



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

“CRECIMIENTO, DETERMINACIÓN Y PREDICCIÓN DE
ESTRUCTURAS DE CRISTALES MIXTOS DE HALUROS
ALCALINOS”

TESIS

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

M. C. SEBASTIAN CAMARGO MARTINEZ

DIRECTORES DE TESIS

DR. ULISES SALAZAR KURI

DR. SYLVAIN JEAN BERNÈS FLOURIOT

No. de CVU: 784416

Marzo 2023

©2023 – Sebastian Camargo Martínez
Derechos Reservados

Agradecimientos

Primeramente, a mis asesores, al Dr. Ulises Salazar Kuri y al Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot porque sin ellos, este camino llamado doctorado no hubiera tenido sentido.

Al Dr. Juan Francisco Rivas, porque sin su ayuda y orientación, gran parte de esta tesis no hubiera sido posible.

A la gente que siempre me alentó y motivo, en especial a mis padres, familia y amigos.

Y por su puesto a mi mismo, por nunca rendirme.

Dedicatorias:

A la existencia misma, al cosmos y todo aquello que nos rodea. Porque sin ello y la curiosidad de descubrir nuevo conocimiento no estaríamos en este camino.

Y por su puesto a mí mismo, por nunca rendirme.

Crecimiento, determinación y predicción de estructuras de cristales mixtos de haluros alcalinos

Resumen

Se estudiaron teórica y experimentalmente los sistemas binarios NaBr-KBr, NaCl-KCl, y NaI-KI. Se usaron mezclas 1:1 entre los compuestos prístinos enfriados lentamente desde el fundido, en ningún caso fue posible estabilizar las soluciones sólidas de los materiales propuestos a temperatura ambiente debido a que la separación ocurre en poco tiempo para dar lugar a sistemas bifásicos $NaX + KX$ ($X = Br, Cl, I$), como se observó por difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de barrido debido a que a temperatura ambiente se está en un punto de descomposición espinodal. El cálculo de las energías libres de Helmholtz para bromuros, cloruros y ioduros puros y cristales mixtos se realizó usando el software PHONOPY, mostrando que la brecha de energía libre entre las soluciones sólidas y los sistemas bifásicos debe superar la energía suministrada por el medio ambiente, esto con la finalidad de estabilizar la solución sólida. Aunque este umbral no se alcanza a temperatura ambiente, se predijo la estructura de sistemas del tipo $(Na_{0.5}K_{0.5})X$ a 300 K utilizando un algoritmo de predicción de estructura evolutiva, USPEX, que proporcionó una estructura desordenada en el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ en todos los casos en el que Na^+ y los cationes K^+ comparten el mismo sitio cristalográfico. Con esto se muestra que la metodología desarrollada y propuesta en este trabajo es capaz de predecir sistemas altamente desordenados, así como su estabilidad térmica. Finalmente, se estudió el sistema $MgCl_2-CaCl_2$, el cual es inestable para cualquier temperatura por lo que no se logra la convergencia en los cálculos computacionales y experimentalmente sólo se obtuvo una mezcla de MgO-CaO indicando la imposibilidad de formar el monocristal.

Growth, determination and prediction of structures of alkali halide mixed crystals

Abstract

The binary systems NaBr-KBr, NaCl-KCl, and NaI-KI, were studied theoretically and experimentally. Using 1:1 mixture between the pristine compounds slowly cooled from the melt, it was not possible to stabilize the solid solutions in any of the proposed materials because the separation occurs in a short time giving rise to biphasic systems $NaX + KX$ ($X = Br, Cl, I$), as observed by powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Calculation of Helmholtz free energies for pure bromides, chlorides, iodides, and mixed crystals using PHONOPY shows that the free energy gap between solid solutions and biphasic systems must overcome the energy supplied by the environment, this in order to stabilize the solid solution. Although this threshold is not reached at room temperature (because there exists a spinodal decomposition), we could predict the structure of systems of the type $(Na_{0.5}K_{0.5})X$ at 300 K using an evolutionary structure prediction algorithm, USPEX, which gives a disordered structure in the space group $Fm\bar{3}m$ in all cases, in which Na^+ and K^+ cations share the same crystallographic site. This shows that the methodology developed and proposed in this work can predict highly disordered systems and their thermal stability. Finally, the $MgCl_2$ - $CaCl_2$ system was studied, being unstable at all temperatures and showing no convergence in the computational calculations, and experimentally obtaining the oxides MgO-CaO indicating the impossibility of the crystal formation.

Contenido

Capítulo 1: Introducción.....	4
Capítulo 2: Antecedentes.....	7
2.1 Predicción Cristalina.....	7
2.2 Cristales Mixtos de Haluros Alcalinos	9
2.3 Descomposición espinodal.....	10
Capítulo 3: Parte Experimental	12
3.1 Síntesis.....	12
3.2 Detalles computacionales	13
3.3 Difracción de rayos X.....	14
3.4 Difracción de rayos X de monocristal.....	15
3.5 Microscopía electrónica de barrido	15
Capítulo 4: Resultados.....	16
4.1 Sistema NaBr-KBr	16
4.1.1 Resultados computacionales.....	16
4.1.1.1 Predicción de la estructura de $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Br}$	16
4.1.1.2 Resultados de PHONOPY.....	18
4.1.2 Resultados experimentales	19
4.1.2.1 Difracción de monocristal	19
4.1.2.2 Estudio de la estabilidad térmica	26
4.1.2.3 Difracción en difractorómetro de polvos	31
4.1.2.4 Resultados de SEM.....	36
4.2 Sistema NaCl-KCl	38
4.2.1 Resultados computacionales.....	38
4.2.1.1 Predicción de cristal $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$	38
4.2.1.2 Resultados PHONOPY.....	39
4.2.2 Resultados experimentales	41
4.2.2.1 Difracción en difractorómetro de polvos	41
4.2.2.2 Resultados de SEM.....	45
4.3 Sistema NaI-KI	47
4.3.1 Resultados computacionales.....	47
4.3.1.1 Predicción de cristal $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$	47
4.3.1.2 Resultados de PHONOPY.....	49

4.3.2 Resultados experimentales	51
4.3.2.1 Difracción de monocristal: Estudio de la estabilidad térmica.....	51
4.3.2.2 Difracción en difractor de polvos	53
4.3.2.3 Resultados de SEM	57
4.4 El sistema $MgCl_2-CaCl_2$	59
4.5 Resumen de resultados	61
Capítulo 5: Conclusiones	63
Capítulo 6: Trabajo a futuro	64
Capítulo 7: Anexos.....	65
7.1 Descripción del empleo del código predictivo USPEX.....	65
7.2 Producción de las primeras generaciones de USPEX	69
7.3 Artículo publicado referente al trabajo de tesis	72
7.4 Participación en congresos.....	73
Capítulo 8: Referencias	75

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La estructura cristalina ocupa un papel central en la ciencia de los materiales, particularmente al establecer una correspondencia entre el desempeño del material y su composición básica, ya que las propiedades de un sólido están íntimamente ligadas a su estructura cristalina. Experimentalmente, la determinación estructural a través de la técnica de difracción de rayos X se ha desarrollado bastante bien, lo que ha llevado a la resolución de numerosas estructuras cristalinas por este método. Sin embargo, sucede frecuentemente que los experimentos no determinan las estructuras debido a la obtención de datos de difracción de rayos X de baja resolución. Aquí, la predicción teórica de las estructuras cristalinas es una herramienta a considerar a la hora de determinar y/o resolver una fase cristalina de algún material de interés [1].

El problema central a resolver en los códigos de predicción cristalina es la de encontrar la disposición más estable de los átomos dada sólo la composición química. Aquí surgen dos problemas interrelacionados: la búsqueda, esto es, la exploración eficiente de la superficie de energía de configuración, la clasificación y el cálculo correcto de las energías relativas. Para los cristales orgánicos, que contienen unas pocas moléculas en la unidad asimétrica, la búsqueda puede ser relativamente simple siempre que no se necesite incluir muchos isómeros, tratar con materiales con muchas conformaciones, co-cristales o con materiales que presenten una tendencia al polimorfismo [2]. Por lo tanto, la clasificación se convierte en el principal desafío. Para los cristales inorgánicos, los métodos de la mecánica cuántica a menudo proporcionan energías relativas correctas, haciendo de la búsqueda de un punto de mínima energía en la superficie de energía potencial el problema más crítico. Los desarrollos recientes proporcionan, en gran medida, métodos prácticos y útiles para resolver este problema de búsqueda[3].

Afortunadamente, no se tiene que explorar toda la superficie de energía potencial para localizar el mínimo global; bastaría con explorar sólo las regiones energéticas más prometedoras de esa superficie, para ello existen gran variedad de métodos basados en: dinámica molecular (Crystal-AFED [4, 5]), métodos de Monte Carlo (GRACE [6]), códigos de optimización del enjambre de partículas y búsquedas cuasi-aleatorias (CALYPSO [1, 7]), algoritmos genéticos (USPEX [8–10] y GAtor [11]), etc.

Un aspecto a mencionar de los algoritmos evolutivos es que no requieren necesariamente algún conocimiento específico del sistema, excepto la composición química. Las generaciones posteriores que se encuentran son cada vez mejores para generar nuevas estructuras. Esto permite un "acercamiento" en regiones prometedoras del espacio de energía multidimensional. La naturaleza flexible de los operadores de variación permite también incorporar características de otros métodos en un algoritmo evolutivo [3].

Unos materiales simples que han servido de modelo por muchos años y de los cuales se tiene amplio conocimiento (en general) son los haluros alcalinos, lo que los ha convertido en los sistemas predilectos para verificar teorías. Por ejemplo, los haluros alcalinos fueron el primer sistema (o uno de los primeros sistemas) en los que se aplicó la teoría de calores específicos de Debye, la teoría de la expansión térmica de Grüneisen, la teoría de la cohesión de Born-Mayer, la dinámica de la red de Kellermann y la primera aplicación de la mecánica cuántica a la elasticidad cristalina de Löwdin [12].

Los haluros alcalinos no se han usado solamente para probar teorías. También fueron los materiales de primera elección en muchos experimentos pioneros. Por ejemplo, el KCl fue uno de los cristales utilizados por Laue en sus famosos experimentos sobre difracción de rayos X y el NaCl fue uno de los primeros cristales que Bragg hijo [13] eligió para el análisis de su estructura. Los haluros de potasio aparecieron en los experimentos innovadores de Fizeau sobre la expansión térmica de los cristales en la segunda mitad del siglo XIX. Los haluros alcalinos fueron uno de los primeros sistemas para la medición de la compresibilidad por Slater en 1924 y por Bridgman en 1936. Cuando Debye y Scherrer desarrollaron el método de difracción de rayos X, el LiF fue el primer material que se estudió. Por lo tanto, ya sea para probar teorías o probar nuevos experimentos, los haluros alcalinos siempre han desempeñado un papel principal como cristales modelo [12].

Los haluros alcalinos cristalizan en cualquiera de las dos estructuras principales, la estructura NaCl y la estructura CsCl (clase B1 y B2 respectivamente, dentro de la clasificación *strukturbericht*). De donde la estructura NaCl presenta una estructura cúbica con un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) (Fig. 1 a) y un parámetro de red de 5.64 Å (PDF: 00-005-0628), en el caso del CsCl se tiene que cristaliza en el sistema cúbico de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221) (Fig. 1 b) y con un parámetro de red 4.123 Å (PDF: 00-005-0607); se podría pensar que ambas estructuras no presentan grandes diferencias entre sí debido a que comparten la misma clase de Laue $m\bar{3}m$ y no la red de Bravais.

Sin embargo, a parte de la estequiometría 1:1 común para los dos materiales, presentan diferencias, tales como: los números de coordinación son 6 para estructuras del tipo B1 y 8 para las B2, además de que B1 es un sistema compacto (CCC: Cubico centrado en las caras) mientras que las B2 es semi-compacto.

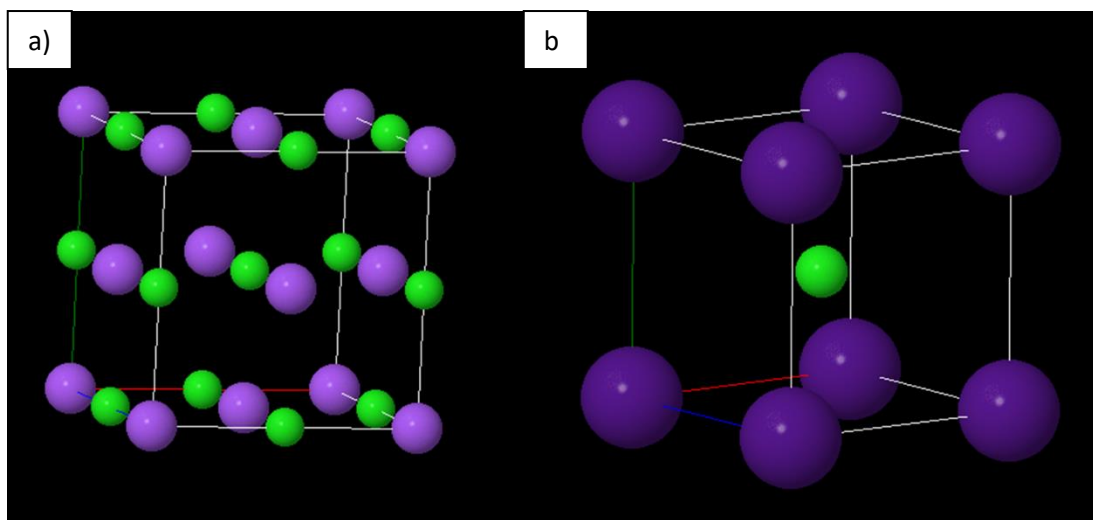


Fig. 1: Estructura de a) NaCl y b) CsCl

De la mezcla de diferentes haluros alcalinos, por ejemplo, KCl y KBr ambos con grupo espacial $Fm\bar{3}m$, se obtiene un cristal mixto isoestructural. El isomorfismo no es la única condición para la formación de un cristal mixto; las constantes de red de los cristales componentes deben ser comparables (como se explicará más adelante). Si bien, la distribución de los átomos de un cristal

mixto puede tener lugar de dos maneras: de manera sustitucional o intersticial. En los cristales mixtos por sustitución, hay dos tipos: ordenados y desordenados; de los cuales, cristalográficamente hablando, un cristal desordenado es aquel en el cual un sitio cristalográfico en específico se ve ocupado por dos o más átomos de naturalezas distintas y el ordenado es aquel en el que cada sitio cristalográfico sólo es ocupado por átomos de la misma naturaleza. Los cristales mixtos de haluros alcalinos son del tipo sustitucional completamente desordenado [14].

En general, se espera que un cristal mixto tenga propiedades físicas análogas a las de los cristales puros. La dependencia de la composición varía de un sistema a otro y de una propiedad a otra. En muchos casos, la propiedad cambia monótonamente con la composición de una manera lineal o casi lineal. Una vez que se establece la tendencia en la dependencia de la composición, tenemos un medio para obtener un cristal a la medida con un valor deseado para una propiedad física dada (Ingeniería en Materiales). En algunas propiedades, la dependencia de la composición es altamente no lineal y, en algunos casos, la magnitud de la propiedad física para el cristal mixto incluso excede los valores para los miembros finales [14].

La mayor parte de las investigaciones se han centrado en sistemas relativamente sencillos, por ejemplo, KCl-KBr, KCl-KI, KBr-KI y KCl-NaCl [14] y han sido centro de diferentes investigaciones encontrado aplicaciones como dispositivos de almacenamiento de información, como materiales de ventanas láser y como monocromadores de neutrones [14]. Está reportado en la literatura que la mezcla de haluros alcalinos permite la obtención de distintos sistemas isoestructurales desordenados, tal es el caso de las investigaciones realizadas por Perumal y Mahadevan [15] en 2005 en donde mezclaron una amplia variedad de combinaciones de haluros alcalinos cuidando la fórmula $(\text{KCl})_x(\text{KBr})_{y-x}(\text{KI})_{1-y}$ para diferentes valores de "x" y de "y" encontrando mediante un estudio de difracción de rayos X que los cristales mixtos ternarios exhiben dos fases separadas e isoestructurales del grupo espacial $Fm\bar{3}m$, agregadas para formar el cristal, una de las cuales casi corresponde al KI puro y la otra casi corresponde al sistema mixto KCl-KBr [15].

De manera histórica, está reportado en el trabajo de Tobolsky [16] la estabilidad de ciertas mezclas de sales, en donde se propone el parámetro δ que es la relación entre los parámetros de celda unitaria de las sales involucradas. Si el parámetro δ tiene un valor inferior a 5 o 6 %, la miscibilidad es completa a temperatura ambiente. Para valores de δ entre 6 y 13 %, la miscibilidad es parcial a temperatura ambiente y completa a 550 °C. Finalmente para valores grandes de δ siempre se observan dos fases a temperatura ambiente, asociadas a los reactantes involucrados.

Conociendo lo anterior, se puede inferir que las mezclas de diferentes sales de haluros alcalinos no necesariamente son estables termodinámicamente hablando. Por lo que la predicción cristalina puede hablarnos de cómo será la celda que describa al cristal mixto, del mismo modo, el estudio de fonones y de la energía libre de Helmholtz nos pueden dar el panorama de qué tan estables pueden llegar a ser los cristales mixtos de haluros alcalinos.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

2.1 Predicción Cristalina

La estructura cristalina (disposición de los átomos en el espacio) es la información más importante sobre los sólidos cristalinos; sólo a partir del conocimiento del tipo de estructura con la que contamos, se puede calcular un modelo estructural preciso y muchas propiedades físicas de los cristales con métodos de mecánica cuántica. Al mismo tiempo, la predicción de las topologías estructurales probables (tipos de estructura) sobre bases totalmente teóricas sigue siendo un reto. Si bien en muchos casos es posible resolver la estructura cristalina a partir de datos experimentales, la predicción teórica de la estructura es crucialmente importante por varias razones [8].

1. Cuando los datos experimentales no alcanzan la resolución mínima para resolver el problema de la fase, la teoría proporciona el último recurso.
2. La teoría es la única forma de investigar la materia en condiciones que no pueden estudiarse con las técnicas experimentales actuales, por ejemplo, a ultra altas presiones.
3. La capacidad de predecir estructuras cristalinas abrirá nuevas formas de diseño de materiales.
4. Cuando se sospecha de la existencia de fases alotrópicas, polimórficas, o politípicas, no necesariamente fáciles de sintetizar.

La búsqueda de la estructura más estable (es decir, la estructura correspondiente al mínimo global de la superficie de energía libre) se dificulta por el hecho de que la superficie de energía libre es extremadamente multidimensional (el número de grados de libertad es $3N + 3$, donde N es el número de átomos en la celda unitaria) y tiene un número abrumador de mínimos locales separados por altas barreras de energía [2, 7].

