



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área de Fisicoquímica Teórica

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE
 $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Tesis que presenta

CLAUDIA GABRIELA ISLAS VARGAS

para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Asesores: Dr. Marcelo E. Galván Espinosa
Dr. Alfredo A. Guevara García

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Robin Preenja Sagar

Secretaria: Dra. Rubicelia Vargas Fosada

Vocal: Dr. Jesús Hernández Trujillo

Ciudad de México, Enero 2018.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00076

Matrícula: 2161801147

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA
DE $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$**

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 3 del mes de enero del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ROBIN PREENJA SAGAR
DR. JESUS HERNANDEZ TRUJILLO
DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: CLAUDIA GABRIELA ISLAS VARGAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



CLAUDIA GABRIELA ISLAS VARGAS
ALUMNA

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. ROBIN PREENJA SAGAR

VOCAL

[Signature]
DR. JESUS HERNANDEZ TRUJILLO

SECRETARIA

[Signature]
DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA

Agradecimientos

- A mis asesores el Dr. Marcelo Galván y el Dr. Alfredo Guevara por haberme dado la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por su invaluable paciencia y enseñanzas.
- A mis padres y a mi hermano por apoyarme en todo lo que hago, a Cecilia Alejandra por siempre motivarme y a *Chimie* porque también es parte de mi familia.
- A los miembros del jurado calificador por sus valiosos comentarios y correcciones.
- A CONACyT por la Beca de Maestría (No. de becario 597843).
- Al Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD) por los recursos empleados en la realización de este trabajo en la supercomputadora Yoltla del LSVP UAM-Iztapalapa.

Índice general

Resumen	III
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
Objetivos	9
3. Marco teórico	10
3.1. Teoría de Funcionales de la Densidad	10
3.2. Aproximaciones al funcional $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$	12
3.3. Sistemas periódicos	15
3.4. Aproximación a la interacción núcleo-electrón	17
4. Metodología	20
4.1. Propiedades estructurales	20
4.2. Obtención de estructuras más estables	23
5. Resultados	25
5.1. Estructuras más estables	26
5.1.1. Estructuras de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	26
5.1.2. Estructuras de $Na_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	28
5.1.3. Estructuras de $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$	30
5.1.4. Estructuras sin un átomo alcalino	32
5.2. Análisis de DOS de la desintercalación	34
5.2.1. Desintercalación parcial	38
5.2.2. Desintercalación total	41
5.3. Cargas de Hirshfeld iterativo	43

6. Conclusiones	47
Perspectivas	48
Bibliografía	49
A. Estructura de Bandas	54
B. Estructuras más estables	56
B.1. Estructura I	56
B.2. Estructura I'	58
B.3. Estructura I-K2a	60
B.4. Estructura I'-Na2a	62
B.5. $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ con ordenamiento ferromagnético	65
B.6. $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ con ordenamiento antiferromagnético	67

Resumen

Los Análogos del Azul de Prusia han recibido atención recientemente como materiales con potencial para ser usados en dispositivos de almacenamiento de energía. La estructura del sólido $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$ contiene un número alto de sitios para acomodar los cationes alcalinos que ingresan en el proceso de intercalación. En este contexto se presenta un estudio teórico comparativo de la estructura electrónica de los sistemas $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$.

La obtención de las estructuras más estables y los cálculos de las densidades de estados y cargas de Hirshfeld iterativo se realizaron dentro del formalismo de la Teoría de Funcionales de la Densidad, bajo la formulación de Kohn-Sham, empleando el funcional de intercambio y correlación propuesto por Perdew, Burke y Ernzhzerhof, una base de ondas planas y el método de ondas planas aumentadas por proyectores.

Se obtuvieron las estructuras de más baja energía para ambos sistemas, así como para la estructura sin átomos alcalinos, $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$. Los parámetros de malla de $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$ concuerdan con los experimentales, mostrando porcentajes de error menores al 1%. Al remover un átomo alcalino de los sistemas $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$ se observa una transición de fase estructural. Para analizar el proceso de desintercalación se calcularon las densidades de estados de las estructuras involucradas, así como las cargas de Hirshfeld iterativo para poder ver la redistribución de carga. Estos cálculos muestran que el defecto generado en el cristal afecta a los vecinos más cercanos, lo que impacta principalmente en el ambiente CN.

Bajo las aproximaciones realizadas en este trabajo, las estructuras de bandas de los sistemas $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$ parecen indicar que éstos son aislantes, presentando un gap del orden de 4.1 eV mientras que para el sistema $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$, en su estructura de bandas se observa que algunas de éstas cruzan el nivel de Fermi.

CAPÍTULO 1

Introducción

La electricidad es la forma predominante de energía empleada hoy en día. Aproximadamente el 68 % de la energía eléctrica suministrada proviene de combustibles fósiles, los cuales no son fuentes de energía renovables, por lo que se agotarán en las próximas décadas ya que la demanda energética de la población aumenta a un ritmo alarmante. Además, los gases emitidos por la quema de estos combustibles son tóxicos para los seres vivos, asimismo favorecen considerablemente el calentamiento global.¹

Una alternativa es generar la energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables también llamadas fuentes de energía renovable variables.^{1,2} De éstas, la energía solar y la eólica se encuentran entre las más abundantes; sin embargo, presentan algunos retos dado que no son fácilmente acumulables y son intermitentes, por ejemplo, la electricidad producida por energía solar se genera durante el día y se verá afectada si el día está nublado o no.

El almacenamiento de energía es una solución que permite acumularla cuando la demanda del suministro eléctrico no es alta y proporcionarla cuando la demanda es mayor. La ventaja es que la energía almacenada puede ser rápidamente proporcionada en cuanto aumenta la demanda energética, con respecto a generarla de algún otro modo. Por lo tanto, el almacenamiento de energía de bajo costo es la clave para ampliar el uso de este tipo de fuentes de energía.

Existen varias formas de almacenamiento de energía: en forma de energía cinética o de energía potencial, comprendida en esta última se encuentra la energía química.² En lo que respecta al almacenamiento electroquímico, la energía es almacenada como energía química empleando reacciones de óxido-reducción. La tecnología usada para este tipo de almacenamiento de energía comprende a las baterías, éstas pueden ser clasificadas como recargables y no recargables.

Las baterías tienen tres elementos principales: un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito. Los dos electrodos están compuestos de materiales que tienen distintos potenciales electroquímicos que inducen una reacción espontánea. La electricidad entra y sale de la batería a causa de estas reacciones químicas, lo que les da un tiempo de respuesta casi instantáneo. Para

evaluar el ciclo de vida útil de una batería, hay tres factores importantes a considerar: i) profundidad de descarga (DOD de sus siglas en inglés), la cual indica cuanta de la energía almacenada ha sido usada, ii) tiempos de carga y descarga, y iii) las temperaturas de operación de la batería.

Entre las baterías más usadas se encuentran las de ion litio, éstas son empleadas actualmente en la gran mayoría de los dispositivos electrónicos portátiles.²⁻⁴ Sin embargo, debido a la creciente demanda energética los recursos de litio no serán suficientes para abastecer ésta ni de la población ni de los dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala. Una opción es emplear las baterías de ion sodio (BIS), ya que este metal es abundante en el planeta y es económico, lo que lo hace candidato a ser empleado en dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala. Algunos sistemas de almacenamiento de energía basados en sodio son las baterías de Na-S y las de Na-NiCl₂ (ZEBRA).⁴⁻⁸

Uno de los inconvenientes con las BIS es que su temperatura de operación está por encima de los 300 °C, lo cual conlleva a problemas de estabilidad térmica y seguridad. Por lo tanto, una tendencia es reducir estas temperaturas de operación, lo cual permitiría mejorar la durabilidad de los materiales, así como el uso de materiales orgánicos en los electrodos, lo cual mejoraría el rendimiento y reduciría el costo de las baterías. Se han estado realizando estudios sobre nuevos materiales que pudiesen ser empleados en las BIS, algunos de éstos son los Análogos al Azul de Prusia, los cuáles debido a su estructura tipo zeolita, permiten la intercalación de iones, lo que los hace candidatos a usarse como materiales catódicos.^{1,4,9-13}

Entre estos compuestos, han llamado la atención los de fórmula (M[Fe(CN)₆], M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, o Zn), por el éxito que han tenido como candidatos catódicos al aumentar la capacidad de carga y la ciclabilidad de las baterías en solventes orgánicos.¹⁴ A pesar de esto, aún es escasa la información que existe acerca del proceso de intercalación de cationes en estos compuestos. Se han realizado estudios a primeros principios empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), sobre la intercalación de iones monovalentes (A⁺: Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ y Cs⁺) y divalentes (AE²⁺: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, y Ba²⁺) en Fe[Fe(CN)₆] en soluciones no acuosas, determinándose que se obtiene un mayor voltaje a mayor radio iónico; sin embargo, la inserción de cationes de gran tamaño implica una migración lenta de éstos.¹⁵

En este trabajo de tesis se pretende contribuir a la comprensión de la naturaleza de este tipo de compuestos mediante el estudio de la estructura electrónica de un Análogo del Azul de Prusia, Na₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂, empleando la DFT.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

Actualmente, en el ámbito internacional existe una línea de investigación relacionada con el estudio de baterías de ion sodio como alternativa a las de ion litio^{4-6,11,16-19}, lo cual conlleva al estudio de las partes que componen dichas baterías, tales como las superficies de electrodos modificados y los compuestos con los cuales puedan hacerse estas modificaciones. Entre los compuestos que destacan en este campo son los compuestos de valencia mixta, por la gran variedad de estructuras que pueden presentar. Los hexacianometalatos de metales de transición son un ejemplo de este tipo de compuestos, ya que forman compuestos insolubles en agua de fórmula general $M_i M'_k [M''(CN)_6]_y$ en donde M'_k y M'' son metales de transición, con diferente número de oxidación formal y que están unidos a metales alcalinos M_i .^{20,21}

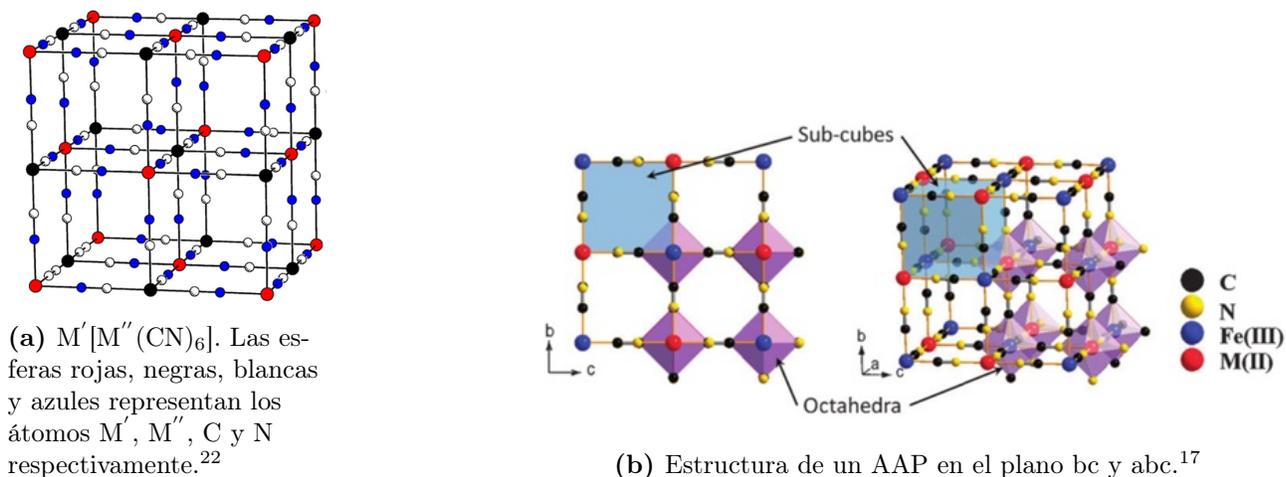


Figura 1: Celda unitaria de un Análogo al Azul de Prusia.

El Azul de Prusia (PB) o hexacianoferrato (II) de hierro (III), es uno de estos compuestos con fórmula $A[Fe[Fe(CN)_6]]$ en donde A representa un metal alcalino. Puede ser considerado como el primer compuesto de coordinación reportado en la literatura científica (s. XVIII).²³ En su forma reducida es conocido como la sal de Everitt $A_2[Fe[Fe(CN)_6]]$ y en su forma oxidada como el verde de Berlín ($Fe[Fe(CN)_6]$). El PB se compone de átomos de hierro(II) y hierro (III)

dispuestos en una red cúbica centrada en las caras conectados por grupos CN, de tal manera que los átomos de hierro(II) están rodeados por N y los átomos de hierro(III) por C, ambos en un arreglo octaédrico.²⁴ El intenso color azul que presenta este compuesto es debido a la transferencia de carga entre los iones $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ y Fe^{III} .²⁵ Dependiendo de las condiciones de síntesis, se le habían asignado diferentes nombres, así como la distinción entre soluble e insoluble. Sin embargo, el resultado de varios experimentos ha demostrado que no obstante, las condiciones de preparación, el producto final es siempre hexacianoferrato(II) de hierro (III), y el término “soluble” no se refiere a una verdadera solubilidad sino a la tendencia de ciertas muestras del Azul de Prusia a formar soluciones coloidales. Esta distinción se ha relacionado a la presencia o ausencia de potasio, siendo $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ la forma “soluble” y $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ la forma “insoluble”.²⁶

La familia de hexacianoferratos metálicos, también llamados Análogos al Azul de Prusia (AAP) (Figura 1b) con fórmula $\text{M}'_k[\text{M}''(\text{CN})_6]_y$, tiene generalmente un arreglo cúbico (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) con M' y M'' alternados en las esquinas de un cubo que comparte esquinas octaédricas unidas por aniones lineales $(\text{C} \equiv \text{N})^{-1}$. El M'' está rodeado de átomos de C en un arreglo octaédrico, experimenta un campo ligante fuerte por lo que posee una configuración de bajo spin. El M' está rodeado de átomos de N en un arreglo octaédrico, experimenta un campo ligante débil por lo que posee una configuración de alto spin. Los enlaces $\text{C} \equiv \text{N}$ abren las caras de los cubos que forman a la celda para que los iones del metal alcalino puedan desplazarse entre las posiciones centradas en el cuerpo.^{17,24,26,27}

Se han realizado un gran número de investigaciones acerca de este compuesto, las cuales comprenden desde el origen de su color azul hasta su estructura y enlaces.²⁵ A medida que las técnicas experimentales han ido avanzando, se ha podido profundizar más sobre los aspectos teóricos del hexacianoferrato (II) de hierro (III) y sus análogos.

Los AAP además de sus propiedades electrónicas y químicas, presentan propiedades que han llamado el interés, tales como: propiedades magnéticas a temperatura ambiente y grandes volúmenes de poros que los hacen ideales para aplicaciones de almacenamiento de gases, catálisis, adsorción etc.^{22,28-32} Una de estas propiedades es que presentan actividad electroquímica reversible, por lo que son de gran interés en el ámbito de los almacenadores electroquímicos (Figura 2), ya que proveen sistemas con reacciones de óxido-reducción en donde se lleve a cabo la inserción/extracción de iones de metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+).^{9,10,12,17,20,22,28,33-42}

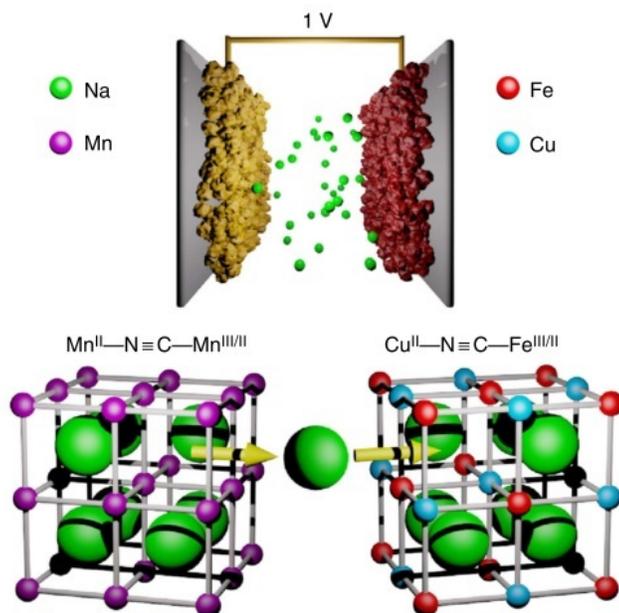


Figura 2: Esquema de una celda con red abierta que cuenta con la inserción de iones de sodio dentro del cátodo de hexacianoferrato de cobre y un ánodo de hexacianomanganato de magnesio en donde ambos tienen la misma estructura de red abierta.¹³

Lejeune et al.²⁸ estudiaron por medio de infrarrojo (IR) las estructuras de una serie de AAP con cobalto-hierro (Figura 3), con lo cual pudieron asignar un rango del espectro IR a los AAP ($150-4000\text{ cm}^{-1}$): las bandas de vibración $\nu(C^{III}\equiv N)$ en 2120 cm^{-1} , $\nu(Co^{III}-N)$ en $150-350\text{ cm}^{-1}$, $\nu(Co^{II/III}-O)$ en $250-400\text{ cm}^{-1}$. La banda $\nu(O-H)$ en 3645 cm^{-1} es asignada a moléculas de agua unidas a cationes de Co^{II} y la de 3620 cm^{-1} a moléculas de agua unidas a cationes de Co^{III} . Además obtuvieron evidencia de las interacciones entre los cationes alcalinos insertados y la red bimetalica, abriendo camino al estudio de la posición de los cationes alcalinos dentro de la malla de los AAP.

Wessells et al.^{36,38,40,42} han investigado la inserción de Na y K en AAP con fórmula $KMFe(CN)_6$ donde $M = Cu, Ni$. Lu et al.¹⁷ investigaron la inserción reversible de Na^+ en AAP con $M = Mn, Fe, Co, Ni$ y Zn , empleando un electrolito aprótico. Minowa et al.³⁴ demostraron que utilizando el Azul de Prusia como electrodo positivo en una batería de sodio, el desempeño de ésta mejoraba al aumentar la conductividad del cátodo si usaban ketjen black, además la capacidad de descarga aumentaba realizando un tratamiento térmico al cátodo (Figura 4). You et al.³⁷ proponen una manera de sintetizar materiales catódicos basados en AAP que sean ricos en Na, con lo que obtuvieron una alta capacidad de descarga (150 mAhg^{-1}) y mejoraron su desempeño al retener el 90% de la carga por 200 ciclos.

Buscando mejorar la capacidad de carga y estabilidad de los AAP como cátodos en las ba-

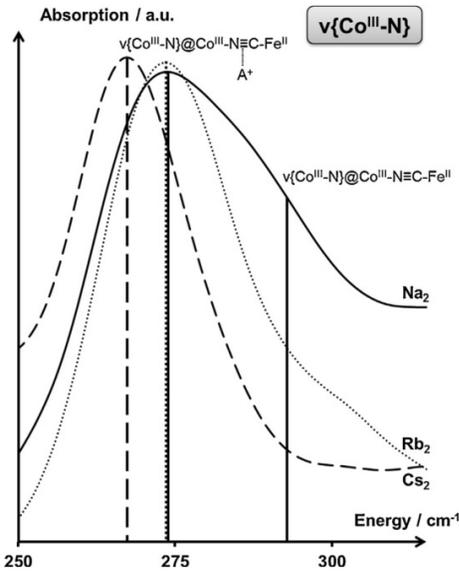


Figura 3: Espectros de IR de Na_2CoFe (-), Rb_2CoFe (...) y Cs_2CoFe (- - -), AAP en el estado $\text{Co}^{III}\text{Fe}^{II}$ a $T=200\text{K}$ en el rango del espectro $\nu(\text{Co}^{III}\text{-N})$.²⁸

terías de ion sodio, Jiang et al.⁴³ sintetizaron in-situ un compuesto a partir de nanocubos de Azul de Prusia dentro de cadenas de carbono, con lo cual aseguraron una rápida transferencia de carga y favorecieron la difusión de los iones de sodio, esto dio como resultado una alta capacidad de carga y estabilidad de 90 mAhg^{-1} a 20 °C con el 90% de retención de carga después de 2000 ciclos.

Es necesario comprender los fenómenos físicos y químicos que ocurren a nivel atómico en los AAP para poder afinar las estructuras de tal manera que se obtengan las propiedades que se requieran, es por esta razón que se han llevado a cabo estudios a diferentes niveles teóricos. Shulte et al.⁴⁴ realizaron simulaciones en dinámica molecular *ab initio* de Car-Parrinello (CPMD), tomando de modelo $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Empleando el ensamble NVE, estudiaron el comportamiento de las moléculas de agua dentro de la celda unitaria, concluyendo que éstas están interconectadas por puentes de hidrógeno y forman un cluster dentro de la caja cúbica. Sin embargo, la precisión limitada de los funcionales de la densidad empleados (BLYP) restringieron la descripción de las propiedades magnéticas y ópticas de este compuesto.

Leong et al.⁴⁵ hacen una revisión sobre los mecanismos de transporte de carga estudiados hasta la fecha en los llamados metal-organic frameworks (MOF's), entre los que se encuentran

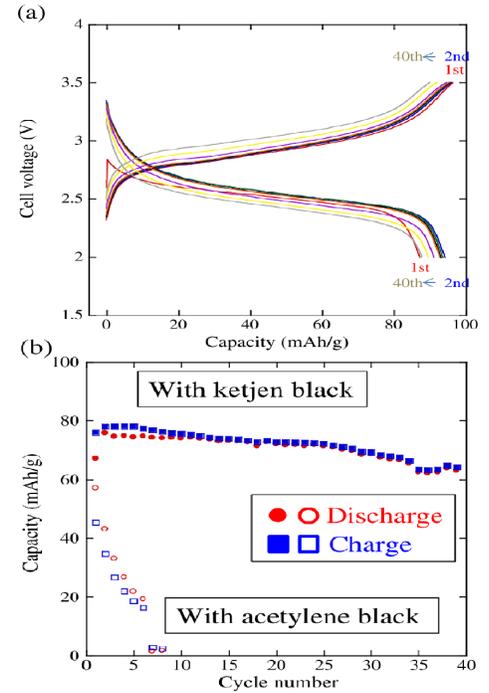


Figura 4: (a) Curvas de carga y descarga, (b) Ciclo de batería de Na con Azul de Prusia tratado térmicamente mezclado con ketjen black.³⁴

los AAP, y comentan que profundizar en este tema podría elucidar el proceso de transferencia de electrones durante los experimentos electroquímicos.⁴⁶

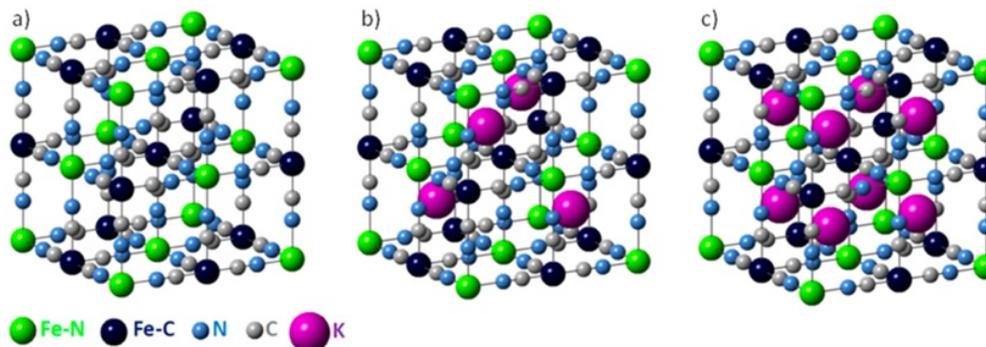


Figura 5: a) Verde de Berlín ($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), b) Azul de Prusia ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) y c) Blanco de Prusia ($\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)⁴⁷

Kitagawa et al.⁴⁸ emplearon DFT y DFT dependiente del tiempo para investigar la estructura electrónica de un AAP de Fe-Co, que exhibía transferencia de carga inducida por transiciones de espín foto y termoinducidas, del Fe^{III} al Co^{II} , donde las contribuciones dominantes en el espectro simulado de absorción son los picos correspondientes a las excitaciones de los orbitales $\text{Fe } t_{2g}$ a los orbitales de $\text{Co } e_g$. Obtuvieron que el compuesto presentaba un estado diamagnético $[(\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{II}})_2(\text{Co}_{\text{LS}}^{\text{III}})_2]$ a bajas temperaturas y ferromagnético $[(\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{III}})_2(\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}})_2]$ a altas. La interacción magnética entre el Fe^{III} y el Co^{II} en el estado $[(\text{Fe}_{\text{LS}}^{\text{III}})_2(\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}})_2]$ indica que el estado de acoplamiento de espín más estable es el ferromagnético.

