.08, 3.33, 3.43, 2.55, 3.88 y 3.92 eV para $CdMoO_4$, $CaMoO_4$, $EuMoO_4$, $SrMoO_4$, $PbMoO_4$, $BaMoO_4$ y $RaMoO_4$, respectivamente. Nuestros resultados son cercanos a los reportados experimentalmente 2.4, 3.41, 3.72, 2.59, 3.88 eV para el $CdMoO_4$ [111], el $CaMoO_4$ [80], el $SrMoO_4$ [112], el $PbMoO_4$ [80] y el $BaMoO_4$ [98], respectivamente, ver Fig. 3.5. Es evidente que E_g presenta una tendencia creciente respecto a r_A en las scheelitas isoelectrónicas. En contraste, en los demás compuestos E_g toma valores por debajo de linealidad. Esto nos muestra que la ocupación del catión A en el MBV y en el MBC tiene una fuerte influencia en el tipo y valor de la brecha electrónica.

Para complementar los resultados de la estructura electrónica se analizó la densidad de carga de acuerdo al método QTAIM. De acuerdo a este análisis se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 3.3, que contiene los valores de las distancias de enlace no equivalentes (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}) en el dodecaedro AO_8 , las distancias del catión A al BCP_n (d_{A-BCP_n}), la elipticidad en el BCP (ϵ_{BCP_n}) y el Laplaciano en BCP ($\nabla^2\rho_{BCP_n}$). La Tabla 3.3 muestra

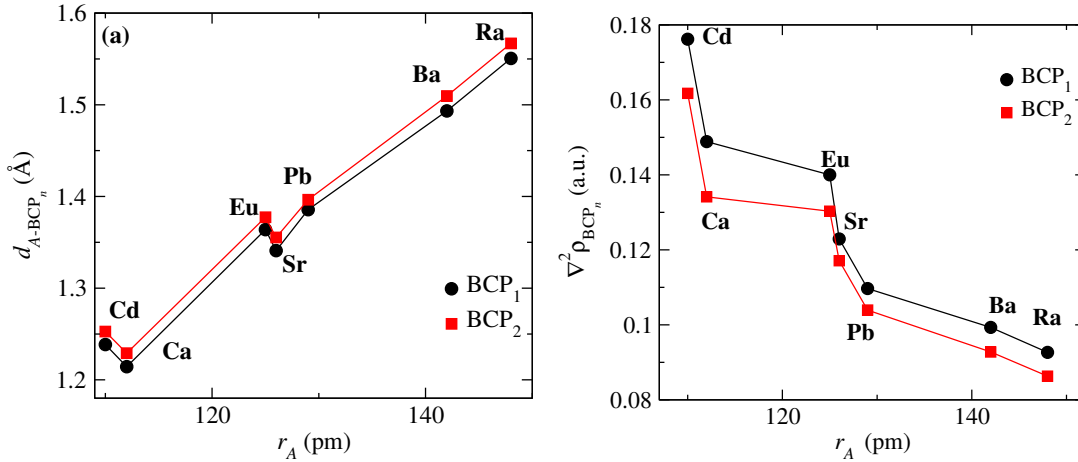


Figura 3.6: Distancias del catión A al BCP (d_{A-BCP_n}) y Laplaciano obtenido en el BCP ($\nabla^2 \rho_{BCP_n}$) de los molibdatos respecto a r_A .

que la distancia d_{A-BCP_2} es mayor que la distancia d_{A-BCP_1} , misma tendencia presentada en las d_{A-O_1} y d_{A-O_2} . También, las distancias d_{A-BCP_n} indican que los BCP dentro del AO_8 se posicionan más cerca del catión A que del O, y estas distancias aumentan con respecto a r_A , siendo el $RaMoO_4$ el compuesto con los valores de d_{A-BCP_n} más grandes. De acuerdo al análisis de la elipticidad, la anisotropía en los enlaces es pequeña y presenta la misma tendencia del Laplaciano. Por último los valores obtenidos para el $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ indican que todos los enlaces $A-O$ son iónicos.

En la Fig. 3.6 (a) se presentan las distancias d_{A-BCP_n} . Observamos que las distancias d_{A-BCP_n} tienen un comportamiento creciente respecto a r_A , y representan la misma tendencia de las distancias interatómicas en AO_8 , ver la Fig. 3.2 (a), lo cual indica que se puede describir la estructura cristalina de los sistemas mediante el análisis de la densidad de carga. Según la Fig. 3.6 (b) el $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ disminuye respecto a r_A , la reducción del Laplaciano indica que los enlaces $A-O$ se vuelven más débiles conforme aumenta r_A . Los valores promedio obtenidos para $CaMoO_4$ (0.14 a.u.), $EuMoO_4$ (0.13 a.u.) y $SrMoO_4$ (0.12 a.u.) se encuentran entre los reportados para el $PbMoO_4$ y $CdMoO_4$ ($\approx 0.11 - 0.15$ a.u.) [79]. Mientras que los resultados para $BaMoO_4$ y $RaMoO_4$ son similares al valor reportado por Monteseguro [79] para $BaMoO_4$. El decremento del Laplaciano puede explicarse, en términos de la electronegatividad y la forma en la que esta propiedad se comporta en la tabla periódica. El valor de $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ decrece para compuestos con un catión A isoelectrónico, tal como decrece el valor de la electronegatividad. Mientras que, para el $CdMoO_4$, $EuMoO_4$ y $PbMoO_4$ pertenecen a diferentes periodos, siendo el de mayor electronegatividad el Cd, en el enlace Cd-O.

3.4. Propiedades elásticas

Las constantes elásticas para los molibdatos $AMoO_4$ se presentan en la Tabla 3.4. Los resultados obtenidos cumplen con los criterios de estabilidad elástica de la Sec. 2.12. En general, para estos compuestos, se reporta en la literatura que el funcional LDA tiende a sobrestimar el valor de las constantes elásticas [73, 78, 113], en comparación con los resultados

Tabla 3.4: Constantes elásticas c_{ij} (en GPa) de los molibdatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{16}	c_{33}	c_{44}	c_{66}	Ref.
Cd	152.50	83.03	79.36	11.10	133.84	17.36	27.30	\star
Ca	143.60	65.05	49.57	15.50	126.25	32.96	40.22	\star
	144.00	65.00	45.00	14.00	126.00	36.90	46.10	[114]
Eu	119.17	60.00	43.70	13.53	101.27	32.69	43.82	\star
Sr	119.22	61.74	46.27	13.11	103.86	33.86	43.42	\star
	119.00	62.00	48.00	12.00	104.00	34.90	42.00	[114]
Pb	112.31	69.17	53.06	12.65	94.43	25.50	40.66	\star
	109.00	68.00	53.00	14.00	92.00	26.70	33.70	[114]
Ba	95.31	56.86	44.44	10.73	83.43	27.50	34.07	\star
Ra	87.84	54.40	44.59	10.35	77.38	24.81	29.69	\star

obtenidos con el funcional PBEsol. La Tabla 3.4 muestra que las constantes elásticas calculadas para CaMoO_4 , SrMoO_4 y BaMoO_4 se encuentran en buen acuerdo con los resultados experimentales. En la Fig. 3.7 se presentan las c_{ij} respecto a r_A . Encontramos que $c_{11} > c_{33}$, lo cual indica que hay una mayor resistencia a la deformación longitudinal a lo largo del eje x (y), en comparación con el eje z , consistente con lo observado en el análisis estructural y el Laplaciano en los BCP_n . En este sentido el RaMoO_4 es el sistema menos empaquetado y con el menor valor de Laplaciano en sus BCP_n , por lo que el valor de sus constantes elásticas de tipo compresión longitudinal son evidentemente menores en comparación con las de los otros molibdatos.

Para las constantes de expansión transversal, se observa que $c_{12} > c_{13}$, lo que significa que la dirección más propensa a la deformación transversal es la [001], en especial para el RaMoO_4 , tomando valores de 54.4 (c_{12}) y 44.6 (c_{13}) GPa, respectivamente. Siendo el RaMoO_4 el compuesto con los valores de las constantes elásticas de este tipo más bajas. Lo cual también se relaciona con el empaquetamiento del cristal y la ionicidad en el enlace A-O. Por otro lado, el CdMoO_4 y el PbMoO_4 tienen los valores más altos en este tipo de constantes elásticas. En el caso del CdMoO_4 , c_{12} (83.03 GPa) y c_{13} (79.36 GPa) toman valores muy cercanos si se compara con todos los demás compuestos, lo cual indica que el CdMoO_4 podría deformarse transversalmente de forma casi homogénea si se aplicara un esfuerzo en la dirección [100]. Mientras que, el PbMoO_4 presenta una brecha mayor entre c_{12} (69.17 GPa) y c_{13} (53.06 GPa), lo que significa que aunque el PbMoO_4 presente valores superiores para este tipo de constantes, apenas por debajo de las presentadas en el CdMoO_4 , la dirección más proclive a esta deformación es la [001] al igual que todos los demás compuestos, ver Fig. 3.7. El comportamiento anterior en el PbMoO_4 se relaciona cristalográficamente con la reducción de las distancias interatómicas en el dodecaedro PbO_8 .

La constante c_{16} es la que presenta los valores más bajos de todas las constantes elásticas, por debajo de 15.50 GPa, lo cual indica que el plano (110) para estos cristales es muy propenso a la deformación cortante si se aplica un esfuerzo en eje x (y). El comportamiento de esta constante es muy importante, ya que se relaciona con la deformación del ángulo β en el cristal, mismo que se deforma al ocurrir la transición de la fase scheelita a la fergusonita bajo presión.

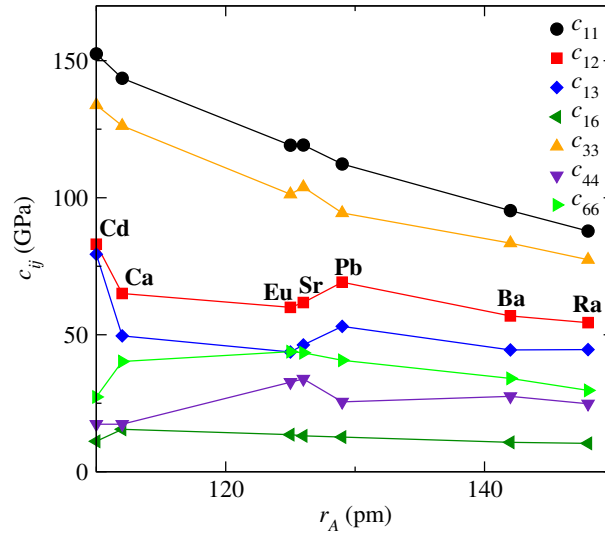


Figura 3.7: Constantes elásticas de los molibdatos como función de r_A .

La constante elástica de tipo cortante c_{66} es mayor que c_{44} para todos los molibdatos. Lo que indica que para esta familia el plano (011) es más proclive a fallar por esfuerzo cortante. Este plano involucra al eje z , el cual es significativamente más sensible a la deformación longitudinal y transversal en comparación con el eje x o y . En la Fig. 3.7 se observa que c_{44} presenta un ligero comportamiento creciente. Sin embargo, el EuMoO_4 y el SrMoO_4 se salen de la tendencia, aumentando inesperadamente. En el caso del EuMoO_4 este comportamiento es provocado por el incremento de la ionicidad en el enlace Eu-O , por otro lado, para el SrMoO_4 el aumento de esta constante se debe al comportamiento estructural. Mientras que la c_{66} presenta un decremento respecto a r_A . Sin embargo, para el CdMoO_4 y el CaMoO_4 se observa un decremento pronunciado, el cual se asocia con el comportamiento de d_{A-O_n} . La Fig. 3.7 muestra que las c_{ij} tienden a decrecer conforme aumenta r_A , a excepción de la constante c_{44} , esta tendencia es más notoria en las scheelitas isoelectrónicas. El comportamiento de las constantes elásticas se verá plasmado en los valores obtenidos para las propiedades mecánicas y los factores anisotrópicos cortantes, como lo veremos a continuación.

3.5. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas fueron calculadas a partir de las constantes elásticas siguiendo el procedimiento previamente descrito en la Sec. 2.12. En la Tabla 3.5 se presenta el módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza de Vickers (H_V) para los molibdatos ABO_4 . Después de comparar algunas de las propiedades mecánicas (B , G y E) para el CaMoO_4 [4] y el SrMoO_4 [115] con el valor experimental de cada referencia, encontramos que existe un buen acuerdo con los resultados de este trabajo.

En la Fig. 3.8 se han graficado los resultados de las propiedades mecánicas en función r_A . De acuerdo a la Fig. 3.8 (a), se observa un buen acuerdo con los resultados obtenidos para B por ambos métodos y nos permite usar esta metodología para estudiar al RaMoO_4 .

Tabla 3.5: Propiedades mecánicas de los molibdatos: módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), relación de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza Vickers (H_V). ν y B/G son adimensionales, los demás valores tienen unidades de GPa. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	ν	B/G	H_V	Ref
Cd	102.49	101.89	102.19	25.54	22.43	23.99	66.75	0.39	4.25	2.49	\star
Ca	82.42	81.51	81.97	37.84	34.93	36.39	95.10	0.30	2.25	3.33	\star
			81.10			39.80	102.60				[4]
Eu	70.49	69.23	69.86	34.45	31.74	33.09	85.75	0.29	2.11	3.46	\star
Sr	72.31	71.28	71.80	34.55	31.85	33.20	86.31	0.29	2.16	3.29	\star
			81.79			29.43	78.85				[115]
Pb	74.40	72.77	73.59	27.91	24.50	26.21	70.29	0.34	2.80	1.03	\star
Ba	63.05	62.14	62.59	26.30	23.24	24.77	65.66	0.32	2.52	1.42	\star
Ra	60.02	59.25	59.64	23.16	19.91	21.53	57.67	0.33	2.77	0.65	\star

Los molibdatos toman valores para B en un rango de 102 a 59.64 GPa para el CdMoO_4 y el RaMoO_4 , respectivamente, superiores a los valores presentados para otras familias como pertecnetatos [74] y perrenatos [116]. Los molibdatos de metales alcalinotérreos presentan una tendencia decreciente lineal en B respecto a r_A , mismo comportamiento presentado en las constantes elásticas de tipo compresión longitudinal y expansión transversal. En contraste, B aumenta de forma inesperada para el CdMoO_4 y el PbMoO_4 . Debido a que el CdMoO_4 toma los valores más altos para c_{ij} de tipo compresión longitudinal y expansión transversal, mientras que el PbMoO_4 toma valores apenas por debajo del CdMoO_4 , lo cual se plasma en el comportamiento de B . Como era de esperar, el valor y tendencia de B se relaciona con el comportamiento estructural y la ionicidad del enlace A-O [117].

La Fig. 3.8 (b) muestra que G disminuye con el aumento de r_A , para los molibdatos isoelectrónicos, tal como se observa en las constantes de tipo cortante. El valor de G para CdMoO_4 es muy bajo debido a la disminución de c_{44} y c_{66} respecto a los valores de otros compuestos, por ejemplo CaMoO_4 . Por otro lado, el PbMoO_4 presenta un valor para G bajo, apenas por encima del presentado en el BaMoO_4 , lo cual se asocia también con el valor de las c_{ij} de tipo cortante, en especial c_{44} . El módulo de Young presenta un comportamiento similar al observado para G , esto es por la relación natural que existe en la fórmula para calcularlo, donde involucra a B y G , ver Ec. 2.44.

El coeficiente de Poisson (ν) toma un valor que está dentro del rango típico en materiales cerámicos de ≈ 0.25 – 0.35 [54]. Por otra parte, ν se relaciona con la naturaleza iónica o covalente de los enlaces (A–O, B–O). Los materiales enlazados con enlaces covalentes tienen valores de ≈ 0.1 [118], mientras que los materiales iónicos toman valores alrededor de 0.25 [77]. De acuerdo a los valores obtenidos para ν , de 0.29 a 0.39, las scheelitas de esta familia son materiales cerámicos y los enlaces presentados en la estructura son iónicos, lo cual es consistente con lo observado en las propiedades electrónicas al analizar el Laplaciano en BCP_n .

La fragilidad o ductilidad es una de las propiedades mecánicas más importantes, ya que se relaciona íntimamente con la deformación compresiva reversible y la capacidad que presenta un material a resistir la fractura. Un material puede considerarse dúctil si la relación de

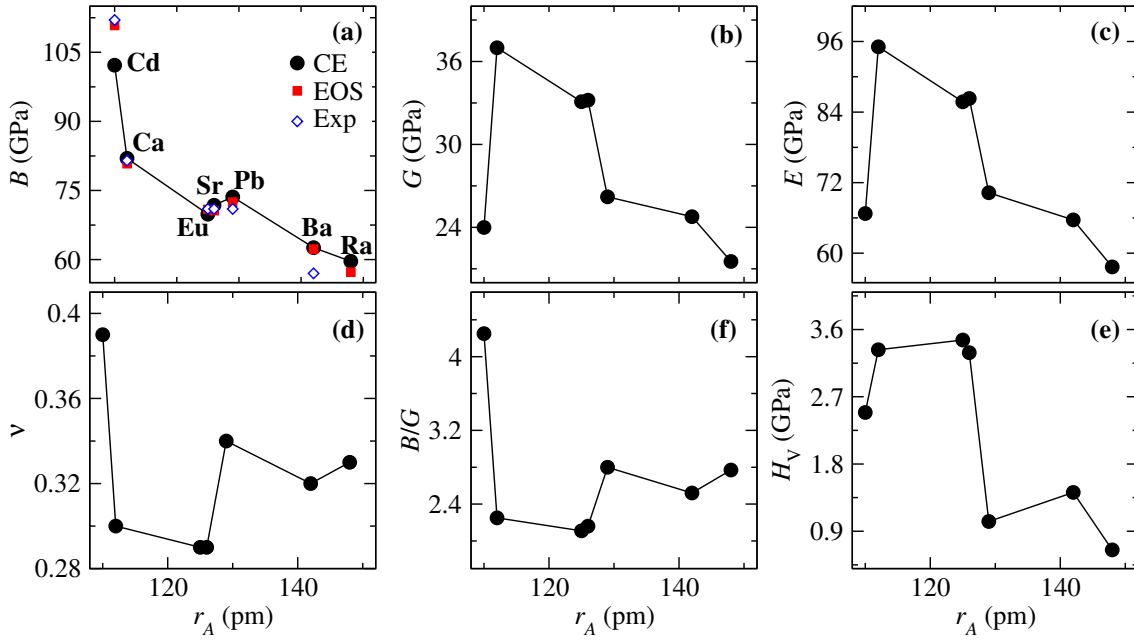


Figura 3.8: Propiedades mecánicas de los compuestos $AMoO_4$ respecto a r_A : (a) módulo de compresibilidad (B), (b) módulo cortante (G), (c) módulo de Young (E), (d) coeficiente de Poisson (ν), (e) relación de Pugh, (B/G), y (f) dureza Vickers (H_V).

Pugh es mayor a 1.75 [77], pero si es menor a este valor, es considerado frágil. Para estos compuestos se obtuvieron valores por encima de 2.1, eso quiere decir que los materiales son dúctiles, en especial el $CdMoO_4$, mientras que para el $EuMoO_4$ y el $SrMoO_4$ la relación de Pugh toma valores bajos, en comparación con otros molibdatos. Además, podemos ver que la relación de Pugh sigue un comportamiento muy similar al de ν , ya que también involucra naturalmente a B y G .

La dureza Vickers (H_V) representa la resistencia de los materiales a la deformación plástica permanente. De acuerdo al modelo que se utilizó para calcular H_V existe una relación inversa con la relación de Pugh ($k = G/B$) [119]. Esto significa que el parámetro k se encuentra relacionado con la fragilidad o ductilidad de los materiales. Considerando una relación entre las propiedades elásticas y plásticas de los materiales, materiales frágiles tienen una relación baja de k , mientras que, materiales dúctiles un valor alto para k [55]. Aunque H_V no depende solo de k , sino del producto de k y G , es natural que el comportamiento del módulo cortante se vea plasmado en la dureza. De forma general, H_V decrece respecto a r_A para las scheelitas isoelectrónicas a excepción de $CaMoO_4$, ver Fig. 3.8 (f). El comportamiento para el $CdMoO_4$ se encuentra relacionado con su alto valor de B y pequeño valor de G al igual que para el $PbMoO_4$.

3.6. Anisotropía elástica

La anisotropía elástica se obtuvo con la metodología de la Sec. 2.12. En la Fig. 3.9 se presentan los factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_2), porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad y cortante (A_B y A_G) y el índice de anisotropía universal (A^U)

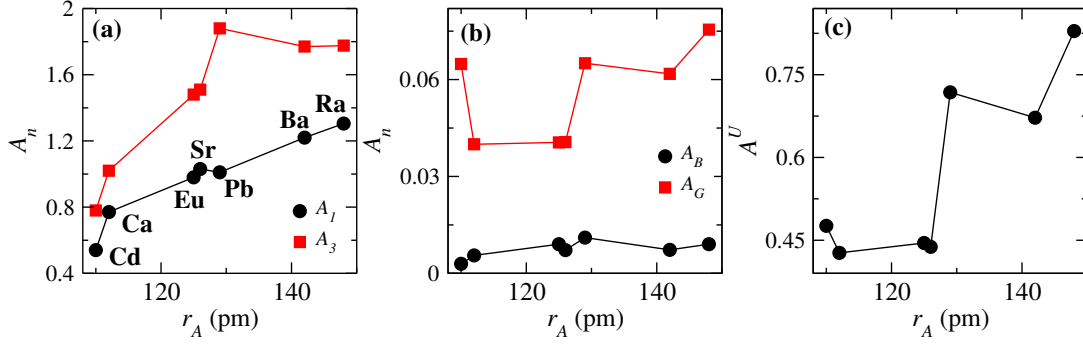


Figura 3.9: Anisotropía elástica de los molibdatos $AMoO_4$ respecto a r_A : (a) factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_3), (b) porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad (A_B) y cortante (A_G) e (c) índice de anisotropía universal (A^U).

como función de r_A .

La Fig. 3.9 muestra que la anisotropía cortante es mayor en la dirección [001] (A_3), debido a que c_{66} es mayor a c_{44} y porque $(2c_{11} - 2c_{12}) < (c_{11} + c_{33} - 2c_{13})$ y esto se relaciona directamente con la ecuación que se utiliza para calcular A_3 , ver Ec. 2.50. De forma general, A_1 y A_3 aumentan respecto a r_A , ver Fig. 3.9 (a). Se observa un comportamiento lineal creciente para las scheelitas de metales alcalinotérreos, esta tendencia es provocada por el comportamiento elástico mostrado en la Fig. 3.7. Por otro lado, el $CdMoO_4$ presenta una anisotropía baja en comparación al $CaMoO_4$, la cual es causada por el alto valor de las constantes elásticas de tipo compresión longitudinal y expansión transversal, lo mismo sucede con el $PbMoO_4$.

De la Fig. 3.9 (b) es claro que A_B es significativamente menor que A_G , lo cual deriva únicamente de la diferencia entre los resultados obtenidos por el método de Voigt y Reuss de acuerdo a la Ec. 2.47. Es decir, B_V y B_R son muy similares, mientras que G_V y G_R presentan una mayor diferencia. El modelo de Voigt [51] asume que la deformación es constante cuando se aplica una carga axial sobre un material o cristal, en la dirección longitudinal del mismo. Por otro lado, Reuss [52] considera que la tensión es homogénea al someter al cristal bajo presión en la dirección transversal sobre el mismo. A estos métodos se les conoce como los límites superior e inferior de las propiedades mecánicas, respectivamente. En cuanto a la tendencia, el comportamiento de A_B es prácticamente lineal, mismo comportamiento que siguen sus constantes elásticas. Mientras que A_G sigue una tendencia creciente para las scheelitas isoelectrónicas, a diferencia del $CdMoO_4$ y del $PbMoO_4$ que salen notoriamente de la tendencia, ver Fig. 3.9 (b). En cuanto a A^U , este describe de forma general la anisotropía en el cristal. El comportamiento de A^U es similar al observado en A_G , el cual depende de la variación de las constantes elásticas antes mencionadas. Así, cuanto mayor sean las diferencias entre los resultados que se obtienen del método de Voigt y de Reuss, mayor será la anisotropía universal, en este caso la diferencia es mayor para el módulo cortante G , lo cual se relaciona con el comportamiento de las constantes elásticas.

Tabla 3.6: Frecuencias Raman, IR y Silenciosos (ω en cm^{-1}) para los molibdatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

Modo	Ca		Sr		Cd		Ba		Eu	Pb		Ra
	\star	[120]	\star	[121]	\star	[122]	\star	[123]	\star	\star	[108]	\star
Raman												
$T(B_g)$	104.1	111.5	89.1	98	94.4	103	74.8	76	85.5	70.2	61	64.4
$T(E_g)$	142.3	145.8	111.5	114	103.1	107	78.6	79	91.4	64.4	66	58.4
$T(B_g)$	211.9	219.6	160.5	163	138.5	137	134.6	137	131.9	75.4	102	110.2
$T(E_g)$	186.1	193.3	137.2	141	151.8	154	109.9	109	133.2	109.8	72	95.1
$R(A_g)$	204.0	209.3	182.8	182	190.5	193	147.6	142	187.1	174.8	167	133.0
$R(E_g)$	263.7	270.9	231.1	236	270.5	282	192.6	191	233.7	197.4	191	176.0
$\nu_2(B_g)$	318.1	330.4	318.9	328	289.0	309	316.1	326	318.9	305.0	317	312.4
$\nu_2(A_g)$	309.2	322.8	313.4	328	291.9	309	313.3	326	311.2	304.8	317	311.2
$\nu_4(B_g)$	377.3	391.6	350.9	369	377.6	399	332.2	346	353.6	338.8	349	327.1
$\nu_4(E_g)$	388.1	403.6	364.4	384	391.7	401	344.2	360	365.0	342.3	349	337.2
$\nu_3(E_g)$	791.3	793.5	795.9	797	755.0	761	797.6	793	788.3	754.1	743	797.8
$\nu_3(B_g)$	836.2	847.2	836.7	846	815.6	825	834.7	839	824.6	772.8	764	833.1
$\nu_1(A_g)$	870.7	878.0	883.6	888	850.6	867	890.2	892	864.1	860.1	868	891.0
Infrarrojo												
$T(E_u)$	139.0		123.7		118.1		98.5		118.3	89.6		84.8
$T(A_u)$	186.5		151.4		134.3		128.3		132.0	75.5		108.1
$R(E_u)$	198.1		160.0		140.8		143.1		146.6	105.1		129.6
$\nu_4(A_u)$	233.5		246.7		197.8		267.5		242.4	238.2		273.4
$\nu_4(E_u)$	299.6		302.3		279.5		304.1		300.4	281.4		303.6
$\nu_2(A_u)$	413.5		386.3		418.9		360.3		386.5	357.6		349.7
$\nu_3(A_u)$	769.6		786.9		717.4		799.2		780.6	756.1		802.4
$\nu_3(E_u)$	789.5		802.8		745.6		810.2		794.7	758.3		811.3
Silenciosos												
$R(B_u)$	252.6		224.8		38.9		194.8		227.8	204.4		183.8
$\nu_2(B_u)$	416.0		388.4		428.2		364.9		386.5	376.2		356.1
$\nu_1(B_u)$	874.3		884.9		850.7		888.6		866.9	861.8		889.4

3.7. Propiedades vibracionales

Las frecuencias de los modos vibracionales Raman, infrarrojo y silenciosos en el punto Γ para los molibdatos se presentan en la Tabla 3.6. La información ha sido ordenada de forma ascendente respecto a la masa del catión A . Se ha reportado en la literatura que el funcional y el método utilizado para obtener las frecuencias Raman e IR en estos sistemas determina la cercanía con los resultados que se reportan experimentalmente [124]. Sin embargo, el porcentaje de variación de cada funcional depende de cada modo, en especial, se ha publicado que conforme aumenta el valor de la frecuencia la diferencia entre los resultados teóricos y experimentales disminuye [124]. De acuerdo a esto, observamos un buen acuerdo entre los resultados obtenidos en este trabajo utilizando el funcional PBEsol y los reportados experimentalmente. Esto es importante, ya que valida las metodologías usadas para el cálculo de

las frecuencias del RaMoO_4 y EuMoO_4 , considerando que de estos compuestos no hay nada reportado en la literatura. Por otro lado, la relación de dispersión de fonones en toda la zona de Brillouin y la densidad de estados de fonones (PDOS) se encuentran en la Fig. 3.10.

Los molibdatos estudiados son dinámicamente estables, ya que cumplen con los criterios de estabilidad de la Sec. 2.13 y no presentan ramas imaginarias en los modos acústicos. Para los molibdatos isoelectrónicos con $A = \text{Ca}$ y Sr , el espectro de fonones se divide en dos zonas según la Fig. 3.10 (a) y (b), una por debajo de los 400 cm^{-1} y otra por encima de 790 cm^{-1} . De acuerdo a la PDOS del CaMoO_4 y el SrMoO_4 , en la primera zona predominan vibraciones de bajas frecuencias con simetría T , R , ν_2 y ν_4 correspondientes a O, A, y Mo. Mientras que a altas frecuencias predominan las vibraciones con simetría ν_1 y ν_3 , únicamente asociadas al tetraedro MoO_4 .

Para el BaMoO_4 y el RaMoO_4 , el espectro de fonones cambia, ya que presenta tres zonas, de acuerdo a lo observado en la Fig. 3.10 (c) y (d). La primera zona del BaMoO_4 va de $75\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$, la segunda de $316\text{-}345 \text{ cm}^{-1}$ y la tercera de $790\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$. El RaMoO_4 presenta comportamiento similar. De acuerdo a la PDOS para ambos compuestos, en la primera zona únicamente participan frecuencias de simetría T y R asociadas al O, A y Mo, en la segunda zona se presentan frecuencias con simetría ν_2 y ν_4 asociadas únicamente al tetraedro al igual que para la última zona, donde las frecuencias tienen simetría ν_1 y ν_3 . La división de las zonas en los espectros de fonones para las scheelitas isoelectrónicas se debe principalmente a que hay un corrimiento de las frecuencias del catión A a la izquierda entre mayor es la masa del mismo, tal como se observa en la PDOS parcial del Ca y del Ra. Otra diferencia entre los espectros de fonones del BaMoO_4 y RaMoO_4 , comparados con los del CaMoO_4 y el SrMoO_4 es la dispersión de las ramas, ya que estas tienden a estar más compactas entre más grande es la masa del catión A.

Para el CdMoO_4 , el EuMoO_4 y el PbMoO_4 el espectro de fonones presenta dos regiones, y las participaciones atómicas, de acuerdo a la PDOS son similares a las presentadas en las scheelitas isoelectrónicas como el CaMoO_4 y SrMoO_4 . En el caso del CdMoO_4 su espectro de fonones es similar al del SrMoO_4 , ya que la diferencia de masa del catión A en estos compuestos es relativamente pequeña. En el caso del PbMoO_4 el espectro de fonones tiende a parecerse al espectro de fonones del BaMoO_4 y RaMoO_4 , sin embargo, aquí la diferencia de masa no es significativa, lo que realmente los hace diferente es r_A , aunque en las propiedades vibracionales además de r_A , también se considera la masa de A, vemos que el tamaño del radio iónico del catión A afecta el rango en que este vibra, siendo más reducido para el Pb que para el Ra, de acuerdo a la PDOS parcial.

En la aproximación armónica, se considera que la frecuencia de oscilación es directamente proporcional al inverso de la raíz cuadrada de la masa reducida de los cationes ($\omega \propto \mu^{-1/2}$). Los molibdatos se encuentran formados por el catión A y el polianión BO_4 [125, 126]. Por lo tanto, para identificar tendencias de comportamiento en las frecuencias de los fonones de los molibdatos en la Fig. 3.11 se presentan las frecuencias de fonones en función $(1/m_A + 1/m_{\text{MoO}_4})^{-1/2} \mu^{-1/2}$. Según la Fig. 3.11 (a), los modos Raman internos de alta frecuencia son cercanos en frecuencia y presentan poca dependencia respecto a la masa del catión A, excepto por los modos B_g y E_g cerca de 400 cm^{-1} , mientras que los modos de baja frecuencia tienden a depender más de la masa del catión A. Este comportamiento es más evidente en las scheelitas isoelectrónicas. Las frecuencias IR y silenciosas conservan esta tendencia, ver Fig. 3.11 (b) y (c). Se reporta en la literatura que las frecuencias más altas (ν_1 y ν_3) aumentan con

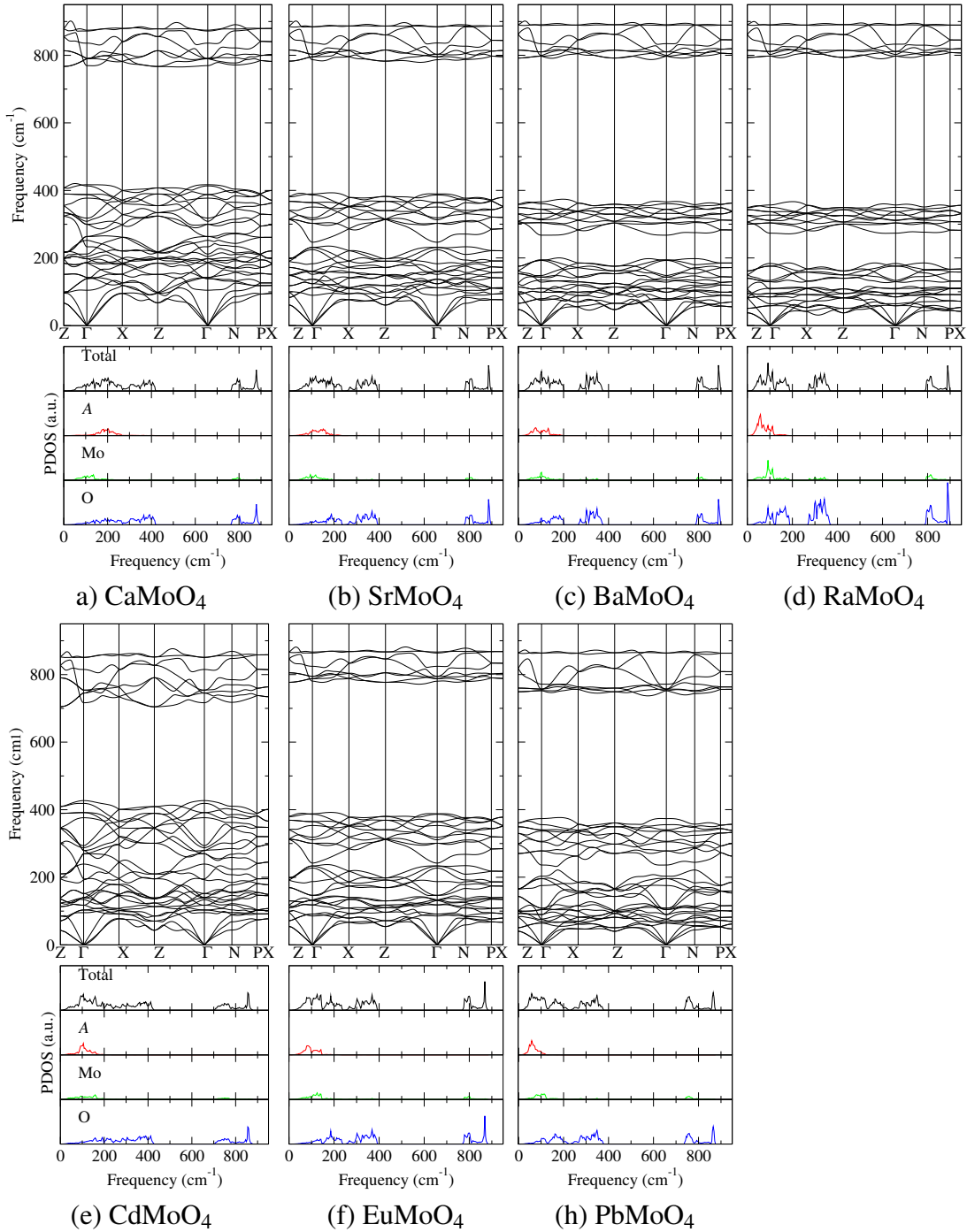


Figura 3.10: Espectro de fonones y densidad de estados de fonones de los molibdatos.

la transferencia de carga del catión A al polianión BO_4 [75, 127], esto hace que los enlaces $B-O$ sean más fuertes, lo cual se ve reflejado en un mayor valor en el $\nabla^2\rho_{B-O}$. De acuerdo a la literatura, los valores que toma $\nabla^2\rho_{B-O}$ son aproximadamente un 80% más grandes en comparación con el promedio presentado en el $\nabla^2\rho_{A-O}$ [75], sin embargo este valor puede cambiar significativamente, como se verá en las siguientes familias. En la Tabla 3.6 es evidente que los modos de altas frecuencias (ν_1 y ν_3) siguen este mismo comportamiento,

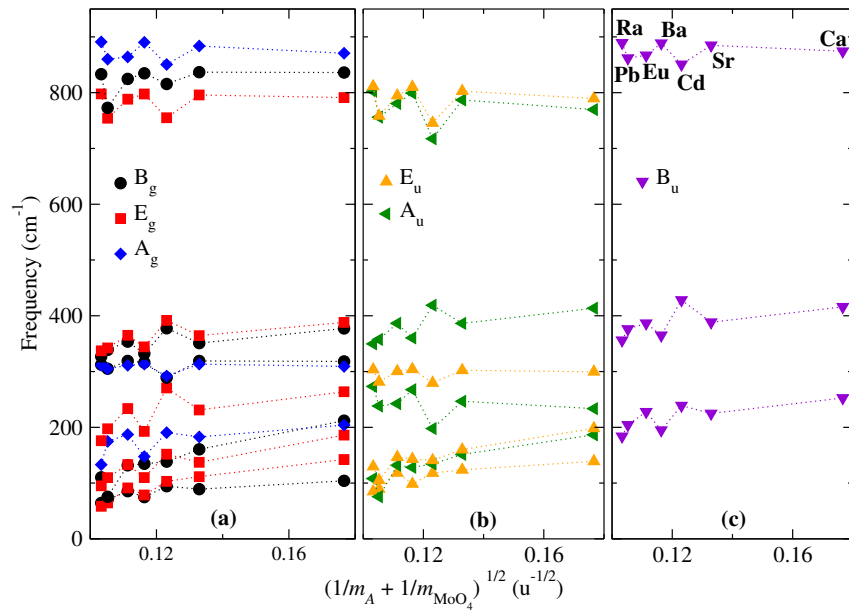


Figura 3.11: Frecuencias de los fonones de los molibdatos en función de la inversa de la raíz cuadrada de la masa reducida del catión A.

siendo más notoria esta tendencia en los compuestos isoelectrónicos.

Capítulo 4

Wolfratos AWO_4

4.1. Descripción de los wolfratos

Los wolfratos AWO_4 son esenciales en el desarrollo de detectores criogénicos de centelleo de fonones [128], materiales dieléctricos [129], hosts para láseres [130], tratamiento de desechos nucleares [131], dispositivos optoelectrónicos [132], catalizadores heterogéneos [133] y conductores de iones [134], por mencionar algunas.

Los wolfratos AWO_4 , como otros compuestos ABO_4 , cristalizan en la estructura tipo scheelita, por lo cual se sitúan en la zona central del diagrama de Bastide [1], en el límite superior junto a los periodatos AIO_4 y justo por encima de los molibdatos $AMoO_4$ [ver Fig. 2.9]. Otra característica importante, es que esta familia presenta hasta ahora 6 miembros, donde el catión $A = Ca, Eu, Sr, Pb, Ba$ y Ra , donde $r_A = 112, 125, 126, 129, 142$ y 148 pm, respectivamente, mientras que $r_B = 42$ pm (W). De acuerdo a esto se esperaría que esta familia de compuestos ABO_4 sean estables en la fase scheelita a condiciones ambiente. Aunque muchos wolfratos ABO_4 han sido muy estudiados a condición ambiente y bajo presión [129, 135, 136], del $RaWO_4$ hay muy poca información al respecto, debido a la alta radiotoxicidad del Ra [137]. Solo se ha reportado en la literatura sobre la síntesis del mismo y su caracterización mediante difracción de rayos X [8]. Además del $RaWO_4$, otros compuestos como: $RaSeO_4$, $RaCrO_4$ y $RaMoO_4$ han sido muy poco estudiados por la misma razón [8, 138]. Sin embargo, el $RaSO_4$ ha sido más caracterizado, ya que presenta similitudes con $SrSO_4$ y $BaSO_4$ [8, 139–141]. Aunque no hay reportes sobre una aplicación práctica del $RaWO_4$, si es importante conocer las propiedades físicas y químicas de este compuesto y su relación con otros wolfratos isoelectrónicos. Aunado a esto, que la caracterización del $RaWO_4$ permitirá tener un avance en la comprensión de otros compuestos que tienen como catión A el Ra .

De acuerdo a lo anterior, en este capítulo se estudian los parámetros cristalográficos, propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales de los wolfratos AWO_4 a presión ambiente, con la finalidad de determinar la estabilidad elástica y dinámica de todas las scheelitas de esta familia. Además, se presenta un análisis del comportamiento de las propiedades estudiadas para encontrar tendencias como función del tamaño del radio iónico de los cationes.

Tabla 4.1: Parámetros estructurales de los compuestos AWO_4 : a y c son los parámetros de red, V es el volumen, WP es la posición de Wyckoff del O, B es el módulo de compresibilidad y B' es la derivada de B con respecto a la presión. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	V (Å ³)	WP			B (GPa)	B'	Ref.
					x	y	z			
Ca	5.2357	11.2648	2.15	308.80	0.15690	0.00810	0.21244	80.2	4.7	\star
	5.2050	11.2750	2.16	305.46	0.15900	0.02110	0.20790	74	5.6	[136]
Eu	5.4079	11.8135	2.18	345.50	0.14583	0.01377	0.20913	71.2	4.5	\star
	5.4040	11.8120	2.18	345.00	0.15590	0.02110	0.20790	71.3	4.4	[68]
Sr	5.4168	11.8566	2.18	347.90	0.14453	0.01405	0.20885	70.2	4.8	\star
	5.3910	11.8930	2.20	345.60	0.15750	0.00030	0.20790	63	5.2	[136]
Pb	5.4624	11.9275	2.18	355.90	0.14588	0.01743	0.20861	72.6	4.1	\star
	5.4360	11.9570	2.20	353.30	0.14270	0.00180	0.19900	66	5.6	[142]
Ba	5.6313	12.6434	2.24	400.95	0.12819	0.01864	0.20442	61.5	5.1	\star
	5.6030	12.6930	2.26	398.47	0.15240	0.01640	0.20010	57	3.5	[142]
Ra	5.7103	12.9509	2.26	422.30	0.12128	0.01946	0.20275	56.7	4.0	\star
	5.6900	13.0900	2.26	422.00						[8]

4.2. Parámetros estructurales

En la Tabla 4.1, se presentan los parámetros estructurales de forma ascendente respecto a r_A : parámetros de red (a y c), relación c/a que se reporta típicamente, posición de Wyckoff (WP) del oxígeno, módulo de compresibilidad (B) y la derivada del módulo de compresibilidad respecto a la presión (B'). Después de comparar nuestros resultados con los reportados experimentalmente en la literatura, observamos que existe un buen acuerdo, siendo la mayor diferencia de $\approx 1\%$ para V , mientras que la discrepancia de los parámetros de red es inferior al 1% para todos los wolframatos ABO_4 . Por otro lado, para B la mayor diferencia es de aproximadamente de 10% si se compara con la Ref. [136], lo cual está dentro del error aceptable en la literatura.

