

POTENCIALES DE INTERACCIÓN
EN CRISTALES IÓNICOS.
APLICACIONES EN TERMODINÁMICA DE
ELPASOLITAS ESTEQUIOMÉTRICAS.

Andrés Soto Bubert - Roberto Acevedo Llanos.

Tabla de contenidos.

Potenciales de interacción en cristales iónicos. Aplicaciones en termodinámica de elpasolitas estequiométricas.

CONTENIDO	Página
I.1 Introducción.	3
I.2 Obtención de la Constante de Madelung.	5
I.2.1 Potencial Coulómbico y Constantes de Madelung para cristales binarios	5
I.2.2 Cristal mono dimensional.	7
I.2.3 Cristal binario: NaCl(s).	9
I.2.4 Breve reseña histórica de métodos empleados para evaluar las Constantes de Madelung.	11
I.2.5 Método de Ewald.	13
I.2.6 Suma de Ewald el espacio directo.	22
I.2.7 Función error.	24
I.2.8 Método del potencial coulómbico atenuado.	25
I.2.9 Algunas relaciones matemáticas de interés.	29
I.3 Potencial de repulsión de Born.	33
I.4 Potenciales de Born – Mayer – Bückingham.	35
I.5 Potenciales de Bückingham. Adición del potencial de Van der Waals.	36
I.6 Cálculo de las constantes de Madelung para cristales ternarios, cuaternarios o multicomponentes. Metodología para la generalización de la definición de la constante de Madelung.	38

I.7 Algunos datos útiles para elpasolitas estequiométricas.	43
I.8 Cálculos de la energía de Born - Mayer aplicados en elpasolitas del tipo y K_2NaScF_6 K_2NaGaF_6.	48
I.9 Cálculos de la energía de Van der Waals aplicados en elpasolitas del tipo y K_2NaScF_6 K_2NaGaF_6.	52
I.10 Resultados obtenidos para el cálculo de potenciales en elpasolitas estequiométricas compuestas por iones lantánidos.	54
I.11 Conclusiones.	71
I.12 Referencias.	79
I.13 Anexos.	82

I.1 - Introducción.

Para cristales iónicos, la energía de cohesión puede ser estimada sumando las energías, derivadas de las interacciones de largo alcance (C), energías del tipo Madelung. Este potencial de origen y naturaleza coulombica depende básicamente del arreglo geométrico de las cargas electrostáticas y de las distancias relativas entre éstas. Otros modelos existentes contemplan términos adicionales originando modelos de cálculo físicamente razonables, con la inclusión explícita de términos del tipo Born-Mayer (B-M) y van der Waals (VdW). De esta forma, en el caso de las sales estequiométricas demostraremos que el cociente $C : B - M : VdW = (1/1) : (1/6) : (1/13)$, mostrando la necesidad de incorporar términos adicionales y distintos al Coulombico, si se desea calcular valores para las energías reticulares y calores de formación.

Con relación al potencial de campo cristalino, el cual es relevante al momento de estudiar la ruptura de la degeneración orbital accidental de las auto-funciones del hamiltoniano electrónico para $l = 2(d)$ y $l = 3(f)$, es posible utilizando argumentos simples de simetría y de paridad encontrar las combinaciones adecuadas de armónicos esféricos, debidamente ponderadas por valores de esperanza de la potencia k-ésima de r (módulo del vector relativo entre las distancias de los electrones y del núcleo). En principio, podríamos

incluir estos términos en la partición y estimar en forma más acuciosa las energías mencionadas en el párrafo anterior [1, 2]. Es relevante, en este punto de la discusión mencionar que un modelo más representativo debe necesariamente incorporar correcciones del tipo relativista. Este y otros temas relacionados con esquemas de cálculo más sofisticados no serán incorporados en los cálculos que desarrollaremos a lo largo de este Capítulo. Trabajaremos, en consecuencia, con aquellos términos más representativos desde un punto de vista de la termodinámica clásica. En la sección a ser desarrollada, procederemos a particionar la función de Hamilton en tres términos y procederemos a ilustrar la estrategia y los criterios de convergencias utilizados en cada uno de los casos. En función de estos cálculos, obtenemos valores de energías reticulares para familias variadas de elpasolitas y posteriormente, empleando un ciclo termoquímico del tipo Born-Haber, realizamos predicciones con relación a calores de formación.

I.2 Obtención de la Constante de Madelung

I.2.1 Potencial Coulómbico y Constantes de Madelung para cristales binarios.

Consideremos el esquema de cálculo para el potencial de largo alcance en el caso de un cristal iónico, bajo el supuesto básico que estamos trabajando con distribuciones de cargas esféricas, centrada en cada ión y que las interacciones entre estas cargas son de origen y naturaleza coulómbica. El potencial es de la forma:

$$V = \sum_{i < j} V_{ij} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j}{\rho_{ij}} \quad (1.1)$$

donde, z_i y z_j corresponden a las cargas asociadas a los iones i -ésimo y j -ésimo. De igual forma, ρ_{ij} , corresponde a la distancia relativa entre estos iones y ϵ_0 , se refiere a la permitividad en el vacío. Una expresión general, para el potencial coulómbico de un cristal binario, es de la forma:

$$V_c = \frac{e^2 z_+ z_-}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{i < j} \frac{\pm 1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

En la expresión anterior, R representa una suerte de distancia de referencia, respecto a la cual se evalúa la sumatoria a lo largo de las tres

direcciones de polarización del cristal. Se trata de una constante con dimensiones de distancia, de forma tal que r_{ij} , resulta ser adimensional y es homologado con las coordenadas reducidas en el cristal. De este modo se cumple que $Rr_{ij} = \rho_{ij}$. Adicionalmente, el término $A = -\sum_{i < j} \frac{\pm 1}{r_{ij}}$, representa la suma de la serie de términos en tres dimensiones, de todas las interacciones posibles de los iones involucrados, excluyendo la interacción del ión consigo mismo.

La expresión anterior es válida para cristales cuya fórmula empírica es del tipo $AB(s)$. La sumatoria a lo largo de las tres direcciones del cristal de los recíprocos de los vectores reticulares es conocida como constante de Madelung. En su cálculo se utiliza un valor tal de R, correspondiente a la distancia más pequeña entre el catión y el anión en el cristal. Existen otras posibilidades, tales como el de emplear el parámetro de red de un cristal como unidad de distancia. Este camino, conduce a un valor distinto para la constante de Madelung, lo cual significaría redefinir los parámetros reticulares r_{ij} [3]. En definitiva, el criterio debe ser que, con independencia del método utilizado, el valor de la energía reticular debe ser invariante, cuestión que siempre se cumple en todos los cálculos teóricos realizados.

Introduzcamos una generalización de la constante de Madelung, de la sección anterior, válida para cualquier cristal.

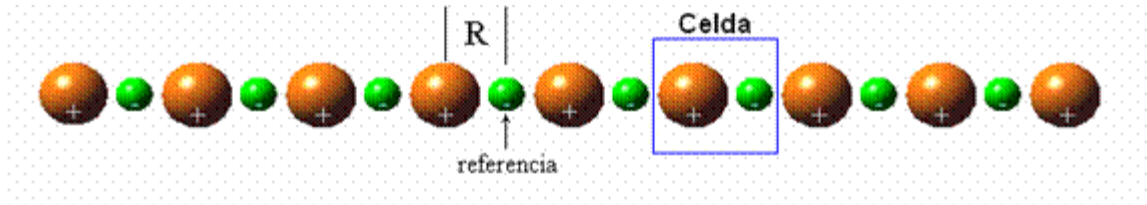
$$V_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{i<j} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} A' \quad (1.3)$$

expresión en la cual: $A' = -\sum_{i<j} \frac{z_i z_j}{r_{ij}}$. La identidad anterior, es válida para cualquier cristal iónico y será empleada en cálculos en sistemas complejos del tipo elpasolitas estequiométricas de la forma: $A_2 B L n X_6$.

I.2.2 Cristal mono dimensional.

A modo ilustrativo consideremos una situación correspondiente a un cristal del tipo AB, a lo largo de un eje de coordenadas Cartesiano. El objetivo de este ejemplo es ilustrar la metodología de cálculo para la constante de Madelung, situación que en este caso nos conduce a un cálculo exacto, ver fig.1. Se trata de una cadena lineal de dimensión infinita con un arreglo alternado de cargas positivas y negativas. En este ejemplo, R se refiere a la distancia óptima entre un catión y un anión a lo largo de la cadena.

Figura 1: Cristal en una dimensión.



La energía de cohesión por celda (y entonces por par positivo-negativo de iones) es:

$$V_c = 2 \left(\frac{2}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_-}{R} \left[\left(\frac{1}{1} \right) - \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{3} \right) - \left(\frac{1}{4} \right) + \dots \right]$$

Las sumas reticulares, con respecto del átomo de referencia son exactamente iguales a la izquierda y a la derecha de éste, lo cual justifica la aparición del factor “2”. El factor “2/2” aparece ya que en una celda se consideran dos iones con igual potencial (multiplicar por 2) pero las sumas a lo largo de la cadena cuentan dos veces cada interacción (división por dos). La constante A adopta la forma:

$$A = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = 1,38629$$

donde, hemos utilizado la propiedad: $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$,

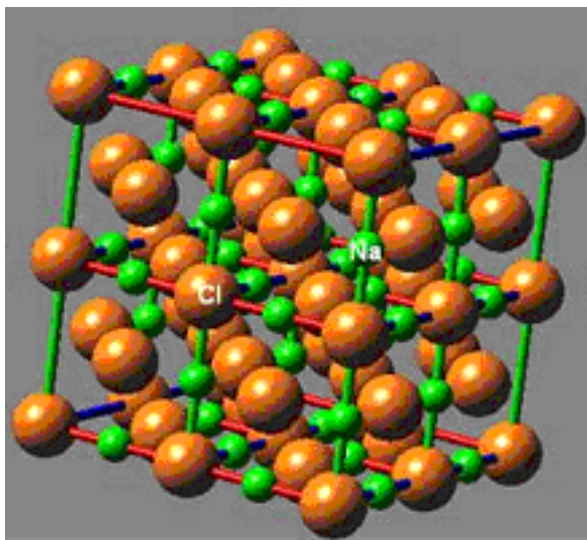
I.2.3 Cristal binario: NaCl (s).

Para el cristal halita, NaCl (ver fig.2), la serie para la constante de Madelung que describe este cristal, donde R corresponde a la distancia menor $Na^+ - Cl^-$, se obtiene la expresión:

$$V_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} AN_0 \quad (1.4)$$

En la expresión anterior, A es la constante de Madelung y N_0 es el número de Avogadro. En este sentido, la expresión anterior corresponde a la contribución coulombica a la energía de cohesión en unidades de energía / mol.

Figura 2: Cristal de NaCl.



(Figura generada con ayuda del software Crystalline Solids)

Dada la estructura del cristal de NaCl, es directo encontrar la constante de Madelung, de acuerdo con la expresión que se indica a continuación:

$$A = \left(-\frac{6}{1} + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{\sqrt{4}} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{24}{\sqrt{6}} - \dots \right) = 1.74756$$

Los datos experimentales de difracción de rayos X (DRX), nos indican que la distancia $Na^+ - Cl^-$ es $R = 2,798 \overset{0}{\text{Å}}$, y el valor de la energía de cohesión

es [1]:
$$E_{coulomb} = -868 \frac{kJ}{mol}$$

Existen algunas limitaciones al llevar a cabo sumas sobre cristales en los cuales se observa una alternancia de signos para las cargas. Este problema aparece para cristales distintos a la halita (NaCl). Un buen ejemplo es el correspondiente al cristal de Cloruro de Cesio (CsCl), en el cual el método utilizado para NaCl simplemente colapsa. En otras situaciones, la estrategia elegida para realizar las sumatorias sobre los cationes y aniones puede llegar a ser muy relevante, no excluyéndose la posibilidad de divergencias. Para evitar este tipo de errores debe sumarse sobre “esferas” neutras. Otro inconveniente, que hemos observado dice relación con el hecho que las sumatorias pueden converger muy lentamente, produciendo un costo computacional mayor, el cual puede ser evitado.

I.2.4 Breve reseña histórica de métodos empleados para evaluar las Constantes de Madelung.

Madelung, propuso un modelo para la determinación de la constante que lleva su nombre [4]. Adoptó como estrategia, el representar un cristal utilizando un arreglo periódico de cargas alternadas en dos o tres dimensiones, de dimensión infinita. Otros métodos han sido desarrollados en la literatura, de los cuales, los más relevantes son los que se indican a continuación:

a) Ewald [5], introdujo un potencial electrostático, usando la idea de estructura de redes de Bravais, en forma tal que cada una de las celdas puede ser considerada eléctricamente neutra con una distribución uniforme de cargas. La suma se particiona en dos términos, uno se evalúa en la red real y otra en el espacio recíproco.

b) Kendall [6], reordenó los términos constitutivos de la sumatoria de las series, de forma tal que éstas converjan en forma más rápida, para lo cual introdujo un modelo de capas eléctricamente neutras (esferas de coordinación cristalinas). Cuando se emplea este enfoque aumenta en forma importante, la convergencia de la serie en el espacio directo, con relación a la metodología propuesta por Madelung.

c) Vejen [7] y otros, particionaron el cristal en capas concéntricas eléctricamente neutras, en torno a un ión central (referencia).

d) Frank [8], dividió el cristal en celdas del tipo Wigner-Seitz y supuso los vértices de cada uno de los arreglos geométricos como cargas fraccionales ficticias, de modo de alcanzar la electroneutralidad, en el centro. Como los vértices de estos poliedros se comparten con celdas vecinas, entonces la distribución de cargas, en un cristal infinito se mantiene inalterada.

[3]. En las secciones venideras, desarrollaremos el método de Ewald y sus aplicaciones a cristales, tales como: $CsCl$. Este sistema, ilustra la mejor aproximación al cálculo de la constante de Madelung, por un método distinto al empleado en el caso del $NaCl$, para el cual se empleó un cálculo del tipo Madelung.

Adicionalmente, podemos argumentar que el cristal (halita), puede ser evaluado con la misma eficiencia y con una precisión mayor que el cálculo ilustrado en la sección I.2.3.

I.2.5 Método de Ewald. [9, 10]

La determinación de la energía electrostática total en un cristal requiere de un procedimiento por medio del cual, se sumen todas las interacciones atractivas y repulsivas entre los iones constituyentes. Supongamos que el cristal tiene un total de n - átomos por celda, existiendo particiones de “ k ” tipos

de átomos de modo tal que $\sum_{i=1}^k n_i = n$. Acá, n_i corresponde al número de átomos del tipo i -ésimo, en una celda dada con cargas Z_i . La única restricción

es que debe satisfacerse el Principio de electroneutralidad, es decir:

$\sum_{i=1}^k n_i Z_i = 0$. Adicionalmente, si existen N_L celdas representativas de la red y

N_f fórmulas por celda, entonces el número total de fórmulas en el cristal será

$N_L N_f$ y por lo tanto, el total de átomos $n N_L$. Es corriente, utilizar los vectores

de Bravais \vec{R}_k para especificar cada celda cristalina, y los vectores \vec{r}_{ij} nos

permiten explicitar las distancias relativas entre los átomos i -ésimo y j -ésimo en

la misma celda. Procederemos a designar por R , la distancia más pequeña,

entre los iones en cuestión y donde $|\vec{r}_{ij}|$ y $|\vec{R}_k + \vec{r}_{ij}|$, están referenciados al valor R

y tienen por finalidad recorrer todas las posiciones de ocupación de los iones en

el cristal.