Hung et al.⁴⁹ investigaron AAP con estructura cúbica centrada en las caras de la forma $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{2-}$, sin tomar en cuenta los iones alcalinos (Na^+ , K^+), donde $\text{M}^{2+} = \text{Ti}^{2+}$, Cr^{2+} , Mn^{2+} y Co^{2+} . Emplearon DFT y DFT+U, el cual usa el potencial U de Hubbard. Los resultados obtenidos indican que los parámetros de la celda unitaria de la estructura con cobalto son cercanos a los datos experimentales. Calcularon los momentos magnéticos de los cuatro compuestos y analizaron la densidad de estados de cada uno de ellos, concluyendo que todos ellos son semimetálicos; también determinaron que presentan estabilidad mecánica. Además, a diferencia de trabajos previos^{15,50}, su estudio realizado con DFT+U sugiere que valores de U mayores a 8 eV deben de ser aplicados a los sitios de Fe con bajo espín, mientras que términos de U menores a ese valor deben ser aplicados a cationes de alto espín. Asimismo, obtuvieron que los defectos en las uniones $\text{C} \equiv \text{N}^{-1}$ dentro de la celda unitaria, llevan a un cambio significativo en el momento magnético de los compuestos.

Hegner et al.⁴⁷ realizaron una base de datos, con cálculos DFT, de la estructura y las propiedades electrónicas de los compuestos Azul de Prusia, Verde de Berlín y Blanco de Prusia (Figura 5). Realizaron simulaciones usando diferentes funcionales de la densidad con la aproximación

del gradiente generalizado de la densidad (PBE, PBEsol, revPBE, PW91, AM05), el método GGA+U y comparándolos con funcionales híbridos de rango separado (HSE03 y HSE06) de mayor costo computacional. Obtuvieron que la inserción de los cationes en los huecos tetraédricos de la estructura ocasiona una pequeña expansión en la malla. Los cationes Li^+ y Na^+ , por su tamaño, desestabilizan la estructura cuando se colocan en los huecos tetraédricos de la malla, por lo que prefieren moverse a las caras de la estructura.

A pesar de todas las investigaciones realizadas, aún queda mucho por estudiar y analizar para poder modelar a los AAP, lo cual conllevaría a poder comprender la relación entre su estructura y las capacidades que tienen como materiales para BIS.

Objetivos

Estudiar la estructura electrónica del Análogo del Azul de Prusia, $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, para comprender sus propiedades como posible material catódico en baterías de intercalación de ion sodio.

- Obtener las estructuras de más baja energía así como realizar la descripción de la estructura electrónica de $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.
- Analizar los cambios realizados en las estructuras debidos al proceso de desintercalación parcial y total de los átomos alcalinos.
- Comparación de band gaps en las Densidades de Estados y cargas de Hirshfeld iterativo entre las estructuras con átomos de Na y las de K.

CAPÍTULO 3

Marco teórico

3.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

El modelo estadístico propuesto por Thomas⁵¹ y Fermi⁵² en el año 1927, obtenía la energía cinética de un sistema como función de la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, introduciendo la idea general de ver a los electrones como una colección de partículas no interactuantes formando un gas homogéneo, esto dio pie a una manera de formular y resolver el problema de muchos cuerpos. No obstante este método presentaba deficiencias, una de ellas es que la densidad electrónica de los sistemas reales no es homogénea además de que no tomaba en cuenta la correlación electrónica.

La $\rho(\vec{r})$ está definida como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1)$$

e implica la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones del sistema dentro del elemento de volumen $d\vec{r}_1$ con espín arbitrario. La densidad electrónica es una función no negativa que se hace cero en el infinito y al integrarla se obtiene el número total de electrones:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2)$$

En 1964, surge la Teoría de Funcionales de la Densidad con los teoremas de Hohenberg y Kohn⁵³; por medio de estos teoremas se establece que el potencial externo $v(\vec{r})$ es producido por una única $\rho(\vec{r})$, por lo que para un estado basal no degenerado la energía es un único funcional de $\rho(\vec{r})$

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] \quad (3)$$

donde $T[\rho(\vec{r})]$ es la energía cinética, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de repulsión electrónica y $V_{ne}[\rho(\vec{r})]$ es la energía debida a la atracción núcleo-electrón, la cual puede expresarse como

$$V_{ne}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

y depende de las características del sistema que se esté estudiando, esta dependencia se encuentra en el potencial externo $v(\vec{r})$. Por otra parte, $T[\rho(\vec{r})]$ y $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ son independientes de $v(\vec{r})$; son considerados funcionales universales y pueden agruparse en un nuevo funcional llamado funcional de Hohenberg-Kohn, $F[\rho(\vec{r})]$, en consecuencia la ecuación 3 se reescribe de esta manera:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]. \quad (5)$$

El principio variacional asegura que la densidad que minimiza el funcional $E[\rho(\vec{r})]$, es la densidad del estado basal exacta, ρ_0 , cuando $F[\rho(\vec{r})]$ es el funcional exacto sujeto a la restricción $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$.

El inconveniente es que $F[\rho(\vec{r})]$ no se conoce con exactitud, no obstante, se puede rescatar de $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ la parte Coulómbica clásica $J[\rho(\vec{r})]$

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (6)$$

donde el término $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ se refiere a la contribución no clásica de la repulsión electrón-electrón.

En la búsqueda de las expresiones de estos funcionales, Kohn y Sham⁵⁴ en 1965 propusieron una manera de obtener la densidad del estado basal de un sistema electrónico. Introdujeron el concepto de un sistema de referencia no interactuante, el cual está compuesto de un conjunto de orbitales con los que se puede obtener una expresión cerrada para la energía cinética del sistema. Por lo que al hamiltoniano se le adiciona el potencial efectivo local V_S

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_S(\vec{r}_i) \quad (7)$$

La función de onda del estado basal, Θ_S , para este sistema está representada por un determinante de Slater, de manera análoga a la de Hartee-Fock, con la diferencia de que el conjunto de spin orbitales, χ_i^{KS} , son llamados orbitales de Kohn-Sham (KS),

$$\hat{f}^{KS}(\vec{r})\chi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i\chi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (8)$$

donde ε_i son los valores propios de KS, y $\hat{f}^{KS}(\vec{r})$ es el operador de KS definido como:

$$\hat{f}^{KS}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_S(\vec{r}) \quad (9)$$

La energía cinética obtenida con los orbitales de KS no es igual a la energía cinética del sistema real ($T_S \neq T$), por lo que KS proponen la separación del funcional de Hohenberg-Kohn de la siguiente manera

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (10)$$

donde $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de intercambio-correlación definido a partir de la ecuación 10 como

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \equiv (T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})]) + (V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) = T_C[\rho(\vec{r})] + E_{ncI}[\rho(\vec{r})] \quad (11)$$

Tomando en cuenta lo anterior, la Energía de KS es:

$$E^{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{Ne}[\rho(\vec{r})] + T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (12)$$

donde todos los términos son conocidos excepto el de intercambio-correlación. Sustituyendo lo conocido, la ecuación 12 se reescribe como:

$$\begin{aligned} E^{KS}[\rho(\vec{r})] = & - \int \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M |\chi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{Z_A}{r_{1A}} d\vec{r}_1 + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \langle \chi_i | \nabla_i^2 | \chi_i \rangle \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \iint \frac{|\chi_i(\vec{r}_1)|^2 |\chi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (13)$$

Aplicando el principio variacional bajo la restricción de ortonormalidad $\langle \chi_i^{KS} | \chi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$ se buscan los orbitales de KS, $\{\chi_i^{KS}\}$, que minimizan la energía; de esta manera se obtienen las ecuaciones monoeléctricas de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1)\right]\chi_i^{KS} = \varepsilon_i \chi_i^{KS} \quad (14)$$

donde el V_{eff} es idéntico al V_S de la ecuación 9

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (15)$$

Las ecuaciones de KS deben ser resueltas de manera iterativa ya que V_{eff} depende de $\rho(\vec{r})$. La dificultad radica en que el potencial de intercambio-correlación V_{XC} no tiene forma conocida, por lo que la calidad de los resultados obtenidos dependerá de la aproximación empleada para determinar E_{XC} .

3.2. Aproximaciones al funcional $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$

Dada una aproximación práctica al funcional $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, uno obtiene el potencial de intercambio $V_{XC}(\vec{r})$, por consiguiente se puede encontrar $V_{eff}(\vec{r})$ y resolver la ecuación de valores propios de KS.

Una primera aproximación es la conocida como Aproximación de la Densidad Local (LDA), la cual parte de un hipotético y uniforme gas de electrones, en donde el número de electrones N así como el volumen del gas V se acercan al infinito mientras la relación N/V se mantiene finita

con un valor constante en todo el espacio, $N/V=\rho$. Este gas homogéneo de electrones tiene gran importancia debido a que es el único sistema para el cual se conoce con gran precisión la forma de los funcionales de intercambio y correlación.⁵⁵

La Energía de intercambio-correlación bajo la aproximación LDA está dada por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (16)$$

donde $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ es la energía de intercambio-correlación por partícula del gas homogéneo de electrones. Ésta puede ser dividida en una parte que corresponde al intercambio, ε_X , y en la parte que corresponde a la correlación, ε_C ,

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})). \quad (17)$$

La ε_X representa la energía de intercambio de un electrón en un gas uniforme de electrones con densidad particular, fue derivada por Bloch y Dirac⁵⁶ y tiene la siguiente forma:

$$\varepsilon_X(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (18)$$

No existe una expresión explícita para $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$, no obstante Ceperley y Adler⁵⁷ realizaron simulaciones, con el método de Monte-Carlo, del gas homogéneo de electrones y a partir de sus resultados se obtuvieron expresiones analíticas para $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$.

LDA da distancias de enlace, y por consiguiente geometrías de moléculas y sólidos, con una precisión de $\sim 1\%$, sin embargo falla al describir sistemas donde dominan los efectos de las interacciones electrón-electrón, ya que debido a esto pierden su semejanza con un gas de electrones uniforme.⁵⁸

Buscando una mejor descripción de la no uniformidad de la densidad, se requiere información no sólo de $\rho(\vec{r})$ en un punto particular sino también de la información acerca del gradiente de la densidad, $\nabla\rho(\vec{r})$. Los funcionales que incluyen explícitamente la dependencia en los gradientes de la densidad de carga, así como la suma de los huecos de intercambio y correlación tienen la forma general que se presenta en la ecuación 19, éstos se encuentran bajo la llamada Aproximación de Gradientes Generalizados (GGA)

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)d\vec{r} \quad (19)$$

En la práctica, este funcional E_{XC}^{GGA} se divide en

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (20)$$

y se buscan aproximaciones de manera individual a estos dos términos. Un ejemplo de funcional GGA es el desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)⁵⁹⁻⁶¹, el cual está construido de

tal manera que todos los elementos esenciales que dan fiabilidad a los LDA son conservados.

A pesar de que la descripción del funcional de intercambio-correlación mejora considerablemente empleando GGA, no hay un procedimiento sistemático para mejorar estas “correcciones por gradiente”⁶². Entonces, tomando en cuenta que la parte de intercambio es la que predomina en la energía de intercambio-correlación, Becke⁶²⁻⁶⁴ propuso tratar ésta de manera que se tome en cuenta una expresión del intercambio que tenga la forma de los orbitales de KS y un término dependiente de la densidad, desde luego se debe incluir un término relacionado con la correlación, con esta idea surgen los funcionales híbridos.

La adición de una cierta cantidad del intercambio exacto de Hartree-Fock, hace que los funcionales híbridos mejoren su desempeño frente a los funcionales GGA.⁶⁵ Becke⁶² mostró que los funcionales híbridos se pueden desarrollar rigurosamente a partir de la fórmula de la conexión adiabática⁶⁶, por el cual la energía de intercambio y correlación se determina por la integral

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{XC}^\lambda d\lambda \quad (21)$$

donde el parámetro de intensidad de acoplamiento λ varía entre 0 y 1. Esta fórmula “conecta” al sistema no interactuante de Kohn-Sham ($\lambda=0$) con el sistema real ($\lambda=1$), a través de un continuo de sistemas parcialmente interactuantes ($0 \leq \lambda \leq 1$) que tienen la misma densidad electrónica. Una primera aproximación a esta integral es tomar el promedio de las dos situaciones límite. Posteriormente Becke definió un funcional híbrido con tres parámetros ajustables

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad (22)$$

donde a_0 , a_x y a_c son coeficientes semiempíricos determinados por ajuste a datos experimentales. E_X^{HF} es el intercambio exacto, ΔE_X^{B88} es la corrección por gradientes para el funcional de intercambio de Becke⁶⁷ y ΔE_C^{PW91} es la corrección por gradientes al funcional de correlación PW91⁶⁸. Este funcional es el B3PW91⁶⁴ y los valores de los coeficientes son $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$. El funcional híbrido B3LYP⁶⁹ es similar al B3PW91, emplea el mismo valor de los coeficientes con la diferencia de que se emplea el funcional de correlación LYP⁷⁰ en lugar del PW91. Sin embargo, el gran esfuerzo computacional requerido para evaluar el intercambio exacto de Hartree-Fock bajo condiciones de frontera periódicas ha hecho que la aplicación de estos esquemas híbridos a sistemas periódicos no sea práctico.⁷¹

Una manera de hacer el intercambio de Hartree-Fock tratable en sistemas periódicos, es acelerando su decaimiento espacial al sustituir el potencial Coulómbico $1/r$ por un potencial apantallado. Éste se basa en la separación del operador de Coulomb en un componente de corto alcance y uno de largo alcance. Esta separación puede lograrse con la función error, la cual presenta ventajas computacionales en la evaluación del intercambio de corto alcance de Hartree-Fock:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad (23)$$

donde $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ y ω es un parámetro ajustable. El funcional HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) es un ejemplo de funcional de rango separado.⁷²

Además de los funcionales híbridos, existen los funcionales meta-GGA, hyper-GGA, etc. En la presente tesis se hace uso de la aproximación GGA con el funcional PBE como una primera aproximación. Este funcional proporciona parámetros estructurales optimizados en gran acuerdo con los datos experimentales, además de tener un costo computacional bajo comparado con el de funcionales híbridos o con el de los funcionales de rango separado.

3.3. Sistemas periódicos

Las estructuras electrónicas de los sólidos pueden ser vistas como una extensión de la teoría de orbitales moleculares aplicada a un agregado que consta de un número virtualmente infinito de átomos. No obstante, hay algunas propiedades que son únicas de los sólidos, tales como la formación de bandas de niveles de energía en lugar de niveles discretos, así como el papel que juega la simetría traslacional en la estructura cristalina.

Un cristal está descrito en el espacio real, de tres dimensiones, por los vectores primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , y las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria primitiva. La celda primitiva es aquella que tiene el menor tamaño. Los vectores de la malla \vec{R} están formados por todas las posibles combinaciones de los vectores primitivos, multiplicados por números enteros, n_i ⁷³:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (24)$$

Los vectores de la malla conectan todos los puntos equivalentes en el espacio, este conjunto de puntos es llamado red de Bravais. Existen diversos tipos de Redes de Bravais y en tres dimensiones sólo existen 14 de éstas. El volumen de la celda primitiva es:

$$\Omega_{\text{celda}} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (25)$$

Para describir el comportamiento de los electrones en un cristal es necesario hacer uso del espacio recíproco, éste es el espacio inverso de la red real. La red recíproca está descrita por los vectores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 , definidos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (26)$$

los vectores de la red recíproca cumplen la siguiente relación de ortogonalidad con los vectores de la red real:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (27)$$

Los vectores de la malla recíproca \vec{G} están formados de manera análoga a los reales por:

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^3 v_i \vec{b}_i \quad (28)$$

donde los vectores \vec{b}_i están multiplicados por números enteros, v_i . El volumen de la celda en espacio recíproco está dado por:

$$|\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{celda}} \quad (29)$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger en un sistema periódico, se debe cumplir con el teorema de Bloch⁷⁴, el cual dice que el potencial de un cristal tiene la periodicidad traslacional de la red de Bravais:

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r}) \quad (30)$$

por lo que las soluciones tienen la forma:

$$\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{j,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (31)$$

donde $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ es la expresión de una onda plana y $u_{j,\vec{k}}(\vec{r})$ son funciones que pueden ser escritas de varias formas, una de ellas es empleando ondas planas:

$$u_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (32)$$

Estas funciones contienen toda la información de la periodicidad de la red de Bravais, $u_{j,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{j,\vec{k}}(\vec{r})$, donde \vec{T} se refiere a un vector de traslación. Sustituyendo la ecuación 32 en la ecuación 31 se obtiene:

$$\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (33)$$

Funciones de onda monoeléctricas de la forma de la ecuación 31 son llamadas funciones de Bloch; éstas pueden acomodarse en paquetes de ondas de manera que representen la libre propagación de los electrones a través del potencial generado por los núcleos de los iones en el cristal.⁷⁵

El vector \vec{k} puede tomar cualquier valor, sin embargo es común considerar sólo aquellos que pertenecen a la primera zona de Brillouin (BZ). La BZ es la celda primitiva de Wigner-Seitz en el espacio recíproco, cuyo volumen está completamente encerrado por los planos que son las bisectrices perpendiculares de los vectores de malla recíprocos dibujados desde el origen.

Debido a que el espacio recíproco es periódico si se considera la primera zona de Brillouin como celda unitaria, sólo es necesario especificar estados con valores de \mathbf{k} dentro de la primera BZ para describir al sistema periódico.⁷⁶

Los coeficientes $c_{j,\vec{k}+\vec{G}}$ para las ondas planas con energía cinética menor a $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ son usualmente de mayor importancia que aquellas con energía cinética mayores a ese valor, por lo que la base de ondas planas puede truncarse de manera que sólo incluya las ondas planas que tienen energía cinética menor a un valor de energía particular llamado energía de corte, E_{cutoff} . La introducción de E_{cutoff} produce una base finita de ondas planas.⁷⁷

La densidad se describe como una integral discretizada en la primera BZ de acuerdo a la ecuación 34 donde $w_{\vec{k}}$ son los pesos que se les asigna a una muestra de puntos \mathbf{k} finita tal que la densidad y la energía estén descritas con suficiente precisión y $n_{j,\vec{k}}$ son el número de ocupación; este tipo de muestreo de puntos \mathbf{k} se debe calibrar para cada tipo de sistema.⁷⁸ En este trabajo se utilizaron muestras de puntos \mathbf{k} determinadas por el método de Monkhorst-Pack.⁷⁹

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} \sum_j n_{j,\vec{k}} |\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (34)$$

De acuerdo a la ecuación 33, las ecuaciones de KS asumen la forma:

$$\sum_{\vec{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ne}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{ee}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{j,\vec{k}+\vec{G}} = \varepsilon_i c_{j,\vec{k}+\vec{G}}. \quad (35)$$

Expresadas de esta manera, la energía cinética es diagonal y los potenciales son descritos en términos de sus respectivas transformadas de Fourier. Encontrar la solución consiste en diagonalizar la matriz de KS cuyos elementos son $H_{\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'}$, dados por los términos dentro de los paréntesis cuadrados.⁷⁷

3.4. Aproximación a la interacción núcleo-electrón

Diagonalizar la matriz de KS representa un alto costo computacional considerando que aún cuando la base de ondas planas es finita, se necesita de un gran número de éstas para describir a los electrones internos o de *core* y para seguir las rápidas oscilaciones que presentan los estados electrónicos de valencia cerca de núcleo.

Tomando en cuenta que la mayor parte de las propiedades físicas de los sólidos dependen en gran medida de los electrones de valencia, Phillips⁸⁰ propuso una manera de aproximar las interacciones núcleo-electrón empleando pseudopotenciales.

La aproximación del pseudopotencial consiste en reemplazar los electrones de *core* y al fuerte potencial iónico por un pseudopotencial más débil que actúa en un conjunto de pseudofunciones de onda.

Lo que se espera de los pseudopotenciales es crear pseudofunciones que sean lo más suaves posibles manteniendo la precisión disminuyendo los tiempos de cómputo. De esta manera el problema se reduce a estudiar el core congelado reduciendo el número de electrones, así como el conjunto base de ondas planas.⁷⁷

La forma más general de un pseudopotencial es:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_l \langle Y_{lm}| \quad (36)$$

donde $|Y_{lm}\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial del momento angular l .

El método PAW (ondas planas aumentadas por proyectores) fue introducido por Blöchl⁸¹ en 1994, partiendo de una transformación lineal, \mathcal{T} , la cual relaciona las funciones de onda *all-electron*^a $|\Psi\rangle$, que provienen de las ecuaciones de KS, con el conjunto de pseudofunciones $|\tilde{\Psi}\rangle$

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle \quad (37)$$

Se consideran únicamente transformaciones que difieren de la unidad por una suma de operadores $\tilde{\mathcal{T}}_R$ que son contribuciones locales no nulas dentro del volumen Ω_R llamado región de aumento, la cual es una esfera centrada en cada posición atómica

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \tilde{\mathcal{T}}_R; \quad (38)$$

fuera de las zonas Ω_R , $\tilde{\mathcal{T}}_R = 0$ y las funciones de onda *all-electron* se igualan a las pseudofunciones. Dentro de la región de aumento, las pseudofunciones y las funciones de onda *all-electron* son representadas como una combinación lineal de ondas parciales o funciones base $\tilde{\psi}_m$ para las funciones suaves y ψ_m para las funciones de onda *all-electron*:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle \quad (39)$$

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle. \quad (40)$$

Si la transformación \mathcal{T} debe ser lineal entonces los coeficientes deben ser dados por una proyección en cada esfera

^aEstas funciones de onda son solución a la ecuación de KS de un cálculo que incluye a todos los electrones del sistema.

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\Psi} \rangle \quad (41)$$

donde $\langle \tilde{p}_m |$ son los proyectores, estas funciones deben cumplir con la condición $\sum_i |\tilde{\psi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ dentro de la región Ω_R , de tal manera que la expansión de un centro de $\sum_i |\tilde{\psi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| \tilde{\Psi}$ de la pseudofunción es igual a sí misma; esto implica que debe cumplirse:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (42)$$

La transformación lineal que relaciona las pseudofunciones y las funciones de onda *all-electron* es

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\psi_i\rangle - |\tilde{\psi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (43)$$

y la función de onda *all-electron* se puede escribir en función de pseudofunciones:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\psi_i\rangle - |\tilde{\psi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (44)$$

El método PAW es el método empleado en esta tesis. Ofrece una reducción apreciable de los costos computacionales y, como han demostrado Lejaeghere et al.⁸² da resultados similares y reproducibles a cualquier otro pseudopotencial, con el adecuado control de las precisiones numéricas que garanticen la convergencia tales como el tamaño de la base, la densidad de puntos k , el método de integración y el parámetro de *smearing*.

CAPÍTULO 4

Metodología

Los cálculos llevados a cabo en esta tesis se realizaron utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad, implementada en el código Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) versión 5.4.1 en un sistema periódico con potenciales PAW, una base de ondas planas y la aproximación GGA con PBE.

El corte en la expansión de ondas planas usada en este trabajo es de 600 eV; el número de puntos k es $2 \times 2 \times 2$ a partir del esquema Monkhorst-Pack. Con este esquema la energía está convergida hasta 10^{-4} eV. La relajación estructural se llevó a cabo hasta que las fuerzas fueran menores a 0.05 eV/Å.

Las Densidades de Estados (DOS) reportadas en este trabajo fueron obtenidas empleando el método del tetraedro modificado de Blöchl⁸³ y una red de puntos k de $8 \times 8 \times 8$. En las Figuras presentadas, el cero en Energía representa al nivel de Fermi, debajo de este valor se encuentran las bandas de valencia y por encima las bandas de conducción.