En la Fig. 4.1 se presenta el volumen, parámetros de red y el módulo de compresibilidad en función de r_A . La Fig. 4.1 (a) demuestra que V representa el comportamiento de los demás parámetros cristalográficos. Este tiene una tendencia creciente y lineal conforme aumenta r_A , misma que se presentó en los molibdatos ABO_4 . El comportamiento de V es provocado por el aumento de los parámetros de red a y c . Siendo que el parámetro de red c incrementa significativamente más respecto a r_A , aproximadamente un 15% en comparación con el parámetro de red a , sí se comparan los valores del $CaWO_4$ y del $RaWO_4$, que son los compuestos con r_A más pequeño y más grande, respectivamente. Aunque el parámetro de red c también es el que más aumenta respecto a r_A en la familia de los $AMoO_4$, el porcentaje de incremento en los wolframatos es menor, lo cual es únicamente provocado por la diferencia en el rango de r_A . Mientras que para los molibdatos r_A toma valores entre 110 y 148 pm, en esta familia r_A tiene un rango de 112 a 148 pm. Por otro lado, el módulo de compresibilidad muestra un comportamiento decreciente en función de r_A , debido a que el factor de empaquetamiento disminuye conforme aumenta r_A . Sin embargo, para esta familia B toma valores entre 80.2 y

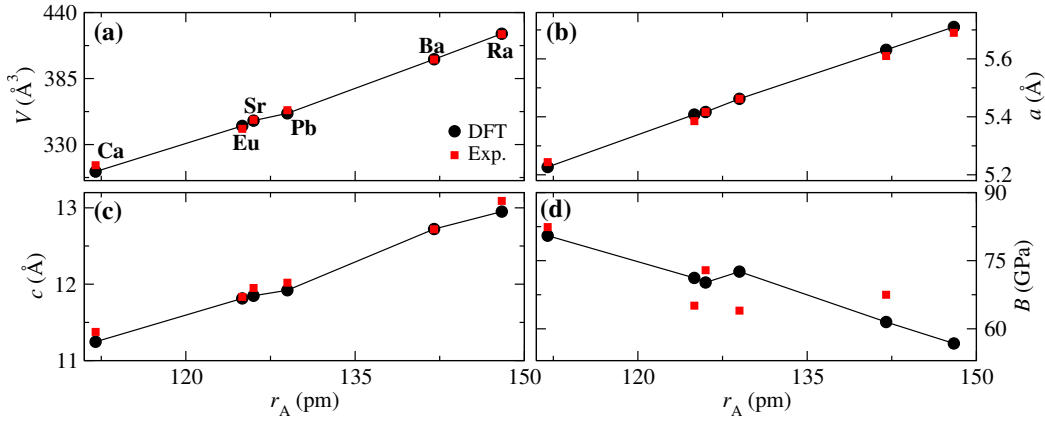


Figura 4.1: Parámetros cristalográficos para los wolfratos respecto a r_A : (a) volumen de equilibrio (V), (b) parámetro de red a , (c) parámetro de red c y (d) módulo de compresibilidad (B).

Tabla 4.2: Distancias interatómicas dentro de los poliedros en AO_8 y WO_4 : d_{A-O_1} y d_{A-O_2} son las distancias del catión A al oxígeno, d_{W-O} es la distancia del W al oxígeno y Δ_d es el parámetro de distorsión poliedral para AO_8 . Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{W-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.	A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{W-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.
Ca	2.4195	2.4542	1.8026	1.26	\star	Pb	2.5899	2.6211	1.8009	1.06	\star
	2.4778	2.4410	1.7815		[136]		2.5682	1.8655	2.5768		[142]
Eu	2.5487	2.5867	1.8005	1.30	\star	Ba	2.7314	2.7714	1.7964	1.28	\star
	2.5494	2.5863	1.8006		[68]		2.6828	2.6722	1.9336		[143]
Sr	2.5572	2.5965	1.7986	1.34	\star	Ra	2.7970	2.8387	1.7963	1.30	\star
	2.5469	2.5668	1.8499		[136]						

56.7 GPa, siendo ligeramente menores en comparación con los presentados en los molibdatos $AMoO_4$, que son entre 80.8 y 57.2 GPa, si descartamos el valor de B para $CdMoO_4$. Esta pequeña diferencia es consecuencia es un efecto de r_B .

En la Tabla 4.2 se presentan las distancias interatómicas no equivalentes dentro del dodecaedro distorsionado (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}), la distancia dentro del tetraedro (d_{W-O}), el parámetro de distorsión poliedral (Δ_d) y resultados experimentales reportados en la literatura y en la Fig. 4.2 se han graficado las distancias interatómicas en el dodecaedro y tetraedro, así como los volúmenes poliedrales respecto a r_A .

De acuerdo a la Fig. 4.2 (a) y (b) el comportamiento de d_{A-O_1} y d_{A-O_2} en el dodecaedro AO_8 y de V_{AO_8} es similar al observado en el parámetro de red c y en V . Entonces, el comportamiento en el volumen, se debe a la disposición de las cadenas de dodecaedros distorsionados AO_8 , que están organizadas de forma paralela al eje z . Por lo que, al incrementar el valor de d_{A-O_n} en el dodecaedro y en consecuencia incrementar el volumen del mismo respecto a r_A , aumenta el parámetro de red c y en consecuencia V . Mientras que, las distancias en el tetraedro son casi invariantes respecto a r_A , ver Fig. 4.2 (c). Si se comparan las

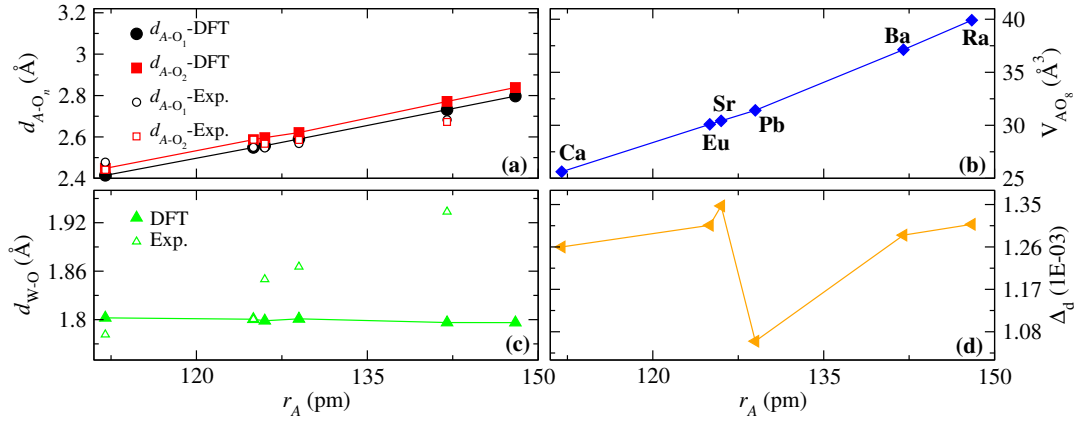


Figura 4.2: (a) Dependencia de las distancias interatómicas en el dodecaedro (d_{A-O_n}), (b) volumen del dodecaedro (V_{AO_8}), (c) distancia interatómica en el tetraedro (d_{W-O}) y (d) parámetro de distorsión poliedral en el dodecaedro (Δ_d) de los wolframatos como función de r_A .

d_{W-O} y d_{Mo-O} , las primeras toman un rango entre 1.7976 a 1.7944 Å, no considerando las distancias en el tetraedro para el $CdMoO_4$. Mientras que para las segundas toman valores entre 1.8026 y 1.7986 Å, siendo muy cercanas entre sí. Sin embargo, los valores de $d_{W-O} > d_{Mo-O}$, lo cual se relaciona con que r_B en los wolframatos es mayor que para los molibdatos, esto muestra que conforme incrementa r_B aumentan los parámetros cristalográficos, sin embargo, el efecto de r_B es menor que r_A .

La Fig. 4.2 (d) muestra que Δ_d toma valores muy pequeños, y no es significativa la pequeña diferencia entre el $PbWO_4$ y el $EuWO_4$. Observamos que los wolframatos de metales alcalinotérreos: $SrWO_4$, $BaWO_4$ y $RaWO_4$ siguen una tendencia lineal creciente en los parámetros estructurales respecto a r_A . El $CaWO_4$ sale ligeramente de la linealidad lo cual es causado por el funcional de intercambio y correlación utilizado, ya que este comportamiento se reporta en otros trabajos publicados para este compuesto [77] y es más evidente en el cálculo de otras propiedades como se verá en secciones posteriores. Por otro lado $EuWO_4$ y $PbWO_4$ se desvían ligeramente de la linealidad por la evidente diferencia que hay entre los electrones de valencia del catión A .

4.3. Estructura electrónica

En la Fig. 4.3 se presenta la estructura de bandas y DOS para los wolframatos AWO_4 isoeléctricos. De forma general, el MBV y el MBC se sitúan en el punto Γ , es decir, presentan una brecha electrónica directa, consistente con lo reportado en la literatura [107, 144, 145]. Lo cual nos asegura que los resultados de la estructura electrónica para el $RaWO_4$ son confiables. De acuerdo a la estructura de bandas, se observa que la contribución que predomina en el MBV son los estados $2p$ del O, mientras que en el MBC son las contribuciones $5d$ del W. Por otro lado, los estados s de los cationes A , tienen una contribución muy pequeña en el MBV y en el MBC, lo cual provoca que la brecha electrónica sea directa de acuerdo a lo reportado en la literatura [81], este comportamiento se ha observado en las scheelitas isoelectrónicas de otras familias de compuestos ABO_4 [74, 97].

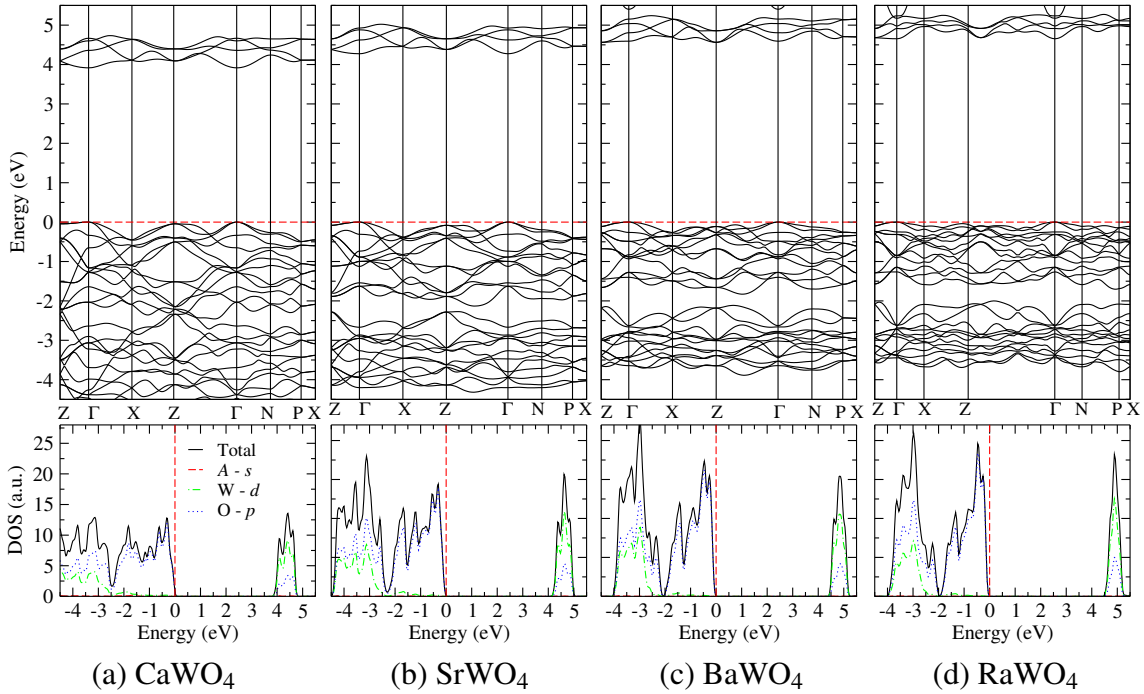


Figura 4.3: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los wolframatos de metales alcalinotérreos. La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

De acuerdo a la DOS, podemos ver que hay una fuerte contribución de los estados $2p$ del O por debajo del nivel de Fermi y hasta -2.4 eV y después las contribuciones $5d$ del W aparecen notoriamente hasta -4.5 eV para el CaWO_4 . Al comparar la intensidad de la DOS para las scheelitas isoelectrónicas de esta familia, con las de los molibdatos ABO_4 (0 a 20 a.u. para el RaWO_4), es evidente que es mayor para los wolframatos ABO_4 (0 a 25 a.u. para el RaWO_4), este es un efecto únicamente asociado con el catión B , ya que el catión A y el anión en los molibdatos y wolframatos isoelectrónicos es el mismo.

En la Fig. 4.4 (a) y (b) se muestra la estructura de bandas y la DOS para el PbWO_4 y el EuWO_4 , respectivamente. El PbWO_4 , presenta una brecha electrónica indirecta del punto Δ al punto Σ , estos se localizan entre los puntos Γ -X y Z- Γ , respectivamente, ver Fig. 4.4 (a). De acuerdo a la estructura de bandas, en el MBV hay contribuciones de los orbitales $6s$ del Pb y $2p$ del O, mientras que, en el MBC hay contribuciones de los estados $5d$ del W y estados por encima del MBC presentan una fuerte contribución de los estados $6p$ del Pb. La fuerte participación de los estados s y p del Pb y O, respectivamente en el MBV y los estados p y d del Pb y del W, respectivamente, en el MBC, provoca que la brecha electrónica sea indirecta, de acuerdo a lo que se ha reportado en la literatura Por Jayaraman [108] para PbWO_4 y por Zhang [80] para el PbMoO_4 que es un compuesto isoestructural e isoelectrónico con PbWO_4 .

En cuanto al EuWO_4 , este compuesto fue calculado considerando las diferentes configuraciones magnéticas, nuestros resultados mostraron que la configuración de menor energía se obtiene cuando se considera un acoplamiento ferromagnético entre los átomos de Eu, mismo comportamiento reportado en la literatura [68], observado en el EuMoO_4 [ver Fig. 3.4 (c)] y en el EuO [110]. De acuerdo a la Fig. 4.4 (b), cerca del nivel de Fermi se encuentran localizadas las bandas para los estados del Eu, mostrando una brecha electrónica indirecta del

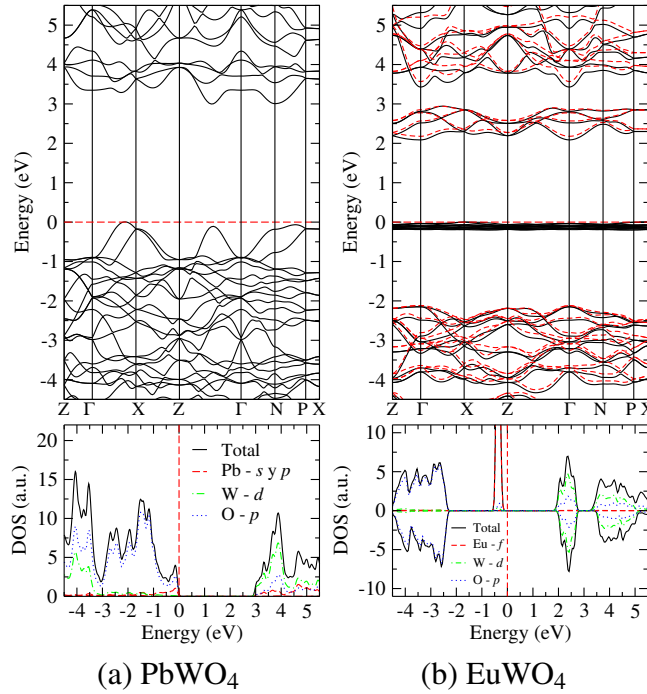


Figura 4.4: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los wolframatos PbWO_4 y EuWO_4 . La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

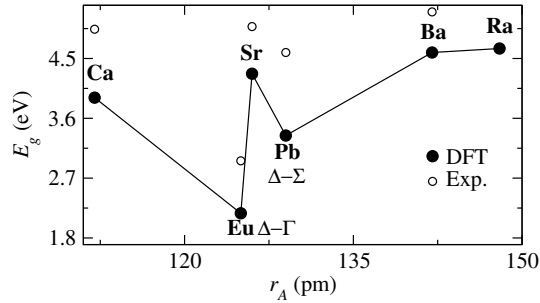


Figura 4.5: Brecha electrónica de los wolframatos como función de r_A .

punto Δ al punto Γ para los estados de espín up , donde el punto Δ se sitúa entre los puntos Γ y X . Mientras que hay una brecha directa del punto Γ al punto Γ para los estados de espín $down$. De la DOS podemos ver que hay una fuerte contribución de los estados $2p$ del O en un rango de energía de -2 eV a -4.5 eV por debajo del nivel de Fermi. Después de -3 eV existe una fuerte hibridación entre el O y el W, similar a lo reportado en la literatura [68].

Los valores obtenidos para la brecha electrónica en este trabajo son: 3.91, 2.17, 4.27, 3.34, 4.59 y 4.65 eV para CaWO_4 , EuWO_4 , SrWO_4 , PbWO_4 , BaWO_4 y RaWO_4 , respectivamente. Nuestros resultados son cercanos a los reportados en la literatura 4.94, 2.96, 4.98, 4.10 y 5.20 eV para el CaWO_4 [107], el EuWO_4 [68], el SrWO_4 [107], el PbWO_4 [80] y el BaWO_4 [107], respectivamente. De acuerdo a la literatura, los cálculos de E_g mediante DFT tienden a subestimar el valor del mismo, sin embargo, predice con éxito la tendencia de E_g [74, 75, 146] y su comportamiento bajo presión [79, 107, 144]. Es evidente que E_g presenta una tendencia creciente respecto a r_A en las scheelitas isoelectrónicas. En contraste,

Tabla 4.3: Resultados obtenidos del análisis QTAIM de los wolframatos: d_{A-O_1} y d_{A-O_2} (d_{A-BCP_n}) son las distancias interatómicas dentro del dodecaedro AO_8 (de A a BCP_n), ϵ_{BCP_n} es la elipticidad en BCP_n y $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ es el Laplaciano en BCP_n .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-BCP_1} (Å)	ϵ_{BCP_1}	$\nabla^2\rho_{BCP_1}$ (a.u.)	d_{A-O_2} (Å)	d_{A-BCP_2} (Å)	ϵ_{BCP_2}	$\nabla^2\rho_{BCP_2}$ (a.u.)
Ca	2.4195	1.2144	0.0352	0.1506	2.4542	1.2291	0.0049	0.1371
Eu	2.5488	1.3640	0.0184	0.1406	2.5867	1.3820	0.0401	0.1288
Sr	2.5572	1.3379	0.0093	0.1273	2.5965	1.3558	0.0374	0.1152
Pb	2.5899	1.3863	0.0114	0.1106	2.6211	1.4022	0.0454	0.1015
Ba	2.7314	1.4906	0.0163	0.1007	2.7714	1.5101	0.0302	0.0936
Ra	2.7970	1.5481	0.0267	0.0933	2.8387	1.5684	0.0576	0.0857

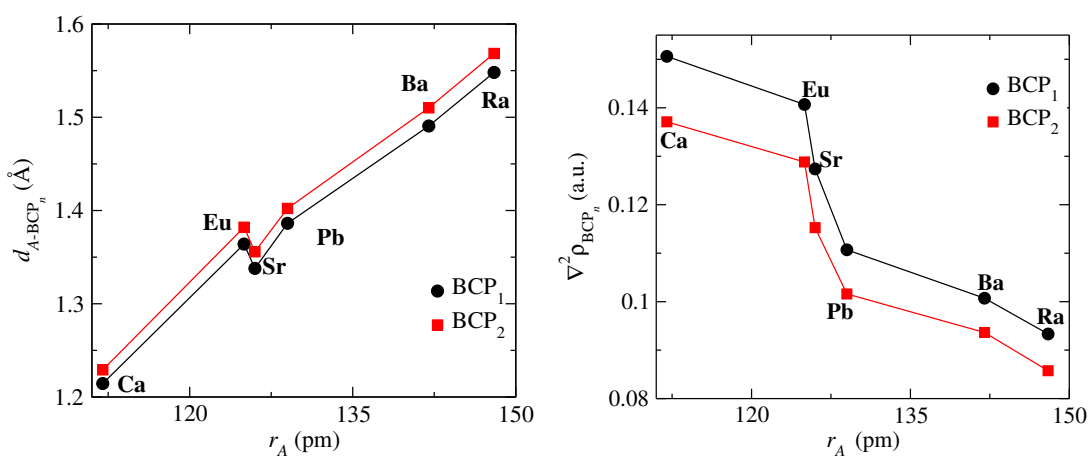


Figura 4.6: Distancias del catión A al BCP (d_{A-BCP_n}) y Laplaciano obtenido en el BCP ($\nabla^2\rho_{BCP_n}$) de los wolframatos respecto a r_A .

en los demás compuestos E_g toma valores por debajo de linealidad. Esto nos muestra que la ocupación del catión A en el MBV y en el MBC tiene una fuerte influencia en el tipo y valor de la brecha electrónica. Respecto a r_B , el valor de E_g para esta familia es ligeramente mayor, en comparación para los valores de E_g de la familia de los $AMoO_4$, lo cual también es un efecto del catión B . En principio, ambos cationes (Mo y W) pertenecen al grupo de metales de transición y se sitúan en el mismo periodo, por lo que este comportamiento era de esperarse. Además que, electrónicamente el W tiene mayor densidad electrónica, si se compara con el Mo.

Del análisis realizado con la metodología de QTAIM se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 4.3, que contiene los valores de las distancias de enlace no equivalentes (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}) en el dodecaedro AO_8 , las distancias del catión A al BCP_n (d_{A-BCP_n}), la elipticidad en el BCP (ϵ_{BCP_n}) y el Laplaciano en BCP ($\nabla^2\rho_{BCP_n}$). La Tabla 4.3 muestra que la distancia d_{A-BCP_2} es mayor que la distancia d_{A-BCP_1} , misma tendencia presentada en las d_{A-O_n} , ver Fig. 4.2 (a). También, las distancias d_{A-BCP_n} indican que los BCP dentro del AO_8 se posicionan más cerca del catión A que del anión, y estas distancias aumentan con respecto a r_A , siendo el $RaWO_4$ el compuesto con los valores de d_{A-BCP_n} más grandes. La elipticidad

muestra que la anisotropía en los enlaces es pequeña y presenta una tendencia similar a la de $\nabla^2\rho_{BCP_n}$. Por último los valores obtenidos para el $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ indican que todos los enlaces A-O son iónicos.

En la Fig. 4.6 (a), se observa que las distancias d_{A-BCP_n} tienen un comportamiento creciente respecto a r_A , y representan la misma tendencia de las distancias interatómicas en AO_8 , ver la Fig. 4.2 (a), es decir, podemos obtener la información cristalográfica del sistema mediante el análisis de la densidad de carga. De acuerdo a la Fig. 4.6 (b), el $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ disminuye respecto a r_A , la reducción del Laplaciano indica que los enlaces A-O son menos iónicos y en consecuencia más débiles. Los valores promedio obtenidos para el $CaWO_4$ (0.14 a.u.), $EuWO_4$ (0.13 a.u.), el $SrWO_4$ (0.12 a.u.) y el $PbWO_4$ (0.11) que se encuentran entre los reportados para el $PbMoO_4$ y $CdMoO_4$ ($\approx 0.11 - 0.15$ a.u.) [79]. Mientras que, los resultados para $BaWO_4$ y $RaWO_4$ son similares al presentado en $BaMoO_4$ por Montenegro [79]. El valor de $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ decrece para compuestos con un catión A isoelectrónico, tal como decrece el valor de la electronegatividad en la tabla periódica. Mientras que, para el $EuWO_4$ y $PbWO_4$ pertenecen a diferentes periodos, siendo el de mayor electronegatividad el Pb, en el enlace Pb-O. Los valores de $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ de los $AMoO_4$ son menores que los presentados en los AWO_4 , aunque ambas familias presenta cationes A iguales, la diferencia radica en la electronegatividad del catión B, ya que es mayor para el W.

4.4. Propiedades elásticas

Las constantes elásticas para los wolframatos AWO_4 se presentan en la Tabla 4.4. Los resultados obtenidos cumplen con los criterios de estabilidad elástica de la Sec. 2.12. La Tabla 4.4 muestra que los resultados de este trabajo y los obtenidos experimentalmente para el $CaWO_4$ [147] y $BaWO_4$ [148] se encuentran en buen acuerdo con los resultados de este trabajo.

En la Fig. 3.7 se presentan las c_{ij} respecto a r_A . Observamos que $c_{11} > c_{33}$, lo cual indica que hay una mayor resistencia a la deformación longitudinal a lo largo del eje x (y), en comparación con el eje z , lo cual es consistente con lo observado en el análisis estructural y el Laplaciano en los BCP_n . En este sentido el $RaWO_4$ es el sistema menos compacto y con el menor valor de Laplaciano en sus BCP_n , por lo que el valor de sus constantes de compresión longitudinal son evidentemente menores en comparación con las de los otros wolframatos. Para las constantes de expansión transversal, se observa que $c_{12} > c_{13}$, lo que significa que la dirección más propensa a la deformación transversal es la [001], en especial para el $RaWO_4$, tomando valores de 55.57 (c_{12}) y 43.83 (c_{13}) GPa. A diferencia del $RaWO_4$, el $PbWO_4$ tiene los valores más altos en este tipo de constantes elásticas con 71.31 (c_{12}) y 51.95 GPa (c_{13}). Además, la brecha presentada entre estas constantes es grande para el $PbWO_4$ de 19.36 GPa en comparación con la brecha observada en el $RaWO_4$ de apenas 11.74 GPa, lo cual indica que aunque la dirección menos propensa a la deformación por expansión transversal en el $PbWO_4$ y en el $RaWO_4$ es la misma, en el primero es notorio que [010] es mucho más resistente que [001], mientras que en el segundo la resistencia a la expansión transversal decrece para [010]. El comportamiento anterior en el $RaWO_4$ y en el $PbWO_4$ se relaciona con sus parámetros cristalográficos y con valor del Laplaciano en BCP. El $EuWO_4$ toma valores muy cercanos a los presentados en el $PbWO_4$, lo cual es provocado

Tabla 4.4: Constantes elásticas c_{ij} (en GPa) de los wolframatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{16}	c_{33}	c_{44}	c_{66}	Ref.
Ca	143.10	68.55	46.30	22.08	127.82	28.76	33.57	\star
	150.6	65.8	59.0	17.2	135.6	35.5	47.7	[147]
Eu	119.20	61.52	41.69	15.80	102.92	29.44	43.85	\star
Sr	119.41	63.64	44.00	15.37	103.70	31.32	43.40	\star
Pb	112.66	71.31	51.95	13.58	93.81	23.26	40.77	\star
Ba	95.97	58.04	43.26	10.62	81.48	26.83	36.29	\star
					91.0	22.0		[148]
Ra	88.65	55.57	43.83	9.87	76.05	24.40	31.57	\star

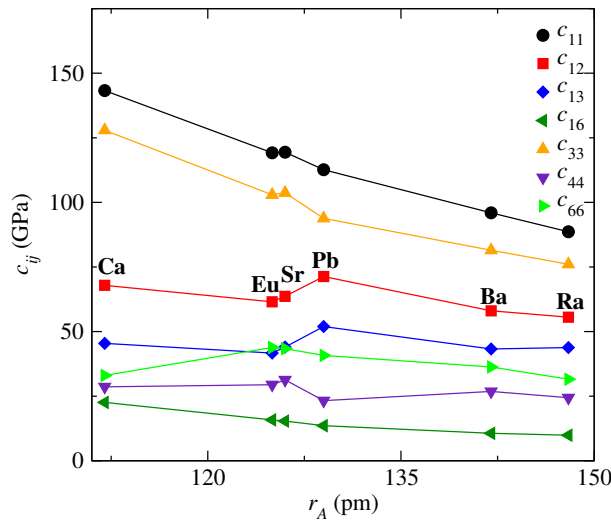


Figura 4.7: Constantes elásticas de los wolframatos como función de r_A .

por la alta ionicidad mostrada en sus enlaces Eu-O, ver Fig. 4.6 (b).

La constante c_{16} es la que presenta los valores más bajos de todas las constantes elásticas, por debajo de 22.08 GPa para el CaWO_4 , esta constante describe la resistencia a la deformación en el plano (110), que involucra al ángulo β del cristal, cuando se aplica un esfuerzo en la dirección [100]. La constante elástica de tipo cortante c_{66} es mayor que c_{44} para todos los wolframatos. Lo que indica que para esta familia, el plano (011) es más proclive a fallar por esfuerzo cortante. Este plano involucra al eje z , el cual es significativamente más sensible a la deformación longitudinal y transversal en comparación con el eje x o y . En la Fig. 4.7 se observa que en el CaWO_4 las constantes elásticas de tipo cortante no siguen la tendencia lineal decreciente de las demás scheelitas isoelectrónicas. Aunque se realizaron cálculos de las c_{ij} con un número mayor de puntos k y de energía de corte, siempre observamos la misma tendencia, entonces, este comportamiento puede ser atribuido al funcional de intercambio y correlación utilizado. Este comportamiento también se presentó en el estudio de Benmakhlof [77]. Si se excluye a las c_{ij} del CaWO_4 , del EuWO_4 y del PbWO_4 , las constantes elásticas de tipo cortante decrecen respecto a r_A . En consecuencia, RaWO_4 presenta

Tabla 4.5: Propiedades mecánicas de los wolframatos: módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), relación de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza Vickers (H_V). ν y B/G son adimensionales, los demás valores tienen unidades de GPa. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star . El símbolo \diamond muestra los valores calculados a partir de resultados experimentales de la Tabla 4.4.

A	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	ν	B/G	H_V	Ref
Ca	81.81	80.70	81.25	35.07	27.19	31.13	82.82	0.33	2.60	3.52	\star
			89.17			39.17	102.51	0.31	2.28	4.85	\diamond
Eu	70.34	68.95	69.65	33.37	29.62	31.50	82.10	0.30	2.21	2.94	\star
Sr	72.31	71.28	71.79	34.55	31.85	33.20	86.31	0.29	2.13	4.57	\star
Pb	74.39	72.41	73.40	27.05	23.04	25.05	67.47	0.34	2.93	0.74	\star
Ba	62.50	61.18	61.84	26.58	23.45	25.01	66.13	0.32	2.47	3.21	\star
Ra	59.97	58.89	59.43	23.41	20.34	21.88	58.46	0.33	2.71	2.62	\star

los valores más pequeños, en comparación con los demás wolframatos, lo que significa que este compuesto presenta una menor resistencia a la deformación cortante, y toma valores muy cercanos al presentado en el RaMoO_4 , que isoelectrónico e isoestructural a este. Si se comparan las constantes elásticas de los molibdatos AMoO_4 (excluyendo los valores para el CdMoO_4) y wolframatos AWO_4 , son ligeramente menores los valores presentados para los molibdatos ABO_4 , causado principalmente por la influencia del catión B en los valores de V y de $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}_n}$.

4.5. Propiedades mecánicas

En la Tabla 4.5 se presenta el módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza de Vickers (H_V) para los wolframatos. También se incluyen valores calculados a partir de los resultados experimentales de la Tabla 4.4. De acuerdo a esto, los resultados de este trabajo se encuentran en buen acuerdo con los resultados experimentales.

En la Fig. 4.8 se han graficado los resultados de las propiedades mecánicas en función r_A . La Fig. 4.8 (a) muestra un buen acuerdo con los resultados obtenidos para B por ambos métodos y nos permite usar esta metodología para estudiar al RaWO_4 . Los wolframatos toman valores para B en un rango de 81.25 a 59.43 GPa para el CaWO_4 y el RaWO_4 , respectivamente, superiores a los valores presentados para otras familias como pertecnetatos y perrenatos, pero muy parecidos a los valores presentados en los molibdatos ABO_4 . Los wolframatos isoelectrónicos presentan una tendencia decreciente lineal en B respecto a r_A , mismo comportamiento presentado en las constantes elásticas de tipo compresión longitudinal y expansión transversal. En contraste, B aumenta de forma inesperada para el PbWO_4 . El comportamiento del PbWO_4 se debe a que las constantes elásticas de expansión transversal toman valores por encima de todos los demás compuestos.

De acuerdo a la Fig. 4.8 (b), G disminuye con el aumento de r_A para SrWO_4 , BaWO_4 y RaWO_4 , tal como se observa en las constantes de tipo cortante. El valor de G para CaWO_4 es bajo debido a la disminución de c_{44} y c_{66} respecto a los valores las otras scheelitas iso-

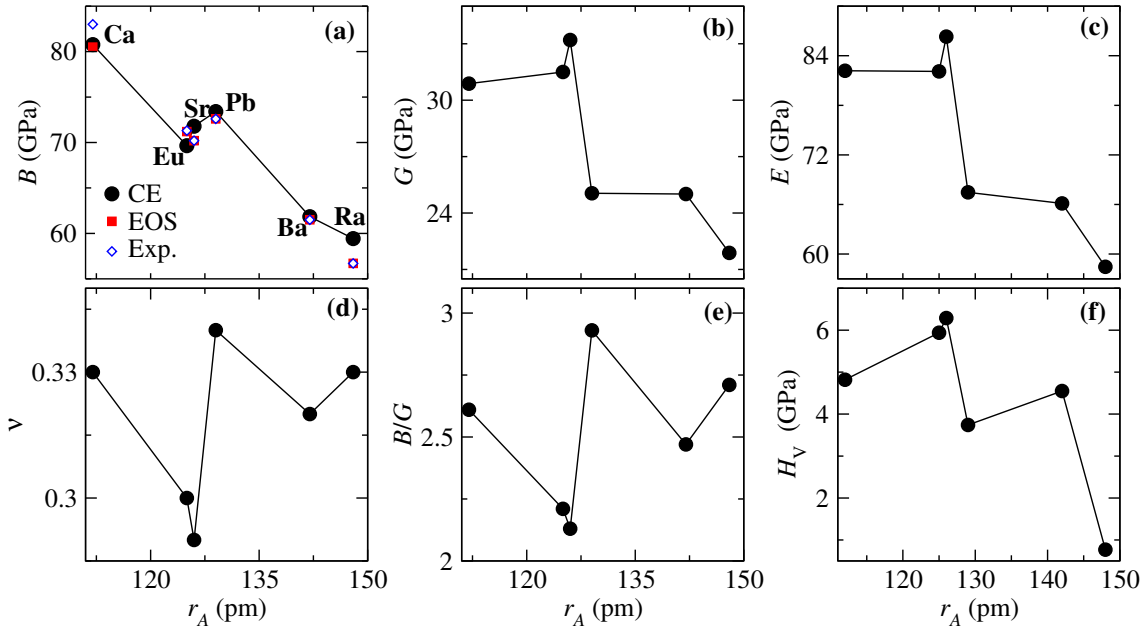


Figura 4.8: Propiedades mecánicas de los compuestos AWO_4 respecto a r_A : (a) módulo de compresibilidad (B), (b) módulo cortante (G), (c) módulo de Young (E), (d) coeficiente de Poisson (ν), (e) relación de Pugh, (B/G), y (f) dureza Vickers (H_V).

electrónicas. Por otro lado, el $PbWO_4$ también presenta un valor bajo para G , por debajo de 25.05 GPa, lo cual se asocia también con el valor de las c_{ij} de tipo cortante, en especial c_{44} . El módulo de Young presenta un comportamiento similar al observado para G , esto es por la relación natural que existe en la fórmula para calcularlo, donde involucra a B y G , ver Ec. 2.44. De acuerdo a los valores obtenidos para ν , de 0.29 a 0.34, las scheelitas de esta familia son materiales cerámicos y los enlaces presentados en la estructura son iónicos, lo cual es consistente con lo observado en las propiedades electrónicas al analizar el Laplaciano en BCP_n .

En la relación de Pugh, estos compuestos se obtuvieron valores por encima de 2.21, eso quiere decir que los materiales son dúctiles, en especial el $PbWO_4$. Además, podemos ver que la relación de Pugh sigue un comportamiento muy similar al de ν , ya que también involucra naturalmente a B y G . Encontramos que H_V respecto a r_A decrece para las scheelitas isoelectrónicas a excepción de $CaWO_4$, lo cual es provocado por el comportamiento presentado en G , ver Fig. 4.8 (f). Mientras que el comportamiento para el $PbWO_4$ se encuentra relacionado con su alto valor de B y pequeño valor de G .

4.6. Anisotropía elástica

En la Fig. 4.9 se presentan los factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_3), porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad y cortante (A_B y A_G) y el índice de anisotropía universal (A^U) como función de r_A . Para los wolframatos ABO_4 , los factores anisotrópicos cortantes indican que la dirección $[001]$ (A_3) es más anisotrópica, si se compara con la dirección $[100]$ (A_1), ver Fig. 4.9 (a). Lo anterior es provocado porque c_{66} es mayor a c_{44} y

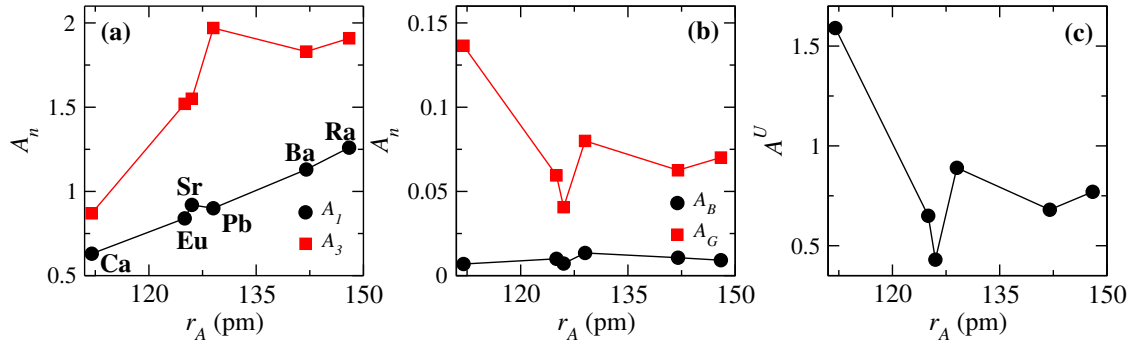


Figura 4.9: Anisotropía elástica de los wolframatos AWO_4 respecto a r_A : (a) factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_3), (b) porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad (A_B) y cortante (A_G) e (c) índice de anisotropía universal (A^U).

porque $(2c_{11} - 2c_{12}) < (c_{11} + c_{33} - 2c_{13})$ y esto se relaciona directamente con la ecuación que se utiliza para calcular A_3 , ver Ec. 2.50. Conforme aumenta r_A , incrementa A_1 y A_3 . Observamos un comportamiento lineal creciente para las scheelitas de metales alcalinotérreos, esta tendencia es provocada por el comportamiento elástico mostrado en la Fig. 4.7. Por otro lado, el $PbWO_4$ presenta un aumento inesperado en A_3 , el cual es provocado por el bajo valor de las constantes elásticas de tipo cortante, en especial la c_{44} .

El método de Voigt [51] y Reuss [52] consideran que la deformación y la tensión se dan de forma constante en un cristal, esto al someterlo bajo una carga axial. De acuerdo a esto, se les denomina los límites superior e inferior, respectivamente. La Fig. 4.9 (b) muestra el comportamiento de A_B y A_G respecto a r_A . Es claro que A_B es significativamente menor que A_G , lo cual deriva únicamente de la diferencia entre los resultados obtenidos por el método de Voigt y Reuss de acuerdo a la Ec. 2.47. Es decir, B_V y B_R son muy similares, mientras que G_V y G_R presentan una mayor diferencia. El comportamiento de A_B es prácticamente lineal, mismo comportamiento que siguen sus constantes elásticas. Mientras que A_G sigue una tendencia creciente para las scheelitas isoelectrónicas a excepción del $CaWO_4$, que presenta un aumento significativo en comparación con $SrWO_4$, lo cual deriva únicamente de la diferencia significativa entre G_V y G_R de un 31.60%. En cuanto a A^U , el comportamiento es muy similar al observado en A_G , el cual depende de la variación de las constantes elásticas antes mencionadas. Así, cuanto mayor sean las diferencias entre los resultados que se obtienen del método de Voigt y de Reuss, mayor será la anisotropía universal, como se observa en el caso del $CaWO_4$.

4.7. Propiedades vibracionales

Las frecuencias de los modos vibracionales Raman, infrarrojo y silenciosos en el punto Γ para los wolframatos ABO_4 se presentan en la Tabla 4.6. La información ha sido ordenada de forma ascendente respecto a la masa del catión A, junto con, resultados experimentales para comparar. En general, hay un buen acuerdo entre los resultados de este trabajo con los reportados en la literatura para el $CaWO_4$ [149], el $SrWO_4$ [11], el $BaWO_4$ [11] y el $PbWO_4$ [153]. Esto es importante, ya que son la base para el cálculo de las frecuencias del $RaWO_4$,

Tabla 4.6: Frecuencias Raman, IR y Silenciosos (ω en cm^{-1}) para los wolframatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

Modos	Ca		Sr		Ba		Eu		Pb		Ra
	\star	149, 150	\star	11, 151	\star	11, 152	\star	68	\star	153	\star
	Raman										
$T(B_g)$	73.4	86	67.1	75	58.1	63	66.3	65.1	51.3	57	52.6
$T(E_g)$	115.0	117	99.7	102	76.2	74	90.4	90.2	65.6	67	60.2
$T(E_g)$	191.1	195	130.9	135	100.5	101	111.7	111.6	93.2	78	85.2
$T(A_g)$	209.9	210	190.4	190	154.6	150	192.6	192.6	181.0	179	140.4
$R(B_g)$	218.9	218	162.2	171	132.2	133	127.6	128.0	80.9	92	104.2
$R(E_g)$	273.2	275	236.4	238	193.1	191	236.3	236.6	196.2	193	175.0
$\nu_2(A_g)$	319.0	336	323.5	337	321.4	331	320.0	320.5	314.1	323	318.7
$\nu_2(B_g)$	323.1	336	324.9	337	320.8	332	323.4	324.2	310.5	328	316.1
$\nu_4(B_g)$	388.1	401	358.8	371	333.3	344	358.2	358.6	346.3	357	326.3
$\nu_4(E_g)$	394.3	409	367.0	380	339.5	352	364.8	365.7	344.3	360	329.9
$\nu_3(E_g)$	786.2	797	790.1	799	790.0	795	787.8	784.0	751.5	752	794.5
$\nu_3(B_g)$	820.2	838	822.9	837	819.4	831	815.8	811.8	761.6	766	822.2
$\nu_1(A_g)$	898.4	912	912.5	921	921.1	926	897.6	900.7	895.4	906	919.8
	IR										
$T(E_u)$	128.0		126.9		101.2	98	117.9	117.4	82.0		86.0
$T(A_u)$	168.7		140.4		117.0	110	118.5	118.6	68.2		96.1
$R(E_u)$	196.7	201	148.1		133.0	135	132.3	132.2	106.2		121.1
$\nu_4(A_u)$	226.0	237	236.4		255.9	258	230.1	230.4	226.8		260.3
$\nu_4(E_u)$	294.8	309	294.8		291.9	292	291.0	292.0	270.7		288.8
$\nu_2(A_u)$	422.3	435	395.3		366.5	374	392.3	392.8	363.2		355.4
$\nu_3(A_u)$	770.1	778	786.8		795.3	790	785.7	782.2	759.7		801.4
$\nu_3(E_u)$	778.9	793	794.1	790	799.9	796	791.3	787.4	753.7		805.4
	Silenciosos										
$R(B_u)$	257.0		230.5		198.1		230.6		207.8		187.2
$\nu_2(B_u)$	431.6		401.9		374.8		399.2		388.4		365.6
$\nu_1(B_u)$	906.1		915.7		920.7		902.4		898.0		918.8

del cual no hay nada reportado en la literatura. La relación de dispersión de fonones en toda la zona de Brillouin y la PDOS se encuentra en la Fig. 4.10.