Considerando la argumentación anterior, es directo encontrar una expresión general para la contribución coulombica a la energía del cristal [9].

$$E_{coulomb} = \frac{N_L}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{Z_i Z_j}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{k=1}^{N_L-1} \left[\sum_{j=1}^n \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_k + \vec{r}_{ij}|} \right] \right] \right\} \quad (1.5)$$

En la expresión anterior, se multiplica por N_L por cuanto existe igual número de sumas idénticas en cada punto del cristal, en la representación de Bravais. El primer término, considera la sumatoria de todas las interacciones de los átomos en la celda de referencia, en cambio el otro término corresponde a una sumatoria global sobre todas las celdas restantes. En función de esta expresión, la constante de Madelung adopta la forma general [9]:

$$A = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{Z_i Z_j}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{k=1}^{N_L-1} \left[\sum_{j=1}^n \frac{Z_i Z_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{R}_k|} \right] \right] \quad (1.6)$$

La identidad anterior, es una expresión matemática de utilidad para el cálculo de estas constantes en cristales iónicos, sin embargo, la convergencia es lenta con un alto costo computacional. La suma directa puede aplicarse con éxito a situaciones relativamente simples en las cuales los cristales pertenecen a grupos espaciales de alta simetría.

A esta altura de la discusión es relevante introducir el método debido a Ewald, el cual proporciona, en general, una convergencia más rápida por el simple expediente que parte de la suma se realiza sobre la denominada red recíproca. De esta forma, en lugar de calcular sumatorias de términos en $\frac{1}{r}$, en cambio la suma se lleva a efecto sobre términos del tipo $\frac{1}{K^2}$. En este método, el cristal es representado como un conjunto de cargas puntuales discretas, resultantes de la superposición de dos distribuciones de cargas continuas.

En este modelo, la primera distribución se asocia a un cristal periódico de gaussianas positivas, neutralizadas por una carga negativa homogénea y constante, en cambio la segunda distribución se asocia, de igual forma a un cristal periódico de cargas puntuales positivas, neutralizada por una representación del tipo gaussiana con signo negativo y centrado en los puntos del cristal. Todo lo anterior, se traduce en la práctica a una partición de las sumas del cristal en dos términos; uno de ellos definido en el espacio recíproco (transformada de Fourier) y el otro corresponde a una sumatoria en el espacio directo.

El término correspondiente al recíproco de la distancia es escrito de la forma que se indica [9]:

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-r^2 t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^{\alpha} e^{-r^2 t^2} dt + \int_{\alpha}^{\infty} e^{-r^2 t^2} dt \right] \quad (1.7)$$

La expresión anterior, introduce en forma natural los conceptos de espacio directo y recíproco. De esta forma, el segundo término del miembro de la derecha es expresable en forma compacta, realizando un cambio de variable del tipo $s = rt$, de modo que podemos escribir **[9]**:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha}^{\infty} e^{-r^2 t^2} dt = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} \quad (1.8)$$

De acuerdo con el valor de α , es posible en una primera aproximación obtener una idea con respecto al peso relativo de los dos términos. Así un valor de α pequeño, se privilegia la sumatoria en el espacio directo, en cambio para valores grandes de este parámetro la sumatoria sobre el espacio recíproco es más importante.

Para proceder a la evolución del recíproco de la distancia $(\frac{1}{r})$, la primera integral del miembro de la derecha de la ec (2.7), se realiza por medio de una transformada de Fourier, de forma tal que empleando el cambio de variables:

$$s = -\frac{K^2}{4t^2}, \text{ podemos escribir la identidad [9]:}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} e^{-r^2 t^2} dt = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 K \frac{\exp\left(-\frac{K^2}{4\alpha^2}\right)}{K^2} \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (1.9)$$

Usando lo anterior, la constante de Madelung (A) puede ser escrita como una partición de dos términos, uno en el espacio directo y otro en el espacio recíproco de la forma:

$$A = A_{real} + A_{reciproco} \quad (1.10)$$

Es necesario identificar las coordenadas espaciales cartesianas por medio de $r_{n,i_1,i_2,i_3} = (x_{n,i_1,i_2,i_3}, y_{n,i_1,i_2,i_3}, z_{n,i_1,i_2,i_3})$ del n -ésimo ion en la celda unitaria definida por los vectores unitarios (i_1, i_2, i_3) . Lo anterior puede ser definido en función de coordenadas fraccionales de la celda unitaria (u_{n1}, u_{n2}, u_{n3}) y los tres vectores de translación de la celda unitaria a_j , donde:

$$a_j = (a_{jx}, a_{jy}, a_{jz}), \quad j = 1, 2, 3$$

$$r_{n,i_1,i_2,i_3} = (u_{1,n} + i_1)a_1 + (u_{2,n} + i_2)a_2 + (u_{3,n} + i_3)a_3 \quad (1.11)$$

La suma realizada en el espacio directo A_{real} está dada por la siguiente expresión [10]:

$$A_{real} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_{max}} q_k \sum_{n=1}^{n_{max}} q_n \sum_{i_1=i_{min}}^{i_{max}} \sum_{i_2=i_{min}}^{i_{max}} \sum_{i_3=i_{min}}^{i_{max}} \frac{erfc(\alpha |r_k - r_{n,i_1,i_2,i_3}|)}{|r_k - r_{n,i_1,i_2,i_3}|} \quad (1.12)$$

La suma anterior se realiza sobre todos los términos no despreciables y excluye la interacción del ion consigo mismo en la celda de referencia. Los índices k y n se refieren a la numeración de iones en la celda unitaria, mientras que los índices i_1 , i_2 e i_3 describen translaciones periódicas de la celda periódica a través de los ejes principales.

La suma de Ewald en el espacio recíproco está dada por **[10]**:

$$A_{reciproco} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_{max}} \frac{q_k}{\pi V} \sum_{n=1}^{n_{max}} q_n \sum_{m_1=m_{min}}^{m_{max}} \sum_{m_2=m_{min}}^{m_{max}} \sum_{m_3=m_{min}}^{m_{max}} \frac{Exp\left(\frac{-\pi^2 |f_{m_1,m_2,m_3}|^2}{\alpha^2}\right)}{|f_{m_1,m_2,m_3}|^2} \cdot \left[\cos\left[2\pi f_{m_1,m_2,m_3} \cdot (r_k - r_{n,0,0,0})\right] + \left\{ \sum_{l=1}^{n_{max}} \frac{-\alpha q_l^2}{\sqrt{\pi}} \right\} \right] \quad (1.13)$$

En la expresión anterior, el volumen de la celda unitaria está dado por $V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$. El vector f_{m_1,m_2,m_3} está dado por la expresión:

$$f_{m_1, m_2, m_3} = (m_1, m_2, m_3) \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

donde los tres vectores de la red recíproca están dados por:

$$\vec{b}_j \leftrightarrow \begin{pmatrix} b_{j1} \\ b_{j2} \\ b_{j3} \end{pmatrix}$$

$$\text{siendo } \vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{V} \text{ y } \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V}$$

Las velocidades de convergencia de las sumas directa y recíproca es controlada por el parámetro α . Una relación para el parámetro α , conveniente es:

$$\alpha = \left(\frac{n_{\max}}{8V} \right) \quad (1.15)$$

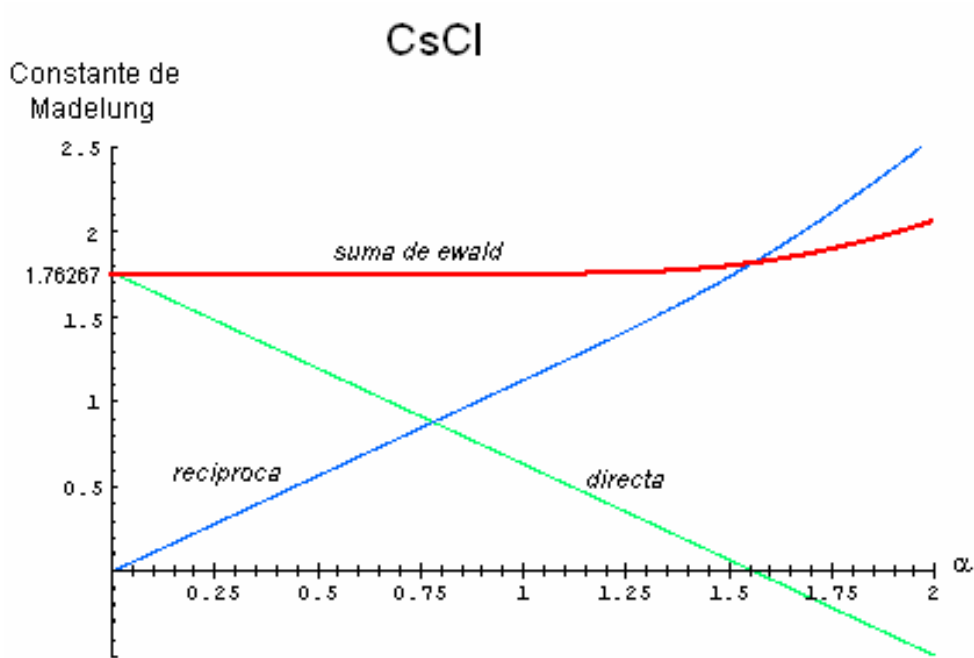
donde n_{\max} es el número máximo de iones presentes en la celda unitaria.

Los valores de los parámetros i_{\min} e i_{\max} , que actúan como valores de corte para las sumatorias empleadas en la red directa, varían con el recíproco del valor escogido para α (ver ec. 1.12).

En cambio, para los valores de corte de la suma recíproca m_{\min} y m_{\max} sus valores varían en forma proporcional con el parámetro α . Todos los parámetros de corte, que intervienen en el cálculo dependen de la precisión " a " que se desee y exhiben una dependencia logarítmica, del tipo $(\ln(-a))^{1/2}$ o $(\ln(-a))^{3/2}$, donde " a " es del orden de 10^{-4} .

Empleando el método de Ewald, se han realizado una serie de cálculos para distintos valores del parámetro α . En el caso del cristal de Cloruro de Cesio [$CsCl$], los resultados se muestran en la figura 3, donde se exhibe como varían las sumatorias sobre el espacio directo, recíproco y total (constante de Madelung).

Figura 3: Suma de Ewald en el cristal de CsCl.



La teoría sugiere para este caso un valor del parámetro $\alpha = 0,80$, de modo que el tiempo empleado para realizar el cálculo sea el menor. Sin embargo, se privilegió trabajar con un valor para α menor, situación en la cual se observa que la suma en el espacio directo, tiene un peso significativamente mayor que la correspondiente al espacio recíproco. De esta forma, ha sido posible simplificar el cálculo, por cuanto es posible despreciar una cantidad importante de términos correspondientes a la sumatoria en el espacio recíproco,

observando que el término $-\sum_i \frac{2Z_i^2\alpha}{\sqrt{\pi}}$ no es, en absoluto despreciable y para

efectos prácticos, el resto de los términos de la sumatoria resultan ser despreciables.

En virtud de lo señalado anteriormente, se eligió $\alpha = 0.2$, lo cual nos permitió observar que el cálculo en el espacio directo, para un intervalo del orden de 5 minutos, produce un valor de la suma total, con tres a cuatro decimales (criterio adoptado). Existen cálculos, en la literatura, para el sistema *CsCl* [3, 11], lo cual nos garantiza que nuestros resultados son análogos a éstos. Resulta conveniente en este nivel de la discusión, señalar que la sumatoria en el espacio recíproco, bajo estas condiciones converge en forma prácticamente instantánea.

I.2.6 Suma de Ewald en el espacio directo.

Otra posibilidad consiste en calcular valores de la suma directa de Ewald para valores de alfa pequeños, ya que, si este parámetro tiende a cero, el valor de la suma directa tiende al valor de la constante de Madelung. En la figura 3, es posible constatar la validez de la aseveración anterior. A modo de ilustración, consideremos el cristal de Cloruro de Cesio y la representación del término correspondiente a la suma sobre el espacio directo (excluyendo el recíproco) versus el parámetro α . La metodología para seguir fue la siguiente:

(a) se escogen valores pequeños del parámetro alfa, comprendidos entre 0,1 y 1,0 con un paso de 0,1. (b) Para cada uno de estos valores del parámetro, obtuvimos el valor de la sumatoria sobre el espacio directo, obteniendo pares ordenadas de la forma [valores de la suma sobre el espacio directo, alfa] y (c) construimos funciones, capaces de ajustar los valores anteriores y las representamos como polinomios del tipo $E_1 = \sum_{i=1}^4 a_i x^i$. Para valores en los cuales “x” (alfa) es cero se tiene el valor de la constante de Madelung $M[0]$. A continuación, se presentan cuatro ajustes distintos ampliando la base de la serie de potencias usada.

Funciones $M[x]$:

$$M_1[x] = -1.762673553 + 1.128368559 \cdot x + 0.000016412 \cdot x^2$$

$$M_2[x] = -1.762674600 + 1.128384119 \cdot x - 0.000045402 \cdot x^2 + 0.000071051 \cdot x^3$$

$$M_3[x] = -1.762675042 + 1.128393219 \cdot x - 0.000104291 \cdot x^2 + 0.000220016 \cdot x^3 - 0.000128418 \cdot x^4$$

$$M_4[x] = -1.762674754 + 1.128385789 \cdot x - 0.000037422 \cdot x^2 - 0.000049799 \cdot x^3 + 0.000370604 \cdot x^4 - 0.000344153 \cdot x^5$$

Se observa que en todos los casos las funciones otorgan cinco decimales exactos ajustando perfectamente a lo esperado. El valor de la constante de Madelung es en todas estas funciones -1.76267...

I.2.7 Función error [12].

La función error que se relaciona con las integrales de Fresnel descrita por:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \\ \operatorname{erfc}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf}(z) \end{aligned} \quad (1.16)$$

es posible aproximarla utilizando la ecuación:

$$(0 \leq x < \infty)$$

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5) e^{-x^2} + \varepsilon(x), \quad (1.17)$$

donde: $t = \frac{1}{1 + px}$

y adicionalmente:

$$\begin{array}{lll} p = 0.3275911 & a_1 = 0.254829592 & a_2 = -0.284496736 \\ a_3 = 1.421413741 & a_4 = -1.453152027 & a_5 = 1.061405429 \end{array}$$

de modo tal que se cumple: $|\varepsilon(x)| \leq 1.5 \cdot 10^{-7}$

I.2.8 Método del potencial coulombico atenuado.

Consideremos la constante de Madelung "A" , en la forma que se indica a continuación:

$$A(\alpha) = \sum_{i \neq j} \frac{e^{-\alpha r_{ij}}}{r_{ij}} \quad (1.18)$$

La exponencial, es una función matemática que acelera la convergencia de la serie, en estudio. La idea central consiste en el estudio del límite cuando el parámetro alfa tiende a cero y de esta forma obtener la constante de Madelung (valor que es representativo de la sumatoria). Una dificultad del cálculo reside en que el número de iones a ser considerados (número de celdas involucradas) depende del valor recíproco de alfa.

A continuación, supongamos al cristal como una colección de cubos concéntricos respecto de la celda de referencia (donde la celda unitaria sería la celda de radio cero) y modelamos el cristal de modo que los cubos que rodean inmediatamente a la celda unitaria (26 cubos) serían la capa de radio uno y así sucesivamente hasta la capa "n". Este método consiste en obtener la suma para el primer punto, por ejemplo, donde $\alpha = 1$, y suponer para éste, un radio de esfera (o de cubo) del orden de N/α , donde este último valor debe truncarse a un número entero. Por ejemplo, podría considerarse un valor de "N" igual a 8, lo

cual asegura tomar puntos lo suficientemente distanciados y graficar alfa versus la constante de Madelung, $A(\alpha)$. Observemos que para $\alpha = 0.9$, el radio de esfera es 8.88, es decir 9, y para $\alpha = 0.1$, el radio de esfera es 80.