4.1. Propiedades estructurales

El objeto de estudio de esta tesis es el sólido $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Sin embargo, se parte de los datos experimentales reportados con los que se cuentan, los cuales corresponden al sólido hexacianoferrato (II) de trizinc dipotasio, cuya fórmula unidad es $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Esta estructura es un sistema monoclinico que pertenece al grupo espacial número 13, $P2/c$. La celda unitaria contiene 4 unidades fórmula y sus parámetros de malla se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de malla en Å y volumen (V) de la celda unitaria en Å³ de K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ experimentales.⁸⁴

Parámetros de la celda unitaria	V
a=17.2610	
b=12.709	
c=12.266	2690.173
$\alpha = \gamma = 90^\circ$	
$\beta = 91.23^\circ$	

La unidad asimétrica contiene dos átomos de Fe ambos en posiciones de Wyckoff del tipo *4g*, cuatro átomos de Zn, uno en la posición *2e*, uno en la posición *2f* y dos en posiciones *4g*, doce átomos de C y doce de N en posiciones *4g* (Figura 6a). Para completar las 4 unidad fórmula que componen a la celda unitaria, se requieren dos átomos de K en la unidad asimétrica con posiciones de multiplicidad 4, no obstante, en los datos cristalográficos las posiciones de los átomos de K no están completamente determinadas. El experimento proporciona 6 distintas posiciones de Wyckoff cada una del tipo *4g* y con diferentes factores de ocupación, como se muestra en la Tabla 2 y se ilustra en la Figura 6b⁸⁴. Uno de los objetivos de esta tesis es la determinación de las posiciones más probables de los iones K y Na así como la obtención de las estructuras más estables.

Tabla 2: Datos cristalográficos experimentales en coordenadas fraccionarias para los átomos de K de K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂.⁸⁴

Tipo de Átomo	Multiplicidad	Símbolo de Wyckoff	x	y	z	Factor de ocupación
K1	4	g	0.228(4)	0.042(1)	0.711(8)	0.69(6)
K2	4	g	0.277(7)	0.462(7)	0.798(7)	0.65(5)
K3	4	g	0.361(1)	0.226(8)	0.573(9)	0.30(4)
K4	4	g	0.187(9)	0.319(1)	0.968(8)	0.26(7)
K5	4	g	0.090(2)	0.142(7)	0.806(2)	0.07(4)
K6	4	g	0.430(5)	0.351(6)	0.721(6)	0.04(5)

Dentro de la celda unitaria, los átomos de Fe están rodeados de átomos de C en un arreglo octaédrico (Figura 7a) mientras que los átomos de Zn están rodeados de átomos de N en un arreglo tetraédrico (Figura 7b), tal como se ha encontrado por difracción de rayos X en otros hexacianometalatos de cinc⁸⁵⁻⁸⁷ de fórmula Zn₃A₂[Fe(CN)₆]₂ · xH₂O (A= Na, K, Rb, Cs, NH₄). Las distancias de enlace promedio experimentales se reportan en la Tabla 3.

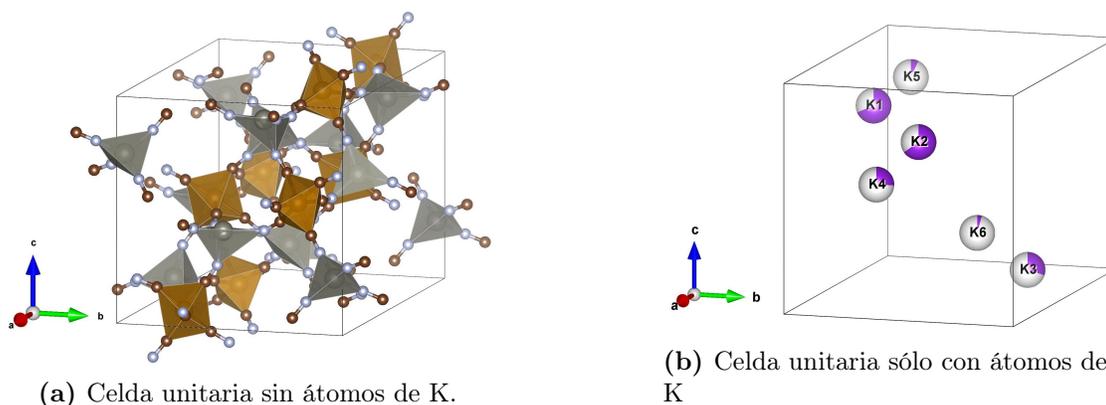


Figura 6: Celda unitaria de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$: (a) Arreglos octaédricos, color café, y tetraédricos, color gris, de Fe y Zn respectivamente y (b) Posiciones de los átomos de K, K1-K6, sin tomar en cuenta la multiplicidad del punto $4g$.⁸⁴

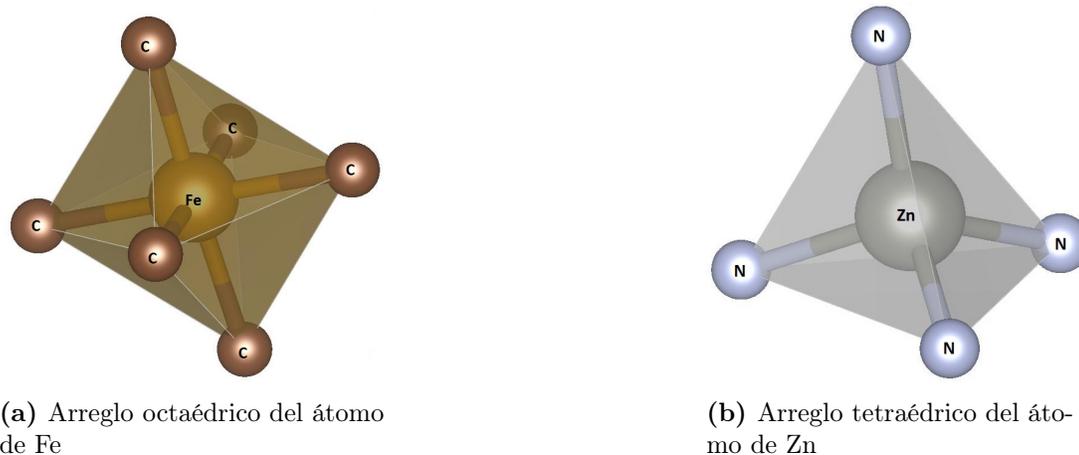


Figura 7: Tipos de arreglos que presentan los átomos de Fe y Zn dentro de la celda unitaria de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

Tabla 3: Distancia de enlace Fe-C y Zn-N promedio en Å de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.⁸⁴

Enlace	Distancia promedio
Fe-C	1.901
Zn-N	2.003

4.2. Obtención de estructuras más estables

Para obtener las estructuras más estables tanto para $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ como para $Na_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ fue necesario realizar la relajación de varias estructuras de prueba, en donde se hace el supuesto de que los iones Na se encontrarán en las mismas posiciones que los iones K, dado que se ha visto que experimentalmente se pueden intercambiar K^+ por Na^+ fácilmente, ya que se tiene una débil interacción del catión con la estructura del material.^{86,88}

Las estructuras se construyeron combinando las diferentes posiciones que pueden ocupar los iones K, de tal manera que queden en total 8 átomos de K dentro de la celda unitaria. De acuerdo a la multiplicidad del sitio $4g$, las coordenadas específicas de cada sitio ocupado por un átomo de potasio están dadas por las cuartetos definidas en la Tabla 4. Esto significa que para cada tipo de potasio de la Tabla 2 se tienen réplicas que corresponden a las etiquetas a, b, c y d.

Tabla 4: Coordenadas del sitio $4g$

Posición de Wyckoff	Coordenadas	Etiqueta de coordenada
$4g$	$(0,0,0) + (x,y,z)$	a
	$(1,0,1) + (-x,y,-z+\frac{1}{2})$	b
	$(0,1,-1) + (x,-y,z+\frac{1}{2})$	c
	$(1,1,1) + (-x,-y,-z)$	d

Dependiendo de la manera en que se realizaron las combinaciones, las estructuras se clasifican de dos maneras, las simétricas y las no simétricas. Las estructuras simétricas son aquellas que se construyeron agregando dos átomos de potasio en la unidad asimétrica y construyendo la celda a partir de ella. De esta forma la celda conserva la simetría del cristal $P2/c$. Las estructuras simétricas se encuentran en la Tabla 5 y las no simétricas en la Tabla 6.

Las simétricas incluyen todas las combinaciones posibles de las 4 posiciones más probables; adicionalmente se evaluaron combinaciones de las dos más probables con las dos menos probables (K1-K5, K1-K6, K2-K5, K2-K6) y la combinación entre la tercera y cuarta más probable (K3-K4). En cuanto a las estructuras no simétricas, éstas se construyeron partiendo de la estructura formada por los átomos de K con mayor factor de ocupación (K1 y K2), moviendo uno de éstos, ya sea K1 o K2, a un sitio que le corresponde al tercer potasio con mayor factor de ocupación (K3). Esto fue realizado con el objeto de buscar las perturbaciones más pequeñas en la celda unitaria al sólo desplazar un átomo de K.

Tabla 5: Estructuras simétricas obtenidas combinando los tipos de sitios para K en la estructura.

Número de estructura	Tipo de K
I	K1, K2
VII	K2, K3
VIII	K1, K3
IX	K1, K4
X	K2, K5
XI	K2, K4
XII	K3, K4
XIII	K1, K5
XIV	K1, K6
XV	K2, K6

Tabla 6: Estructuras no simétricas obtenidas combinando los tipos de K

Número de estructura	Tipo de K	Etiqueta de coordenadas de átomos de K
II	K1	a,b,d
	K2	a,b,c,d
	K3	c
III	K1	a,b,c,d
	K2	b,c,d
	K3	a
IV	K1	a,b,c,d
	K2	a,b,d
	K3	a
V	K1	a,c,d
	K2	a,b,c,d
	K3	d
VI	K1	a,b,c,d
	K2	a,c,d
	K3	a

En total se analizaron 15 posibilidades de combinar los átomos de K (estructuras I-XV). Estas combinaciones se aplicaron de la misma manera a los átomos de Na (estructuras I'-XV'). Se realizaron cálculos de punto simple para seleccionar las estructuras a las cuales se les realizaría la optimización de geometría.

CAPÍTULO 5

Resultados

Los resultados de los cálculos de punto simple se encuentran en la Tabla 7 para las estructuras con átomos de K y en la Tabla 8 para las estructuras con átomos de Na.

Tabla 7: Energías en eV obtenidas por cálculo de punto simple para 15 estructuras con átomos de K, la ΔE es respecto a la estructura I

Nombre de estructura	ΔE
I	0.000
II	2.444
III	2.792
IV	2.994
V	3.023
VI	3.260
VII	9.946
VIII	10.736
IX	21.453
X	23.157
XI	23.915
XII	28.600
XIII	28.617
XIV	39.077
XV	43.298

Tabla 8: Energías en eV obtenidas por cálculo de punto simple para las 15 estructuras con átomos de Na, la ΔE es respecto a la estructura I'

Nombre de estructura	ΔE
I'	0.000
II'	0.813
III'	1.105
IV'	1.320
V'	1.354
VI'	1.561
VII'	3.432
VIII'	4.012
IX'	9.485
XII'	10.085
X'	10.299
XI'	11.856
XIII'	15.432
XIV'	16.820
XV'	20.829

En el esquema del punto simple sin optimizar la estructura de más baja energía para átomos de K es la estructura I, y para átomos de Na es I'. Las estructuras seleccionadas para ser relajadas fueron aquellas en donde la diferencia de energía respecto a la estructura más estable, ΔE , era el doble de la anterior. Por lo tanto en ambos casos, se consideraron las ocho estructuras más estables, I-VIII y I'-VIII'.

Para la obtención de las estructuras optimizadas, se llevó a cabo primero una relajación de volumen para disminuir la presión hasta un valor cercano a 1 kbar, posteriormente se realizó la relajación simultánea de los parámetros de malla y de los iones.

5.1. Estructuras más estables

5.1.1. Estructuras de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

Las energías de las estructuras optimizadas del sólido $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, se encuentran en la Tabla 9. En ésta puede observarse que ΔE respecto a la estructura más estable se reduce considerablemente. La menor diferencia es de 0.148 eV lo que equivale a alrededor de 3 kcal/mol, esto es poca diferencia en energía entre ambas estructuras, indicando que la superficie de energía potencial para este sólido no es tan sensible a las posiciones de los átomos alcalinos.

Tabla 9: Energías en eV de las estructuras optimizadas con átomos de K, la ΔE es respecto a la estructura I

Nombre de estructura	ΔE
I	0.000
II	0.148
III	0.457
IV	0.649
V	0.498
VI	0.549
VII	0.909
VIII	1.077

Los parámetros de malla así como el volumen de las estructuras simétricas I, VII y VIII se muestran en la Tabla 10 y de las estructuras no simétricas en la Tabla 11, en éstas se puede ver que los parámetros de malla obtenidos para las distintas estructuras con átomos de K, tienen un porcentaje de error debajo del 1.5 % respecto a los datos experimentales.

Tabla 10: Parámetros de malla en Å, volumen en Å³ y porcentajes de error respecto a los datos experimentales de las estructuras simétricas optimizadas con átomos de K.

Parámetros de malla	I	% error	VI	% error	VIII	% error
a	17.43	0.98	17.36	0.586	17.52	1.48
b	12.74	0.23	12.70	0.072	12.62	-0.69
c	12.34	0.62	12.26	0.065	12.52	2.08
Volumen	2739.5	1.8	2700.3	0.4	2767.0	2.9

Se puede destacar que para las estructuras no simétricas, el mayor porcentaje de error está en b. Sin embargo, lo que indican los bajos porcentajes de error obtenidos es que los parámetros de malla no se ven modificados en gran medida, lo que habla de la integridad estructural de este sólido.

Tabla 11: Parámetros de malla en Å, volumen en Å³ de las estructuras no simétricas optimizadas con átomos de K.

Parámetros de malla	II	% error	III	% error	IV	% error	V	% error	VI	% error
a	17.25	-0.08	17.22	-0.23	17.24	-0.10	17.27	0.04	17.18	-0.50
b	12.79	0.62	12.78	0.53	12.78	0.58	12.77	0.48	12.79	0.65
c	12.28	0.15	12.25	-0.14	12.29	0.21	12.27	0.05	12.29	0.20
Volumen	2708.8	0.7	2692.6	0.1	2707.2	0.6	2703.9	0.5	2697.8	0.3

Las distancias promedio de enlace Fe-C y Zn-N, se encuentran en la Tabla 12. Comparando con las experimentales, para la estructura I, que es la de más baja energía, las distancias Fe-C del arreglo octaédrico FeC₆ varían un $\Delta_{FeC} = -0.027$ Å mientras que las distancias Zn-N del arreglo tetraédrico ZnN₄ varían un $\Delta_{ZnN} = -0.024$ Å.

Tabla 12: Distancia de enlace Fe-C y Zn-N promedio en Å para las estructuras I-VIII

Enlace	Distancia promedio							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Fe-C	1.874	1.871	1.873	1.874	1.870	1.874	1.870	1.871
Zn-N	1.980	1.977	1.972	1.972	1.969	1.977	1.967	1.970

Las distancias Fe-C y Zn-N se encuentran en el mismo orden que las reportadas en trabajos previos para otros AAPs: Fe^{II}-C = 1.88 Å y Zn-N = 1.96 Å.^{25,26,89,90}

5.1.2. Estructuras de Na₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂

Las energías de las estructuras optimizadas con átomos de Na, se encuentran en la Tabla 13. Se obtuvo que la estructura con energía más baja es la I', la cual contiene a los átomos de Na en sitios similares a los sitios de K con mayor factor de ocupación en la estructura K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂.

Tabla 13: Energías en eV de las estructuras optimizadas con átomos de Na, la ΔE es respecto a la estructura I'

Nombre de estructura	ΔE
I'	0.000
II'	0.206
III'	0.146
IV'	0.300
V'	0.231
VI'	0.283
VII'	0.143
VIII'	2.508

De nuevo se nota la misma tendencia en ΔE que se observó en las estructuras con átomos de K. Los parámetros de malla, así como el volumen de las estructuras simétricas I', VII' y VIII' se muestran en la Tabla 14 y de las estructuras no simétricas en la Tabla 15.

Tabla 14: Parámetros de malla en Å, volumen en Å³ de las estructuras simétricas optimizadas con átomos de Na.

Parámetros de malla	I'	VII'	VIII'
a	17.28	17.31	17.26
b	12.65	12.65	12.51
c	12.31	12.22	12.74
Volumen	2690.5	2675.2	2749.1

Tabla 15: Parámetros de malla en Å, volumen en Å³ de las estructuras no simétricas optimizadas con átomos de Na.

Parámetros de malla	II'	III'	IV'	V'	VI'
a	16.81	16.81	16.85	16.89	16.85
b	12.75	12.73	12.73	12.72	12.74
c	12.07	12.06	12.10	12.12	12.12
Volumen	2582.8	2574.9	2590.9	2599.5	2597.1

Las distancias promedio de enlace Fe-C y Zn-N, para las estructuras con átomos de Na se encuentran en la Tabla 16.

Tabla 16: Distancia de enlace Fe-C y Zn-N promedio en Å para las estructuras I'-VIII'

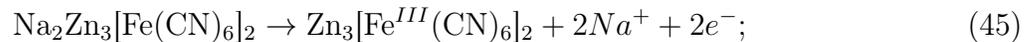
Enlace	Distancia promedio							
	I'	II'	III'	IV'	V'	VI'	VII'	VIII'
Fe-C	1.869	1.869	1.870	1.870	1.868	1.871	1.870	1.871
Zn-N	1.979	1.985	1.983	1.979	1.974	1.982	1.972	1.980

La estructura I' respecto a la estructura I, presenta una contracción en volumen del 1.8%. Las distancias Fe-C y Zn-N de la estructura I' son apenas más pequeñas que las de la estructura I ($\Delta_{FeC} = -0.005$ Å y $\Delta_{ZnN} = -0.001$ Å) pero esto hace que el arreglo octaédrico FeC_6 y el tetraédrico ZnN_4 sean ligeramente menores en tamaño. Esto indica que la relajación del volumen se debe a un cambio en la estructura en su conjunto y no a un ambiente de coordinación específico.

5.1.3. Estructuras de $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$

Con la finalidad de analizar el proceso de la desintercalación total de los átomos alcalinos, es necesario la optimización de la estructura sin átomos alcalinos dentro. Esta estructura es $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ y para obtenerla se tomó como punto de partida la estructura I', a la cual se le quitaron todos los átomos de Na.

El Fe se encuentra rodeado de átomos de C en un arreglo octaédrico por lo que experimenta un campo cristalino alto y una configuración de bajo espín. El desintercalarse totalmente la estructura I', implica quitar por cada átomo de Na removido un ion alcalino del sistema junto con un electrón, por lo que los átomos de Fe que se encontraban originalmente como Fe^{2+} , pueden oxidarse a Fe^{3+} de acuerdo a la siguiente probable semireacción de oxidación:⁸⁸



al llevarse a cabo la oxidación del Fe, queda un electrón desapareado como se ha representado esquemáticamente en la Figura 8.

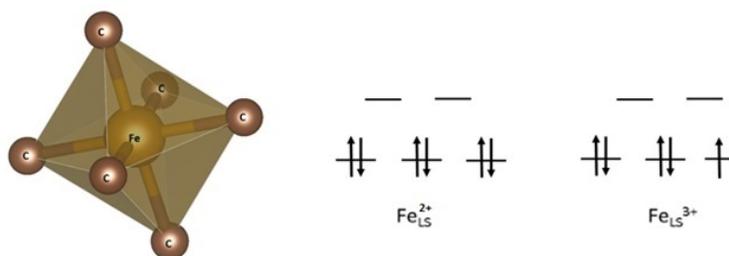


Figura 8: Representación esquemática de Fe de bajo espín (Fe_{LS}) coordinado a átomos de C con diferentes estados de oxidación.

Se optimizaron dos estructuras:

- La que presenta un ordenamiento ferromagnético en la celda unitaria, en la cual todos los átomos de Fe de la celda unitaria tienen el mismo valor de momento magnético.
- La que presenta un ordenamiento antiferromagnético en la celda, pero mantiene la simetría del cristal: los dos tipos de átomos de hierro en la unidad asimétrica tienen momento magnético de la misma magnitud, pero de signo opuesto.

De esta manera se obtuvieron las estructuras más estables para $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$, con ordenamiento ferromagnético y antiferromagnético. Los parámetros de malla de las estructuras optimizadas se encuentran en la Tabla 17.

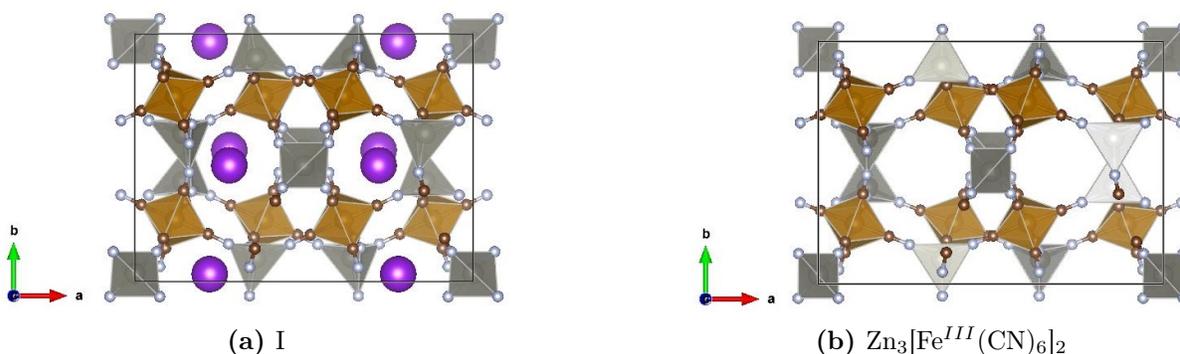
Tabla 17: Parámetros de malla en Å, volumen en Å³ de las estructuras optimizadas sin átomos de Na.

Parámetros de malla	$Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$	
	Antiferromagnética	Ferromagnética
a	18.11	18.06
b	12.71	12.69
c	13.04	13.10
Volumen	2997.5	2998.3

La variación en las distancias de enlace Fe-C y Zn-N entre la estructura $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ con ordenamiento ferromagnético y antiferromagnético son mínimas como se muestra en la Tabla 18. La diferencia de energía entre ambas estructuras es de 6 meV, equivalente al orden de 0.1 kcal/mol, esta diferencia es muy pequeña por lo que se utilizará la estructura con ordenamiento ferromagnético porque es el estado mejor representado con un esquema de cálculo asociado con un sólo determinante de Slater. La celda unitaria se muestra en la Figura 9b. Las distancias de enlace entre ambas estructuras son las mismas, como se reporta en la Tabla 18

Tabla 18: Distancia de enlace Fe-C y Zn-N promedio en Å para las estructuras sin átomos de Na.

Enlace	Distancia promedio $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$	
	Antiferromagnética	Ferromagnética
Fe-C	1.902	1.900
Zn-N	1.965	1.966

**Figura 9:** Celda unitaria de (a) I y (b) $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$

Comparando con la estructura I, las estructuras de $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ en ambos ordenamientos presentan una expansión en volumen del 9.4%, los octaedros FeC_6 aumentan de tamaño ($\Delta_{\text{FeC}} = 0.026 \text{ \AA}$) y los tetraedros ZnN_4 disminuyen ($\Delta_{\text{ZnN}} = -0.014 \text{ \AA}$). Este resultado una vez más demuestra que la relajación del volumen no está asociada a un ambiente de coordinación específico.

5.1.4. Estructuras sin un átomo alcalino

De las estructuras más estables, I y I', se realizó la remoción de un átomo alcalino de la coordenada a del sitio 4g (Tabla 4); en la Figura 10 se esquematizan estas posiciones para los iones alcalinos.

Se retiró de la estructura I, el átomo de potasio nombrado K2a, mientras que de la estructura I' se removió el átomo de sodio nombrado Na2a; en la Figura 10a y Figura 10b se muestra encerrado en un círculo rojo el átomo K2a y Na2a respectivamente.