Los wolframatos presentados en este trabajo son dinámicamente estables, ya que cumplen con los criterios de estabilidad de la Sec. 2.13 y no presentan ramas imaginarias en los modos acústicos. Para las scheelitas isoelectrónicas con $A = \text{Ca}$ y Sr , el espectro de fonones se divide en dos zonas según la Fig. 4.10 (a) y (b), una por debajo de los 394 cm^{-1} y otra por encima de 786 cm^{-1} . De acuerdo a la PDOS del CaWO_4 y el SrWO_4 , en la primera zona predominan vibraciones de bajas frecuencias con simetría T , R , ν_2 y ν_4 correspondientes a O, A, y W. Mientras que a altas frecuencias predominan las vibraciones con simetría ν_1 y ν_3 , únicamente asociadas al tetraedro WO_4 . Para el BaWO_4 y el RaWO_4 , el espectro de fonones presenta tres zonas, de acuerdo a lo observado en la Fig. 4.10 (c) y (d). La primera zona del BaWO_4 va de $58\text{-}193 \text{ cm}^{-1}$, la segunda de $321\text{-}339 \text{ cm}^{-1}$ y la tercera de $790\text{-}921 \text{ cm}^{-1}$,

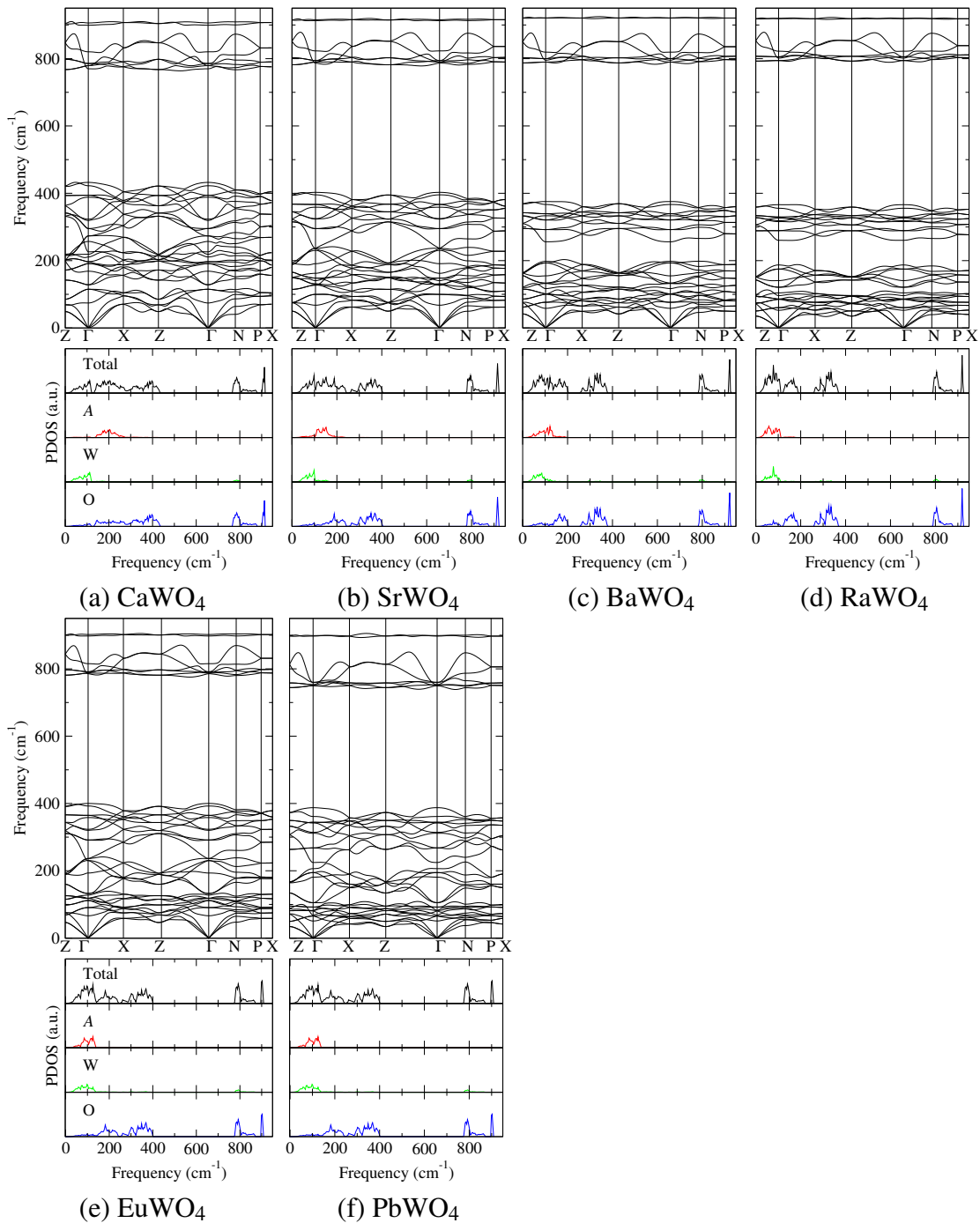


Figura 4.10: Espectro de fonones y densidad de estados de fonones de los wolframatos.

aproximadamente. El RaWO_4 presenta un comportamiento similar. De acuerdo a la PDOS para ambos compuestos, en la primera zona únicamente participan frecuencias de simetría T y R asociadas a los cationes y el anión. Mientras que, en la segunda y en tercer, zona se presentan frecuencias con simetría ν_2 y ν_4 y ν_1 y ν_3 , respectivamente, atribuidas al tetraedro WO_4 . La división de las zonas en los espectros de fonones para las scheelitas isoelectrónicas se debe principalmente a que hay un corrimiento de las frecuencias del catión A a la izquierda

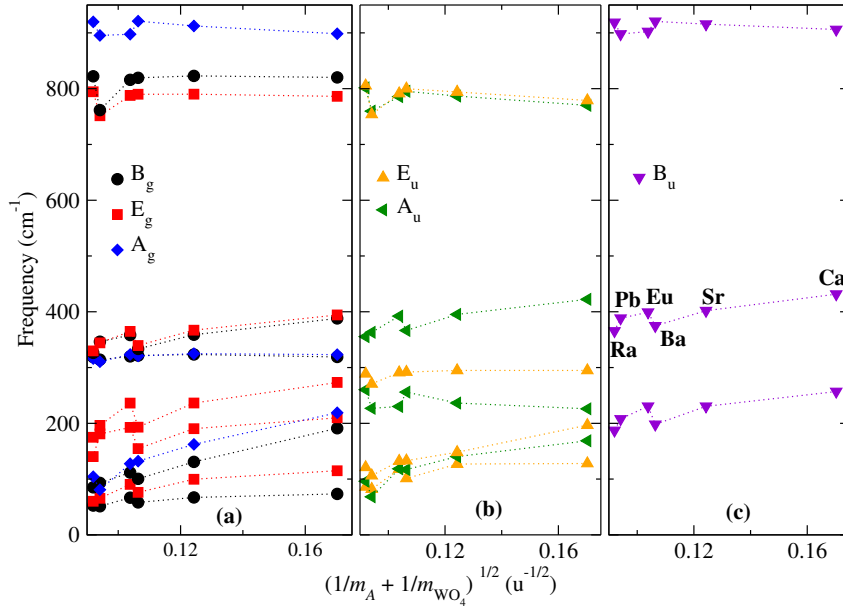


Figura 4.11: Frecuencias de los fonones de los wolframatos en función de la inversa de la raíz cuadrada de la masa reducida del catión A.

entre mayor es la masa del mismo, tal como se observa en la PDOS parcial del Ca y del Ra, que son los compuestos con la masa más pequeña y más grande, respectivamente, este mismo comportamiento presentado en los molibdatos ABO_4 . Otro comportamiento importante relacionado con la masa del catión A es la disgregación de las ramas, ya conforme aumenta la masa del catión A, las ramas se encuentran más compactas.

Para el EuWO_4 y el PbWO_4 el espectro de fonones presenta dos regiones, y las participaciones atómicas, de acuerdo a la PDOS son similares a las presentadas en las scheelitas isoelectrónicas como el CaWO_4 y SrWO_4 . En el caso del EuWO_4 el espectro de fonones es similar al del SrWO_4 aunque la diferencia de masa entre el Eu en el EuWO_4 y el Sr en el SrWO_4 es significativa, pero r_A es similar entre ellos. En el caso del PbWO_4 el espectro de fonones tiende a parecerse al espectro de fonones del RaWO_4 , sin embargo, aquí la diferencia de masa no es significativa, lo que realmente los hace diferente es r_A . En el comportamiento vibracional la masa de los cationes presentan un papel fundamental en comparación con r_A , sin embargo, en el caso del PbWO_4 observamos que el tamaño del radio iónico del catión A afecta el rango en que este vibra, siendo más reducido para el Pb que para el Ra. Una discrepancia evidente entre la PDOS de los molibdatos $AMoO_4$ y de los wolframatos AWO_4 es la gran diferencia que hay entre la masa del W y del Mo, siendo mayor la del W, es por eso que la PDOS parcial del W se encuentra más recorrida a la izquierda en comparación con la PDOS parcial del Mo, ver Fig. 3.10.

En la Fig. 3.11 se presentan las frecuencias de fonones en función de $1/\mu = 1/m_A + 1/m_{\text{WO}_4}$. De acuerdo a esto, se encontró que las frecuencias de fonones Raman, infrarrojos y silenciosos siguen una tendencia lineal respecto a $\mu^{-1/2}$. Según la Fig. 4.11 (a), los modos Raman internos de alta frecuencia son cercanos en frecuencia y presentan poca dependencia respecto a la masa del catión A, excepto por los modos B_g y E_g cerca de 390 cm^{-1} , mientras que los modos de baja frecuencia tienden a depender más de la masa del

catión A . Esta tendencia es más notoria en las scheelitas isoelectrónicas, las frecuencias IR y silenciosas conservan este comportamiento, ver Fig. 3.11 (b) y (c). Se ha reportado en la literatura que las frecuencias altas, asociadas a flexiones simétricas y asimétricas incrementan con la transferencia de carga del catión A al polianión BO_4 [75, 127], lo cual provoca que los enlaces entre el catión B y el O sean más resistentes, lo cual se refleja en el valor de $\nabla^2\rho_{B-O}$. Al analizar los valores que toma $\nabla^2\rho_{B-O}$ son aproximadamente un 80% más grandes en comparación con el promedio presentado en el $\nabla^2\rho_{A-O}$ [75], este porcentaje va aumentando conforme aumenta r_A , sin embargo, el aumento se produce porque el promedio de $\nabla^2\rho_{A-O}$ se reduce respecto a r_A . La Tabla. 4.6 muestra que los modos de altas frecuencias (ν_1 y ν_3) siguen este mismo comportamiento, siendo más notoria esta tendencia en las scheelitas isoelectrónicas.

Capítulo 5

Pertecnetato $ATcO_4$

5.1. Descripción de los pertecnetatos

El tecnecio (Tc) es el primer metal de transición hecho por el hombre y es el elemento sintético radiactivo más ligero. También, el Tc es el radiofármaco más usado y es útil como agente anticorrosivo en la industria del acero, es un superconductor a muy baja temperatura [154] y un excelente marcador de agua en el ambiente [155]. Aunque los estados de oxidación del Tc pueden variar de 1^- a 7^+ , gran parte de la investigación experimental se ha centrado en compuestos estables de Tc^{+7} [156]. Los pertecnetatos $ATcO_4$ son utilizados en la construcción de sistemas de tratamiento seguro, sostenible y confiable de desechos radiactivos de la industria nuclear [157].

A diferencia de otras scheelitas ABO_4 como los perrutenatos $ARuO_4$ [158], los osmiotos $AOsO_4$ [159] y los perrenatos $AREO_4$ [160], los pertecnetatos $ATcO_4$ no han sido tan estudiados experimentalmente debido a la naturaleza radiactiva del Tc. De los pertecnetatos ABO_4 solo se ha reportado en la literatura la caracterización estructural y como estos se comportan respecto a la temperatura con la finalidad de determinar su secuencia de transición [161, 162]. De acuerdo a estos estudios, se determinó que los pertecnetatos cristalizan en dos estructuras diferentes a condiciones ambiente, una de ellas es la estructura tipo scheelita cuando el catión A es Na (118 pm) [163], Ag (128 pm) [164], K (151 pm) [165], y Rb (161 pm) [166]. La segunda estructura pertenece a un sistema cristalino ortorrómbico, que es una versión distorsionada de la fase scheelita, cuando A es Tl (159 pm) [161] y Cs (174 pm) [167]. Con el aumento de la temperatura estos últimos sufren una transición de fase irreversible a la fase tipo scheelita [166, 168]. También, se han publicado algunos estudios de las propiedades vibracionales que no son concluyentes [169, 170] y recientemente se estudiaron las propiedades electrónicas y ópticas del $AgTcO_4$ [171]. Sin embargo, no hay estudios que demuestren la estabilidad elástica o dinámica de esta familia en la fase tipo scheelita. De acuerdo a r_A y a r_B , los pertecnetatos se sitúan cerca del límite inferior del diagrama de Bastide, apenas por encima de los arsenatos $AAsO_4$ y vanadatos AVO_4 y por debajo de los perrenatos $AREO_4$ y perrutenatos $ARuO_4$, (ver Fig. 2.9).

Con la finalidad de aportar nueva información que ayude a comprender a los compuestos $ATcO_4$, en este capítulo se estudian los parámetros cristalográficos, propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales de estos compuestos con estructura tipo scheelita a presión ambiente. Además, se presenta un análisis del comportamiento de las propieda-

Tabla 5.1: Parámetros estructurales de los compuestos $ATcO_4$: a y c son los parámetros de red, V es el volumen, WP es la posición de Wyckoff del O, B es el módulo de compresibilidad y B' es la derivada de B con respecto a la presión. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	V (Å ³)	WP			B (GPa)	B'	Ref.
					x	y	z			
Na	5.3423	11.6640	2.18	332.90	0.13284	0.01689	0.20906	27.9	5.6	\star [166]
	5.3420	11.8746	2.23	338.91	0.12660	0.01130	0.20640			
Ag	5.2601	11.4025	2.16	315.50	0.14054	0.01317	0.21098	53.9	5.8	\star [168]
	5.3174	11.8673	2.23	335.55	0.12100	0.00820	0.19951			
K	5.6716	12.6368	2.23	406.50	0.12145	0.02990	0.20319	22.6	5.4	\star [168]
	5.6505	12.9206	2.28	412.54	0.11060	0.01640	0.19711			
Tl	5.7279	12.7798	2.23	419.30	0.01218	0.03197	0.20227	23.4	3.6	\star [161]
	5.6650	13.4700	2.37	432.28	0.15070	0.00860	0.21060			
Rb	5.8373	13.1474	2.24	448.00	0.11349	0.03419	0.20038	19.2	5.6	\star [168]
	5.7562	13.5307	2.35	448.33	0.09690	0.01710	0.19645			
Cs	6.0079	13.9352	2.31	503.00	0.09589	0.03370	0.19628	17.8	4.8	\star [168]
	5.9696	14.6118	2.44	520.71	0.02900	0.02730	0.18810			

des estudiadas para encontrar tendencias como función del tamaño del radio iónico de los cationes.

5.2. Parámetros estructurales

En la Tabla. 5.1, se presentan los parámetros estructurales de los pertecnetatos $ATcO_4$ de forma ascendente respecto a r_A : parámetros de red (a y c), relación c/a que se reporta típicamente, la posición de Wyckoff (WP) del oxígeno, el módulo de compresibilidad (B) y la derivada del módulo de compresibilidad respecto a la presión (B'). Observamos que existe un buen acuerdo entre los resultados reportados experimentalmente [161, 166, 168] y los nuestros, siendo la mayor diferencia de $\approx 6\%$ para el volumen de equilibrio, mientras que la diferencia de los parámetros de red es inferior al 4% para todos los pertecnetatos ABO_4 . A diferencia de otros compuestos ABO_4 como los wolframatos [1, 73, 75], molibdatos [1, 73] o vanadatos [145], no hay información experimental en la literatura sobre el módulo de compresibilidad de los pertecnetatos con los cuales comparar.

En la Fig. 5.1 se presenta el volumen, parámetros de red y el módulo de compresibilidad en función de r_A . En los pertecnetatos los valores obtenidos para V son relativamente grandes en comparación con los molibdatos y wolframatos ABO_4 , incrementando aproximadamente un 17% si se compara el V del $RaBO_4$ ($B = Mo, W$), con el V del $CsTcO_4$, que son los miembros con los valores de r_A más grandes para cada familia, respectivamente. La diferencia en V , es provocada por los valores de r_A . Para el Ra $r_A = 148$ pm, mientras que para el Cs $r_A = 174$ pm, lo que significa un aumento del 15%, el incremento de r_A en esta familia indica que los cristales son menos empaquetados lo cual trae consigo bajos valores en las propiedades mecánicas. De forma general, el volumen representa el comportamiento

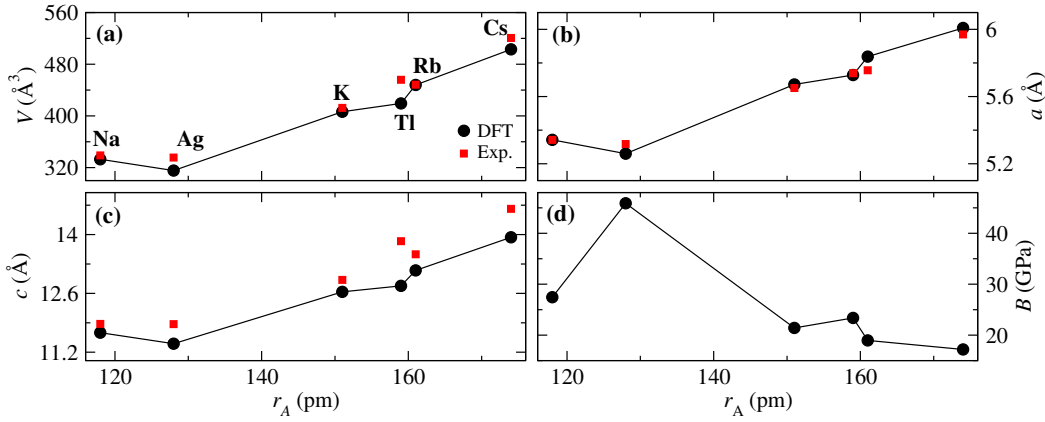


Figura 5.1: Parámetros cristalográficos para los perchnetatos respecto a r_A : (a) volumen de equilibrio (V), (b) parámetro de red a , (c) parámetro de red c y (d) módulo de compresibilidad (B).

de los demás parámetros cristalográficos. Este tiene una tendencia creciente respecto a r_A , al igual que en las demás familias de scheelitas ABO_4 , debido al aumento de los parámetros de red a y c . Siendo que el parámetro de red c aumenta significativamente más respecto a r_A , aproximadamente un 16% en comparación con el parámetro de red a , si se comparan los valores del $NaTcO_4$ y del $CsTcO_4$, que son los compuestos con r_A más pequeño y más grande, respectivamente.

De acuerdo a los resultados de este trabajo, B se encuentra en el límite inferior para los compuestos ABO_4 , ya que la mayoría de estos toman valores por encima de 55 GPa. Mientras que, se ha reportado que el $AgClO_4$ [172] y los perrenatos [116] presentan valores de B cercanos a los 25 GPa, lo que indica que el $CsTcO_4$ es uno de los compuestos ABO_4 más compresibles, el cual se compara con el presentado en las estructuras organometálicas [173]. La tendencia presentada en B es decreciente respecto a r_A para las scheelitas isoelectrónicas, debido a que el factor de empaquetamiento disminuye conforme aumenta r_A , al igual que el Laplaciano en los BCP [117]. En contraste, el $AgTcO_4$ y el $TlTcO_4$ salen de la linealidad, lo cual se relaciona con su configuración electrónica.

En la Tabla 5.2 se presentan las distancias no equivalentes dentro del dodecaedro distorsionado AO_8 (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}), la distancia dentro del tetraedro TcO_4 (d_{Tc-O}), el parámetro de distorsión poliedral (Δ_d) y resultados experimentales reportados en la literatura y en Fig. 5.2 se han graficado las distancias interatómicas en el dodecaedro y tetraedro, así como los volúmenes poliedrales respecto a r_A .

De acuerdo a la Fig. 5.2 (a) y (b), la tendencia de d_{A-O_1} y de d_{A-O_2} en AO_8 y de V_{AO_8} respecto a r_A es similar a la observada en el parámetro de red c y en V . Entonces, el comportamiento en el volumen es atribuido a la organización de las cadenas de dodecaedros distorsionados AO_8 , dispuestas en el cristal de forma paralela a la dirección [001]. Por lo que, al incrementar el valor de d_{A-O_n} en el dodecaedro y de V_{AO_8} respecto a r_A , incrementa el parámetro de red c y en consecuencia el volumen del cristal. Es importante mencionar que d_{A-O_2} es mayor que d_{A-O_1} en el dodecaedro distorsionado de $NaTcO_4$ y $AgTcO_4$, los demás compuestos presentan una tendencia opuesta, lo cual resulta relevante en el comportamiento electrónico y elástico. Mientras que, las distancias en el tetraedro son casi invariantes res-

Tabla 5.2: Distancias interatómicas dentro de los poliedros AO_8 y TcO_4 : d_{A-O_1} y d_{A-O_2} son las distancias del catión A al oxígeno, d_{Tc-O} es la distancia del Tc al oxígeno y Δ_d es el parámetro de distorsión poliedral para AO_8 . Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{Tc-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.	A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{Tc-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.
Na	2.5065	2.6157	1.7366	3.70	\star	Tl	2.8227	2.8768	1.7383	1.85	\star
	2.5233	2.5344	1.8287		[166]		2.7613	2.8511	2.0177		[168]
Ag	2.4414	2.5402	1.7491	3.50	\star	Rb	2.9088	2.9706	1.7343	1.86	\star
	2.5178	2.5244	1.8225		[168]		2.7568	2.8136	2.0061		[168]
K	2.7763	2.8471	1.7347	2.20	\star	Cs	3.0723	3.1283	1.7342	1.50	\star
	2.6933	2.7151	1.9516		[168]		2.8802	2.9938	2.1096		[168]

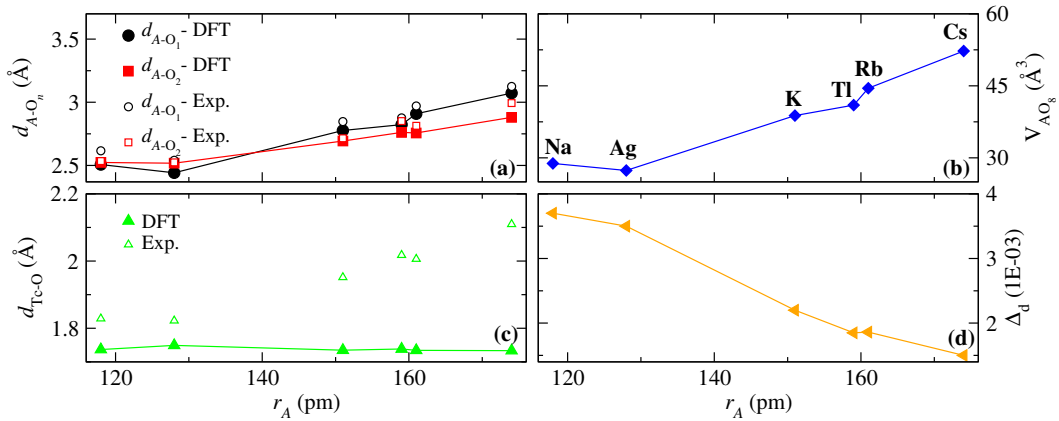


Figura 5.2: (a) Distancias interatómicas en el dodecaedro (d_{A-O_n}), (b) volumen del dodecaedro (V_{AO_8}), (c) distancia interatómica en el tetraedro (d_{Tc-O}) y (d) parámetro de distorsión poliedral en el dodecaedro (Δ_d) de los pertecnetatos como función de r_A .

pecto a r_A , ver Fig. 5.2 (c). Sin embargo las distancias d_{Tc-O} son menores en comparación con d_{Mo-O} y d_{W-O} , lo cual se debe al valor de r_B , ya que para el Tc r_B es 37 pm, mientras que para el W (Mo) es 42 pm (41 pm).

Por último, el parámetro de distorsión poliedral toma valores por encima de los presentados en los molibdatos y wolframatos. Además la tendencia es diferente, ya que en los pertecnetatos Δ_d decrece respecto a r_A , lo cual es provocado porque con el aumento de r_A las distancias interatómicas se vuelven más cercanas, ver Fig. 5.2 (d). De forma general, las scheelitas isoelectrónicas: $NaTcO_4$, $KTcO_4$, $RbTcO_4$ y $CsTcO_4$ siguen una tendencia lineal creciente en los parámetros estructurales respecto a r_A , mientras que los otros compuestos se desvían ligeramente de la linealidad, mismo comportamiento presentado en los molibdatos $AMoO_4$ y wolframatos AWO_4 .

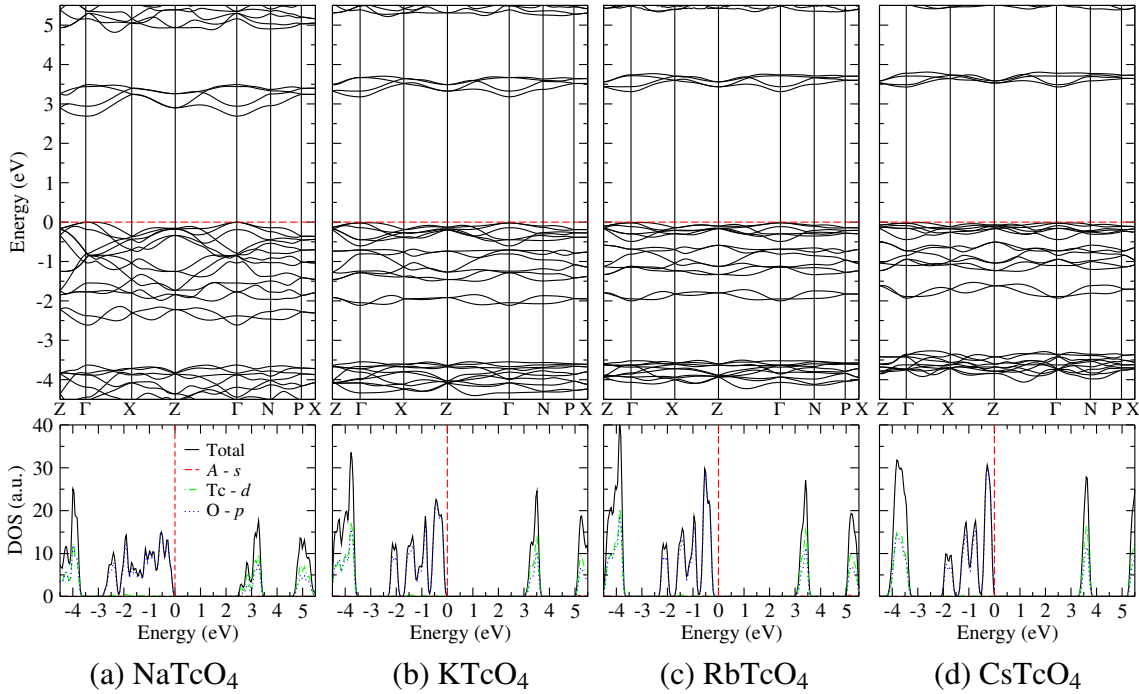


Figura 5.3: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los pertecnetatos de metales alcalinotérreos. La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

5.3. Estructura electrónica

Revisando la literatura, no se encontraron estudios experimentales o teóricos previos de la estructura electrónica para la familia de los pertecnetatos $ATcO_4$, a excepción del $AgTcO_4$ [171]. Por tal motivo, realizamos un estudio de las propiedades electrónicas para esta familia, considerando la metodología empleada en las familias anteriores. En la Fig. 5.3 se presenta la estructura de bandas y la DOS para los pertecnetatos $ATcO_4$ isoelectrónicos. En estos se observa que el MBV y el MBC se sitúan en el punto Γ , es decir, presentan una brecha electrónica directa, mismo comportamiento reportado en otras familias de scheelitas isoelectrónicas como los molibdatos $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr$ y Ba) [79, 97] y wolframatos AWO_4 ($A = Ca, Sr, Ba$ y Ra) [75, 81].

La estructura de bandas mostró que la contribución que predomina en el MBV son los estados $2p$ del O, mientras que en el MBC son las contribuciones $4d$ del Tc. Por otro lado, los estados s de los cationes A, tienen una contribución muy pequeña en el MBV y en el MBC. Al analizar la de la DOS parcial observamos que la contribución de los orbitales s de los cationes A en esta familia, es mayor que para las familias anteriores, lo cual se debe principalmente a la diferencia que hay en r_A . También la DOS muestra que hay una fuerte contribución de los estados $2p$ del O por debajo del nivel de Fermi y hasta -3 eV y después las contribuciones $4d$ del Tc aparecen notoriamente hasta -4.5 eV para el $NaTcO_4$. Este comportamiento se presenta en todas las scheelitas isoelectrónicas. Sin embargo, las contribuciones sufre un ligero corrimiento a la izquierda conforme aumenta r_A . En el caso del $NaTcO_4$, la DOS se divide en tres zonas desde -5.5 eV hasta el nivel de Fermi, mientras que en los otros compuestos isoelectrónicos, esta área está formada por cuatro zonas. Esta

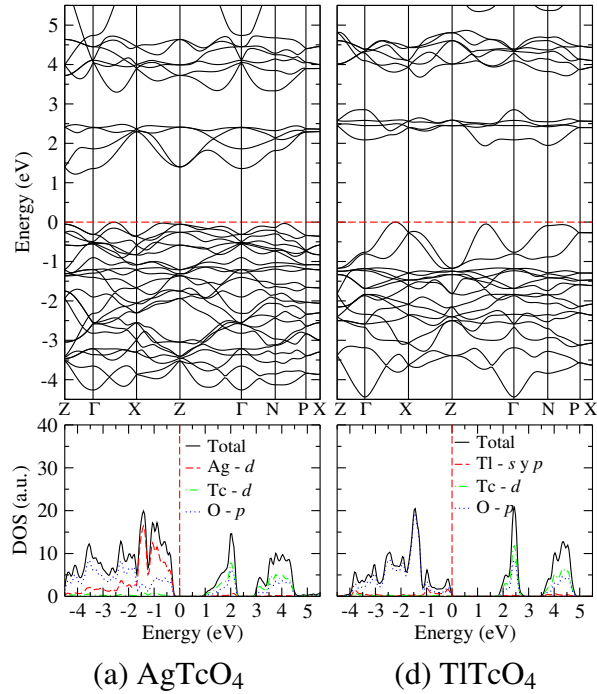


Figura 5.4: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los pertecnetatos AgTcO_4 y TlTcO_4 . La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

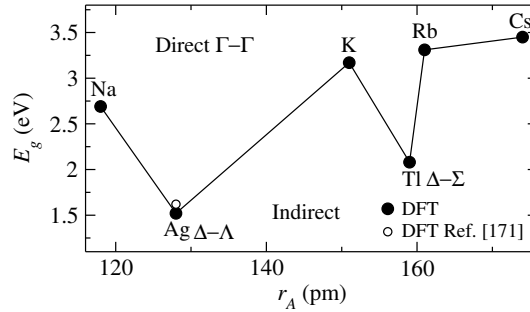


Figura 5.5: Brecha electrónica de los pertecnetatos como función de r_A .

diferencia se asocia con los orbitales s y p del catión A . En el NaTcO_4 observamos por debajo del nivel de Fermi, una población similar y continua de estos orbitales. En cambio, en las demás scheelitas isoelectrónicas la DOS parcial del catión A está segmentada en tres zonas desde -3 a 0 eV. Otro punto importante es que la ocupación de los orbitales p aumenta con el radio iónico del catión A , mientras que ocurre lo contrario para los orbitales s . Esta diferencia puede ser provocada con el pequeño número de electrones del núcleo de Na en comparación con los otros metales alcalinos.

En la Fig. 5.4 (a) y (b) se muestra la estructura de bandas y la DOS para el AgTcO_4 y el TlTcO_4 , respectivamente. En este caso la estructura electrónica es diferente a la de los pertecnetatos de metales alcalinos. El AgTcO_4 presenta una brecha electrónica indirecta del punto Δ al punto Λ , los cuales se sitúan entre los puntos Γ - X y los puntos Z - Γ , respectivamente. De acuerdo a la estructura de bandas en el MBV hay fuertes contribuciones de los estados

Tabla 5.3: Resultados obtenidos del análisis QTAIM de los pernectatos: d_{A-O_1} y d_{A-O_2} (d_{A-BCP_n}) son las distancias interatómicas dentro del dodecaedro AO_8 (de A a BCP_n), ϵ_{BCP_n} es la elipticidad en BCP_n y $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ es el Laplaciano en BCP_n .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-BCP_1} (Å)	ϵ_{BCP_1}	$\nabla^2\rho_{BCP_1}$ (a.u.)	d_{A-O_2} (Å)	d_{A-BCP_2} (Å)	ϵ_{BCP_2}	$\nabla^2\rho_{BCP_2}$ (a.u.)
Na	2.5065	1.1291	0.0368	0.0746	2.6157	1.1691	0.1066	0.0563
Ag	2.4414	1.2904	0.0245	0.1533	2.5402	1.3398	0.0273	0.1193
K	2.7763	1.4223	0.0101	0.0648	2.8471	1.4539	0.0392	0.0545
Tl	2.8227	1.5276	0.0057	0.0667	2.8768	1.5556	0.0275	0.0597
Rb	2.9088	1.5475	0.0147	0.0580	2.9706	1.5763	0.0292	0.0506
Cs	3.0723	1.7017	0.0233	0.0509	3.1283	1.7284	0.0346	0.0457

$4d$ y $2p$ de Ag y el O, respectivamente. Mientras que en el MBC predominan contribuciones de los estados $4d$ del Tc y $2p$ del O. De acuerdo a la DOS, las fuertes contribuciones de los estados $4d$ de Ag prevalecen hasta -1.6 eV, después de este valor sobrepasan las contribuciones $2p$ del O hasta -4.5 eV, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura teóricamente para $AgTcO_4$ [171]. Aunque la configuración de la capa valencia de Ag en el $AgTcO_4$ y del Cd en el $CdMoO_4$ son similares, y solo presentan un electrón de diferencia, la estructura electrónica del $AgTcO_4$ es muy diferente a la del $CdMoO_4$ [ver Fig. 3.4 (a)], ya que esta última presenta una brecha directa del punto Γ al punto Γ . Estos resultados muestran que la estructura electrónica de las scheelitas está definida por los electrones de valencia del catión A . En el $TlTcO_4$ la brecha electrónica también es indirecta, del punto Δ al punto Σ , estos se ubican entre los puntos $\Gamma-X$ y $Z-\Gamma$, respectivamente. La estructura de bandas muestra que en el MBV predominan las contribuciones de los estados $2p$ del O y $6s$ del Tl, mientras que el MBC predominan contribuciones $4d$, $2p$ y $6p$ del Tc, O y Tl respectivamente. Observamos que la estructura electrónica del $TlTcO_4$ es muy similar a la del $PbWO_4$ [81] y $PbMoO_4$ [79], debido a que el catión A de estos compuestos tiene electrones de valencia muy similares a los del Tl.

Los valores obtenidos para la brecha electrónica en este trabajo son: 2.69, 1.52, 3.17, 2.08, 3.31 y 3.45 eV para $NaTcO_4$, $AgTcO_4$, $KTcO_4$, $TlTcO_4$, $RbTcO_4$ y $CsTcO_4$, respectivamente. En buen acuerdo con el valor reportado para el $AgTcO_4$ de 1.62 eV [171]. Los valores de la E_g para esta familia se encuentran por debajo de los valores obtenidos para otras scheelitas ABO_4 [75, 98]. Es evidente que E_g presenta una tendencia creciente respecto a r_A en las scheelitas isoelectrónicas. En contraste, en los demás compuestos E_g toma valores por debajo de linealidad. Esto nos muestra que la ocupación del catión A en el MBV y en el MBC tiene una fuerte influencia en el tipo y valor de la brecha electrónica.

De acuerdo a este análisis de la densidad de carga por el método QTAIM se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 5.3, que contiene los valores de las distancias de enlace no equivalentes (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}) en el dodecaedro AO_8 , las distancias del catión A al BCP_n (d_{A-BCP_n}), la elipticidad en el BCP (ϵ_{BCP_n}) y el Laplaciano en el punto crítico de enlace ($\nabla^2\rho_{BCP_n}$). La Tabla 5.3 muestra que a excepción del $NaTcO_4$ y $TlTcO_4$, en todos los demás compuestos el BCP se encuentra más cerca del anión y esta distancia aumenta a medida que incrementa r_A . El análisis de la elipticidad muestra que la anisotropía en los enlaces es

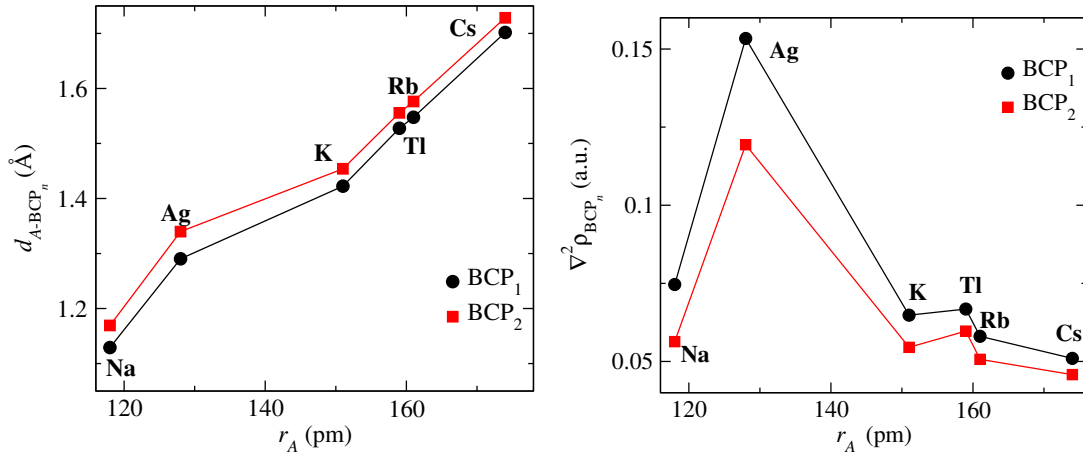


Figura 5.6: Distancias del catión A al BCP (d_{A-BCP_n}) y Laplaciano obtenido en el BCP ($\nabla^2 \rho_{BCP_n}$) de los pertecnetatos respecto a r_A .

pequeña y presenta la misma tendencia del Laplaciano. Por último, los valores obtenidos para $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ indican que todos los enlaces $A-O$ son iónicos, además, los valores muestran que los enlaces $A-O$ son más débiles en comparación con otros ABO_4 [75, 76, 79], lo cual afecta las propiedades mecánicas.

En la Fig. 5.6 (a), se observa que las distancias d_{A-BCP_n} tienen un comportamiento creciente respecto a r_A , y representan la misma tendencia de las distancias interatómicas en AO_8 , ver la Fig. 5.2 (a), lo cual indica que se puede describir la estructura cristalina de los sistemas mediante el análisis de la densidad de carga. Según la Fig. 5.6 (b) $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ disminuye respecto a r_A en las scheelitas isoelectrónicas. La reducción del Laplaciano indica que los enlaces $A-O$ se vuelven más débiles. Por otro lado $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ en el enlace $Ag-O$, es más del doble que para los demás compuestos de esta familia, lo que indica que este enlace es más iónico y fuerte. En este compuesto las contribuciones de los estados $4d$ de la Ag juegan un papel fundamental por debajo del nivel de Fermi. Los resultados de $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ para $AgTcO_4$ son cercanos a los reportados para el $CdMoO_4$ (15.7, 16.9 a.u.) [79], mientras que los demás pertecnetatos toman valores por debajo de los obtenidos para $BaMoO_4$ (0.10 a.u.) [79] y $PbMoO_4$ (0.11 a.u.) [79].

5.4. Propiedades elásticas

Las constantes elásticas para los pertecnetatos $ATcO_4$ se presentan en la Tabla 5.4 y en la Fig. 5.7 respecto a r_A . Los resultados obtenidos cumplen con los criterios de estabilidad elástica de la Sec. 2.12. Para esta familia no hay resultados experimentales con los cuales comparar los resultados de este trabajo, sin embargo, se utilizó la metodología aplicada en las otras familias de scheelitas ABO_4 . Los pertecnetatos presentan valores muy bajos para sus constantes elásticas si se comparan con los valores obtenidos para los molibdatos [46], wolframatos [73, 77] y germanatos [174] u otros óxidos ternarios como los fosfatos y los arsenatos [175]. Las constantes elásticas de los pertecnetatos isoelectrónicos siguen una tendencia lineal y decreciente respecto a r_A , mientras que la constante c_{16} sigue un compor-

Tabla 5.4: Constantes elásticas c_{ij} (en GPa) de los pertecnetatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{16}	c_{33}	c_{44}	c_{66}
Na	49.13	13.23	22.02	0.01	48.07	13.89	11.65
Ag	71.21	30.17	46.96	2.09	71.07	10.56	12.46
K	34.80	16.12	15.33	2.97	33.81	13.14	13.13
Tl	33.31	21.79	17.68	5.00	31.37	10.49	11.98
Rb	29.83	16.34	13.88	2.97	27.35	10.75	11.76
Cs	24.62	15.35	15.13	3.01	21.23	7.51	8.94

tamiento opuesto. Por otro lado, la Fig. 5.7 muestra la notable diferencia entre los valores de las c_{ij} para el AgTcO_4 y el TlTcO_4 con los demás compuestos, lo cual se relaciona con el comportamiento estructural y el valor del Laplaciano en BCP_n .

Observamos que $c_{11} >$ que c_{33} , lo cual indica que hay una mayor resistencia a la deformación longitudinal a lo largo del eje x (y), en comparación con el eje z , lo cual es consistente con lo observado en el análisis estructural y en el Laplaciano en BCP_n . En las scheelitas de metales alcalinos, la diferencia entre estas constantes es muy pequeña, apenas por debajo del 2% en el NaTcO_4 y conforme aumenta r_A , la brecha entre c_{11} y c_{33} aumenta hasta un 15% para el CsTcO_4 . Mientras que para el AgTcO_4 toma valores prácticamente iguales, con una diferencia de 0.14 GPa. Esto indica que ambos ejes (x y z) podrían deformarse homogéneamente si se aplica un esfuerzo en la dirección [100]. Por otro lado, para TlTcO_4 la diferencia entre c_{11} y c_{33} es de $\approx 5.86\%$, cercana a la presentada en KTcO_4 .

Para las constantes elásticas de tipo expansión transversal, se observa que $c_{13} > c_{12}$ para NaTcO_4 y AgTcO_4 , lo cual indica que la dirección más propensa a una deformación por expansión transversal es la [010] si se aplica un esfuerzo en x . Sin embargo, para KTcO_4 , TlTcO_4 , RbTcO_4 y CsTcO_4 se observa que $c_{12} > c_{13}$, es decir, la dirección más propensa a una deformación por expansión transversal es la [001] si se aplica un esfuerzo en x . El CsTcO_4 estas constantes toma valores de 15.35 (c_{12}) y 15.13 (c_{13}) GPa respectivamente, lo cual indica que si el sistema es sometido a más de 15 GPa, la expansión transversal en las direcciones [100] y [001] se dará de forma casi homogénea. La constante elástica c_{16} toma valores significativamente pequeños, en comparación con las constantes de tipo compresión longitudinal. Observamos que el TlTcO_4 es el que presenta el mayor valor, lo que significa que este compuesto es el menos propenso a sufrir deformación cortante en (110) si se aplica un esfuerzo externo en su eje x . En contraste, el NaTcO_4 es el más sensible a la deformación cortante en esta dirección, ya que su valor es apenas por encima de cero.

La constante elástica c_{66} es más grande que c_{44} para todos los compuestos a excepción de NaTcO_4 . Lo que indica que el plano (011) es más proclive a fallar cortantemente si se aplica un esfuerzo en el mismo plano para todos la mayoría de los pertecnetatos. Este plano involucra la dirección [001], la cual es la más sensible a la deformación longitudinal y transversal en comparación con la dirección [100] o [010]. La pequeña compresibilidad de los wolframatos y molibdatos en comparación con los pertecnetatos se debe a que los elementos de los grupos II y IV (Ca, Sr, Ba, Ra, Pb) tienen los orbitales s completamente ocupados. Por el contrario, los cationes A de metales alcalinos en los pertecnetatos tienen solo un electrón s .

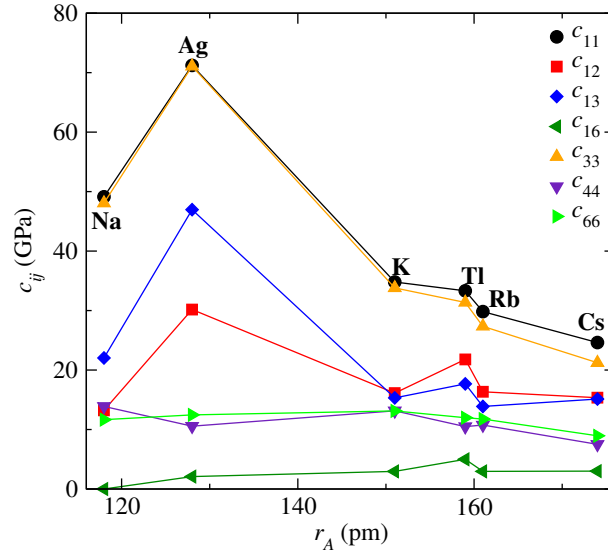


Figura 5.7: Constantes elásticas de los pertecnetatos como función de r_A .

Mientras que el Tl tiene solo un electrón de valencia p , lo que lo hace más compresible que otros compuestos isoestructurales con un radio iónico más pequeño. Este comportamiento ya se observó en otros compuestos de $TlBO_4$ como los fosfatos [126] y los vanadatos [16, 176]. En consecuencia, los poliedros de AO_8 de los pertecnetatos son altamente compresibles favoreciendo la deformación de estos compuestos bajo tensión.