De este modo al calcular $A(\alpha)$, sobre alfas más pequeños, requiere un tiempo de computación mayor, cuando se emplea esta estrategia de cálculo. Mientras se obtengan puntos más cercanos a cero (para alfa), mayor cantidad de decimales se obtendrán para la constante de Madelung.

Es importante señalar que el número de decimales a obtener puede ser relevante para el trabajo de matemáticos cuyo interés es estudiar estas series y posibles relaciones numéricas entre éstas. Sin embargo, desde un punto de vista de la física y de la química, los valores experimentales difícilmente reportan mas de dos decimales para estimaciones de energías en cristales. Los cálculos de potencial coulombico atenuado, son una vía de cálculo para estimar el término coulombico de energía, pero resulta poco eficiente si se compara con el método de Ewald. A modo de ejemplo, en el caso del Cloruro de Sodio, es posible obtener 2 a 3 decimales, empleando una esfera de radio igual a ochenta, lo que se traduce en muchas horas de costo computacional usando este potencial atenuado. De usarse Ewald, este cálculo se realiza en pocos minutos. Lo anterior constituye un primer resultado al elegir un método de cálculo, sugiriendo como herramienta de cálculo el método de Ewald, dada su

mayor precisión numérica y su mayor rapidez. No obstante, se realizaron algunos cálculos con el potencial coulombico atenuado, de modo de ilustrar algunos resultados y potencialidades del método.

En la Tabla 1, se informa una serie de cálculos realizados para el Cloruro de Sodio, usando diversos valores del parámetro alfa.

Tabla 1: $A(\alpha)$ versus α .

alfa	$A(\alpha)$
1.0	0.9346
0.9	0.9997
0.8	1.0682
0.7	1.1402
0.6	1.2158
0.5	1.2950
0.4	1.3780
0.3	1.4647
0.2	1.5552
0.1	1.6487

Se busca el valor de $A(\alpha)$ cuando $\alpha \rightarrow 0$. Esto se logra graficando los datos de la tabla 1. Por ejemplo, si se elige como función base $a\alpha^2 + b\alpha + c = M(\alpha)$, se obtiene:

$$a = 0.1183 \quad b = -0.995 \quad c = 1.7469$$

y por lo tanto, la constante de Madelung es con cuatro decimales: 1,7469 [1,74756], donde el valor entre paréntesis se toma como exacto en la literatura [3, 13].

Es posible obtener “A” para otros cristales como se observa en la tabla 2.

Tabla 2: Algunos valores de la constante de Madelung para cristales:

Cristal	A
NaCl	1.748
CsCl	1.763
CaF ₂ (fluorita)	2.519
CdI ₂	2.355
Al ₂ O ₃	4.172
ZnS (wurtzita)	1.641
ZnS (Blenda de Zinc)	1.638
MgO	1.748

I.2.9 Algunas relaciones matemáticas de interés.

a) Para NaCl se han desarrollado algunas fórmulas para evaluar la constante de Madelung de esta sal [3]:

a.1) Fórmula de Benson – Mackenzie:

$$12\pi \left[\sum_{m=1}^{10} \sum_{n=1}^{10} \operatorname{sech} \left[\frac{\pi}{2} \sqrt{(2m-1)^2 + (2n-1)^2} \right]^2 \right] = 1.747564594633$$

a.2) Fórmula de Hautot (1974):

$$-\left(\frac{\pi}{2} - \frac{9}{2} \ln(2) + 12 \sum_{m=1}^{10} \sum_{n=1}^{10} (-1)^m \frac{\operatorname{csch}(\pi \sqrt{m^2 + n^2})}{\sqrt{m^2 + n^2}} \right) = 1.747564594633$$

a.3) Fórmula de Hautot – Tiagi (2004) [14]:

$$2A_{NaCl} = A_{CsCl} + 6 \sum_{m_1, m_2} \frac{\operatorname{csc} \left(\pi \sqrt{(2m_1 + 1)^2 + m_2^2} \right)}{\sqrt{(2m_1 + 1)^2 + m_2^2}}$$

b) Relaciones entre constantes de Madelung (atribuidas a Naor) [3]:

b.1) Basados en separación internuclear:

$$2A(\text{CaF}_2) = 4A(\text{CsCl}) + \sqrt{3}A(\text{NaCl})$$

$$4A(\text{ZnS}) = 2A(\text{CsCl}) + \sqrt{3}A(\text{NaCl})$$

b.2) Basados en el largo de la celda unitaria:

$$A(a, \text{CaF}_2) = 4A(a, \text{CsCl}) + A(a, \text{NaCl})$$

$$2A(a, \text{ZnS}) = 2A(a, \text{CsCl}) + A(a, \text{NaCl})$$

$$A(a, \text{Li}_3\text{Bi}) = 4A(a, \text{CsCl}) + 4A(a, \text{NaCl})$$

b.3) Si se desea saber el valor de la constante de Madelung $A(\delta)$ respecto a la raíz cúbica del volumen molecular, se tiene:

$$A(a) = (z)^{\frac{1}{3}} A(\delta)$$

considerando, “z” como el número de fórmula por celda unitaria. Por su parte $A(a)$ es la constante de Madelung relativa al tamaño de la arista de la celda cúbica.

Por ejemplo, para NaCl, $z = 4$, $A(a) = 3.495$ y $A(\delta) = 2.201$

b.4) Para estructuras hexagonales (ej, wurtzita) es posible obtener la relación:

$$A(a, hcp) = \left(\frac{c}{a}\right) A(hcp)$$

$$\text{con } \left(\frac{c}{a}\right) = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

donde $A(hcp)$ es la constante de Madelung referida a la distancia mínima entre contra iones.

Una tabla que ilustra cálculos con varios decimales para la constante de Madelung referida a la distancia mínima de contra iones $A(s)$, a la arista del cristal (celda unitaria), $A(a)$ y respecto a la raíz cúbica del volumen molecular $A(\delta)$, es la siguiente:

Tabla 3: Valores de las distintas constantes de Madelung para algunos cristales, con 15 decimales.

Cristal	$A(s)$	$A(a)$	$A(\delta)$
CsCl	1.762674773070991	2.035361509452598	2.03536150945259 8
NaCl	1.747564594633182	3.495129189266364	2.20179341882934 7
MgO	1.747564594633182	3.495129189266364	2.20179341882934 7
$\beta - ZnS$	1.638055053388791	3.782926104085781	2.38309411436723 9
CaF ₂	2.519392439924286	5.818287613538379	3.66529151931980 5
Cu ₂ O	2.221237604919478	10.25945703307504	5.12972851653752 1
Li ₂ O	2.519392439924286	5.818287613538379	3.66529151931980 5
NH ₄ F	1.64132162737196	2.68026699390387	1.47500777024735
$\alpha - ZnS$	1.641321627378	2.68026699390387	1.47500777024735

I.3. Potencial de repulsión de Born. [2]

En el modelo de esferas rígidas, para un cristal del tipo MX, la distancia $M^+ - X^-$ queda, en una primera aproximación, determinada por la suma de los radios del catión y del anión. Si el cristal es perfectamente iónico, la covalencia es nula. Sabemos que los átomos constituyentes no son esferas rígidas y que la distancia de equilibrio entre dos iones en el sólido corresponde a un compromiso óptimo entre las fuerzas de carácter repulsivo y de atracción, en el mínimo global de energías. De igual forma, la interacción entre iones disminuye en importancia en la medida que aumenta la distancia relativa entre los iones en estudio. Físicamente la interacción repulsiva puede ser explicada por el principio de exclusión de Pauli el cual señala que dos electrones no pueden tener sus números cuánticos iguales. Al haber solapamiento, existe una tendencia de que los electrones de un átomo ocupen niveles del otro átomo involucrado, lo cual obliga al sistema a que electrones utilicen niveles más altos de energía lo cual aumenta la energía del sistema. Lo anterior se traduce por tanto en repulsión. Al respecto, Born, propuso un modelo en el cual la fuerza de repulsión puede ser representada por un término del tipo $\left(\frac{B'}{r^n}\right)$ donde los parámetros B' y "n" son característicos del par de iones en cuestión. Si en un cristal se considera exclusivamente las contribuciones a la energía de origen coulombico y la debida a Born, se obtiene una expresión del tipo:

$$U = \frac{Nz^+z^-Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n} \quad (1.19)$$

La relación entre B y n, se obtiene suponiendo que el cristal en equilibrio ($r = r_0$), satisface la condición que la energía debe corresponder a un mínimo global. Al emplear un procedimiento de búsqueda de los puntos críticos obtenemos:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 = -\frac{Nz^+z^-Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nNB}{r_0^{n+1}} \quad (1.20)$$

con lo cual, se cumple: $B = -\frac{Az^+z^-e^2}{n4\pi\epsilon_0} r_0^{n-1}$ (1.21)

Finalmente, al reemplazar se obtiene la conocida expresión para la energía del sistema la expresión a continuación:

$$U = \frac{Nz^+z^-e^2A}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1.22)$$

El valor numérico de “n” puede ser obtenido a partir de mediciones de compresibilidad en sólidos [2]. En la tabla 3, se entregan los valores del

parámetro de Born “n” determinados experimentalmente y valores calculados por Pauling para gases nobles.

Tabla 3: Ejemplo de valores de “n”.

Determinados experimentalmente		Determinados teóricamente	
Compuesto	n	Configuración del gas noble que corresponde al ión	n
LiF	5.9	He	5
LiCl	8.0	Ne	7
LiBr	8.7	Ar	9
NaCl	9.1	Kr	10
NaBr	9.5	Xe	12

I.4 Potenciales de Born – Mayer y de Born – Mayer – Bückingham.

[15, 16]

Al graficar un potencial U, en escala logarítmica versus la separación Inter nuclear “r”, existe siempre un rango de valores, $r_{\text{inf}} \leq r \leq r_{\text{sup}}$, en que la gráfica U(r) es lineal y el potencial puede ser expresado de la forma:

$$U_{ij}(r) = A_{ij}e^{-b_{ij}r} = A_{ij}e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} \quad (1.23)$$

Este potencial se conoce como potencial de Born – Mayer.

Los valores “ A_{ij} ” y “ b_{ij} ” son constantes para los átomos involucrados i -ésimo y j -ésimo, separados a la distancia r_{ij} , siempre y cuando el rango en el cual fueron determinados los valores de estos parámetros sea respetado.

Muchos autores [15, 21], obtienen los parámetros A_{ij} y b_{ij} , tabulando valores para los elementos en forma individual de modo que se tiene A_i y b_i , representativos del átomo i -ésimo y así sucesivamente. En este modelo, los valores se estiman utilizando las expresiones que se indican a continuación:

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \sqrt{A_i A_j} \\ b_{ij} &= \frac{b_i + b_j}{2} \end{aligned} \quad (1.24)$$

II.5 Potenciales de Buckingham. Adición del potencial de Van der Waals.

Una extensión de este potencial es adicionar un término al anterior, sumando interacciones de tipo Van der Waals:

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left[-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1.25)$$

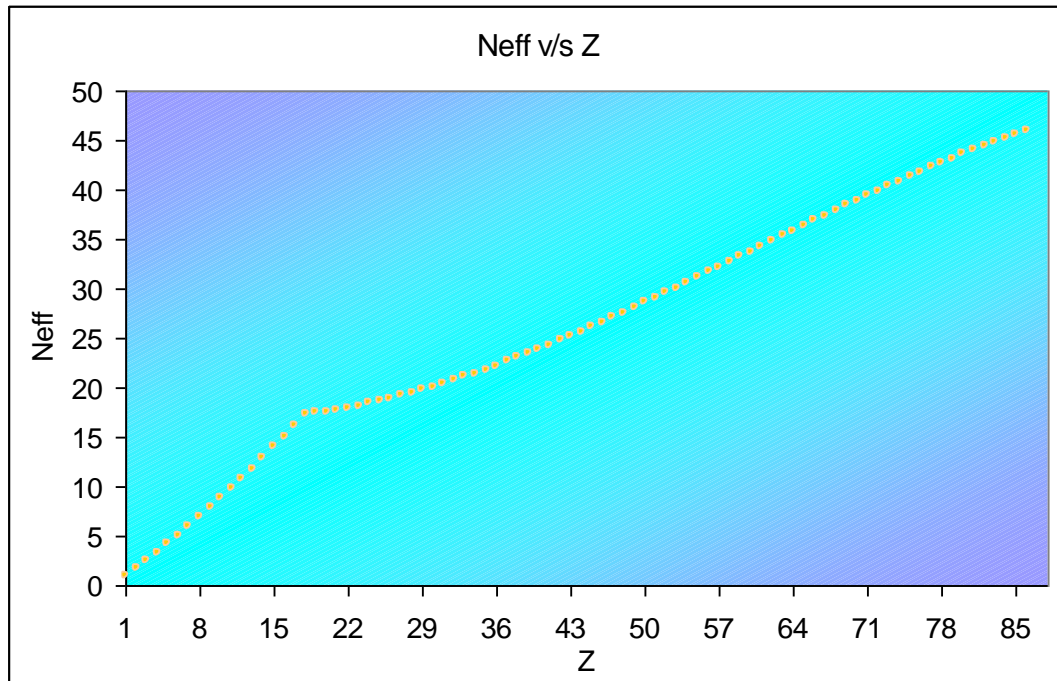
Este modelo es conocido como el potencial de Born – Mayer – Bückingham. [17, 18]. Los coeficientes C_{ij} , son obtenidos a partir de la propuesta de Slater - Kirkwood.

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{e^2 \hbar^2}{m_e}} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}} \quad (1.26)$$

donde, “ α ” corresponde a la polarizabilidad dipolar eléctrica media correspondiente al átomo i-ésimo, “ m_e ” es la masa del electrón y “ N ” corresponde al número efectivo de electrones que participan (adimensional). [19, 20, 21, 22, 23]

Los valores de “ N ” para elementos hasta número atómico igual a 54 (Xe), pueden ser obtenidos del estudio realizado por K. S. Pitzer. [21] Este autor, trabaja con un “ N ” efectivo (N_{eff}), en lugar de N . En la figura 4, se explica la dependencia de N_{eff} con el número atómico “ Z ”. Adicionalmente, y en mayor detalle se aborda la obtención de este gráfico, lo cual se ilustra en el **Anexo I.14**. Se explica una extensión de N_{eff} hasta un número atómico de 86.

Figura 4: Número efectivo de electrones versus número atómico.



I.6 Cálculo de las constantes de Madelung para cristales ternarios, cuaternarios o multicomponentes. Metodología para la generalización de la definición de la constante de Madelung.