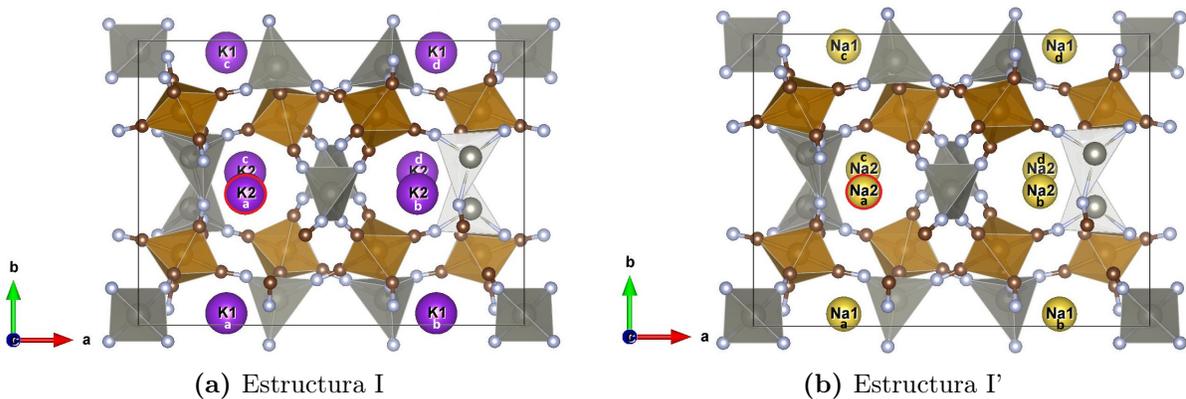


Figura 10: Celda unitaria de (a) $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ y (b) $Na_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ donde se muestra la posición del ion alcalino K2a y Na2a encerrada en un círculo rojo respectivamente.

La estructura optimizada sin un átomo de K se nombró I-K2a y se muestra en la Figura 11a. La de Na se nombró I'-Na2a y se muestra en la Figura 11b. Los parámetros de malla de las estructuras optimizadas se encuentran en la Tabla 19.

Tabla 19: Parámetros de malla en Å y volumen en Å³ de las estructuras optimizadas sin un ion alcalino I-K2a y I'-Na2a

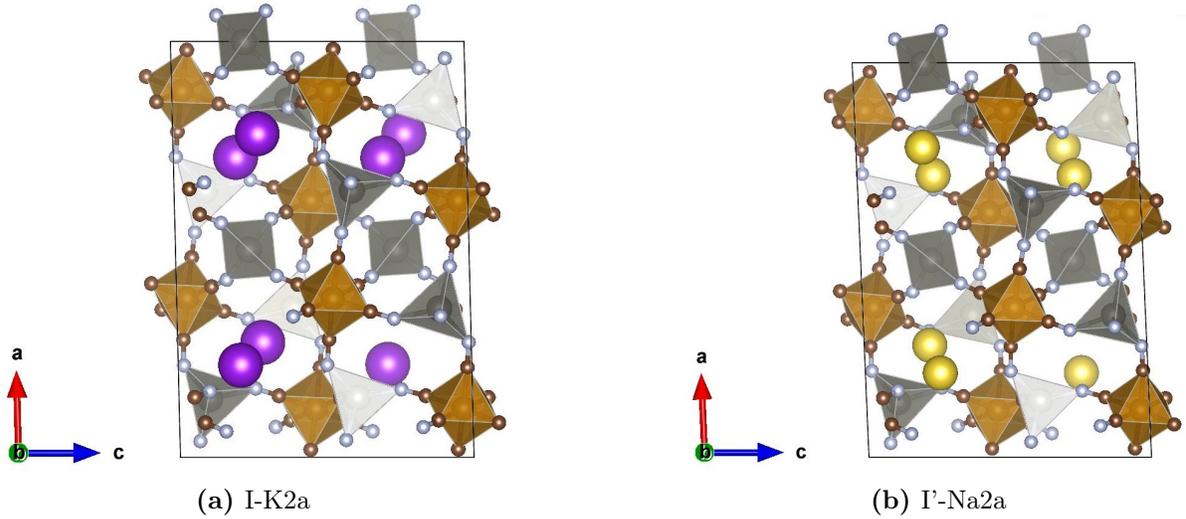
Parámetros de malla	I-K2a	I'-Na2a
a	17.37	17.17
b	12.81	12.67
c	12.29	12.28
α	89.97°	89.79°
β	91.38°	92.44°
γ	89.96°	90.04°
Volumen	2733.9	2670.0

Al optimizar la estructura con un defecto en el cristal, ocasionado por la remoción de un átomo alcalino, el sistema pasa de ser monoclinico a triclinico, como puede observarse en los parámetros de la Tabla 19. Las distancias de enlace promedio Fe-C y Zn-N se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20: Distancia de enlace Fe-C y Zn-N promedio en Å para las estructuras I-K2a y I'-Na2a

Enlace	Distancia promedio	
	I-K2a	I'-Na2a
Fe-C	1.875	1.874
Zn-N	1.975	1.979

Los parámetros estructurales así como las distancias Fe-C y Zn-N no se vieron afectadas en gran medida respecto a las estructuras I y I' respectivamente. La mayor diferencia en volumen la presenta la estructura I'-Na2a con una contracción de volumen respecto a I' del 0.78 %, así como en el ángulo β con un aumento de 1.11°.

**Figura 11:** Celda unitaria de (a) I-K2a y (b) I'-Na2a

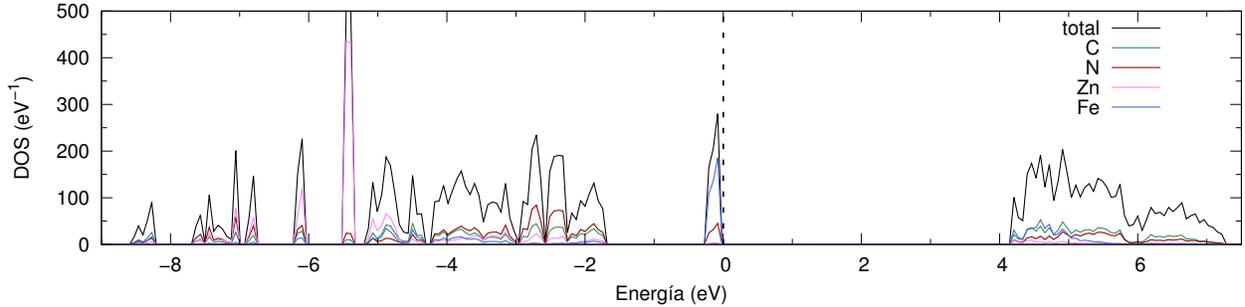
5.2. Análisis de DOS de la desintercalación

Con el fin de analizar los cambios producidos en la estructura electrónica frente a la desintercalación de los átomos alcalinos, se hizo el cálculo de la densidad de estados (DOS) total y proyectada (PDOS) de la siguientes seis estructuras:

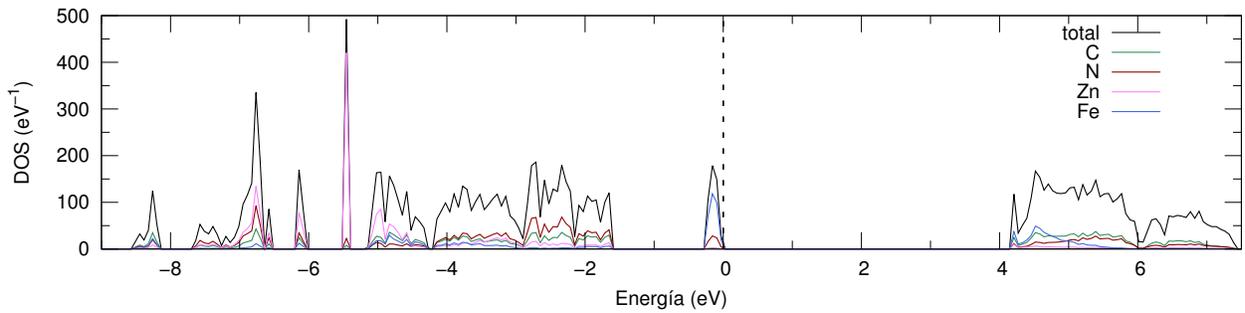
1. Estructura I: contiene 8 átomos de K.
2. Estructura I-K2a: contiene 7 átomos de K.
3. Estructura I': contiene 8 átomos de Na.
4. Estructura I'-Na2a: contiene 7 átomos de Na.

5. Estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ ordenamiento ferromagnético: sin átomos alcalinos
6. Estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ ordenamiento antiferromagnético: sin átomos alcalinos.

En la Figura 12 se muestran la DOS total y proyectada por átomo de las estructuras I y I-K2a. De esta figura se puede identificar que este material es un aislante ya que la banda prohibida o gap, la cual separa la última banda ocupada o de valencia y la primera banda desocupada o de conducción, es relativamente grande por lo que es más difícil promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción.



(a) Estructura con 8 átomos de K



(b) Estructura con 7 átomos de K

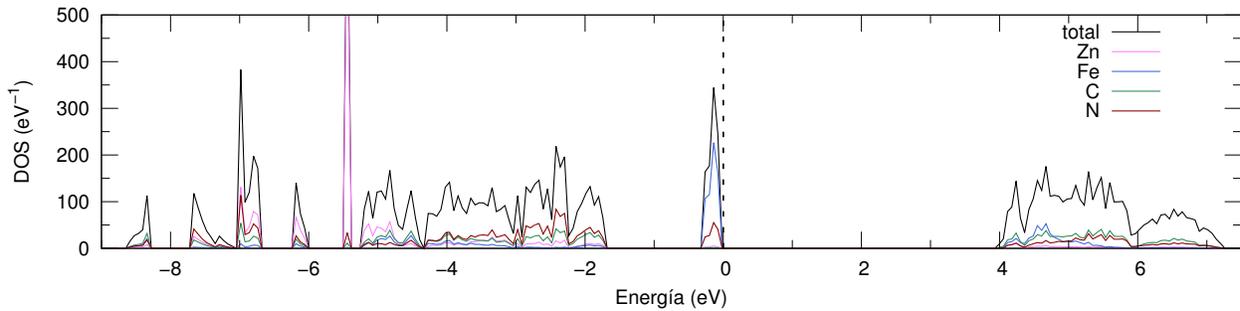
Figura 12: Densidad de estados total y proyectada por átomo de las estructuras (a) I y (b) I-K2a.

En la densidad de estados proyectada por átomo, se observa que, en ambas estructuras, en la región próxima al nivel de Fermi la contribución mayoritaria es debida a los átomos de Fe; sin embargo, también existe una contribución importante del átomo N en esta región de energía. También se observa para ambas estructuras una región de energía en donde la densidad de estados es cero, esto se encuentra en los valores de energía de -1.6 a -0.3 eV. En sistemas periódicos se generan este tipo de zonas de ausencia de estados en regiones de energía entre dos bandas, además, esta zona se ha observado en otros AAP¹⁵ en los cuales el proceso de oxidación se debe a los átomos próximos al nivel de Fermi, en este caso los Fe, con una pequeña contribución de los átomos de N.

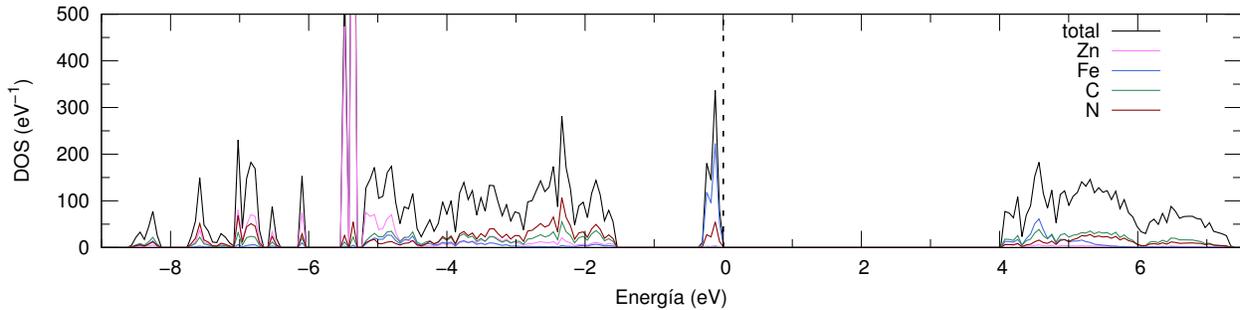
Entre la DOS de la estructura I, Figura 12a, y la DOS de la estructura I-K2a, Figura 12b, se ve la disminución de la densidad de estados de la banda de valencia cerca del nivel de Fermi

debida a la remoción de un átomo de K, viéndose afectada la densidad de estados del Fe, por el proceso de oxidación, Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Además, cabe mencionar que entre los valores de energía de -5.5 a -5.2 eV se observa un pico en la densidad de estados total, el cual es atribuido a la densidad de estados 3d del Zn; esta región también se ve afectada por la desintercalación del átomo de K, ya que se aprecia un corrimiento de estos estados hacia el nivel de Fermi.



(a) Estructura con 8 átomos de Na.

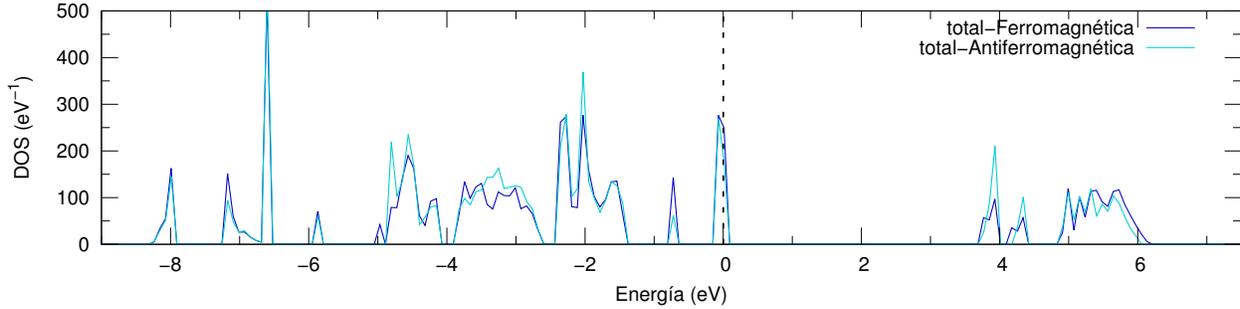


(b) Estructura con 7 átomos de Na.

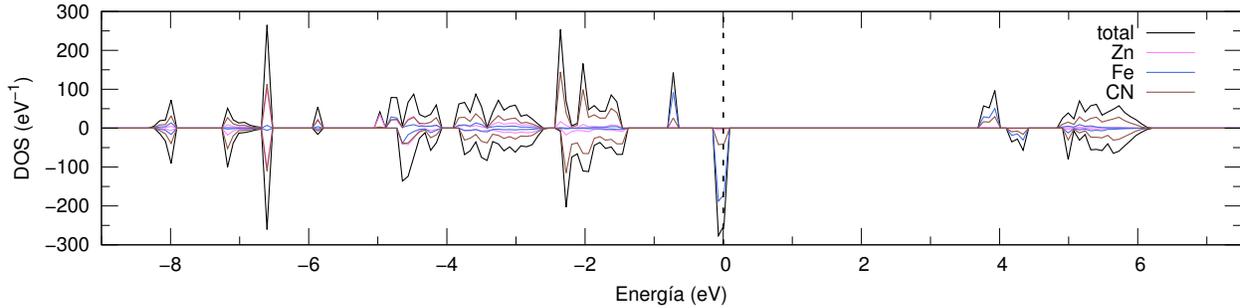
Figura 13: Densidad de estados total y proyectada por átomo de las estructuras (a) I' y (b) I'-Na2a.

En la Figura 13 se muestran la DOS total y DOS total proyectada por átomo de la estructura I' y I'-Na2a. En ella se observa un comportamiento similar al que se observa en las estructuras con K, con la diferencia de que, en este caso se observa una perturbación mayor en la DOS en la región de energía de -5.5 a -5.2 eV que corresponde a la banda estrecha de los estados d del Zn (ver Figura 13b). Éstos se desdoblan en dos picos, de los cuales el más cercano al nivel de Fermi corresponde a los átomos de Zn que se encuentran más cerca al sitio del cual se desintercaló el átomo de Na. Esto podría deberse al mayor efecto polarizante del ion Na^+ en relación con K^+ ya que afecta más el comportamiento de los electrones de sus átomos vecinos, entre los cuales están los del Zn (ver Tablas 21 y 22).

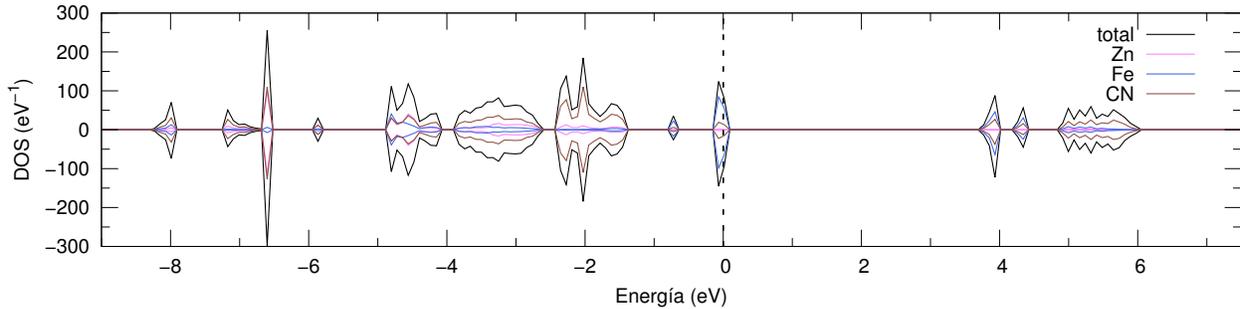
Una vez que se han desintercalado los átomos alcalinos, todos los átomos de Fe están como Fe^{3+} . En la Figura 14 se muestra en el primer panel la DOS total para las estructuras $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ en ordenamiento ferro y antiferromagnético. En ésta se observa que al perder los átomos alcalinos el sistema podría presentar un carácter conductor.



(a) Estructuras sin átomos alcalinos.



(b) Estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ con ordenamiento ferromagnético.



(c) Estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ con ordenamiento antiferromagnético.

Figura 14: Densidad de estados total y proyectada por átomo de Zn, Fe y ambiente CN para estructuras sin átomos alcalinos.

En la Figura 14b se muestra la DOS total y proyectada para los átomos de Zn y Fe y para el ambiente CN separadas por sus componentes de espín. Se puede observar que los estados mayoritarios y minoritarios no están igualmente poblados; una consecuencia de ello es que existe una magnetización residual en cada sitio metálico y, por otro lado, se observa que la banda de espín mayoritario es la responsable del posible carácter metálico del sólido. La Figura 14c es la

equivalente a la 14b para la estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ en ordenamiento antiferromagnético. En ésta se observa que la densidad de estados debida al *espín up* y al *espín down* son equivalentes por lo que se tiene una magnetización local y global igual a cero.

En ambos casos, de acuerdo a las densidades de estados obtenidas, con las aproximaciones empleadas en este trabajo, el material pasa de ser aislante a conductor generando la posibilidad de tener portadores de carga al llevarse a cabo la desintercalación total de los átomos alcalinos. Este resultado va de acuerdo con los datos que han obtenido Wojdel et al.⁹¹ para otros Análogos del Azul de Prusia, en donde han empleado el funcional de intercambio y correlación tipo GGA, PW91⁹² con el método GGA+U⁹³ y el funcional híbrido de rango separado HSE06⁶⁵, para predecir la transición de carácter aislante a medio-metálico de este tipo de compuestos al cambiar el estado de oxidación de los metales de transición presentes en las estructuras.

5.2.1. Desintercalación parcial

El cambio en la DOS total y proyectada por átomo observado al desintercalarse los átomos alcalinos ya sea parcialmente (un ion alcalino) o totalmente (todos los átomos alcalinos) es evidente.

Para apreciar mejor el efecto producido por la desintercalación, en el entorno cercano al ion extraído, se tomarán en cuenta solamente los átomos que se localicen a una distancia menor de 4 Å del sitio en donde se ubica el átomo de K o de Na que fue desintercalado dentro de la estructura I o I', respectivamente.

Los átomos que se localizan a una distancia menor de 4 Å del átomo de K nombrado K2a, son 12 y se enlistan en la Tabla 21. En la Figura 15 se marcan de color verde estos átomos, los cuales componen lo que se denotará con el nombre de ambiente-K2a. En este sitio es en donde se verá el comportamiento de la densidad de estados en las estructuras I, I-K2a y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$.

De manera análoga, los átomos que se encuentran a una distancia menor de 4 Å del átomo de Na nombrado Na2a son 12 y se enlistan en la Tabla 22. Estos átomos componen a lo que se denotará como ambiente-Na2a, el cual se esquematizan en la Figura 16. Se verá el comportamiento de la densidad de estados para las estructura I', I'-Na2a y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ en este sitio.

Tabla 21: Átomos de la celda unitaria ordenados por tipo que pertenecen al ambiente-K2a de las estructuras I, I-K2a y Ferromagnética.

Etiqueta de átomo
Zn4
Zn8
C5
C20
C32
C33
C41
N5
N20
N32
N33
N41

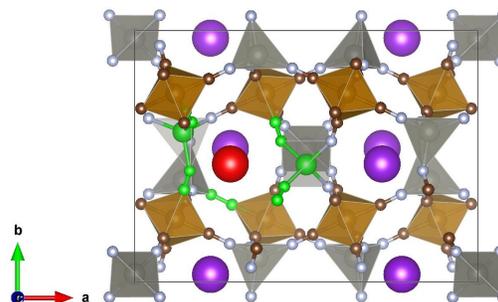


Figura 15: Ambiente-K2a dentro de la celda unitaria de la estructura I, compuesto por los 12 átomos en color verde. El átomo de color rojo es aquel nombrado K2a.

Tabla 22: Átomos de la celda unitaria ordenados por tipo que pertenecen al ambiente-Na2a de las estructuras I', I'-Na2a y Ferromagnética.

Etiqueta de átomo
Zn4
Zn8
C5
C20
C32
C36
C41
N5
N20
N32
N36
N41

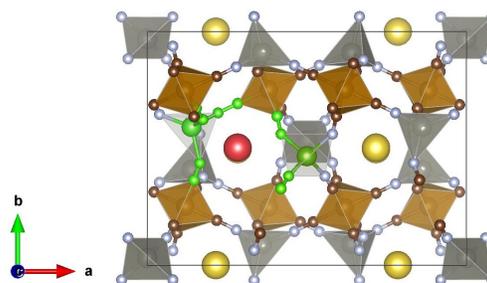
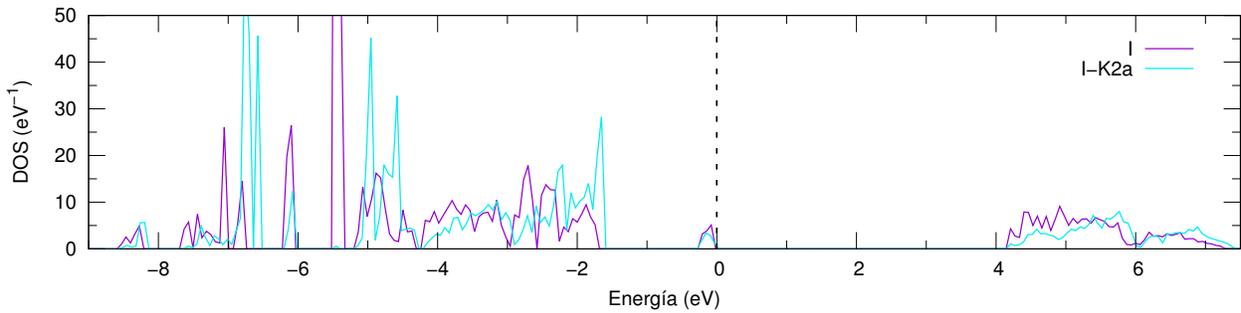


Figura 16: Ambiente-Na2a dentro de la celda unitaria de la estructura I', compuesto por los 12 átomos en color verde. El átomo de color rojo es aquel nombrado Na2a.