5.5. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas fueron calculadas a partir de las constantes elásticas siguiendo el procedimiento previamente descrito en la Sec. 2.12. En la Tabla 5.5 se presenta el módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza de Vickers (H_V) para los pertecnetatos ABO_4 .

En la Fig. 5.8 se han graficado los resultados de las propiedades mecánicas en función r_A . De acuerdo a la Fig. 5.8 (a), se observa un buen acuerdo con los resultados obtenidos para B por ambos métodos, lo que nos permite usar esta metodología para estudiar a estos compuestos. Los pertecnetatos toman valores para B en un rango de 50.75 a 17.90 GPa para el $AgTcO_4$ y el $CsTcO_4$, respectivamente. Aunque en el caso del $AgTcO_4$ el valor es comparable con el del $BaWO_4$ (57 GPa) y $RaMoO_4$ (59 GPa), debido a la alta ionicidad del enlace $Ag-O$, los demás toman valores por debajo de los presentados para los molibdatos $AMoO_4$ [73], wolframatos AWO_4 [1], vanadatos AVO_4 [177], germanatos $AGeO_4$ [46], silicatos $ASiO_4$ [178] y niobatos $ANbO_4$ [179] y muy cercanos a los reportados para $KReO_4$, $AgReO_4$ y $NaAlH_4$ [1]. Las scheelitas de metales alcalinos presentan una tendencia decreciente lineal en B respecto a r_A , mismo comportamiento presentado en las constantes elásticas de tipo compresión longitudinal y expansión transversal y en el Laplaciano en BCP.

De acuerdo a la Fig. 5.8 (b), G toma valores muy bajos, apenas por debajo de 13.46 GPa para $NaTcO_4$ y disminuye con el aumento de r_A para los pertecnetatos isoelectrónicos, tal como se observa en las constantes de tipo cortante. El módulo de Young presenta un

Tabla 5.5: Propiedades mecánicas de los pertecnetatos: módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), relación de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza Vickers (H_V). ν y B/G son adimensionales, los demás valores tienen unidades de GPa. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	ν	B/G	H_V	Ref
Na	28.98	28.79	28.88	13.81	13.46	13.64	35.35	0.29	2.11	2.49	\star
Ag	51.29	50.19	50.74	12.67	11.60	12.14	33.73	0.38	4.17	1.06	\star
Ag			55.01			13.54	37.53	0.38	4.06		[6]
K	21.89	21.88	21.88	11.65	10.99	11.32	28.97	0.27	1.93	2.42	\star
Tl	23.58	23.41	23.50	9.31	6.92	8.12	21.84	0.34	2.89	1.21	\star
Rb	19.46	19.34	19.40	9.51	8.59	9.05	23.50	0.29	2.14	1.84	\star
Cs	17.96	17.83	17.89	6.44	5.19	5.82	15.76	0.35	3.07	0.89	\star

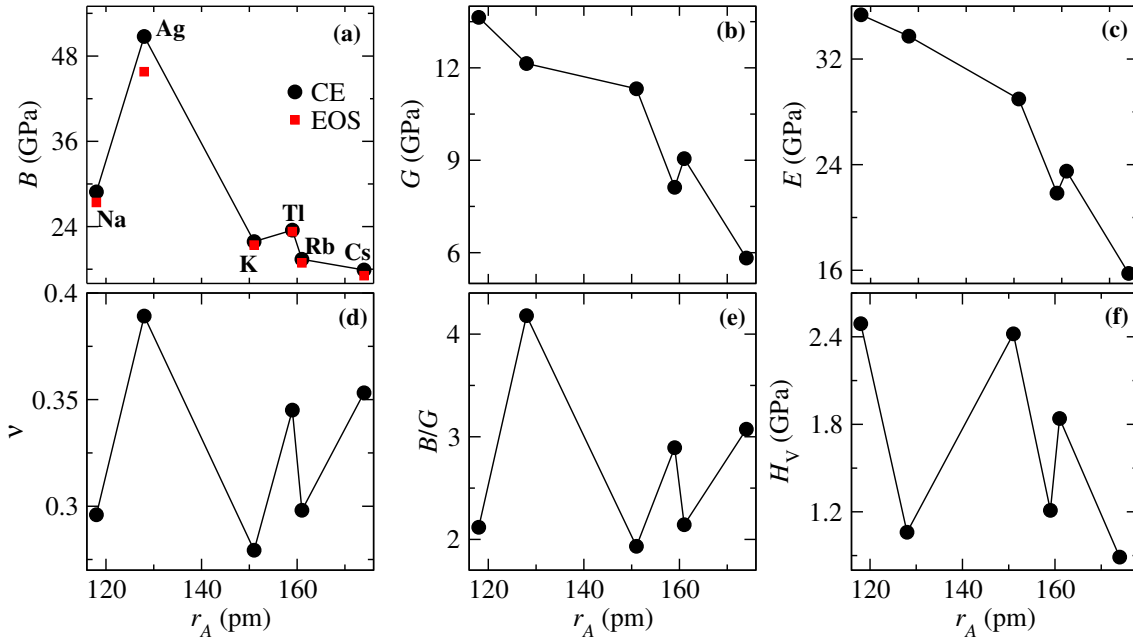


Figura 5.8: Propiedades mecánicas de los compuestos $ATcO_4$ respecto a r_A : (a) módulo de compresibilidad (B), (b) módulo cortante (G), (c) módulo de Young (E), (d) coeficiente de Poisson (ν), (e) relación de Pugh, (B/G), y (f) la dureza Vickers (H_V).

comportamiento similar al observado para G , esto es por la relación natural que existe en la fórmula para calcularlo, donde involucra a B y G , ver Ec. 2.44. De acuerdo a los valores obtenidos para ν , de 0.27 a 0.38, las scheelitas de esta familia son materiales cerámicos y los enlaces presentados en la estructura son iónicos, sin embargo, el rango en los valores de ν indican que en esta familia los enlaces son menos iónicos en comparación con los molibdatos y wolframatos ABO_4 , lo cual es consistente con lo observado en las propiedades electrónicas al analizar el Laplaciano en BCP_n .

Para la relación de Pugh los pertecnetatos ABO_4 tomaron valores por encima de 1.93, lo cual es cercano al límite inferior de Pugh para materiales dúctiles, sin embargo el $AgTcO_4$

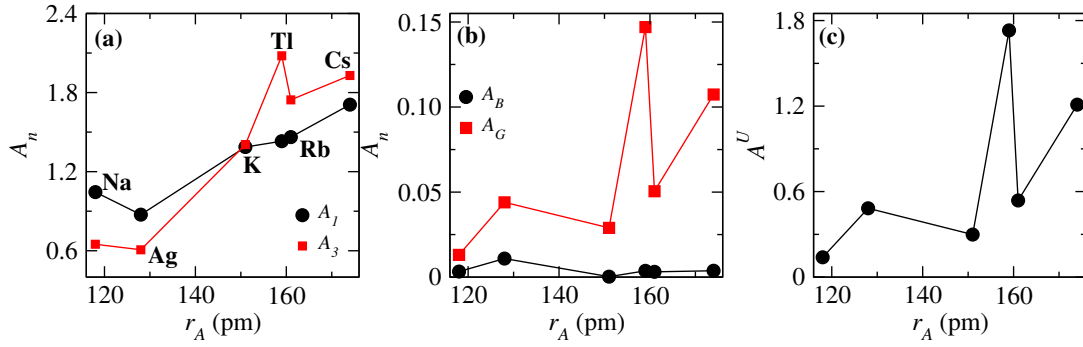


Figura 5.9: Anisotropía elástica de los pertecnetatos $ATcO_4$ respecto a r_A : (a) factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_3), (b) porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad (A_B) y cortante (A_G) e (c) índice de anisotropía universal (A^U).

(4.17) toma un valor muy cercano al presentado en $CdMoO_4$ (4.25). En las scheelitas isoelectrónicas conforme decrece r_A y r_B la ductilidad de estos compuestos ABO_4 disminuye y sigue un comportamiento muy similar al de v , ya que también involucra naturalmente a B y G . De forma general, los pertecnetatos presentan los valores más pequeños para H_V en comparación con otros ABO_4 , lo cual es consistente con lo presentado en el coeficiente de Poisson y la relación de Pugh. En el caso de $AgTcO_4$ (1.06) presenta uno de los valores más bajos, apenas por encima del obtenido para $CsTcO_4$ (0.89), debido a que su relación de Pugh es la más grande. Lo cual se esperaba por el comportamiento de B y G . Para los pertecnetatos isoelectrónicos H_V disminuye a medida que aumenta r_A .

5.6. Anisotropía elástica

La anisotropía elástica se obtuvo con la metodología de la Sec. 2.12. En la Fig. 5.9 se presentan los factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_3), porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad y cortante (A_B y A_G) y el índice de anisotropía universal (A^U) como función de r_A . En esta familia se encontró que la dirección más propensa a sufrir deformación elástica respecto a r_A es la $[010]$ (A_1) para $NaTcO_4$ y $AgTcO_4$. Mientras que para el $KTcO_4$ A_1 y A_3 son prácticamente iguales, lo cual deriva de la cercanía en los valores de las constantes c_{11} y c_{33} y en las constantes c_{12} y c_{13} . Por otro lado, para $TlTcO_4$, $RbTcO_4$ y $CsTcO_4$ la anisotropía direccional cortante es mayor en la dirección $[001]$ (A_3), debido a que c_{66} es mayor a c_{44} y porque $(2c_{11} - 2c_{12}) < (c_{11} + c_{33} - 2c_{13})$, esto se relaciona directamente con la ecuación que se utiliza para calcular A_3 , ver Ec. 2.50. Observamos que, A_1 y A_3 aumentan respecto a r_A , con un comportamiento lineal creciente para las scheelitas de metales alcalinos, esta tendencia es provocada por el comportamiento elástico mostrado en la Fig. 5.7. Por otro lado, el $AgTcO_4$ presenta una anisotropía baja en comparación con los demás pertecnetatos, la cual es provocada por el alto valor de las constantes elásticas de tipo compresión longitudinal y expansión transversal, mientras que el $TlTcO_4$ presenta un aumento en A_3 inducido por el comportamiento de la constante c_{44} . En general, la diferencia entre A_1 y A_3 es más pronunciada a medida que aumenta c_{12} y c_{13} , como se muestra en el $TlTcO_4$.

De la Fig. 5.9 (b) es claro que A_B es significativamente menor que A_G , lo cual deriva únicamente de la diferencia entre los resultados obtenidos por el método de Voigt y Reuss de acuerdo a la Ec. 2.47. Es decir, B_V y B_R son muy similares, mientras que G_V y G_R presentan una mayor diferencia. Es importante mencionar que los métodos de Voigt [51] y Reuss [52] representan los límites superior e inferior en cálculo de las propiedades mecánicas, mientras el primero considera que la deformación es homogénea en el cristal, el segundo asume que la tensión es constante en el mismo, cuando se aplica una carga axial. En cuanto a la tendencia, el comportamiento de A_B es prácticamente lineal, si se excluye al AgTcO_4 , mientras que, A_G sigue una tendencia creciente para las scheelitas isoelectrónicas, a diferencia de AgTcO_4 y TlTcO_4 que salen notoriamente de la tendencia, ver Fig. 3.9 (b). En cuanto a A^U describe la anisotropía de forma general en los cristales. El comportamiento de A^U es muy similar al observado en A_G , el cual depende de la variación de las constantes elásticas antes mencionadas. Así, cuanto mayor sean las diferencias entre los resultados que se obtienen del método de Voigt y de Reuss, mayor será la anisotropía universal, en este caso la diferencia es mayor para el módulo cortante G , lo cual se relaciona con el comportamiento de las constantes elásticas.

5.7. Propiedades vibracionales

En la Tabla 5.6 se presentan las frecuencias de los modos vibracionales Raman, infrarrojo y silenciosos en el punto Γ para los pertecnetatos. La información ha sido ordenada de forma ascendente respecto a la masa del catión A junto con, resultados experimentales para comparar. La relación de dispersión de fonones en toda la zona de Brillouin y la densidad de estados de fonones (PDOS) se encuentra en la Fig. 5.10. Después de comparar los resultados reportados experimentalmente [166, 169, 170, 180, 181] con nuestros resultados se encuentran en buen acuerdo. Sin embargo, a pesar de los diversos estudios, estos solo describen cierto rango de frecuencias Raman e infrarrojos y no son concluyentes. Por otro lado, las propiedades vibracionales para las fases de alta temperatura del TlTcO_4 y el CsTcO_4 no han sido reportadas.

Los pertecnetatos estudiados son dinámicamente estables, ya que cumplen con los criterios de estabilidad de la Sec. 2.13 y no presentan ramas imaginarias en los modos acústicos. Para los pertecnetatos isoelectrónicos el espectro de fonones se divide en tres zonas según la Fig. 5.10 (a), (b), (c) y (d). La primera zona se encuentra entre 34.3 y 101 cm^{-1} , la segunda zona va de 316 - 331 cm^{-1} y la última zona se sitúa entre 906 y 914 cm^{-1} para el CsTcO_4 , con la reducción de la masa del catión A las frecuencias aumentan. De acuerdo a la PDOS, en la primera zona predominan vibraciones de bajas frecuencias con simetría T y R correspondientes al O, A, y Tc. En la segunda zona únicamente participan vibraciones con simetría ν_2 y ν_4 del tetraedro TcO_4 , al igual que a altas frecuencias con simetría ν_1 y ν_3 . La división de las zonas en los espectros de fonones para las scheelitas isoelectrónicas, se debe principalmente a que hay un corrimiento de las frecuencias del catión A a la izquierda entre mayor es la masa del mismo, tal como se observa en la PDOS del NaTcO_4 para Na y del CsTcO_4 para el Cs. Otra diferencia entre los espectros de fonones del NaTcO_4 y CsTcO_4 es la dispersión de las ramas, ya que estas tienden a estar más compactas entre más grande es la masa del catión A . El TlTcO_4 presentó un comportamiento similar a las scheelitas isoelectrónicas, al

Tabla 5.6: Frecuencias Raman, IR y Silenciosos (ω en cm^{-1}) para los pertecnetatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

Modo	Na		K		Rb		Ag		Cs		Tl	
	\star	[169]	\star	[180]	\star	[166]	\star	[181]	\star	[166]	\star	[170]
Raman												
$T(E_g)$	104.0		78.3	70	58.3		71.8		34.3		41.9	
$T(B_g)$	90.5		63.5		50.2		73.5		39.0		43.4	
$T(B_g)$	146.8		136.2		98.2		122.0		81.1		68.0	
$T(E_g)$	123.1		102.4	104	92.2		113.1		58.0		73.2	
$R(A_g)$	145.2		115.2		97.0		155.5		70.3		109.5	
$R(E_g)$	172.7		141.0		121.3		195.7		101.0		118.8	
$\nu_2(A_g)$	311.8		317.9	327	318.1	325	293.8		316.9	322	312.2	
$\nu_2(B_g)$	304.4		317.5		319.2		281.9		317.3		312.9	
$\nu_4(B_g)$	354.6	377	337.6	348	333.4	345	353.7		332.2	339	332.8	
$\nu_4(E_g)$	364.2	322	346.9	360	341.8	352	363.1		337.3	350	336.4	
$\nu_3(E_g)$	891.4	877	902.2	887	904.7	887	836.7	847	904.9	886	874.3	
$\nu_3(B_g)$	928.4	918	929.5	920	928.4	917	877.1	896	926.3	915	889.1	
$\nu_1(A_g)$	916.6	902	927.9	913	929.9	912	855.2	880	930.7	911	902.8	
IR												
$T(A_u)$	34.3		123.7		92.2		99.0		77.6		57.3	
$R(E_u)$	90.0		79.5		66.8		86.6		50.9		58.1	
$T(E_u)$	125.3		118.5		95.3		105.2		84.2		71.1	
$\nu_4(A_u)$	273.2		297.6		304.6		243.9		311.1		296.3	
$\nu_4(E_u)$	299.7		315.1		319.2		278.7		322.6		307.8	
$\nu_2(A_u)$	366.2		345.0	351	338.1		368.9		331.3		335.0	347
$\nu_3(A_u)$	882.6		897.8		902.1		821.0		906.1		872.6	
$\nu_3(E_u)$	900.5		911.7		913.5		840.5		914.0		881.5	880
Silenciosos												
$R(B_u)$	200.8		144.7		123.7		217.3		102.7		132.4	
$\nu_2(B_u)$	347.0		335.5		331.5		348.7		326.8		327.3	
$\nu_1(B_u)$	921.3		929.4		931.0		859.0		930.9		906.3	

igual que el AgTcO_4 , sin embargo en el último hay una mayor dispersión en las ramas lo cual se debe al pequeño valor de r_A .

En la Fig. 5.11 se presentan las frecuencias de fonones en función de $1/\mu = 1/m_A + 1/m_{\text{TcO}_4}$. De acuerdo a esto, se encontró que las frecuencias de fonones Raman, infrarrojos y silenciosos siguen una tendencia lineal respecto a $\mu^{-1/2}$. Según la Fig. 4.11 (a), los modos Raman internos de alta frecuencia son cercanos en frecuencia y presentan poca dependencia respecto a la masa del catión A , excepto por los modos B_g y E_g cerca de 350 cm^{-1} , mientras que los modos de baja frecuencia tienden a depender más de la masa del catión A . Esta tendencia es más notoria en las scheelitas isoelectrónicas, las frecuencias IR y silenciosas conservan este comportamiento, ver Fig. 5.11 (b) y (c). Se reporta en la literatura, que las frecuencias más altas (ν_1 y ν_3) aumentan con la transferencia de carga del catión A al polianión BO_4 [75, 127], esto hace que los enlaces $B\text{-O}$ sean más fuertes, lo cual se ve reflejado

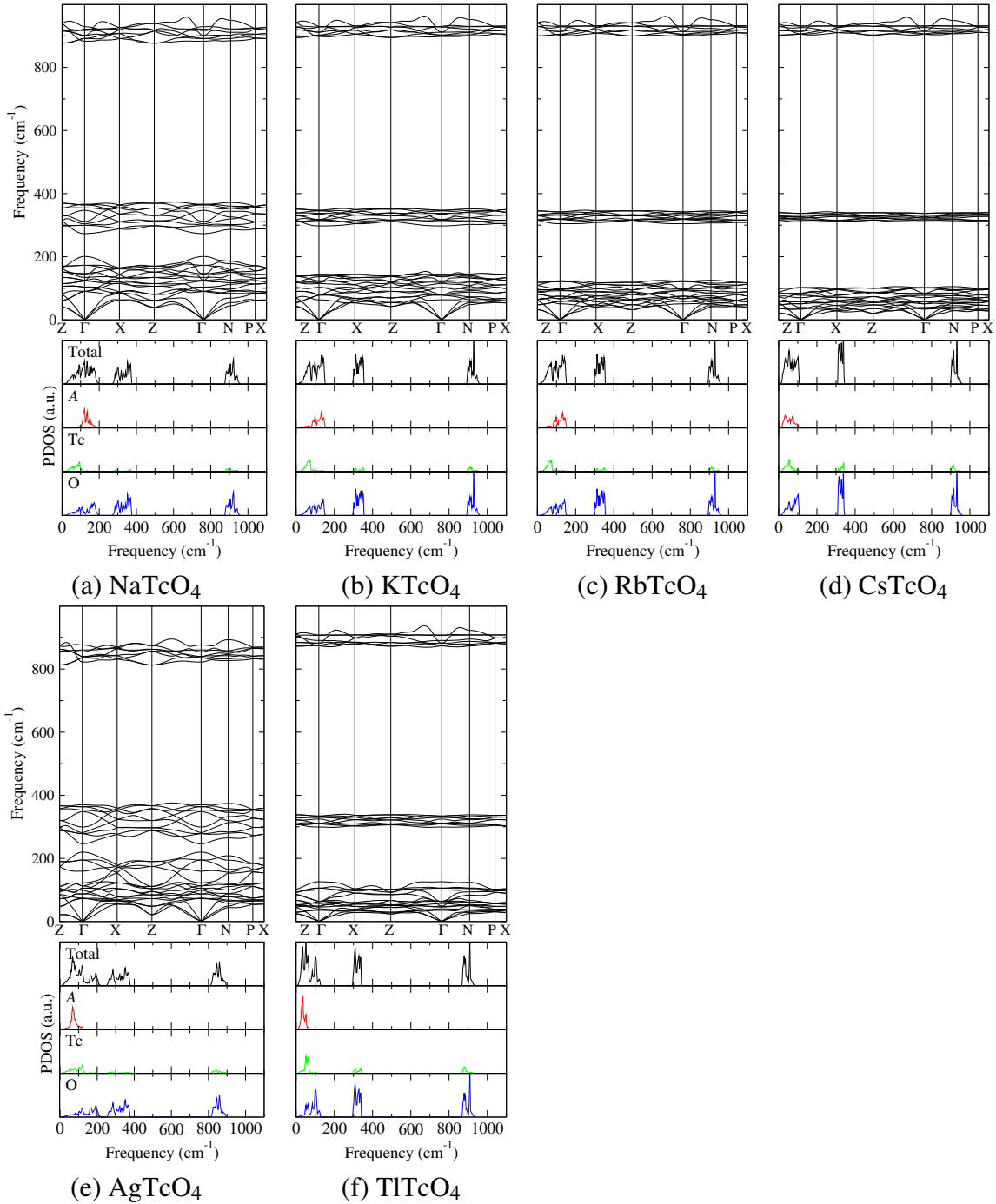


Figura 5.10: Espectro de fonones y densidad de estados de fonones de los peritectatos.

en un mayor valor en el $\nabla^2\rho_{B-O}$. De acuerdo a la literatura, los valores que toma $\nabla^2\rho_{B-O}$ son aproximadamente un 80% más grandes en comparación con el promedio presentado en el $\nabla^2\rho_{A-O}$ en los wolframatos [75]. Para el caso de los molibdatos la diferencia entre el promedio del $\nabla^2\rho_{A-O}$ y $\nabla^2\rho_{B-O}$, es del 60% aproximadamente, mientras que para los peritectatos este porcentaje aumenta a un 86%, lo cual es provocado por los bajos promedios de $\nabla^2\rho_{A-O}$. De acuerdo a la Tabla 5.6 es evidente que los modos de altas frecuencias (ν_1 y ν_3)

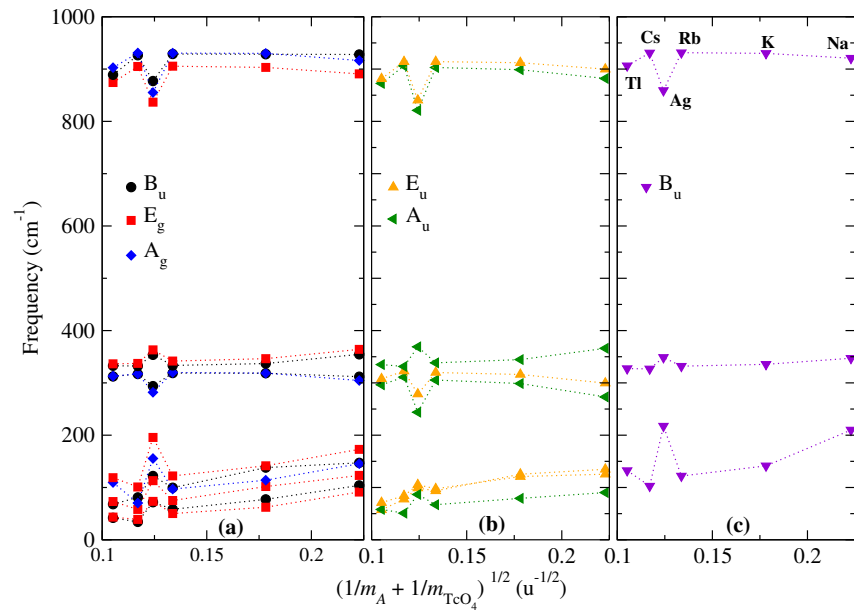


Figura 5.11: Frecuencias de los fonones de los pertecnetatos en función de la inversa de la raíz cuadrada de la masa reducida del catión A.

siguen este mismo comportamiento, siendo más notoria esta tendencia en los compuestos isoelectrónicos.

Capítulo 6

Perrenatos $A\text{ReO}_4$

6.1. Descripción de los perrenatos

La estructura tipo scheelita es adoptada por una gran cantidad de compuestos ABO_4 que incluyen cationes con un amplio rango de número de oxidación, donde el catión A puede tener un rango desde I a IV y el catión B va desde IV a VII. Los perrenatos tienen un número de oxidación en el catión A de I y en el catión B de VII, al igual que en los pertecnatos ABO_4 . Otro factor importante que hace cristalizar a los compuestos ABO_4 en estructuras tipo scheelita, es la relación de r_A/r_B , que debe ser inferior a 2.75 [1, 182]. Los cambios en esta relación pueden provocar cambios de simetría. Se reportó que al aumentar el tamaño del catión A en los perrenatos, se propició un descenso de la simetría tetragonal a una monoclinica u ortorrómbica [183]. Los perrenatos ABO_4 son compuestos isoestructurales a los periodatos AIO_4 y pernectatos $ATcO_4$, al igual que para estas familias, los perrenatos no han sido muy estudiados. De la caracterización estructural de los perrenatos $A\text{ReO}_4$ se concluyó que cuando A es Na (118 pm) [184], K (151 pm) [185], Rb (161 pm) [186] y Ag (128 pm) [149], cristalizan en una estructura tipo scheelita y cuando A es Cs (174 pm) [187] y Tl (159 pm) [183] cristalizan en una estructura ortorrómbica a condiciones ambiente. Con el aumento de la temperatura, los últimos dos sufren una transición a la fase scheelita [188, 189], como en el caso de los $TlTcO_4$ y $CsTcO_4$.

Otros estudios se han enfocado en estudiar el comportamiento de estos compuestos bajo presión. En el caso del $Tl\text{ReO}_4$ se ha reportado la siguiente secuencia de transición: Ortorrómbica (0 GPa) \rightarrow α -Ortorrómbica (1 GPa) \rightarrow wolframita (2 GPa) \rightarrow tipo BaWO_4 -II (10 GPa) [190]. Mientras el $K\text{ReO}_4$ sigue una transición diferente debido a la estructura en la que cristaliza a baja presión: scheelita (0 GPa) \rightarrow pseudoscheelita (7.5 GPa) \rightarrow wolframita (10 GPa) \rightarrow monoclinica (14 GPa) y para el $Rb\text{ReO}_4$ es: scheelita (0 GPa) \rightarrow pseudoscheelita (1.6 GPa) \rightarrow wolframita (5.5 GPa) \rightarrow monoclinica (15 GPa) [188]. El $Cs\text{ReO}_4$ bajo presión sufre dos transiciones de fase pseudoscheelita (0 GPa) \rightarrow wolframita (10 GPa) \rightarrow triclinica (18 GPa) [188]. Por otro lado, se ha reportado teóricamente la estructura electrónica y algunas propiedades ópticas del NaReO_4 y del AgReO_4 [191]. Sin embargo, en ninguno de estos estudios se ha demostrado la estabilidad elástica y dinámica de esta familia a condiciones ambiente o bajo presión. De acuerdo al r_A y r_B , estos compuestos se sitúan en el diagrama de Bastide por encima de los pernectatos $ATcO_4$, lo que indica que r_B es mayor en los perrenatos y por debajo de los perutenatos $ARuO_4$ y osmianos $AOsO_4$, ver Fig. 2.9. Por

Tabla 6.1: Parámetros estructurales de los compuestos $A\text{ReO}_4$: a y c son los parámetros de red, V es el volumen, WP es la posición de Wyckoff del O, B es el módulo de compresibilidad y B' es la derivada de B con respecto a la presión. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	a	c	c/a	V	WP			B	B'	Ref.
	(Å)	(Å)	(Å)		x	y	z			
Na	5.3836	11.5410	2.14	334.49	0.13604	0.01886	0.21078	27.8	5.5	\star [184]
	5.3654	11.7320	2.18	337.49	0.23270	0.12110	0.04200			
Ag	5.3466	11.36912	2.12	325.00	0.13980	0.01732	0.21237	46.8	6.4	\star [149]
	5.3724	11.7932	2.19	340.40	0.13220	0.00194	0.208120			
K	5.7129	12.4855	2.18	407.50	0.12654	0.03250	0.204750	22.5	5.4	\star [185]
	5.6800	12.7030	2.23	409.82						
Tl	5.8129	12.6961	2.18	429.00	0.12621	0.03692	0.203490	23.1	4.9	\star [192]
	5.7670	13.3300	2.31	443.33						
Rb	5.8870	12.9697	2.20	449.50	0.12005	0.03782	0.201990	19.6	5.5	\star [186]
	6.0096	13.4897	2.24	487.19	0.10923	0.28635	0.824340			
Cs	6.0934	13.6279	2.23	506.00	0.10952	0.04187	0.198480	17.7	5.0	\star [193]
	5.9450	14.2700	2.40	504.34						

último, los perrenatos son de gran interés en las últimas décadas, ya que, se utilizan como sustitutos de pertecnetatos en estudios de estabilidad y movilidad de materiales nucleares [131, 169].

En este capítulo se estudian los parámetros cristalográficos, propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales de los perrenatos $A\text{ReO}_4$ con estructura tipo scheelita a presión ambiente, con la finalidad de determinar la estabilidad elástica y dinámica de todos los compuestos de esta familia. Además, se presenta un análisis del comportamiento de las propiedades estudiadas para encontrar tendencias como función del tamaño del radio iónico de los cationes.

6.2. Parámetros estructurales

En la Tabla 6.1, se presentan los parámetros estructurales de los perrenatos $A\text{ReO}_4$ de forma ascendente respecto a r_A : parámetros de red (a y c), relación c/a , la posición de Wyckoff (WP) del oxígeno, el módulo de compresibilidad (B) y la derivada del módulo de compresibilidad respecto a la presión (B'). Observamos que existe un buen acuerdo entre los resultados reportados experimentalmente y los nuestros, siendo la mayor diferencia de $\approx 8\%$ para el volumen de equilibrio, mientras que la diferencia de los parámetros de red es inferior al 4%. En la Fig. 6.1 se presenta el volumen, parámetros de red y el módulo de compresibilidad en función de r_A . En los perrenatos los valores obtenidos para V son relativamente grandes, en comparación con otras scheelitas ABO_4 [73, 75], mismo comportamiento presentado en los pertecnetatos [74], incrementando aproximadamente un 16% si se compara el V del RaBO_4 ($B = \text{Mo}, \text{W}$), con el V del CsReO_4 , que son los miembros con los valores de r_A más grandes para cada familia, respectivamente. La diferencia en el V , es provocada por los valores de r_A .

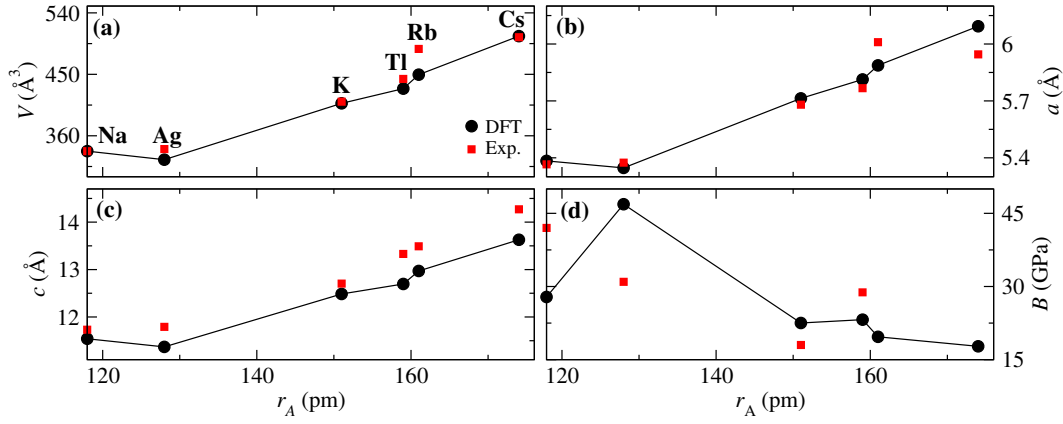


Figura 6.1: Parámetros cristalográficos para los perrenatos respecto a r_A : (a) volumen de equilibrio (V), (b) parámetro de red a , (c) parámetro de red c y (d) módulo de compresibilidad (B).

Para Ra el $r_A = 148$ pm, mientras que para Cs el $r_A = 174$ pm, lo que significa un aumento del 15% en este parámetro físico, mismo comportamiento presentado en la familia de los pertecnetatos.

Por otro lado, los valores de V de esta familia y la de los pertecnetatos son muy similares [74], con una diferencia de menor a 1%, siendo más grandes para los compuestos $AReO_4$. Esta diferencia es únicamente atribuida a r_B , donde $r_{Re} = 38$ pm y $r_{Tc} = 37$ pm, una diferencia muy pequeña. El volumen representa una tendencia creciente conforme aumenta r_A , al igual que en las demás familias de scheelitas ABO_4 , debido al aumento de los parámetros de red a y c . Siendo que el parámetro de red c aumenta significativamente más respecto a r_A , aproximadamente un 15.31% en comparación con el parámetro de red a , sí se comparan los valores del $NaReO_4$ y del $CsReO_4$, que son los compuestos con r_A más pequeño y más grande, respectivamente.

La mayoría de los compuestos ABO_4 toman valores para B por encima de 55 GPa, como el $BaMoO_4$ (62.3 GPa), el $BaWO_4$ (61.5 GPa), el $RaMoO_4$ (57.2 GPa), y el $RaWO_4$ (56.7 GPa) [75]. Se ha reportado experimentalmente que el B para el $NaReO_4$ es 42 GPa [136], para el $AgReO_4$ es 31 GPa [149], para el $KReO_4$ es 18 GPa [194] y para el $TlReO_4$ es 28.8 GPa [116]. De acuerdo a esto y a los resultados de este trabajo, los valores de B se encuentran en el límite inferior para los compuestos ABO_4 muy cerca de los valores obtenidos para los pertecnetatos. Lo que indica que el $CsReO_4$ (17.7 GPa) es el compuesto ABO_4 más compresible de todas las familias de scheelitas estudiadas en esta tesis, aun después del $CsTcO_4$ (17.8 GPa) [74], el cual se compara con el presentado en las estructuras organometálicas [173]. La tendencia presentada en B es decreciente para las scheelitas isoelectrónicas, respecto a r_A , debido a que la eficiencia de empaquetamiento disminuye conforme aumenta r_A . En contraste el $AgReO_4$ y el $TlReO_4$ salen de la linealidad, misma tendencia presentada en V , lo cual indica que estos son un poco más empaquetados que las scheelitas isoelectrónicas, aunque el resultado en B no se relaciona solo con esto, sino con las propiedades electrónicas, en especial la forma en la que A y O se enlazan, esto se discutirá más adelante.

En la Tabla 6.2 se presentan las distancias no equivalentes dentro del dodecaedro distorsionado AO_8 (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}), la distancia dentro del tetraedro ReO_4 (d_{Re-O}), el parámetro

Tabla 6.2: Distancias interatómicas dentro de los poliedros AO_8 y ReO_4 : d_{A-O_1} y d_{A-O_2} son las distancias del catión A al oxígeno, d_{Re-O} es la distancia del Re al oxígeno y Δ_d es el parámetro de distorsión poliedral para AO_8 . Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{Re-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.	A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-O_2} (Å)	d_{Re-O} (Å)	Δ_d (E-3)	Ref.
Na	2.4947	2.6295	1.7506	2.6	\star	Tl	2.8392	2.9147	1.7508	13.1	\star
	2.5230	2.6420	1.7310		[160]		2.8980	3.0270	1.7040		[160]
Ag	2.4535	2.5958	1.7587	28.1	\star	Rb	2.8992	2.9785	1.7484	13.4	\star
	2.5460	2.6440	1.7303		[160]		2.9200	3.0007	1.7160		[160]
K	2.7650	2.8545	1.7487	15.9	\star	Cs	3.0651	3.1348	1.7482	11.2	\star
	2.7860	2.8680	1.723		[160]						

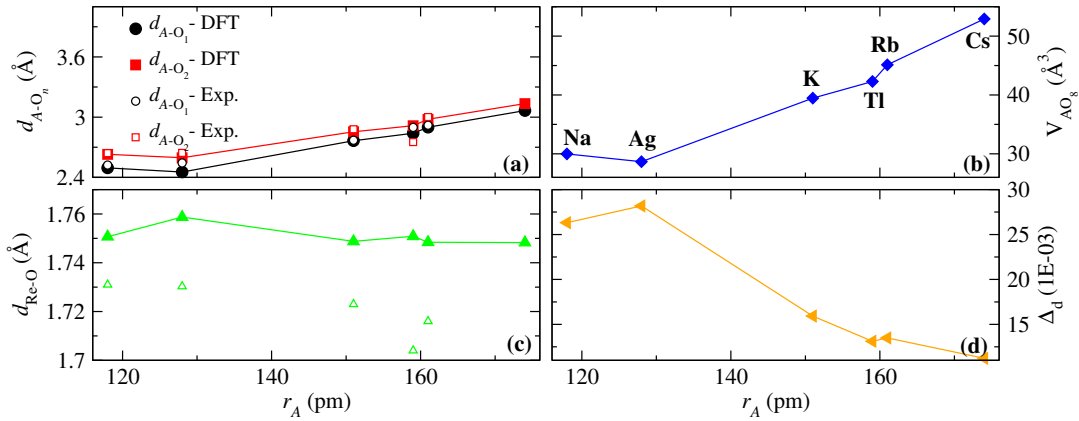


Figura 6.2: (a) Distancias interatómicas en el dodecaedro (d_{A-O_n}), (b) volumen del dodecaedro (V_{AO_8}), (c) distancia interatómica en el tetraedro (d_{Re-O}) y (d) parámetro de distorsión poliedral en el dodecaedro (Δ_d) de los perrenatos como función de r_A .

de distorsión poliedral (Δ_d) y resultados experimentales reportados en la literatura. En Fig. 6.2 se han graficado las distancias interatómicas en el dodecaedro y tetraedro, así como los volúmenes poliedrales respecto a r_A . De acuerdo a la Fig. 6.2 (a) y (b), la tendencia de d_{A-O_1} y d_{A-O_2} en AO_8 y de V_{AO_8} respecto a r_A es similar al observado en el parámetro de red c y en V . Entonces, el comportamiento en el volumen, es provocado por la organización de las cadenas de dodecaedros distorsionados AO_8 , las cuales se encuentran distribuidas paralelas al eje z . Por lo que, al incrementar el valor de las distancias interatómicas en AO_8 y en consecuencia aumenta el valor de V_{AO_8} , el parámetro de red c y volumen del cristal presentan la misma tendencia respecto a r_A . Es importante mencionar que esta tendencia se presenta únicamente en las scheelitas de metales alcalinos, ya que, para $AgReO_4$ y $TlReO_4$ decrecen ligeramente. Por otro lado, las distancias en el tetraedro son casi invariantes respecto a r_A , ver en Fig. 6.2 (c). Sin embargo, d_{Re-O} son menores en comparación con d_{Mo-O} y d_{W-O} y más grandes que las distancias d_{Tc-O} en los compuestos $ATcO_4$.

Por último, el parámetro de distorsión poliedral, de acuerdo a la Fig. 6.2 (d) toma valores por encima de los presentados en los molibdatos y wolframatos y muy cercanos a los pre-

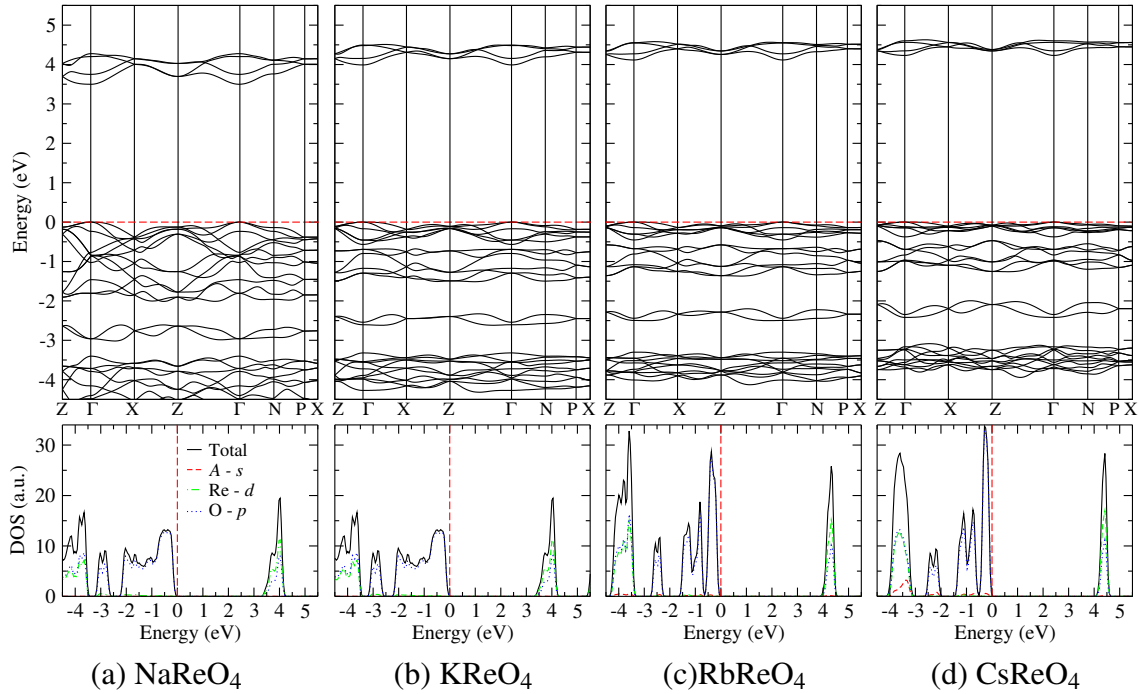


Figura 6.3: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los perrenatos de metales alcalinos. La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

sentados en la familia de los pertecnetatos. Δ_d decrece respecto a r_A , lo cual es provocado porque con el aumento de r_A las distancias interatómicas se vuelven más cercanas. De forma general, se observa que los perrenatos de metales alcalinos: NaReO_4 , KReO_4 , RbReO_4 y CsReO_4 siguen una tendencia lineal creciente en los parámetros estructurales respecto a r_A , mientras que los otros compuestos se desvían ligeramente de la linealidad.

6.3. Propiedades electrónicas

Revisando la literatura, solo se han reportado mediante cálculos de primeros principios algunas propiedades electrónicas y ópticas del NaReO_4 y del AgReO_4 [191]. Así que utilizamos la metodología empleada en las familias anteriores. En la Fig. 6.3 se presenta la estructura de bandas y la DOS para los perrenatos $A\text{ReO}_4$ isoelectrónicos. El MBV y el MBC se sitúan en el punto Γ , es decir, presentan una brecha electrónica directa, mismo comportamiento reportado en otras familias de scheelitas isoelectrónicas como los molibdatos AMoO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba) [79, 97], wolframatos AWO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ y Ra) [75, 81] y pertecnetatos ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ y Cs) [74]. En la estructura de bandas observamos que la contribución que predomina en el MBV son los estados $2p$ del O, mientras que en el MBC son las contribuciones $5d$ del Re y $2p$ del O. Por otro lado, los estados s de los cationes A, tienen una contribución muy pequeña en el MBV y en el MBC. Al analizar la DOS parcial, encontramos que la contribución de los orbitales s de los cationes A en esta familia, es mayor que para los molibdatos y wolframatos ABO_4 , lo cual se debe principalmente a la diferencia que hay en r_A y similar a la de los pertecnetatos ATcO_4 . Sin embargo, para el RbReO_4 y el

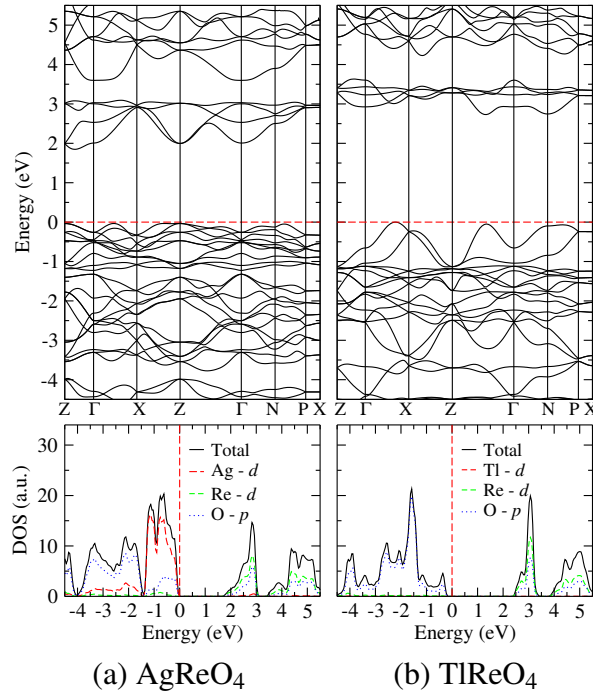


Figura 6.4: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) de los perrenatos AgReO_4 y TlReO_4 . La línea discontinua roja corresponde al nivel de Fermi.