En el artículo [10], es posible encontrar reportado redes cristalinas con más de tres átomos de elementos constituyentes, para los cuales se tiene el valor de la constante de Madelung y los valores de energía de los cristales asociados a ella. Surge de inmediato como inquietud lo anterior, ya que no es explícito la definición de la constante de Madelung para estos casos, si no que

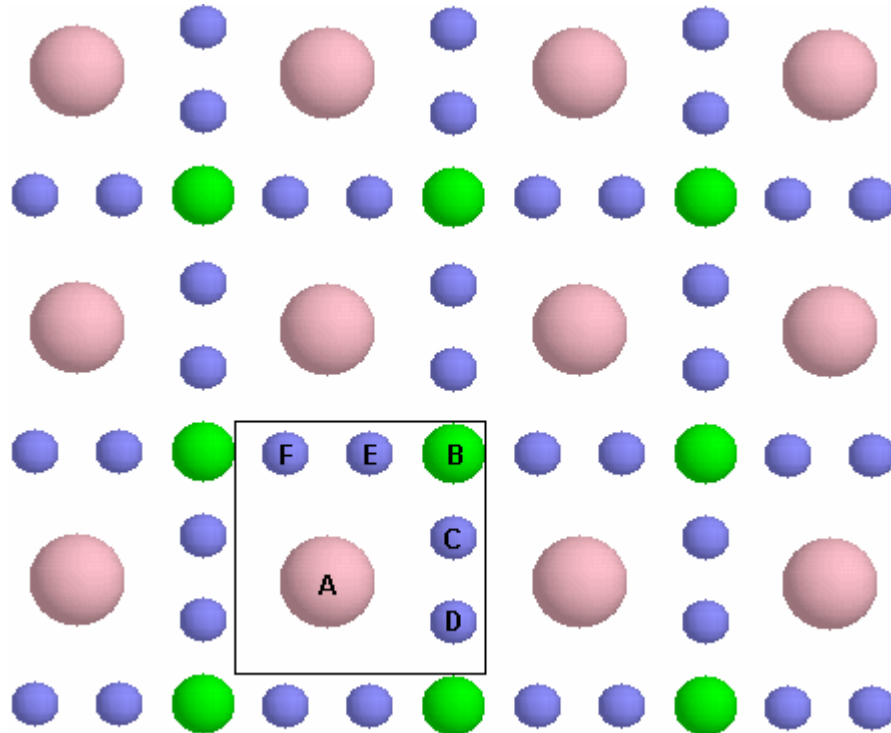
sólo se define en la literatura para cristales binarios. Por tanto, resulta interesante formular una estrategia de cálculo aprovechando lo que ya se sabe, ampliando la definición de la constante de Madelung.

En particular las elpasolitas estequiométricas son cristales que poseen cuatro átomos de distintos elementos y la celda que se define requiere al menos de 40 átomos para proyectar el cristal en las tres dimensiones. Por lo tanto, el primer problema es determinar una estrategia de cálculo cuando se tiene más de dos átomos distintos. Un dato interesante es ver si los átomos que son del mismo elemento tienen el mismo entorno en el cristal. De ser así, se tienen átomos cuya energía es equivalente y basta describir el entorno de un sólo átomo para ese elemento constituyente del cristal, ya que, calculando la energía referida a él, se sabe por simetría la energía de todos los átomos que tengan posiciones equivalentes entre si.

Supongamos para ejemplificar, un cristal en dos dimensiones tal como el de la figura 5. En este cristal es fácil escoger una celda unitaria en la cual se identifican tres átomos. Además, se distinguen cuatro átomos azules (del mismo elemento) uno verde y finalmente uno rosado. Si por ejemplo en la red posicionamos el origen en algún átomo verde, resulta evidente que por periodicidad que todos los átomos verdes tienen el mismo entorno. Lo mismo se puede afirmar para átomos rosados. Sin embargo, para átomos azules, es discutible si C, D, E y F son equivalentes. Eso es válido si y sólo si el arreglo de

átomos posee una simetría de modo que las distancias de estos 4 átomos respecto a su entorno es el mismo. Si se cumple esto, todos los átomos azules ocuparían posiciones de energías equivalentes. Supondremos que el átomo “C” es representativo de todos los átomos azules. Por tanto, es posible realizar 3 sumas que representan a cualquier átomo del cristal, una para cada átomo (A, B y C). La manera de sumar es posicionarnos en el átomo y considerarlo como origen y realizar todas las sumas coulómbicas entre él y su entorno.

Figura 5: Cristal en dos dimensiones.



Para el cristal bidimensional anterior se definen tres constantes de Madelung de la forma:

$$A_A = \sum_{i=1}^n \frac{z_A z_i}{|\vec{r}_A - \vec{r}_i|} \quad A_B = \sum_{i=1}^n \frac{z_B z_i}{|\vec{r}_B - \vec{r}_i|} \quad A_C = \sum_{i=1}^n \frac{z_C z_i}{|\vec{r}_C - \vec{r}_i|} \quad (1.27)$$

donde “n” recorre todo el cristal excepto el átomo que hace de referencia.

Lo anterior nos permite calcular la energía de cualquier átomo en la red. Por ejemplo, un átomo “A” (rosado) tiene energía:

$$E_A = \frac{A_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1.28)$$

Este dato puede ser interesante, pero por lo general se reporta la energía por fórmula empírica del cristal. Para este caso la fórmula es del tipo ABC_4 . La energía se obtiene por medio de la ecuación:

$$E_{coulomb}(R) = \frac{1}{2} \frac{e^2 \cdot N_{Av}}{4\pi\epsilon_0 R} [A_A \cdot 1 + A_B \cdot 1 + A_C \cdot 4] \quad (1.29)$$

donde las constantes de Madelung “ A_j ” se determinan para una distancia de referencia “R” dada.

La idea anterior se puede extender para 3D pensando en una fórmula empírica que describa la estequiometría del cristal, siempre y cuando los átomos de la misma naturaleza sean equivalentes.

Sea la fórmula empírica del cristal $A_a B_b C_c D_d \dots$, la energía coulombica por mol, estaría dada por la ecuación:

$$E_{coulomb}(R) = \frac{1}{2} \frac{e^2 \cdot N_{Av}}{4\pi\epsilon_0 R} [aA_A + bA_B + cA_C + dA_D + \dots] \quad (1.30)$$

mediante lo cual podría definirse para este cristal una constante de Madelung que caracteriza la estructura, de la forma:

$$A_{cristal} = [aA_A + bA_B + cA_C + dA_D + \dots] \quad (1.31)$$

y finalmente llegamos a una expresión del tipo:

$$E_{coulomb}(R) = \frac{1}{2} \frac{e^2 \cdot N_{Av}}{4\pi\epsilon_0 R} [A_{cristal}] \quad (1.32)$$

Donde el factor de $\frac{1}{2}$ se introduce con el propósito de no incluir dos veces cada par de interacciones. Esta ecuación es una generalización del cálculo para la energía de Coulomb [24, 25].

La expresión anterior (ec. 1.32), generaliza la definición usada para la constante de Madelung. El uso de la simetría tiene como ventaja disminuir el costo computacional ya que no se trabaja en sistemas de N^2 , sino que se reduce a “N” veces el número de átomos de distinta naturaleza. Además, la expresión anterior es general para cualquier cristal y conserva la forma clásica que se propone en los libros para el caso de cristales binarios.

I.7 Algunos datos útiles para elpasolitas estequiométricas.

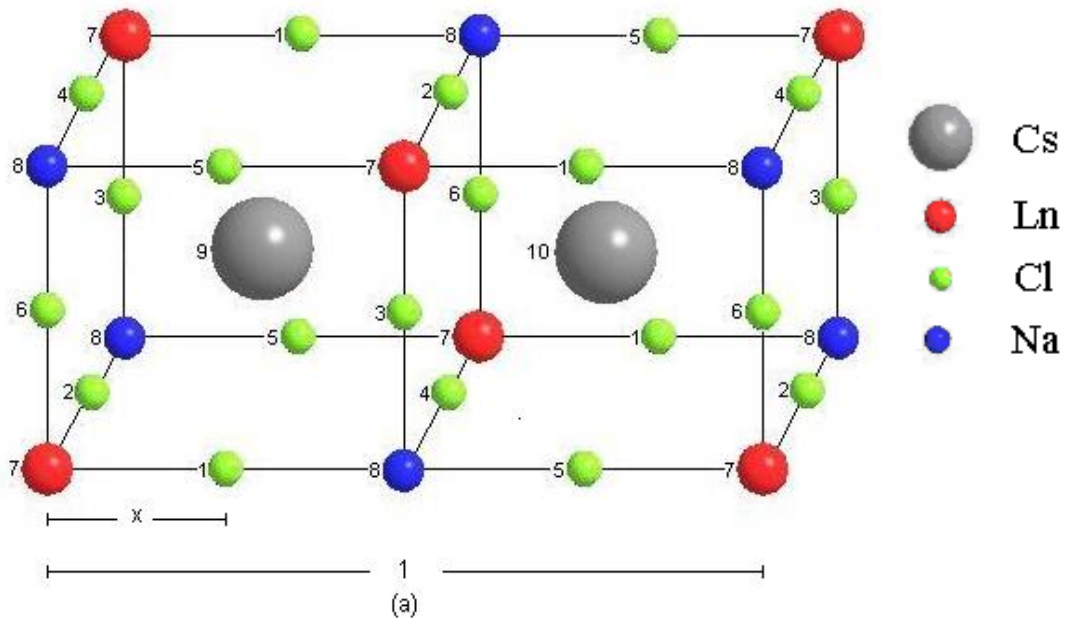
Para elpasolitas, es posible encontrar en la literatura un trabajo interesante del autor V. Marx [19], quien determinó el potencial de Born – Mayer – Bückingham para las elpasolitas K_2NaScF_6 y K_2NaGaF_6 . Los valores reportados para los parámetros de estructura y las energías asociadas a los potenciales se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4: Datos para K_2NaScF_6 y K_2NaGaF_6 [19]

Datos	K_2NaScF_6	K_2NaGaF_6
a (parámetro de red, arista de Celda cúbica) [pm]	847.17	824.6
x (parámetro de estructura libre)	0.2342	0.2230
Energía coulombica [kJ/mol]	-9168.4	-9681.2
Energía Born [kJ/mol]	1309.7	1366.1
Energía Van der Waals [kJ/mol]	-303.3	-397.7
Energía Born - Mayer - Buckingham [kJ/mol]	-8162.2	-8712.8

En la tabla anterior se presenta el parámetro “x”, el que, en este caso, da una referencia de la posición de Flúor respecto a Escandio o Galio si estos átomos se ubican en el origen. Ver figura 6.

Figura 6: Parámetros “x” y “a” en Elpasolitas estequiométricas.



En otro artículo V. Marx calculó la energía coulombica (o de Madelung) para distintas elpasolitas lo cual se presenta por medio de la tabla 5.

Tabla 5: Energías de Madelung calculadas usando los valores de “a” y “x” tomados de la literatura.[26].

Sustancia	a [pm]	x	- E _{Madelung} [kJ/mol]
<i>K₂NaScF₆</i>	847.17(5)	0.2342(5)	9113
<i>K₂NaGaF₆</i>	824.6(3)	0.2230	9681
<i>Cs₂LiYCl₆</i>	1048.57(5)	0.25046	7031
<i>Cs₂LiLuCl₆</i>	1040.9	0.2483(4)	7125
<i>Cs₂NaBiCl₆</i>	1083.9(1)	0.246(2)	6883
<i>Cs₂NaYCl₆</i>	1073.96(7)	0.2439(3)	6992
<i>Cs₂NaYBr₆</i>	1130.47(6)	0.2446(2)	6629
<i>Cs₂NaHoBr₆</i>	1129.3	0.245	6629
<i>Cs₂KScCl₆</i>	1087.3(3)	0.2263	7268
<i>Cs₂KEuCl₆</i>	1116.3(3)	0.2317(8)	6966
<i>Cs₂KTbCl₆</i>	1112.2(3)	0.2257(11)	7119

El autor realizó un ajuste de datos y llegó a una expresión del tipo:

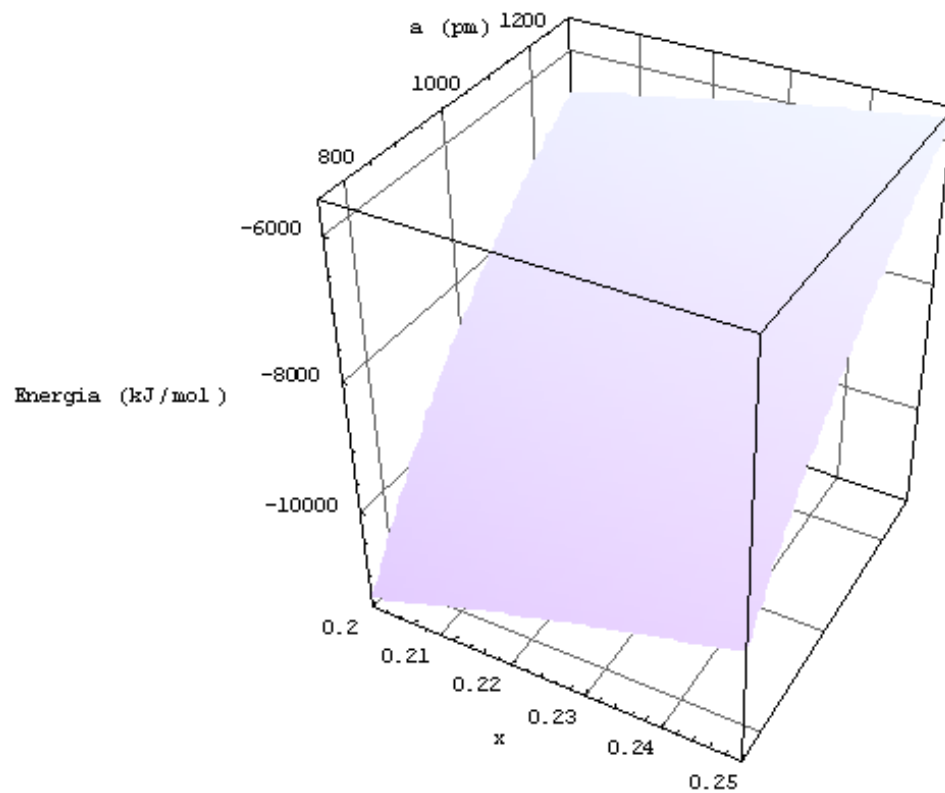
$$E_{\text{madelung}} = \frac{1}{a} \left(B + \frac{C}{x} + \frac{D}{x-0.5} \right) \quad (1.33)$$

donde:

$$B = (-4.0042 \pm 0.0013) \cdot 10^{-3} \text{ Jm} \quad C = (-1.0645 \pm 0.0001) \cdot 10^{-3} \text{ Jm}$$
$$D = (-2.2005 \pm 0.0019) \cdot 10^{-4} \text{ Jm}$$

el error relativo es $\pm 6.6 \cdot 10^{-3} \%$.

Figura 7: Energía de Madelung versus “x” y “a”.



Los valores presentados en la tabla 5 fueron obtenidos por V. Marx en el artículo [27], el cual propone una metodología de cálculo distinta para evaluar la constante de Madelung, a la descrita en este apunte.

I.8 Cálculos de la energía de Born - Mayer aplicados en elpasolitas del tipo K_2NaScF_6 y K_2NaGaF_6 .

Al calcular las energías de Born – Mayer, es necesario estimar las interacciones entre iones próximos, debido a que tiene sentido el modelo utilizado a distancias pequeñas. En particular los cálculos que a continuación se muestran, se efectuaron para interacciones de iones que se encuentran a distancias inferiores a 4Å . Además, es interesante notar que algunos de estos pares de interacciones pueden despreciarse si la distancia es grande entre los iones lo cual suele suceder en cristales iónicos si los átomos poseen la misma naturaleza electrostática (cargas del mismo signo).