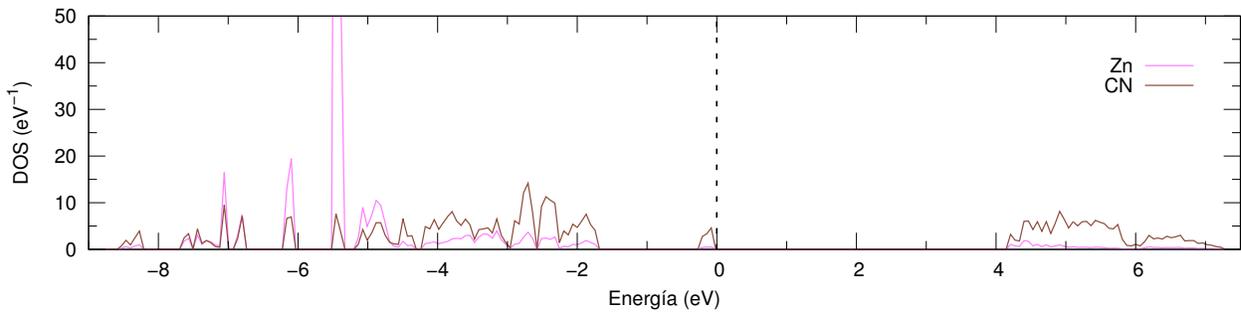
En la Figura 17a se muestran la densidad de estados proyectada en el ambiente-K2a de las estructuras I y I-K2a, en las cuales se puede apreciar el efecto local producido por la desinter-

calación de un átomo de K.

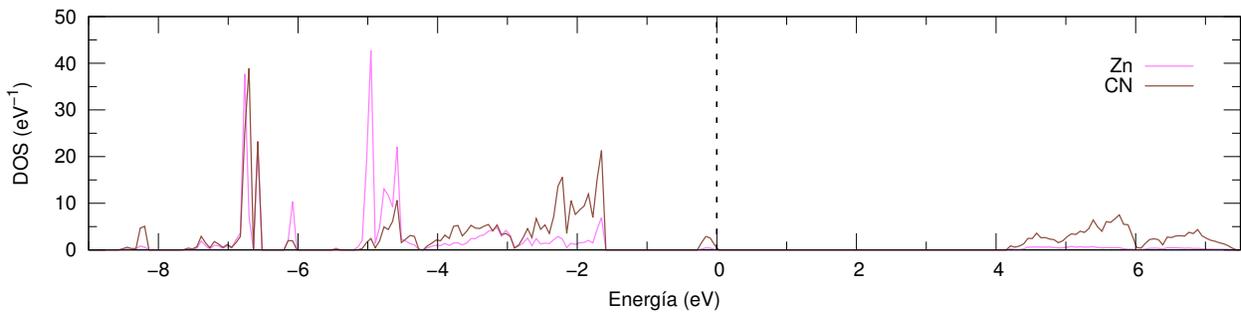
De la Figura 17b a la Figura 17c se observa el impacto que tiene sustraer el átomo alcalino de este sitio. El efecto importante se puede atribuir al cambio en el potencial electrostático en la región. Los cambios más importantes se dan en los estados ocupados tanto del Zn como del ambiente CN. En ambos casos se da un corrimiento de los eigenvalores hacia el nivel de Fermi cuando se produce la desintercalación.



(a) Estructuras con 8 y 7 átomos de K



(b) Estructura I (8 átomos de K).

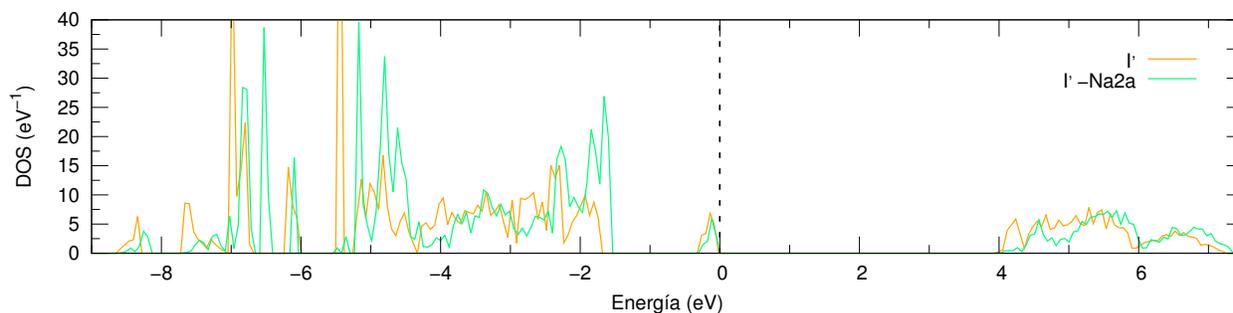


(c) Estructura I-K2a (7 átomos de K).

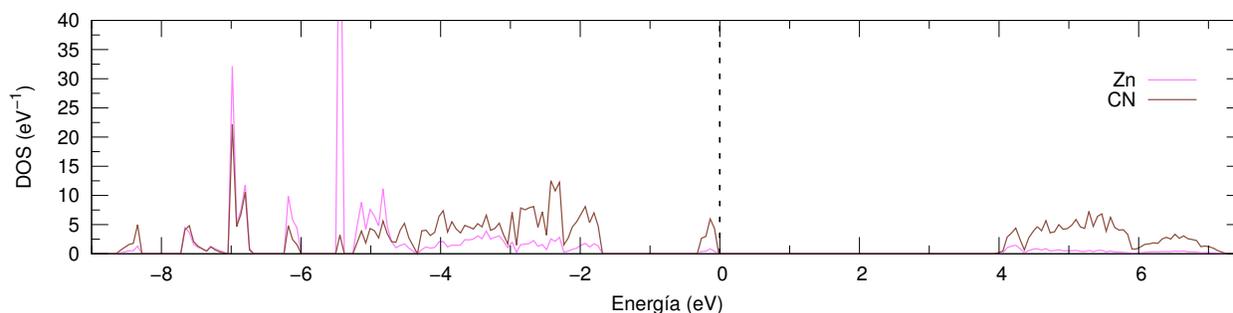
Figura 17: Densidad de estados proyectada en el ambiente-K2a para las estructuras I y I-K2a.

En la Figura 18a se muestran las densidades de estados proyectadas en el ambiente-Na2a para las estructuras I' y I'-Na2a, en las cuales se observa un comportamiento similar al obser-

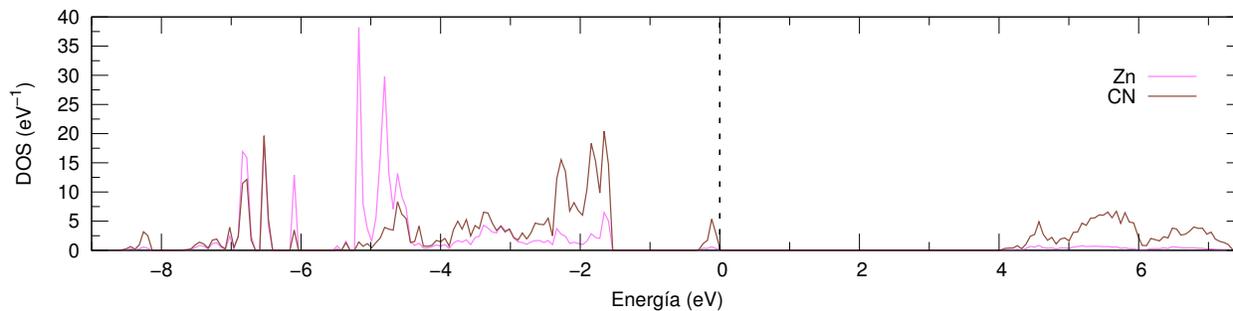
vado en las estructuras con K.



(a) Estructuras con 8 y 7 átomos de Na



(b) Estructura I' (8 átomos de Na).



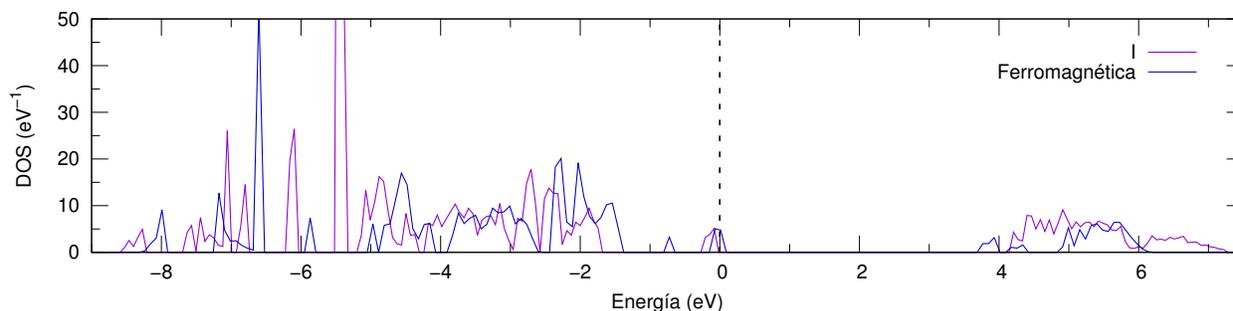
(c) Estructura I'-Na2a (7 átomos de Na).

Figura 18: Densidad de estados proyectada en el ambiente-Na2a para las estructuras I' y I'-Na2a.

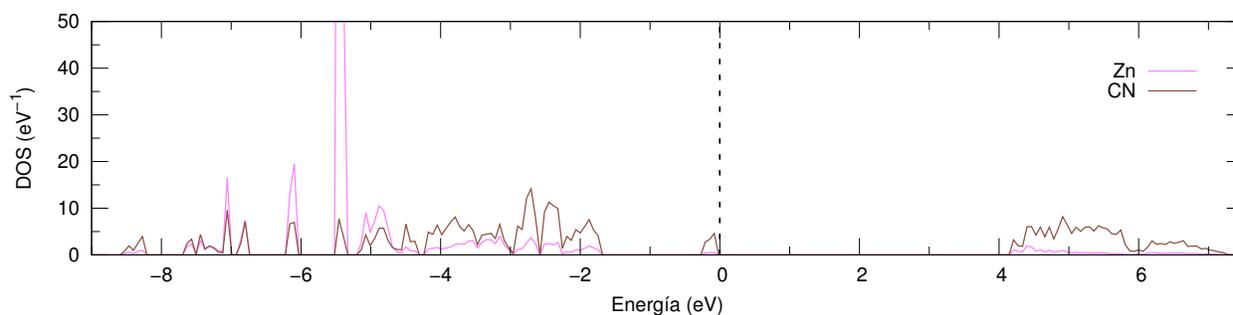
5.2.2. Desintercalación total

En la Figura 19a se muestran las densidades de estados proyectadas en el ambiente-K2a para las estructuras I y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$. Como se trata de la densidad de estados proyectada en el mismo sitio, ahora el análisis se enfoca en el impacto de la desintercalación total de los átomos de K. Los cambios son muy significativos en el entorno y el cambio más importante es en la banda de la PDOS asociada con los estados de Zn que se encuentra ligeramente abajo de los -5 eV en la gráfica. También hay un desplazamiento significativo de los estados ocupados del

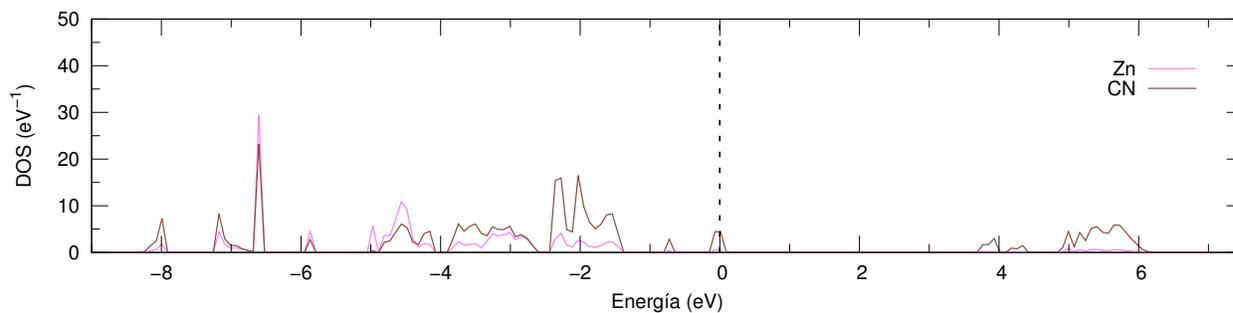
ambiente CN en la dirección del nivel de Fermi. En este entorno la banda de conducción está constituida en mayor medida por estados electrónicos del grupo CN.



(a) Estructuras con 8 átomos de K y sin alcalinos.



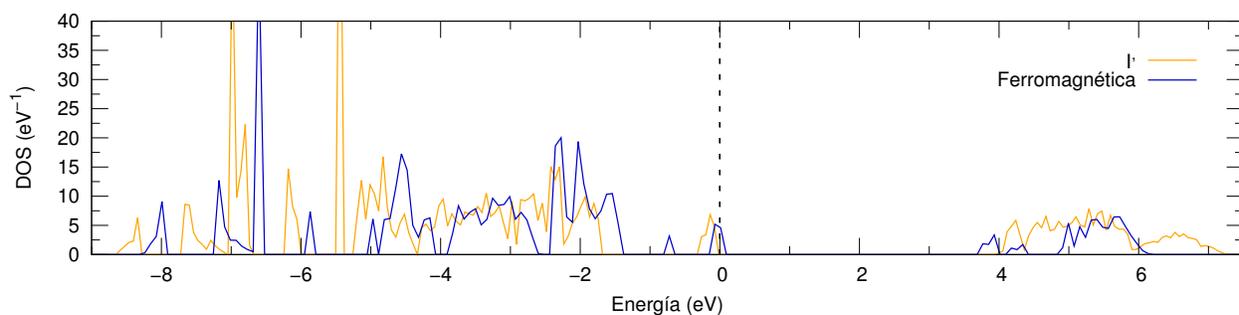
(b) Estructura I (8 átomos de K).



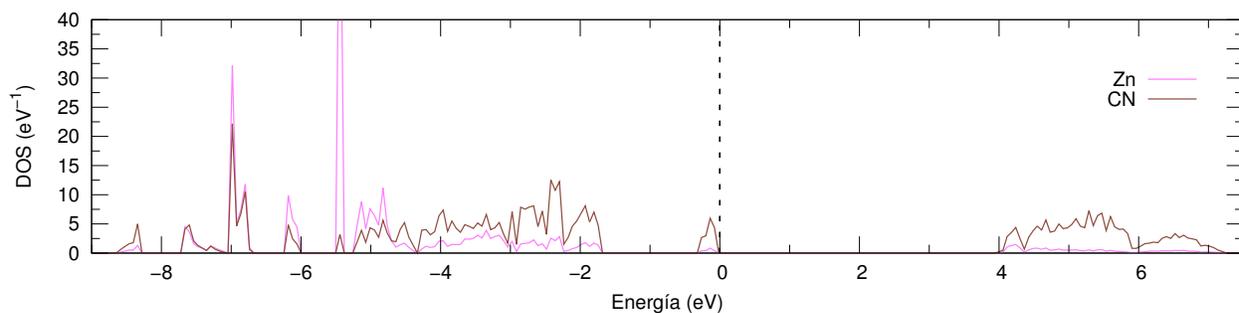
(c) Estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ (sin alcalinos).

Figura 19: Densidad de estados proyectada en el ambiente-K2a para las estructuras I y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$.

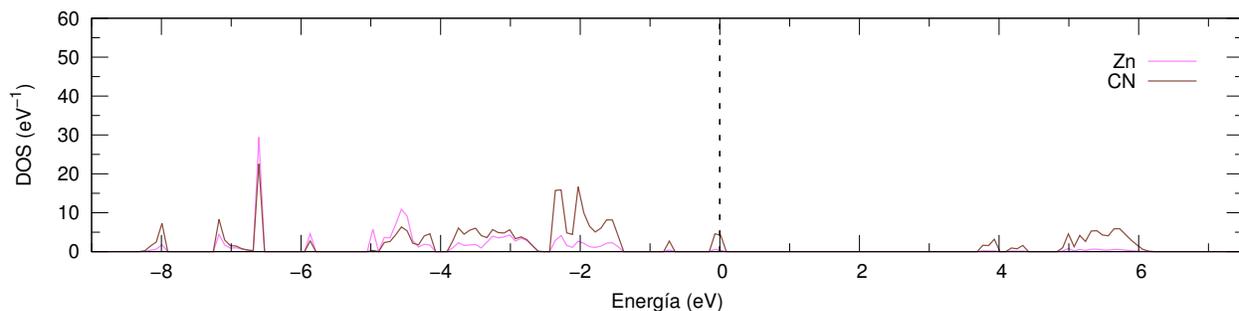
En la Figura 20 se presenta el efecto de la desintercalación total en la densidad de estados proyectada en el ambiente-Na2a para las estructuras I y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$. Se observa un comportamiento semejante al descrito para la desintercalación de K.



(a) Estructuras con 8 átomos de Na y sin alcalinos.



(b) Estructura I' (8 átomos de Na).

(c) Estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$ (sin alcalinos).**Figura 20:** Densidad de estados proyectada en el ambiente-Na2a para las estructuras I' y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$.

5.3. Cargas de Hirshfeld iterativo

Además de los cambios observados en la densidad de estados, se obtuvieron las cargas de Hirshfeld iterativo⁹⁴ para las estructuras involucradas en la desintercalación parcial y total. La diferencia de carga Δq^a es la carga de la estructura con 8 átomos alcalinos menos la correspondiente a la estructura con 7 átomos alcalinos, mientras que Δq^b es la diferencia entre la carga de la estructura con 8 átomos alcalinos menos la carga de la estructura sin alcalinos. También se muestran en las tablas las diferencias de poblaciones, no obstante, la discusión se centrará en las diferencias de carga.

La diferencia de carga Δq^a entre las estructuras I y I-K2a debida a la desintercalación parcial al igual que la diferencia de carga Δq^b entre las estructuras I y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23: Diferencia de carga Δq^a y Δq^b y diferencia de población Δp^a y Δp^b de Hirshfeld iterativo, en los vecinos más cercanos al ambiente-K2a de las estructuras (a) I-K2a y (b) $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$. La diferencia es respecto a la estructura I.

Etiqueta de átomo	Δq^a	Δq^b	Δp^a	Δp^b
Zn4	0.01	0.07	-0.01	-0.07
Zn8	0.03	0.06	-0.03	-0.06
C5	0.04	0.04	-0.04	-0.04
C20	0.04	0.04	-0.04	-0.04
C32	0.02	0.05	-0.02	-0.05
C33	-0.02	-0.02	0.02	0.02
C36	0.00	-0.02	0.00	0.02
C41	0.00	0.02	0.00	-0.02
N5	-0.15	-0.21	0.15	0.21
N20	-0.16	-0.22	0.16	0.22
N32	-0.11	-0.20	0.11	0.20
N33	-0.09	-0.16	0.09	0.16
N36	-0.03	-0.16	0.03	0.16
N41	-0.12	-0.19	0.12	0.19
Fe5	-0.05	-0.23	0.05	0.23

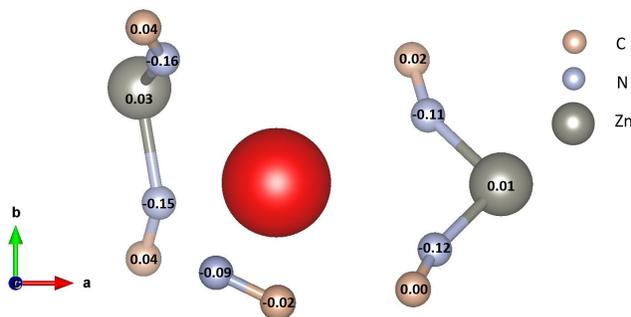


Figura 21: Diferencia de carga neta ante la desintercalación parcial, Δq^a , en el ambiente-K2a entre las estructuras I y I-K2a. El átomo rojo es el nombrado K2a.

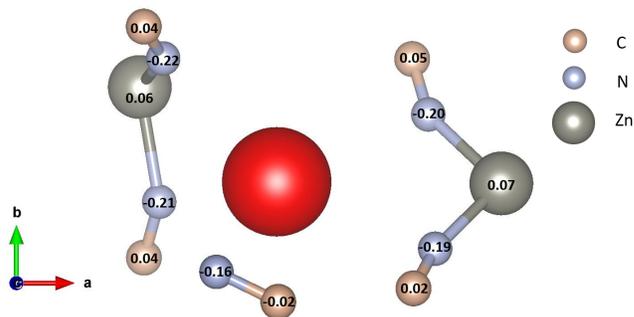


Figura 22: Diferencia de carga neta ante la desintercalación total, Δq^b , en el ambiente-K2a entre las estructuras I y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$. El átomo rojo es el nombrado K2a.

En la Figura 21 se muestra la Δq^a de los átomos que componen al ambiente-K2a. Como puede observarse, en la Figura 21 la diferencia más grande de carga se encuentra en los átomos de N, los cuales son los átomos más cercanos al sitio donde se llevó a cabo la desintercalación parcial; asimismo el átomo de Fe más cercano a este sitio es el que en principio se oxida por lo que experimenta una importante diferencia de carga como lo muestra la Tabla 23. La situación es parecida en la Δq^b mostrado en la Figura 22, siendo los átomos de N los que tienen una mayor diferencia de carga.

Aunado a esto, los cambios estructurales que se presentan en los ambientes dentro de la celda unitaria al efectuarse la desintercalación parcial son mínimos, en los octaedros FeC_6 y en los tetraedros ZnN_4 , las distancias Fe-C, Zn-N y C-N varían poco ($\Delta_{\text{FeC}} = 0.001 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{ZnN}} = -0.005 \text{ \AA}$ y $\Delta_{\text{CN}} = -0.002 \text{ \AA}$). Al llevarse a cabo la desintercalación total, los Fe se encuentran como Fe^{3+} por lo que los octaedros FeC_6 aumentan de tamaño ($\Delta_{\text{FeC}} = 0.026 \text{ \AA}$), las distancias Zn-N y C-N disminuyen ($\Delta_{\text{ZnN}} = -0.014 \text{ \AA}$ y $\Delta_{\text{CN}} = -0.010 \text{ \AA}$).

En la Tabla 24 se presentan las diferencias de carga para la desintercalación parcial, Δq^a , y total, Δq^b , de las estructuras con átomos de Na. La diferencia de carga Δq^a se muestra en la Figura 23 y la diferencia de carga Δq^b se muestra en la Figura 24.

Al igual que en el caso de las estructuras con átomos de K, la mayor diferencia de carga se localiza en los átomos de N tanto para la desintercalación parcial como para la total. En la desintercalación parcial son éstos junto con el átomo de Fe más cercano al sitio, como lo muestra la Tabla 24, los que experimentan la mayor diferencia de carga al generar el defecto en el cristal. En la desintercalación total, se observa el mismo comportamiento en las diferencias de carga, los átomos de N y los átomos de Fe, los cuales sufren la oxidación, son los que experimentan la mayor diferencia de carga. Comparando ambas situaciones, se observa una mayor diferencia de carga en las estructuras de las cuales se desintercalan átomos de Na que en las que se desintercalan átomos de K.

Tabla 24: Diferencia de carga Δq^a y Δq^b y diferencia de población Δp^a y Δp^b de Hirshfeld iterativo, en los vecinos más cercanos al ambiente-Na2a de las estructuras (a) I'-Na2a y (b) $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$. La diferencia es respecto a la estructura I'.