Para tener una idea del número de estructuras posibles, consideremos un caso simplificado de una celda cúbica fija con volumen V dentro de la cual se colocan N átomos idénticos. Para una mayor simplificación, supongamos que los átomos sólo pueden tomar posiciones discretas en los nodos de una cuadrícula con resolución δ . Esta discretización hace que el número C de combinaciones de coordenadas atómicas sea finito [8].

$$C = \frac{1}{(V/\delta^3)} \frac{(V/\delta^3)!}{[(V/\delta^3) - N]! N!} \quad \text{Ec. 1}$$

Si se elige una δ que sea una fracción significativa de la longitud de enlace característica (por ejemplo, $\delta = 1 \text{ \AA}$), C daría una estimación del número de mínimos locales de energía de la superficie multidimensional. Si hay más de un tipo de átomos, el número de estructuras diferentes aumenta significativamente. Suponiendo un volumen atómico típico de aproximadamente 10 \AA^3 y teniendo en cuenta la fórmula de Stirling $n! \approx (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$, el número de estructuras posibles para un elemento A o un compuesto AB es 10^{11} o 10^{14} para un sistema con 10 átomos en la celda unitaria,

10^{25} o 10^{30} para un sistema con 20 átomos en la celda y 10^{39} o 10^{47} para el caso de 30 átomos en la celda unitaria. Estos números son enormes y prácticamente imposibles de manejar, incluso para sistemas pequeños [2, 7].

Las superficies de energía libre en los sistemas químicos tienen un número abrumador de mínimos locales separados por altas barreras de energía, lo que impide que la dinámica molecular o los enfoques tipo Monte Carlo sean útiles para la predicción de una estructura cristalina. Sin embargo, estas superficies tienen propiedades generales a considerar [8]:

1. Sólo una pequeña fracción de la superficie de energía potencial tiene algún interés químico (es decir, corresponde a longitudes y ángulos de enlace razonables).
2. Una estructura en general corresponde a muchos mínimos equivalentes de la energía libre (debido a la simetría de los cristales y la falta de uniformidad de la elección de la unidad asimétrica).
3. El mínimo más profundo tiene la mayor superficie y, por lo tanto, es más fácil de alcanzar que cualquier mínimo local único (sin embargo, el número de mínimos locales diferentes es abrumadoramente grande).
4. La mayoría o la totalidad de los mínimos de baja energía se encuentran en la misma región de la superficie. Esto le da una forma general a la superficie y se deriva del hecho de que la mayoría de las estructuras óptimas tienen longitudes de enlace y entornos de coordinación similares.
5. Los mínimos de energía generalmente están separados por barreras de baja energía (principio de Bell-Evans-Polanyi [17]).

Para la primera generación de un algoritmo evolutivo, las estructuras pueden ser generadas de manera aleatoria, esto en sistemas pequeños ($N < 20$). Para sistemas grandes, la mayoría de las estructuras producidas por muestreo aleatorio serán muy similares y con altas energías [3]. Será difícil producir buenas estructuras a partir de dicha población. Existe una relación inversa entre la dimensionalidad intrínseca (d^*) y la media $\mu \sim (d^*)^m$ y la varianza $\sigma^2 \sim (d^*)^n$ donde los números m y n son positivos y dependen de la medida de distancia empleada.

Para obtener una población diversa, se debe reducir el número de grados de libertad en la primera generación: (i) construyendo estructuras iniciales a partir de “bloques” (moléculas, poliedros de coordinación y estructuras de semillas de baja energía) o (ii) generando la población inicial usando simetría y/o pseudosimetría [3], bajo estos criterios se deben generar estructuras que posterior a su optimización en energía generan una región de energía que delimita a la mejor estructura con energía mínima (Fig. 2).

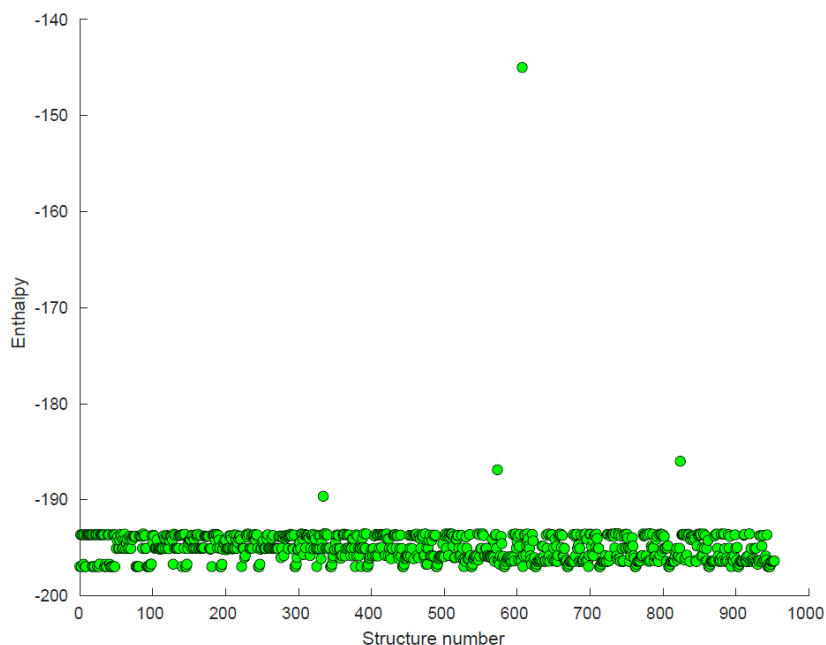


Fig. 2: Diagrama de la entalpia posterior a la optimización vs número de estructura

Como se observa en la Fig. 2, las estructuras cayeron rápidamente en un intervalo de energía posterior a su optimización, que de principio debe contener a la estructura de mínima energía y por ende, la más estable, teniendo apenas unas cuantas estructuras fuera de este rango de energía.

Los algoritmos evolutivos (USPEX [2, 7, 8]) presentan una alternativa atractiva, ya que para ciertos tipos de problemas se sabe que son muy eficientes para encontrar mínimos globales de funciones multidimensionales, son completamente no locales, no implican ninguna suposición sobre el parámetro de orden o la topología de la superficie de energía potencial, y no requieren una estructura inicial. Estos algoritmos imitan la evolución darwiniana y emplean la selección natural de los operadores más aptos y de variación equivalentes a la herencia genética y las mutaciones [3]. Los algoritmos evolutivos pueden funcionar bien para diferentes tipos de superficies de energía potencial, pero son especialmente potentes para las superficies que tienen una forma general, aquellos en los que el mínimo global y los mínimos locales más profundos se encuentran en la misma región del espacio de configuración que se esperaría para los sistemas químicos [8].

2.2 Cristales Mixtos de Haluros Alcalinos

Un ejemplo de cristales mixtos, es el caso de los trabajos de Veeresham *et al.* [19] (que datan desde 1981) donde crecieron monocristales de los sistemas de cristales mixtos de KCl-KBr, KCl-KI, KBr-KI y KCl-NaCl encontrando que en todos estos sistemas, la densidad de dislocación aumenta con el grado de mezcla de los haluros y es máxima en la composición equimolar.

Subba Rao y Haft Babu [20] estudiaron la microdureza de los sistemas KCl-KBr y KBr-KI y descubrieron que la variación de la composición es similar a la de las densidades de dislocación. Por

lo tanto, los cristales mixtos, aunque conservan las propiedades de los cristales puros, tienen la ventaja de una mayor resistencia mecánica. Los estudios de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) [21] y los estudios de dispersión de rayos X [22] de cristales mixtos de KCl-KBr han demostrado la ausencia de orden al presentar estructuras desordenadas cristalográficamente. Freund *et al.* [23] crecieron cristales de KCl-KBr con una variación continua de composición de un extremo al otro que del mismo modo presentaron celdas unitarias desordenadas.

También está reportado en la literatura el empleo de diferentes metales incorporados dentro de la celda unitaria de un haluro alcalino, por ejemplo, el sistema compuesto por los cristales de NaCl y MgCl₂ dando como resultado un cristal mixto de fórmula Na₂MgCl₄ trabajado y estudiado por Lutz *et al.* [24] en 1987, donde originalmente estudiaban la conductividad iónica de compuestos del tipo Olivino (Mg,Fe)₂SiO₄ y Sr₂PbO₄. En este estudio encontraron un cambio del grupo espacial del cristal resultante del cristal mixto obteniendo como resultado un cristal con grupo espacial *Pbam* (55) cuando se podría esperar un cristal con grupo puntual $m\bar{3}m$.

Con esto en mente y recordando lo mencionado por Tobolsky [16], los cristales mixtos a estudiar en este trabajo serán los siguientes (Tabla 1):

Tabla 1: Parámetro δ de las mezclas a estudiar

Mezcla	δ (%)
NaCl-KCl	11.5
NaBr-KBr	10.8
NaI-KI	9.1
MgCl ₂ -CaCl ₂	NA

Cuando el parámetro δ es mayor a 6 % en la mezcla de sales, implica que la solución sólida presentará un comportamiento metaestable a temperatura ambiente y tendremos sólo miscibilidad parcial.

Dicho lo anterior, se espera que los materiales estudiados en esta tesis presenten un comportamiento metaestable, de ahí que el estudio computacional toma gran importancia tanto para predecir la celda de mínima energía, así como los fonones de la solución sólida.

2.3 Descomposición espinodal

En su tratamiento clásico de la estabilidad de las fases, Gibbs [25] separó en dos categorías los cambios infinitesimales a los que debe ser resistente una fase metaestable. Uno es un cambio que es infinitesimal en grado, pero grande en extensión, como lo ejemplifica una pequeña fluctuación de composición repartida en un gran volumen. Si una fase es inestable a tal fluctuación, entonces no hay barrera (aparte de la difusión) para una transformación continua a una fase más estable. Gibbs formuló las condiciones generales necesarias para este tipo de inestabilidad. Específicamente demostró que una condición necesaria para la estabilidad de una fase fluida ante tal fluctuación es

que el potencial químico de cada componente aumente con el incremento de la densidad de dicho componente [26].

Con esto en mente, es de mencionar que la descomposición espinodal es un mecanismo por el cual una sola fase termodinámica se separa espontáneamente en dos fases [27, 28]. La descomposición ocurre cuando no existe una barrera termodinámica para la separación de fases. Como resultado, la separación de fases por descomposición no requiere los eventos de nucleación resultantes de las fluctuaciones termodinámicas, que normalmente desencadenan la separación de fases [26].

Mediante el modelo de Cahn-Hilliard la descomposición espinodal se observa cuando las mezclas de metales, polímeros o sales se separan en dos fases coexistentes, cada una rica en una especie y pobre en la otra. Cuando las dos fases emergen en aproximadamente la misma proporción, se forman mezclas mecánicas de todas las especies involucradas [27, 28].

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis

Los cristales mixtos NaI-KI, NaBr-KBr y NaCl-KCl se sintetizaron mezclando cantidades estequiométricas de sus reactantes, 0.01 mol para cada uno de los reactantes. Lo anterior se sintetiza en la siguiente tabla (Tabla 2):

Tabla 2: Reactantes empleados en la síntesis de los sistemas mixtos

Sistema	Reactantes (X=I,Cl,Br)	
	NaX	KX
NaI-KI	1.5064 g, Merck > 99.5 %)	1.6767 g, Merck > 99.0 %
NaCl-KCl	0.5844 g, Merck > 99.0%	0.7455 g, Merck > 99.0%
NaBr-KBr	1.029 g, Merck > 99.5%	1.190 g, Merck > 99.0%

Para el crecimiento de los monocristales de los sistemas a estudiar, se emplearon diversas rampas de calentamiento y enfriamiento resumidas en la siguiente tabla (Tabla 3).

Tabla 3: Rampas de calentamiento y enfriamiento empleadas durante la síntesis

Sistema	Rampas de calentamiento			Rampas de enfriamiento		
	1er	2da	3era	1era	2da	3era
NaI-KI	TA -> 373 K a 5 K/min por 1 hr					
		373 ->873 K a 10 K/min	873 -> 973 K a 0.5 K/min	973 -> 823 a 0.1 K/min	673 K a 2 K/min	673 -> 573 K a 5K/min
NaCl-KCl	TA -> 373 K a 5 K/min por 1 hr					
		373 ->973 K a 10 K/min	973 -> 1053 K a 0.5 K/min	1053 -> 923 K a 0.1 K/min	923 -> 773 K a 2 K/min	773 -> 573 K a 5K/min
NaBr-KBr	TA -> 373 K a 5 K/min por 1 hr					
		373 ->973 K a 10 K/min	973 -> 1093 K a 0.5 K/min	1093 -> 923 K a 0.1 K/min	923 -> 723 K a 2 K/min	723 -> 573 K a 5K/min

Los reactantes no se molieron y se introdujeron directamente en un crisol de platino para la formación de cristales. La primera rampa de calentamiento se fijó en 373 K a 5 K/min (para todos los sistemas), seguida de una isoterma durante una hora para eliminar la humedad residual. La segunda rampa de calentamiento consistió en acercar los materiales a su punto de fusión (873 K para yoduros y 973 K para cloruros y bromuros) a 10 K/min. Posteriormente, la mezcla se calentó por encima de los puntos de fusión de los materiales (973 K para yoduros, 1053 K para bromuros y

1093 K para cloruros) a razón de 0.5 K/min para promover la fusión gradual de los componentes. Posteriormente, se aplicaron rampas de enfriamiento, comenzando con una rampa de 0.1 K/min hasta 823 K para yoduros y 923 K para bromuros y cloruros para crecer gradualmente los monocristales. Luego se aplicó una segunda rampa de 2 K/min hasta 673 K para yoduros, 773 K para bromuros y 723 K para cloruros. Finalmente, se programó una rampa de enfriamiento de 5 K/min hasta que los sistemas alcanzaran los 573 K. Este procedimiento se realizó en un horno Thermolyne modelo 46100 con controlador Eurotherm del laboratorio de crecimiento de materiales ferroicos del IFUAP.

La variación de la composición de los sistemas cristalinos mixtos se realizó cambiando el porcentaje de Na del 10% al 90%, siguiendo las fórmulas generales $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$, $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Br}$ y $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$. Los otros parámetros fueron los mismos que los descritos anteriormente.

3.2 Detalles computacionales

Primero, se debe construir un modelo estructural para el sistema, donde se selecciona un nivel microscópico teórico para manejar sus propiedades energéticas. El objetivo entonces se enfoca en minimizar la superficie de energía total en el espacio de todas las coordenadas nucleares. Se hacen algunas aproximaciones en la formulación de esa función, donde están involucrados los códigos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) [3, 29]. También debe seleccionarse una metodología conveniente para buscar en la superficie de energía multidimensional la geometría óptima. Para este propósito, las derivaciones de los métodos de gradientes conjugados se han vuelto populares [10, 30]. Sin embargo, un punto importante relacionado con la metodología típica es que se debe dar alguna configuración geométrica inicial al comienzo del proceso. Si sólo existe información general o insuficiente sobre las conformaciones iniciales, es posible que no se alcance el mínimo global. Varias propuestas han sido desarrolladas en la literatura [1], siendo excelente utilizar una búsqueda genética, barriendo las posibilidades de conformaciones adecuadas, siguiendo una estrategia genética basada en un criterio energético.

Aquí, se usó USPEX [3, 10, 29], un algoritmo de predicción de estructura evolutiva, para investigar la estructura cristalina más estable de los sistemas mixtos planteados en esta tesis. Los cálculos se realizaron a lo largo de 50 generaciones, con la restricción de que, si se logra la mejor estructura después de 20 generaciones, se detiene el cálculo. Partiendo de una población inicial de 50 estructuras, producidas aleatoriamente usando simetría de grupos espaciales de todos los grupos espaciales cúbicos, cada generación subsiguiente fue poblada por estructuras obtenidas a través de los llamados operadores de variación: herencia, mutación y permutación.

Estos operadores generan variaciones en las posiciones cristalográficas, tal como su nombre lo indica. El operador herencia ocupa la coordenada cristalográfica de la generación previa en la nueva. El operador mutación genera pequeñas variaciones en la coordenada cristalográfica, tales como pequeños desplazamientos en cualquier dirección cristalográfica y finalmente el operador permutación intercambia posiciones cristalográficas entre diferentes especies químicas.

Las estructuras de prueba generadas por USPEX fueron lo suficientemente relajadas y sus energías finales se evaluaron con base en la teoría DFT de primeros principios. Los cálculos del

funcional de densidad se realizaron utilizando el paquete "Iniciativa Española para Simulaciones Electrónicas con Miles de Átomos" (SIESTA) [30]. Además, para explorar la posibilidad de que el cristal mixto estuviera desordenado, se construyó un pseudopotencial utilizando el enfoque de la "Aproximación del cristal virtual" (VCA) [31] implementado en SIESTA. Los pseudopotenciales prístinos empleados se desarrollaron bajo el código ATOM [32]. Los pseudopotenciales se construyeron bajo el esquema mejorado de Troullier-Martins [33, 34]. La construcción del pseudopotencial híbrido consideró una composición 1:1 para los elementos Na y K que comparten la misma posición cristalográfica, según lo determinado experimentalmente.

Para la relajación con SIESTA, utilizamos el funcional revisado de Perdew sin espín polarizado [35], con una aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el intercambio electrón-electrón y las interacciones de correlación, y la base TZDP establecida en una temperatura electrónica de 300 K y una presión de 1013.25 hPa. La relajación de las posiciones de los átomos se realizó mediante un procedimiento de optimización del gradiente conjugado en tres etapas. La primera etapa de relajación se realizó con una resolución k baja de 0.2 \AA^{-1} , seguida de una segunda etapa con una resolución de 0.14 \AA^{-1} y una etapa final con una resolución de 0.08 \AA^{-1} .

Para evaluar la estabilidad del sistema híbrido, empleamos el método de desplazamientos finitos de Parlinski-Li-Kawazoe [36], implementado en PHONOPY [37], que es sólo un enfoque de ajuste numérico para obtener constantes de fuerza a partir de fuerzas y desplazamientos. Luego se calculan las frecuencias de fonones para calcular las propiedades térmicas. La energía libre de Helmholtz a presión constante es una propiedad térmica calculada a partir de frecuencias de fonones en una malla de muestreo en el espacio recíproco. Los cálculos de fonones se realizaron sobre una supercelda de $2 \times 2 \times 2$. Las constantes de fuerza en el espacio real de las superceldas se calcularon en el código SIESTA, y las frecuencias de fonones se calcularon a partir de las constantes de fuerza utilizando el código PHONOPY. Se calcularon las energías libres F de Helmholtz para los materiales prístinos de los sistemas, así como para los sistemas híbridos.