Tabla 6: Energía de Born Mayer para K_2NaScF_6 [KJ/mol]

Interacciones despreciadas	Energía
Sc-Na y Sc-Sc	1310,10
Sc-Na, Sc-Sc y Sc-K	1308,62
Sc-Na, Sc-Sc, Sc-K y Na-K	1307,54
Sc-Na, Sc-Sc, Sc-K, Na-K y F-F	1254,49

Tabla 7: Energía de Born Mayer para K_2NaGaF_6 [KJ/mol]

Interacciones despreciadas	Energía
Ga-Na y Ga-Ga	1366,27
Ga-Na, Ga-Ga y Ga-K	1366,17
Ga-Na, Ga-Ga, Ga-K y Ga-K	1364,43
Ga-Na, Ga-Ga, Ga-K, Na-K y F-F	1250,31

En las tablas 6 y 7 se observa la inconveniencia en despreciar para el caso de elpasolitas las interacciones Flúor – Flúor y por el contrario lo favorable que resulta despreciar aquellas entre átomos con carga positiva. Esta afirmación se apoya además en que los parámetros de Born Mayer necesarios para determinar esta clase de potencial en general no se encuentran reportados

en la literatura salvo excepciones. Por lo anterior, se concluye que es razonable despreciar interacciones entre iones positivos para cristales del tipo Elpasolitas.

Los cálculos anteriores coinciden bastante bien con valores calculados por V. Marx [19] quien reportó una energía de Born Mayer de 1309,7 [KJ/mol] para K_2NaScF_6 y 1366,1 [KJ/mol] para K_2NaGaF_6 , lo que puede ser comparado a los valores presentados en las tablas 6 y 7.

Se empleó para los cálculos un parámetro de red de 847,17 picómetros y “x” = 0,2322 en el caso de K_2NaScF_6 y un parámetro de red de 824,6 picómetros y “x” = 0,2230 para el cristal K_2NaGaF_6 , que son los valores usados por Marx [19]. Los parámetros de Born –Mayer se presentan en detalle en los **anexos I.7, I.8 y I.15**.

Un programa desarrollado con el software Mathematica fue empleado y el tiempo aproximado de cálculo es de 30 segundos usando un procesador Pentium 4.

El potencial de Born Mayer se calcula por la expresión siguiente:

$$\sum_{i<j} U_{ij}(r) = \sum_{i<j} A_{ij} e^{-b_{ij}r} \quad (1.34)$$

La sumatoria se efectúa sobre los átomos más próximos y la expresión anterior puede simplificarse haciendo uso de la simetría del cristal. En el caso de elpasolitas estequiométricas, se tiene un cristal que responde a la fórmula M_2NLnX_6 , donde M y N son metales alcalinos (+1), Ln es un metal trivalente (+3) y en el caso de este trabajo corresponde al estudio de iones lantánidos trivalentes y finalmente X (-1) representa a un anión correspondiente a los iones halogenuros. Los átomos M, N, Ln y X no son equivalentes entre si, pero si son equivalentes a cualquier átomo de su mismo en este cristal. Por lo anterior es posible evaluar el potencial bajo la expresión:

$$\sum_{i < j} U_{ij} = \frac{\left(2 \sum_i U_{M,i} + \sum_i U_{N,i} + \sum_i U_{Ln,i} + 6 \sum_i U_{X,i} \right)}{2} \cdot N_{Avogadro} \quad (1.35)$$

donde el potencial $\sum_i U_{atomo,i}$ efectúa la suma de todas las interacciones que tiene el átomo considerado con el resto de la red, excluyendo la interacción consigo mismo y estando el calculo restringido en este caso a distancias menores de 4 Amstrong como ya se señaló.

I.9 Cálculos de la energía de Van der Waals aplicados en elpasolitas del tipo K_2NaScF_6 y K_2NaGaF_6 .

Para estimar el potencial de Van der Waals es posible realizar un método de cálculo equivalente al que se presenta en el capítulo 7, donde se estudió un método de cálculo para determinar energías coulómbicas (Madelung). Del mismo modo en el punto anterior se desarrolla la misma estrategia de cálculo. Por tanto, en este caso el desarrollo es análogo y es posible demostrar que el potencial puede calcularse tomando las interacciones respecto a los átomos de la red que no son equivalentes.

El potencial de Van der Waals es del tipo:

$$E_{VW} = \sum_{i < j} E_{VW}(i, j) = \sum_{i < j} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1.36)$$

Considerando la misma notación usada en el punto anterior, es posible con el uso de la simetría del cristal la siguiente expresión:

$$E_{VW} = \frac{\left(2 \sum_i E_{VW}(M, i) + \sum_i E_{VW}(N, i) + \sum_i E_{VW}(Ln, i) + 6 \sum_i E_{VW}(X, i) \right)}{2} \cdot N_{avogadro} \quad (1.37)$$

Esta metodología puede por tanto aplicarse a cualquier potencial de interacción.

En el artículo de Marx [19], se presenta reportada la energía de Van der Waals para los cristales K_2NaScF_6 y K_2NaGaF_6 . Estos valores corresponden respectivamente a: $-303,3$ [KJ/mol] y $-397,7$ [KJ/mol]. Cálculos realizados con el método sugerido usando un radio de esfera de 12 celdas unitarias dan como resultado $-309,1$ [Kcal/mol] y $-408,6$ [Kcal/mol] respectivamente. La diferencia es muy pequeña, siendo en ambos casos inferior al 3%. Los datos necesarios para realizar este cálculo se presentan en el **anexo I (I.1 – I.6, I.14)**.

Se debe pensar en un cubo donde el átomo sobre el cual se evalúa está al centro de éste y por tanto radio 12 se traduce en un cubo de volumen 25 celdas x 25 celdas x 25 celdas y donde cada celda posee cuarenta átomos.

Usando un procesador Pentium 4, el tiempo empleado para cada cálculo es inferior a 10 minutos. El error puede estimarse del orden de $\left(\frac{1}{R_{\max}}\right)^3$ donde R_{\max} es la distancia interatómica. En el caso en estudio es del orden de $\left(\frac{1}{25}\right)^3 \approx 10^{-4}$.

I.10 Resultados obtenidos para el cálculo de potenciales en elpasolitas estequiométricas compuestas por iones lantánidos.

Es posible aplicar las metodologías explicadas en los puntos I.7 al I.9 para calcular las energías de Coulomb (Madelung), Van der Waals y Born y estimar de este modo la energía reticular producto de la suma de las tres anteriores, como se muestra en la siguiente ecuación:

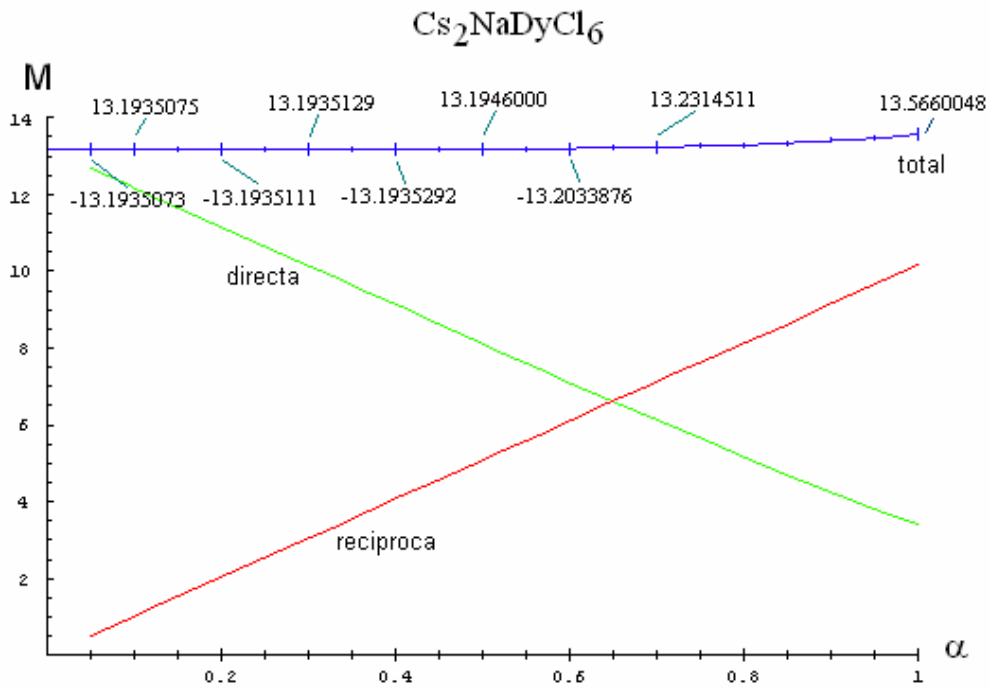
$$E_{reticular} = E_{Madelung} + E_{V.W.} + E_{Born} \quad (1.38)$$

Además, haciendo uso de ciclos termodinámicos de Born – Haber es posible estimar la Entalpía de formación $\Delta H_{formación}$ para cada uno de los cristales considerados.

Un resultado interesante es la dependencia de la constante de Madelung con “ α ”. La figura 8, muestra que para $\alpha = 0.2$ se obtienen al menos 4 decimales de precisión para la constante de Madelung de este cristal.

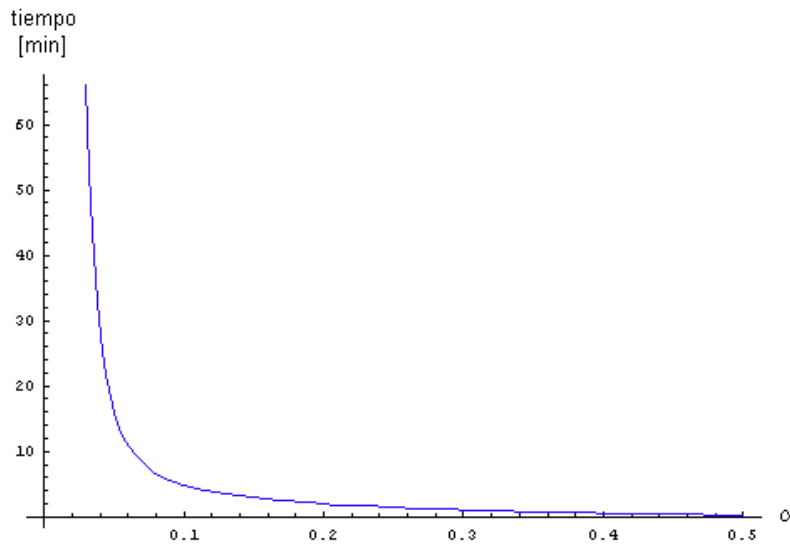
Figura 8: Constante de Madelung obtenida usando el método de Ewald y

su dependencia de “ α ” para el cristal $Cs_2NaDyCl_6$.



La figura 9 muestra una evolución temporal del resultado anterior en función del parámetro “ α ”, el tiempo se estimó con el uso de un procesador Pentium 4.

Figura 9: Tiempo versus alfa.



Esto muestra que con tiempos inferiores a 5 minutos se pueden obtener 4 decimales de precisión usando un alfa de 0.2 siempre y cuando se emplee el método de Ewald para el cálculo. La metodología de cálculo es la usada en el punto II.5 en la cual se despreció parte de la suma en el espacio recíproco dado el pequeño valor escogido para el parámetro “ α ”.

Por tanto, el tiempo proyectado en la figura 9 solo hace referencia a la suma directa ya que la sumatoria no despreciada en el espacio recíproco es casi instantánea. En la figura 8, se observa que aumenta la precisión del cálculo de la constante de Madelung mientras menor es el valor del parámetro alfa lo cual obedece a la simplificación al despreciar parte de la sumatoria en la red

recíproca. A mayores valores de alfa, el término despreciado gana peso y por tanto esta simplificación no es válida.

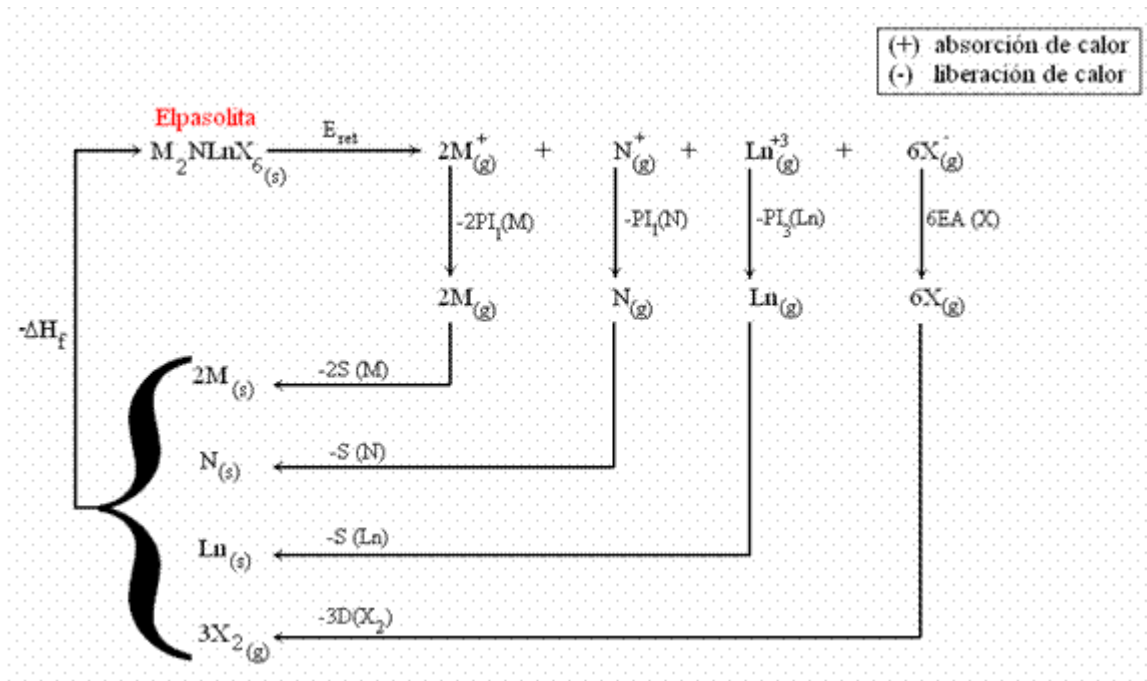
El ciclo de Born Haber [1, 19, 28] utilizado para estimar las entalpías de formación de las elpasolitas, requiere de una serie de datos experimentales como son las energías de disociación de algunas moléculas (D), energías de sublimación de metales (S), electroafinidades de halógenos (E.A.) y potenciales de ionización. En los potenciales de ionización hay que diferenciar entre los metales alcalinos (monovalentes) que requieren por tanto tan solo del primer potencial de ionización (P.I.₁) para explicar el paso del átomo en estado gaseoso al ion en estado gaseoso del caso de los iones lantánidos que son trivalentes y por tanto para explicar el paso del átomo al estado (+3) se requiere en energía de la suma de los tres primeros potenciales de ionización (P.I.₃).

De este modo, para una elpasolita del tipo M_2NLnX_6 , la expresión que se emplea para obtener la entalpía de formación de ésta es de la forma [19]:

$$\begin{aligned}
 -\Delta H_{form} = & 2S(M) + S(N) + S(Ln) + 3D(X_2) + \\
 & 2PI_1(M) + PI_1(N) + PI_3(Ln) - 6E.A.(X) - E_{reticular}
 \end{aligned}
 \tag{1.39}$$

En la ecuación anterior el signo menos da cuenta de un proceso exergónico y el signo positivo da cuenta de procesos endergónicos. El ciclo termoquímico puede explicarse por medio de la figura 10.

Figura 10: Ciclo termoquímico de Born – Haber para elpasolitas estequiométricas.