CsReO_4 la contribución de los estados s es notoria por debajo del nivel de Fermi y hasta -4.5 eV. De acuerdo a la DOS podemos ver que hay una fuerte contribución de los estados $2p$ del O por debajo del nivel de Fermi hasta -3.1 eV. Las contribuciones $5d$ del Re aparecen notoriamente hasta -4.5 eV para el NaReO_4 . Este comportamiento se presenta en todas las scheelitas isoelectrónicas con ligero corrimiento a la izquierda conforme aumenta r_A .

En la Fig. 6.4 (a) y (b) se muestra la estructura de bandas y la DOS para el AgReO_4 y el TlReO_4 , respectivamente. En este caso la estructura electrónica difiere de la presentada en los perrenatos de metales alcalinos. El AgTcO_4 tiene una brecha electrónica indirecta del punto Δ al punto Λ , los cuales se ubican entre los puntos Γ -X y los puntos Z- Γ , respectivamente. De acuerdo a la estructura de bandas en el MBV hay fuertes contribuciones de los estados $4d$ y $2p$ de la Ag y el O, respectivamente. Mientras que en el MBC predominan contribuciones de los estados $5d$ del Re y $2p$ del O, lo cual se encuentra en buen acuerdo con lo reportado teóricamente por Spitaler [191]. Las fuertes contribuciones de los estados $4d$ de Ag prevalecen hasta -1.5 eV, después de este valor predominan las contribuciones $2p$ del O hasta -4.5 eV, comportamiento similar al AgTcO_4 [74, 171]. Aunque la configuración de la capa de valencia del catión A en el AgReO_4 y el CdMoO_4 son similares, y solo presentan un electrón de diferencia, la estructura electrónica del AgReO_4 es muy diferente a la del CdMoO_4 [ver Fig. 3.4 (a)], ya que esta última presenta una brecha directa del punto Γ al punto Γ . En el TlReO_4 la brecha electrónica también es indirecta, del punto Δ al punto Σ . La estructura de bandas en el MBV predominan las contribuciones de los estados $2p$ del O y $6s$ del Tl, mientras que el MBC predominan contribuciones $5d$, $2p$ y $6p$ del Re, O y Tl respectivamente. Observamos que la estructura electrónica del TlReO_4 es muy similar a la del TlTcO_4 [74], a la del PbWO_4 [81] y a la de PbMoO_4 [79], debido a que el catión A de

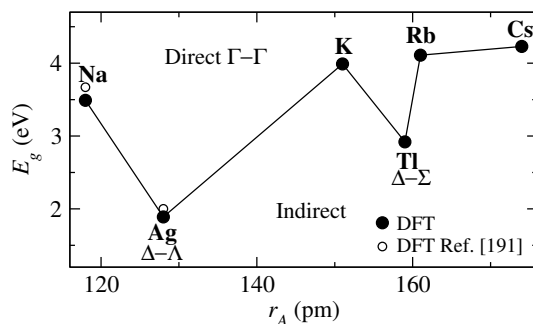


Figura 6.5: Brecha electrónica de los perrenatos como función de r_A .

Tabla 6.3: Resultados obtenidos del análisis QTAIM de los perrenatos: d_{A-O_1} y d_{A-O_2} (d_{A-BCP_n}) son las distancias interatómicas dentro del dodecaedro AO_8 (de A a BCP_n), ϵ_{BCP_n} es la elipticidad en BCP_n y $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ es el Laplaciano en BCP_n .

A	d_{A-O_1} (Å)	d_{A-BCP_1} (Å)	ϵ_{BCP_1}	$\nabla^2\rho_{BCP_1}$ (a.u.)	d_{A-O_2} (Å)	d_{A-BCP_2} (Å)	ϵ_{BCP_2}	$\nabla^2\rho_{BCP_2}$ (a.u.)
Na	2.4947	1.1238	0.0376	0.0793	2.6295	1.1742	0.1112	0.0512
Ag	2.4534	1.2961	0.0090	0.1495	2.5958	1.3681	0.0144	0.1058
K	2.7650	1.4247	0.0370	0.0631	2.8545	1.4679	0.0440	0.0506
Tl	2.8392	1.5359	0.0045	0.0647	2.9147	1.5765	0.0268	0.0552
Rb	2.8992	1.5501	0.0051	0.0572	2.9785	1.5897	0.0322	0.0476
Cs	3.0660	1.6967	0.0005	0.0521	3.1355	1.7320	0.0444	0.0454

estos compuestos tiene electrones de valencia del bloque p .

Los valores obtenidos para la E_g en este trabajo son: 3.49, 1.89, 3.99, 2.92, 4.11 y 4.23 eV para $NaReO_4$, $AgReO_4$, $KReO_4$, $TlReO_4$, $RbReO_4$ y $CsReO_4$, respectivamente, muy cercanos a resultados de DFT [191] 3.67 y 2.00 eV para el $NaReO_4$ y el $AgReO_4$, respectivamente. Los valores de E_g para esta familia se encuentran cercanos de los obtenidos para otras scheelitas ABO_4 como los molibdatos [98] y wolframatos [75] y por encima de los valores presentados para los pertecnetatos $ATcO_4$ [74]. Es evidente que E_g presenta una tendencia creciente respecto a r_A en las scheelitas isoelectrónicas. Caso contrario en los demás compuestos, donde E_g toma valores por debajo de linealidad.

Del análisis QTAIM se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 6.3, que contiene los valores de las distancias de enlace no equivalentes (d_{A-O_1} y d_{A-O_2}) en el dodecaedro AO_8 , las distancias del catión A al BCP_n (d_{A-BCP_n}), la elipticidad en los BCP (ϵ_{BCP_n}) y el Laplaciano en BCP ($\nabla^2\rho_{BCP_n}$). Los resultados de la Tabla 6.3 muestran que a excepción del $NaReO_4$ y $TlReO_4$, en todos los demás compuestos el BCP se encuentra más cercano al O y esta distancia incrementa a medida que incrementa r_A . De acuerdo al análisis de la elipticidad, la anisotropía en los enlaces es pequeña y presenta la misma tendencia del Laplaciano. Por último los valores obtenidos para el $\nabla^2\rho_{BCP_n}$ indican que todos los enlaces $A-O$ son iónicos, aunque toma valores significativamente pequeños en comparación con los molibdatos y wolframatos ABO_4 y ligeramente inferiores a los presentados en los pertecnetatos [74]. En la Fig. 6.6 (a), se observa que las distancias d_{A-BCP_n} tienen un comportamiento creciente

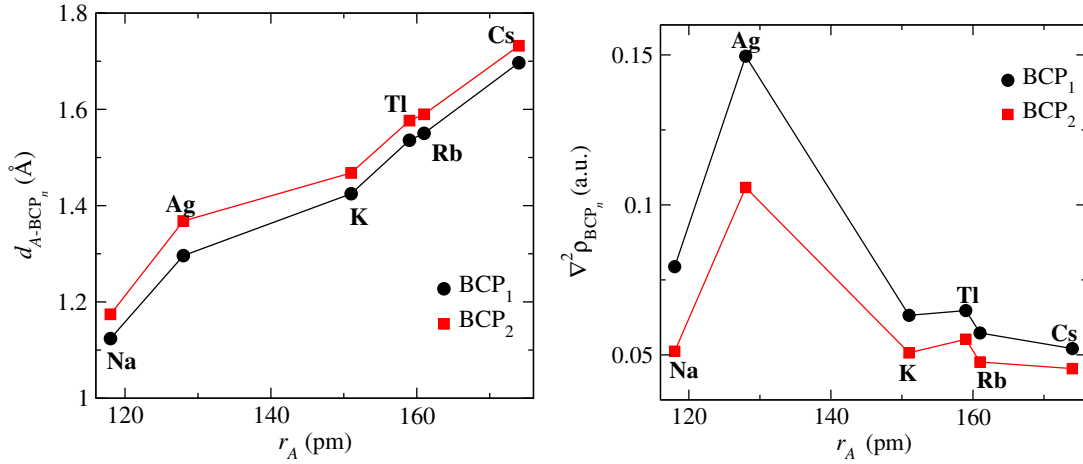


Figura 6.6: Distancias del catión A al BCP (d_{A-BCP_n}) y Laplaciano obtenido en el BCP ($\nabla^2 \rho_{BCP_n}$) de los perrenatos respecto a r_A .

Tabla 6.4: Constantes elásticas c_{ij} (en GPa) de los perrenatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

A	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{16}	c_{33}	c_{44}	c_{66}	Ref.
Na	50.81	12.14	21.63	0.048	51.33	13.20	10.96	\star
Ag	65.55	28.18	45.47	1.43	72.39	8.83	10.06	\star
K	36.32	16.40	15.23	2.69	35.37	13.45	14.09	\star
	31.50	12.60	8.30	1.00	23.70	11.4	13.70	DFT [194]
Tl	33.94	22.92	19.42	3.95	33.62	10.22	12.74	\star
Rb	31.01	16.83	13.67	2.64	28.61	11.15	12.85	\star
Cs	25.82	17.51	13.97	2.19	22.29	7.93	10.19	\star

respecto a r_A , y representan la misma tendencia de las distancias interatómicas en AO_8 , ver la Fig. 6.2 (a).

Según la Fig. 6.6 (b), $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ disminuye respecto a r_A en las scheelitas isoelectrónicas. La reducción del Laplaciano indica que los enlaces $A-O$ se vuelven más débiles. Por otro lado el $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ en el enlace $Ag-O$ para el $AgReO_4$ es más del doble que para los demás compuestos de esta familia, lo que indica que este enlace es más iónico y fuerte. En este compuesto las contribuciones de los estados $4d$ de Ag juegan un papel fundamental por debajo del nivel de Fermi. Los resultados de $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ para $AgReO_4$ son cercanos a los reportados para el $CdMoO_4$ (0.15 a.u.) [79] y $AgTcO_4$ (0.14 a.u.) [74], mientras que los demás perrenatos toman valores por debajo de los obtenidos para $BaMoO_4$ (0.10 a.u.) [79] y $PbMoO_4$ (0.11 a.u.) [79].

6.4. Propiedades elásticas

Las constantes elásticas para los perrenatos $AREO_4$ se presentan en la Tabla 6.4 y en la Fig. 6.7. Los resultados obtenidos cumplen con los criterios de estabilidad elástica de la Sec.

2.12. Los perrenatos ABO_4 presentan valores muy bajos para sus constantes elásticas, si se comparan con los valores para otros compuestos ABO_4 [46, 73, 77, 175] donde r_A es menor que 150 pm. Sin embargo, son similares a los presentados por los pertecnetatos [74]. En la literatura no hay resultados experimentales con los cuales comparar nuestros resultados, pero se utilizan las metodologías empleadas en las familias anteriores.

La Fig. 6.7 ilustra que $c_{33} >$ que c_{11} para $NaReO_4$ y $AgReO_4$, lo cual indica que hay una mayor resistencia a la deformación longitudinal a lo largo del eje z , en comparación con el eje x o y , mientras que para los demás perrenatos se tiene un comportamiento opuesto, lo cual es consistente con lo observado en el análisis estructural y el Laplaciano en los BCP_n . En las scheelitas isoelectrónicas, la diferencia entre estas constantes es muy pequeña, por debajo del 2% en el $NaReO_4$ y conforme aumenta r_A la brecha entre c_{11} y c_{33} aumenta hasta un 16% para el $CsReO_4$, lo que indica que con el aumento de r_A la dirección [001] se hace cada vez más propensa a la deformación longitudinal. Mismo comportamiento presentado para el $AgReO_4$. Por otro lado, en el $TiReO_4$ c_{11} y c_{33} son prácticamente iguales, con una diferencia 0.62 GPa, esto indica que ambos ejes (x y z), lo que indica que las direcciones [100] y [001] podrían deformarse casi homogéneamente respecto a la presión, por encima de 33.62 GPa.

Para las constantes elásticas de tipo expansión transversal, observamos que $c_{13} >$ c_{12} para $NaReO_4$ y $AgReO_4$, lo cual indica que la dirección más propensa a una deformación por expansión transversal es la [010] si se aplica un esfuerzo en x . Sin embargo, para $KReO_4$, $TiReO_4$, $RbReO_4$ y $CsTcO_4$ se observa que $c_{12} >$ c_{13} , es decir, la dirección más propensa a una deformación por expansión transversal es la [001] si se aplica un esfuerzo en x , esta tendencia se presentó en los molibdatos y wolframatos ABO_4 . La constante elástica c_{16} toma valores muy pequeños, en comparación con las constantes de tipo compresión longitudinal o expansión transversal. El $TiTcO_4$ es el que presenta el mayor valor, lo que significa que este compuesto es el menos propenso a sufrir deformación cortante en el plano (110) si se aplica un esfuerzo externo en su eje x o y . En contraste, el $NaReO_4$ es el más sensible a la deformación cortante en este plano, ya que su valor es apenas por encima de cero, mismo comportamiento presentado en $NaTcO_4$ [74].

La constante elástica c_{66} es mayor que c_{44} para todos los perrenatos, a excepción de $NaReO_4$. Lo que indica que el plano (011) es más proclive a fallar cortantemente si se aplica un esfuerzo en el mismo plano para la mayoría de los perrenatos. Este plano involucra al eje z , el cual es más sensible a la deformación longitudinal y transversal en comparación con el eje x . La pequeña compresibilidad de los wolframatos y molibdatos en comparación con los perrenatos y pertecnetatos, se debe a que en los primeros, el catión A son metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba, Ra, Pb) y estos tienen los orbitales s completamente ocupados. Caso contrario, los cationes A de metales alcalinos en los pertecnetatos y perrenatos tienen solo un electrón s . Mientras que el Tl tiene solo un electrón de valencia p , lo que lo hace más compresible que otros compuestos isoestructurales con un radio iónico más pequeño. De forma general, observamos que las constantes elásticas de los perrenatos isoelectrónicos siguen una tendencia lineal y decreciente respecto a r_A , mientras que la constante c_{16} sigue un comportamiento opuesto. Por otro lado, la Fig. 6.7 muestra la notable diferencia entre los valores de las c_{ij} para el $AgReO_4$ y el $TiReO_4$ con los demás compuestos, lo cual se relaciona con el comportamiento estructural y el valor del Laplaciano en los BCP_n .

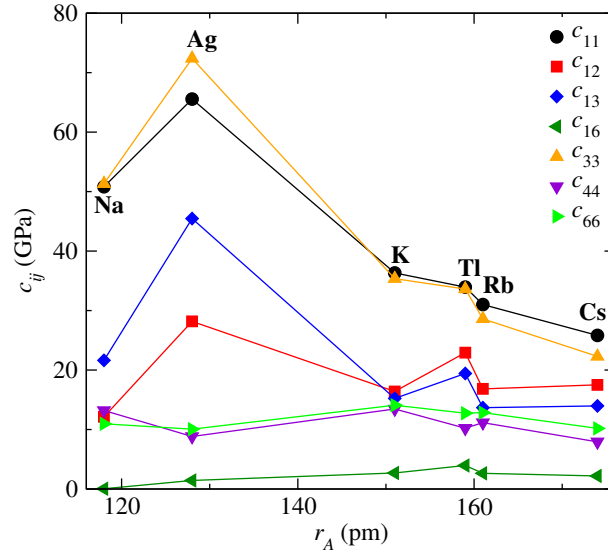


Figura 6.7: Constantes elásticas de los perrenatos como función de r_A .

Tabla 6.5: Propiedades mecánicas de los perrenatos: módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), relación de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza Vickers (H_V). ν y B/G son adimensionales, los demás valores tienen unidades de GPa.

A	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	ν	B/G	H_V
Na	29.30	29.02	29.16	13.97	13.47	13.72	35.59	0.29	2.12	2.49
Ag	49.08	46.75	47.91	11.16	10.17	10.67	29.80	0.39	4.49	0.89
K	22.41	22.34	22.37	12.27	11.92	12.10	30.76	0.27	1.84	2.67
Tl	25.00	24.80	24.90	9.28	8.27	8.78	23.57	0.34	2.83	1.51
Rb	19.88	19.70	19.79	10.12	9.54	9.83	25.31	0.28	2.01	2.09
Cs	18.31	17.93	18.12	7.10	6.29	6.70	17.90	0.33	2.70	1.14

6.5. Propiedades mecánicas

En la Tabla 6.5 se presenta el módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y la dureza de Vickers (H_V) para los perrenatos. Mientras que en la Fig. 6.8 se han graficado los resultados de las propiedades mecánicas en función r_A .

La Fig. 6.8 (a), muestra un buen acuerdo con los resultados obtenidos para B por ambos métodos. Los perrenatos ABO_4 toman valores para B en un rango de 47.91 a 18.12 GPa para el $AgReO_4$ y el $CsReO_4$, respectivamente. Aunque en el caso del $AgReO_4$ el valor es cercano al del $RaWO_4$ (57 GPa) y del $BaMoO_4$ (57.2 GPa), lo cual es provocado por la alta ionicidad del enlace Ag–O, los demás compuestos toman valores por debajo de los presentados para los molibdatos $AMoO_4$ [73], wolframatos AWO_4 [1, 75], vanadatos AVO_4 [76, 177] y muy cercanos a los mostrados para los pertecnetatos [74] y $NaAlH_4$ [1]. Los perrenatos de metales alcalinos presentan una tendencia decreciente lineal en B respecto a r_A , consiste con el comportamiento estructural, elástico y del Laplaciano en los BCP [117].

De acuerdo a la Fig. 6.8 (b), G toma valores muy bajos, apenas por debajo de 13.72 GPa

para NaReO_4 y disminuye con el aumento de r_A para los perrenatos isoelectrónicos, tal como se observa en las constantes de tipo cortante. Mientras que para el AgReO_4 y el TlReO_4 los valores de G salen de la tendencia, lo cual es causado por el comportamiento de las constantes elásticas de tipo cortante, en especial la c_{44} , ver Fig. 6.7. El módulo de Young toma valores por debajo de 35.59 GPa y presenta un comportamiento similar al observado para G , esto es por la relación natural que existe en la ecuación para calcularlo, donde involucra a B y G , ver Ec. 2.44. De acuerdo a los valores obtenidos para ν , de 0.27 a 0.39, las scheelitas de esta familia son materiales cerámicos y los enlaces presentados en la estructura son iónicos, sin embargo, el rango en los valores de ν indican que en esta familia los enlaces son menos iónicos en comparación con los molibdatos y wolframatos ABO_4 y muy cercanos a los presentados en los pertecnetatos [74], lo cual es consistente con lo observado en el Laplaciano en BCP_n .

Para la relación de Pugh, estos compuestos se obtuvieron valores por encima de 1.84, eso quiere decir que los materiales son dúctiles, sin embargo, en esta familia esta propiedad decrece un 20 %, si se compara con los valores presentados en los molibdatos ABO_4 , aunque el AgReO_4 (4.49) presenta un valor superior al presentado en el CdMoO_4 (4.25), el cual es causado en el primero por la gran diferencia que hay entre B y G . Además, podemos ver que la relación de Pugh sigue un comportamiento muy similar al de ν , ya que también involucra naturalmente a B y G . De forma general, los perrenatos presentan los valores más pequeños para la H_V en comparación con otros ABO_4 , lo cual es consistente con lo presentado en el coeficiente de Poisson y la relación de Pugh. En el caso de AgReO_4 presenta el valor más bajo, debido a que su relación de Pugh es la más alta. Lo cual se esperaba por el comportamiento de B y G . Para los perrenatos isoelectrónicos H_V disminuye a medida que aumenta r_A .

6.6. Anisotropía elástica

En la Fig. 6.9 se presentan los factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_3), porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad y cortante (A_B y A_G) y el índice de anisotropía universal (A^U) para los perrenatos como función de r_A . A diferencia de molibdatos y wolframatos ABO_4 , los factores anisotrópicos cortantes indican que la anisotropía no se presenta en una sola dirección, este comportamiento se presentó en los pertecnetatos ABO_4 y es provocado por la tendencia de las constantes elásticas.

En esta familia se encontró que la dirección más propensa a sufrir deformación elástica respecto a r_A es la [010] (A_1) para NaReO_4 y AgReO_4 . Mientras que para el KReO_4 A_1 y A_3 son muy cercanas, lo cual deriva de la cercanía en los valores de las constantes c_{11} y c_{33} y en las constantes c_{12} y c_{13} . Por otro lado, para TlReO_4 , RbReO_4 y CsReO_4 la anisotropía direccional cortante es mayor en la dirección [001] (A_3), debido a que c_{66} es mayor a c_{44} y porque $(2c_{11} - 2c_{12}) < (c_{11} + c_{33} - 2c_{13})$ y esto se relaciona directamente con la ecuación que se utiliza para calcular A_3 , ver Ec. 2.50. Los A_1 y A_3 aumentan respecto a r_A . Se observa un comportamiento lineal creciente para las scheelitas de metales alcalinos, esta tendencia es provocada por el comportamiento elástico mostrado en la Fig. 6.7. Por otro lado, el AgReO_4 presenta una anisotropía ligeramente baja en comparación los demás perrenatos, la cual es provocada por el alto valor de las constantes elásticas de tipo compresión longitudinal y ex-

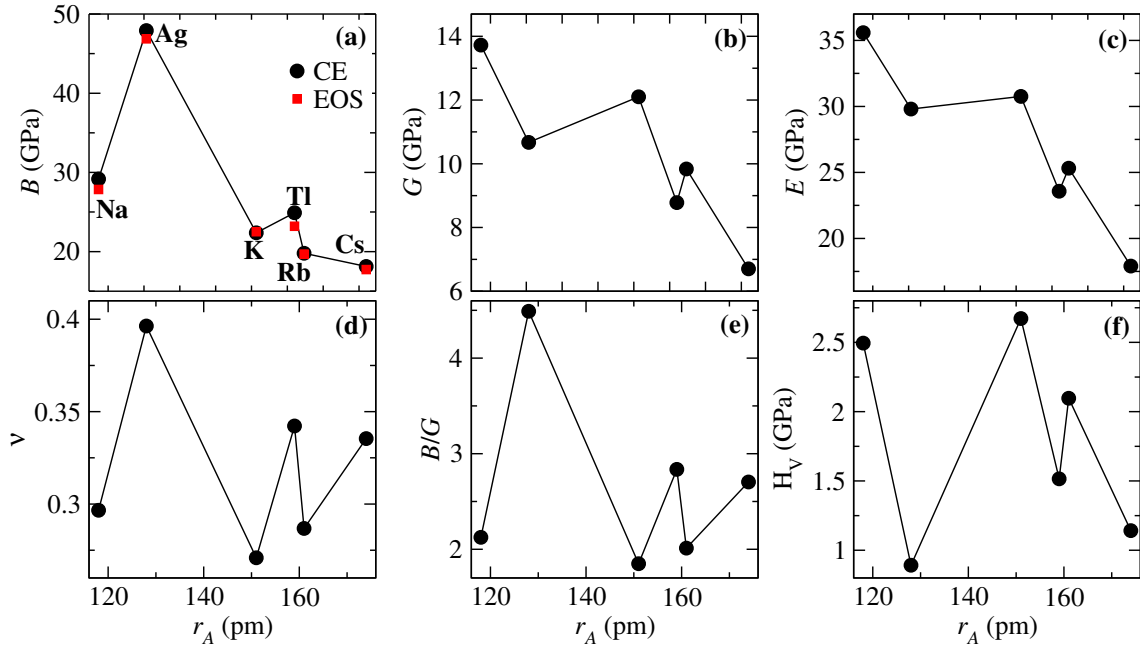


Figura 6.8: Propiedades mecánicas de los compuestos $AReO_4$ respecto a r_A : (a) módulo de compresibilidad (B), (b) módulo cortante (G), (c) módulo de Young (E), (d) coeficiente de Poisson (ν), (e) relación de Pugh, (B/G), y (f) dureza Vickers (H_V).

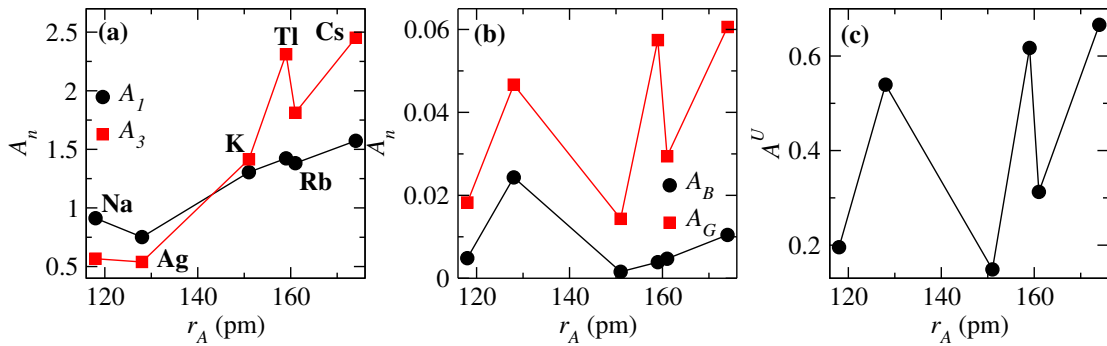


Figura 6.9: Anisotropía elástica de los perrenatos $AReO_4$ respecto a r_A : (a) factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_3), (b) porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad (A_B) y cortante (A_G) e (c) índice de anisotropía universal (A^U).

pansión transversal, mientras que $TlReO_4$ presenta un aumento en A_3 inducido por el comportamiento de la constante c_{44} . En general, la diferencia entre A_1 y A_3 es más pronunciada a medida que aumenta c_{12} y c_{13} , como se muestra en el $TlReO_4$. Al comparar los valores de A_1 y A_3 con los de otras familias de scheelitas ABO_4 como molibdatos $AMoO_4$, wolframatos AWO_4 y pertecnetatos $ATcO_4$, se encontró que los perrenatos presentan los valores más altos y esta propiedad también incrementa conforme aumenta r_B .

De la Fig. 6.9 (b) es claro que A_B es ligeramente menor que A_G , lo cual deriva únicamente de la diferencia entre los resultados obtenidos por el método de Voigt y Reuss de acuerdo a la Ec. 2.47. Es decir, B_V y B_R y G_V y G_R presentan una diferencia significativa. Voigt

Tabla 6.6: Frecuencias Raman, IR y Silenciosos (ω en cm^{-1}) para los perrenatos. Los resultados para este trabajo se identifican con el símbolo \star .

Modos	Na	Ag	K		Rb		Cs	Tl
	\star	\star	\star	[188]	\star	[188]	\star	\star
Raman								
$T(B_g)$	73.1	63.0	50.5	57	41.4	47	32.4	37.6
$T(E_g)$	86.1	68.4	68.3	66	57.8	51	42.8	42.5
$T(B_g)$	148.9	104.7	139.0		97.3		77.6	59.2
$T(E_g)$	124.6	87.5	105.8	110	72.2	74	56.2	63.7
$R(A_g)$	154.2	156.7	126.3	116	109.0		86.6	119.3
$R(E_g)$	185.7	196.7	149.0		128.4		107.1	120.9
$\nu_2(B_g)$	305.1	287.4	315.3	320	316.9		316.8	309.4
$\nu_2(A_g)$	321.5	306.8	327.6		327.5	331	325.9	321.3
$\nu_4(E_g)$	362.9	360.8	338.0	338	330.7	336	324.0	327.0
$\nu_4(B_g)$	363.4	360.5	342.4	350	335.9	343	330.2	337.1
$\nu_3(E_g)$	894.3	851.4	906.4	897	909.0	899	908.9	882.8
$\nu_3(B_g)$	926.5	886.1	929.5	926	928.7	925	925.6	893.7
$\nu_1(A_g)$	962.9	916.0	975.6	966	977.9	968	978.4	959.4
IR								
$T(A_u)$	134.1	92.6	123.6		88.9		71.9	51.4
$T(E_u)$	90.3	78.4	84.4		71.7		57.1	54.1
$R(E_u)$	128.2	98.8	117.9		92.4		80.4	71.2
$\nu_4(A_u)$	255.9	236.4	283.9		291.5		297.5	283.4
$\nu_4(E_u)$	280.3	264.8	298.0		301.9		303.9	291.4
$\nu_2(A_u)$	376.2	373.5	352.1		344.5		337.2	340.1
$\nu_3(A_u)$	890.3	845.2	905.1		908.5		909.6	884.2
$\nu_3(E_u)$	903.0	857.2	914.9		916.9		916.2	889.0
Silenciosos								
$R(B_u)$	208.9	216.3	148.5		127.8		107.4	134.6
$\nu_2(B_u)$	362.8	359.0	347.3		342.5		337.6	338.6
$\nu_1(B_u)$	968.8	923.5	977.5		978.9		978.7	961.6

[51] y Reuss [52] consideran que la deformación y la tensión se dan de forma homogénea en el cristal cuando se aplica una carga axial sobre el mismo, a estos se les denomina los límites superior e inferior en el cálculo de las propiedades mecánicas, respectivamente. A_B aumenta conforme incrementa r_A para KReO_4 , TlReO_4 , RbReO_4 y CsReO_4 , mientras que para NaReO_4 y AgReO_4 incrementa inesperadamente. Por otro lado A_G aumenta respecto a r_A para las scheelitas isoelectrónicas, excluyendo al NaReO_4 , mientras que, el AgReO_4 y TlReO_4 aumentan significativamente, tomando valores cercanos a los presentados en el CsReO_4 . Por otro lado, A^U es mayor que A_G y A_B , ya que se suman las anisotropías de ambos módulos, por este motivo es que el comportamiento de A_G se plasma en esta propiedad.

6.7. Propiedades vibracionales

Las frecuencias de los modos vibracionales Raman, infrarrojo y silenciosos en el punto Γ para los perrenatos se presentan en la Tabla 6.6. La información ha sido ordenada de forma ascendente respecto a la masa del catión A . La relación de dispersión de fonones en toda la zona de Brillouin y la PDOS se encuentra en la Fig. 6.10. Después de comparar los resultados reportados experimentalmente [188] con nuestros resultados, encontramos un buen acuerdo. Sin embargo, las propiedades vibracionales de los perrenatos no han sido tan exploradas, y los estudios reportados solo describen cierto rango de frecuencias Raman. Por otro lado, las propiedades vibracionales para las fases de alta temperatura del TlReO_4 y el CsReO_4 no han sido reportadas, aunado a esto, aunque se han reportado algunas frecuencias para los integrantes de esta familia como KReO_4 y RbReO_4 no hay estudios concluyentes ni completos en torno a esto.

Los perrenatos $A\text{ReO}_4$ son dinámicamente estables, ya que cumplen con los criterios de estabilidad de la Sec. 2.13 y no presentan ramas imaginarias en los modos acústicos. Para los pertecnetatos isoelectrónicos el espectro de fonones se divide en tres zonas según la Fig. 5.10 (a), (b), (c) y (d). La primera zona se encuentra entre 32.4 y 107.1 cm^{-1} , la segunda zona va de 316-330 cm^{-1} y la última zona se sitúa entre 908 y 978 cm^{-1} para el CsReO_4 , con la reducción de la masa del catión A las frecuencias aumentan. La PDOS muestra que en la primera zona predominan vibraciones de bajas frecuencias con simetría T y R correspondientes al O, A, y Re. En la segunda zona únicamente participan vibraciones con simetría ν_2 y ν_4 del tetraedro ReO_4 , al igual que a altas frecuencias con simetría ν_1 y ν_3 . La división de las zonas en los espectros de fonones para las scheelitas isoelectrónicas, se debe principalmente a que hay un corrimiento de las frecuencias del catión A a la izquierda entre mayor es la masa del mismo, tal como se observa en la PDOS del NaReO_4 para Na y del CsReO_4 para el Cs. Otra diferencia entre los espectros de fonones del NaReO_4 y CsReO_4 es la dispersión de las ramas, ya que estas tienden a estar más compactas entre más grande es la masa del catión A . Por otro lado, el TlReO_4 presentó un comportamiento similar a las scheelitas isoelectrónicas, sin embargo, la dispersión de las ramas es diferente. Es importante mencionar que el Tl en el TlReO_4 es el catión más pesado de esta familia, por lo que es normal el comportamiento adoptado por este, donde la dispersión de los fonones acústicos es pequeña, esto compromete la estabilidad de esta fase bajo presión, ya que la transición podría darse en un rango de presión pequeño, tal como se ha reportado experimentalmente [190]. El espectro de fonones de AgReO_4 presenta solo una brecha vibracional entre 360 y 851 cm^{-1} , a diferencia de los demás perrenatos en este hay una mayor dispersión en las ramas lo cual se debe al pequeño valor de r_A . El fonón acústico IR E_u , presenta una dispersión muy baja en la dirección $Z-\Gamma$, lo cual podría afectar significativamente la estabilidad del compuesto bajo presión.

Según la Fig. 6.11 (a), los modos Raman internos de alta frecuencia son cercanos en frecuencia y presentan poca dependencia respecto a la masa del catión A , excepto por los modos B_g y E_g cerca de 370 cm^{-1} , mientras que los modos de baja frecuencia tienden a depender más de la masa del catión A . Este comportamiento es más evidente en las scheelitas de metales alcalinos. Las frecuencias IR y silenciosas conservan esta tendencia, ver Fig. 6.11 (b) y (c). Se reporta en la literatura, que las frecuencias más altas (ν_1 y ν_3) aumentan con la transferencia de carga del catión A al polianión BO_4 [75, 127], esto hace que los enlaces

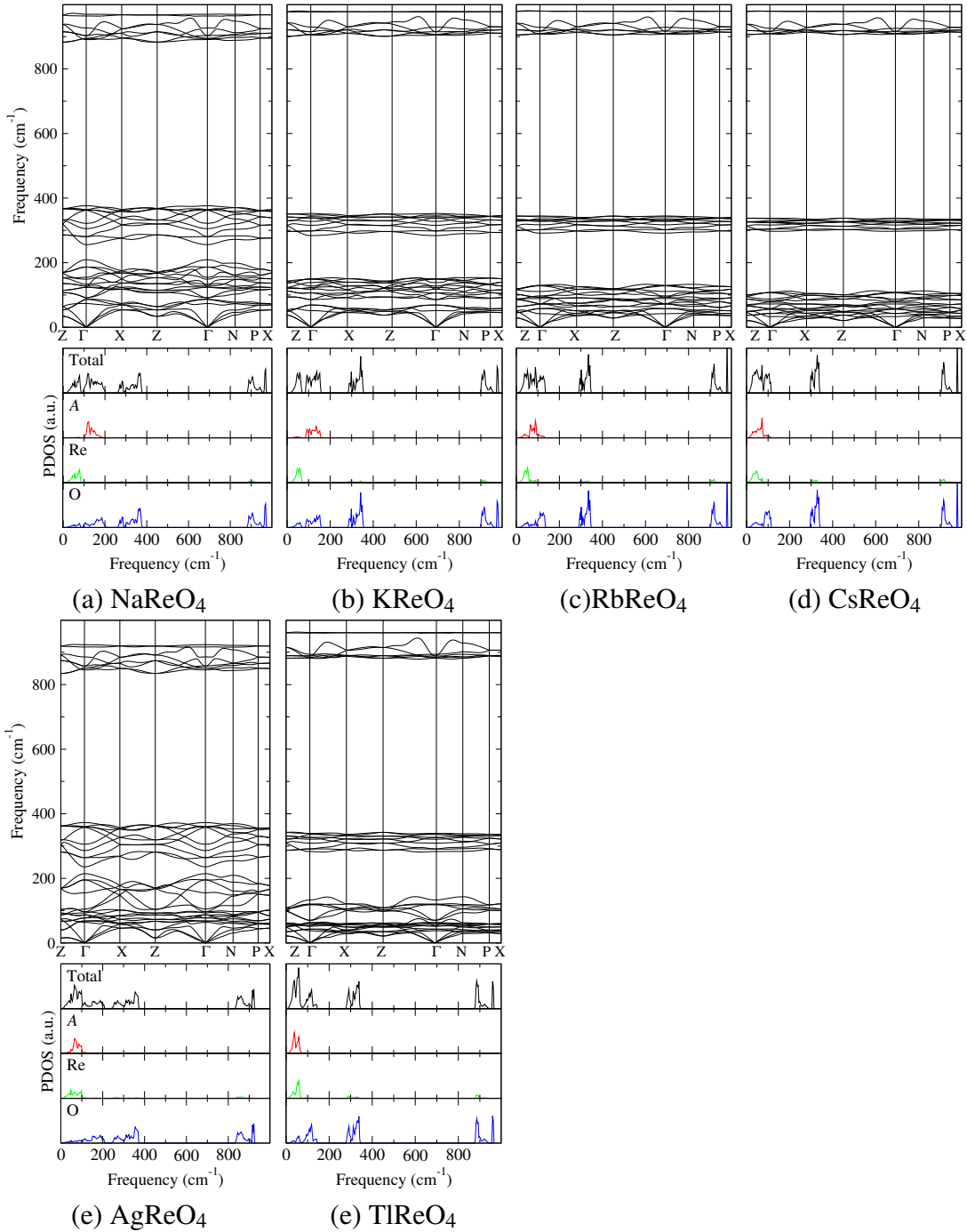


Figura 6.10: Espectro de fonones y densidad de estados de fonones de los perrenatos.

$B-O$ sean más fuertes, lo cual se ve reflejado en un mayor valor en el $\nabla^2\rho_{B-O}$. De acuerdo a la literatura, los valores que toma $\nabla^2\rho_{B-O}$ son aproximadamente un 80% más grandes en comparación con el promedio presentado en el $\nabla^2\rho_{A-O}$ en los wolframatos [75]. Para el caso de los molibdatos la diferencia entre el promedio del $\nabla^2\rho_{A-O}$ y $\nabla^2\rho_{B-O}$, es del 60% aproximadamente, mientras que para los pernectatos este porcentaje aumenta a un 86%, lo cual es provocado por los bajos promedios de $\nabla^2\rho_{A-O}$. Para los perrenatos el porcentaje au-

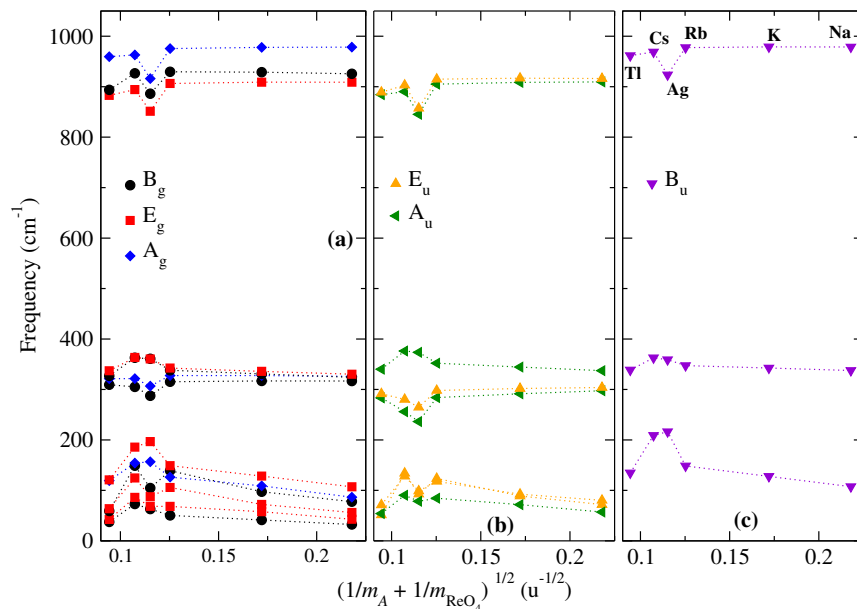


Figura 6.11: Frecuencias de los fonones de los perrenatos en función de la inversa de la raíz cuadrada de la masa reducida del catión A .

menta a 93% lo cual, también es provocado por los bajos valores de $\nabla^2\rho_{A-O}$. La Tabla 6.6 muestra que los modos de altas frecuencias (ν_1 y ν_3) siguen este mismo comportamiento, siendo más notoria esta tendencia en los compuestos isoelectrónicos. Las frecuencias entre los molibdatos $AMoO_4$, wolframatos AWO_4 , pertecnetatos $ATcO_4$ y perrenatos $AREO_4$ tienden a decrecer conforme aumenta la masa del catión A y B , sin embargo el efecto del catión B es significativamente pequeño.

Capítulo 7

CdMoO₄ bajo presión

7.1. Antecedentes

Es bien sabido que muchos compuestos con estructura tipo scheelita, incluido el CdMoO₄, experimentan una transición de fase reversible a la monoclinica tipo fergusonita cuando el sistema es sometido a presión [9]. La estructura fergusonita es una versión distorsionada y comprimida de la fase de baja presión. Esta transición ocurre en un rango de presión de 5.5 a 12.5 GPa para los molibdatos AMoO₄: CaMoO₄ (12 GPa) [2], SrMoO₄ (12.2 GPa) [195], PbMoO₄ (6.5 GPa) [100] y BaMoO₄ (5.8 GPa) [196] y wolframatos AWO₄ (CaWO₄ (11 GPa) [136], EuWO₄ (8.5 GPa) [9], SrWO₄ (10 GPa) [136], PbWO₄ (6.5 GPa) [127] y BaWO₄ (7.5 GPa) [142]. Se ha observado experimentalmente que la presión de transición disminuye conforme aumenta r_A . Ya que al incrementar r_A disminuye el empaquetamiento del cristal y el módulo de compresibilidad, tal y como se presentó en los capítulos anteriores, esto ocurre principalmente en compuestos ABO₄ que son isoelectrónicos [74, 75].

El CdMoO₄ bajo presión ha sido muy poco explorado. Shieh [197] estudió mediante difracción de rayos X bajo presión, hasta cerca de 52 GPa a este compuesto y reportó que este presenta la siguiente secuencia de transición: scheelita → wolframita (12 GPa) → tipo BaWO₄-II (25 GPa). Al analizar esta secuencia de transición, observamos que no es una secuencia que ocurriría naturalmente, de acuerdo al diagrama de Bastide [84], esta misma secuencia se reportó para CaWO₄ [198] bajo presión. Sin embargo, en estudios posteriores [9, 136] se concluyó que en estos experimentos no se utilizó un medio transmisor de presión, lo cual propició que las condiciones de hidrostaticidad dentro de la cámara de alta presión no se preservaran. Errandonea determinó que el CdMoO₄ bajo presión sufre la siguiente secuencia de transición: scheelita → fergusonita (12.1 GPa) [9]. Sin embargo, en su trabajo solo reportó el volumen y parámetros de red respecto a la presión para la fase scheelita. Por otro lado, Monteseguro [79] observó el comportamiento de algunas propiedades electrónicas bajo presión de la fase scheelita para algunos molibdatos, incluido el CdMoO₄, donde se determinó que este compuesto presenta una brecha electrónica directa, además mediante el análisis del Laplaciano en los BCP del enlace Cd-O, determinó la alta ionicidad del CdMoO₄ y de otros molibdatos [74, 75].

Recientemente, se realizó un estudio teórico-experimental mediante cálculos de primeros principios y espectroscopia de impedancia de corriente alterna [199] para determinar la secuencia de transición del CdMoO₄ y la estabilidad de las fases bajo presión [199]. Sin em-

Tabla 7.1: Parámetros estructurales para la fase scheelita y fergusonita del CdMoO₄.

	Scheelita		Fergusonita	
	*	[9]	*	[9]
P (GPa)	0.017	0.0001	12.1	12.226
V (Å ³)	297.4	297.3	277.3	270.5
a (Å)	5.1710	5.1542	5.0360	5.0206
b (Å)	-	-	10.8480	10.6622
c (Å)	11.1219	11.1926	5.0760	5.0523
β	-	-	90.2	90.3
B_0 (GPa)	100.54	112.0	126	146.6
B_0'	4.9	9	4	5.3

bargo, la investigación carece de rigor científico al dejar en evidencia algunas inconsistencias en la parte teórica, que fue la base para discutir los resultados experimentales. Ellos reportan que la transición será scheelita \rightarrow fergusonita $\rightarrow P2_1/c$, sin embargo, los rangos de presión donde es estable cada fase son poco realistas. Además de presentar errores en las propiedades vibracionales. De acuerdo a lo anterior, en este capítulo se estudia la transición de fase scheelita-fergusonita como función de la presión en el CdMoO₄. Así mismo se analiza la estabilidad elástica y dinámica de la fase de alta y baja presión.