3.3 Difracción de rayos X

Se realizaron una serie de experimentos de difracción de rayos X en condiciones ambientales para determinar la estabilidad del material a lo largo del tiempo. Los patrones de difracción de rayos X se midieron con un difractómetro de polvos PANalytical Empyrean (laboratorio de Difracción de Rayos X del IFUAP) equipado con un detector X'celerator, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente, usando las siguientes condiciones para los cristales de bromuros: tamaño de paso de 0.0167° , 16 s por paso entre 10 y 70° en 2θ .

Para los demás sistemas se empleó un tamaño de paso de 0.0167° para yoduros y 0.008° para cloruros, 16 s y 300 s por paso para yoduros y cloruros, respectivamente. La diferencia de condiciones para los yoduros fue para obtener el patrón de difracción lo más rápido posible para evitar la separación de la solución sólida durante la recolección de datos.

3.4 Difracción de rayos X de monocristal

En el caso del sistema NaBr-KBr fue estudiado por difracción de rayos X de monocristal (a la temperatura de 295 y 328 K) en un difractómetro STOE modelo Stadivari (laboratorio de Difracción de Rayos X del IFUAP) que tiene acoplado un sistema de control de temperatura (80-400 K) de la muestra mediante el sistema Cobra de la compañía OXFORD Cryosystems con un compresor de helio Cryodrive 2.0 de la misma compañía; mediante un suministro de nitrógeno generado por el sistema NitroFlowLab de la compañía Parker; esto con la finalidad de evitar la descomposición del cristal mixto $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ en sus reactantes.

Es de mencionar que, durante el periodo de fase experimental de esta tesis, se cruzó la pandemia del virus SARS-COV2 por lo que ciertos experimentos fueron postergados hasta la reanudación de actividades presenciales. Cuando se regresó al modo presencial, el equipo Stadivari presentó inconvenientes técnicos que causaron la omisión de experimentos de difracción.

3.5 Microscopía electrónica de barrido

La degradación de la superficie del cristal se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-7800 F (laboratorio de análisis de superficies IFUAP). Se realizó un análisis en función del tiempo para evaluar la estabilidad de los monocristales. Los monocristales estudiados fueron expuestos a condiciones ambientales a tiempos incluso de días para visualizar con mayor claridad los cambios morfológicos que presentaban las muestras.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1 Sistema NaBr-KBr

4.1.1 Resultados computacionales

4.1.1.1 Predicción de la estructura de $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Br}$

Como se mencionó anteriormente, el cálculo predictivo de la celda de mínima energía para el sistema mixto NaBr-KBr y los sistemas NaBr y KBr puros se realizó mediante el algoritmo genético USPEX, que utiliza parámetros que emulan la selección natural para obtener una celda de energía mínima. Sin embargo, el código genético USPEX no permite el cálculo de estructuras cristalinas desordenadas. Por lo tanto, utilizando el software SIESTA, se construyó un pseudopotencial utilizando la aproximación de cristal virtual VCA, que tuvo en cuenta una mezcla de cationes 1:1. Cabe señalar que los cálculos de NaBr y KBr convergieron aproximadamente después de 20 generaciones, obteniendo lo siguiente (Tabla 4):

Tabla 4: Celdas de mínima energía obtenidas después del cálculo predictivo del sistema híbrido NaBr-KBr

Fórmula	Energía (eV)	a (Å)	V (Å ³)	Grupo espacial
KBr	-1576.472	6.584	285.501	$Fm\bar{3}m$
NaBr	-1586.780	5.935	209.089	$Fm\bar{3}m$
$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Br}$	-1578.948	6.351	256.181	$Fm\bar{3}m$

La Tabla 4 resume los parámetros de cristal para las estructuras mejor calculadas. Los parámetros de celda calculados de esta manera son congruentes con los reportados, NaBr cristaliza con $a = 5.974$ Å (PDF: 00-036-1456) y KBr con $a = 6.601$ Å (PDF: 00-036-1471). La celda unitaria isoestructural determinada experimentalmente para el cristal de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ se muestra en la sección experimental. El parámetro de celda unitaria calculado, $a = 6.3511$ Å, es, como se esperaba, intermedio entre los parámetros de celda unitaria de NaBr y KBr. También se predice el grupo espacial correcto para sistemas prístinos e híbridos. Estos resultados denotan que los cálculos genéticos realizados por USPEX y las optimizaciones SIESTA utilizando un potencial pseudohíbrido Na/K con una relación 1:1 para cationes permiten calcular una estructura para un sistema desordenado.

Con lo anterior, es de esperarse que mediante una serie de optimizaciones (independientes de USPEX) y obtención de pseudopotenciales híbridos calculados mediante la subrutina “mixps” de

SIESTA se pueda verificar la ley de Vegard [38] con el sistema mixto NaBr-KBr, en todo el rango de composiciones, obteniendo lo siguiente (Tabla 5):

Tabla 5: Cálculo del parámetro a en todo el rango de composición del sistema $Na_xK_{1-x}Br$ mediante SIESTA

Composición x	a (Å)
KBr	6.584
0.1	6.519
0.2	6.454
0.3	6.389
0.4	6.324
0.5	6.260
0.6	6.195
0.7	6.130
0.8	6.065
0.9	6.000
NaBr	5.935

Como se puede observar, los valores calculados siguen una tendencia muy notoria de disminución del parámetro “ a ” mientras más se aumenta la composición del catión Na^+ , con lo anterior se verifica que los cálculos tienen una metodología óptima que permite verificar la ley de Vegard (Fig. 3).

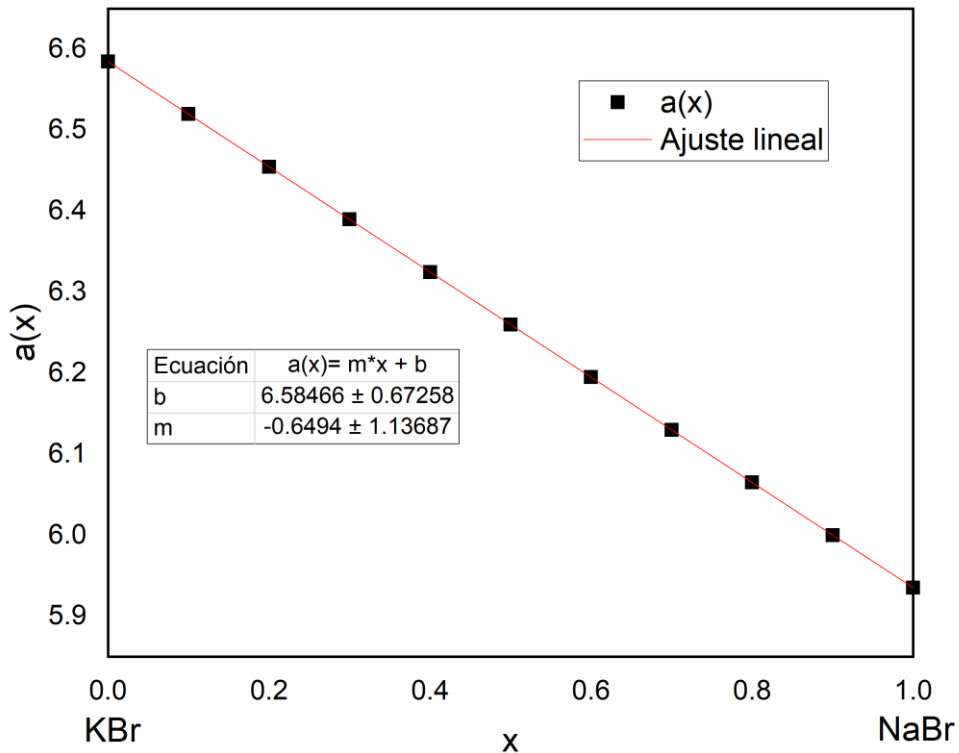


Fig. 3: Parámetro a calculado con SIESTA del sistema $Na_xK_{1-x}Br$

Sin embargo, la predicción de la estructura cristalina o la verificación de la ley de Vegard no proporciona información sobre su estabilidad termodinámica. Este punto se abordó con PHONOPY.

4.1.1.2 Resultados de PHONOPY

Recordando lo mencionado por Tobolsky, el sistema NaBr-KBr presenta un parámetro $\delta = 10.8\%$, por lo que se espera que la solución sólida sea inestable a temperatura ambiente. Este resultado puede explicarse por el hecho de que el calor de formación de estas soluciones sólidas es generalmente endotérmico. Esto también concuerda con el hecho de que la solubilidad en estado sólido aumenta con la temperatura.

Calculamos la energía libre de Helmholtz F , utilizando las frecuencias de vibración calculadas para sistemas puros y mixtos. Como se puede ver en la Fig. 4, existe una temperatura crítica para la cual el sistema híbrido (línea negra) corta la suma de las energías libres de los prístinos (línea roja), en aproximadamente 150 K. Para $T > 150$ K, la energía libre del sistema mixto es mayor que la suma de las energías libres de NaBr y KBr, y la separación entre ambas líneas es más significativa a medida

que aumenta la temperatura: el sistema mixto requiere más energía para estabilizar la estructura desordenada del tipo $Fm\bar{3}m$. Por otro lado, si la solución sólida se acerca a la temperatura de división de 150 K, el cristal mixto tiene una menor cantidad de energía suministrada por su entorno y tenderá a un estado metaestable. Por debajo de 150 K, las posiciones relativas de las curvas para F se permutan; y el camino de reacción para la formación del cristal mixto se invierte, evitando la formación del cristal mixto a partir de sus precursores.

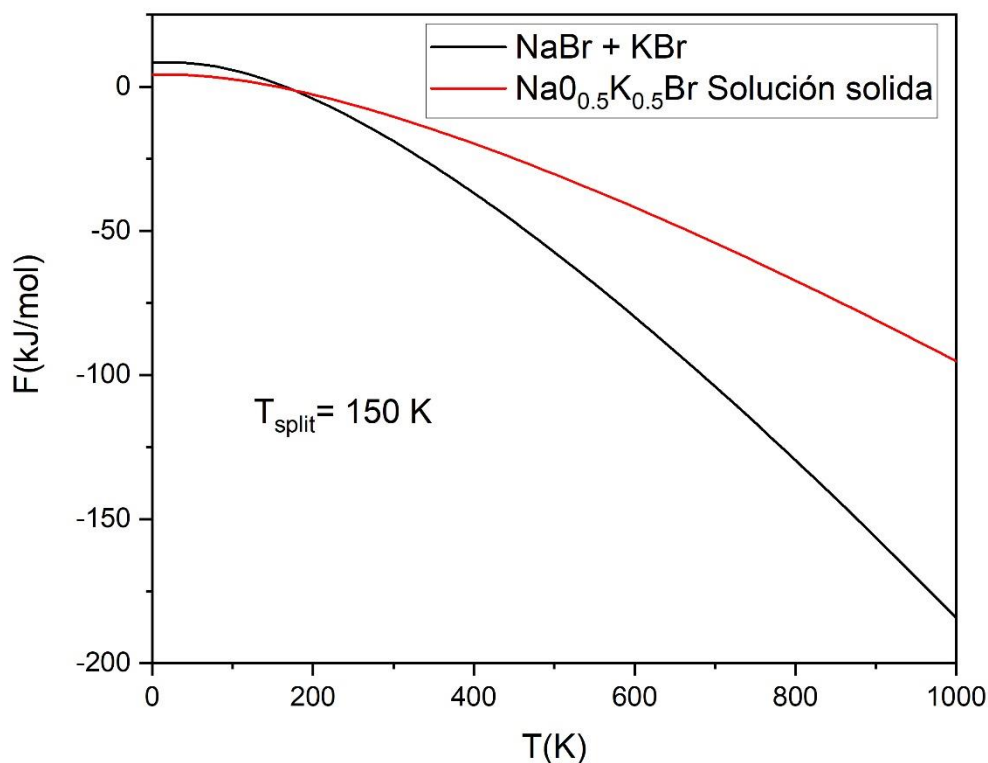


Fig. 4: Energías libres de Helmholtz calculadas, F , en función de la temperatura. Línea roja corresponde al sistema híbrido $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$, línea negra a la suma de las energías libres de los sistemas puros NaBr y KBr

4.1.2 Resultados experimentales

4.1.2.1 Difracción de monocristal

Para el caso particular de la solución sólida de NaBr-KBr , los datos de cristal, la recopilación de datos y los detalles de refinamiento de la estructura se resumen en la Tabla 6. Los datos de difracción del monocristal de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ se midieron a 328 K en una corriente de N_2 caliente para evitar la descomposición. Primero se determinó la composición del cristal variando la composición

del sitio catiónico, restringiendo los parámetros de desplazamiento para que ambos cationes fueran similares, con una desviación estándar de 0.04 \AA^2 . El mejor refinamiento ($R_1 = 0.99 \%$) se obtuvo para un modelo con ocupaciones cercanas a 0.5 (Fig. 5). En los últimos ciclos de refinamiento, dado que todos los átomos se colocan en posiciones especiales en el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (posiciones a de Wyckoff para los cationes y b para el anión), sólo se refinó un parámetro de desplazamiento anisotrópico U_{11} por átomo, mientras que las ocupaciones químicas para los cationes se fijaron en $\frac{1}{2}$. Además, se incluyó un parámetro de extinción y el refinamiento convergió a $R_1 = 0.87 \%$. No fue necesario restringir los parámetros de desplazamiento de los cationes para que fueran idénticos ya que el refinamiento final incluye sólo 5 parámetros refinables, con una relación de datos a parámetros superior a 10. De hecho, como se esperaba, $U_{11}(\text{Na}) > U_{11}(\text{K})$. Para mayor detalle, el archivo Cif para este refinamiento, incluidos los factores de estructura, está disponible en la base de datos ICSD (código de depósito: 2162911).

Tabla 6: Detalles experimentales de difracción de monocristal

Datos cristalinos	
Fórmula química	$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$
M_r	$110.96 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sistema cristalino, grupo espacial	Cúbico, $Fm\bar{3}m$
Temperatura (K)	328
a (Å)	6.3227 (11)
V (Å ³)	252.76 (13)
Z	4
Tipo de radiación	Ag $K\alpha$, $\lambda = 0.56083 \text{ \AA}$
μ (mm ⁻¹)	8.91
Tamaño de cristal (mm)	$0.30 \times 0.30 \times 0.05$
Colección de datos	
Difractómetro	Stoe Stadivari

Corrección de absorción	Multi-scan X-AREA 1.88 (Stoe & Cie, 2019)
T_{\min}, T_{\max}	0.275, 1.000
No. de medida, independiente y observada [$I > 2\sigma(I)$] reflexiones	3120, 52, 45
R_{int}	0.052
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.822
Refinamiento	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.009, 0.013, 1.03
No. de reflexiones	52
No. de parámetros	5
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.20, -0.21

Programas computacionales: X-AREA 1.88, SHELXT 2018/2, SHELXL 2018/3, Mercury, publCIF.

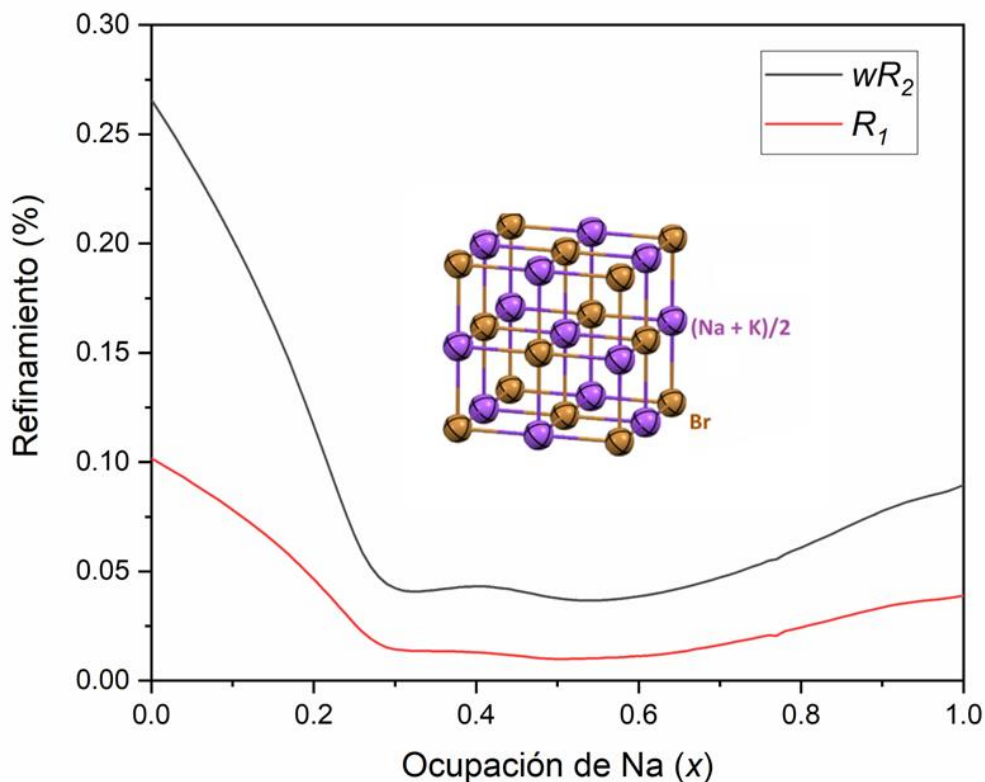


Fig. 5: Índices de ajuste para SHELXL R_1 (línea roja) y wR_2 (línea negra) para el refinamiento de $Na_xK_{1-x}Br$ en función de x con intensidades recolectadas a 328 K. El recuadro muestra la estructura cristalina (una celda unitaria) correspondiente al refinamiento final realizado con $x = 0.5$ (Tabla 6), con elipsoides de desplazamiento al 90% de nivel de probabilidad.

A 328 K, el monocristal es estable durante horas, lo que permite la recopilación de datos (Tabla 6). Los efectos de absorción se minimizaron utilizando la radiación $Ag\ K\alpha$ y las intensidades se midieron con una resolución de 0.61 Å. Incluso usando un conjunto de datos de tan alta resolución, el cristal es una muestra fuertemente difractante, con $\langle I/\sigma(I) \rangle = 9.6$ para 3120 reflexiones recopiladas (excluyendo las reflexiones que se clasifican como sistemáticamente ausentes en el modo F de Bravais) y $\langle I/\sigma(I) \rangle = 132$ para las 52 reflexiones independientes utilizadas para el refinamiento.