Etiqueta de átomo	Δq^a	Δq^b	Δp^a	Δp^b
Zn4	0.03	0.09	-0.03	-0.09
Zn8	0.01	0.05	-0.01	-0.05
C5	0.06	0.07	-0.06	-0.07
C20	0.07	0.07	-0.07	-0.07
C32	0.03	0.05	-0.03	-0.05
C36	0.01	-0.02	-0.01	0.02
C41	0.00	0.04	0.00	-0.04
N5	-0.18	-0.24	0.18	0.24
N20	-0.21	-0.26	0.21	0.26
N32	-0.19	-0.26	0.19	0.26
N36	-0.05	-0.12	0.05	0.12
N41	-0.07	-0.15	0.07	0.15
Fe8	-0.10	-0.23	0.10	0.23

En cuanto a cambios estructurales de los ambientes presentes en la celda unitaria, al efectuarse la desintercalación parcial, tanto en los octaedros FeC_6 como los tetraedros ZnN_4 , la variación de las distancias Fe-C, Zn-N y C-N son mínimas ($\Delta_{\text{FeC}} = 0.004 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{ZnN}} = -0.0002 \text{ \AA}$ y $\Delta_{\text{CN}} = -0.001 \text{ \AA}$). En el caso de la desintercalación total de Na, los cambios son mayores que en la desintercalación total de K, los octaedros FeC_6 aumentan de tamaño ($\Delta_{\text{FeC}} = 0.031 \text{ \AA}$) y las distancias Zn-N y C-N disminuyen ($\Delta_{\text{ZnN}} = -0.013 \text{ \AA}$ y $\Delta_{\text{CN}} = -0.011 \text{ \AA}$).

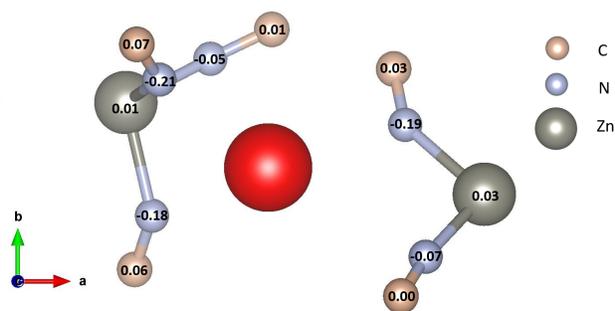


Figura 23: Diferencia de carga neta ante la desintercalación parcial, Δq^a , en el ambiente-Na2a entre las estructuras I' y I'-Na2a. El átomo rojo es el nombrado Na2a.

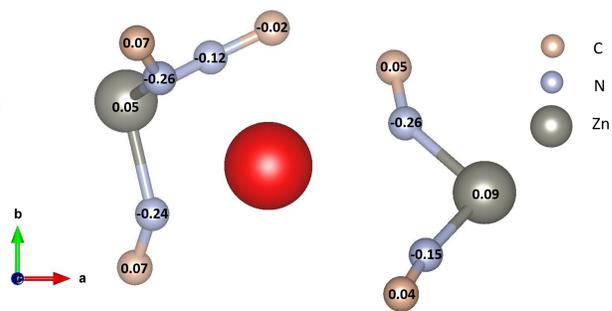


Figura 24: Diferencia de carga neta ante la desintercalación total, Δq^b , en el ambiente-Na2a entre las estructuras I' y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$. El átomo rojo es el nombrado Na2a.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se empleó la Teoría de Funcionales de la Densidad para la obtención de las estructuras más estables y la descripción de la estructura electrónica de los Análogos del Azul de Prusia, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ y $Na_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

Las estructuras de más baja energía para los dos AAP, indican que las posiciones de los átomos alcalinos se encuentran en los sitios de Wyckoff $4g$ de mayor factor de ocupación reportados en los datos cristalográficos. Los parámetros de malla obtenidos para $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ están en concordancia con los experimentales, con porcentajes de error menores al 1%. Al cambiar de átomo alcalino, la estructura $Na_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ presenta una contracción en volumen del 1.8% respecto a la estructura con átomos de K, mientras que la estructura sin átomos alcalinos, $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$, presenta una expansión del 9.4%, lo que indicaría que es posible la inserción de átomos alcalinos con un radio iónico mayor al del de K.

La desintercalación de sólo un átomo alcalino en ambas estructuras mostró un cambio de sistema cristalino, de monoclinico a triclinico; lo que da un indicio de que pueden existir transiciones de fase durante el proceso de desintercalación de estos materiales. No obstante, los parámetros de malla no cambian mucho, mostrando la integridad estructural de este sólido frente a la desintercalación de átomos alcalinos. Es en la estructura electrónica donde se muestran los cambios más significativos.

La densidad de estados total y proyectada así como las estructuras de bandas calculadas muestran que los sistemas $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ y $Na_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ presentan un gap relativamente grande, del orden de 4 eV. La densidad de estados próxima al nivel de Fermi corresponde en mayor parte a los electrones 3d del los átomos de Fe sin embargo, en esta región también hay una contribución importante de la densidad de estados de los N. Esto indica que el proceso de oxidación que se está llevando a cabo es cercano al esquema convencional del paso de Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Al desintercalar átomos alcalinos, esto implica remover cargas positivas por lo que se observa un desplazamiento de los estados a niveles mayores de energía, así como el desdoblamiento de

la densidad de estados correspondiente a los átomos de Zn más cercanos al sitio. Además, al generar un defecto en el cristal, los cambios de carga neta por átomo reflejan el hecho de que es el ambiente CN en donde se ve el impacto de la modificación del potencial electrostático. En cuanto a los cambios estructurales, es en los octaedros FeC_6 donde se ve un aumento de tamaño, siendo éste mayor en las estructuras donde se desintercalan átomos de Na que en donde se desintercalan átomos de K.

Los resultados que se presentan en este trabajo fueron obtenidos con el funcional de intercambio y correlación PBE, el cual se sabe tiene deficiencias para describir correctamente la interacción de los electrones fuertemente correlacionados, como es el caso de los electrones 3d del Fe. No obstante, este funcional fue empleado como una primera exploración a este tipo de sistemas, obteniéndose una descripción cualitativa de la estructura electrónica de $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ a falta de ella en la literatura.

Perspectivas

- Emplear el método de $\text{PBE}+\text{U}^{95,96}$, en el cual el parámetro U mejorará la descripción de los electrones d de los átomos de Fe de estos sistemas, ya que son de éstos los estados próximos al nivel de Fermi. El uso de este método es debido a que se sabe que los funcionales de intercambio y correlación semilocales subestiman la energía del band gap. Se han reportado estudios para otros Análogos del Azul de Prusia que emplean el método $\text{PBE}+\text{U}$ y han demostrado adecuada precisión para describir a los hexacianoferratos, ofreciendo un menor costo computacional frente a los funcionales de rango separado.^{91,97}
- Realizar pruebas con otros funcionales de intercambio y correlación tipo GGA para la descripción de este tipo de sistemas. Emplear el funcional de intercambio y correlación híbrido de rango separado, HSE06, para la optimización de los sólidos estudiados así como para el cálculo de la densidad de estados y estructura de bandas.
- Realizar un estudio comparativo con otros átomos alcalinos.
- Tomar en cuenta las transiciones de fase que se pudieran presentar al desintercalar parcialmente las estructuras.
- Realizar cálculos de voltaje promedio de intercalación⁹⁸ de átomos alcalinos en estas estructuras.

Bibliografía

- [1] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon y J. Liu, *Chemical Reviews* **111**, 3577 (2011).
- [2] A. B. Gallo, J. R. Simões-Moreira, H. K. M. Costa, M. M. Santos y E. Moutinho dos Santos, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **65**, 800 (2016).
- [3] T. Bocklisch, *Journal of Energy Storage* **8**, 311 (2016).
- [4] S. T. Senthilkumar, M. Abirami, J. Kim, W. Go, S. M. Hwang e Y. Kim, *Journal of Power Sources* **341**, 404 (2017).
- [5] M. Y. Song, N. R. Kim, S. Y. Cho, H.-J. Jin e Y. S. Yun, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **5**, 616 (2017).
- [6] J. F. Qian, M. Zhou, Y. L. Cao, X. P. Ai y H. X. Yang, *Advanced Energy Materials* **2**, 410 (2012).
- [7] H. Kim, J. Hong, K.-Y. Park, H. Kim, S.-W. Kim y K. Kang, *Chemical Reviews* **114**, 11788 (2014).
- [8] G. Li, X. Lu, J. Y. Kim, J. P. Lemmon y V. L. Sprenkle, *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A* **1**, 14935 (2013).
- [9] E. W. Grabner y S. Kalwellismohn, *Journal of Applied Electrochemistry* **17**, 653 (1987).
- [10] M. Pasta, C. D. Wessells, R. A. Huggins e Y. Cui, *Nature Communications* **3**, 7 (2012).
- [11] L. Wang, J. Song, R. M. Qiao, L. A. Wray, M. A. Hossain, Y. D. Chuang, W. L. Yang, Y. H. Lu, D. Evans, J. J. Lee, S. Vail, X. Zhao, M. Nishijima, S. Kakimoto y J. B. Goodenough, *Journal of the American Chemical Society* **137**, 2548 (2015).
- [12] A. Eftekhari, *Journal of Power Sources* **126**, 221 (2004).
- [13] M. Pasta, C. D. Wessells, N. Liu, J. Nelson, M. T. McDowell, R. A. Huggins, M. F. Toney e Y. Cui, *Nature Communications* **5**, 9 (2014).
- [14] T. Shiga, H. Kondo, Y. Kato y M. Inoue, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **119**, 27946 (2015).
- [15] C. Ling, J. Chen y F. Mizuno, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **117**, 21158 (2013).

- [16] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh y K. Fujiwara, *Advanced Functional Materials* **21**, 3859 (2011).
- [17] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng y J. B. Goodenough, *Chemical Communications* **48**, 6544 (2012).
- [18] J. Roque, E. Reguera, J. Balmaseda, J. Rodríguez-Hernandez, L. Reguera y L. F. del Castillo, *Microporous and Mesoporous Materials* **103**, 57 (2007).
- [19] L. Wang, Y. H. Lu, J. Liu, M. W. Xu, J. G. Cheng, D. W. Zhang y J. B. Goodenough, *Angewandte Chemie-International Edition* **52**, 1964 (2013).
- [20] J. Reyes, «Aplicación de la técnica sol - gel», Thesis ().
- [21] S. Adak, M. Hartl, L. Daemen, E. Fohtung y H. Nakotte, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **214**, 8 (2017).
- [22] S. S. Kaye y J. R. Long, *Catalysis Today* **120**, 311 (2007).
- [23] J. Brown, *Philosophical Transactions* **33**, 17 (1724).
- [24] K. Itaya, I. Uchida y V. D. Neff, *Accounts of Chemical Research* **19**, 162 (1986).
- [25] M. B. Robin, *Inorganic Chemistry* **1**, 337 (1962).
- [26] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter y A. Ludi, *Inorganic Chemistry* **16**, 2704 (1977).
- [27] A. Kumar, S. M. Yusuf y L. Keller, *Physical Review B* **71**, 054414 (2005).
- [28] J. Lejeune, J.-B. Brubach, P. Roy y A. Bleuzen, *Comptes Rendus Chimie* **17**, 534 (2014).
- [29] C. Rodríguez, E. Reguera y M. Ávila, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 9322 (2010).
- [30] L. Reguera, J. Balmaseda, C. P. Krap, M. Avila y E. Reguera, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 17443 (2008).
- [31] L. Reguera, C. P. Krap, J. Balmaseda y E. Reguera, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 15893 (2008).
- [32] L. Reguera, J. Balmaseda, L. F. del Castillo y E. Reguera, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5589 (2008).
- [33] C. P. Krap, B. Zamora, L. Reguera y E. Reguera, *Microporous and Mesoporous Materials* **120**, 414 (2009).
- [34] H. Minowa, Y. Yui, Y. Ono, M. Hayashi, K. Hayashi, R. Kobayashi y K. I. Takahashi, *Solid State Ionics* **262**, 216 (2014).
- [35] E. Reguera, E. Marín, A. Calderón y J. Rodríguez-Hernández, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **68**, 191 (2007).
- [36] C. D. Wessells, S. V. Peddada, M. T. McDowell, R. A. Huggins e Y. Cui, *Journal of the Electrochemical Society* **159**, A98 (2012).
- [37] Y. You, X. Q. Yu, Y. X. Yin, K. W. Nam e Y. G. Guo, *Nano Research* **8**, 117 (2015).
- [38] C. D. Wessells, R. A. Huggins e Y. Cui, *Nature Communications* **2**, 5 (2011).
- [39] J. M. Zen, A. S. Kumar y H. W. Chen, *Electroanalysis* **13**, 1171 (2001).
- [40] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins e Y. Cui, *Nano Letters* **11**, 5421 (2011).

- [41] X. Q. Sun, V. Duffort y L. F. Nazar, *Advanced Science* **3**, 7 (2016).
- [42] C. D. Wessells, M. T. McDowell, S. V. Peddada, M. Pasta, R. A. Huggins e Y. Cui, *Acs Nano* **6**, 1688 (2012).
- [43] Y. Z. Jiang, S. L. Yu, B. Q. Wang, Y. Li, W. P. Sun, Y. H. Lu, M. Yan, B. Song y S. X. Dou, *Advanced Functional Materials* **26**, 5315 (2016).
- [44] M. Schulte e I. Frank, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 13560 (2011).
- [45] C. F. Leong, P. M. Usov y D. M. D'Alessandro, *Mrs Bulletin* **41**, 858 (2016).
- [46] S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley y A. J. Morris, *Journal of the American Chemical Society* **136**, 2464 (2014).
- [47] F. S. Hegner, J. R. Galan-Mascaros y N. Lopez, *Inorganic Chemistry* **55**, 12851 (2016).
- [48] Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, T. Matsui, M. Nihei, H. Oshio, M. Okumura y M. Nakano, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2**, 771 (2015).
- [49] H. M. Le, T. T. Pham, V. D. Dat e Y. Kawazoe, *Journal of Physics D-Applied Physics* **50**, 10 (2017).
- [50] J. C. Wojdel, I. D. R. Moreira y F. Illas, *Journal of Chemical Physics* **130**, 7 (2009).
- [51] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542 (1927).
- [52] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik* **48**, 73 (1928).
- [53] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [54] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [55] J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [56] P. A. M. Dirac, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**, 376 (1930).
- [57] D. M. Ceperley y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [58] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [59] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [60] B. Hammer, L. B. Hansen y J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **59**, 7413 (1999).
- [61] M. Ernzerhof y G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 5029 (1999).
- [62] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1372 (1993).
- [63] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **104**, 1040 (1996).
- [64] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993).
- [65] J. Heyd, G. E. Scuseria y M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8207 (2003).
- [66] J. Harris, *Physical Review A* **29**, 1648 (1984).
- [67] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, 3098 (1988).
- [68] J. P. Perdew, P. Ziesche y H. Eschrig, *Electronic structure of solids' 91*, vol. 11 (Akademie Verlag, Berlin, 1991).

- [69] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski y M. J. Frisch, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 11623 (1994).
- [70] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
- [71] J. Paier, M. Marsman y G. Kresse, *The Journal of Chemical Physics* **127**, 024103 (2007).
- [72] J. Heyd y G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics* **121**, 1187 (2004).
- [73] E. Kaxiras, *Atomic and electronic structure of solids* (Cambridge University Press, 2003).
- [74] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* **52**, 555 (1929).
- [75] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986).
- [76] R. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [77] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [78] M. J. Gillan, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, 689 (1989).
- [79] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [80] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **112**, 685 (1958).
- [81] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [82] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjoerkman, P. Blaha, S. Bluegel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J. K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Dulak, O. Eriksson, J. A. Flores-Livas, K. F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Granaes, E. K. U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D. R. Hamann, P. J. Hasnip, N. A. W. Holzwarth, D. Iusan, D. B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepnik, E. Kuecuekbenli, Y. O. Kvashnin, I. L. M. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordstrom, T. Ozaki, L. Paulatto, C. J. Pickard, W. Poelmans, M. I. J. Probert, K. Refson, M. Richter, G.-M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunstroem, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M. J. van Setten, V. Van Speybroeck, J. M. Wills, J. R. Yates, G.-X. Zhang y S. Cottenier, *SCIENCE* **351** (2016) {10.1126/science.aad3000}.
- [83] P. E. Blöchl, O. Jepsen y O. K. Andersen, *Physical Review B* **49**, 16223 (1994).
- [84] M. Avila, J. Rodríguez-Hernández y E. Reguera, Comunicación privada.
- [85] P. Gravereau, E. Garnier y A. Hardy, *Acta Crystallographica Section B* **35**, 2843 (1979).
- [86] J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera, E. Lima, J. Balmaseda, R. Martínez-García y H. Yee-Madeira, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 1630 (2007).
- [87] J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera, E. Lima, J. Balmaseda, R. Martínez-García y H. Yee-Madeira, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 1630 (2007).
- [88] M. A. Oliver-Tolentino, J. Vazquez-Samperio, R. Cabrera-Sierra y E. Reguer, *Rsc Advances* **6**, 108627 (2016).
- [89] K. Dunbar y R. A. Heintz, *Progress in Inorganic Chemistry* **45**, 283 (1997).

-
- [90] E. Garnier, P. Gravereau y A. Hardy, *Acta Crystallographica Section B* **38**, 1401 (1982).
- [91] J. C. Wojdel, I. D. R. Moreira, S. T. Bromley y F. Illas, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 2032 (2009).
- [92] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh y C. Fiolhais, *Physical Review B* **46**, 6671 (1992).
- [93] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys y A. P. Sutton, *Physical Review B* **57**, 1505 (1998).
- [94] P. Bultinck, P. W. Ayers, S. Fias, K. Tiels y C. Van Alsenoy, *Chemical Physics Letters* **444**, 205 (2007).
- [95] H. J. Kulik, *The Journal of Chemical Physics* **142**, 240901 (2015).
- [96] I. A. Vladimir, F. Aryasetiawan y A. I. Lichtenstein, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 767 (1997).
- [97] J. C. Wojdel, I. d. P. R. Moreira, S. T. Bromley y F. Illas, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 044713 (2008).
- [98] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho y J. Joannopoulos, *Physical Review B* **56**, 1354 (1997).
- [99] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato y H. Wondratschek, *Acta Crystallographica Section A* **62**, 115 (2006).

APÉNDICE A

Estructura de Bandas

Se calculó la estructura de bandas para las estructuras I, I' y $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$. Considerando el grupo espacial (No. 13), en la Figura 25 se muestra la trayectoria seguida Z- Γ -Y-A-B-D-E-C.

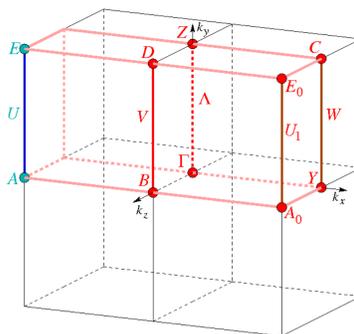


Figura 25: Trayectoria en la zona de Brillouin para el grupo espacial 13 seguida para el cálculo de la estructura de bandas.⁹⁹

La estructura de bandas para la estructura I se encuentra en la Figura 26a y para la estructura I' en a Figura 26b, ambas tienen un comportamiento similar, las bandas que se ubican justo debajo de nivel de Fermi se componen principalmente de orbitales 3d del Fe. En la Figura 26c se muestra la estructura de bandas para la estructura $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$.

Las 3 estructuras presentan un ligero carácter dispersivo alrededor de Γ y B, en la estructura con átomos de Na éste es más evidente. El gap que se tiene es directo. Al igual que se había determinado con la DOS, las estructuras I y I' se pueden identificar como aislantes mientras que la estructura sin iones alcalino, $\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ se puede apreciar que algunas bandas cruzan el nivel de Fermi, lo que indicaría un posible carácter conductor.

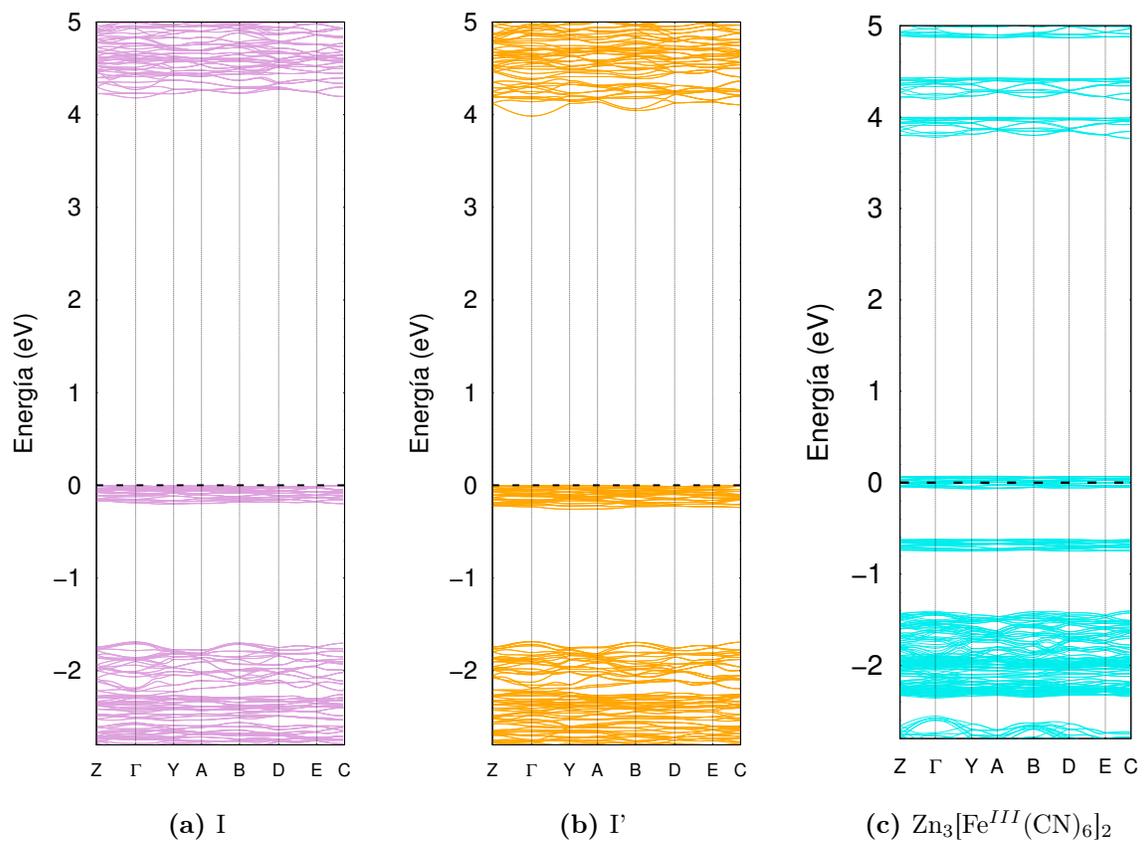


Figura 26: Estructura de Bandas

APÉNDICE B

Estructuras más estables

A continuación se muestran los parámetros de malla y las posiciones atómicas de las estructuras más estables obtenidas en este trabajo de tesis. El formato en el que se encuentran es el del archivo de salida CONTCAR que da el paquete VASP (versión 5.4.1).