7.2. Parámetros estructurales

Debido a que la secuencia de transición del CdMoO₄ bajo presión ha sido tema de controversia, en la Fig. 7.1 se presentan las curvas de volumen-energía para algunos polimorfos de este compuesto, los cuales fueron seleccionados de estudios experimentales previos de alta presión sobre la fase scheelita [7, 9, 83], también se consideró la regla al noreste del diagrama de Bastide, la cual se describe en la Sec. 2.16. Las curvas de volumen-energía para las diferentes fases seleccionadas del CdMoO₄, muestran que muchos de estos polimorfos no son energéticamente competitivos contra la fase más estable que es la scheelita y algunos polimorfos metaestables como *Cmca*, la tipo raspita, la tipo BaWO₄-bf II y wolframita. Esto demuestra que la transición scheelita \rightarrow wolframita para el CdMoO₄ no es estable bajo condiciones de hidrostática, ya que antes de esta fase, el CdMoO₄ transitara a la fase fergusonita y posteriormente a la tipo LaTaO₄ respecto a la presión de acuerdo a la Fig. 7.1.

La transición scheelita \rightarrow fergusonita se determinó mediante el método de la tangente común, ver desarrollo de este método en la Sec. 2.15 y mediante el análisis de la diferencia de entalpía (ΔH , $H = E + PV$) respecto a la presión, de acuerdo a esto, la transición de fase ocurre a 12.2 GPa, muy cercana a la presión que se reporta experimentalmente que es 12.1 GPa [9], nuestros resultados son consistentes y respaldan los resultados experimentales reportados por Errandonea [9]. Los parámetros estructurales del CdMoO₄ se obtuvieron realizando cálculos de minimización de la energía para diferentes volúmenes en un rango de presión de -5 a 19.08 GPa, aproximadamente, permitiendo que los parámetros de red y las coordenadas internas se relajaran en cada volumen. Las curvas de volumen-energía de ambas fases, se ajustaron con la ecuación de estado de tercer orden de Birch-Murnaghan [37] para

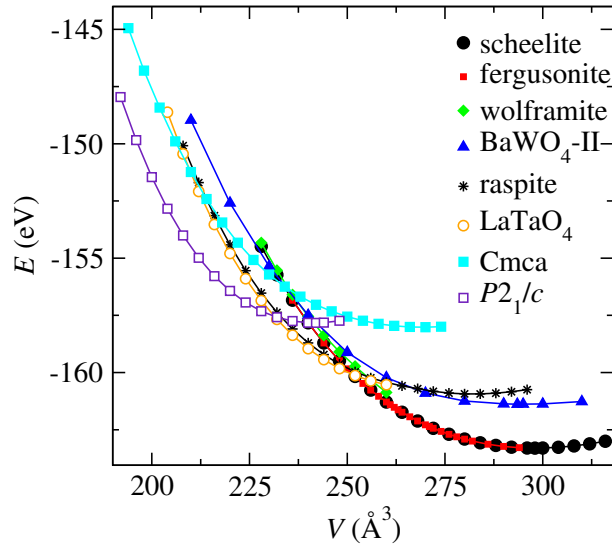


Figura 7.1: Curvas de volumen-energía para el CdMoO_4 .

obtener el módulo de compresibilidad y su derivada respecto a la presión. En la Tabla 7.1, se enlistan los parámetros estructurales de la fase scheelita a ≈ 0 GPa y de la fergusonita a 12.22 GPa. Se incluye el volumen (V), parámetros de red (a , b y c), ángulo β , módulo de compresibilidad (B) y la derivada del módulo de compresibilidad respecto a la presión (B'). Observamos que existe un buen acuerdo entre los resultados reportados experimentalmente [136] y los obtenidos en este trabajo, con una diferencia menor al 1% para V de equilibrio y los parámetros de red. Por otro lado, para la fase de alta presión se presentó una diferencia menor al 3% en V , mientras que en los parámetros de red la diferencia es menor al 2%, lo cual está dentro del error aceptable en la literatura.

En la Fig. 7.2 (a) se presenta la evolución de V respecto a P . Observamos que el volumen representa el comportamiento de los demás parámetros cristalográficos respecto a P . Conforme aumenta P , el volumen disminuye aproximadamente 9% hasta 11.94 GPa. Después de la transición de fase, la tendencia decreciente se mantiene en V , disminuyendo un 4%, en un rango de 12.34 a 19.08 GPa. Este comportamiento indica que el cristal tiende a incrementar su eficiencia de empaquetamiento conforme aumenta P , lo cual se verá plasmado en el comportamiento de sus propiedades mecánicas. Al comparar los resultados experimentales de la literatura, con lo de este trabajo se observó que por debajo de 4 GPa hay un muy buen acuerdo. Sin embargo, con el aumento de P la diferencia aumenta un 15% hasta cerca de 10 GPa. Este comportamiento puede atribuirse a que con el aumento de P el medio transmisor de presión va perdiendo gradualmente su eficiencia.

De acuerdo a la Fig. 7.2 (b), el parámetro de red c es más afectado por P , decreciendo 4.22% hasta 11.94 GPa, en comparación con el parámetro de red a , que solo disminuye 2.60%. Un indicativo de que ocurre la transición de fase a 12.22 GPa, es la ruptura de la simetría tetragonal, ya que el parámetro de red a y b dejan de ser iguales, ver descripción de la fase fergusonita en la Sec. 2.16. Es por eso que el parámetro e_{ss} a 12.22 GPa deja de ser igual a 0, ver Fig. 7.3 (a). Otra evidente prueba de la transición scheelita-fergusonita es el abrupto cambio del ángulo β en la estructura a aproximadamente 12.2 GPa, ver Fig. 7.3 (b) se observa que con el incremento de la presión el ángulo β aumenta lo cual es consistente con

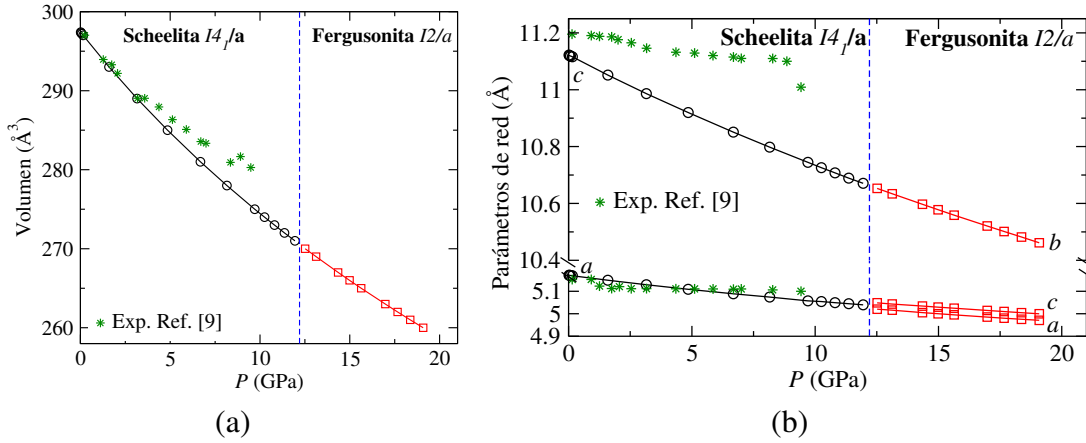


Figura 7.2: (a) Volumen y (b) parámetros de red como función de P para el CdMoO_4 . Se compara con resultados experimentales [9].

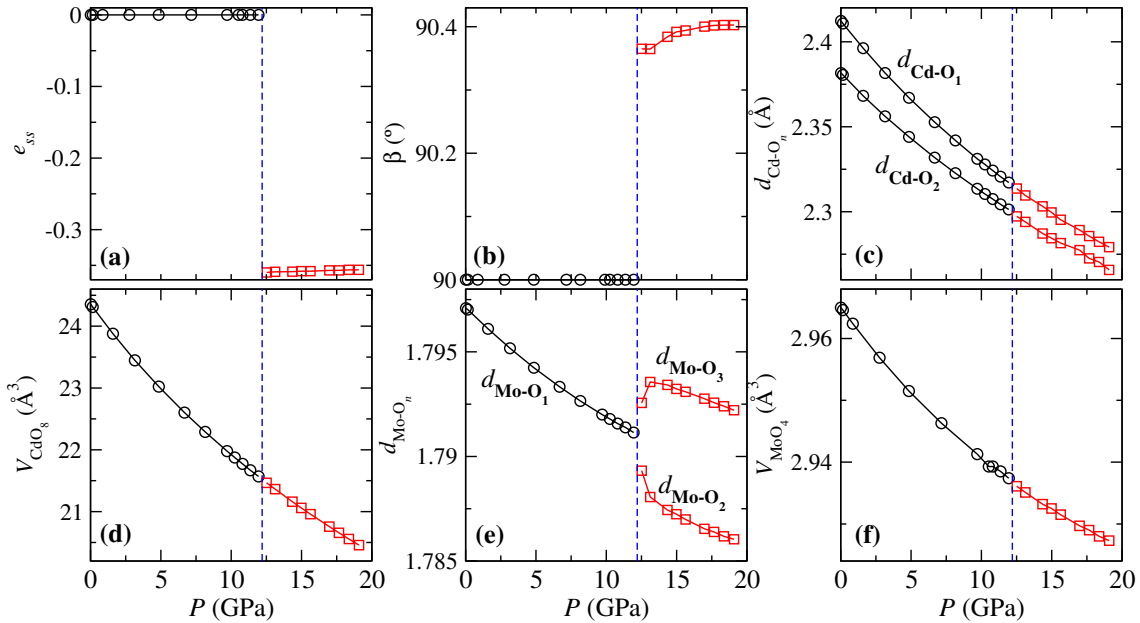


Figura 7.3: Parámetros estructurales como función de P para el CdMoO_4 : (a) Parámetro e_{ss} , (b) ángulo β , (c) distancias interatómicas en el dodecaedro ($d_{\text{Cd-O}_n}$), (d) volumen del dodecaedro distorsionado CdO_8 (V_{CdO_8}), (e) distancias interatómicas para el tetraedro ($d_{\text{Mo-O}_n}$) y (f) volumen del tetraedro distorsionado MoO_4 (V_{MoO_4}).

lo encontrado en la literatura. Los parámetros de red de la fase fergusonita también decrecen respecto a P . En esta fase b decrece casi un 2% en un rango de 12.34 a 19.08 GPa, mientras que a y c disminuyen $\approx 1\%$, en ese mismo rango de P . De acuerdo a esto, el parámetro de red b es el más sensible respecto a la variable de estudio, en esta fase.

La Fig. 7.3 (c) y (d) muestra que el comportamiento de $d_{\text{Cd-O}_1}$, $d_{\text{Cd-O}_2}$ y de V_{CdO_8} , es similar al observado en el parámetro de red c y en V . De 0 a 11.94 GPa $d_{\text{Cd-O}_n}$ decrece un 3.79%, mientras que de 12.22 a 19.08 GPa estas solo disminuyen un 1.44%. Por lo que, al decrecer el valor de las distancias interatómicas en el dodecaedro y el volumen del

Tabla 7.2: Constantes elásticas para la fase scheelita (≈ 0 GPa) y para la fase fergusonita (≈ 15 GPa) y coeficientes de presión (dc_{ij}/dP) para el CdMoO_4 .

c_{ij}	Scheelita		Fergusonita		
	≈ 0 GPa	dc_{ij}/dP	c_{ij}	≈ 15 GPa	dc_{ij}/dP
c_{11}	152.53	5.49	c_{11}	218.50	5.71
c_{12}	83.03	4.85	c_{12}	110.92	2.58
c_{13}	79.36	2.13	c_{13}	161.24	3.64
c_{16}	11.10	1.81	c_{15}	35.09	0.65
c_{33}	133.84	4.54	c_{22}	198.87	3.97
c_{44}	17.36	0.97	c_{23}	110.18	2.04
c_{66}	27.30	0.22	c_{25}	-0.819	0.45
			c_{33}	229.95	5.15
			c_{35}	33.12	0.92
			c_{44}	31.08	0.53
			c_{46}	-0.10	0.21
			c_{55}	41.37	0.03
			c_{66}	32.16	0.79

mismo respecto a P , el parámetro de red c en la fase scheelita y el parámetro de red b en la fergusonita decrecen y en consecuencia el volumen del cristal. Mientras que, las distancias en el tetraedro son casi invariantes respecto a P decreciendo menos de 1% en un rango de 0 a 19.08 GPa. Una característica importante de la transición de fase, es que el tetraedro deja de presentar solo una distancia interatómica no equivalente $d_{\text{Mo}-\text{O}_1}$, después de 12.22 GPa el tetraedro muestra dos distancias de enlace diferentes $d_{\text{Mo}-\text{O}_2}$ y $d_{\text{Mo}-\text{O}_3}$. La distorsión en el MoO_4 es provocada por los desplazamientos de los átomos de O en este poliedro que su vez son consecuencia de los desplazamientos de la matriz catiónica por la presión. Entonces, la tendencia en el volumen, se debe a que el dodecaedro distorsionado es más compresible que el tetraedro.

7.3. Propiedades elásticas

Se calcularon las constantes elásticas para la fase scheelita y fergusonita del CdMoO_4 bajo presión, de 0 a 12 GPa para la fase scheelita y de 12.5 a 19.08 GPa para la fase fergusonita. Los resultados obtenidos de las constantes elásticas y los coeficientes de presión se muestran en la Tabla 7.2 y en la Fig. 7.4. El ajuste para obtener los coeficientes de presión en la fase fergusonita se realizó en el rango de presión donde la tendencia es lineal (12.5 a 16.97 GPa). De acuerdo a los resultados obtenidos se puede aseverar que ambas fases son elásticamente estables en los rangos de presión estudiados, debido a que cumplen con los criterios de estabilidad. A presión ambiente, observamos que c_{11} es mayor que c_{33} , lo cual indica que la dirección menos propensa a sufrir una deformación longitudinal es la [001]. Con el aumento de P y hasta 11.39 GPa, estas constantes presentan una tendencia lineal y creciente, ver Fig. 7.4. Este comportamiento era de esperarse, según los resultados obtenidos en la parte estructural, ya que la presión provoca que el cristal tienda a estar más compacto. Así

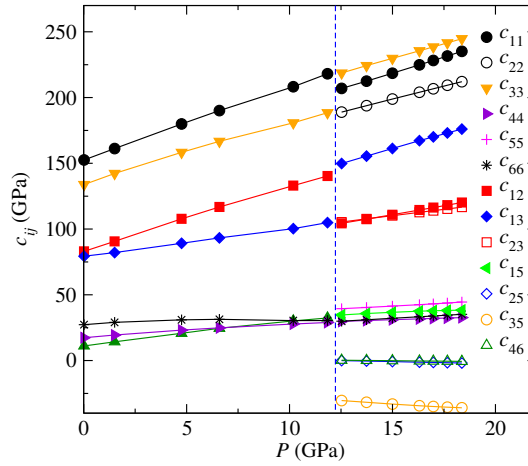


Figura 7.4: Constantes elásticas como función de P para el CdMoO_4 .

también, c_{11} sea mayor que c_{33} lo cual es ocasionado por la compresibilidad y distribución de los poliedros dentro de la estructura.

Por otro lado, las constantes elásticas de tipo expansión transversal indican que la dirección más propensa a una deformación de este tipo es la $[001]$ cuando se aplica un esfuerzo en x . Estas c_{ij} también aumentan respecto a P , pero el incremento es menor que el presentado en las c_{ij} de tipo compresión longitudinal. La c_{16} mide la resistencia a la deformación cortante en el plano (110) cuando se aplica un esfuerzo en x , es decir, describe la deformación del ángulo β en el cristal. Esta toma el valor más bajo de todas las c_{ij} , apenas por encima de 11 GPa. Con el aumento de P , esta constante incrementa, y su coeficiente de presión es muy cercano al presentado en la c_{12} . Por último, c_{66} es mayor que c_{44} , esto quiere decir que el plano (011) es más proclive a fallar por esfuerzo cortante. El aumento de c_{44} y c_{66} es muy pequeño respecto a P .

Con el aumento de la presión ocurre la transición de fase, con lo cual incrementa el número de constantes elásticas debido a la baja simetría de la fase fergusonita. De acuerdo a la Tabla 7.2 a ≈ 15 GPa todas las c_{ij} presentan coeficientes de presión positivos, siendo muy pequeños algunos de ellos. En la fase fergusonita $c_{33} > c_{11} > c_{22}$, lo que significa que la dirección menos propensa a la deformación longitudinal es la $[001]$, seguido por la $[100]$ y la $[010]$, cuando se aplica un esfuerzo en las mismas direcciones, respectivamente. El comportamiento de estas constantes elásticas, se encuentra relacionado con la tendencia estructural respecto a P , lo cual sigue siendo provocado por la distribución y compresibilidad de los poliedros en el cristal.

La c_{13} es la mayor de las constantes de expansión transversal, lo cual significa que en esta estructura la dirección más resistente a la deformación de este tipo, es la $[001]$, si se aplicará un esfuerzo en x . Además, presenta un alto valor en el coeficiente de presión, si se compara con las demás c_{ij} de este tipo, esto significa que respecto a P es una de las constantes que más incrementa, apenas por debajo de las c_{ij} de tipo compresión longitudinal. Por otro lado, la c_{12} es mayor que la c_{23} , la diferencia entre ellas es apenas de 0.74 GPa, esto indica que la dirección $[010]$ y $[001]$ podrían deformarse transversalmente casi de forma homogénea. Sin embargo c_{12} incrementa más que c_{23} con la presión.

El análisis de las c_{ij} de tipo mezcladas muestra que $c_{15} > c_{35}$ por ≈ 2 GPa. Lo cual

significa, que el plano (101) podría deformarse cortantemente de forma casi homogénea, si se aplica un esfuerzo en la dirección [100] y [001], respectivamente. Estas c_{ij} presentan dc_{ij}/dP bajos, muy parecidos a los presentados en las c_{ij} de tipo cortante. En las constantes elásticas de tipo cortante $c_{55} > c_{66} > c_{44}$, lo que significa que el plano (101) es el menos propenso a la deformación cortante si se aplica un esfuerzo en el mismo plano, estas presentan una tendencia casi invariante respecto a P . En contraste c_{66} y c_{44} , toman valores muy cercanos de 32.16 y 31.08 GPa, respectivamente, a ≈ 15 GPa. Esto indica que estos planos (110) y (011) tienen casi la misma probabilidad de deformarse cortantemente. Estas últimas c_{ij} incrementan más en comparación con la c_{55} , aunque los dc_{ij}/dP de estas siguen estando por debajo de 1.

7.4. Propiedades mecánicas

En la Fig. 7.5 se presentan las propiedades mecánicas calculadas con la metodología de la Sec. 2.12: el módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza de Vickers (H_V) respecto a la presión para la fase scheelita y fergusonita del CdMoO_4 .

La Fig. 7.5 (a) ilustra que B aumenta linealmente con el aumento de la presión. Lo que significa que la resistencia a la deformación incrementa un 63.17% hasta 19.08 GPa. Esto indica que la eficiencia de empaquetamiento del cristal aumenta respecto a P , consistente con el comportamiento estructural y elástico, este comportamiento se ha presentado en otros compuestos ABO_4 [76]. Por otro lado, G sufre un cambio de tendencia por encima de 3.56 GPa, alcanzando un valor máximo a 5.29 GPa y descendiendo a ≈ 23 GPa a 11.36 GPa, cerca de la presión de transición. Este cambio de tendencia afectará a las demás propiedades que dependen de G . Se ha reportado, en otros materiales que este cambio en G , es un indicador de que ocurrirá una transición de fase. Después de la transición de fase, la tendencia decreciente prevalece hasta 16.98 GPa donde se alcanza un valor mínimo para G de 20.97 GPa. A 17.66 GPa G es igual a 21.03 GPa y aumenta a 22.11 GPa a 19.08 GPa. De acuerdo a las ecuaciones de Voigt y Reuss el comportamiento de G se debe a la tendencia de las constantes elásticas de tipo cortante bajo presión y los valores de dc_{ij}/dP de esas constantes. Mientras que B se comporta lineal, ya que B_V (B_G) se basa en las constantes elásticas de compresión longitudinal y transversal, que presentan esa misma tendencia.

El comportamiento en el módulo de Young es similar al de G debido a la relación con esta propiedad mecánica. De acuerdo a Fig. 7.5 (c), E aumenta un 11.17% en un rango de 0 a 5.29 GPa, por encima de esta presión, disminuye de ≈ 76.73 a 65.18 GPa, hasta cerca de 11.94 GPa. Después de 12.22 GPa, E sigue decreciendo en un rango de 12.53 a 16.30 GPa y a esta última presión alcanza el valor mínimo para esta propiedad de ≈ 60.19 GPa. Entre 16.98 y 19.08 GPa E aumenta respecto a P un 5.32%. Los valores obtenidos para ν a 0 GPa indican que el CdMoO_4 es un material cerámico y los enlaces que predominan en su estructura (Cd-O y Mo-O) son de naturaleza iónica tal como se discutió en la Sec. 3.3 del Cap. 3. Con el aumento de la presión ν crece, aproximadamente, un 8%, hasta cerca de la presión de transición. Este incremento indica que con la presión los enlaces en la estructura se vuelven más iónicos, lo cual es consistente con lo reportado por Montenegro [79]. La tendencia creciente se conserva en la fase fergusonita, en un rango de 12.53 a 18.37 GPa,

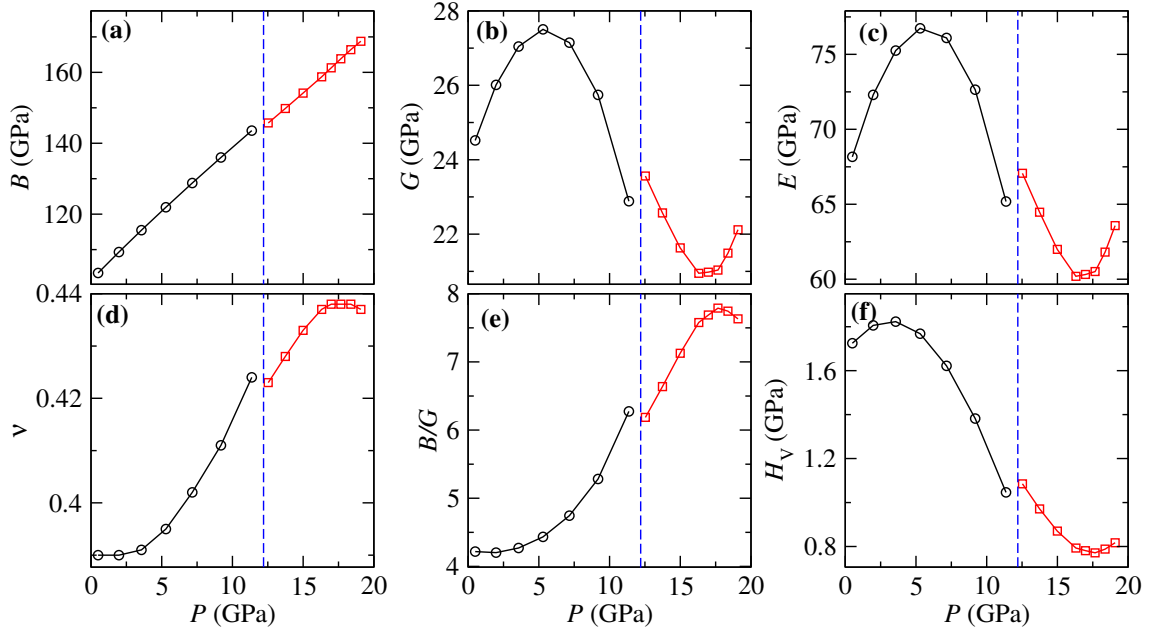


Figura 7.5: Propiedades mecánicas como función de P para CdMoO_4 : (a) módulo de compresibilidad (B), (b) módulo cortante (G), (c) módulo de Young (E), (d) coeficiente de Poisson (ν), (e) relación de Pugh, (B/G), y (f) la dureza Vickers (H_V).

aumentando un 3.42 %, posteriormente ν decrece ligeramente, ver Fig. 7.5 (d).

A condiciones ambiente, el CdMoO_4 es altamente dúctil, en comparación con otras scheelitas ABO_4 [74–76]. Con el aumento de P esta propiedad aumenta un 32.77 % en un rango de 0 a 11.36 GPa. El comportamiento creciente en esta propiedad prevalece en la fase fergusonita, hasta 18.37 GPa, aumentando un 20.11 %, ver Fig. 7.5 (e), lo cual es provocado por el comportamiento de G . De forma general, H_V aumenta con P , en un rango de 0 a 3.56 GPa ≈ 5.37 %. Posteriormente esta propiedad comienza a decrecer respecto a P , en un rango de 5.23 y 17.66 GPa, lo cual se encuentra relacionado con el comportamiento de G respecto a la P .

7.5. Anisotropía elástica

En la Fig. 7.6 se presenta los factores anisotrópicos cortantes (A_1 , A_2 y A_3), porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad (A_B) y cortante (A_G) y el índice de anisotropía universal (A^U) respecto a la presión, para la fase scheelita y fergusonita del CdMoO_4 .

A presión ambiente, la anisotropía direccional cortante es mayor en la dirección [001] (A_3), debido a que c_{66} es mayor a c_{44} y porque $(2c_{11} - 2c_{12}) < (c_{11} + c_{33} - 2c_{13})$ y esto se relaciona directamente con la ecuación que se utiliza para calcular A_3 , ver Ec. 2.50. Respecto a P , A_3 se mantiene mayor que A_1 , sin embargo, la tendencia en ambas es diferente. En cuanto a A_1 , esta aumenta ligeramente hasta 11.36 GPa, mismo comportamiento presentado en c_{44} . Por otro lado, A_3 incrementa un 8.40 % hasta 5.29 GPa, después de esta P hay un cambio de tendencia, decreciendo un 8.74 % cerca de la de transición de fase, este comportamiento es provocado por la tendencia de c_{66} . Después de 12.22 GPa, A_1 es mayor que A_2 y esta es ma-

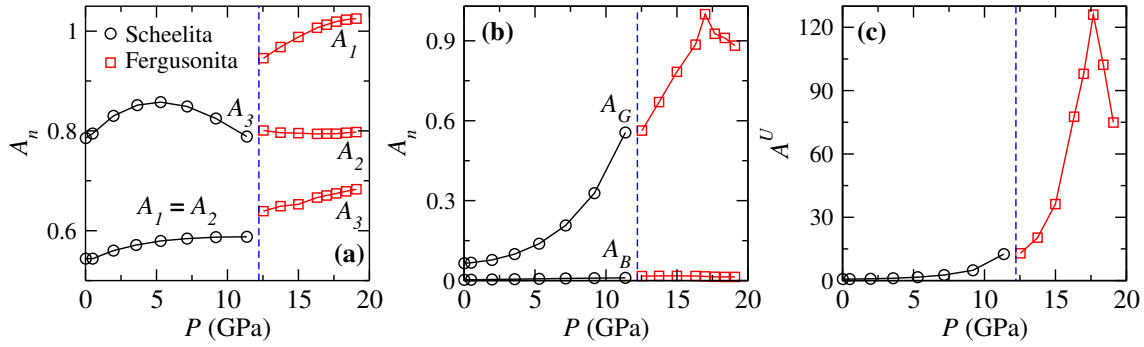


Figura 7.6: (a) Evolución de los factores anisotrópicos cortantes, (b) anisotropía para el módulo de compresibilidad y cortante y (c) índice de anisotropía universal como función de P para CdMoO_4 .

por que A_3 , mismo comportamiento presentado en las c_{ij} de tipo cortante y porque $(c_{11} + c_{33} - 2c_{13})$ es menor que $(c_{22} + c_{33} - 2c_{23})$ y $(c_{11} + c_{22} - 2c_{12})$. Respecto a P , A_1 aumenta significativamente, al igual que A_3 , mientras que el comportamiento de A_2 es ligeramente decreciente, lo cual es ocasionado por los coeficientes de presión tan pequeños de las constantes elásticas de tipo cortante.

El modelo de Voigt [51] asume que la deformación es constante cuando se aplica una carga axial sobre un material o cristal, en la dirección longitudinal del mismo. Por otro lado, Reuss [52] considera que la tensión es homogénea al someter al cristal bajo presión en la dirección transversal sobre el mismo. A estos métodos se les conoce como los límites superior e inferior de las propiedades mecánicas, respectivamente. De la Fig. 7.6 (b) es claro que A_B es menor que A_G a presión 0 GPa, lo cual deriva únicamente de la diferencia entre los resultados obtenidos por el método de Voigt y Reuss de acuerdo a la Ec. 2.47. Es decir, B_V y B_R son muy similares, mientras que G_V y G_R presentan una mayor diferencia. En especial G_R que después de 4.75 GPa tiene un cambio de tendencia importante, lo cual indica que en el cristal la tensión no es homogénea. Con el aumento de P , A_G y A_B aumentan. Sin embargo, A_G lo hace exponencialmente, lo cual ocurre porque con el aumento de P la diferencia entre G_V y G_R es mayor, esta tendencia se conserva hasta 16.98 GPa. Después de esta presión, A_G decrece, debido a la diferencia entre G_V y G_R . En cuanto a A^U , el comportamiento es muy similar al observado en A_G , el cual depende de la variación de las constantes elásticas cortantes. Así, cuanto mayor sean las diferencias entre los resultados que se obtienen del método de Voigt y de Reuss para B y G , mayor será la anisotropía universal, en este caso la diferencia es mayor para el módulo cortante G .

7.6. Propiedades vibracionales

En la Tabla. 7.3 se presentan las frecuencias (ω en cm^{-1}) Raman, IR y silenciosos en el punto Γ , así como el coeficiente de presión ($d\omega/dP$) y el modo Grüneisen ($\gamma = -\ln(\omega)/\ln V$) para la fase scheelita a ≈ 0 GPa y para la fase fergusonita a ≈ 15 GPa, respectivamente. Después de comparar los resultados de las frecuencias Raman e IR reportadas experimentalmente [200, 201] con nuestros resultados, observamos un buen acuerdo. Esto es importante,

Tabla 7.3: Frecuencias Raman, IR y Silenciosos (en cm^{-1}), coeficientes de presión $d\omega/dP$ (en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) y el modo Grüneisen (γ) para la fase scheelita y fergusonita

	Scheelita (≈ 0 GPa)				fergusonita (≈ 15 GPa)			
	ω	$d\omega/dP$	γ	[200]	ω	$d\omega/dP$	γ	
	Raman							
$T(B_g)$	94.4	-0.33	0.46	103	$T(A_g)$	91.6	0.61	-1.13
$T(E_g)$	103.1	1.46	-1.16	107	$T(B_g)$	120.9	1.02	-1.43
$T(B_g)$	138.5	2.83	-2.34	137	$T(B_g)$	121.9	0.93	-1.29
$T(E_g)$	151.8	2.75	-2.09	154	$T(B_g)$	183.7	1.94	-0.99
$\nu_2(A_g)$	190.5	3.09	-1.89	193	$R(B_g)$	188.6	2.06	-1.83
$R(E_g)$	270.5	5.17	-2.19	282	$R(A_g)$	174.0	1.85	-1.79
$R(B_g)$	289.0	3.37	-1.39	309	$\nu_1(A_g)$	229.9	2.53	-1.85
$\nu_4(A_g)$	291.9	1.90	-0.80	309	$\nu_1(B_g)$	331.8	4.41	-2.22
$\nu_2(B_g)$	377.6	3.57	-1.14	401	$\nu_3(B_g)$	339.1	4.38	-2.16
$\nu_4(E_g)$	391.7	3.77	-1.16	399	$\nu_1(A_g)$	316.2	1.77	-0.96
$\nu_3(E_g)$	755.0	2.60	-0.43	761	$\nu_3(A_g)$	331.3	2.64	-1.35
$\nu_3(B_g)$	815.6	2.17	-0.33	825	$\nu_1(A_g)$	423.1	3.65	-1.46
$\nu_1(A_g)$	850.6	1.09	-0.16	867	$\nu_1(B_g)$	436.6	3.34	-1.30
	IR				$\nu_3(B_g)$	440.7	3.30	-1.27
$T(E_u)$	118.1	-1.04	1.18	[201]	$\nu_4(B_g)$	784.2	1.80	-0.39
$T(A_u)$	134.3	1.95	-1.72	125	$\nu_2(B_g)$	791.8	1.89	-0.41
$R(E_u)$	140.8	3.09	-2.49	152	$\nu_3(A_g)$	841.4	1.39	-0.28
$\nu_4(A_u)$	197.8	-0.47	0.32	250	$\nu_3(A_g)$	865.8	0.71	-0.14
$\nu_4(E_u)$	279.5	4.00	-1.68	300		IR		
$\nu_2(A_u)$	418.9	4.15	-1.19	435	$T(A_u)$	158.6	0.38	-0.42
$\nu_3(A_u)$	717.4	0.97	-0.17		$T(B_u)$	107.0	-0.29	0.49
$\nu_3(E_u)$	745.6	1.70	-0.28	752	$T(B_u)$	108.9	0.77	-1.20
	Silenciosos				$T(A_u)$	193.1	0.57	-0.50
$R(B_u)$	238.9	0.19	-0.10		$T(B_u)$	179.4	2.05	-1.92
$\nu_2(B_u)$	428.2	5.37	-1.49		$T(B_u)$	180.1	2.14	-1.99
$\nu_1(B_u)$	850.7	1.88	-0.27		$\nu_3(A_u)$	242.2	0.57	-0.40
					$\nu_3(A_u)$	470.3	3.31	-1.20
					$\nu_3(A_u)$	495.4	4.35	-1.48
					$\nu_3(B_u)$	327.1	3.81	-1.95
					$\nu_2(B_u)$	332.1	3.76	-1.88
					$\nu_3(B_u)$	762.1	0.94	-0.21
					$\nu_1(B_u)$	772.1	1.18	-0.26
					$\nu_4(A_u)$	729.7	0.48	-0.11
					$\nu_4(A_u)$	874.6	1.38	-0.27

ya que valida la metodología usada para el cálculo de las frecuencias del CdMoO_4 en la fase fergusonita, considerando que no hay nada reportado en la literatura para la última.

Previamente se determinó la estabilidad dinámica del CdMoO_4 en la fase scheelita a condiciones ambiente. Con el aumento de la presión hasta 12.2 GPa, la mayoría de las frecuencias Raman e IR tienden a incrementar, tal como se ve en la Fig. 7.7 (a) y (b). A altas

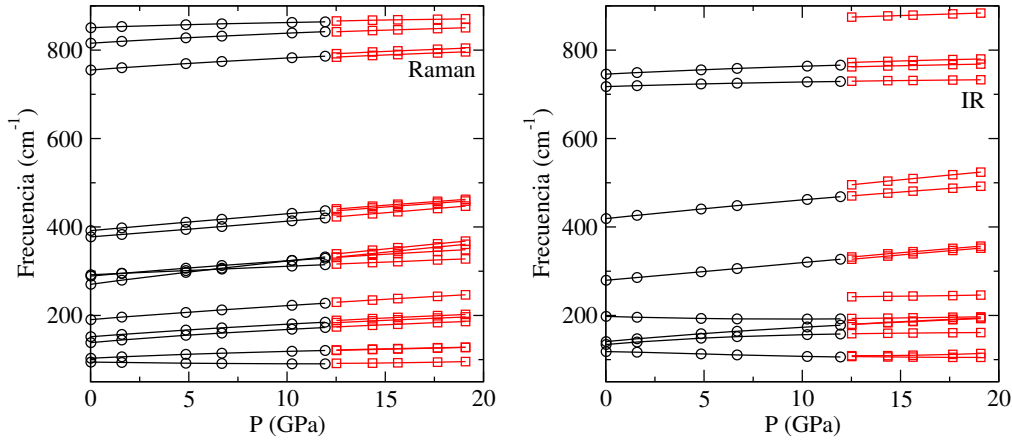


Figura 7.7: Frecuencias de los fonones (Raman e IR) como función de P para CdMoO_4

frecuencias este comportamiento se relaciona con la transferencia de carga del catión A al polianión (MoO_4), consiste con el estudio de las propiedades electrónicas del CdMoO_4 bajo presión [79]. Sin embargo, tres frecuencias presentan coeficientes de presión negativo, ver Fig. 7.8 (a), (b) y (c). El primer modo Raman de más baja frecuencia traslacional de simetría B_g , decrece respecto a P y por encima de 12.2 GPa cambia de tendencia y de simetría a la A_g , ver Fig. 7.8 (a). En este modo la matriz catiónica, es decir, los átomos de Mo y Cd presentan un movimiento traslacional paralelo al eje c . Se ha reportado en la literatura estudios Raman para algunos compuestos ABO_4 como el CaWO_4 [202], el SrWO_4 [135] y el PbWO_4 [127] presentan un comportamiento similar al mostrado en este trabajo [11]. Donde el modo traslacional externo de más baja frecuencia y de simetría B_g sufre un decremento respecto a la presión y posterior a la presión de transición su tendencia cambia, así mismo su simetría, lo cual indica que ha ocurrido la transición scheelita-fergusonita [11].

Aunque típicamente cuando se estudian las propiedades vibracionales de algún compuesto ABO_4 , por excelencia se utiliza como técnica de caracterización espectroscopia Raman, el comportamiento de los modos infrarrojos bajo presión también brindan información importante sobre las transiciones de fase. En este trabajo observamos dos modos IR que presentan coeficientes de presión negativos. El primero de ellos, es traslacional de simetría E_u , la pendiente en el comportamiento de este modo es más pronunciada, ya que presentan un $d\omega/dP$ más grande a diferencia del modo B_g . Posterior a la presión de transición, este modo tiene un cambio de tendencia y un desdoblamiento en dos modos de simetría B_u . De acuerdo a la Fig. 7.8 (b), en este modo se da una traslación del dodecaedro CdO_8 y tetraedro MoO_4 paralelas al plano (100), que a su vez provoca un estiramiento asimétrico en el tetraedro MoO_4 , lo cual con el aumento de la presión ocasiona la ruptura de la simetría en el mismo. El segundo modo IR, representa una flexión asimétrica con simetría A_u , tiene un comportamiento similar al del modo B_g , ya que tienen $d\omega/dP$ muy cercanos, por encima de 12.2 GPa este modo incrementa respecto a P . El modo A_u presenta una flexión asimétrica de los oxígenos en el dodecaedro CdO_8 y tetraedro MoO_4 en el plano (100), lo cual también propicia una traslación de la matriz catiónica, este mismo comportamiento se reportó teóricamente para el EuWO_4 [68].

Con la transición de fase es inevitable que el número de modos que representan al cristal

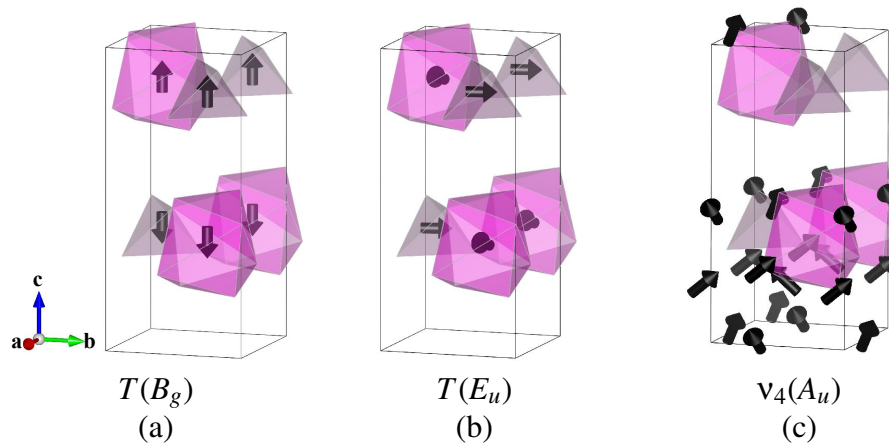


Figura 7.8: Representación de frecuencias con coeficiente de presión negativo en la fase scheelita para CdMoO_4 .

cambie. En este caso la transición ocurre de un cristal tetragonal a uno monoclinico, que evidentemente este último presenta menor simetría. De forma general, cada modo Raman de la fase scheelita de simetría A_g y B_g se transforman en un modo de simetría A_g en la fase fergusonita, mientras que, cada modo E_g doblemente degenerado se transforma en modos B_g . De acuerdo a la Tabla 7.3 la mayoría de las frecuencias Raman e IR en la fase fergusonita presentan un incremento respecto a P , ver Fig. 7.7 (a) y (b). Sin embargo, el modo IR traslacional de simetría B_u tiene un coeficiente de presión negativo. Se ha reportado en la literatura que en las frecuencias IR del SrMoO_4 [121, 195] bajo presión, hay continuidad en el modo traslacional de simetría A_u y que proviene de un modo de misma simetría en la fase scheelita, indica que la coordinación tetraédrica del Mo se conserva en la fase fergusonita, mismo comportamiento presentado en el CdMoO_4 , lo cual es consistente con lo observado en el análisis de los parámetros cristalográficos.

Capítulo 8

Estabilidad de la fase II del FeVO_4

8.1. Antecedentes

A condiciones ambiente de presión y temperatura, el FeVO_4 cristaliza en una estructura triclinica tipo AlVO_4 [203] (SG $P\bar{1}$, No. 2, $Z = 6$, fase I). Internamente esta estructura se encuentra formada por cadenas de octaedros (FeO_6) y bipiramides trigonales (FeO_5) que se conectan entre sí por medio de tetraedros de VO_4 [14]. El FeVO_4 es un compuesto con un gran polimorfismo como se puede ver en la Fig. 8.1. La fase tipo CrVO_4 ó $\text{FeVO}_4\text{-II}$ ha sido obtenida como fase de alta presión y temperatura [204], además de haber sido sintetizada por el método hidrotermal [15]. Sin embargo, hay muy poca información en la literatura acerca de esta fase, ya que solo se ha reportado la estructura cristalina y las propiedades magnéticas, siendo la configuración antiferromagnética la de menor energía [15].

A pesar de que recientemente se han hecho estudios teórico-experimentales del comportamiento del FeVO_4 bajo presión (ver Fig. 8.1), no se ha ahondado en el estudio de la fase II debido a que no se observó en los experimentos realizados [13, 14]. Lo cual no significa que no exista la fase II, ya que como se explicó en la Sec. 2, los experimentos bajo presión dentro de la DAC dependen de muchas condiciones. Por lo que, no se tiene conocimiento de muchas de las propiedades de esta fase, al punto de no saber si esta fase es elástica y dinámicamente estable. Lo cual representa una ventana de oportunidad para estudiar el compuesto desde el punto de vista de cálculos de primeros principios y así ampliar el conocimiento que se tiene de estos compuestos con estructura tipo CrVO_4 . Particularmente, para la familia de los vanadatos AVO_4 ($A = \text{Cr, Fe, In, Tl}$) se reportó recientemente que estos compuestos pueden transitar a una estructura tipo wolframita bajo presión [16].

Los vanadatos AVO_4 con estructura tipo CrVO_4 [205] son compuestos con aplicaciones principalmente en el área de fotocatalisis [1], materiales cátodoluminiscentes [206] y centelladores [12]. Las propiedades relevantes para las aplicaciones mencionadas de estos compuestos se deben a los electrones de valencia d de los cationes de metales de transición [1, 145]. Los vanadatos que cristalizan en esta estructura son: CrVO_4 [16], FeVO_4 [15], InVO_4 [17] y TlVO_4 [18].