A partir de un primer modelo que utiliza las posiciones atómicas de KBr , la estructura se refinó aún más con un modelo desordenado. La composición del sitio catiónico ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), compartida por K y Na , se modeló como $xNa + (1 - x)K$, con $0 < x < 1$. Se obtiene un mínimo para los residuos R_1 y wR_2 para x cercano a 0.5 y 0.53, respectivamente (Fig. 5). Por lo tanto, consideramos que la fórmula cristalizada es $Na_{0.5}K_{0.5}Br$ y completamos el refinamiento (Fig. 5). El parámetro de celda refinado a 328 K, $a = 6.3227$ (11) Å, se compara bien con el predicho por USPEX, $a = 6.3511$ a 300 K, para la misma composición química. En consecuencia, la distancia experimental catión-anión $Na-Br$ y $K-Br$, 3.1614 (5) Å, se ajusta estrechamente al valor calculado de 3.176 Å.

Para caracterizar el proceso de separación a $T < 328$ K, se dejó el mismo cristal durante una hora en condiciones ambientales ($T = 295$ K), y se reanudó la recolección de datos a esa temperatura, utilizando las condiciones del experimento anterior a 328 K. El espacio recíproco fue entonces reconstruido con estas intensidades experimentales. A 295 K, las reflexiones se dividen en dos satélites adicionales en ángulos de Bragg más bajos y más altos.

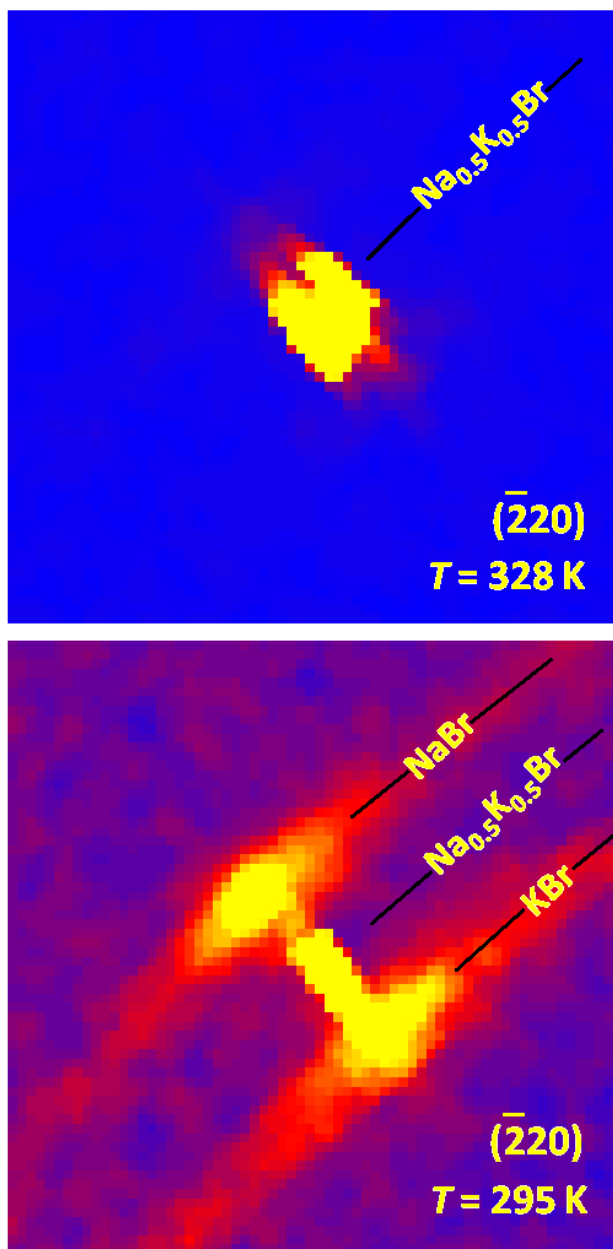


Fig. 6: Reflexión $(\bar{2}20)$ para un monocristal de NaBr-KBr en $T = 328$ K (arriba) y $T = 295$ K (abajo). A 295 K, el proceso de separación genera picos satélites

En la Fig. 6 se da un ejemplo, que muestra la división observada para la reflexión $(\bar{2}20)$. En el plano $(hk0)$, todavía son visibles los picos de Bragg para el monocristal, mientras que los satélites se encuentran sobre los anillos de Debye-Scherrer en ángulos de Bragg más bajos y más altos. El patrón de difracción unidimensional calculado por la imagen de difracción del plano $(hk0)$ muestra que las posiciones de los anillos de difracción se ajustan a los ángulos de Bragg para NaBr y KBr (Fig. 7).

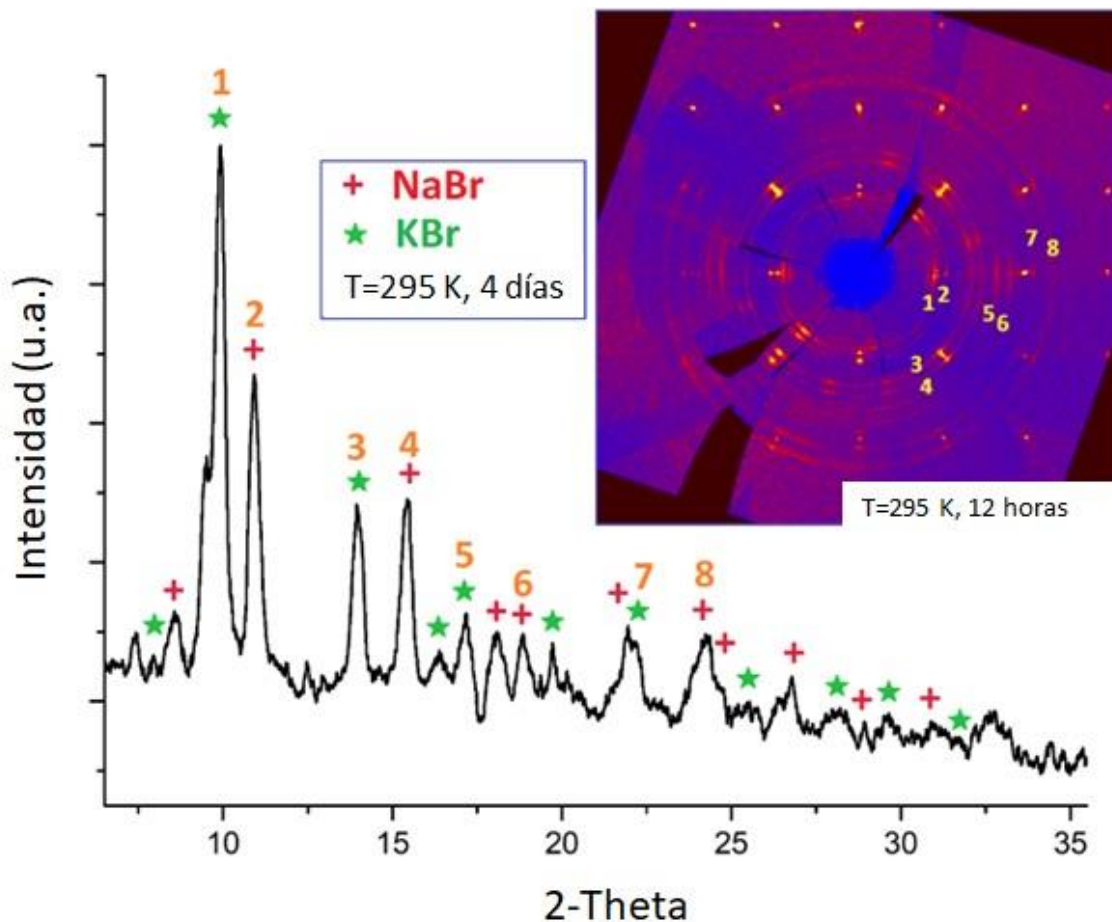


Fig. 7: Patrones de difracción de monocristal para $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Br}$ a 295 K. Recuadro: Plano del espacio recíproco $(hk0)$ que corresponde a un monocristal expuesto a condiciones ambientales durante algunas horas, mostrando picos de Bragg y anillos de Debye-Scherrer. Figura principal: patrón unidimensional que se obtuvo mediante la rotación de un monocristal que se expuso a las condiciones ambientales durante unos días. Los picos indexados 1–8 en el patrón unidimensional corresponden a los anillos Debye-Scherrer 1–8 en el plano $(hk0)$.

Si la muestra se deja unos días en condiciones ambientales, se obtiene un patrón de difracción típico de una muestra en polvo. La Fig. 7 muestra un patrón de difracción unidimensional medido rotando dicha muestra continuamente alrededor del eje ϕ del difractómetro: todos los picos observados se pueden asignar a NaBr o KBr. Este comportamiento de separación se investigó más a fondo en muestras en bulto mediante difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente.

Dicho lo anterior, con los anillos de Debye-Scherrer es posible procesar los datos y generar patrones de difracción unidimensionales que permiten la identificación de los picos característicos de los reactantes posterior a la separación del monocristal, tal como se observa en la siguiente figura (Fig. 8)

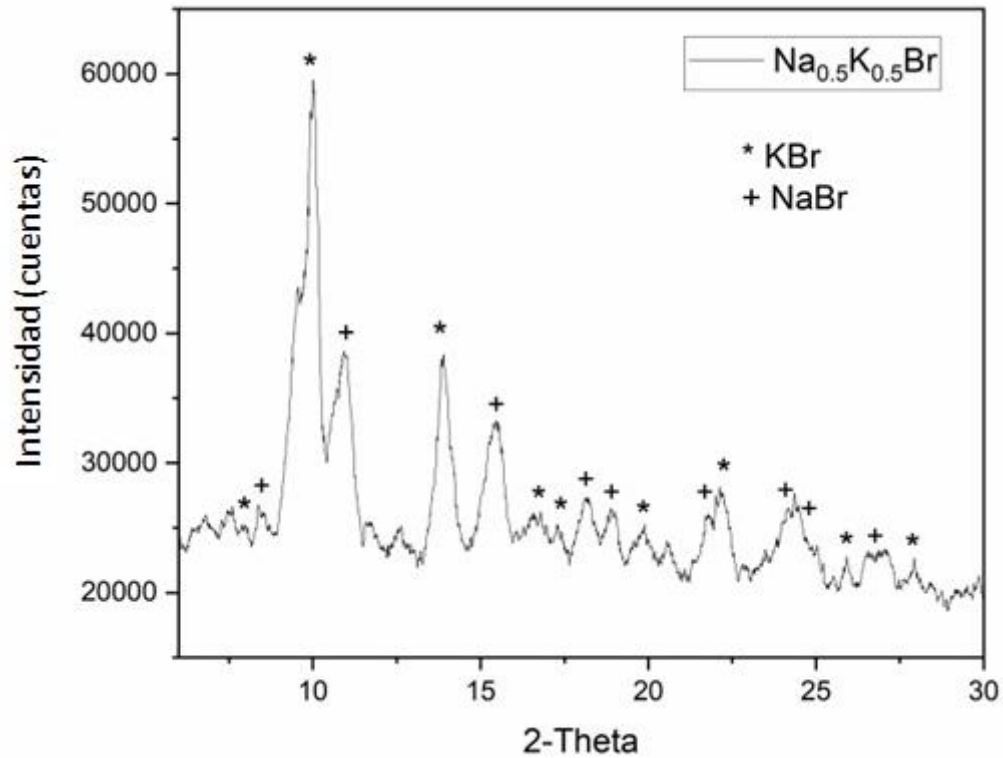


Fig. 8: Patrón de difracción de rayos X de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ obtenido mediante la reconstrucción de los anillos de Debye-Scherrer.

Con este resultado y con lo observado en la Fig. 6, se corrobora la tendencia de estos materiales híbridos en presentar separaciones del tipo espinodal y confirma el carácter meta-estable de este tipo de soluciones sólidas.

4.1.2.2 Estudio de la estabilidad térmica

Un cristal de fórmula $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ se difractó inmediatamente después de obtener monocristales ($t = 0$ h.) a una temperatura arriba de la temperatura ambiental, para mantener su estructura cristalina inicial, los cristales se mantuvieron a una temperatura de 328 K para dicha colección de datos. Se colectaron datos durante 4.3 horas a esta temperatura (1373 *frames* medidos), y se comprobó que la muestra se encuentra en forma de monocristal a esta temperatura, mostrando picos de Bragg bien definidos sobre un fondo de dispersión de muy baja intensidad (como se vio en el apartado anterior). Por otra parte, el refinamiento de la estructura cristalina es de $R_1 = 0.9 \%$ a una resolución $d = 0.61 \text{ \AA}$. Además, sabiendo que el material tiende a formar un polvo conformado por sus precursores cuando está a condiciones ambientales, se optó por medir el patrón de difracción del sistema NaBr-KBr a tiempos prolongados y temperatura ambiental, obteniendo la siguiente información (Tabla 7):

Tabla 7: Detalles experimentales de difracción de monocristal del sistema $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ a tiempos prolongados

Tiempo desde la cristalización	0 – 4.3 h.	4.3 – 5.5 h.	5.5 -19 h.
Fórmula química	$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$	$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$	$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$
M_r (g/mol)	110.96	110.96	110.96
Sistema, grupo espacial	Cúbico, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Cúbico, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Cúbico, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
T (K)	328(1)	295(1)	295(1)
a (Å)	6.3227 (11)	6.3204(16)	6.3174(19)
V (Å ³)	252.76 (13)	252.48(19)	252.1(2)
Z	4	4	4
Radiación	Ag $K\alpha$, $\lambda = 0.56083$ Å	Ag $K\alpha$, $\lambda = 0.56083$ Å	Ag $K\alpha$, $\lambda = 0.56083$ Å
Coef. absorción μ (mm ⁻¹)	8.91	8.94	8.93
Densidad calculada (g/cm ³)	2.92	2.92	2.92
Tamaño de cristal (mm ³)	0.30 × 0.30 × 0.05	0.30 × 0.30 × 0.05	0.30 × 0.30 × 0.05
Colección de datos			
Difractómetro	Stoe Stadivari	Stoe Stadivari	Stoe Stadivari
Corrección de absorción	Multi-scan X-Area 1.88 (Stoe & Cie, 2019)	Multi-scan X-Area 1.88 (Stoe & Cie, 2019)	Multi-scan X-Area 1.88 (Stoe & Cie, 2019)
T_{\min}, T_{\max}	0.275, 1.000	0.367, 1.000	0.007, 1.000
Reflexiones medidas, independientes y observadas [$I > 2\sigma(I)$]	3120, 52, 45	1029, 50, 38	1064, 52, 40
R_{int}	0.052	0.059	0.105
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.822	0.822	0.822
Refinamiento			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.009, 0.013, 1.03	0.027, 0.083, 1.18	0.065, 0.1862, 1.33
Reflexiones usadas	52	50	52
Parámetros refinados	5	5	5
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.20, -0.21	0.12, -0.67	1.55, -1.62

Tiempo desde la cristalización	0 – 4.3 h.	4.3 – 5.5 h.	5.5 -19 h.
Fórmula química	Na _{0.5} K _{0.5} Br	Na _{0.5} K _{0.5} Br	Na _{0.5} K _{0.5} Br
<i>M_r</i> (g/mol)	110.96	110.96	110.96
Sistema, grupo espacial	Cúbico, <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	Cúbico, <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	Cúbico, <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
<i>T</i> (K)	328(1)	295(1)	295(1)
<i>a</i> (Å)	6.3227 (11)	6.3204(16)	6.3174(19)
<i>V</i> (Å ³)	252.76 (13)	252.48(19)	252.1(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Radiación	Ag <i>K</i> α, λ = 0.56083 Å	Ag <i>K</i> α, λ = 0.56083 Å	Ag <i>K</i> α, λ = 0.56083 Å
Coef. absorción μ (mm ⁻¹)	8.91	8.94	8.93
Densidad calculada (g/cm ³)	2.92	2.92	2.92
Tamaño de cristal (mm ³)	0.30 × 0.30 × 0.05	0.30 × 0.30 × 0.05	0.30 × 0.30 × 0.05
Colección de datos			
Difractómetro	Stoe Stadivari	Stoe Stadivari	Stoe Stadivari
Corrección de absorción	Multi-scan <i>X</i> -AREA 1.88 (Stoe & Cie, 2019)	Multi-scan <i>X</i> -AREA 1.88 (Stoe & Cie, 2019)	Multi-scan <i>X</i> -AREA 1.88 (Stoe & Cie, 2019)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.275, 1.000	0.367, 1.000	0.007, 1.000
Reflexiones medidas, independientes y observadas [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3120, 52, 45	1029, 50, 38	1064, 52, 40
<i>R_{int}</i>	0.052	0.059	0.105
(sen θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.822	0.822	0.822
Refinamiento			
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.009, 0.013, 1.03	0.027, 0.083, 1.18	0.065, 0.1862, 1.33
Reflexiones usadas	52	50	52
Parámetros refinados	5	5	5
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.20, -0.21	0.12, -0.67	1.55, -1.62

Pasadas las 4.3 horas, se siguió midiendo datos sobre la misma muestra, a *T* = 295 K, durante 1.2 horas (402 *frames*) para comprobar la estabilidad de la solución sólida a temperatura ambiental. El volumen de la celda unitaria no cambia de manera significativa, y el refinamiento sigue siendo adecuado para un monocristal sobre este lapso de tiempo corto (*R*₁ = 2.67%).

Sin embargo, un tercer conjunto de datos medido inmediatamente después del anterior, durante varias horas, muestra que, a pesar de seguir con una celda unitaria de volumen invariante, se pierden los picos de Bragg mientras aparecen anillos de Debye-Scherrer característicos de NaBr y KBr pulverizados (Fig. 9), hecho descrito en la sección anterior.