Con lo anterior y usando los datos reportados en el **anexo I (I.9 – I.13)**, es posible obtener ΔH_{form} para 5 series de elpasolitas. Estas series son Cs_2NaLnF_6 , Rb_2NaLnF_6 , $Cs_2NaLnCl_6$, $Cs_2NaLnBr_6$ y Cs_2KLnF_6 , donde “Ln” representa la serie de los lantánidos e incluye al elemento Lantano. Los resultados se detallan a continuación:

Tabla 8: Energías para la serie Cs_2NaLnF_6 . [KJ/mol]

Lantánido	Born	V. Waals	Coulomb	Ereticular	$\Delta H_{formación}$
La	1185,5	-455,5	-8043,0	-7313,0	-3449,0
Ce	1238,6	-479,1	-8150,6	-7391,1	-3460,9
Pr	1244,7	-492,8	-8208,5	-7456,6	-3491,4
Nd	1205,7	-493,3	-8216,5	-7504,1	-3498,3
Pm	1240,6 (*)	-505,1	-8271,8	-7536,3	-3468,9
Sm	1282,9	-523,4	-8349,4	-7589,9	-3535,3
Eu	1247,3	-535,5	-8401,3	-7689,5	-3500,6
Gd	1247,6	-536,2	-8411,9	-7700,5	-3575,1
Tb	1280,3	-546,7	-8452,9	-7719,3	-3561,8
Dy	1276,5	-559,6	-8505,7	-7788,8	-3622,0
Ho	1281,5	-568,4	-8555,8	-7842,7	-3641,1
Er	1284,6	-575,0	-8575,1	-7865,5	-3636,4
Tm	1295,0	-581,6	-8606,4	-7893,0	-3639,2
Yb	1334,4	-595,9	-8660,8	-7922,3	-3598,1
Lu	1306,1	-595,9	-8671,9	-7961,7	-3669,7

(*) valor obtenido por interpolación usando regresión lineal (R = 0.75).

Tabla 9: Energías para la serie Rb_2NaLnF_6 . [KJ/mol]

Lantánido	Born	V. Waals	Coulomb	Ereticular	$\Delta H_{formación}$
La	1205,0	-409,2	-8082,4	-7286,6	-3360,0
Ce	1260,0	-432,3	-8192,7	-7365,0	-3372,2
Pr	1271,6	-446,2	-8253,3	-7427,9	-3400,1
Nd	1236,9	-447,1	-8262,9	-7473,1	-3404,7
Pm	1272.6 (*)	-459,3	-8321,8	-7508,5	-3378,5
Sm	1317,3	-477,1	-8400,7	-7560,5	-3443,3
Eu	1283,2	-489,0	-8453,8	-7659,6	-3408,1
Gd	1285,8	-489,4	-8463,6	-7667,2	-3479,2
Tb	1326,2	-500,4	-8507,7	-7681,9	-3461,8
Dy	1326,4	-513,8	-8564,4	-7751,8	-3522,4
Ho	1329,7	-521,9	-8601,6	-7793,8	-3529,6
Er	1340,9	-529,4	-8636,6	-7825,1	-3533,4
Tm	1355,0	-536,2	-8669,4	-7850,6	-3534,2
Yb	1398,8	-550,9	-8727,6	-7879,7	-3492,9
Lu	1373,3	-550,7	-8737,9	-7915,3	-3560,7

(*) valor obtenido por interpolación usando regresión lineal (R = 0.86).

Tabla 10: Energías para la serie $Cs_2NaLnCl_6$. [KJ/mol]

Lantánido	Born	V. Waals	Coulomb	Ereticular	$\Delta H_{formación}$
La	649,1	-597,9	-6598,9	-6547,7	-2567,9
Ce	717,1	-618,0	-6673,1	-6574,0	-2528,0
Pr	682,3	-631,5	-6714,9	-6664,1	-2583,1
Nd	716,0	-636,6	-6724,1	-6644,7	-2523,1
Pm	727,6	-648,4	-6763,4	-6684,2	2501,0
Sm	793,8	-663,6	-6816,8	-6686,6	-2516,2
Eu	763,1	-674,6	-6852,3	-6763,8	-2459,1
Gd	755,6	-677,8	-6860,4	-6782,6	-2541,4
Tb	760,2	-685,6	-6885,6	-6811,0	-2537,7
Dy	876,1	-696,8	-6922,6	-6743,3	-2460,7
Ho	777,9	-705,3	-6949,9	-6877,3	-2559,9
Er	781,1	-712,1	-6971,2	-6902,2	-2557,3
Tm	784,4	-719,1	-6993,8	-6928,5	-2558,9
Yb	836,1	-730,3	-7030,7	-6924,9	-2484,9
Lu	847,3	-730,6	-7037,3	-6920,6	-2512,8

Tabla 11: Energías para la serie $Cs_2NaLnBr_6$. [KJ/mol]

Lantánido	Born	V. Waals	Coulomb	Ereticular	$\Delta H_{formación}$
La	576,6	-637,3	-6261,9	-6322,6	-2362,0
Ce	620,4	-655,0	-6346,2	-6380,8	-2354,0
Pr	589,3	-668,2	-6363,9	-6442,8	-2381,0
Nd	594,6	-671,2	-6370,6	-6447,2	-2344,8
Pm	597,2	-680,2	-6405,9	-6488,9	-2324,9
Sm	620,2	-692,4	-6452,3	-6524,5	-2373,3
Eu	632,9	-701,7	-6484,6	-6553,4	-2267,9
Gd	626,1	-703,8	-6490,0	-6567,7	-2345,7
Tb	635,3	-715,9	-6516,2	-6596,8	-2342,7
Dy	648,9	-725,7	-6549,0	-6625,8	-2362,4
Ho	702,9	-732,6	-6570,7	-6600,4	-2302,2
Er	707,9	-739,0	-6590,7	-6621,8	-2296,1
Tm	713,3	-745,5	-6610,9	-6643,1	-2292,7
Yb	728,6	-756,2	-6644,3	-6671,9	-2251,1
Lu	1098,6	-758,7	-6651,4	-6311,5	-1922,9

Tabla 12: Energías para la serie Cs_2KLnF_6 . [KJ/mol]

Lantánido	Born	V. Waals	Coulomb	Ereticular	$\Delta H_{\text{formación}}$
La	1109,9	-444,0	-7926,6	-7260,7	-3491,9
Ce	1160,1	-467,2	-8032,2	-7339,3	-3504,3
Pr	1167,5	-481,8	-8092,1	-7406,4	-3536,4
Nd	1131,2	-483,4	-8103,0	-7455,2	-3544,6
Pm	1163,0 (*)	-495,2	-8157,5	-7489,7	-3517,5
Sm	1205,4	-513,2	-8234,6	-7542,4	-3583,0
Eu	1168,1	-525,2	-8285,5	-7642,6	-3548,9
Gd	1168,9	-526,4	-8296,8	-7654,3	-3624,1
Tb	1200,4	-537,4	-8337,0	-7674,0	-3611,7
Dy	1197,1	-550,7	-8391,5	-7745,1	-3673,5
Ho	1200,2	-559,3	-8428,5	-7787,6	-3681,2
Er	1206,3	-567,3	-8463,3	-7824,3	-3690,4
Tm	1217,4	-574,5	-8495,7	-7852,8	-3694,2
Yb	1257,7	-589,4	-8551,9	-7883,6	-3654,6
Lu	1227,3	-589,3	-8561,0	-7923,0	-3726,2

(*) valor obtenido por interpolación usando regresión lineal (R = 0.75).

Tabla 13: Constantes de Madelung ($A_{cristal}$) obtenida para la serie

Cs_2NaLnF_6 dado el parámetro de estructura “x”

Lantánido	$A_{cristal}$	x
La	13,1854	0,2459
Ce	13,1258	0,2423
Pr	13,1023	0,2409
Nd	13,1057	0,2411
Pm	13,0751	0,2393
Sm	13,0287	0,2366
Eu	13,0009	0,2350
Gd	13,0026	0,2351
Tb	12,9921	0,2345
Dy	12,9639	0,2329
Ho	12,9462	0,2319
Er	12,9338	0,2312
Tm	12,9213	0,2305
Yb	12,8925	0,2289
Lu	12,8943	0,2290

Tabla 14: Constantes de Madelung ($A_{cristal}$) obtenida para la serie

Rb_2NaLnF_6 dado el parámetro de estructura “x”

Lantánido	$A_{cristal}$	x
La	13,2481	0,2498
Ce	13,1935	0,2464
Pr	13,1739	0,2452
Nd	13,1788	0,2455
Pm	13,1492	0,2437
Sm	13,1057	0,2411
Eu	13,0803	0,2396
Gd	13,0854	0,2399
Tb	13,0786	0,2395
Dy	13,0512	0,2379
Ho	13,0374	0,2371
Er	13,0252	0,2364
Tm	13,0148	0,2358
Yb	12,9868	0,2342
Lu	12,9921	0,2345

Tabla 15: Constantes de Madelung ($A_{cristal}$) obtenida para la serie

$Cs_2NaLnCl_6$ dado el parámetro de estructura “x”

Lantánido	$A_{cristal}$	x
La	13,3361	0,2555
Ce	13,2949	0,2528
Pr	13,2779	0,2517
Nd	13,2857	0,2522
Pm	13,2670	0,2510
Sm	13,2354	0,2490
Eu	13,2178	0,2479
Gd	13,2226	0,2482
Tb	13,2129	0,2476
Dy	13,1935	0,2464
Ho	13,1820	0,2457
Er	13,1755	0,2453
Tm	13,1673	0,2448
Yb	13,1459	0,2435
Lu	13,1475	0,2436

Tabla 16: Constantes de Madelung ($A_{cristal}$) obtenida para la serie

Cs₂NaLnBr₆ dado el parámetro de estructura “x”

Lantánido	$A_{cristal}$	x
La	13,3556	0,2568
Ce	13,3165	0,2542
Pr	13,3027	0,2533
Nd	13,3058	0,2535
Pm	13,2842	0,2521
Sm	13,2528	0,2501
Eu	13,2338	0,2489
Gd	13,2386	0,2492
Tb	13,2338	0,2489
Dy	13,2145	0,2477
Ho	13,2049	0,2471
Er	13,1968	0,2466
Tm	13,1886	0,2461
Yb	13,1690	0,2449
Lu	13,1723	0,2451

Tabla 17: Constantes de Madelung ($A_{cristal}$) obtenida para la serie

Cs_2KLnF_6 dado el parámetro de estructura “x”

Lantánido	$A_{cristal}$	x
La	12,9939	0,2346
Ce	12,9373	0,2314
Pr	12,9159	0,2302
Nd	12,9195	0,2304
Pm	12,8907	0,2288
Sm	12,8454	0,2263
Eu	12,8198	0,2249
Gd	12,8234	0,2251
Tb	12,8179	0,2248
Dy	12,7903	0,2233
Ho	12,7755	0,2225
Er	12,7625	0,2218
Tm	12,7514	0,2212
Yb	12,7234	0,2197
Lu	12,7290	0,2200

Es posible además obtener una relación matemática con cuatro decimales de precisión para la constante de Madelung de estas elpasolitas de acuerdo con la definición propuesta en el punto II.6, para $A_{cristal}$. En el capítulo II.7 se definió “x” como un parámetro de estructura libre, el cual está dado en coordenadas reducidas respecto a la celda unitaria y por tanto es adimensional. Para esto se ajustó el resultado obtenido para las cinco series de datos que se presentan en las tablas 13 a 17, donde se conoce la constante de Madelung para cada uno de los cristales. El resultado es una ecuación que se presenta a continuación:

$$A_{cristal}[x] = 11,030387 - 21,047643 \cdot x + 211,747975 \cdot x^2 - 368,095457 \cdot x^3 \quad (1.40)$$

La función $A_{cristal}[x]$ tiene una correlación de valor uno.

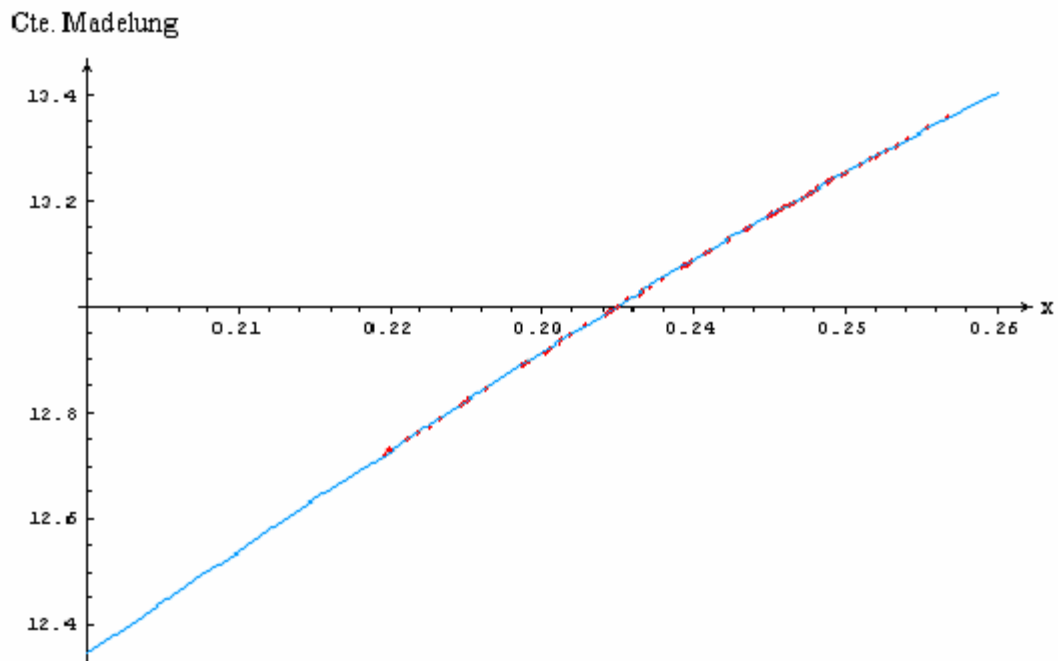
y por tanto, la energía de Coulomb puede determinarse haciendo uso de la ecuación descrita en II.6:

$$E_{coulomb}(xR) = -\frac{1}{2} \frac{e^2 \cdot N_{Av}}{4\pi\epsilon_0 xR} [A_{cristal}] \quad (1.41)$$

siendo R el parámetro de red.

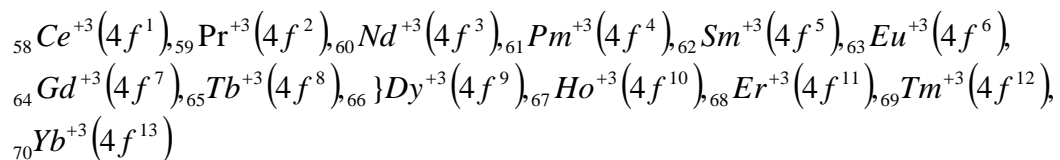
El siguiente gráfico (figura 11) ilustra cómo se comporta la función $A_{cristal}[x]$ (azul). Se presentan además los puntos calculados con los cuales se realizó el ajuste (rojo).

Figura 11: $A_{cristal}[x]$ para elpasolitas.



I.11 Conclusiones

En este Capítulo, hemos realizado un análisis, en cierta medida exhaustivo de familias de elpasolitas del tipo Cs_2NaLnF_6 , $Cs_3NaLnCl_6$, $Cs_2NaLnBr_6$, Rb_2NaLnF_6 y Cs_2KLnF_6 , para iones lantánidos trivalentes positivos, caracterizados en el rango de números atómicos que se indica: $57 \leq Z \leq 71$ ($La - Lu$). En los extremos se producen situaciones especiales, de modo que la capa de valencia para estos es la que se indica a continuación: ${}_{57}La: [{}_{54}Xe]5d^1 6s^2$ y ${}_{71}Lu: [{}_{54}Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$. En estas situaciones, para los iones trivalentes positivos, observamos que para ${}_{57}La^{+3}: [{}_{54}Xe]$, es decir un pseudo-gas noble y en el otro extremo, tenemos: ${}_{71}Lu^{+3}: [{}_{54}Xe]4f^{14}$ (configuración con referencia a la penúltima capa, completa). Una situación distinta ocurre para los iones lantánidos intermedios en el rango $58 \leq Z \leq 70$, en el cual, se aprecia directamente que la penúltima capa corresponde a configuraciones electrónicas del tipo: $4f^{1-13}$ (es decir, capa incompleta).