En estudios recientes de altas presiones se reportó que el FeVO_4 [13, 14] sigue la siguiente secuencia de transición $P\bar{1} \rightarrow P\bar{1}' \rightarrow$ tipo $\alpha\text{-MnMoO}_4$. Sin embargo, también se ha reportado que puede tomar la siguiente secuencia de transición $P\bar{1} \rightarrow$ tipo $\text{CrVO}_4 \rightarrow$ wolframita en un rango de presión relativamente pequeño [207]. Hasta ahora se desconoce si la

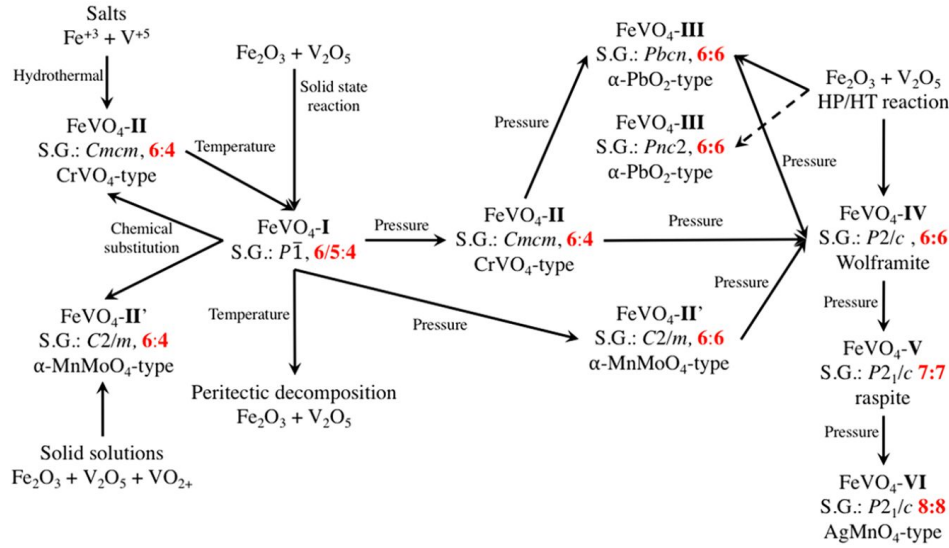


Figura 8.1: Diagrama de las fases observadas en el FeVO_4 [14], en cada caso se especifica la estructura, el grupo espacial y la coordinación del Fe y V en color rojo.

estructura tipo CrVO_4 del FeVO_4 transitara a la fase wolframita bajo presión como ocurre con otros compuestos isoestructurales. Sin embargo, aunque en este estudio no determinamos la secuencia de transición de esta fase, el comportamiento de sus propiedades respecto a la presión puede dar indicios de la anisotropía de esta fase lo que podría ayudar a complementar los estudios previos.

8.2. Parámetros estructurales

El volumen de equilibrio y los parámetros de red a $P \approx 0$ GPa se calcularon minimizando la energía total del sistema a diferentes volúmenes en un rango de -4 a 9.6 GPa, permitiendo que las posiciones atómicas internas y los parámetros de red se relajen. Utilizamos la ecuación de estados (EOS) de Birch-Murnaghan de tercer orden [37] para ajustar la curva de volumen-energía y obtener el módulo de compresibilidad. Nuestros resultados mostraron que la configuración de menor energía se obtiene cuando se considera un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Fe, lo cual es consistente con los resultados experimentales de espectroscopia Mössbauer [15]. Después de comparar el volumen del cristal a presión ambiente con el valor experimental de la Ref. [15], encontramos una diferencia menor al 1%.

En la Fig. 8.2 se presentan el volumen (V), parámetros de red (a , b y c), distancias interatómicas en los poliedros (d_{M-O_n} , donde $M = \text{Fe}$ o V y $n = 1$ o 2), volúmenes poliedrales (V_{MO_n}), ángulos poliedrales internos (α , β y γ) y parámetro de distorsión poliedral ($\Delta_{d_{MO_n}}$). Para la identificación de los elementos cristalográficos en la estructura, la descripción general de la misma se presenta en la Sec. 2.16. Al comparar los parámetros de red del $\text{FeVO}_4\text{-II}$ con los de otros vanadatos isoestructurales como: CrVO_4 [208], InVO_4 [209] y TlVO_4 [18], encontramos que estos aumentan conforme aumenta la masa del catión A y r_A , mientras que el módulo de compresibilidad tiende a disminuir, mismo comportamiento mostrado en las

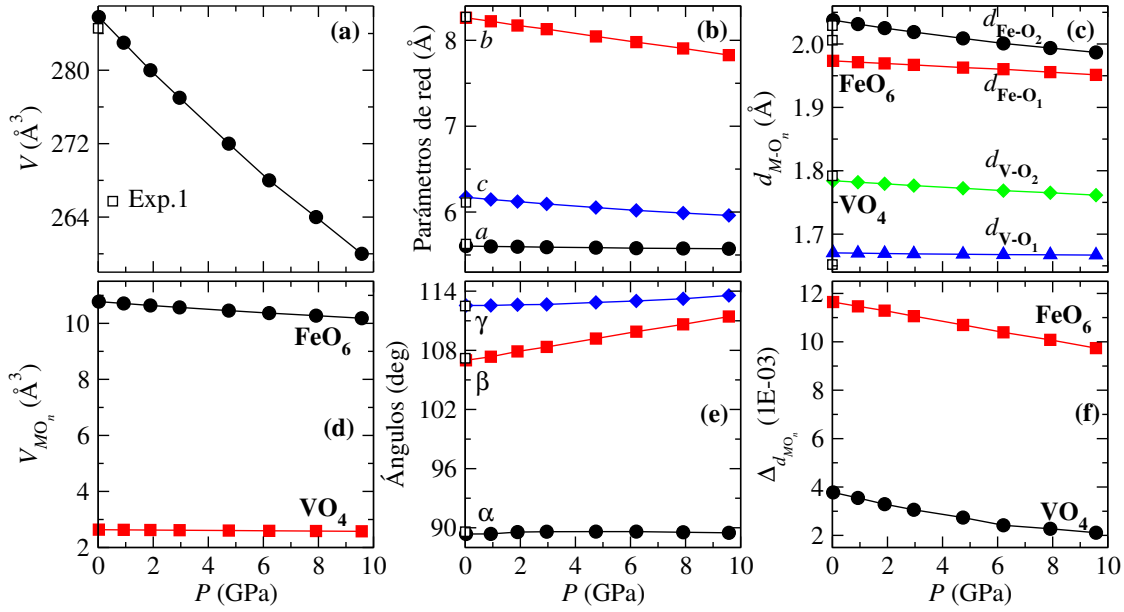


Figura 8.2: Parámetros cristalográficos como función de P para la fase **II** del FeVO_4 : (a) volumen del cristal (V), (b) parámetros de red (a , b y c), (c) distancias interatómicas (d_{M-O_n}), (d) volúmenes poliedrales (V_{MO_n}), (e) ángulos poliedrales internos (α , β y γ) y (f) parámetro de distorsión poliedral ($\Delta_{d_{MO_n}}$).

scheelitas isoelectrónicas estudiadas en capítulos anteriores.

De acuerdo a la Fig. 8.2 (a) hay una reducción del volumen de $\Delta V = 9.92\%$ en el rango de presión estudiado. El comportamiento de los parámetros de red en la Fig. 8.2 (b) muestra la anisotropía de la estructura cristalina ortorrómbica. Donde, el decremento de V se asocia más con las direcciones $[010]$ y $[001]$, mientras que el cambio en $[100]$ es casi despreciable. Otra forma de explicar el decremento de V , es mediante el análisis de los parámetros internos de las Figuras 8.2 (c) a (f). Las distancias interatómicas en FeO_6 son más afectadas por la presión, que las distancias en VO_4 , en especial $d_{\text{Fe}-\text{O}_2}$, [Fig. 8.2 (c)]. Esto quiere decir que hay una mayor compresibilidad en V_{FeO_6} que en V_{VO_4} de acuerdo a lo mostrado en la Fig. 8.2 (d). Por lo tanto, la compresibilidad del eje b es ocasionada principalmente por la compresibilidad de FeO_6 .

De acuerdo al comportamiento de los ángulos internos de los poliedros, se encontró que el ángulo β , en VO_4 , es el que presenta un mayor cambio respecto a la presión, aumentando $\approx 1\%$ hasta cerca de 9.6 GPa. Esto hace que disminuya $d_{\text{V}-\text{O}_1}$ en VO_4 , y, como resultado, el ángulo α prácticamente no cambia con la presión. Al aumentar los ángulos β y γ contribuyen al decremento presentado en la dirección $[010]$. Ambos poliedros sufren una distorsión con respecto a la presión, sin embargo, la forma de la distorsión es diferente. Para el octaedro existe una distorsión puramente longitudinal, ya que la presión afecta directamente las distancias interatómicas y en consecuencia a V_{FeO_6} . Mientras que el tetraedro sufre una deformación cortante, es decir, la presión no afecta significativamente las distancias interatómicas en este poliedro y en consecuencia V_{VO_4} no sufre un cambio mayor. En contraste, lo que si cambia son sus ángulos internos respecto a P .

En Fig. 8.2 (f) se presenta $\Delta_{d_{XO_n}}$ respecto a la presión. De acuerdo a esto, la diferen-

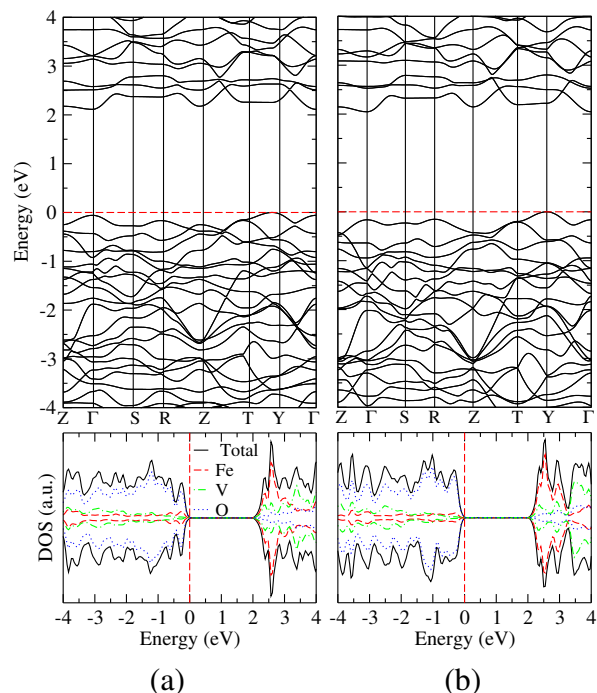


Figura 8.3: Estructura de bandas y densidad de estados (DOS) a (a) 0 y (b) 9.6 GPa para la fase **II** de FeVO_4 .

cia entre $\Delta_{d_{\text{FeO}_6}}$ y $\Delta_{d_{\text{VO}_4}}$ es significativa, ya que en el primero la brecha entre las distancias $d_{\text{Fe}-\text{O}_n}$ es mayor que entre las distancias $d_{\text{V}-\text{O}_n}$. Por otra parte, $\Delta_{d_{\text{VO}_4}}$ presenta un cambio de tendencia importante respecto a P , a 6.2 GPa, el cual será discutido en detalle en la Sec. 8.5.

8.3. Estructura electrónica

En la Fig. 8.3 (a) y (b) se muestra la estructura de bandas en el camino de alta simetría $Z-\Gamma-S-R-Z-T-Y-\Gamma$, así como la densidad de estados (DOS) a presión cero y a 9.6 GPa, respectivamente. A presión ambiente, el MBV se ubica en el punto H ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u$), es decir, entre el punto T y Y, ocupado por los estados $2p$ del O, principalmente del suborbital p_x . En contraste, el MBC se localiza en el punto Γ con contribuciones de los estados $3d$ del Fe, principalmente del suborbital d_{yz} . De acuerdo a esto la fase **II** del FeVO_4 presenta una brecha electrónica indirecta de 2.11 eV.

Se ha reportado que el MBC en muchos vanadatos AVO_4 de tierras raras se encuentra dominado por estados $3d$ del V y $2p$ del O, lo que hace que estos presenten brechas electrónicas relativamente cercanas a 3.8 eV [176]. Sin embargo, en el caso del InVO_4 -**II**, CrVO_4 -**II** y FeVO_4 -**I**, la brecha electrónica se reduce a 3.2, 2.6 y 2.1 eV, respectivamente, ya que además de la participación de los estados $3d$ del V y $2p$ del O, también se presenta la contribución de los estados del catión A en el MBV y en el MBC [16, 176, 210, 211]. Por lo tanto, nuestros resultados de E_g para FeVO_4 -**II** son muy cercanos a los observados en FeVO_4 -**I** [176]. La reducción de E_g provocada por la participación de los orbitales del catión A en el MBV y en el MBC también se observa en scheelitas pertenecientes a la familia de los molibdatos

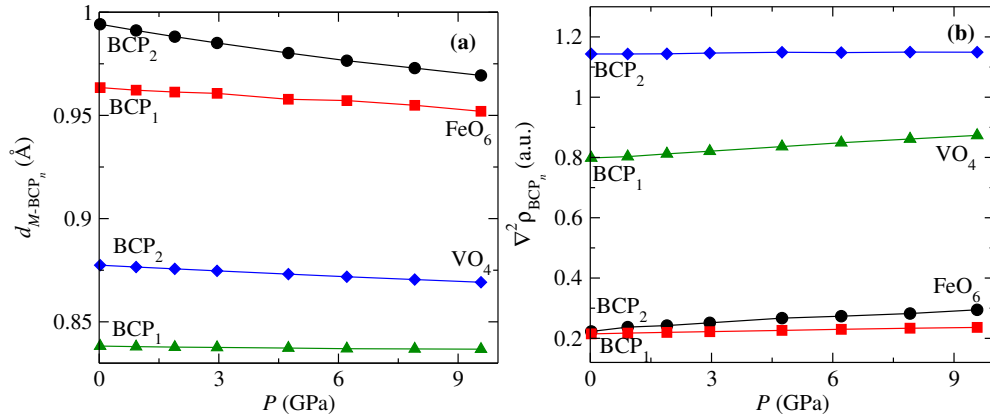


Figura 8.4: Distancias del Fe (V) al BCP (d_{M-BCP_n}) y Laplaciano obtenido en el punto crítico de enlace ($\nabla^2 \rho_{BCP_n}$) como función de P para la fase II de FeVO₄.

(AMoO₄), wolframatos (AWO₄), pertecnetatos (ATcO₄) y perrenatos (AReO₄), que tienen como catión $A = Pb, Tl, Ag$, como se vio en los capítulos anteriores.

Conforme aumenta la presión hasta 9.6 GPa el MBV sufre un corrimiento al punto de alta simetría Y, mientras que el MBC mantiene su posición en punto Γ y ambos tienen la misma participación de los estados presentados en la DOS a presión ambiente, ver Fig. 8.3 (b). Por lo tanto, a 9.6 GPa la brecha electrónica sigue siendo indirecta con un valor de 2.05 eV, lo que significa que el coeficiente de presión es negativo, $dE_g/dp = -7.1$ meV/GPa. A diferencia de los coeficientes de presión observados para el InVO₄ (13.5 meV) [211] y para el CrVO₄ (1.9 meV) [16] que presentan un incremento respecto a la presión.

Se realizó el análisis topológico de la densidad de carga utilizando la metodología QTAIM con la finalidad de complementar el estudio de la estructura de bandas y densidad de estados para la fase II del FeVO₄. Las distancias entre el Fe (V) y los BCPs (d_{M-BCP_n}) respecto a la presión se presentan en la Fig. 8.4 (a). Se observa que d_{M-BCP_n} sigue la misma tendencia que las distancias interatómicas, ver en Fig. 8.2 (c). Lo cual indica que la estructura cristalina se puede interpretar analizando la densidad de carga, tal como se observó en otros compuestos ABO₄. También se obtuvo el Laplaciano de la densidad de carga en el punto crítico de enlace ($\nabla^2 \rho_{BCP_n}$). Donde los enlaces Fe-O y V-O presentan una naturaleza iónica, de acuerdo a los valores observados en la Fig. 8.4 (b). Los valores obtenidos de $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ están en un rango de 0.214-0.295 a.u. para los enlaces Fe-O en el FeO₆, si se comparan estos con los resultados de otros compuestos ABO₄ son significativamente grandes que los obtenidos en los enlaces A-O de los compuestos AWO₄ (0.086-0.147 a.u.) [75], AMoO₄ (0.085-0.22 a.u.) [79], y ATcO₄ (0.045-0.153 a.u.) [74], lo que significa que los enlaces Fe-O son más fuertes, lo cual se verá plasmado en el comportamiento de sus propiedades mecánicas.

En el caso de los tetraedros distorsionados existe una evidente diferencia en los valores de $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$, lo que se relaciona con el comportamiento de las distancias interatómicas d_{V-O_n} , ver en Fig. 8.2 (c). Los enlaces V-O son significativamente más iónicos en comparación con los enlaces Fe-O, de acuerdo a la gran diferencia entre los valores del $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$ para ambos. Esta es una de las razones principales de la baja compresibilidad de los poliedros VO₄, su fuerte enlace iónico. De forma general, con el aumento de la presión, hay un incremento en los valores de $\nabla^2 \rho_{BCP_n}$, lo que significa que los enlaces Fe-O y V-O se fortalecen y la

Tabla 8.1: Contantes elásticas a ≈ 0 GPa y coeficientes de presión para la fase **II** del FeVO_4 .

c_{ij}	0 GPa	dc_{ij}/dP	c_{ij}	0 GPa	dc_{ij}/dP	c_{ij}	0 GPa	dc_{ij}/dP
c_{11}	239.69	2.77	c_{22}	126.56	-0.37	c_{44}	62.35	0.85
c_{12}	81.82	2.26	c_{23}	40.98	2.60	c_{55}	53.58	1.04
c_{13}	74.23	2.25	c_{33}	149.79	4.01	c_{66}	46.56	0.17

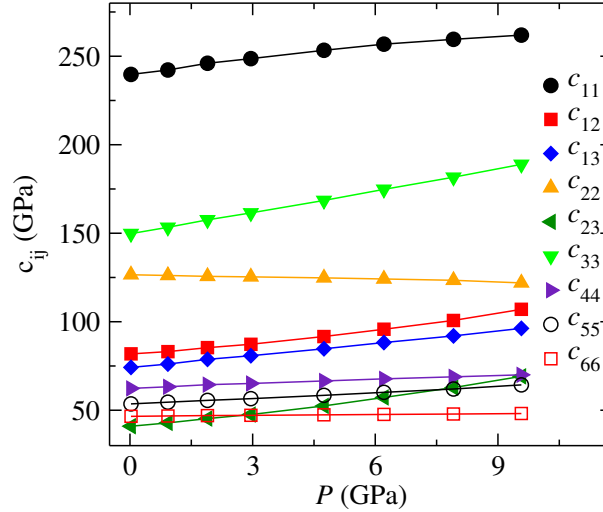


Figura 8.5: Constantes elásticas como función de P para la fase **II** del FeVO_4 .

resistencia de los poliedros a la compresión aumenta.

8.4. Propiedades elásticas

En la Tabla 8.1 se muestran las constantes elásticas (c_{ij}) a 0 GPa y sus respectivos coeficientes de presión (dc_{ij}/dP) para la fase **II** del FeVO_4 . El ajuste lineal, para obtener los coeficientes de presión, se realizó en un rango de presión de 0 a 6 GPa. Los resultados de las constantes elásticas cumplen con los criterios de estabilidad de Born para un cristal ortorrómbico a 0 GPa y bajo presión, ver Sec. 2.12, por lo que la fase **II** del FeVO_4 es elásticamente estable a 0 y 9.6 GPa.

De acuerdo a la Tabla 8.1, c_{11} es la constante elástica que presenta el mayor valor, seguida de la c_{33} y c_{22} , lo que indica que longitudinalmente el cristal es más resistente a la deformación en el eje x , consistente con lo observado en el comportamiento de los parámetros de red, ver Fig. 8.2 (b). La constante de expansión transversal más grande es la c_{12} , seguida por c_{13} y c_{23} , lo cual indica que la dirección más resistente a este tipo de deformación es la $[010]$ mientras se aplica un esfuerzo en x . De todas las constantes elásticas de este tipo la c_{23} es la que presenta un menor valor, es decir que elásticamente la dirección $[001]$ es propensa a deformación transversal si se aplica un esfuerzo en la dirección $[010]$.

Por otro lado, las constantes elásticas de tipo cortante presentan valores pequeños en comparación con las constantes de tipo compresión longitudinal y expansión transversal, apenas por encima de 46.56 GPa (c_{66}) y por debajo de 62.35 GPa (c_{44}), indicando que el

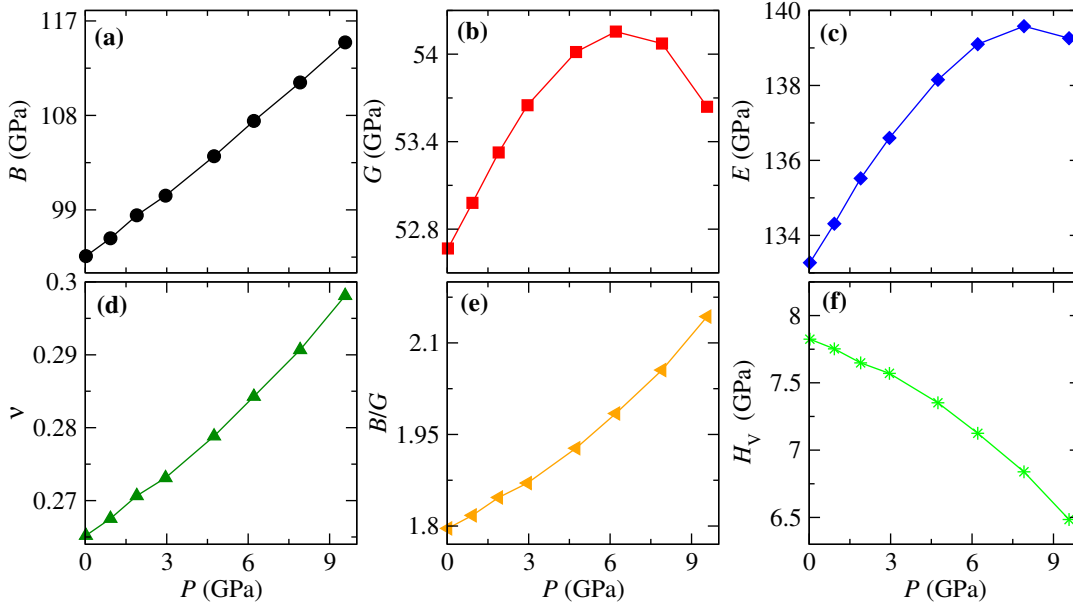


Figura 8.6: Propiedades mecánicas como función de P para la fase **II** del FeVO_4 : (a) módulo de compresibilidad (B), (b) módulo cortante (G), (c) módulo de Young (E), (d) coeficiente de Poisson (ν), (e) relación de Pugh (B/G), y (f) dureza Vickers (H_V).

plano más proclive a la deformación cortante es (110), si se aplica un esfuerzo en ese mismo plano. Respecto a la presión, las constantes elásticas siguen una tendencia lineal y creciente, según la Fig. 8.5, siendo c_{11} la que más aumenta respecto a P . Sin embargo, c_{22} presenta un coeficiente de presión negativo, ver Tabla 8.1, lo cual se relaciona con las tendencias observadas en los parámetros estructurales y en el $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}_n}$ respecto a la presión.

8.5. Propiedades mecánicas

En la Fig. 8.6 se presentan las propiedades mecánicas calculadas con la metodología de la Sec. 2.12: el módulo de compresibilidad (B), módulo cortante (G), módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν), relación de Pugh (B/G) y dureza de Vickers (H_V) respecto a la presión para la fase **II** del FeVO_4 .

El módulo de compresibilidad aumenta linealmente con el aumento de la presión, lo que significa que la resistencia a la deformación aumenta un 17.7% hasta 9.6 GPa, ver Fig. 8.6 (a). Esto quiere decir que la eficiencia de empaquetamiento del cristal aumenta al incrementar la presión. Mientras que G sufre un cambio de tendencia por encima de 3 GPa, alcanzando un valor máximo a 53.9 GPa a 6.2 GPa y descendiendo a 53.3 GPa a 9.6 GPa. Este cambio de tendencia afectará a las demás propiedades que dependen de G . Se ha reportado en otros materiales que este cambio en la pendiente de la dependencia de la presión en G se identifica como un efecto precursor de una transición de fase observada a presiones más altas [212]. De acuerdo a las ecuaciones de Voigt y Reuss que se utilizan para calcular G (ver Sec. 2.12), el comportamiento de G se debe al coeficiente de presión negativo de c_{22} y los valores de dc_{ij}/dP de las constantes de tipo cortante. Mientras que B se comporta lineal, ya que B_V

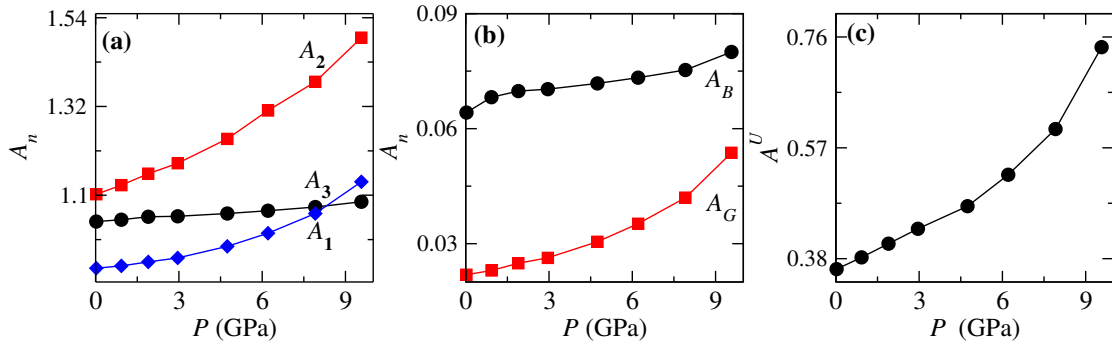


Figura 8.7: Anisotropía elástica como función de P para la fase **II** del FeVO_4 : (a) factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_2), (b) porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad (A_B) y cortante (A_G) e (c) índice de anisotropía universal (A^U).

(B_G) se basa en las constantes elásticas de compresión longitudinal y transversal, aunque c_{22} decrece respecto a P , el hecho del alto valor para todas las demás constantes involucradas hace que el efecto de c_{22} no sea notable.

El comportamiento en el módulo de Young es similar al de G debido a la relación con esta propiedad mecánica. De acuerdo a la Fig. 8.6 (c), E aumenta un 4.3% en un rango de 0 a 7.86 GPa, por encima de esta presión, disminuye de 138.1 a 137.6 GPa. Este comportamiento indica que el FeVO_4 podría sufrir una transición de fase de la estructura tipo CrVO_4 a otra a una presión relativamente pequeña, ya que se ha reportado en la literatura que el FeVO_4 sufre varias transiciones de fase por debajo de los 10 GPa [13, 14].

El coeficiente de Poisson, tiende a crecer respecto a P , ver en Fig. 8.6 (d), tomando valores entre 0.26 y 0.29, el cual está dentro de los valores que toman los semiconductores cerámicos (0.25-0.42) [213] y son similares con los valores de otros compuestos ABO_4 [6, 74, 75]. Estos valores de ν indican que la contribución iónica domina en los enlaces (Fe-O y V-O) de la fase **II** del FeVO_4 , consistente con lo observado en las propiedades electrónicas. De la Fig. 8.6 (e), podemos ver que el FeVO_4 -**II** se comporta de forma dúctil y esta propiedad aumenta con la presión, de 1.74 a 2.6, en un rango de 0 a 6 GPa. El FeVO_4 -**II** presenta una dureza de Vickers pequeña, ver Fig. 8.6 (f), al igual que otros compuestos ABO_4 [74, 75], esto es ocasionado por los valores de B y G , dada la relación entre H_V y B/G .

8.6. Anisotropía elástica

La anisotropía elástica se obtuvo utilizando la metodología de la Sec. 2.12. En la Fig. 8.7 se presentan los factores anisotrópicos cortantes (A_1 y A_2), porcentaje de anisotropía para el módulo de compresibilidad y cortante (A_B y A_G) y el índice de anisotropía universal (A^U) respecto a P .

Los factores anisotrópicos cortantes proporcionan una medida del grado de anisotropía en el enlace entre los átomos, en este caso enlaces Fe-O y V-O, en los diferentes planos cristalográficos relevantes en el cristal. De acuerdo a la Fig. 8.7 (a), a presión ambiente $A_1 < A_3 < A_2$. Sin embargo, A_2 se ve significativamente más afectada que los demás factores anisotrópicos cortantes conforme aumenta la presión. La tendencia de la anisotropía en A_2 ,

Tabla 8.2: Frecuencias Raman, IR y silenciosos (ω , en cm^{-1}), coeficientes de presión $d\omega/dp$ (en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) y el modo Grüneisen (γ) para la fase **II** del FeVO_4 .

	Raman				IR				silenciosos		
	ω	$\frac{d\omega}{dp}$	γ		ω	$\frac{d\omega}{dp}$	γ		ω	$\frac{d\omega}{dp}$	γ
$T(B_{3g})$	153.7	1.37	0.57	$T(B_{1u})$	153.7	0.24	0.15	$T(A_u)$	164.4	1.29	0.77
$T(B_{1g})$	177.4	-1.05	-0.82	$T(B_{1u})$	180.8	1.68	0.86	$\nu_2(A_u)$	220.3	0.55	0.23
$R(B_{1g})$	219.6	0.52	0.22	$R(B_{3u})$	201.2	-0.01	-0.03	$\nu_2(A_u)$	404.9	7.45	1.68
$T(A_g)$	221.8	3.23	1.29	$\nu_2(B_{2u})$	274.9	1.12	0.37				
$R(B_{2g})$	261.8	4.25	1.47	$\nu_4(B_{3u})$	298.8	1.51	0.46				
$\nu_2(A_g)$	355.1	0.30	0.07	$T(B_{3u})$	315.1	3.82	0.25				
$\nu_4(B_{3g})$	361.7	1.36	0.33	$\nu_4(B_{2u})$	327.9	-0.88	-1.06				
$\nu_2(B_{2g})$	366.4	3.78	0.94	$R(B_{1u})$	363.1	2.41	0.48				
$\nu_4(B_{1g})$	374.0	3.58	0.88	$\nu_4(B_{2u})$	381.5	6.61	1.61				
$\nu_4(A_g)$	394.2	1.55	0.36	$\nu_4(B_{1u})$	398.3	4.93	1.13				
$\nu_4(B_{3g})$	431.3	5.90	1.25	$\nu_2(B_{2u})$	420.6	4.38	0.92				
$\nu_3(B_{1g})$	652.8	5.71	0.78	$\nu_3(B_{3u})$	654.2	5.64	0.77				
$\nu_3(A_g)$	751.0	5.74	0.72	$\nu_3(B_{2u})$	735.8	5.47	0.67				
$\nu_1(A_g)$	918.9	1.33	0.12	$\nu_3(B_{1u})$	866.8	2.58	0.26				
$\nu_3(B_{3g})$	922.0	2.44	0.24	$\nu_3(B_{2u})$	924.3	1.38	0.13				

que representa a la dirección [010], se relaciona con el comportamiento de las distancias interatómicas ecuatoriales del octaedro distorsionado [$d_{\text{Fe-O}_2}$, ver Fig. 8.2 (c)], esta tendencia se esperaba, ya que $d_{\text{Fe-O}_2}$ se ve más afectada con la presión. Mientras que A_3 se relaciona más con el cambio en $d_{\text{Fe-O}_1}$, siendo esta distancia la segunda con el mayor cambio conforme aumenta la presión. Por último, el factor A_1 toma valores bajos respecto a los otros dos factores, esto se debe a que en la dirección [100] se encuentran distribuidos los tetraedros VO_4 , los cuales no presentan cambios significativos respecto a P . Sin embargo, después de 6 GPa la pendiente de la curva es más pronunciada, lo cual se asocia con la deformación cortante presentada en los ángulos internos β y γ del tetraedro.

En la Fig. 8.7 (b) se presenta la anisotropía para el módulo de compresibilidad (A_B) y el módulo cortante (A_G), siendo A_B evidentemente mayor que A_G a 0 GPa. Con el aumento de la presión se conserva que $A_B > A_G$, al ser mayor la diferencia entre B_V y B_R que entre G_V y G_R , de acuerdo a la ec. 2.47. Sin embargo, la presión afecta más a A_G que a A_B , tal como ocurre con G , ver Fig. 8.6 (b). Esta diferencia aumenta por encima de 6.2 GPa, ya que G_R presentan la misma tendencia que G respecto a P , mientras que G_V es creciente. El índice de anisotropía universal (A^U), representa de forma general la anisotropía del cristal respecto a la presión. En este caso A^U sigue una tendencia creciente hasta 9.6 GPa, al igual que los índices anteriores (A_B y A_G), ya que en A^U se suma la anisotropía de ambos módulos.

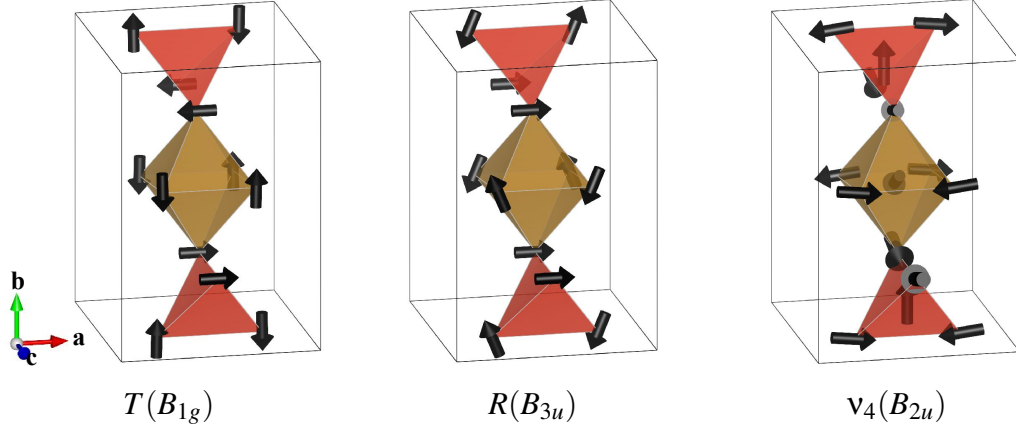


Figura 8.8: Frecuencias Raman $R(B_{1g})$ y dos modos IR $R(B_{3u})$ y $\nu_4(B_{2u})$ con $d\omega/dP$ negativo para la fase **II** del FeVO_4 .

8.7. Propiedades vibracionales

En la Tabla 8.2 se presentan las frecuencias (ω en cm^{-1}) Raman, IR y silenciosos a 0 GPa en el punto Γ , así como los coeficientes de presión ($d\omega/dP$) y el parámetro Grüneisen ($\gamma = -\ln(\omega)/\ln V$). De acuerdo a la Tabla 8.2, un modo Raman $T(B_{1g})$ y dos modos IR $R(B_{3u})$ y $\nu_4(B_{2u})$, tienen coeficientes de presión y parámetro Grüneisen negativos, esto se asocia con la inestabilidad de la estructura respecto a la presión [145], lo cual se relacionaría con una transición inducida por presión. Este comportamiento también se observó en el InVO_4 [210] y en el CrVO_4 [13].

El modo Raman $T(B_{1g})$ implica una traslación de los poliedros VO_4 acompañada de una rotación de las unidades de FeO_6 al rededor del eje z , ver Fig. 8.8 (a). El movimiento de los dodecaedros FeO_6 se ve afectado por la disminución del parámetro de red b , que es el más compresible respecto a la presión. Los demás modos Raman tienen coeficientes de presión positivos. El modo IR $R(B_{3u})$ es similar al $R(B_{1g})$, la diferencia radica en que el FeO_6 vibra simétricamente, mientras que el otro modo $\nu_4(B_{2u})$ implica una flexión asimétrica en los tetraedros con una traslación del catión Fe en la dirección z , lo que provoca un estiramiento de las distancias interatómicas polares ($d_{\text{Fe}-\text{O}_1}$) en FeO_6 , ver Fig. 8.8 (b) y (c). El decremento de estos tres modos se encuentra relacionado con la compresión del eje y . Se ha reportado en la literatura que algunos fosfatos isoestructurales presentan modos IR con coeficientes de presión negativos como el InPO_4 ($T(B_{3u})$) y el TiPO_4 ($T(B_{1u})$ y $T(B_{2u})$), la diferencia principal es que el TiPO_4 es más compresible en el eje z , mientras que el InPO_4 es más compresible en el eje y [126].

La relación de dispersión de fonones y la densidad de estados de fonones (PDOS) se muestran en la Fig. 8.9 (a) y (b) a 0 y a 9.6 GPa, respectivamente. De acuerdo a esto la fase **II** del FeVO_4 es dinámicamente estable en este rango de presión, ya que cumplen con los criterios de estabilidad de la Sec. 2.13 y no presentan ramas imaginarias en los modos acústicos. También resulto ser elásticamente estable, lo que significa que la fase **II** del FeVO_4 puede ser sintetizada experimentalmente [15], al igual que el InVO_4 [210] y CrVO_4 [13]. No hay diferencias significativas en el espectro de fonones a 9.6 GPa, lo que asegura que hasta esa presión el FeVO_4 -**II** es estable. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de las propieda-

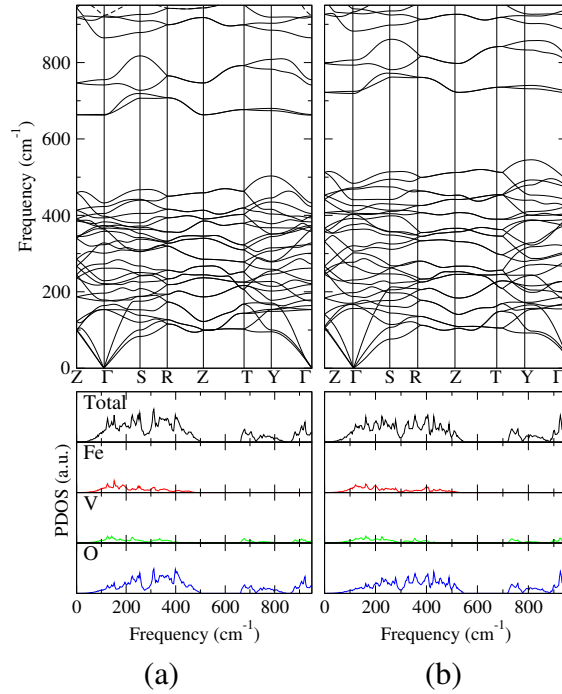


Figura 8.9: Espectro de fonones y PDOS a ≈ 0 y 9.6 GPa para la fase **II** de FeVO_4 .

des elásticas y mecánicas es posible que ocurra una transición hacia la fase wolframita por debajo de 9.6 GPa.

Se comparó la PDOS para la fase **II** del FeVO_4 con la del CrVO_4 [13] y la del InVO_4 [210], y se encontró que es más similar con la del CrVO_4 que con la de InVO_4 , ya que el In presenta más del doble de la masa del Cr y Fe. La PDOS parcial muestra que la primera zona, la de frecuencias más bajas $\approx 505 \text{ cm}^{-1}$ se debe a frecuencias externas, es decir modos de simetría R y T e internos ν_2 y ν_4 , donde el Fe y el V tienen contribuciones similares. En contraste, las dos zonas de alta frecuencia se deben a vibraciones internas puras de simetría ν_1 y ν_3 provocadas solo por O y V.

Capítulo 9

Conclusiones y Perspectivas

Los cálculos de primeros principios son una herramienta eficaz en el estudio y análisis de sólidos cristalinos a condiciones ambiente o bajo condiciones extremas de presión y/o temperatura. Estos métodos presentan muchas ventajas, por ejemplo, son capaces de reproducir correctamente tendencias y comportamientos observados experimentalmente, pueden aportar información adicional que no se puede obtener fácilmente en un laboratorio y el tiempo en el que se pueden caracterizar un gran número de compuestos o estructuras es relativamente corto.

Centrando la atención en el estudio dedicado a las estructuras tipo scheelita, los resultados muestran la estabilidad elástica, mecánica y dinámica a condiciones ambiente de 25 compuestos, de los cuales, solo el 40% de ellos ha sido caracterizado experimentalmente para conocer sus parámetros estructurales o algunas propiedades electrónicas, elásticas, mecánicas y vibracionales, sin embargo, los reportes sobre estos son muy antiguos. Por otro lado, esta caracterización teórica demuestra que compuestos como el RaMoO_4 , EuMoO_4 y RaWO_4 pueden ser sintetizados en un laboratorio y serán estables en la fase tipo scheelita. Uno de los aportes principales es que, la presente tesis puede ser la base para entender comportamientos y tendencias de compuestos que sean isoestructurales e isoelectrónicos a los estudiados aquí.

Los compuestos isoelectrónicos presentan tendencias de comportamiento en sus propiedades muy marcadas. Sin embargo, el efecto del r_A es mayor que el r_B , lo cual deriva del rango de estos. Una de las principales tendencias es la que exhiben los parámetros cristalográficos, y que afecta a su vez a la mayoría de las propiedades elásticas y mecánicas, ya que, conforme aumenta r_A y r_B la eficiencia de empaquetamiento se ve comprometida. Por otro lado el comportamiento de las propiedades electrónicas, en especial el del promedio $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ determina la debilidad o fortaleza de los enlaces $A-O$ y $B-O$ y también afecta a las propiedades vibracionales, en especial a los modos de altas frecuencias. Por otro lado, los compuestos que tienen cationes A que pertenecen a distintos grupos de la tabla periódica presentan comportamientos y tendencias diferentes, esto es provocado por la configuración de valencia presentada en cada catión. Todo este conjunto de propiedades podría resumirse en la Fig. 9.1, donde se presenta el comportamiento del módulo de compresibilidad respecto al promedio del Laplaciano en los BCP en los enlaces $A-O$.

De acuerdo al universo de scheelitas ABO_4 planteadas al inicio del doctorado, aún quedan algunas familias por estudiar por ejemplo por periodatos AIO_4 que son isoestructurales a los

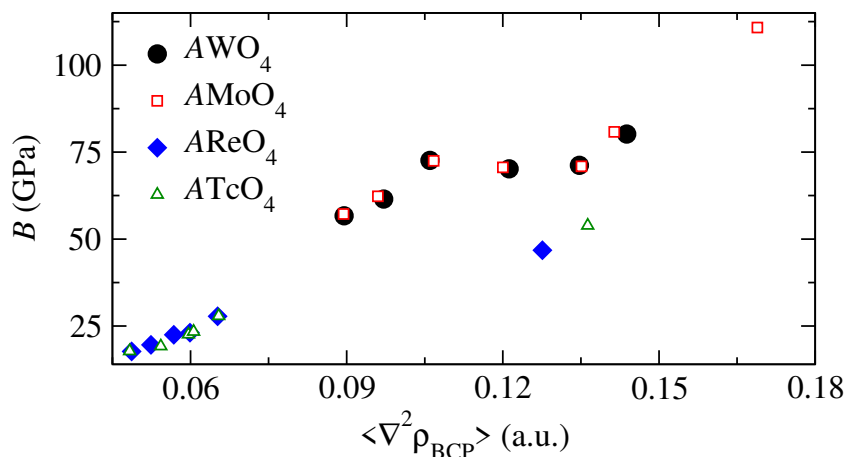


Figura 9.1: Módulo de compresibilidad respecto al promedio de $\nabla^2 \rho_{\text{BCP}}$ en el AO_8 .

pertecnatos ATcO_4 y perrenatos AReO_4 y que sería interesante una comparación entre sus propiedades. Por otro lado otra familia que ha llamado nuestra atención son los germanatos AGeO_4 , ya que la mayoría de ellos no han sido caracterizados y presentan como catión A elementos interesantes como lantánidos y actínidos, además de que es la familia más extensa de scheelitas. Otro punto focal es el estudio de compuestos que naturalmente no cristalizan en una estructura tipo scheelita, sin embargo, con el aumento de presión o temperatura sufren una transición a esta fase y lo hacen de forma irreversible como el CaSeO_4 y YTaO_4 .

El estudio realizado en el CdMoO_4 bajo presión es fundamental para entender la transición scheelita-fergusonita, presentada en muchos compuestos ABO_4 con esta estructura. De acuerdo a las curvas de $V-E$, nuestros resultados respaldan la secuencia de transición scheelita-fergusonita reportada experimentalmente. A partir del método de la tangente común y la diferencia de entalpía se determinó que la transición de fase ocurre a aproximadamente a 12.2 GPa, muy cerca a lo reportado experimentalmente (12.1 GPa). Ambas fases cumplen con los criterios de estabilidad, por lo que son elástica y dinámicamente estables. El análisis teórico enriqueció lo reportado en la literatura en la fase scheelita y sobre todo para la fase fergusonita de la cual no se ha reportado nada. Estructuralmente ambas fases presentan un comportamiento decreciente en V respecto a la presión, que puede explicarse por la compresibilidad de CdO_8 y la organización de las cadenas de los mismos en la estructura. La deformación longitudinal es mayor en la dirección $[001]$ (fase scheelita) y $[010]$ (fase fergusonita), lo cual es coherente con lo que se presenta en el análisis estructural. El módulo de bulo (B) presenta un aumento con la presión, ya que el cristal se vuelve más compacto y aumenta su eficiencia de empaquetamiento, para G después de 6.2 GPa hay un comportamiento decreciente, lo cual indica la falla de la fase tetragonal. Se observaron tres modos vibracionales con coeficientes de presión negativos, lo cual se relaciona con la ruptura de la simetría del tetraedro MoO_4 . En un futuro se pretende seguir ahondando más en las transiciones posteriores a la fase fergusonita del CdMoO_4 , ya que se han propuesto algunos polimorfos experimentalmente.