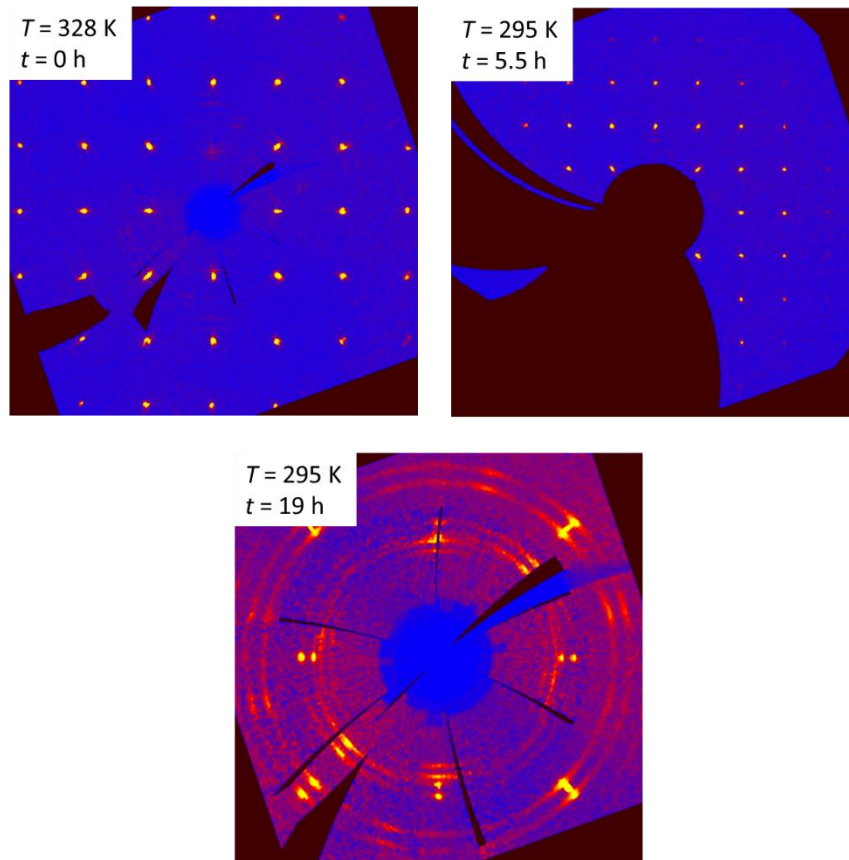


Fig. 9: Imágenes de difracción en función del tiempo para el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$

La dispersión fuera de los picos de Bragg se nota mucho más intensa, reflejando el carácter amorfo de la muestra a temperatura ambiental. Por otra parte, no es posible integrar todos los datos en este caso debido a que a este tiempo la muestra está totalmente compuesta por un polvo del sistema NaBr-KBr. Sin embargo, guardando únicamente los datos medidos durante las primeras horas (504 *frames* de 1404 medidos), es posible refinar la estructura, obteniendo un refinamiento de baja calidad en comparación con los anteriores ($R_1 = 6.5\%$).

Adicional a lo anterior y para demostrar el aspecto irreversible de la demixión de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ para formar una mezcla $\text{NaBr} + \text{KBr}$ (Fig. 10) un experimento consistió en tomar una imagen de difracción sobre un monocristal expuesto a las condiciones ambientales durante algunos días, rotando la muestra alrededor de un eje del goniómetro del difractor (eje φ).

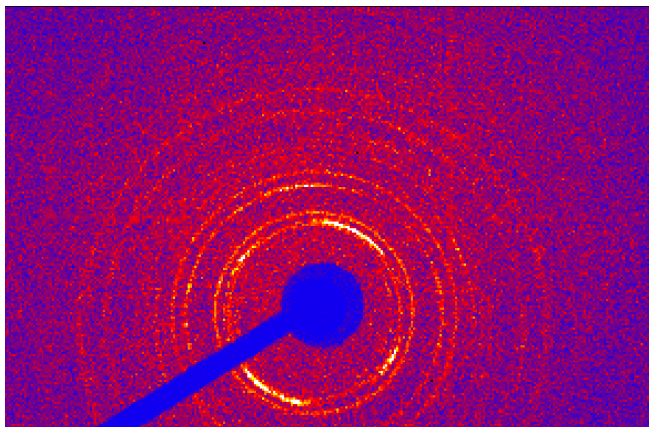


Fig. 10: Imagen de difracción de la separación de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$

En estas condiciones, no se observan picos de Bragg, sino anillos de Debye-Scherrer, resultando de la difracción de NaBr y KBr puros en forma de polvos, denotando y corroborando el carácter metaestable de este tipo de monocristales.

4.1.2.3 Difracción en difractómetro de polvos

La Fig. 11 muestra los patrones de difracción de rayos X de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Br}$

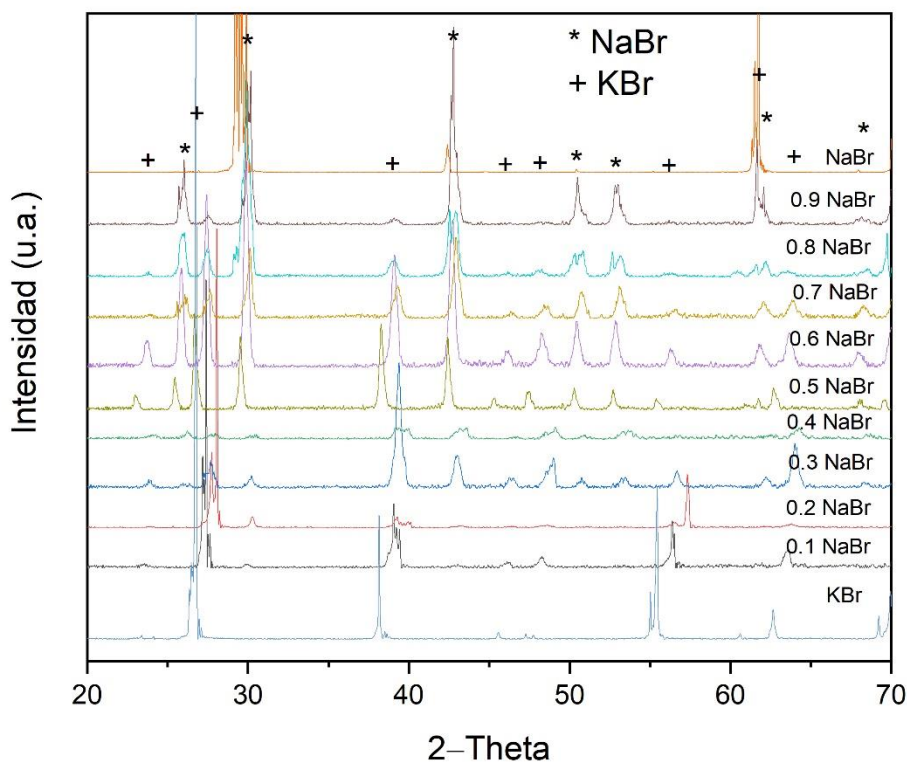


Fig. 11: Patrones de difracción de rayos X del rango completo de composición de la solución sólida $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Br}$

A medida que aumenta la concentración nominal de NaBr y por tanto disminuye la de KBr, aparecen los picos asociados a la fase NaBr y aumenta su intensidad, y los picos asociados a la fase KBr van disminuyendo su intensidad hasta casi desaparecer a una concentración de 0.9 NaBr. Por lo que se infiere que el comportamiento de los patrones de difracción en función de la composición tiene un comportamiento lineal, es notorio que conforme incrementa la concentración de NaBr los picos asociados al mismo comienzan a crecer en intensidad, siendo finalmente el material predominante en intensidades de difracción.

Dicho lo anterior, un cálculo del parámetro “ a ” es pertinente, dado que al aumentar la concentración del catión Na^+ es de esperarse un decremento en el valor de “ a ”. Para dicho cálculo se emplean las siguientes ecuaciones:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ec. 2}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Ec. 3}$$

Resolviendo lo anterior para “a” en todas las reflexiones y usando la radiación de cobre (1.5405 Å) empleada para la obtención de los patrones de difracción, para finalmente obtener un valor promedio del parámetro “a”, se obtuvo lo siguiente (Tabla 8):

Tabla 8: Determinación del parámetro “a” en función de la composición para el sistema mixto NaBr-KBr

Composición	
x	a (Å)
KBr	6.616 (24)
0.1	6.521 (17)
0.2	6.461 (82)
0.3	6.434 (58)
0.4	6.33 (93)
0.5	6.235 (37)
0.6	6.226 (28)
0.7	6.143 (41)
0.8	6.075 (64)
0.9	6.015 (39)
NaBr	5.999 (14)

Como se puede observar, si existe una tendencia de los materiales a cumplir la ley de Vegard [38], sin embargo, existen variaciones (Fig. 12) en las composiciones 0.5 a 0.8 de NaBr respecto a lo calculado con SIESTA (ver Tabla 5), asociadas a la separación del cristal mixto en sus precursores, el cálculo del parámetro “a”, además de que para concentraciones intermedias, no cercanas a los extremos la desviación estándar aumenta, lo cual está relacionado a la presencia de los reactantes del cristal mixto. Dicho lo anterior se decidió que para estudios posteriores se emplearía únicamente el sistema altamente desordenado que corresponde a la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$.

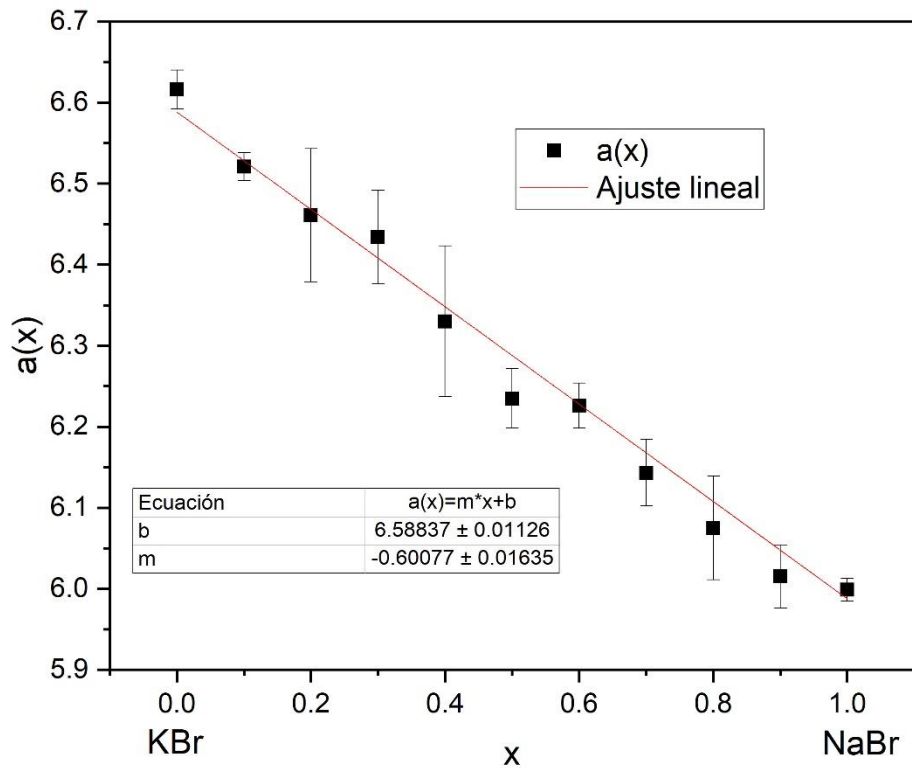


Fig. 12: Parámetro a experimental de los sistemas NaBr-KBr en función de la composición

La estabilidad de los materiales a una composición 50-50 se evaluó por difracción de rayos X en función del tiempo a temperatura ambiente con una muestra recién sintetizada que presentó picos anchos con intensidades bajas, consistente con la pequeña dispersión observada en el monocristal a 328 K. Estos picos se convierten después de cuatro días a $T = 295$ K en picos definidos asignados a la deconvolución de los patrones de NaBr y KBr (Fig. 13).

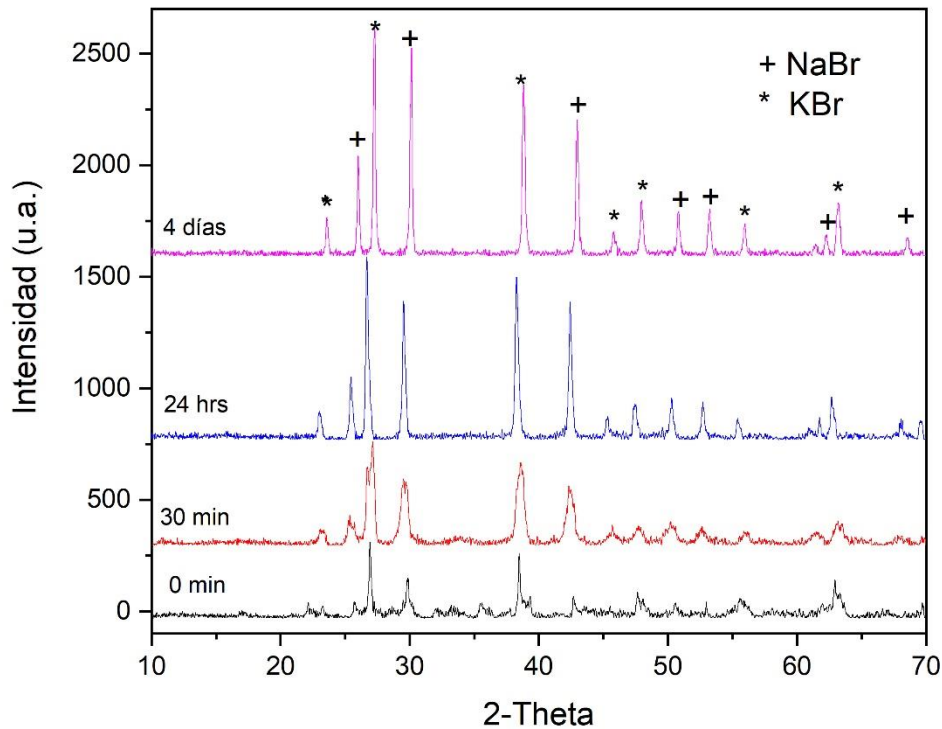


Fig. 13: Patrones de difracción de rayos X de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ a lo largo del tiempo

La Fig. 14 muestra el FWHM (Full Width at Half Maximum, anchura a altura media) y la intensidad máxima del pico ubicado a 27.3° (reflexión 200) en 2θ , en función del tiempo. Se utilizó dicha reflexión debido a que para estructuras B1 es el de mayor intensidad y por lo tanto es de más precisión para los datos medidos en la Fig. 14, los patrones de difracción de rayos X se midieron utilizando un tamaño de paso de 0.008° y un tiempo de exposición de 300 s por paso, cada 12 horas durante cinco días.

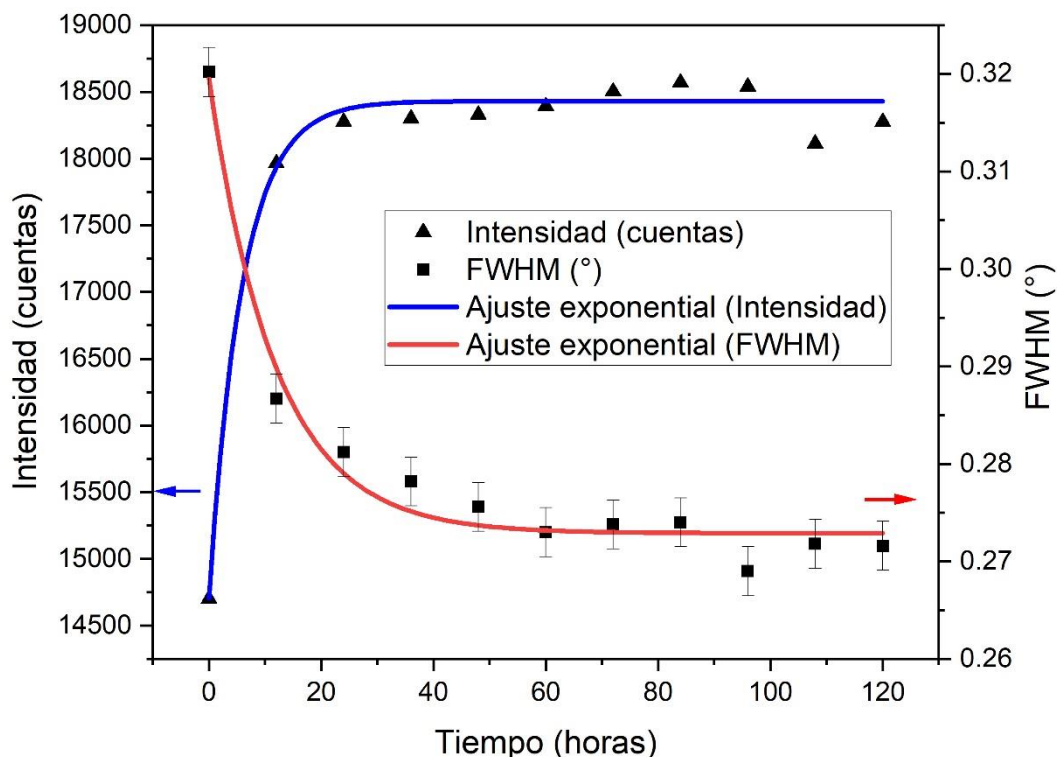


Fig. 14: FWHM (rojo) e intensidad máxima (azul) del pico de Bragg en 27.3° (KBr) del sistema mixto NaBr-KBr a lo largo del tiempo

Ambas curvas tienen un comportamiento exponencial. Cuando se forma el cristal mixto, el FWHM tiene el valor máximo en el tiempo cero. A medida que transcurre el tiempo, el FWHM disminuye rápidamente, lo que indica la separación del cristal híbrido hasta que se estabiliza en las dos fases de polvo, NaBr y KBr, por separado. La intensidad máxima en función del tiempo tiene un comportamiento consistente con un mínimo en el tiempo cero que aumenta rápidamente y alcanza una meseta a medida que ocurre el proceso de separación del cristal.

En el sistema mixto, las longitudes de los enlaces Na—Br y K—Br, de $3,1614(5) \text{ \AA}$, son muy diferentes entre sí, (2.9676 \AA y 3.2923 \AA , respectivamente). Por lo tanto, la difusión de cationes ocurre en estado sólido para formar dominios donde se segregan Na^+ o K^+ . En estos dominios, las entalpías de los enlaces Na—Br y K—Br son más bajas que las del material $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ (sección Phonopy del material). La separación de fases tipo Cahn-Hilliard [39] se refleja en los anillos de Debye-Scherrer que aparecen cuando la temperatura disminuye: la mezcla de especies se ve favorecida a altas temperaturas mientras que las bajas temperaturas promueven la segregación de fases. El límite térmico específico que permite la síntesis de una fase mixta, calculado con PHONOPY, se encuentra en $T = 150 \text{ K}$.

4.1.2.4 Resultados de SEM

Finalmente observamos la separación de fases a temperatura ambiente en la superficie de un solo cristal por SEM. Se observa una superficie continua con algunos rasguños y rugosidades para la muestra recién cristalizada, característica de un monocristal sin pulir (Fig. 15).