B.1. Estructura I

```
C12 Fe2 K2 N12 Zn3
1.000000000000000
 17.4294221469320547   0.000000000000000   0.0069704548191959
 0.000000000000000   12.7384874812395132   0.000000000000000
-0.2612103144735148   0.000000000000000   12.3387562481568391
  Zn   Fe   C   N   K
  12   8   48  48   8
Direct
0.000000000000000   0.9676524733878580   0.250000000000000
0.000000000000000   0.0323475126121338   0.750000000000000
0.500000000000000   0.5328912982831255   0.250000000000000
0.500000000000000   0.4671087017168816   0.750000000000000
0.1413661224454117   0.4028816985115995   0.1066964540722708
0.8586338635546014   0.5971182714883980   0.8933035459277434
0.8586338635546014   0.4028816985115995   0.3933035459277292
0.1413661224454117   0.5971182714883980   0.6066964540722566
0.3586499670787902   0.0972635126101764   0.3940947583650072
0.641350029212074   0.9027364793898300   0.6059052416349857
0.641350029212074   0.0972635126101764   0.1059052416349999
0.3586499670787902   0.9027364793898300   0.8940947583650143
0.1181441357627122   0.2508327615876809   0.4665445134667365
0.8818558862372825   0.7491672234123143   0.5334554565332752
0.8818558862372825   0.2508327615876809   0.0334554865332777
0.1181441357627122   0.7491672234123143   0.9665445434667248
0.3816867196319436   0.2492611209158255   0.0339164385049813
0.6183133103680660   0.7507389090841770   0.9660835424950420
0.6183133103680660   0.2492611209158255   0.4660835724950303
0.3816867196319436   0.7507389090841770   0.5339164575049580
0.0899079527571516   0.1351022286125954   0.3805945901100714
0.9100920702428610   0.8648977713874046   0.6194053798899404
0.9100920702428610   0.1351022286125954   0.1194054098899358
0.0899079527571516   0.8648977713874046   0.8805946201100596
0.1445717350242077   0.3669892196975582   0.5521292461439700
0.8554282799757971   0.6330107803024134   0.4478707538560300
```

0.8554282799757971	0.3669892196975582	0.9478707538560300
0.1445717350242077	0.6330107803024134	0.0521292461439629
0.0195962860187890	0.3104721759104194	0.4459836912955168
0.9804037239812118	0.6895278540895688	0.5540163087044689
0.9804037239812118	0.3104721759104194	0.0540163087044832
0.0195962860187890	0.6895278540895688	0.9459836912955311
0.2158792466966801	0.1926397029895455	0.4828437326552262
0.7841207383033293	0.8073603270104783	0.5171562673447880
0.7841207383033293	0.1926397029895455	0.0171562673447809
0.2158792466966801	0.8073603270104783	0.9828437326552120
0.1487832376281588	0.3213966608286327	0.3413541352901532
0.8512167333718352	0.6786033391713815	0.6586458947098492
0.8512167333718352	0.3213966608286327	0.1586458647098468
0.1487832376281588	0.6786033391713815	0.8413541052901508
0.0840051124609928	0.1741762590218201	0.5853126079480830
0.9159948795390065	0.8258237409781728	0.4146873920519099
0.9159948795390065	0.1741762590218201	0.9146873920519170
0.0840051124609928	0.8258237409781728	0.0853126079480830
0.3550391297691746	0.1329784296423711	0.9486151434109900
0.6449608702308325	0.8670216003576385	0.0513848375889978
0.6449608702308325	0.1329784296423711	0.5513848565890100
0.3550391297691746	0.8670216003576385	0.4486151734109995
0.4101306730629233	0.3650436235136709	0.1195808668156957
0.5898693269370767	0.6349563764863433	0.8804191181843066
0.5898693269370767	0.3650436235136709	0.3804191181842924
0.4101306730629233	0.6349563764863433	0.6195808818156934
0.2840317871243840	0.3074161091003873	0.0179409186915436
0.7159682418756290	0.6925838908996127	0.9820591033084582
0.7159682418756290	0.3074161091003873	0.4820590743084594
0.2840317871243840	0.6925838908996127	0.5179408966915418
0.4802449302191860	0.1892138976711735	0.0538091434477650
0.5197550997808023	0.8107861173288171	0.9461908635522249
0.5197550997808023	0.1892138976711735	0.4461908635522391
0.4802449302191860	0.8107861173288171	0.5538091364477751
0.4158092496702110	0.3255263579427918	0.9148837131216112
0.5841907793297878	0.6744736720572035	0.0851162578783686
0.5841907793297878	0.3255263579427918	0.5851162868783888
0.4158092496702110	0.6744736720572035	0.4148837421216243
0.3514315953903164	0.1789114497555673	0.1593552922937960
0.6485683746096811	0.8210885202444445	0.8406447227062159
0.6485683746096811	0.1789114497555673	0.3406447227062088
0.3514315953903164	0.8210885202444445	0.6593552772937841
0.0733382504594431	0.0604238964880182	0.3286111517960890
0.9266617725405553	0.9395761225119870	0.6713888182039227
0.9266617725405553	0.0604238964880182	0.1713888482039110
0.0733382504594431	0.9395761225119870	0.8286111817960773
0.1604711512352495	0.4423670224149063	0.6038653077596621
0.8395288187647409	0.5576330075850890	0.3961346922403308
0.8395288187647409	0.4423670224149063	0.8961346922403379
0.1604711512352495	0.5576330075850890	0.1038653077596692
0.9591393308074174	0.3494493659274767	0.4324715317704957
0.0408606431925733	0.6505506340725233	0.5675284682295043
0.0408606431925733	0.3494493659274767	0.0675284682295114
0.9591393308074174	0.6505506340725233	0.9324715317704957
0.2769253152072935	0.1523161143581078	0.4898358435737364
0.7230746547926898	0.8476839006418899	0.5101641864262731
0.7230746547926898	0.1523161143581078	0.0101641564262707
0.2769253152072935	0.8476839006418899	0.9898358135737269
0.1667043670678581	0.3642617787035363	0.2608719022148733
0.8332956329321490	0.6357382212964708	0.7391281267851397
0.8332956329321490	0.3642617787035363	0.2391280977851267
0.1667043670678581	0.6357382212964708	0.7608718732148603
0.0638839395843149	0.1203019369575458	0.6570479004808263

0.9361160524156915	0.8796980340424696	0.3429520995191595
0.9361160524156915	0.1203019369575458	0.8429520995191737
0.0638839395843149	0.8796980340424696	0.1570479004808405
0.3391615200043674	0.0575023768926357	0.8970220077397073
0.6608384799956184	0.9424976151073636	0.1029780072602762
0.6608384799956184	0.0575023768926357	0.6029779922602927
0.3391615200043674	0.9424976151073636	0.3970220077397215
0.4267667040416114	0.4398427965736147	0.1713373843588073
0.5732333259583982	0.5601572034263711	0.8286626006411808
0.5732333259583982	0.4398427965736147	0.3286626006411808
0.4267667040416114	0.5601572034263711	0.6713373993588192
0.2230280346301825	0.3478252526910239	0.0109557395333653
0.7769719503698127	0.6521747773089999	0.9890442824666366
0.7769719503698127	0.3478252526910239	0.4890442524666412
0.2230280346301825	0.6521747773089999	0.5109557175333634
0.5406836205481085	0.1500178593492691	0.0667395263142225
0.4593163794518915	0.8499821696507510	0.9332605036857942
0.4593163794518915	0.1500178593492691	0.4332604736857775
0.5406836205481085	0.8499821696507510	0.5667394963142058
0.4361026538553858	0.3790665921877761	0.8429769877099105
0.5638973461446000	0.6209334078122453	0.1570230422900920
0.5638973461446000	0.3790665921877761	0.6570230122900824
0.4361026538553858	0.6209334078122453	0.3429769577099151
0.3338017524925831	0.1362420530312463	0.2400637042388638
0.6661982475074169	0.8637579169687513	0.7599362807611456
0.6661982475074169	0.1362420530312463	0.2599362807611314
0.3338017524925831	0.8637579169687513	0.7400637192388544
0.2211824961230704	0.0300969560823034	0.7141253933075546
0.7788175188769202	0.9699030469176790	0.2858746066924454
0.7788175188769202	0.0300969560823034	0.7858746066924454
0.2211824961230704	0.9699030469176790	0.2141253933075475
0.2790653720576728	0.4693303412627401	0.7866431974093686
0.7209346279423272	0.5306696587372528	0.2133568025906385
0.7209346279423272	0.4693303412627401	0.7133568025906314
0.2790653720576728	0.5306696587372528	0.2866431974093615

B.2. Estructura I'

C12 Fe2 Na2 N12 Zn3

1.0000000000000000		
17.2832014358212760	0.0000000000000000	-0.0141788569920934
0.0000000000000000	12.6512355904329432	0.0000000000000000
-0.2739319860576111	0.0000000000000000	12.3049540415079850

Zn	Fe	C	N	Na
12	8	48	48	8

Direct

0.0000000000000000	0.9687728399604225	0.2500000000000000
0.0000000000000000	0.0312271460395692	0.7500000000000000
0.5000000000000000	0.5332308517702486	0.2500000000000000
0.5000000000000000	0.4667691482297585	0.7500000000000000
0.1389007949707519	0.4079243007773456	0.1128122429344174
0.8610991910292611	0.5920756692226519	0.8871877570655968
0.8610991910292611	0.4079243007773456	0.3871877570655826
0.1389007949707519	0.5920756692226519	0.6128122429344032
0.3598869941900915	0.0903743357486064	0.3871135837461424
0.6401129758099060	0.9096256562514000	0.6128864162538648
0.6401129758099060	0.0903743357486064	0.1128864162538648
0.3598869941900915	0.9096256562514000	0.8871135837461352
0.1192889634181995	0.2517278395145226	0.4632426359893387
0.8807110585817952	0.7482721454854726	0.5367573340106659
0.8807110585817952	0.2517278395145226	0.0367573640106684

0.1192889634181995	0.7482721454854726	0.9632426659893341
0.3815201702967883	0.2479692008631176	0.0396938194428813
0.6184798597032213	0.7520308291368849	0.9603061615571420
0.6184798597032213	0.2479692008631176	0.4603061915571303
0.3815201702967883	0.7520308291368849	0.5396938384428580
0.0932903880142320	0.1379079607277092	0.3736106526318537
0.9067096349857806	0.8620920392722908	0.6263893173681581
0.9067096349857806	0.1379079607277092	0.1263893473681534
0.0932903880142320	0.8620920392722908	0.8736106826318419
0.1467366085486717	0.3640971794012131	0.5543925587509904
0.8532634064513331	0.6359028205987585	0.4456074412490096
0.8532634064513331	0.3640971794012131	0.9456074412490096
0.1467366085486717	0.6359028205987585	0.0543925587509833
0.0214609688760277	0.3133910329377230	0.4396042206316153
0.9785390411239732	0.6866089970622653	0.5603957793683705
0.9785390411239732	0.3133910329377230	0.0603957793683847
0.0214609688760277	0.6866089970622653	0.9396042206316295
0.2174777386441988	0.1920092390517567	0.4776872110047563
0.7825222463558106	0.8079907909482671	0.5223127889952579
0.7825222463558106	0.1920092390517567	0.0223127889952508
0.2174777386441988	0.8079907909482671	0.9776872110047421
0.1535417504346128	0.3285074611741692	0.3442381777705137
0.8464582205653812	0.6714925388258379	0.6557618522294888
0.8464582205653812	0.3285074611741692	0.1557618222294863
0.1535417504346128	0.6714925388258379	0.8442381477705112
0.0827669829298969	0.1712771025961146	0.5798415643906267
0.9172330090701095	0.8287228974038783	0.4201584356093662
0.9172330090701095	0.1712771025961146	0.9201584356093733
0.0827669829298969	0.8287228974038783	0.0798415643906267
0.3537335507006674	0.1365215234174570	0.9473879627457791
0.6462664492993397	0.8634785065825525	0.0526120182542087
0.6462664492993397	0.1365215234174570	0.5526120372542209
0.3537335507006674	0.8634785065825525	0.4473879927457887
0.4073351811255108	0.3620561149381274	0.1290785190138095
0.5926648188744892	0.6379438850618868	0.8709214659861928
0.5926648188744892	0.3620561149381274	0.3709214659861786
0.4073351811255108	0.6379438850618868	0.6290785340138072
0.2835970704256354	0.3080640591329953	0.0250236074385342
0.7164029585743776	0.6919359408670047	0.9749764145614677
0.7164029585743776	0.3080640591329953	0.4749763855614688
0.2835970704256354	0.6919359408670047	0.5250235854385323
0.4792136769384001	0.1856857483254828	0.0637771776558154
0.5207863530615882	0.8143142666745078	0.9362228293441746
0.5207863530615882	0.1856857483254828	0.4362228293441888
0.4792136769384001	0.8143142666745078	0.5637771706558254
0.4192803726617882	0.3278190022456613	0.9232251202819270
0.5807196563382107	0.6721810277543341	0.0767748507180528
0.5807196563382107	0.3278190022456613	0.5767748797180730
0.4192803726617882	0.6721810277543341	0.4232251492819401
0.3458305049168047	0.1707499392059262	0.1573801000975976
0.6541694650831928	0.8292500307940855	0.8426199149024143
0.6541694650831928	0.1707499392059262	0.3426199149024072
0.3458305049168047	0.8292500307940855	0.6573800850975857
0.0802667983922021	0.0624037730299563	0.3193319955252036
0.9197332246077963	0.9375962459700489	0.6806679744748081
0.9197332246077963	0.0624037730299563	0.1806680044747964
0.0802667983922021	0.9375962459700489	0.8193320255251919
0.1649399536454652	0.4374599018253846	0.6089190629371117
0.8350600163545252	0.5625401281746107	0.3910809370628812
0.8350600163545252	0.4374599018253846	0.8910809370628883
0.1649399536454652	0.5625401281746107	0.1089190629371188
0.9617362364950210	0.3545925994512658	0.4217075521094884
0.0382637375049697	0.6454074005487342	0.5782924478905187

0.0382637375049697	0.3545925994512658	0.0782924478905258
0.9617362364950210	0.6454074005487342	0.9217075521094813
0.2788846426086380	0.1515569546218174	0.4783088450355990
0.7211153273913453	0.8484430603781803	0.5216911849644106
0.7211153273913453	0.1515569546218174	0.0216911549644081
0.2788846426086380	0.8484430603781803	0.9783088150355894
0.1748076065335979	0.3766631386235986	0.2680836987166231
0.8251923934664021	0.6233368613764085	0.7319163302833900
0.8251923934664021	0.3766631386235986	0.2319163012833769
0.1748076065335979	0.6233368613764085	0.7680836697166100
0.0601349381395835	0.1165749692478215	0.6496609834479514
0.9398650538604230	0.8834250017521939	0.3503390165520344
0.9398650538604230	0.1165749692478215	0.8503390165520486
0.0601349381395835	0.8834250017521939	0.1496609834479656
0.3349905026450486	0.0640736099446002	0.8919216231516387
0.6650094973549443	0.9359263820553991	0.1080783918483448
0.6650094973549443	0.0640736099446002	0.6080783768483613
0.3349905026450486	0.9359263820553991	0.3919216231516529
0.4196217334023657	0.4384428976295851	0.1824005527037684
0.5803782965976438	0.5615571023704007	0.8175994322962268
0.5803782965976438	0.4384428976295851	0.3175994322962268
0.4196217334023657	0.5615571023704007	0.6824005677037732
0.2220772604608570	0.3481890123817806	0.0249492464113459
0.7779227245391382	0.6518110176182432	0.9750507755886559
0.7779227245391382	0.3481890123817806	0.4750507455886606
0.2220772604608570	0.6518110176182432	0.5249492244113441
0.5389637766179050	0.1444361711161832	0.0813568920929626
0.4610362233820950	0.855638578838369	0.9186431379070541
0.4610362233820950	0.1444361711161832	0.4186431079070374
0.5389637766179050	0.855638578838369	0.5813568620929459
0.4429198841179058	0.3814367954038929	0.8533296473898488
0.5570801158820800	0.6185632045961285	0.1466703826101536
0.5570801158820800	0.3814367954038929	0.6466703526101512
0.4429198841179058	0.6185632045961285	0.3533296173898535
0.3228330940024620	0.1219734279928062	0.2321584994780537
0.6771669059975380	0.8780265420071913	0.7678414855219557
0.6771669059975380	0.1219734279928062	0.2678414855219415
0.3228330940024620	0.8780265420071913	0.7321585144780443
0.2147828899670614	0.0005357348658919	0.7614401910244126
0.7852171250329363	0.9994642681340906	0.2385598089755874
0.7852171250329363	0.0005357348658919	0.7385598089755874
0.2147828899670614	0.9994642681340906	0.2614401910244055
0.2831884375184188	0.5032343647006883	0.7276633087285589
0.7168115624815812	0.4967656352993046	0.2723366912714482
0.7168115624815812	0.5032343647006883	0.7723366912714411
0.2831884375184188	0.4967656352993046	0.2276633087285518

B.3. Estructura I-K2a

C12 Fe2 K2 N12 Zn3
1.0000000000000000
17.3726665560212474 0.0067466205459163 -0.0289269990725321
0.0049264671816187 12.8134027075263894 0.0028961633384573
-0.2759526916749306 0.0027093847884963 12.2819973880071132

Zn	Fe	C	N	K
12	8	48	48	7

Direct
0.9986419475888155 0.9678349314610983 0.2500794351763673
0.9998163127449473 0.0315586000849635 0.7503984117497353
0.4997413978824383 0.5322576464934130 0.2497594789082100
0.4987875815497915 0.4672417684724479 0.7501893664000363

0.14059211111199575	0.4044953952915407	0.1061650666300267
0.8591100640016762	0.5960793834153861	0.8937010872048816
0.8587408357462181	0.4040259925638736	0.3936970846645664
0.1439989659623180	0.5963165484920339	0.6085904367647927
0.3584974445519649	0.0970759134778589	0.3952932728319141
0.6416126185315676	0.9036772293479842	0.6057616409060103
0.6419767431658698	0.0956296351981294	0.1057425727520780
0.3582667335550624	0.9021973794041855	0.8940663259086037
0.1173007806439728	0.2476771248072467	0.4650751916244928
0.8817409042908437	0.7489574713846352	0.5336093225928877
0.8811039826600364	0.2506753216880426	0.0333503796025241
0.1179996791201958	0.7502766357199704	0.9689281112970107
0.3823877906260975	0.2477150478805257	0.0346687519826929
0.6186486808225169	0.7507841989547686	0.9664464570205311
0.6186517749502087	0.2488981586455523	0.4658255849200899
0.3817747189547447	0.7528483390998133	0.5320095032251828
0.0896737245204804	0.1329045490448451	0.3792781019871470
0.9100783915605959	0.8640839167811478	0.6200136487538970
0.9093866837674014	0.1355443532344793	0.1196947778605590
0.0895418032883768	0.8652900910358383	0.8822630802985216
0.1417374971650887	0.3663373550775262	0.5486968477343126
0.8555875501996155	0.6330813403926143	0.4479254394148739
0.8550272872194995	0.3667176351580181	0.9476557789381275
0.1444038442330324	0.6334651147220640	0.0536296037116699
0.0189033996806387	0.3080418750329201	0.4445193040592557
0.9812743318475938	0.6898273521767919	0.5537076591889658
0.9794644923125659	0.3111268551263180	0.0547682089182473
0.0196800883939048	0.6898459937503247	0.9471582540339227
0.2157196067725096	0.1912936739877011	0.4829800184699238
0.7838995067629071	0.8071076043459584	0.5170864940544746
0.7834881210110751	0.1923280118824593	0.0163764409211211
0.2161866005575206	0.8077602770084482	0.9846712326547760
0.1480997513170976	0.3196491095571545	0.3406849554830274
0.8512485146338378	0.6783648832557105	0.6590207585662355
0.8503880065918636	0.3211866641533163	0.1587421027608258
0.1483107108066974	0.6818361884275106	0.8411183388997330
0.0832347641382398	0.1724115169085891	0.5849123995650061
0.9156272023447016	0.8255231899660131	0.4146579127934089
0.9157812550746556	0.17417046885251477	0.9144754411343783
0.0834843380888799	0.8259487247802468	0.0874807021031501
0.3555341150945921	0.1322642399796266	0.9485769076420709
0.6452133483173768	0.8665194077720813	0.0519340842858469
0.6451801363669318	0.1330421875014451	0.5515198359121314
0.3545837603055659	0.8681839268365721	0.4467975945272187
0.4105901198037145	0.3639207625926986	0.1199525349903254
0.5905033005951452	0.6349075421687616	0.8801070056287443
0.5899821018011551	0.3645272823352528	0.3799585075754663
0.4132698838229985	0.6372983400972956	0.6172619710383245
0.2833908697582999	0.3050094353882216	0.0196914446758072
0.7165120119504849	0.6923375668678133	0.9827273589941754
0.7164117739495310	0.3074075915973751	0.4822649718986369
0.2838443120575889	0.6936670221469683	0.5158684740739332
0.4808731906017201	0.1881487456310609	0.0546576627444040
0.5198704973584114	0.8106427678694672	0.9460114226911358
0.5199427321583272	0.1891664096665053	0.4458902063509527
0.4802295611257463	0.8125524723094060	0.5527893782512763
0.4180602828153965	0.3241925287442129	0.9150576040596476
0.5841508818531480	0.6742772219395761	0.0854781221633729
0.5847577761426379	0.3255296254382429	0.5855136384550548
0.4159870499349765	0.6757861706527990	0.4132233876796789
0.3512768824573627	0.1782442695349715	0.1602210567422375
0.6491182362328161	0.8209623750181763	0.8406806476574076
0.6492682298743659	0.1786719991208940	0.3403679638038497

0.3509354940770564	0.8218425030936061	0.6586244512747896
0.0733686965097391	0.0583864403871885	0.3274047032301297
0.9262131795515458	0.9387257735240127	0.6718498708878258
0.9254372822166417	0.0608553231302054	0.1716260920414996
0.0728168616786036	0.9393931017325983	0.8299198110729051
0.1532072161645033	0.4454097518627975	0.5942781290891759
0.8399426435343784	0.5576690086200529	0.3965681644687820
0.8397934378630794	0.4425699760383850	0.8967197460708292
0.1589260428420545	0.5578489538294988	0.1051475100635599
0.9590031805195522	0.3491115955770212	0.4317399858085338
0.0421073827482417	0.6514595021783691	0.5662078476461190
0.0391922342564044	0.3519278263501420	0.0691943124203647
0.9594877105267869	0.6500056916279533	0.9330581390986481
0.2769309251044376	0.1513019697104383	0.4907155131084266
0.7229854269833709	0.8481195463391202	0.5096952425735566
0.7227090853892548	0.1511158160469250	0.0089463872683453
0.2771268752430913	0.8485304548693122	0.9910685677873445
0.1657930291382357	0.3654812947656580	0.2618700941993808
0.8329558396765293	0.6351936683713362	0.7392762838402689
0.8326202120751276	0.3647770961294441	0.2390013013194974
0.1636421301041295	0.6433735041295918	0.7578594021066465
0.0627669605825787	0.1190264438015589	0.6567392175378899
0.9352076633605577	0.8800058616076285	0.3431422573888270
0.9360106018809873	0.1197282541292850	0.8433175437902563
0.0625569437057720	0.8800428702581158	0.1584345578182180
0.3399454708931771	0.0564943706153826	0.8978980553700993
0.6610298938548809	0.9419871285596244	0.1031373680121703
0.6607948640229537	0.0573957095258635	0.6026498281640329
0.3388405647666772	0.9435702336285345	0.3953362787664787
0.4273331634279032	0.4383370011247081	0.1716170445005503
0.5748822829388303	0.5599516378270692	0.8285966254563704
0.5735988609449123	0.4393792869227084	0.3284877769183439
0.4350023852642479	0.5639043986089618	0.6660006687843136
0.2213237009149083	0.3415032952991979	0.0193060798728908
0.7774791140519213	0.6514658421751349	0.9896953457989781
0.7772453927711993	0.3484569152619272	0.4893438144231723
0.2227978472403720	0.6536232671505147	0.5077334192416458
0.5412540277076516	0.1483708096946614	0.0673034724727941
0.4596048868734144	0.8506602843004814	0.9331227879558952
0.4596749977805459	0.1492453394221016	0.4330252178358478
0.5407726299823707	0.8515267796479051	0.5664601084624366
0.4432673837052690	0.3760066498812620	0.8459061231456957
0.5637668701590783	0.6202571447969731	0.1569096811352750
0.5651519505023472	0.3797991073067948	0.6570721870275236
0.4366484357605813	0.6210017950623126	0.3426383064905849
0.3326953213168835	0.1357369419112473	0.2406823309111630
0.6671026776133999	0.8642798630923281	0.7603346859747688
0.6674669597413896	0.1352777403079841	0.2601804728289565
0.3332649489081447	0.8650222711198907	0.7390943940948631
0.2239689825955367	0.0375635249040300	0.7139997862376006
0.7782042884837423	0.9691194171258530	0.2876718391377651
0.7782632523195261	0.0307554904015390	0.7873341657750075
0.2216771927035737	0.9691713010399283	0.2123636671281304
0.7214710915079934	0.5308484474034287	0.2122446876583126
0.7198501008981282	0.4703212645795602	0.7135395166119878
0.2766487744795185	0.5304050147677870	0.2898391815846253