Por último, nuestros resultados indican que el $\text{FeVO}_4\text{-II}$ es elástica y dinámicamente estable de 0 a 9.6 GPa. Estructuralmente ambos poliedros se deforman, sin embargo, el FeO_6 presenta una deformación longitudinal afectando el eje y , mientras que el VO_4 presenta una

deformación angular afectando el eje z . El $\text{FeVO}_4\text{-II}$ tiene una brecha electrónica indirecta de 2.11 eV (0 GPa) y según el análisis topológico de la densidad electrónica los enlaces V–O y Fe–O son iónicos, más iónicos que los enlaces presentados en las scheelitas. Elásticamente, la dirección menos resistente a la deformación longitudinal es [010], congruente con lo observado en el comportamiento cristalográfico y la anisotropía elástica. Mecánicamente, B presenta un comportamiento creciente con la presión debido al aumento de la eficiencia de empaquetamiento, mientras que G se ablanda con la presión lo cual podría ser el prelude para una transición de fase. La compresibilidad del parámetro b tienen un fuerte impacto en los modos vibracionales con coeficientes de presión negativos. De forma general, el estudio del CdMoO_4 y $\text{FeVO}_4\text{-II}$ bajo presión permitió corroborar que la unidad más compresible en los compuestos ABO_4 son los conformados por el catión A y los oxígenos, además, que la deformación del poliedro formado por el catión B y oxígenos es diferente, ya que este tiende a deformarse cortantemente.

Apéndice A

Publicaciones y artículos en proceso

- First-principles study of $ATcO_4$ pertechnetates. P. B. Romero-Vázquez, S. López-Moreno, and D. Errandonea, *J. Phys. Chem. Solids* **171**, 110979 (2022).
- Stability of $FeVO_4$ -II under Pressure: a First-Principles Study. P. B. Romero-Vázquez, S. López-Moreno, and D. Errandonea, *Crystals* **12**, 1835 (2022).
- *Ab initio* study of $RaWO_4$: Comparison with isoelectronic tungstates. P. B. Romero-Vázquez and S. López-Moreno, *J. Solid State Chem.* **317 B**, 123709 (2023).
- Dynamical stability and physical properties of Fe dihalide nanowires. J. Meía-López, S. López-Moreno, J. Mazo-Zuluaga, P. B. Romero-Vázquez, and J. L. Morán-López, *Adv. Theor. Simul.* **317 B**, 2300085 (2023).
- Comment on "Pressure-directed mixed ionic-electronic to pure electronic conduction transition and enhanced grain boundary conductivity in solid electrolyte $CdMoO_4$ " [*Appl. Phys. Lett.* 121, 112102 (2022)]. S. López-Moreno, and P. B. Romero-Vázquez, [En revisión en Applied Physics Letters](#).
- First-principles study of $AREO_4$ perrhenates. P. B. Romero-Vázquez, and S. López-Moreno, [En proceso de escritura](#).

Bibliografía

- [1] D. Errandonea and F. J. Manjón. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals. *Prog. Mater. Sci.*, 53(4):711–773, 2008.
- [2] F. A. Rabuffetti, S. P. Culver, L. Suescun, and R. L. Brutchey. Structural disorder in $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba$) scheelite nanocrystals. *Inorg. Chem.*, 53(2):1056–1061, 2014.
- [3] M. Itoh, N. Fujita, and Y. Inabe. X-ray photoelectron spectroscopy and electronic structures of scheelite- and wolframite-type tungstate crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75:084705, 2006.
- [4] W. J. Alton and A. J. Barlow. Acoustic-wave propagation in tetragonal crystals and measurements of the elastic constants of calcium molybdate. *J. Appl. Phys.*, 38:3817–3820, 1967.
- [5] A. Erba, M.T. Ruggiero, T. M. Korter, and R. Dovesi. Piezo-optic tensor of crystals from quantum-mechanical calculations. *J. Chem. Phys.*, 143:144504, 2015.
- [6] L. Yuchen, J. Dechang, Z. Yu, Z. Yanchun, Z. Juanli, L. Qian, and L. Bin. Discovery of ABO_4 scheelites with the extra low thermal conductivity through high-throughput calculations. *J. Materiomics*, 6(4):702 – 711, 2020.
- [7] J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, D. Errandonea, F. J. Manjón, J. Pellicer-Porres, N. Garro, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauer, and G. Aquilanti. Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO_4 ($A = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu$) binary oxides. I: A review of recent *ab initio* calculations, ADXRD, XANES, and Raman studies. *Phys. Stat. sol. B*, 244(1):325–330, 2007.
- [8] E. Weigel and A. Trinkl. Zur kristallchemie des radiums, III. darstellung, kristallstruktur und atomradius des metallischen radiums. *Radiochim. Act.*, 10:78–82, 1968.
- [9] D. Errandonea, D. Santamaria-Pérez, S. N. Achary, A. K. Tyagi, P. Gall, and P. Gougeon. High-pressure x-ray diffraction study of $CdMoO_4$ and $EuMoO_4$. *J. Appl. Phys.*, 109(4):043510–043510–5, 2011.
- [10] J. Thirumalai, R. Chandramohan, and V. Saaminathan. *Synthesis and Luminescence Properties of $EuMoO_4$ Octahedron-Like Microcrystals*. INTECH Open Access Publisher, 2012.

- [11] D. Errandonea and F. J. Manjón. On the ferroelastic nature of the scheelite-to-fergusonite phase transition in orthotungstates and orthomolybdates. *Mater. Res. Bull.*, 44(4):807–811, 2009.
- [12] Y. Yu, P. Ju, D. Zhang, X. Han, X. Yin, L. Zheng, and C. Sun. Peroxidase-like activity of FeVO_4 nanobelts and its analytical application for optical detection of hydrogen peroxide. *Sens. Actuators, B*, 233:162–172, 2016.
- [13] J. González-Platas, S. López-Moreno, E. Bandiello, M. Bettinelli, and D. Errandonea. Precise characterization of the rich structural landscape induced by pressure in multifunctional FeVO_4 . *Inorg. Chem.*, 59(9):6623–6630, 2020.
- [14] S. López-Moreno, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, D. Martínez-García, Sadeque J. Patwe, S. Nagabhusan Achary, A. K. Tyagi, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, and C. Popescu. Stability of FeVO_4 under pressure: an X-ray diffraction and *First-principles* study. *Inorg. Chem.*, 57(13):7860–7876, 2018.
- [15] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, Y. Ueda, S. Kawasaki, M. Azuma, and M. Takano. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic properties of FeVO_4 -II. *J. Solid State Chem.*, 123(1):54–59, 1996.
- [16] P. Botella, S. López-Moreno, D. Errandonea, F. J. Manjón, J. A. Sans, D. Vie, and A. Vomiero. High-pressure characterization of multifunctional CrVO_4 . *J. Phys. Condens. Matter*, 32(38):385403, 2020.
- [17] D. Errandonea, O. Gomis, B. García-Domene, J. Pellicer-Porres, V. Katari, S. N. Achary, A. K. Tyagi, and C. Popescu. New polymorph of InVO_4 : a high-pressure structure with six-coordinated vanadium. *Inorg. Chem.*, 52(21):12790–12798, 2013.
- [18] M. Touboul and D. Ingrain. Syntheses et propriétés thermiques de InVO_4 et TlVO_4 . *J. Less Common Met.*, 71(1):55–62, 1980.
- [19] E. Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Z. Angew. Phys.*, 48(1):73–79, 1928.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864, 1964.
- [21] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 137(5A):A1441, 1965.
- [22] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133, 1965.
- [23] M. Born and W. Heisenberg. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, 84:457–484, 1985.
- [24] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54(3):1703, 1996.

- [25] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100(13):136406, 2008.
- [26] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785, 1988.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865, 1996.
- [28] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671, 1992.
- [29] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Electronic states in a periodic potential: band structure. *Solid State Phys.*, 166:87, 2010.
- [30] J. Singleton. *Band theory and electronic properties of solids*, volume 2. Oxford University Press, 2001.
- [31] J. A Steckel and D. Sholl. *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, 2009.
- [32] H. J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [33] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494, 1979.
- [34] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892, 1990.
- [35] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [36] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [37] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71:809–824, 1947.
- [38] M. C. Payne, M. P Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab-initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4):1045, 1992.
- [39] T. Poh, N. Ali, M Mac Aogáin, M. Hussain, M. Setyawati, K. Ng, and S. Chotirmall. Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives. *Part. Fibre Toxicol.*, 15, 11 2018.

- [40] A. Sommerfeld and N. H. Frank. The statistical theory of thermoelectric, galvano-and thermomagnetic phenomena in metals. *Rev. Mod. Phys.*, 3(1):1, 1931.
- [41] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Z. Phys.*, 52(7):555–600, 1929.
- [42] L. Brillouin and F. Bloch. Electronic theory of the cylindrical magnetron. In *Advances in Electronics and Electron Physics*, volume 3, pages 145–181. Elsevier, 1951.
- [43] R. F. W. Bader and T. T. Nguyen-Dang. Quantum theory of atoms in molecules–dalton revisited. In *Adv. Quantum Chem.*, volume 14, pages 63–124. Elsevier, 1981.
- [44] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, 91(5):893–928, 1991.
- [45] R. F. W. Bader, S. Johnson, T. H. Tang, and P. L. A. Popelier. The electron pair. *J. Phys. Chem.*, 100(38):15398–15415, 1996.
- [46] S. H. Zhang and R. F. Zhang. AELAS: Automatic elastic property derivations via high-throughput *first-principles* computation. *Comput. Phys. Commun.*, 220:403–416, 2017.
- [47] J. F. Nye. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.
- [48] F. Mouhat and F. X. Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, 90(22):224104, 2014.
- [49] G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, and K. A. Persson. Lattice instabilities in metallic elements. *Rev. Mod. Phys.*, 84(2):945, 2012.
- [50] G. Romain, P. Pullumbi, and F. X. Coudert. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *J. Phys.: Condens. Matter*, 28(27):275201, may 2016.
- [51] W. Voigt. *Lehrbuch kristallphysik*. Springer Berlin Heidelberg, 1928.
- [52] A. Reuss. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *J. Appl. Math. Mech.*, 9(1):49–58, 1929.
- [53] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. A*, 65(5):349–354, may 1952.
- [54] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, and T. Rouxel. Poisson’s ratio and modern materials. *Nat. Mater.*, 10(11):823–837, 2011.
- [55] S. F. Pugh. XCII. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 45(367):823–843, 1954.

- [56] Y. Tian, B. Xu, and Z. Zhao. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 33:93–106, 2012.
- [57] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski. Universal elastic anisotropy index. *Phys. Rev. Lett.*, 101:055504, 2008.
- [58] A. M. Kosevich. *The crystal lattice: phonons, solitons, dislocations, superlattices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [59] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting. Infrared studies in the 1-to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 63(1):55, 1959.
- [60] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, 55(1):65, 1983.
- [61] S. Anzellini and S. Boccato. A practical review of the laser-heated diamond anvil cell for university laboratories and synchrotron applications. *Crystals*, 10(6):459, 2020.
- [62] J. D. Barnett, S. Block, and G. J. Piermarini. An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.*, 44(1):1–9, 1973.
- [63] H. K. Mao, J. A. Xu, and P. M. Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 Kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 91(B5):4673–4676, 1986.
- [64] W. A. Bassett. Diamond anvil cell, 50th birthday. *High Pressure Res.*, 29(2):163–186, 2009.
- [65] P. Papon, J. Leblond, and P. H. E. Meijer. *Physics of Phase Transitions*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2002.
- [66] P. Ehrenfest. Leiden comm. suppl. *N 75B*, 1933.
- [67] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, and R. J. Needs. High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compounds. *Rev. Mod. Phys.*, 75(3):863, 2003.
- [68] S. López-Moreno, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, A. H. Romero, and D. Errandonea. *First-principles* calculations of electronic, vibrational, and structural properties of scheelite EuWO_4 under pressure. *Phys. Rev. B*, 84(6):064108, 2011.
- [69] D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, J. E. Proctor, F. Sapina, and M. Bettinelli. Theoretical and experimental study of the crystal structures, lattice vibrations, and band structures of monazite-type PbCrO_4 , PbSeO_4 , SrCrO_4 , and SrSeO_4 . *Inorg. Chem.*, 54(15):7524–7535, 2015.
- [70] G. K. Choi, J. R. Kim, S. H. Yoon, and K. S. Hong. Microwave dielectric properties of scheelite ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) and wolframite ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) AMoO_4 compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(8-9):3063–3067, 2007.

- [71] W. Van Westrenen, M. R. Frank, J. M. Hanchar, Y. Fei, R. J. Finch, and C. S. Zha. In situ determination of the compressibility of synthetic pure zircon ($ZrSiO_4$) and the onset of the zircon-reidite phase transition. *Am. Mineral.*, 89(1):197–203, 2004.
- [72] A. L. J. Pereira, D. Santamaría-Pérez, R. Vilaplana, D. Errandonea, C. Popescu, E. L. Da Silva, J. A. Sans, J. Rodríguez-Carvajal, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, A. Mujica, S. E. Radescu, A. Beltrán, A. Otero de la Rosa, M. Nalin, M. Mollar, and F. J. Majón. Experimental and theoretical study of $SbPO_4$ under compression. *Inorg. Chem.*, 59(1):287–307, 2019.
- [73] N. Najafvanzadeh, S. López-Moreno, D. Errandonea, P. Pavone, and C. Draxl. *First-principles* study of elastic and thermal properties of scheelite-type molybdates and tungstates. *Mater. Today Commun.*, 24:101089, 2020.
- [74] P. B. Romero-Vázquez, S. López-Moreno, and D. Errandonea. *First-principles* study of $ATcO_4$ pertechnates. *J. Phys. Chem. Solids*, 171:110979, 2022.
- [75] P. B. Romero-Vázquez and S. López-Moreno. *Ab initio* study of $RaWO_4$: Comparison with isoelectronic tungstates. *J. Solid State Chem.*, 317:123709, 2023.
- [76] P. B. Romero-Vázquez, S. López-Moreno, and D. Errandonea. Stability of $FeVO_4$ -II under pressure: A *First-Principles* study. *Crystals*, 12(12):1835, 2022.
- [77] A. Benmakhlouf, D. Errandonea, A. Bouhemadou, A. Bentabet, S. Maabed, M. Bouchenafa, and S. Bin-Omran. *Ab initio* study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type XWO_4 ($X = Ca, Sr, Ba$) compounds. *Int. J. Modern Phys. B*, 31(12):1750086, 2017.
- [78] H. Gueffaf, B. Lagoun, A. Guibadj, S. Maabed, and A. Gueddouh. DFT investigation of structural, electronic, elastic and optical properties of $SrMO_4$ ($M = Mo$ and W). *Commun. Theor. Phys.*, 68(4):536, 2017.
- [79] V. Monteseuro, J. Ruíz-Fuertes, J. Contreras-García, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, and D. Errandonea. High-pressure theoretical and experimental analysis of the bandgap of $BaMoO_4$, $PbMoO_4$, and $CdMoO_4$. *Appl. Phys. Lett.*, 115(1):012102, 2019.
- [80] Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams. Electronic band structures of the scheelite materials $CaMoO_4$, $CaWO_4$, $PbMoO_4$, and $PbWO_4$. *Phys. Rev. B*, 57:12738–12750, 1998.
- [81] R. Lacomba-Perales, D. Errandonea, A. Segura, J. Ruíz-Fuertes, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, J. López-Solano, A. Mujica, and A. Muñoz. A combined high-pressure experimental and theoretical study of the electronic band-structure of scheelite-type AWO_4 ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$) compounds. *J. Appl. Phys.*, 110(4):043703, 2011.
- [82] R. Jindal, H. C. Gupta, and M. M. Sinha. A normal coordinate analysis of $AMoO_4$ crystals ($A = Sr, Ba$ and Pb). *Philosophical Magazine*, 94(2):208–220, 2014.

- [83] F. J. Manjón, D. Errandonea, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, N. Garro, J. Pellicer-Porres, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, and O. Tschauner. Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO_4 ($A = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu$) binary oxides. II: Towards a systematic understanding. *Phys. Status Solidi B*, 244(1):295–302, 2007.
- [84] J. P. Bastide. Simplified systematics of the compounds ABX_4 ($X = O, F$) and possible evolution of their crystal-structures under pressure. *J Solid State Chem.*, 71(1):115–120, 1987.
- [85] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 32(5):751–767, Sep 1976.
- [86] W. A. Crichton, M. Merlini, H. Müller, J. Chantel, and M. Hanfland. The high-pressure monazite-to-scheelite transformation in $CaSeO_4$. *Mineral. Mag.*, 76(4):913–923, 2012.
- [87] R. O. Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Rev. Mod. Phys.*, 87:897–923, Aug 2015.
- [88] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999.
- [89] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O. A. Vydrov, and J. G. Ángyán. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Phys. Rev. B*, 79:155107, 2009.
- [90] K. Momma and F. Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [91] V. Wang, N. Xu, J. Cheng Liu, G. Tang, and W. T. Geng. VASPKIT: a user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Comput. Phys. Commun.*, 267:108033, 2021.
- [92] K. Parlinski. Computer Code PHONON. See: <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon>, 2008.
- [93] P. Lode and P.L.A. Popelier. The QTAIM perspective of chemical bonding, 2014.
- [94] Alberto Otero-de-la Roza, MA Blanco, A Martín Pendás, and Víctor Luaña. CRITIC: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. *Comput. Phys. Commun.*, 180(1):157–166, 2009.
- [95] A. Otero-de-la Roza, E. R. Johnson, and V. Luaña. CRITIC2: a program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Comput. Phys. Commun.*, 185(3):1007–1018, 2014.
- [96] Y. Le Page and Paul Saxe. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Phys. Rev. B*, 65:104104, Feb 2002.

- [97] A. M. Huerta-Flores, I. Juárez-Ramírez, L. M. Torres-Martínez, J. E. Carrera-Crespo, T. Gómez-Bustamante, and O. Sarabia-Ramos. Synthesis of $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba$) photocatalysts and their potential application for hydrogen evolution and the degradation of tetracycline in water. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 356:29 – 37, 2018.
- [98] J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, N. L. Marana, R. O. da Silva, R. L. Tranquilin, M. R. Joya, P. S. Pizani, J. A. Varela, J. R. Sambrano, M. Siu Li, E. Longo, and J. A. Electronic structure and optical properties of $BaMoO_4$ powders. *Curr. Appl. Phys.*, 10(2):614 – 624, 2010.
- [99] S. P. Culver, F. A. Rabuffetti, S. Zhou, M. Mecklenburg, Y. Song, B. C. Melot, and R. L. Brutchey. Low-temperature synthesis of $AMoO_4$ ($A = Ca, Sr, Ba$) scheelite nanocrystals. *Chem. Mater.*, 25(20):4129–4134, 2013.
- [100] D. Errandonea, D. Santamaria-Pérez, V. Grover, S. N. Achary, and A. K. Tyagi. High-pressure X-ray diffraction study of bulk and nanocrystalline $PbMoO_4$. *J. Appl. Phys.*, 108(7):073518, 2010.
- [101] R. M. Hazen, L. W. Finger, and J. W. E. Mariathasan. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *J. Phys. Chem. Solids*, 46(2):253–263, 1985.
- [102] V. Panchal, N. Garg, S. N. Achary, A. K. Tyagi, and Surinder M. Sharma. Equation of state of scheelite-structured $ZrGeO_4$ and $HfGeO_4$. *J. Phys. Condens. Matter*, 18(35):8241, 2006.
- [103] V. Mendoza Estrada, E. Castaño González, A. González García, and R. González Hernández. Efectos de intercambio y correlación en las propiedades estructurales y electrónicas del TiO_2 en la fase rutilo. *Ciencia en Desarrollo*, 8(1):161–168, 2017.
- [104] S. D. Rama Rao, S. Roopas Kiran, and V. R. K. Murthy. Correlation between structural characteristics and microwave dielectric properties of scheelite $Ca_{1-x}Cd_xMoO_4$ solid solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(11):3532–3537, 2012.
- [105] J. Kim, J. H. Choi, J. M. Jeong, Y. M. Kim, I. H. Suh, J. P. Kim, and Y. J. Kim. Electron crystallography of $CaMoO_4$ using high voltage electron microscopy. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 28(3):391–396, 2007.
- [106] M. Kowalkińska, P. Głuchowski, T. Swebosci, T. Ossowski, A. Ostrowski, W. Bednarski, J. Karczewski, and A. Zielińska-Jurek. Scheelite-type wide-bandgap ABO_4 compounds ($A = Ca, Sr, Ba$; $B = Mo$ and W) as potential photocatalysts for water treatment. *J. Phys. Chem. C*, 125(46):25497–25513, 2021.
- [107] R. Lacomba-Perales, J. Ruíz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez-García, and A. Segura. Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius. *Europhys. Lett.*, 83(3):37002, 2008.

- [108] A. Jayaraman, B. Batlogg, and L. G. VanUitert. Effect of high pressure on the Raman and electronic absorption spectra of PbMoO_4 and PbWO_4 . *Phys. Rev. B*, 31:5423, 1985.
- [109] Y. B. Abraham, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams, G. Eric Matthews, and A. R. Tackett. Electronic structure of oxygen-related defects in PbWO_4 and CaMoO_4 crystals. *Phys. Rev. B*, 64(24):245109, 2001.
- [110] T. R. McGuire and M. W. Shafer. Ferromagnetic europium compounds. *J. Appl. Phys.*, 35(3):984–988, 1964.
- [111] Y. Abraham, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams. Electronic structure and optical properties of CdMoO_4 and CdWO_4 . *Phys. Rev. B*, 62:1733–1741, 2000.
- [112] R. Vali. Electronic properties and phonon spectra of SrMoO_4 . *Comp. Mater. Science*, 50(9):2683–2687, 2011.
- [113] V. Panchal, N. Garg, H. K. Poswal, D. Errandonea, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, and E. Cavalli. High-pressure behavior of CaMoO_4 . *Phys. Rev. Mater.*, 1(4):043605, 2017.
- [114] J. M. Farley, G. A. Saunders, and D. Y. Chung. Elastic properties of scheelite structure molybdates and tungstates. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 8(6):780–786, 1975.
- [115] D. Y. Chung and Y. Li. Elastic constants of single crystal strontium molybdate SrMoO_4 . *Phys. Lett. A*, 34(7):392–394, 1971.
- [116] S. Mondal, G. Vaitheeswaran, B. J. Kennedy, C. Chay, S. Injac, and D. Errandonea. Crystal structure and phase transition of TlReO_4 : a combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Condens. Matter*, 33(36):065403, 2011.
- [117] K. Li, Z. Ding, and D. Xue. Electronegativity-related bulk moduli of crystal materials. *Phys. Stat. sol. B*, 248(5):1227–1236, 2011.
- [118] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, and E. Ateser. The *first-principles* studies of the MgB_7 compound: Hard material. *Intermetallics*, 39:84–88, 2013.
- [119] X. Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 19(9):1275–1281, 2011.
- [120] E. Sarantopoulou, C. Raptis, S. Ves, D. Christofilos, and G. A. Kourouklis. Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO_4 : an anharmonicity study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14(39):8925, 2002.
- [121] A. Jayaraman, S. Y. Wang, S. R. Shieh, S. K. Sharma, and L. C. Ming. High-pressure Raman study of SrMoO_4 up to 37 GPa and pressure-induced phase transitions. *J. Raman Spectrosc.*, 26(6):451–455, 1995.

- [122] A. Jayaraman, S. Y. Wang, and S. K. Sharma. High-pressure Raman investigation on CdMoO₄ and pressure-induced phase transformations. *Phys. Rev. B*, 52(14):9886, 1995.
- [123] D. Christofilos, J. Arvanitidis, E. Kampasakali, K. Papagelis, S. Ves, and G. A. Kourouklis. High-pressure Raman study of BaMoO₄. *Phys. Status Solidi B*, 241(14):3155–3160, 2004.
- [124] E. O. Gomes, G. S. Fabris, M. M. Ferrer, F. V. Motta, M. R. Bomio, J. Andres, E. Longo, and J. R. Sambrano. Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems. *Comput. Mater. Sci.*, 170:109176, 2019.
- [125] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, S. López-Moreno, J. González, O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjón, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, A. Friedrich, I. A. Tupitsyna, and L. L. Nagornaya. High-pressure Raman spectroscopy and lattice-dynamics calculations on scintillating mgwo₄: Comparison with isomorphic compounds. *Phys. Rev. B*, 83:214112, Jun 2011.
- [126] S. López-Moreno and D. Errandonea. *Ab initio* prediction of pressure-induced structural phase transitions of CrVO₄-type orthophosphates. *Phys. Rev. B*, 86(10):104112, 2012.
- [127] F. J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, and A. Muñoz. Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure II PbWO₄. *Phys. Rev. B*, 74(14):144112, 2006.
- [128] C. Cozzini, G. Angloher, C. Bucci, F. von Feilitzsch, D. Hauff, S. Henry, T. Jagemann, J. Jochum, H. Kraus, and B. Majorovits. Detection of the natural α decay of tungsten. *Phys. Rev. C*, 70(6):064606, 2004.
- [129] L. Cheng, P. Liu, S. X. Qu, and H. W. Zhang. Microwave dielectric properties of AWO₄ (A= Ca, Ba, Sr) ceramics synthesized via high energy ball milling method. *J. Alloys Compd.*, 581:553–557, 2013.
- [130] W. Chen, Y. Inagawa, T. Omatsu, M. Tateda, N. Takeuchi, and Y. Usuki. Diode-pumped, self-stimulating, passively Q-switched Nd³⁺: PbWO₄ Raman laser. *Opt. Commun.*, 194(4-6):401–407, 2001.
- [131] M. Ackerman, E. Kim, P. F. Weck, W. Chernesky, and K. R. Czerwinski. Technetium incorporation in scheelite: insights from *first-principles*. *Dalton Trans.*, 45(45):18171–18176, 2016.
- [132] V. V. Laguta, M. Nikl, and S. Zazubovich. Luminescence and decay of excitons in lead tungstate crystals. *Radiat. Meas.*, 42(4):515–520, 2007.
- [133] E. F. Paski and M. W. Blades. Analysis of inorganic powders by time-wavelength resolved luminescence spectroscopy. *Anal. Chem.*, 60(11):1224–1230, 1988.

- [134] T. Shigeomi, S. Kenji, and E. Takao. Ionic conduction properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{WO}_{4+\delta}$ $M = \text{Pr, Tb}$. *Mater. Res. Bull.*, 34(2):193–202, 1999.
- [135] D. Christofilos, K. Papagelis, S. Ves, G. A. Kourouklis, and C. Raptis. High-pressure Raman study and lattice dynamical calculations for SrWO_4 . *J. Phys. Condens. Matter*, 14(47):12641, 2002.
- [136] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjón, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, and G. Aquilanti. High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 . *Phys. Rev. B*, 72:174106, 2005.
- [137] G. J. P. Deblonde, A. B. Kersting, and M. Zavarin. Open questions on the environmental chemistry of radionuclides. *Commun. Chem.*, 3:167, 2020.
- [138] P. S. Butkalyuk, I. L. Butkalyuk, S. V. Tomilin, A. S. Kupriyanov, R. G. Abdulloev, A. A. Kolobova, and K. V. Rotmanov. A study of the interaction of radium salts with construction materials. *Radiochem.*, 63:307–315, 2021.
- [139] V.L. Vinograd, F. Brandt, K. Rozov, M. Klinkenberg, K. Refson, B. Winkler, and D. Bosbach. Solid-aqueous equilibrium in the $\text{BaSO}_4\text{-RaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: First-principles calculations and a thermodynamic assessment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 122:398–417, 2013.
- [140] Artem V. Matyskin, R. Ylmen, P. Lagerkvist, H. Rameback, and C. Ekberg. Crystal structure of radium sulfate: An X-ray powder diffraction and density functional theory study. *J. Solid State Chem.*, 253:15–20, 2017.
- [141] P. L. Brown, C. Ekberg, and Artem V. M. On the solubility of radium and other alkaline earth sulfate and carbonate phases at elevated temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 255:88–104, 2019.
- [142] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjón, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauner, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, and G. Aquilanti. Determination of the high-pressure crystal structure of BaWO_4 and PbWO_4 . *Phys. Rev. B*, 73(22):224103, 2006.
- [143] E. Gurmen, E. Daniels, and J. S. King. Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by neutron diffraction. *J. Chem. Phys.*, 55(3):1093–1097, 1971.
- [144] F. J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, J. López-Solano, A. Mujica, A. Muñoz, and G. Aquilanti. Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure I. BaWO_4 . *Phys. Rev. B*, 74(14):144111, 2006.
- [145] D. Errandonea and A. B. Garg. Recent progress on the characterization of the high-pressure behaviour of AVO_4 orthovanadates. *Prog. Mater. Sci.*, 97:123–169, 2018.

- [146] I. P. Carvalho, A. F. Lima, and M. V. Lalic. Theoretical study of electronic and optical properties of the scheelite MWO_4 ($M= Ca, Sr$ or Ba) compounds by applying the modified becke-johnson exchange-correlation potential. *Opt. Mater.*, 92:187–194, 2019.
- [147] M. Gluyas, F. D. Hughes, and B. W. James. The elastic constants of calcium tungstate, 4.2-300 K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 6(17):2025–2037, 1973.
- [148] C. Kavitha, C. Narayana, B. E. Ramachandran, N. Garg, and S. M. Sharma. Acoustic phonon behavior of $PbWO_4$ and $BaWO_4$ probed by low temperature Brillouin spectroscopy. *Solid State Commun.*, 202:78–84, 2015.
- [149] M. Nicol and J. F. Durana. Vibrational raman spectra of $CaMoO_4$ and $CaWO_4$ at high pressures. *J. Chem. Phys.*, 54:1436–1440, 1971.
- [150] J. F. Scott. Lattice perturbations in $CaWO_4$ and $CaMoO_4$. *J. Chem. Phys.*, 48(2):874–876, 1968.
- [151] T. Thongtem, A. Phuruangrat, and S. Thongtem. Microwave-assisted synthesis and characterization of $SrMoO_4$ and $SrWO_4$ nanocrystals. *J. Nanopart. Res.*, 12(6):2287–2294, 2010.
- [152] P. J. Miller, R. K. Khanna, and E. R. Lippincott. Studies of coupled molybdate and tungstate vibrations. *J. Phys. Chem. Solids*, 34(3):533–540, 1973.
- [153] D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, K. K. Mishra, and A. Polian. *In-situ* high-pressure Raman scattering studies in $PbWO_4$ up to 48 GPa. *J. Alloys Compd.*, 667:36–43, 2016.
- [154] T. Ishida and H. Mazaki. Superconducting transition of electrodeposited technetium. *Phys. Rev. B*, 20(1):131, 1979.
- [155] G. H. Cartledge. The mechanism of the action of inorganic inhibitors. *Br. Corros. J.*, 1(8):293–302, 1966.
- [156] R. D. W. Kemmitt and R. D. Peacock. *The chemistry of manganese, technetium and rhenium: Pergamon texts in inorganic chemistry*. Elsevier, 2016.
- [157] E. Holm. Radioanalytical studies of Tc in the environment: progress and problems. *Radiochim. Acta*, 63(s1):57–68, 1993.
- [158] C. A. Marjerrison, C. Mauws, A. Z. Sharma, C. R. Wiebe, S. Derakhshan, C. Boyer, B. D. Gaulin, and J. E. Greedan. Structure and magnetic properties of $KRuO_4$. *Inorg. Chem.*, 55(24):12897–12903, 2016.
- [159] J. Yamaura and Z. Hiroi. Crystal structure and magnetic properties of the 5d transition metal oxides $AOsO_4$ ($A= K, Rb, Cs$). *Phys. Rev. B*, 99(15):155113, 2019.

- [160] C. Chay, M. Avdeev, H. E. A. Brand, S. Injac, T. A. Whittle, and B. J. Kennedy. Crystal structures and phase transition behaviour in the $5d$ transition metal oxides $A\text{ReO}_4$ $A = \text{Ag, Na, K, Rb, Cs}$ and Tl . *Dalton Trans.*, 48(47):17524–17532, 2019.
- [161] B. Kanellakopulos. Zur kenntnis der hochtemperaturmodifikation einiger verbindungen des typs MeIXO_4 ($\text{Me} = \text{Cs, Tl}$; $X = \text{Re, Tc, Cl}$). *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 28(3):813–816, 1966.
- [162] E. G. Konstantin, L. N. Grushevschkaya, S. V. Kryutchkov, V. A. Pustovalov, and V. V. Obruchikov. Investigation of phase transitions and other physico-chemical properties of pertechnetates and perrhenates of alkali and organic cations. *Radiochim. Acta*, 63:221–224, 1993.
- [163] K. E. German, M. S. Grigoriev, B. L. Garashchenko, A. V. Kopytin, and E. A. Tyupina. Redetermination of the crystal structure of NaTcO_4 at 100 and 296 K based on single-crystal X-ray data. *Acta Cryst.*, E73(7):1037–1040, 2017.
- [164] K. S. Von. Die kristallstruktur von natrium- und silberpertechnetat. *Z. Naturforsch, A*, 17a:630, 1962.
- [165] B. Krebs and K.D. Hasse. Refinements of the crystal structures of KTcO_4 , KReO_4 and OsO_4 . the bond lengths in tetrahedral oxoanions and oxides of $d0$ transition metals. *Acta Cryst.*, B32(5):1334–1337, 1976.
- [166] J. Weaver, C. Z. Soderquist, N. M. Washton, A. S. Lipton, P. L. Gassman, W. W. Lukens, A. A. Kruger, N. A. Wall, and J. S. McCloy. Chemical trends in solid alkali pertechnetates. *Inorg. Chem.*, 56(5):2533–2544, 2017.
- [167] B. J. McDonald and G. J. Tyson. The crystal structure of caesium, ammonium and potassium pertechnetates. *Acta Cryst.*, 15(1):87, 1962.
- [168] B. J. Kennedy, S. Injac, G. J. Thorogood, H. E. A. Brand, and F. Poineau. Structures and phase transitions in pertechnetates. *Inorg. Chem.*, 58(15):10119–10128, 2019.
- [169] P. L. Gassman, J. S. McCloy, C. Z. Soderquist, and M. J. Schweiger. Raman analysis of perrhenate and pertechnetate in alkali salts and borosilicate glasses. *J. Raman Spectrosc.*, 45(1):139–147, 2014.
- [170] A. Müller and B. Krebs. Infrarotspektren von ammonium-und thallium (I) pertechat. *Z. Naturforsch, A: Phys. Sci.*, 20(7):967–968, 1965.
- [171] S. Mukherjee, S. Mondal, B. J. Kennedy, and G. Vaitheeswaran. Ab-initio study of the electronic structure and lattice dynamics of scheelite type AgTcO_4 . *Phys. Status Solidi B*, 2023.
- [172] D. Errandonea, L. Gracia, A. Beltran, A. Vegas, and Y. Meng. Pressure-induced phase transitions in AgClO_4 . *Phys. Rev. B*, 84:064103, 2021.

- [173] J. Navarro-Sanchez, I. Mullor-Ruíz, C. Popescu, D. Santamaria-Perez, A. Segura, D. Errandonea, and C. González-Platas, J. nd Marti-Gastaldo. Peptide metal–organic frameworks under pressure: flexible linkers for cooperative compression. *Dalton Trans.*, 47:10654–10659, 2018.
- [174] G. Shwetha, V. Kanchana, K. Ramesh Babu, G. Vaitheeswaran, and M. C. Valsakumar. High-pressure structural stability and optical properties of scheelite-type ZrGeO_4 and HfGeO_4 x-ray phosphor hosts. *J. Phys. Chem. C*, 118(8):4325–4333, 2014.
- [175] G. M. Bhalerao, O. Cambon, J. Haines, C. Levelut, A. Mermet, S. Sirotkin, B. Me-naert, J. Debray, I. Baraille, C. Darrigan, and M. Rerat. Brillouin spectroscopy, calculated elastic and bond properties of GaAsO_4 . *Inorg. Chem.*, 49(20):9470–9478, 2010.
- [176] D. Errandonea. High pressure crystal structures of orthovanadates and their properties. *J. Appl. Phys.*, 128(4):040903, 2020.
- [177] R. M. Hazen and R. M. Mariathasan. Bismuth vanadate: A high-pressure, high-temperature crystallographic study of the ferroelastic-paraelastic transition. *Science*, 216:991–993, 1982.
- [178] M. Marqués, M. Flórez, J. M. Recio, L. Gerward, and J. Staun Olsen. Structure and stability of ZrSiO_4 under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 74:014104, Jul 2006.
- [179] J. W. E. Mariathasan, L. W. Finger, and R. M. Hazen. High-pressure behavior of LaNbO_4 . *Act. Cryst.*, 41(3):179–184, 1985.
- [180] R. H. Busey and O. L. Keller. Structure of the aqueous pertechnetate ion by Raman and infrared spectroscopy. Raman and infrared spectra of crystalline KTcO_4 , KReO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Phys.*, 41(1):215–225, 1964.
- [181] M. J. Sarsfield, A. D. Sutton, F. R. Livens, I. May, and R. J. Taylor. Raman spectroscopy of silver pertechnetate. *Acta Cryst.*, C59(6):i45–i46, 2003.
- [182] N. Clavier, R. Podor, and N. Dacheux. Crystal chemistry of the monazite structure. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31(6):941–976, 2011.
- [183] P. Rögner and K. J. Range. The crystal structure of β -Thallium perrhenate. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619(6):1017–1022, 1993.
- [184] A. Atzesdorfer and K. J. Range. Sodium metaperrhenate, NaReO_4 : high-pressure synthesis of single crystals and structure refinement. *Z. Naturforsch.*, 50B(9):1417–1418, 1995.
- [185] J. C. Morrow. The crystal structure of KReO_4 . *Acta Cryst.*, 13(5):443–445, 1960.
- [186] F. M. Jaeger and J. Beintema. The crystal structure of cesium-, thallium- and rubidiumperrhenate. *Proc. Akad. Wetenschappen*, 36:523–528, 1933.

- [187] P. Rögner and K. J. Range. The crystal structure of β -CsReO₄, the room-temperature modification of cesium perrhenate. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 48(5):685–687, 1993.
- [188] A. Jayaraman, G. A. Kourouklis, L. G. Van Uitert, W. H. Grodkiewicz, and R. G. Maines. A high-pressure Raman study of KReO₄, RbReO₄ and CsReO₄ to 25 GPa and pressure-induced phase transitions. *Physica A*, 156(1):325–340, 1989.
- [189] J. M. Ablett, J. P. Rueff, S. R. Shieh, C. C. Kao, and S. Wang. Possible evidence for high-pressure induced charge transfer in thallium rhenium oxide at room temperature. *Phys. Rev. B*, 92(1):014113, 2015.
- [190] L. C. Ming, A. Jayaraman, S. R. Shieh, and Y. H. Kim. In situ high-pressure x-ray-diffraction study of TlReO₄ to 14.5 GPa: Pressure-induced phase transformations and the equation of state. *Phys. Rev. B*, 51(18):12100, 1995.
- [191] J. Spitaler, C. Ambrosch, E. Nachbaur, F. Belaj, H. Gomm, and F. Netzer. Bonding and physical properties of the scheelite-type materials AgReO₄ and NaReO₄. *Phys. Rev. B*, 67(11):115127, 2003.
- [192] W. Pies and A. Weiss. f1218, XIX. 2.3. 3 oxomolybdates with O²⁻ as additional anion. In *Key Elements: d4–d8-Elements*, pages 220–221. Springer, 1977.
- [193] K. H. Tytko and D. Gras. *Oxomolybdenum species in aqueous solutions. oxomolybdenum species in nonaqueous solvents. oxomolybdenum species in melts. peroxomolybdenum species*, pages 1–207. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988.
- [194] R. J. C. Brown, R. M. Lynden-Bell, I. R. McDonald, and M. T. Dove. Crystalline potassium perrhenate: a study using molecular dynamics and lattice dynamics. *J. Phys. Condens. Matter*, 6(46):9895, 1994.
- [195] D. Errandonea, R. S. Kumar, M. Xinghua, and T. Chaoyang. High-pressure X-ray diffraction study of SrMoO₄ and pressure-induced structural changes. *J. Solid State Chem.*, 181(2):355 – 364, 2008.
- [196] V. Panchal, N. Garg, and S. M. Sharma. Raman and X-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures. *J. Phys. Condens. Matter*, 18(16):3917–3929, 2006.
- [197] S. R. Shieh, L. C. Ming, and A. Jayaraman. Pressure-induced phase transitions in CdMoO₄: An in-situ high pressure X-ray diffraction study up to 52 GPa. *J. Phys. Chem. Solids*, 57(2):205–209, 1996.
- [198] D. Errandonea, M. Somayazulu, and D. Häusermann. Phase transitions and amorphization of CaWO₄ at high pressure. *Phys. Rev. B*, 235(1):162–169, 2003.
- [199] T. Qin, S. Duan, D. Yue, J. Li, Q. Wang, F. Wang, W. Chen, X. Wang, Y. Zheng, and C. Gao. Pressure-directed mixed ionic–electronic to pure electronic conduction transition and enhanced grain boundary conductivity in solid electrolyte CdMoO₄. *Appl. Phys. Lett.*, 121(11):112102, 2022.

- [200] A. Jayaraman, S. Y. Wang, and S. K. Sharma. High-pressure Raman investigation on CdMoO₄ and pressure-induced phase transformations. *Phys. Rev. B*, 52(14):9886, 1995.
- [201] M. Daturi, G. Busca, M. M. Borel, A. Leclaire, and P. Piaggio. Vibrational and XRD study of the system CdWO₄–CdMoO₄. *J. Phys. Chem. B*, 101(22):4358–4369, 1997.
- [202] D. Christofilos, S. Ves, and G. A. Kourouklis. Pressure induced phase transitions in alkaline earth tungstates. *Phys. Status Solidi B*, 198(1):539–544, 1996.
- [203] E. Arisi, S. A. Sánchez, F. Leccabue, B. E. Watts, G. Bocelli, F. Calderón, G. Calestani, and L. Righi. Preparation and characterization of AlVO₄ compound. *J. Mater. Sci.*, 39(6):2107–2111, 2004.
- [204] J. Müller and J.C. Joubert. Synthèse sous haute pression d’oxygene d’une forme dense ordonnee de FeVO₄ et mise en evidence d’une variete allotropique de structure CrVO₄. *J. Solid State Chem.*, 14(1):8–13, 1975.
- [205] E. J. Baran. Materials belonging to the CrVO₄ structure type: preparation, crystal chemistry and physicochemical properties. *J. Mater. Sci.*, 33(10):2479–2497, 1998.
- [206] M. Balamurugan, G. Yun, K. S. Ahn, and S. H. Kang. Revealing the beneficial effects of FeVO₄ nanoshell layer on the BiVO₄ inverse opal core layer for photoelectrochemical water oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 121(14):7625–7634, 2017.
- [207] Y. Hotta, Y. Ueda, N. Nakayama, K. Kosuge, S. Kachi, M. Shimada, and M. Koizumi. Pressure-products diagram of FeVO₄ system ($0 \leq x \leq 0.5$). *J. Solid State Chem.*, 55(3):314–319, 1984.
- [208] M. J. Isasi, R. Saž-Puche, M. L. Veiga, C. Pico, and A. Jerez. Synthesis and magnetic properties of crystalline CrVO₄. *Mater. Res. Bull.*, 23(4):595–601, 1988.
- [209] M. Touboul and P. Toledano. Structure du vanadate d’indium: InVO₄. *Acta Cryst.*, 36(2):240–245, 1980.
- [210] S. López-Moreno, P. Rodríguez-Hernández, A. Munoz, and D. Errandonea. *First-principles* study of InVO₄ under pressure: phase transitions from CrVO₄-to AgMnO₄-type structure. *Inorg. Chem.*, 56(5):2697–2711, 2017.
- [211] P. Botella, D. Errandonea, A. B. Garg, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, S. N. Achary, and A. Vomiero. High-pressure characterization of the optical and electronic properties of InVO₄, InNbO₄, and InTaO₄. *SN Appl. Sci.*, 1(5):389, 2019.
- [212] J. Singh, S. S. Sushree, V. Venkatakrishnan, G. Vaitheeswaran, and D. Errandonea. High-pressure study of the aurophilic topological dirac material aui. *J. Alloys Compd.*, 928:167178, 2022.
- [213] Y. Prawoto. Seeing auxetic materials from the mechanics point of view: A structural review on the negative poisson’s ratio. *Comput. Mater. Sci.*, 58:140–153, 2012.