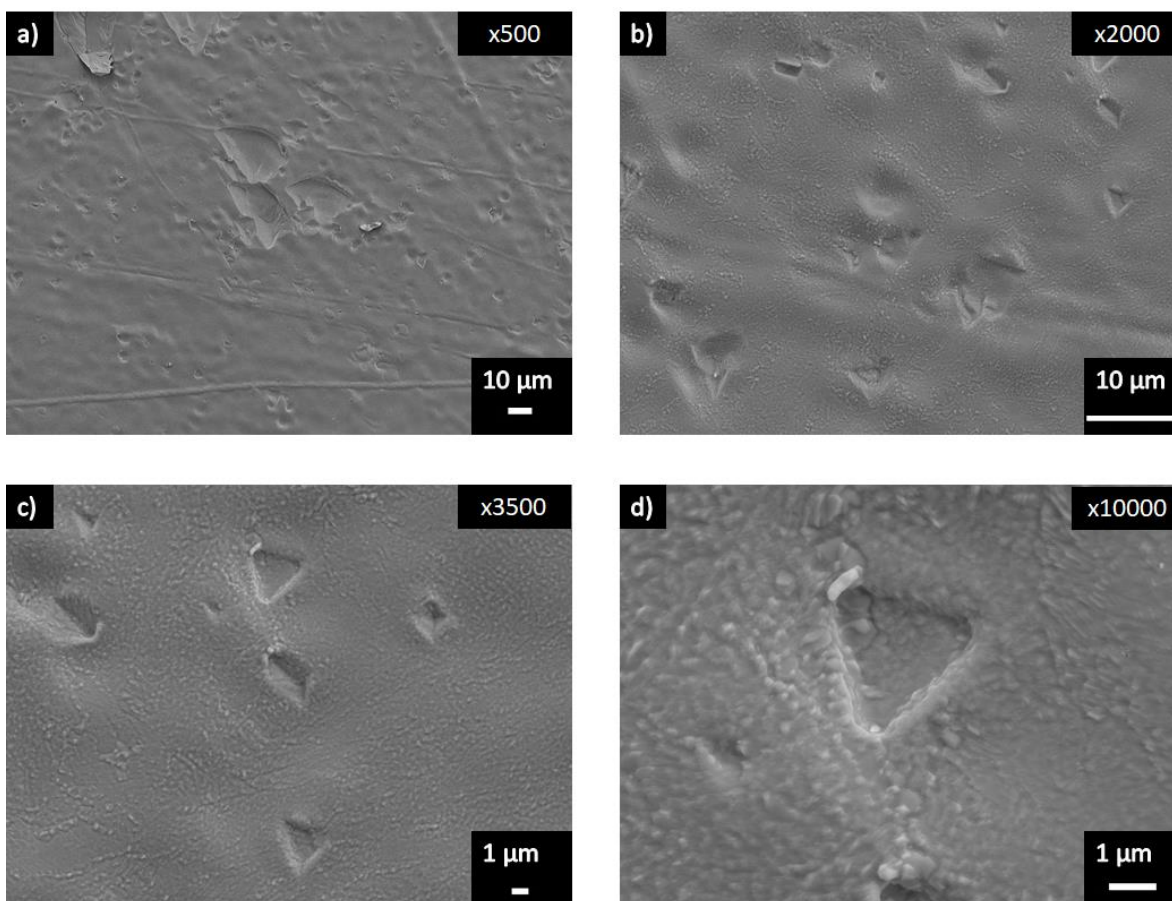


Fig. 15: Micrografías SEM típicas de un monocristal recién crecido de $(Na_{0.5}K_{0.5})Br$, con diferentes aumentos

Las figuras de ataque de forma triangular confirman el grupo puntual $m\bar{3}m$ y el crecimiento de un solo cristal en lugar de un conjunto de policristales. Sin embargo, a gran aumento, las protuberancias son visibles, lo que indica la baja estabilidad de la solución sólida a las condiciones ambientales y, por lo tanto, el comienzo de la degradación de los dominios cristalinos.

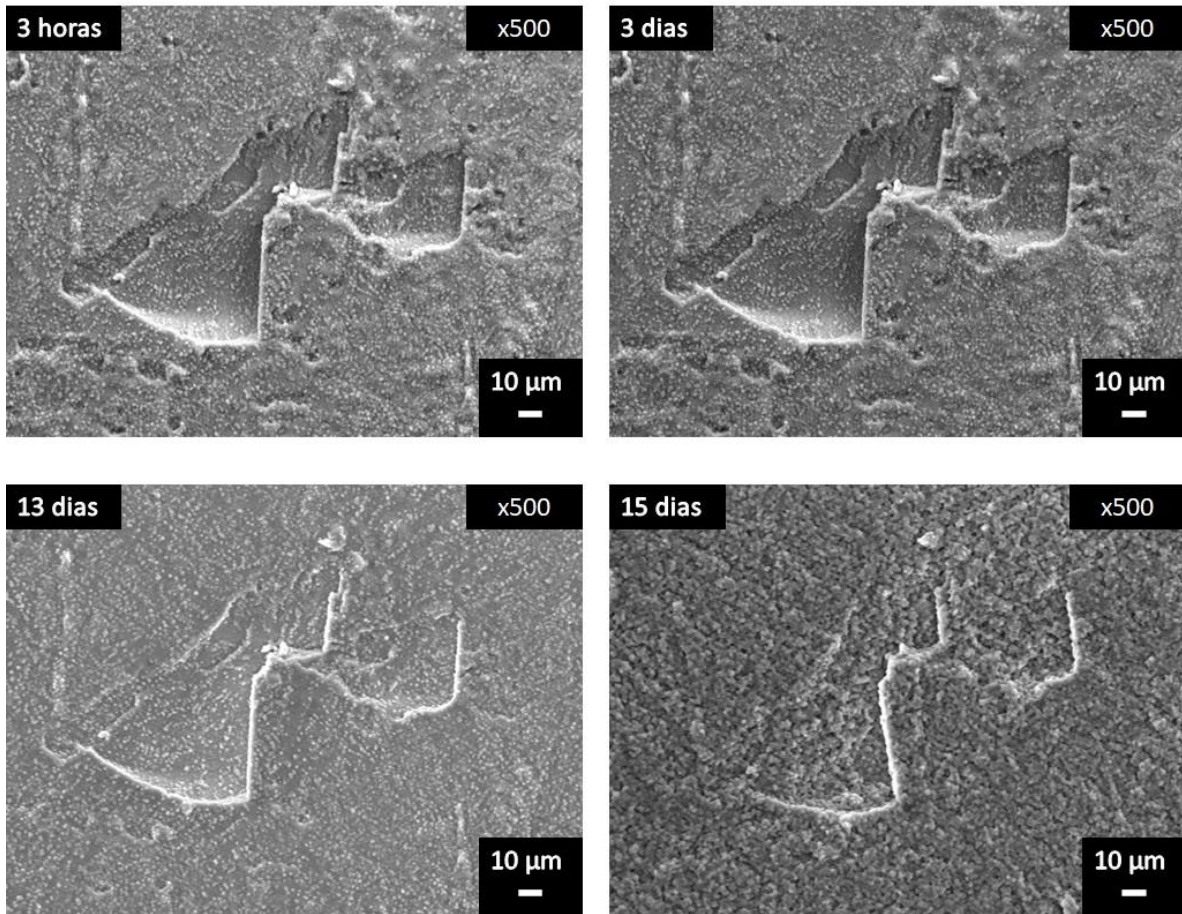


Fig. 16: Micrografías SEM a temperatura ambiente de un monocristal del sistema mixto $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Br}$ tomadas a diferentes tiempos: 3 h, 3 días, 13 días y 15 días después de la cristalización

A medida que transcurre el tiempo, la superficie del cristal muestra más y más rugosidad y aparecen más límites de grano, lo que indica la formación de policristales (Fig. 16). Finalmente, después de 15 días de exposición a las condiciones ambientales, se observa un colapso completo del monocristal. En cambio, se observa una muestra granular homogénea, resultante de la descomposición espinodal de la solución sólida de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$ en sus fases puras NaBr y KBr (Fig. 16, 15 días). Estas características concuerdan con los resultados previos obtenidos por difracción de rayos X (Fig. 7, 8, 9, 10, 12, 13).

4.2 Sistema NaCl-KCl

4.2.1 Resultados computacionales

4.2.1.1 Predicción de cristal $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$

Para los cálculos predictivos del sistema NaCl-KCl se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 9):

Tabla 9: Celdas de mínima energía obtenidas después del cálculo predictivo del sistema híbrido NaCl-KCl

Fórmula	Energía (eV)	a (Å)	v (Å ³)	Grupo espacial
NaCl	-1765.3083	5.6428	179.6823	$Fm\bar{3}m$
KCl	-1754.8368	6.2608	245.4077	$Fm\bar{3}m$
$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$	-1757.3718	6.0380	220.1284	$Fm\bar{3}m$

Para el sistema híbrido $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$, se ha reportado que para NaCl (PDF: 00-005-0628) el parámetro de celda a tiene un valor de 5.64 Å, y para KCl (PDF: 00-041-1476) $a = 6.292$ Å. En estos sistemas puros hay diferencias máximas de apenas 0.03 Å comparadas con lo calculado. Para el sistema híbrido con relación molar 1:1 se ha reportado un parámetro $a = 6.166$ Å (PDF: 04-018-1415) y comparado con el obtenido por la metodología presentada, tenemos un parámetro a de 6.0379 Å. Teniendo estos valores próximos entre sí (reportados y calculados en este trabajo), los resultados nos dan la certeza de que la metodología empleada es capaz de predecir con suficiente precisión celdas cristalinas de sistemas altamente desordenados, teniendo grupos espaciales isoestructurales con sus reactantes. Del mismo modo que con el sistema híbrido NaBr-KBr, el sistema mixto de cloruros se estudió en su rango completo de composición, calculando los pseudopotenciales correspondientes, obteniendo lo siguiente (Tabla 10):

Tabla 10: Cálculo del parámetro “ a ” en todo el rango de composición del sistema $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ mediante SIESTA

Composición	
x	a (Å)
KCl	6.2607
0.1	6.1990
0.2	6.1372
0.3	6.0754
0.4	6.0136
0.5	5.9518
0.6	5.8900
0.7	5.8282
0.8	5.7664
0.9	5.7046

Como era de esperarse, la metodología es reproducible y escalable a cualquier sistema altamente desordenado e isoestructural, es notorio que el sistema híbrido de cloruros cumple la ley de Vegard (Fig. 17), incrementando el valor del parámetro “a” en función de la composición del catión Na⁺.

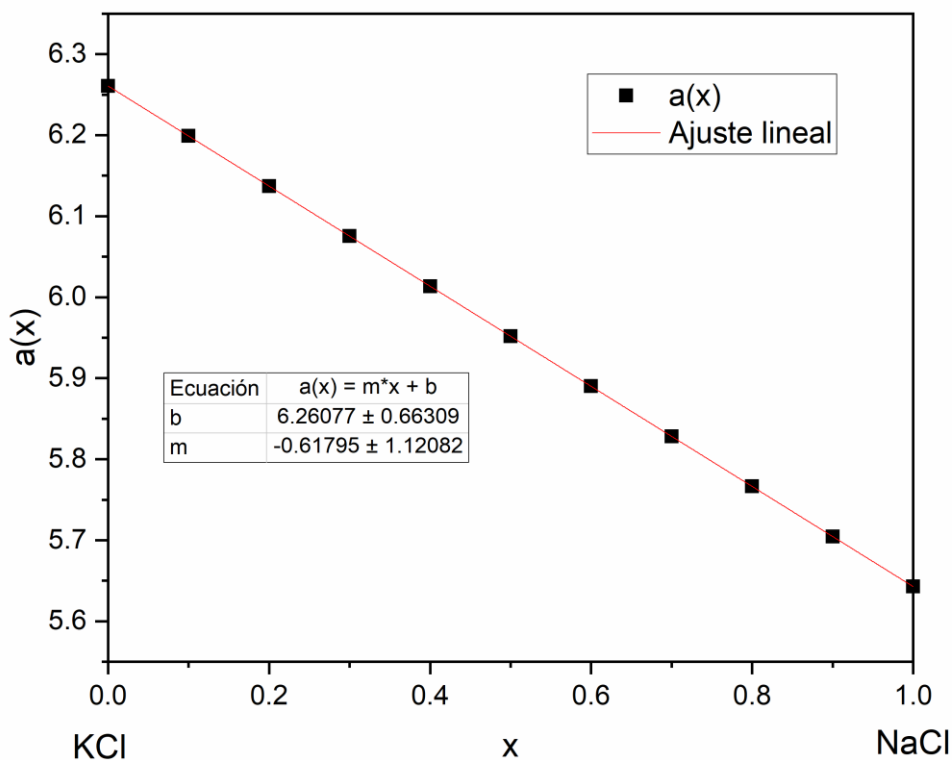


Fig. 17: Parámetro a calculado con SIESTA del sistema $Na_xK_{1-x}Cl$

Como se ve, la predicción del cristal sólo nos proporciona información estructural, pero no proporciona información sobre la estabilidad térmica del material. Para ese objetivo, el punto se calculó utilizando el software PHONOPY.

4.2.1.2 Resultados PHONOPY

Para el cálculo de la energía libre Helmholtz, F, se calcularon las frecuencias de vibración de los sistemas puro e híbrido. Como se puede observar en la Fig. 18, existe una temperatura crítica a la

cual la energía libre de los sistemas híbridos (curva roja) (relación 1:1) se cruza con la de la suma de los estados termodinámicos de los materiales puros (curva negra).

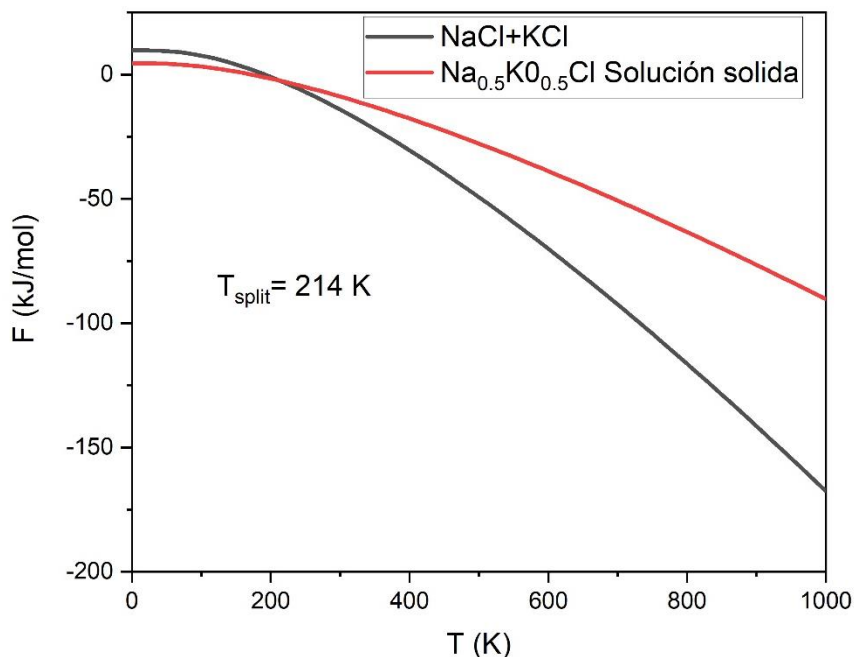


Fig. 18: Energías libres de Helmholtz calculadas F en función de la temperatura. Línea roja corresponde al sistema híbrido $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$, línea negra a la suma de las energías libres de los sistemas puros NaCl y KCl

Se observa que aproximadamente a 214 K, aparece una intersección para la solución sólida de cloruros. Para temperaturas superiores a este valor, la energía del sistema híbrido es mayor que la de sus precursores, por lo que el sistema requiere una mayor cantidad de energía para poder estabilizarse en comparación con la mezcla de sistemas puros. Del mismo modo que lo presentado en el sistema $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$, para temperaturas inferiores a la intersección, la posición relativa de las curvas se intercambia, reflejando así la imposibilidad de tener el cristal mixto estable a estas temperaturas. Por otro lado, si el sistema está exactamente en los valores de intersección, el sistema híbrido estará en un estado metaestable con sus precursores. Sin embargo, con sólo una pequeña fluctuación tenderá a la derecha o a la izquierda de ese punto.

4.2.2 Resultados experimentales

4.2.2.1 Difracción en difractómetro de polvos

La Fig. 19 muestra los patrones de difracción de rayos X de las soluciones sólidas con fórmula $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$

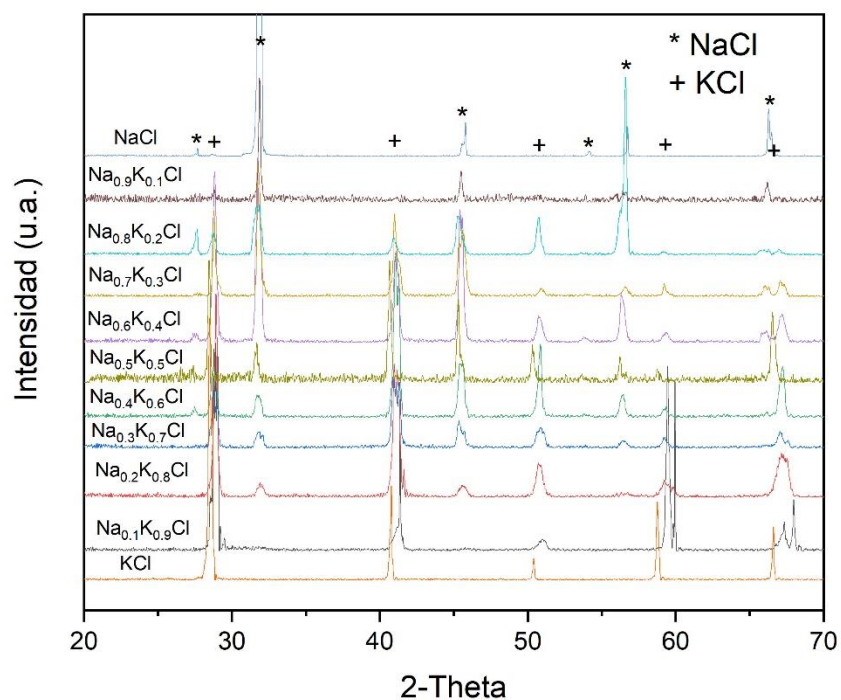


Fig. 19: Patrones de difracción de rayos X en el rango completo de composición de la solución sólida $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$

En la Fig. 19 se observa que a la concentración 0.1 de Na^+ la mayoría de los picos pertenecen a la fase KCl, excepto el pico NaCl alrededor de 67.5° . A medida que aumenta la concentración nominal de NaCl, aparecen los picos asociados a la fase NaCl y aumenta su intensidad, y los picos asociados a la fase KCl van disminuyendo su intensidad hasta casi desaparecer a una concentración de 0.9 NaCl. Por encima de 40° los picos asociados al NaCl tienen diferentes intensidades sin un comportamiento sistemático con la composición. Esto se debe a la orientación preferencial del monocristal.