B.4. Estructura I'-Na2a

C12 Fe2 Na2 N12 Zn3
1.00000000000000

17.1662841656136678	-0.0062299481629628	-0.1683961884279979		
-0.0046444872910692	12.6724113442614659	0.0230488310144223		
-0.4022912148527312	0.0226145809618132	12.2776513117724875		
Zn	Fe	C	N	Na
12	8	48	48	7
Direct				
0.9980073724594050	0.9664111196344791	0.2506691040176605		
0.9994557839520439	0.0331203573320380	0.7508652085121454		
0.4993211090500793	0.5342048548210485	0.2500110756967828		
0.5003343791539763	0.4640572203372670	0.7502910060261527		
0.1392991199518292	0.4093939465280485	0.1126742816373110		
0.8608943181883930	0.5908048522250979	0.8871977904272370		
0.8610384610650925	0.4099629171179018	0.3864812630647236		
0.1440063895369619	0.5906654682431025	0.6149465291846639		
0.3597286808966942	0.0903609187926762	0.3870909145371542		
0.6404734334895679	0.9105138923628502	0.6135955033488187		
0.6402063732850394	0.0885109002679130	0.1136981687536931		
0.3598224077549759	0.9098360183486136	0.8860602035752976		
0.1198823599562644	0.2473509325571399	0.4617597935802635		
0.8791488373978567	0.7474423266967207	0.5361027229121191		
0.8784953464583367	0.2521312071592448	0.0353649599311723		
0.1203349073335644	0.7504332308471362	0.9690052124567785		
0.3798865904352553	0.2463397044653277	0.0381897279175121		
0.6209405006931092	0.7527734823884487	0.9634280816652918		
0.6210387636035151	0.2469721090272685	0.4623816404411656		
0.3795097727261947	0.7549903539090508	0.5349595604084740		
0.0935437353192725	0.1336611909881498	0.3731492889447381		
0.9066537608721390	0.8617968045393241	0.6255375344664031		
0.9056059596130552	0.1376542997422376	0.1249437014150558		
0.0930743078239473	0.8647996406190828	0.8790272041560172		
0.1445692334378919	0.3620550862435792	0.5526587362463857		
0.8503565576016925	0.6358506948611264	0.4444038957778389		
0.8495786213577858	0.3640619847096929	0.9435955933934110		
0.1499702530847173	0.6367940087562971	0.0583601657059987		
0.0221066981597602	0.3119485886179589	0.4366635284336340		
0.9787085513754050	0.6847718528394964	0.5598633997318387		
0.9766235929650904	0.3161835498082723	0.0605363395856031		
0.0225748107153194	0.6856321715004583	0.9426779912801777		
0.2195619461054648	0.1896766992482455	0.4799672794847680		
0.7803203910165593	0.8077331918135826	0.5208486157297969		
0.7796741700761842	0.1916188709052022	0.0198339692520406		
0.2198483711167043	0.8095701359176957	0.9826344040509341		
0.1548857574642000	0.3251135361379980	0.3434963291463333		
0.8452069234770434	0.6712628745277911	0.6558067709744506		
0.8443754760601152	0.3280149367631751	0.1549344488044397		
0.1524026580831830	0.6779123243544944	0.8454660147471600		
0.0834044256096504	0.1692982242073811	0.5796793514178020		
0.9148907598715184	0.8272298053031975	0.4192530235199072		
0.9152643606575310	0.1726449299123516	0.9186882793431224		
0.0834608774638781	0.8281329033569804	0.0850636704659422		
0.3501112521537522	0.1360826742353183	0.9448286240119756		
0.6504857591166910	0.8632790849929108	0.0558622313565280		
0.6507251593065959	0.1362074516771941	0.5552548020265746		
0.3491181596175679	0.8650564219599204	0.4424586629863398		
0.4068731752248880	0.3612184851494789	0.1273375632948728		
0.5945614273505768	0.6371613746542764	0.8741698051315225		
0.5932933826161388	0.3618607705571435	0.3730768363398411		
0.4110876208502461	0.6402183961567474	0.6250822728524383		
0.2809955659525301	0.3075842923342265	0.0217138392339749		
0.7195768700879341	0.6917830496583051	0.9794470961798467		
0.7195326431066746	0.3082524811476901	0.4780802017198553		
0.2807959761278767	0.6929317490972693	0.5184394162530879		
0.4772638198953345	0.1812896662637655	0.0643547413120373		

0.5229092372901505	0.8171651358973406	0.9372456922047547
0.5229787549655640	0.1825498718327836	0.4372022277752734
0.4772936607901599	0.8193133665062859	0.5612431566605167
0.4211303095982686	0.3248389613820208	0.9225745668692511
0.5827503561506617	0.6732021522502123	0.0797142011936174
0.5842480078533114	0.3260577795571606	0.5797673681053794
0.4172449368496132	0.6746043101766617	0.4193407987165969
0.3435091502963630	0.1707794236775868	0.1565105266723350
0.6561656371547144	0.8288350112966540	0.8444089887165021
0.6561774738778396	0.1708414620508591	0.3438487366503153
0.3439183537960346	0.8294530599174550	0.6549592033017717
0.0802144458672771	0.0575067511014424	0.3200555583407549
0.9197565302531387	0.9380520010219655	0.6786643222559974
0.9185100134930693	0.0612771575391378	0.1784356190121414
0.0798361366100053	0.9401804432650707	0.8241789736461058
0.1558918940012290	0.4386430619595600	0.6040339139594977
0.8313120472812585	0.5635825814691131	0.3884319495574360
0.8306514986284768	0.4371105417721139	0.8882638793410464
0.1688085793160710	0.5630147779352868	0.1126221450606693
0.9632370408292203	0.3571503177891984	0.4197876007068686
0.0392302066470975	0.6437627408071052	0.5760248909910359
0.0359769485488499	0.3597380744823937	0.0790254741108853
0.9634571715207727	0.6418097377716023	0.9230876655485005
0.2817970445196138	0.1504921760708555	0.4819402556759229
0.7186365879067225	0.8485582649779815	0.5197060041935799
0.7179366607880553	0.1509002121032239	0.0189718056026038
0.2818880910402370	0.8491856970519081	0.9815535638260044
0.1763431118964078	0.3744550732125518	0.2685614005867052
0.8233213397500236	0.6242116701809337	0.7320666914572413
0.8233948379062568	0.3756442290609598	0.2309992290394192
0.1685750712876342	0.6364609701997281	0.7644225221048657
0.0605697471108755	0.1170918955490379	0.6510994503334118
0.9363734037540965	0.8817104356048304	0.3487127063461273
0.9378318099249654	0.1185526091866720	0.8489153454211831
0.0594642099191418	0.8815221897963283	0.1542184289858994
0.3305219613044343	0.0641781385323625	0.8887842067653153
0.6704151973213470	0.9349028223026679	0.1122194553354774
0.6706387821567503	0.0643244760083874	0.6117065677524067
0.3289170054269661	0.9366897435463244	0.3858466607804942
0.4197619050023889	0.4377137940634768	0.1801417264496550
0.5831175304598943	0.5598067837891847	0.8223109185684265
0.5801129609673197	0.4386963361796461	0.3203502153750861
0.4325643847007257	0.5664260607967009	0.6756498607100596
0.2188041957826030	0.3460592232350166	0.0237965180929152
0.7813943273468098	0.6514314179937699	0.9801186032081688
0.7812458880673390	0.3490335515787351	0.4790596383462926
0.2184538545739017	0.6543045778535230	0.5148146024204650
0.5367371682911823	0.1377546984700544	0.0820505645974521
0.4635779163257681	0.8608901275231489	0.9190018586133064
0.4635515318059689	0.1390938080740867	0.4188570699614047
0.5370000398415229	0.8618526332074623	0.5803212190493170
0.4497308043642079	0.3760485774716074	0.8553953104391283
0.5589798695794030	0.6196924749284918	0.1494459504256369
0.5622075932888606	0.3791748140364959	0.6504755105747364
0.4409010447360941	0.6204419741299034	0.3505053404732124
0.3207469448858333	0.1235276030645096	0.2321020795184978
0.6784399474544571	0.8767030927030532	0.7688505800688645
0.6783835910309364	0.1227179073239952	0.2688040326988030
0.3223267490224799	0.8770725086783671	0.7306306692987050
0.2145941865454404	0.0080637254944662	0.7643198522908250
0.7858444262096498	0.9936059108281938	0.2352726121871385
0.7861667035335103	0.0054287036542107	0.7344899505954245
0.2137219246440480	0.9934256000195916	0.2651799290295997

0.7148648269482294	0.5017130739390936	0.2693602841879752
0.7140679063461235	0.4972997173348332	0.7686098936038945
0.2844101914894992	0.5014107881652734	0.2321271297440006

B.5. $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ con ordenamiento ferromagnético

C12 Fe2 Na2 N12 Zn3

1.0000000000000000		
18.0496556825362084	0.0000000000000000	0.5957628166851694
0.0000000000000000	12.6915437281149828	0.0000000000000000
0.1744878193552930	0.0000000000000000	13.0941521794354667

Zn	Fe	C	N
12	8	48	48

Direct

0.0000000000000000	0.9623309182082664	0.2500000000000000
0.0000000000000000	0.0376690557917385	0.7500000000000000
0.5000000000000000	0.5377185933935920	0.2500000000000000
0.5000000000000000	0.4622814066064151	0.7500000000000000
0.1431121474491590	0.3990589965581961	0.1087790255402865
0.8568878385508398	0.6009409434417989	0.8912209964597153
0.8568878385508398	0.3990589965581961	0.3912209664597128
0.1431121474491590	0.6009409434417989	0.6087790035402847
0.3568616884572720	0.1009403855970135	0.3912372096767029
0.6431383115427280	0.8990595994029817	0.6087627903232971
0.6431383115427280	0.1009403855970135	0.1087627753232994
0.3568616884572720	0.8990595994029817	0.8912372096767029
0.1055246417289482	0.2488064467387261	0.4590262932565494
0.8944754032710520	0.7511935232612714	0.5409737067434506
0.8944754032710520	0.2488064467387261	0.0409737217434483
0.1055246417289482	0.7511935232612714	0.9590262932565494
0.3945058080384882	0.2512208538793743	0.0410018591087322
0.6054942219615214	0.7487791901206293	0.9589981298912633
0.6054942219615214	0.2512208538793743	0.4589981588912693
0.3945058080384882	0.7487791901206293	0.5410018701087367
0.0774686869136616	0.1300593637012142	0.3813648733974375
0.9225313130863384	0.8699406212987810	0.6186350976025636
0.9225313130863384	0.1300593637012142	0.1186351266025625
0.0774686869136616	0.8699406212987810	0.8813649023974364
0.1293233663748978	0.3711072521878691	0.5341715405903784
0.8706766186251045	0.6288927478121309	0.4658284894096170
0.8706766186251045	0.3711072521878691	0.9658284594096216
0.1293233663748978	0.6288927478121309	0.0341715225903840
0.0072238022137512	0.3013590220562818	0.4516428048402119
0.9927762167862539	0.6986409779437182	0.5483571951597881
0.9927762167862539	0.3013590220562818	0.0483571991597884
0.0072238022137512	0.6986409779437182	0.9516428048402119
0.2040923124413254	0.1963521558689649	0.4568220057306291
0.7959076875586746	0.8036478731310339	0.5431779642693684
0.7959076875586746	0.1963521558689649	0.0431779922693707
0.2040923124413254	0.8036478731310339	0.9568220357306316
0.1283244735826443	0.3207419210179552	0.3340829616705889
0.8716754674173544	0.6792580489820423	0.6659170683294064
0.8716754674173544	0.3207419210179552	0.1659170533294088
0.1283244735826443	0.6792580489820423	0.8340829316705936
0.0776808332024785	0.1735715112801586	0.5800755725902746
0.9223191367975261	0.8264284887198414	0.4199244274097254
0.9223191367975261	0.1735715112801586	0.9199244274097254
0.0776808332024785	0.8264284887198414	0.0800755805902753
0.3706918593077830	0.1288963005510624	0.9658693771662854
0.6293081406922170	0.8711036994489376	0.0341305748337106
0.6293081406922170	0.1288963005510624	0.5341306228337146

0.3706918593077830	0.8711036994489376	0.4658694361662867
0.4226035250763189	0.3700055312890385	0.1185618811201437
0.5773965049236693	0.6299944387109591	0.8814381338798540
0.5773965049236693	0.3700055312890385	0.3814381038798587
0.4226035250763189	0.6299944387109591	0.6185618661201460
0.2959096105040970	0.3036461360365266	0.0432639332080740
0.7040904194959055	0.6963538929634723	0.9567360947919212
0.7040904194959055	0.3036461360365266	0.4567360657919224
0.2959096105040970	0.6963538929634723	0.5432639052080788
0.4928026088618438	0.1986293627332643	0.0483703944772600
0.5071974211381516	0.8013706372667357	0.9516296355227283
0.5071974211381516	0.1986293627332643	0.4516296055227400
0.4928026088618438	0.8013706372667357	0.5483703644772717
0.4223027349553448	0.3263689732005943	0.9198935745613142
0.5776972950446577	0.6736310267994057	0.0801063804386857
0.5776972950446577	0.3263689732005943	0.5801064254386858
0.4223027349553448	0.6736310267994057	0.4198936045613166
0.3716987141902948	0.1793042230367661	0.1659352796858471
0.6283012258097003	0.8206957479632351	0.8340647203141529
0.6283012258097003	0.1793042230367661	0.3340647503141483
0.3716987141902948	0.8206957479632351	0.6659352796858471
0.0585584593099142	0.0587924693762929	0.3322697986770606
0.9414415626900805	0.9412075646237099	0.6677302013229465
0.9414415626900805	0.0587924693762929	0.1677302163229513
0.0585584593099142	0.9412075646237099	0.8322697986770535
0.1403257254598174	0.4502346710508860	0.5767412714125584
0.8596742295401825	0.5497653589491165	0.4232587585874441
0.8596742295401825	0.4502346710508860	0.9232587285874416
0.1403257254598174	0.5497653589491165	0.0767412494125566
0.9476135253307660	0.3351162665454410	0.4425340186822879
0.0523864746692340	0.6648837044545601	0.5574659513177167
0.0523864746692340	0.3351162665454410	0.0574659663177144
0.9476135253307660	0.6648837044545601	0.9425340486822833
0.2643488926660922	0.1625495917133577	0.4486071648179220
0.7356511073339078	0.8374503932866446	0.5513928941820865
0.7356511073339078	0.1625495917133577	0.0513928461820754
0.2643488926660922	0.8374503932866446	0.9486071058179135
0.1391447677073003	0.3628656997532005	0.2553819828920254
0.8608552322926997	0.6371343002467995	0.7446180171079746
0.8608552322926997	0.3628656997532005	0.2446180171079746
0.1391447677073003	0.6371343002467995	0.7553819828920254
0.0572761865981661	0.1254939587506172	0.6522373771768457
0.9427238064018297	0.8745060112493803	0.3477626528231497
0.9427238064018297	0.1254939587506172	0.8477626228231543
0.0572761865981661	0.8745060112493803	0.1522373621768480
0.3596962410968843	0.0497766572995388	0.9232881113548999
0.6403037589031086	0.9502233277004493	0.0767119176451061
0.6403037589031086	0.0497766572995388	0.5767118886451001
0.3596962410968843	0.9502233277004493	0.4232880823548939
0.4415363576786930	0.4412978107063665	0.1675893373486446
0.5584636723213094	0.5587021892936335	0.8324106326513530
0.5584636723213094	0.4412978107063665	0.3324106626513554
0.4415363576786930	0.5587021892936335	0.6675893673486470
0.2356480512486314	0.3374010151927607	0.0515117737879436
0.7643519637513734	0.6625990148072347	0.9484882202120559
0.7643519637513734	0.3374010151927607	0.4484882202120559
0.2356480512486314	0.6625990148072347	0.5515117797879441
0.5524063098918361	0.1648574621864043	0.0575001264275627
0.4475937201081663	0.8351425828135959	0.9424998805724414
0.4475937201081663	0.1648574621864043	0.4424998805724414
0.5524063098918361	0.8351425828135959	0.5575001194275586
0.4426644486634075	0.3743748381507217	0.8476851999313197
0.5573355213365900	0.6256251318492758	0.1523148450686804

0.5573355213365900	0.3743748381507217	0.6523148000686803
0.4426644486634075	0.6256251318492758	0.3476851699313173
0.3608285669449316	0.1371601736702033	0.2446200143095183
0.6391714030550659	0.8628397963297942	0.7553799406904744
0.6391714030550659	0.1371601736702033	0.2553799706904840
0.3608285669449316	0.8628397963297942	0.7446200593095256

B.6. $Zn_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ con ordenamiento antiferromagnético

C12 Fe2 Na2 N12 Zn3
 1.0000000000000000
 18.1015459280871376 0.0000000000000000 0.6105783728579991
 0.0000000000000000 12.7102818817064893 0.0000000000000000
 0.1785147110683541 0.0000000000000000 13.0344158933169112

Zn	Fe	C	N
12	8	48	48

Direct

0.0000000000000000	0.9633285147926074	0.2500000000000000
0.0000000000000000	0.0366714592073976	0.7500000000000000
0.5000000000000000	0.5367604901738261	0.2500000000000000
0.5000000000000000	0.4632395098261739	0.7500000000000000
0.1442862807937999	0.3963845281469460	0.1074820827554532
0.8557137052061989	0.6036154118530490	0.8925179392445486
0.8557137052061989	0.3963845281469460	0.3925179092445461
0.1442862807937999	0.6036154118530490	0.6074820607554514
0.3556284380699850	0.1036003288482661	0.3927501504962478
0.6443715619300150	0.8963996561517291	0.6072498495037522
0.6443715619300150	0.1036003288482661	0.1072498345037545
0.3556284380699850	0.8963996561517291	0.8927501504962478
0.1051608039724030	0.2505057331221678	0.4596691304794049
0.8948392410275972	0.7494942368778297	0.5403308695205951
0.8948392410275972	0.2505057331221678	0.0403308845205927
0.1051608039724030	0.7494942368778297	0.9596691304794049
0.3948271409546962	0.2494671368328127	0.0405952700430419
0.6051728890453063	0.7505329071671909	0.9594047189569608
0.6051728890453063	0.2494671368328127	0.4594047479569596
0.3948271409546962	0.7505329071671909	0.5405952810430392
0.0774295720250535	0.1313910423393736	0.3816316537410174
0.9225704279749465	0.8686089426606216	0.6183683172589838
0.9225704279749465	0.1313910423393736	0.1183683462589826
0.0774295720250535	0.8686089426606216	0.8816316827410162
0.1289888245930513	0.3739040854350790	0.5334700063903455
0.8710111604069510	0.6260959145649210	0.4665300236096499
0.8710111604069510	0.3739040854350790	0.9665299936096545
0.1289888245930513	0.6260959145649210	0.0334699883903511
0.0068157328836307	0.3020749434718084	0.4520145968300326
0.9931842861163744	0.6979250565281916	0.5479854031699674
0.9931842861163744	0.3020749434718084	0.0479854071699677
0.0068157328836307	0.6979250565281916	0.9520145968300326
0.2036752102921966	0.1994669150255390	0.4579076265645128
0.7963247897078034	0.8005331139744598	0.5420923434354776
0.7963247897078034	0.1994669150255390	0.0420923714354871
0.2036752102921966	0.8005331139744598	0.9579076565645224
0.1287753076279472	0.3215406832504044	0.3341780304048143
0.8712246333720515	0.6784592867495931	0.6658219995951882
0.8712246333720515	0.3215406832504044	0.1658219845951834
0.1287753076279472	0.6784592867495931	0.8341780004048118
0.0776114567243198	0.1751497168918803	0.5814418679239779
0.9223885132756848	0.8248502831081268	0.4185581320760221
0.9223885132756848	0.1751497168918803	0.9185581320760221
0.0776114567243198	0.8248502831081268	0.0814418759239786

0.3709820119455216	0.1260688095837139	0.9667831881630491
0.6290179880544784	0.8739311904162861	0.0332167638369469
0.6290179880544784	0.1260688095837139	0.5332168118369509
0.3709820119455216	0.8739311904162861	0.4667832471630433
0.4225623740566888	0.3686467246686291	0.1185655460003261
0.5774376559433136	0.6313532453313684	0.8814344689996716
0.5774376559433136	0.3686467246686291	0.3814344389996762
0.4225623740566888	0.6313532453313684	0.6185655310003284
0.2962816399233859	0.3005139134875279	0.0423627439169607
0.7037183900766166	0.6994861155124710	0.9576372840830345
0.7037183900766166	0.3005139134875279	0.4576372550830357
0.2962816399233859	0.6994861155124710	0.5423627159169655
0.4931529266853403	0.1978703084254150	0.0481958348130149
0.5068471033146622	0.8021296915745850	0.9518041951869805
0.5068471033146622	0.1978703084254150	0.4518041651869851
0.4931529266853403	0.8021296915745850	0.5481958048130195
0.4224188582513193	0.3247454737412596	0.9187521615386629
0.5775811717486832	0.6752545262587404	0.0812477934613369
0.5775811717486832	0.3247454737412596	0.5812478384613371
0.4224188582513193	0.6752545262587404	0.4187521915386654
0.3711697786296426	0.1784171615014358	0.1660883049757018
0.6288301613703524	0.8215828094985653	0.8339116950242982
0.6288301613703524	0.1784171615014358	0.3339117250242936
0.3711697786296426	0.8215828094985653	0.6660883049757018
0.0583355043900866	0.0601611552527004	0.3325719803677032
0.9416645176099081	0.9398388787473024	0.6674280196322968
0.9416645176099081	0.0601611552527004	0.1674280346323016
0.0583355043900866	0.9398388787473024	0.8325719803677032
0.1410641301863436	0.4536703589970585	0.5742350650795913
0.8589358248136563	0.5463296710029439	0.4257649649204112
0.8589358248136563	0.4536703589970585	0.9257649349204087
0.1410641301863436	0.5463296710029439	0.0742350430795895
0.9469836992016596	0.3341755446608090	0.4425846875878321
0.0530163007983404	0.6658244263391921	0.5574152824121725
0.0530163007983404	0.3341755446608090	0.0574152974121702
0.9469836992016596	0.6658244263391921	0.9425847175878275
0.2640766132434038	0.1668370878401788	0.4499951644673388
0.7359233867565962	0.8331628971598235	0.5500048945326625
0.7359233867565962	0.1668370878401788	0.0500048465326586
0.2640766132434038	0.8331628971598235	0.9499951054673375
0.1408837137233974	0.3630779955340344	0.2551055371642192
0.8591162862766026	0.6369220044659656	0.7448944628357808
0.8591162862766026	0.3630779955340344	0.2448944628357808
0.1408837137233974	0.6369220044659656	0.7551055371642192
0.0574000894202911	0.1257263158098283	0.6531045225334182
0.9425999035797048	0.8742736541901692	0.3468955074665772
0.9425999035797048	0.1257263158098283	0.8468954774665818
0.0574000894202911	0.8742736541901692	0.1531045075334205
0.3588949937405985	0.0463289635680937	0.9259832236450478
0.6411050062594015	0.9536710214319015	0.0740168053549581
0.6411050062594015	0.0463289635680937	0.5740167763549522
0.3588949937405985	0.9536710214319015	0.4259831946450419
0.4416556207474898	0.4399400520991819	0.1675363091451914
0.5583444092525127	0.5600599479008181	0.8324636608548062
0.5583444092525127	0.4399400520991819	0.3324636908548086
0.4416556207474898	0.5600599479008181	0.6675363391451938
0.2358865457682811	0.3331756261667351	0.0502982619278924
0.7641134692317237	0.6668244038332674	0.9497017320721142
0.7641134692317237	0.3331756261667351	0.4497017320721071
0.2358865457682811	0.6668244038332674	0.5502982679278858
0.5530039829055013	0.1657780740736428	0.0574690399708047
0.4469960470945011	0.8342219709263574	0.9425309670291995
0.4469960470945011	0.1657780740736428	0.4425309670291995

0.5530039829055013	0.8342219709263574	0.5574690329708005
0.4426602123390211	0.3740784546784184	0.8470347230069493
0.5573397576609764	0.6259215153215791	0.1529653219930509
0.5573397576609764	0.3740784546784184	0.6529652769930507
0.4426602123390211	0.6259215153215791	0.3470346930069468
0.3590165743539160	0.1368491734713828	0.2451374573413503
0.6409833956460815	0.8631507965286218	0.7548624976586495
0.6409833956460815	0.1368491734713828	0.2548625276586520
0.3590165743539160	0.8631507965286218	0.7451375023413505