Hemos realizado un barrido por una serie de elpasolitas, las cuales han sido reportadas, con diversos grados de aproximación en la literatura. El

modelo de cálculo adoptado por este enfoque fue pioneramente reportado por Born-Mayer-Buckingham (B-M-B). Como lo señalamos en detalle en el texto, el modelo supone razonable, estimar la energía como una suma de energía de a pares. La energía de cohesión puede definirse como la energía necesaria para formar el cristal a partir de los elementos constituyentes, y desde un punto de vista de la termodinámica son exergónicos. Esta magnitud energética, en el modelo B-M-B., es considerada como la suma de tres contribuciones diagonales, del tipo: E_C (Coulomb), E_{vw} (van der Waals) y E_B (Born). Trabajos realizados por Marx y colaboradores [19, 26, 27], se refieren a estructuras del tipo



Como es posible apreciar, solo para los cristales tales como: $Cs_2LiLuCl_6, Cs_2NaHoBr_6, Cs_2KEuCl_6, Cs_2KTbCl_6$, Marx y colaboradores realizaron cálculos explícitos para la estimación de las energías coulómbicas (E_C).

Adicionalmente, para los sistemas K_2NaScF_6, K_2NaGaF_6 , los trabajos nuestros (así como los de Marx), reportan valores para la energía reticular, empleando un esquema de cálculo diagonal como el esbozado en los párrafos anteriores. Para estos cristales los valores calculados de energías de Coulomb, (E_C) son exactamente los mismos, dado el mismo conjunto inicial de

parámetros. Las diferencias aparecen a nivel de las estimaciones de las energías de Born y van der Waals.

Para efectos ilustrativos, consideraremos estas dos estructuras del tipo elpasolitas (con la penúltima capa incompleta). El conjunto de datos de Marx y colaboradores y los estimados en esta tesis, se informan a continuación:

Valores comparativos de energías reticulares y contribuciones^{1, 2}. Las energías se reportan en KJ/mol

Elpasolita	E_C	E_{Born}	E_{V-W}	$E_{Reticular}$
K_2NaScF_6	-9.168,40	+1.309,70 [1.310,10]	-303,30 [-309,10]	-8.162 [-8.168]
K_2NaGaF_6	-9.681,20	+1.366,10 [1.366,27]	-397,70 [-408,60]	-8.712,80 [-8723,70]

1: Marx y colaboradores [19, 26, 27]

2: Este trabajo

Podemos apreciar una cierta sensibilidad a nivel de las energías de van der Waals, con diferencias del orden de: 5,80 y 10.9, entre los valores de esta tesis y los estimados por Marx y colaboradores. Un análisis exhaustivo del trabajo realizado por estos autores nos sugiere que estas diferencias pueden ser explicadas razonablemente a partir de los valores de N_{eff} , los cuales aparecen en el cálculo de los coeficientes de Van der Waals $C_{i,j}$, ver ec. (1.26),

en la cual aparecen, adicionalmente las polarizabilidades dipolares asociadas a los pares de iones en cuestión (i, j) . En principio, el origen de los valores de N_{eff} corresponden idealmente al número de electrones de la capa de valencia.

No obstante, la experiencia de una serie de investigadores en esta área, sugiere que los valores a ser empleados en la expresión de Slater-Kirwood (S-K), resultan ser menores que los electrones de la capa de valencia y ciertamente deben incluirse otras consideraciones para su estimación. En efecto, al observar la ecuación S-K, vemos que aparecen en términos del tipo $1/\sqrt{\alpha_k / N_{eff}}$, donde $k = i, j$. Existe, en la literatura un artículo “inter- and intramolecular forces and molecular polarizability”, cuyo autor es K.S.Pitzer [29], en el cual se avanzan elementos significativos para orientar la metodología a emplear si desea estimar estos números efectivos de electrones por unidad de volumen, más susceptibles de influencias los valores de las polarizabilidades electrónicas. Este autor, argumenta “Thus in making a very similar treatment a few years ago, in which slightly different empirical potential were used, this autor (K.S.Pitzer) found substantially smaller effective N - values” Por esta razón, un valor relativamente crudo para N , es potencialmente capaz de producir una estimación, relativamente razonable para la estimación de los coeficientes asociados al potencial en el modelo de Slater-Kirwood. De igual forma, la selección del promedio entre el número total de electrones y el número

de electrones de la capa de valencia parece arrojar valores apropiados para gases nobles. Estos potenciales empíricos para moléculas fueron obtenidos bajo el supuesto de centros de atracción simples. Este supuesto, aparece como satisfactorio para H_2 , solo razonable para CH_4 y pobre para Cl_2 . Es interesante, señalar que aún para el caso de metano (cuya forma, podemos suponerla relativamente esférica, el hecho de que algunos átomos están más bien cercanos a la superficie más externa cuando se compara con el centro, puede tener una importancia no menor. Las distancias interatómicas más próximas son con una dependencia del tipo R^{-6} en el potencial en cuestión. Es también importante indicar que este punto ha sido abordado por diversos autores, los cuales se han abocado a estimaciones de potenciales intermoleculares en diversos modelos físicos. En resumen, este tema sigue abierto a la discusión académica y precisaremos de un cuidado especial en los valores que emplearemos para los sistemas que nos interesa modelar, en nuestro caso, elpasolitas estequiométricas. El lector es referido al trabajo de Pitzer [29] para obtener una representación intelectual más cercana a la realidad, en todo lo relacionado con estos potenciales y otros por ejemplo, la propuesta de Lennard-Jones, etc. Existe otro trabajo de interés, de los autores Scott y Scherega [21], los cuales focalizan su atención al desarrollo de métodos de cálculo con referencias a barreras rotaciones internas, con aplicaciones a moléculas poliatómicas en el rango $1 \leq Z \leq 54$ para los átomos constituyentes

del sistema de N-cuerpos. En este artículo, ver Figura 1, se grafica la curva N_{eff} v/s Z. Nuestro problema aparece, por cuanto para las elpasolitas consideradas en este capítulo, los valores de Z (Número atómico) son superiores al valor correspondiente al gas noble ${}_{54}Xe$. Precisamos en consecuencia, el valor de N_{eff} para ${}_{86}Rn$, estimando el valor a partir de la relación: $\frac{1}{2}(86+6)=46$. Siguiendo esta metodología, podemos encontrar los valores de N_{eff} y posteriormente, podemos por medio de un simple ajuste en el rango: (a) $2 \leq Z \leq 18$ y (b) $18 \leq Z \leq 86$. De esta forma, nuestro trabajo sugiere los siguientes ajustes:

$$(A) 2 \leq Z \leq 18. \quad N_{eff} = 0,14375 + 0,75625Z + 0,0109375Z^2$$

$$(B) 18 \leq Z \leq 86 \quad N_{eff} = 18,52932353 - 0,28724591Z + 0,01351643Z^2 - 0,00007514Z^3$$

Estimamos que los valores de N_{eff} , empleados por Marx y colaboradores para las estructuras K_2NaScF_6, K_2NaGaF_6 adolecen de fallos y al comparar, obtenemos el listado que se indica a continuación:

$$Na^+ : 10,00[9,78594], K^+ : 17,50[17,4357], Sc^{+3} : 14,40[17,762], \\ Ga^{+3} : 19,00[20,3755], F^- : 8,00[7,83594]$$

La argumentación dada, explica razonablemente las sensibilidades y diferencias que se evidencian, cuando se desea estimar las energías de van der Waals, empleando la ecuación de Slater-Kirwood. Con relación a los calores de formación asociados a estos cristales, estimamos innecesario recalcularlos en nuestro modelo, por cuanto las diferencias están esencialmente alojadas en las energías de van der Waals (valores en módulo, relativamente pequeños, pero con importancia física, tal cual lo hemos sugerido en la discusión de este Capítulo). Finalmente, realizamos una revisión bibliográfica exhaustiva para encontrar valores de calores de formación experimentales asociados a las familias de elpasolitas Cs_2NaLnF_6 , $Cs_3NaLnCl_6$, $Cs_2NaLnBr_6$, Rb_2NaLnF_6 y Cs_2KLnF_6 , la cual resultó infructuosa, no obstante una inspección de naturaleza empírica nos sugiere que los ordenes de magnitud que reportamos en esta tesis, son correctos. Hemos diseñados los ciclos termoquímicos de Born-Haber y empleado datos de la literatura, obtenidos experimentalmente en condiciones estándares de operación ($1atm$ y 25^0C). Una complicación relativa a los valores de electroafinidades (EA), dice relación con estos valores son muy escasos y cuando se conocen es por el expediente simple de conocimiento de algún ciclo termoquímico de interés. Para los Halógenos, los valores asociados a los procesos de representación: $X(g)+1e^- \rightarrow X^-(g)+EA$, son conocidos.

Un mejor modelo puede introducir la contribución al potencial generada por la polarización de los halógenos.

I.12 Referencias.

- [1] I. Levine, Fisicoquímica, tercera edición, Mc. Graw Hill, España, pág 1019-1021 (1993).
- [2] F. Cotton and G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, pág 51-53 (1978).
- [3] R. Sabry-Grant, Lattice Enthalpies of some binary ionic compounds, Tesis of Master of Philosophy, Birkberk College, Departament of Chemistry, University of London, UK (1987).
- [4] E. Madelung, Phys. ZS., **19**, 524 (1918).
- [5] P.P. Ewald, Ann. Phys., **64**, 253 (1921).
- [6] J. Kendall, J. Am. Chem. Soc., **44**, 717 (1922).
- [7] H.M. Evjen, Phys. Rev., **39**, 675 (1932).
- [8] F. C. Frank, Phil. Mag., **41**, 1287 (1950).
- [9] G. Rohrer, Structure and Bonding in crystalline materials, Cambridge University Press, Cambridge, UK, pag 263-531 (2001).
- [10] S. Derenzo, M. Klintonberg and M. Weber, J. Chem. Phys, **112**, 2074-2081 (2000).

- [11] Y. Sakamoto, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, **38**, 239 (1974).
- [12] Abramowitz and Stegun, Handbook of mathematical functions, National Bureau of standards, Fórmula 7.1.26.
- [13] Y. Sakamoto, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, **16**, 569 (1953).
- [14] S. Tiagi, Cond-mat/0405574.2. (2004).
- [15] A. Abrahamson, Phys. Rev., **178**, 1, 76 (1968).
- [16] S. Selle and U. Riedel, AIAA.0211 (2000).
- [17] F. Hutchinson et. al, J. Chem. Phys., **111**, 5, 2028 (1999).
- [18] K. Tateishi et al, J. Ceramic Soc. of Japan, **112**, 5, 658 (2004).
- [19] V. Marx, Phys. Stat. Sol. B, **220**, 805 (2000).
- [20] H. Margenau, Rev. Mod. Phys.,**11**,1 (1939).
- [21] R.A. Scott and H.A. Scheraga, J. Chem. Phys. **42**,2209 (1965).
- [22] J. C. Slater and J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**. 682 (1931).
- [23] R.Acevedo, A. Soto, Revista electrónica Ciencia Abierta (ISSN: 0717 – 8948), “Interacciones moleculares”, **25**, educación (2004).
- [24] R. Tabensky, comunicación personal.

[25] J. Rossler, comunicación personal.

[26] V. Marx and B. Hundhammer, Z. Naturf. **55b**, 935 (2000).

[27] V. Marx, Z. Naturf. **52b**. 895 (1997).

[28] G.W. Castellan, Physical Chemistry, Addison – Wesley Publishing Company, chap. 23, 518 – 519 (1971).

[29] I. Prigogine, K. Pitzer, Advances in Chemical Physics volume II, London (1959).

I.13 Anexos

DATOS, PARAMETROS Y AJUSTES.

Anexo I.1 – Radios iónicos de lantánidos. [1]

átomo	Radio iónico [pm]
La	103
Ce	101
Pr	99
Nd	98
Pm	97
Sm	96
Eu	95
Gd	94
Tb	92
Dy	91
Ho	90
Er	89
Tm	88
Yb	87
Lu	86

Anexo I.2 - Funciones para estimar parámetros de red (a) en función del radio iónico (r), para algunas series de elpasolitas.

$$\begin{aligned} &Cs_2NaLnF_6 : \\ &a = 1,42 \cdot r + 780 \end{aligned} \quad [1]$$

$$\begin{aligned} &Cs_2NaLnCl_6 : \\ &a = 1,98 \cdot r + 894 \end{aligned} \quad [1]$$

$$\begin{aligned} &Cs_2NaLnBr_6 : \\ &a = 1,884 \cdot r + 964 \end{aligned} \quad [1]$$

$$\begin{aligned} &Rb_2NaLnF_6 : \\ &a = 1,807 \cdot r + 725 \end{aligned} \quad (*)$$

$$\begin{aligned} &Cs_2KLnF_6 : \\ &a = 1,872 \cdot r + 778 \end{aligned} \quad (*)$$

(*) Funciones obtenidas por ajuste sobre datos experimentales dados en anexo "I.3".

Anexo I.3 - Datos experimentales para parámetros de red en elpasolitas estequiométricas.

I.3.1) serie $Cs_2NaLnBr_6$: [2]

Lantánido	Ce	Nd	Gd
Parámetro de red [pm]	1150	1142	1137

I.3.2) serie Rb_2NaLnF_6 : [3]

Lantánido	Yb	Er	Ho	Tb	Sm
Parámetro de red [pm]	882,4	886,7	888,1	892,08	898,8

I.3.3) serie Cs_2KLnF_6 : [4, 5, 6, 7]

Lantánido	Gd	Pr	Nd	La	Er
Parámetro de red [pm]	953,1	962,5	959,8	972,8	946,0

I.3.4) serie $Cs_2NaLnCl_6$: [8, 9, 10]

Lantánido	Lu	Tm	Er	Dy	Gd
Parámetro de red [pm]	1065,5	1068,6	1070,4	1074,3	1079,2

Lantánido	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce
Parámetro de red [pm]	1080,9	1083,4	1088,9	1091,2	1094,6

I.3.5) serie Cs_2NaLnF_6 : [3]

Lantánido	Yb	Gd	Er	Tb	Sm
Parámetro de red [pm]	902,2	913,6	906,1	910,7	916,3

Anexo I.4. - Parámetros de red calculados en [pm] usando anexo I.2.

Lantánido	$Cs_2NaLnCl_6$	Cs_2NaLnF_6	$Cs_2NaLnBr_6$	Rb_2NaLnF_6	Cs_2KLnF_6
La	1098,9	926,3	1153,9	911,7	970,8
Ce	1094,9	923,4	1150,2	908,1	967,1
Pr	1091,5	920,6	1146,6	904,4	963,3
Nd	1088,5	919,2	1144,7	902,6	961,5
Pm	1085,8	917,7	1142,9	900,8	959,6
Sm	1083,4	916,3	1141,0	899,0	957,7
Eu	1081,1	914,9	1139,2	897,2	955,8
Gd	1078,9	913,5	1137,3	895,4	954,0
Tb	1076,8	910,6	1133,7	891,8	950,2
Dy	1074,7	909,2	1131,8	890,0	948,3
Ho	1072,5	907,8	1130,0	888,2	946,5
Er	1070,5	906,4	1128,1	886,4	944,6
Tm	1068,5	905,0	1126,3	884,6	942,7
Yb	1066,9	903,5	1124,4	882,7	940,9
Lu	1065,6	902,1	1122,6	880,9	939,0

Anexo I.5 - Parámetro “x” del cristal.