Al igual que en el material anterior, se determinó el parámetro “ a ” en función de la composición del catión Na^+ , obteniendo lo siguiente (Tabla 11):

Tabla 11: Determinación del parámetro “ a ” en función de la composición para el sistema mixto NaCl-KCl

Composición	
x	a (Å)
KCl	6.271 (13)
0.1	6.198 (30)
0.2	6.21 (56)
0.3	6.055 (85)
0.4	6.003 (67)
0.5	5.956 (67)
0.6	5.852 (46)
0.7	5.833 (17)
0.8	5.701 (57)
0.9	5.699 (45)
NaCl	5.627 (16)

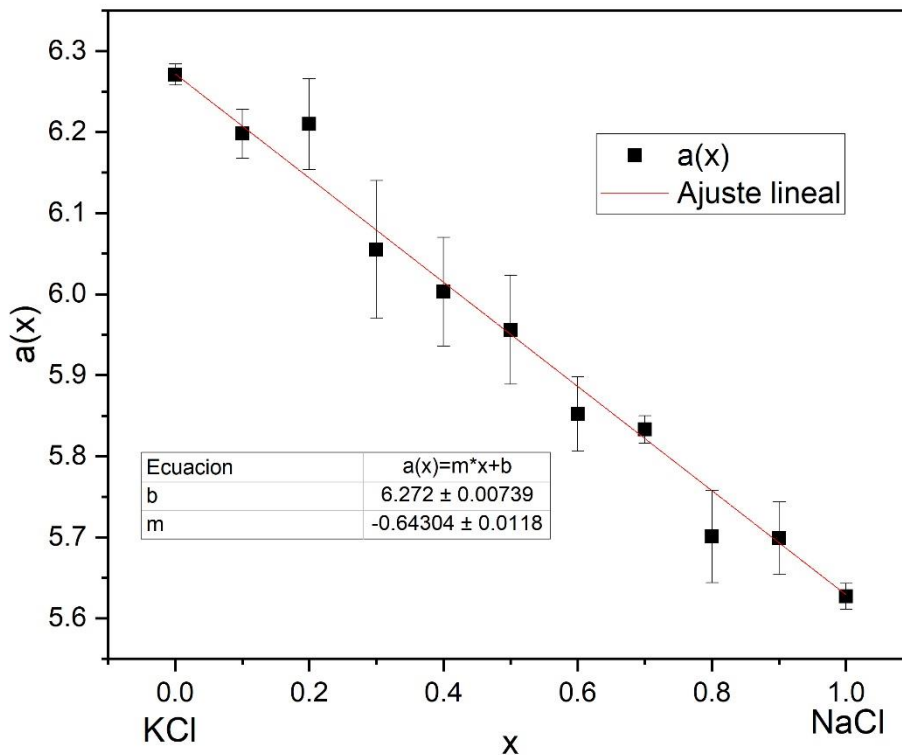


Fig. 20: Parámetro a experimental de los sistemas NaCl-KCl en función de la composición

A igual que el sistema híbrido NaBr-KBr, los sistemas mixtos de cloruros cumplen la ley de Vegard (Fig. 20) presentando ligeras variaciones (expresadas mediante la desviación estándar), pero que al igual que con el sistema anterior estas, están asociadas a la dificultad experimental de tener únicamente el cristal mixto, sin embargo, el comportamiento sigue siendo lineal y tiene congruencia con lo obtenido mediante los cálculos de optimización de SIESTA para las soluciones sólidas de NaCl-KCl. Todo esto se asocia a la metaestabilidad de este tipo de soluciones sólidas y lo que observamos en difracción de rayos X, no es del todo un cristal mixto, sino una colección de sus reactantes junto con el cristal mixto, teniendo así un comportamiento similar al observado para las soluciones sólidas de NaBr-KBr.

La Fig. 21 muestra los patrones de difracción de rayos X de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$ medidos en diferentes tiempos y a condiciones ambientales. Aquí, se observa que los picos agudos están presentes desde el tiempo cero, pero a partir del tercer día muchos picos se desplazan hacia ángulos dos theta inferiores ($29-30^\circ$, aparición del NaCl) o superiores (41° , desaparición del KCl), lo que indica el proceso de separación en las fases puras NaCl y KCl. No se observaron otras fases.

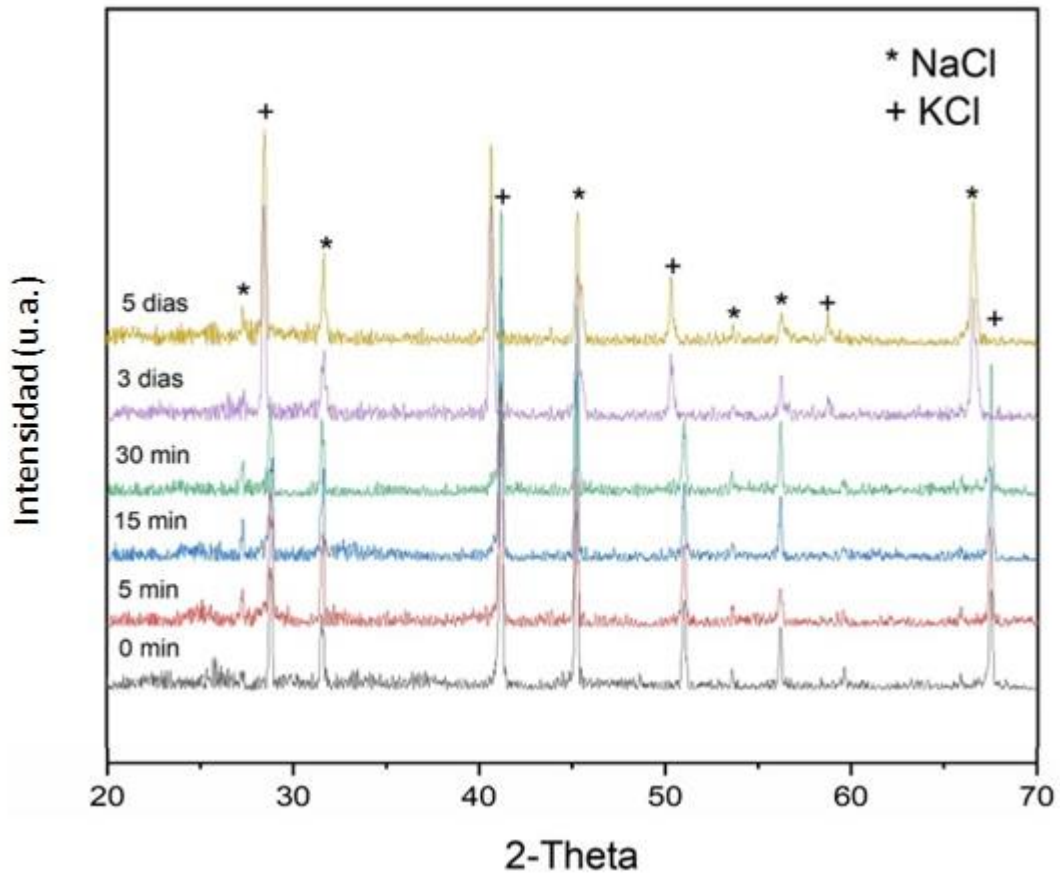


Fig. 21: Patrones de difracción de rayos X de la solución sólida $Na_{0.5}K_{0.5}Cl$ a lo largo del tiempo

El proceso de separación afecta la cristalinidad de la muestra que se monitorea en la Fig. 22 con el FWHM y la medición de la intensidad máxima del pico ubicado alrededor de $29-30^\circ$ para solución sólida de cloruros $Na_{0.5}K_{0.5}Cl$.

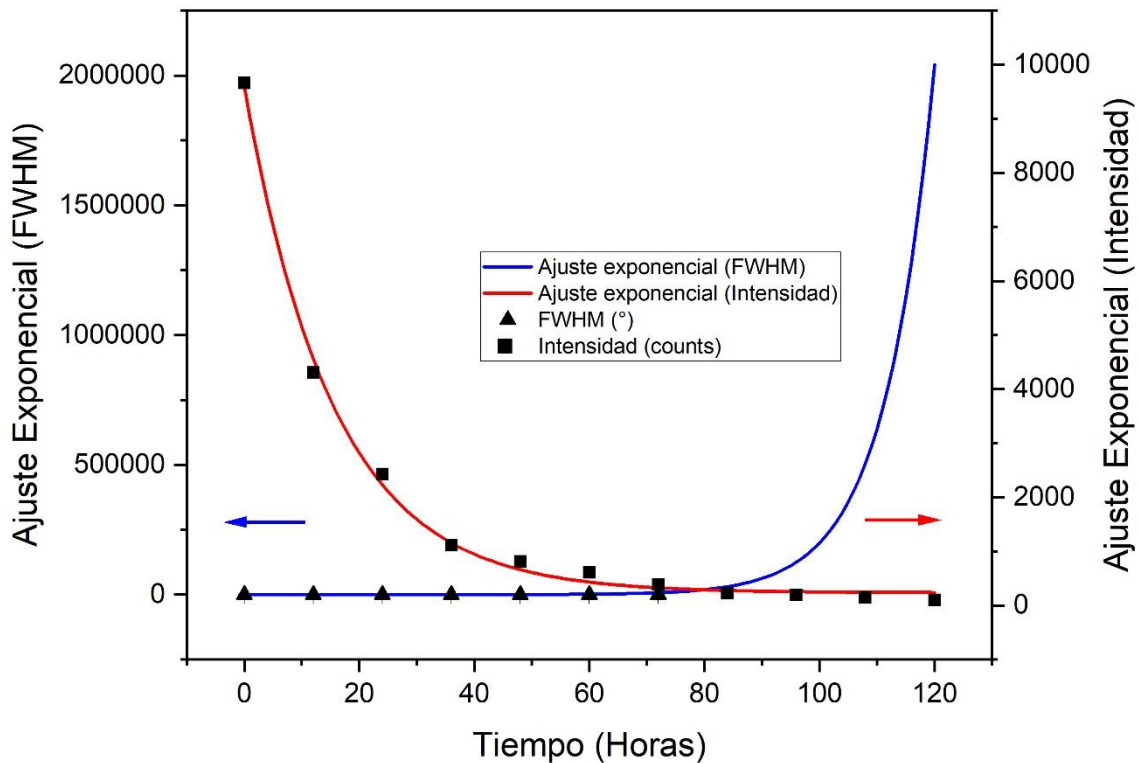


Fig. 22: FWHM (azul) e intensidad máxima (rojo) del pico de Bragg a 29.3° (Cristal desordenado) del sistema mixto $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$ en bulto a lo largo del tiempo

Para este sistema el parámetro δ presenta un valor de 11.5% por lo que es esperable que el sistema sea inestable a condiciones ambientales, además, el estudio de la cristalinidad del sistema $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$ se realizó con condiciones similares que las empleadas para el sistema NaBr-KBr , pero en este caso hay una desaparición total del pico de difracción ubicado a 29.3° del sistema mixto. Esta es la razón por la cual la curva exponencial FWHM no tiene puntos medidos después de 82h, y la intensidad máxima es cero. Después de 82 h hay una separación completa del cristal mixto en sus fases puras.

4.2.2.2 Resultados de SEM

La Fig. 23 muestra las micrografías a diferentes ampliaciones de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$. Se observa una superficie continua con algunos surcos y rugosidades para la muestra recién cristalizada. Es de notar que el crecimiento de la muestra generó placas que se fueron apilando una sobre la otra, lo cual se aprecia en las micrografías como líneas diagonales que cruzan toda la muestra.

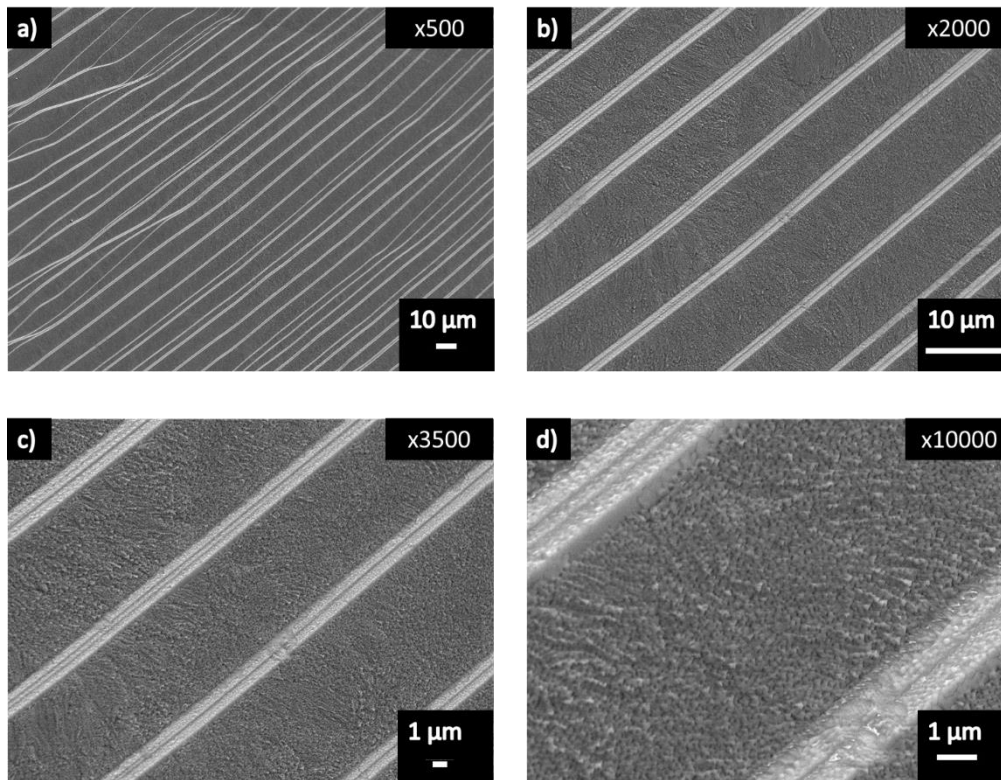


Fig. 23: Micrografías SEM típicas de un monocristal recién crecido de $(Na_{0.5}K_{0.5})Cl$ a diferentes aumentos

Aunque la muestra recién cristalizada fue introducida a la cámara de vacío del microscopio electrónico de barrido, se logra observar que a bajas amplificaciones el cristal es una superficie continua, pero a 10000 amplificaciones se aprecia que el cristal no tiene una superficie lisa, sino bastante rugosa. Dicho lo anterior, se tomaron diferentes micrografías en función del tiempo para observar dicho fenómeno.

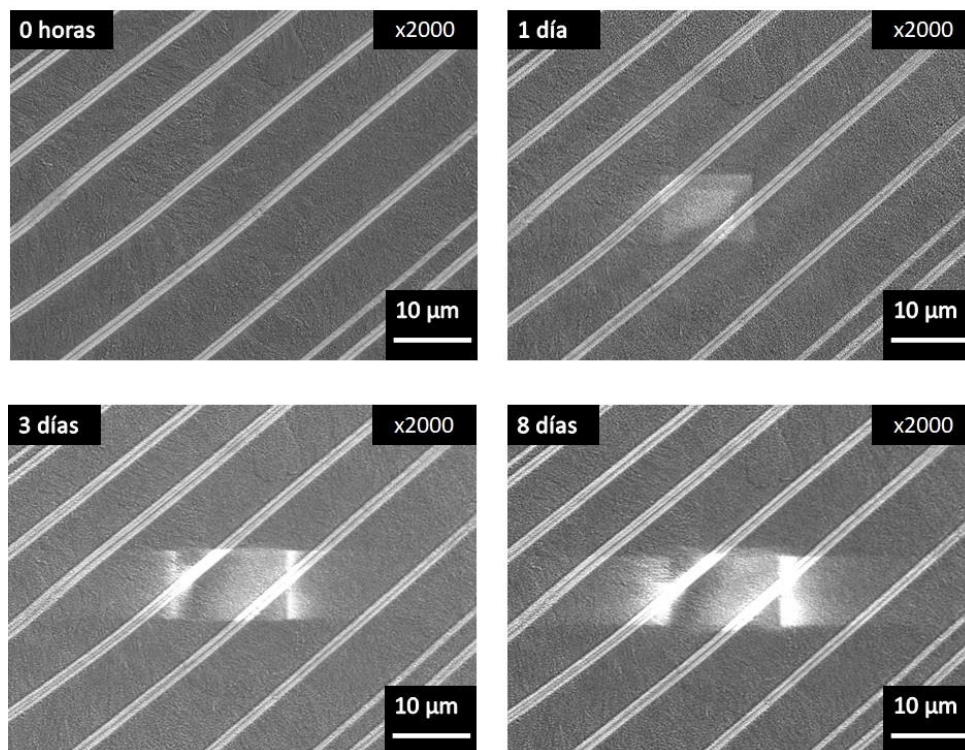


Fig. 24: Micrografías SEM a temperatura ambiente de un monocristal del sistema mixto $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$ tomadas a 0 h, 1 día, 3 días y 8 días después de la cristalización

Las muestras se midieron durante varios días para estudiar la evolución de la morfología superficial. La morfología superficial del cristal de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$ no cambió significativamente después de 8 días (Fig. 24). Sin embargo, este cristal es dañado por el haz de electrones aunado a una acumulación de carga. En general, la superficie se mantiene sin grandes cambios incluso cuando se desarrolla la separación del cristal mixto y cambia la microestructura interna.

4.3 Sistema NaI-KI

4.3.1 Resultados computacionales

4.3.1.1 Predicción de cristal $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$

Finalmente, la última predicción cristalina fue para el sistema NaI-KI en donde, de manera similar a los sistemas previamente descritos en esta tesis, los resultados tienen congruencia con lo reportado en la literatura de manera experimental (fichas PDF mencionadas más adelante) y se ven resumidos en la siguiente tabla (Tabla 12).

Tabla 12: Celdas de mínima energía obtenidas después del cálculo predictivo del sistema híbrido NaI-KI

Fórmula	Energía (eV)	a (Å)	v (Å ³)	Grupo espacial
NaI	-2420.4660	6.3575	256.9576	$Fm\bar{3}m$
KI	-2410.5652	6.8828	326.06517	$Fm\bar{3}m$
$Na_{0.5}K_{0.5}I$	-2412.8956	6.6834	298.5282	$Fm\bar{3}m$

Los parámetros de celda calculados por esta metodología se pueden comparar con lo reportado en la literatura, por ejemplo, el parámetro “ a ” de 6.473 Å ha sido reportado para NaI (PDF: 00-006-0302) y para KI (PDF: 00-004-0471) un parámetro “ a ” de 7.066 Å. Para las celdas encontradas por USPEX, aparece una completa congruencia entre los datos experimentales y los valores calculados, teniendo errores máximos de hasta 0.2 Å para materiales puros. Mientras tanto, el parámetro de celda calculado para su sistema híbrido $Na_{0.5}K_{0.5}I$ toma un valor de $a = 6.6833$ Å. Vale la pena mencionar que para el sistema mixto $Na_{0.5}K_{0.5}I$ no hay evidencia experimental para comparar, sin embargo, el parámetro calculado toma un valor intermedio entre los precursores.