Sea “x”:

$$x = \frac{\text{distancia lantánido-halógeno}}{\text{Parámetro de red}}$$

la distancia lantánido halógeno fue calculada por medio de la expresión:

$$\text{dist}_{Ln-halog} = R_{Ln} + R_{halog} - 0,08 \cdot |\chi_{Ln} - \chi_{halog}|;$$

donde R_{Ln} y R_{halog} son los radios iónicos y χ_{Ln} , χ_{halog} las electronegatividades en la escala de Pauling, del catión lantánido y del anión halógeno respectivamente.

Se construye la siguiente tabla para “x”:

Lantánido	$Cs_2NaLnCl_6$	Cs_2NaLnF_6	$Cs_2NaLnBr_6$	Rb_2NaLnF_6	Cs_2KLnF_6
La	0,2555	0,2459	0,2569	0,2499	0,2346
Ce	0,2528	0,2424	0,2542	0,2465	0,2314
Pr	0,2517	0,2409	0,2533	0,2452	0,2302
Nd	0,2522	0,2411	0,2535	0,2455	0,2305
Pm	0,2511	0,2393	0,2522	0,2438	0,2288
Sm	0,2490	0,2366	0,2501	0,2412	0,2264
Eu	0,2479	0,2350	0,2490	0,2396	0,2249
Gd	0,2482	0,2351	0,2492	0,2399	0,2252
Tb	0,2476	0,2346	0,2489	0,2395	0,2248
Dy	0,2464	0,2329	0,2477	0,2380	0,2233
Ho	0,2458	0,2320	0,2471	0,2371	0,2225
Er	0,2453	0,2313	0,2466	0,2365	0,2219
Tm	0,2448	0,2305	0,2461	0,2358	0,2213
Yb	0,2435	0,2289	0,2449	0,2343	0,2198
Lu	0,2436	0,2290	0,2451	0,2345	0,2200

Anexo I.6 - Polarizabilidades eléctricas de iones [A³]

Ion	Polarizabilidad [A ³]		Ion	Polarizabilidad [A ³]
Na ⁺	0,179		Pr ⁺³	2,110
Cs ⁺	2,420		Nd ⁺³	2,073
K ⁺	0,830		Pm ⁺³	2,036
Li ⁺	0,029		Sm ⁺³	2,000
Rb ⁺	1,400		Eu ⁺³	1,964
Br ⁻	4,770		Gd ⁺³	1,928
I ⁻	7,100		Tb ⁺³	1,893
Cl ⁻	3,660		Dy ⁺³	1,859
F ⁻	1,040		Ho ⁺³	1,825
Sc ⁺³	0,286		Er ⁺³	1,791
Ga ⁺³	0,300		Tm ⁺³	1,757
La ⁺³	2,185		Yb ⁺³	1,724
Ce ⁺³	2,147		Lu ⁺³	1,692

Los datos anteriores se obtienen de Kittel [11] y Tosi [12]

Anexo I.7 - Parámetros de Born – Mayer. [13, 14, 15]

Pareja de iones	A [ev]	ρ [A]
Na⁺ - Cl⁻	1321,5	0,30577
Na⁺ - Cs⁺	3689,3	0,2819
Cl⁻ - Cl⁻	1187,758	0,3399
Cl⁻ - Cs⁺	4904,516	0,3232
Li⁺ - Cl⁻	1380,6	0,2786
F⁻ - F⁻	1127,7	0,2753
Na⁺ - F⁻	1594,2	0,2555
K⁺ - F⁻	2426,8	0,2770
K⁺ - Cl⁻	4117,9	0,3048
Li⁺ - F⁻	485,6	0,2614
Rb⁺ - F⁻	6808,1	0,2945
Rb⁺ - Cl⁻	3559,9	0,3233
Rb⁺ - Br⁻	4169,9	0,3321
Cs⁺ - F⁻	1327,0	0,3538
Y⁺³ - Cl⁻	3038,02	0,33177
Y⁺³ - Cs⁺	7501,60	0,29210
Sc⁺³ - F⁻	2630,34	0,26852
Sc⁺³ - K⁺	4962,77	0,24840
Ga⁺³ - F⁻	3760,93	0,23872
Ga⁺³ - K⁺	8782,20	0,22810
Cs⁺ - Br⁻	4904,516	0,3232
Na⁺ - Br⁻	2593,1	0,3014
Br⁻ - Br⁻	2948,2	0,3164

Anexo I.8 - Parámetros de Born Mayer para pares lantánido - halogenuro.

Pareja de iones (*)	A [ev]	ρ [Å]
La⁺³ – Cl⁻	3276,35	0,3349
Ce⁺³ – Cl⁻	3390,35	0,3349
Pr⁺³ – Cl⁻	2958,11	0,3349
Nd⁺³ – Cl⁻	3099,00	0,3349
Pm⁺³ – Cl⁻	2985,35	0,3349
Sm⁺³ – Cl⁻	1965,57	0,3552
Eu⁺³ – Cl⁻	2792,35	0,3349
Gd⁺³ – Cl⁻	2706,35	0,3349
Tb⁺³ – Cl⁻	2623,35	0,3349
Dy⁺³ – Cl⁻	1117,00	0,3832
Ho⁺³ – Cl⁻	2465,35	0,3349
Er⁺³ – Cl⁻	2390,35	0,3349
Tm⁺³ – Cl⁻	2321,35	0,3349
Yb⁺³ – Cl⁻	1670,00	0,3515
Lu⁺³ – Cl⁻	1450,23	0,3587

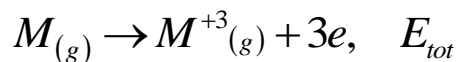
(*) MEG Valerio. Comunicación Personal.

Pareja de iones	A [ev]	ρ [Å]
La⁺³ – F⁻	2817,74	0,2980
Ce⁺³ – F⁻	2627,13	0,2980
Pr⁺³ – F⁻	2453,39	0,2980
Nd⁺³ – F⁻	2488,27	0,2950
Sm⁺³ – F⁻	1764,57	0,3064
Eu⁺³ – F⁻	2085,74	0,2950
Gd⁺³ – F⁻	1667,02	0,3037
Tb⁺³ – F⁻	1541,15	0,3065
Dy⁺³ – F⁻	1536,68	0,3037
Ho⁺³ – F⁻	2590,91	0,2809
Er⁺³ – F⁻	1880,44	0,2920
Tm⁺³ – F⁻	1390,19	0,3037
Yb⁺³ – F⁻	2381,55	0,2808
Lu⁺³ – F⁻	1448,23	0,2990

Pareja de iones (*)	A [ev]	ρ [A]
La⁺³ – Br⁻	4800,35	0,3377
Ce⁺³ – Br⁻	4884,35	0,3349
Pr⁺³ – Br⁻	4670,35	0,3349
Nd⁺³ – Br⁻	4655,0	0,3340
Pm⁺³ – Br⁻	4462,35	0,3349
Sm⁺³ – Br⁻	4363,35	0,3349
Eu⁺³ – Br⁻	4264,35	0,3349
Gd⁺³ – Br⁻	4169,00	0,3349
Tb⁺³ – Br⁻	3980,55	0,3349
Dy⁺³ – Br⁻	3890,35	0,3349
Ho⁺³ – Br⁻	3800,35	0,3349
Er⁺³ – Br⁻	3713,35	0,3349
Tm⁺³ – Br⁻	3629,9	0,3349
Yb⁺³ – Br⁻	3545.35	0.3349
Lu⁺³ – Br⁻	5860.35	0.3349

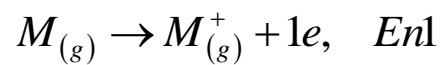
(*) MEG Valerio. Comunicación Personal.

Anexo I.9 - Potenciales de ionización (primer, segundo y tercer potencial) para lantánidos. [16]



Lantánido	1 ^{er} pot. [ev/át]	2 ^{do} pot. [ev/át]	3 ^{er} pot. [ev/át]	E _{tot} [ev/át]	E _{tot} [KJ/mol]
La	5,577	11,060	19,177	35,814	3455,4
Ce	5,539	10,850	20,198	36,587	3530,0
Pr	5,470	10,550	21,624	37,644	3632,0
Nd	5,525	10,730	22,100	38,355	3700,6
Pm	5,582	10,900	22,300	38,782	3741,8
Sm	5,644	11,070	23,400	40,114	3870,3
Eu	5,670	11,241	24,920	41,831	4036,0
Gd	6,150	12,090	20,630	38,870	3750,3
Tb	5,864	11,520	21,910	39,294	3791,2
Dy	5,939	11,670	22,800	40,409	3898,8
Ho	6,022	11,800	22,840	40,662	3923,2
Er	6,108	11,930	22,740	40,778	3934,4
Tm	6,184	12,050	23,680	41,914	4044,0
Yb	6,254	12,170	25,050	43,474	4194,5
Lu	5,426	13,900	20,959	40,285	3886,8

Anexo I.10 - Potenciales de ionización (primer potencial) de metales alcalinos. [16]



Metal	En1 [ev/mol]	En1 [KJ/mol]
Na	5,14	495,9
K	4,34	418,7
Rb	4,18	403,3
Cs	3,89	375,3

Anexo I.11 - Electroafinidades de Halógenos. [17]

Halógeno	E.A. [ev/mol]	E.A. [KJ/mol]
F	3,5	332,9
Cl	3,7	358,0
Br	3,5	336,7
I	3,2	307,8

Anexo I.12 - Calores de disociación o de enlace. [17]

Molécula	D [Kcal/mol]	D [KJ/mol]
<i>F₂</i>	36,6	153,2
<i>Cl₂</i>	57,8	242,0
<i>Br₂</i>	46,1	193,0
<i>I₂</i>	36,1	151,1

Anexo I.13 - Calores de sublimación de metales. [17, 18]

Metal	S [KJ/mol]		Metal	S [KJ/mol]
Na	108,9		Eu	175,3
K	90,9		Gd	397,5
Rb	83,3		Tb	388,7
Cs	80,0		Dy	290,4
La	431,0		Ho	300,8
Ce	422,6		Er	317,1
Pr	355,6		Tm	232,2
Nd	327,6		Yb	152,1
Pm	348,0		Lu	427,6
Sm	206,7			

Anexo I.14 - Cálculos de valores N_{eff} .

Los valores N_{eff} se obtuvieron por medio de ajuste de los valores sugeridos por Kenneth Pitzer [19]. En este artículo se sugiere como fórmula para estimar N_{eff} en átomos de gases nobles al promedio que se obtiene de sumar el total de electrones y los de la capa más externas del átomo. Esta es una aproximación que puede aplicarse al Radón ($z = 86$). Los otros valores los reporta Pitzer en su artículo.

Gas noble	N_{eff}	$N_{\text{capa externa}}$	Z	N_{eff} estimado
He	1,7	2	2	2
Ne	8,8	6	10	8
Ar	17,3	6	18	12
Kr	22,2	6	36	21
Xe	30,6	6	54	30
Rn	-	6	86	46

Los valores en negritas permiten realizar ajustes que proyecten valores para el resto de los átomos. En el artículo de Scott y Scheraga se graficó N_{eff} versus el número atómico (Z), hasta el Xenón. [20]. En un nuevo cálculo se estima el valor de N_{eff} para Radón y se construyen funciones usando Matemática que estimen N_{eff} (Z).

Se obtienen las siguientes funciones:

$$f[Z] = 0,14375 + 0,75625 \cdot Z + 0,0109375 \cdot Z^2$$

$$g[Z] = 18,52932353 - 0,28724591 \cdot Z + 0,01351643 \cdot Z^2 - 0,00007514 \cdot Z^3$$

$$N_{eff}[Z] = \begin{cases} f[Z] & 1 \leq Z \leq 18 \\ g[Z] & 18 < Z \leq 86 \end{cases}$$

La función $N_{eff}[Z]$, reproduce los valores reportados por Pitzer y en particular los valores que se requieran para cualquier átomo.

Anexo I.15 - Estimación de parámetros de Born – Mayer para el par lantánido – halogenuro.

Para estimar los parámetros de Born - Mayer entre un catión lantánido trivalente y un anión halogenuro, es necesario recordar la ecuación (1.23) dada por:

$$U_{ij}(r) = A_{ij} e^{-b_{ij}r} = A_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}}$$

En la ecuación anterior, es posible identificar los parámetros A_{ij} y ρ_{ij} en función de otros parámetros que a continuación se presentan **[12]**:

$$A_{ij} = f(\lambda_i + \lambda_j) \text{Exp} \left[\frac{(R_i + R_j)}{(\lambda_i + \lambda_j)} \right]$$

$$\rho_{ij} = \frac{1}{b_{ij}} = (\lambda_i + \lambda_j)$$

donde λ_k es conocido como parámetro de dureza, R_k es el radio iónico del átomo k-ésimo. Se usaron para el cálculo los valores reportados por H. Tatiplinar et al. [21] los cuales fueron determinados para sistemas del tipo LnX₃, donde Ln es un ion lantánido trivalente y X un ion halogenuro.

El parámetro f presenta el valor $0,05 \left[\frac{e^2}{A} \right]$ para los iones cloro y bromo. [12]

Anexo I.16 – Referencias del anexo I.

[1] P. Tanner, Top Curr Chem, 241:1-112 (2004).

[2] G. Mermant, J. Primot, J. Mater. Res. ,Bull, **14**, 45 (1979).

[3] S. Aleonard ,C. Pouzet, J. Appl. Crystallogr., **1**, 113 (1968).

[4] F. Feldner, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., **471**, 131 (1980).

[5] P. Merchandt et al, Mater. Res. , Bull, **15**, 1113 (1980).

[6] A. Vedrine et al, Rev. Chim. Miner., **7**, 593 (1970).

- [7] Siddiqi, Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., **374**, 225 (1970).
- [8] L.R. Morss et al, Inorganic Chemistry, **9**, 7, 1771 (1970).
- [9] R. Acevedo et al, Powder Diffraction, **10**, 241 (1995).
- [10] R. Acevedo et al, Rev. Mex. Fis., **44**, 29 (1998).
- [11] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. 5th ed., Wiley, New York, 1976.
- [12] Z. Akdeniz, Z. Cicek, and M. P. Tosi, Z. Naturforsch, **55a**, 861 – 866 (2000).
- [13] R. S. Sinkovits and R.H. Bartram, J. Phys. Chem. Solids, **52**, 1137 (1991).
- [14] CRA Catlow, KM Diller, MJ Norgett, J. Phys C., Solid State Phys., **10**, 1395 (1977).
- [15] MEG Valerio, RA Jackson and JF de Lima, J. Phys. Condens. Matter **12** (2000)
- [16] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed, 10-183, (2004-2005)
- [17] T. Meruane, A. Morales, Problemas y ejercicios de Química inorgánica, Departamento Central de Cs. Matemáticas y Naturales, Facultad de Filosofía y Educación, U. de Chile, Santiago, Chile (1964).

- [18]** D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed, 4-125,
(2004-2005)
- [19]** I. Prigogine, K. Pitzer, Advances in Chemical Physics volume II, London
(1959).
- [20]** R.A. Scott and H.A. Scheraga, J. Chem. Phys. **42**,2209 (1965).
- [21]** H. Tatiplinar et al, J.Phys.: Condens. Matter., **4**, 8933 (1992).