De manera similar que para los sistemas mixtos NaBr-KBr y NaCl-KCl, se calcularon pseudopotenciales en todo el rango de composiciones tales que sirvieron para calcular el parámetro de red “ a ” para las soluciones sólidas con fórmula $Na_xK_{1-x}I$ que se observan en la siguiente tabla (Tabla 13):

Tabla 13: Cálculo del parámetro “ a ” en todo el rango de composición del sistema NaI-KI mediante SIESTA

Composición	a (Å)
KI	6.5847
0.1	6.5197
0.2	6.4548
0.3	6.3898
0.4	6.3249
0.5	6.2600
0.6	6.1950
0.7	6.1301
0.8	6.0651
0.9	6.0002
NaI	5.9353

Los parámetros de red “ a ” calculados mediante SIESTA siguen la ley de Vegard y presentan un comportamiento lineal conforme el material adquiere un carácter cada vez más cercano a NaI. Para

los tres sistemas estudiados en esta tesis se presenta una metodología de predicción de estructura cristalina que permite una correcta estimación de la simetría de la solución sólida, además, con la simetría del sistema altamente desordenado es posible calcular las demás propiedades (en este caso, parámetro de red “a”) en todo el rango de composición y siguiendo la ley de Vegard [38].

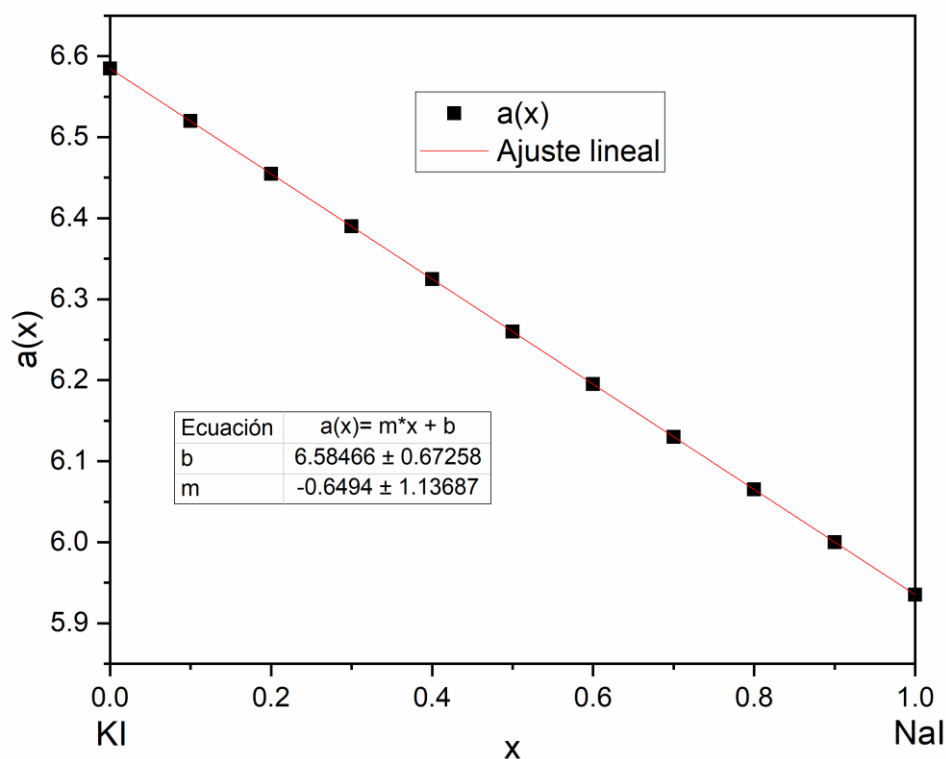


Fig. 25: Parámetro a calculado con SIESTA del sistema $Na_xK_{1-x}I$

Como se puede observar, en todos los casos bromuros (Fig. 3), cloruros (Fig. 17) y ioduros (Fig. 25), el parámetro a calculado por SIESTA cumple la ley de Vegard, siendo esta un excelente punto de partida para estimar cómo se comporta el sistema desordenado experimental y de corroboración de la metodología propuesta para la generación de pseudopotenciales híbridos.

4.3.1.2 Resultados de PHONOPY

Siguiendo la misma tendencia, pero ahora aplicada para el sistema NaI-KI, el cálculo de las frecuencias fonónicas permite a su vez el cálculo de la energía libre de Helmholtz y con ello una interpretación sobre la estabilidad de la solución sólida a condiciones ambientales, dichos resultados se ven descritos en la siguiente figura (Fig. 26):

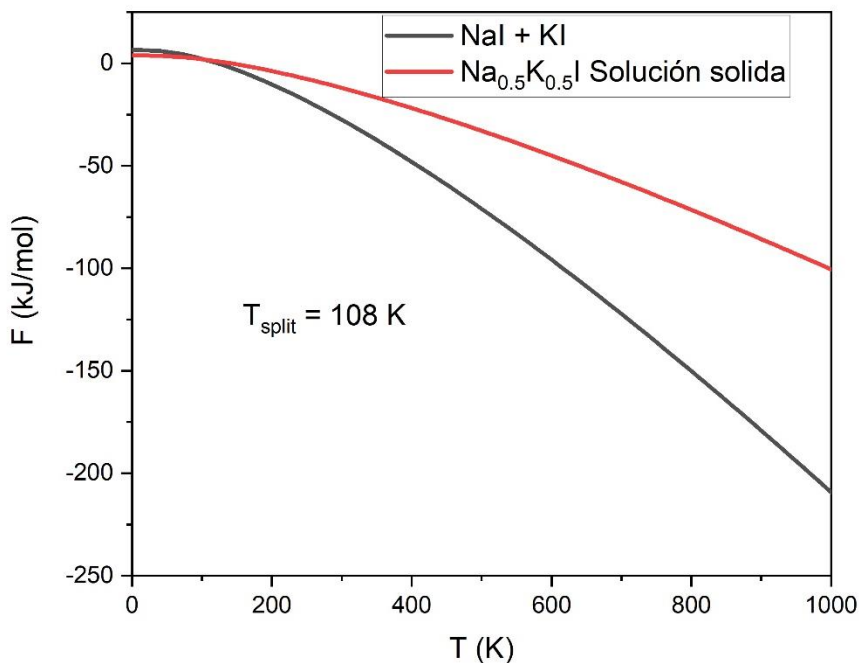


Fig. 26: Energías libres de Helmholtz calculadas F en función de la temperatura. Línea roja corresponde al sistema híbrido $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$, línea negra a la suma de las energías libres de los sistemas puros NaI y KI

Se observa que aproximadamente a 108 K existe una intersección entre la línea de la energía de Helmholtz de las soluciones sólidas de los yoduros y la línea de la suma de las energías de Helmholtz de los sistemas puros. Lo cual nos habla que por lo menos para este sistema híbrido la estabilidad se ve cada vez más mermada, siendo este último el menos estable de todos los compuestos estudiados en esta tesis.

Todas estas soluciones sólidas presentan la peculiaridad de que presentan una temperatura de separación a la cual los precursores pueden formar el cristal mixto. Esta temperatura al estar cada vez más alejada de la temperatura ambiental provoca que el sistema sea cada vez menos estable a dichas condiciones. Las brechas energéticas necesarias para estabilizar el cristal mixto se ven incrementadas generando que los sistemas híbridos sólo puedan existir por unos cuantos minutos.

Estos estudios abren el panorama de que un sistema híbrido (con anión fijo) isoestructural de haluros alcalinos no es estable a condiciones ambientales y presenta un reto experimental en todos los ámbitos. Además de que los cálculos presentados dan pauta de qué esperar en lo experimental.

4.3.2 Resultados experimentales

4.3.2.1 Difracción de monocristal: Estudio de la estabilidad térmica

De la misma manera que para la solución sólida de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$, se colectaron datos de difracción de monocristal para la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$; sin embargo, por la naturaleza de estas soluciones sólidas, la colección de datos cristalográficos resulta ser una labor desafiante.

En el caso del sistema de ioduros NaI-KI , se observó el mismo fenómeno que en el caso del sistema NaBr-KBr . No fue posible medir un patrón de difracción completo a T ambiental, sin embargo, los picos de Bragg observados en estas condiciones permiten refinar el parámetro de la celda cúbica: $a = 6.837(6) \text{ \AA}$, correspondiente a un volumen para la celda unitaria $V = 319.6 \text{ \AA}^3$, resultados no tan alejados de lo observado computacionalmente. Una muestra expuesta a condiciones ambientales durante unas horas da una imagen de rotación (eje de rotación: φ ; tiempo de exposición: 2 horas) presentando únicamente anillos de Debye-Scherrer de alta intensidad (Fig. 27):

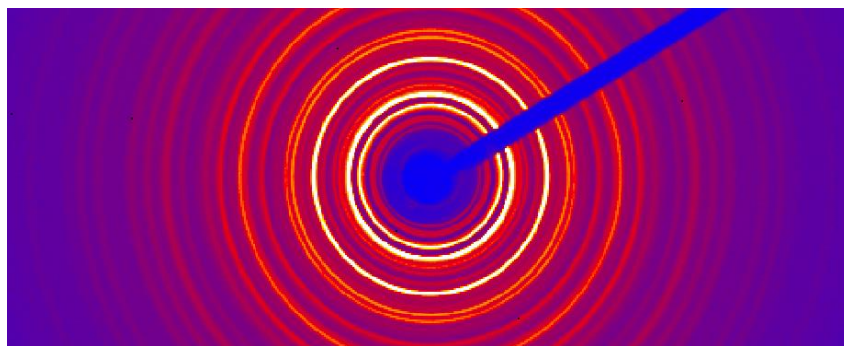


Fig. 27: Anillos de Debye-Scherrer del sistema $\text{NaI} + \text{KI}$

Con ello se corrobora la dificultad de coleccionar datos suficientes en condiciones ambientales para refinar una estructura, además, la metaestabilidad del sistema se ve reflejada en la obtención de los anillos de Debye-Scherrer correspondientes a los sistemas puros $\text{NaI} + \text{KI}$ en forma de polvo.

Posterior a 20 minutos de la colección de los datos cristalográficos y de obtener la matriz de orientación del monocristal, por lo menos a temperatura ambiente se comienza a observar la separación del cristal mixto en sus precursores. Por tal motivo se colectaron datos de difracción y sus respectivos anillos de Debye-Scherrer durante dos horas, resultados que se pueden observar en la Fig. 27.

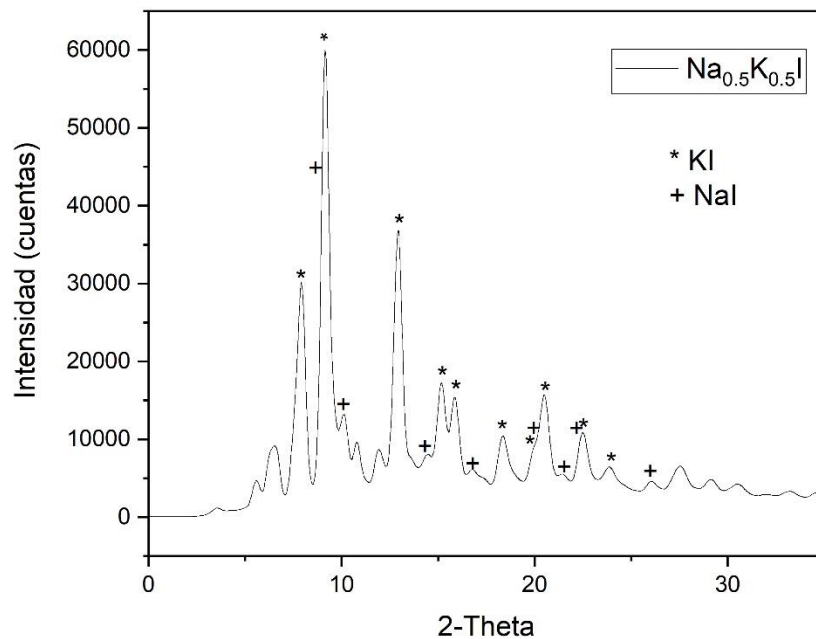


Fig. 28: Patrón de difracción de rayos X de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ obtenido mediante la reconstrucción de los anillos de Scherrer

Como se puede observar en la Fig. 28, posterior a las dos horas de la recolección de datos y de la reconstrucción de los anillos de Debye-Scherrer en un patrón de difracción unidimensional es notorio que el cristal mixto ha colapsado en su totalidad en sus reactantes NaI y KI del mismo modo que sucedió para la solución sólida de bromuros, lo cual confirma una separación del tipo espinodal para los sistemas de este tipo.

4.3.2.2 Difracción en difractómetro de polvos

La Fig. 29 muestra los patrones de difracción de rayos X de las soluciones sólidas $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$, en el rango completo de composición, de las cuales es notorio la aparición de fases indeseables.

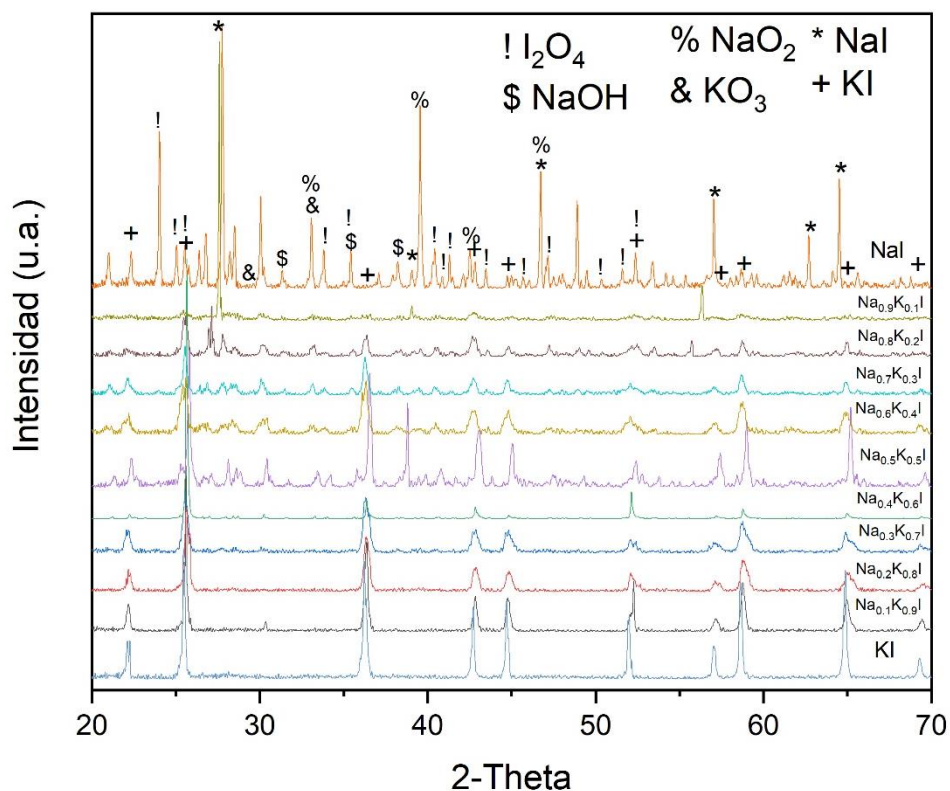


Fig. 29: Patrones de difracción de rayos X en el rango completo de composición de la solución sólida $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{I}$

De manera similar a lo descrito a los dos sistemas anteriores, para la solución sólida de yoduros ocurre que las intensidades de los picos dependen de la concentración de Na y K, pero también de la orientación preferencial de los cristales.

Cabe mencionar que la estabilidad química del NaI es menor que la de los otros materiales utilizados en este trabajo debido a su naturaleza altamente higroscópica [40]. Esto se refleja en el patrón de difracción de rayos X, encontrando diferentes fases indeseables como NaOH (PDF: 01-078-0188), I_2O_4 (PDF:01-080-5259) y NaO_2 (PDF: 01-089-5949) asociadas a su alta reactividad al ser expuesta al medio ambiente.

Al igual que en el material anterior, se determinó el parámetro "a" en función de la composición del catión Na^+ , sin embargo, observando la alta inestabilidad de este tipo de soluciones sólidas no se observa un patrón claro en los siguientes resultados (Tabla 14):

Tabla 14: Determinación del parámetro "a" en función de la composición para el sistema mixto NaI-KI

Composición	a (Å)
KI	6.271 (25)
0.1	6.198 (28)
0.2	6.21 (32)
0.3	6.055 (80)
0.4	6.003 (79)
0.5	5.956 (43)
0.6	5.852 (69)
0.7	5.833 (46)
0.8	5.701 (26)
0.9	5.699 (58)
NaI	5.627 (55)

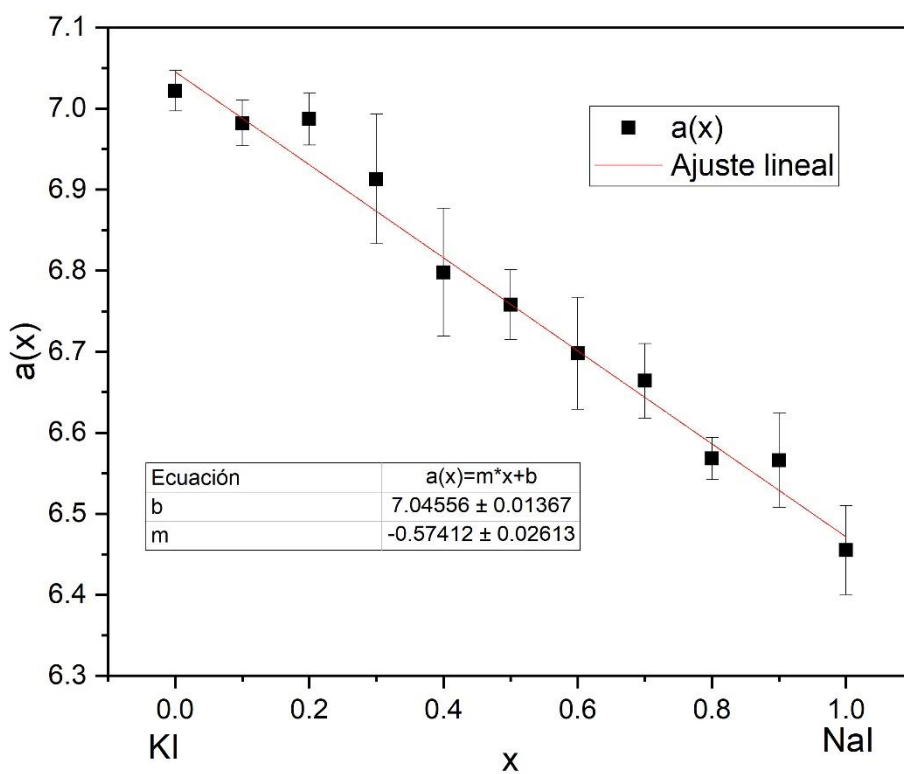


Fig. 30: Parámetro a experimental de los sistemas NaI-KI en función de la composición

Este tipo de soluciones solidas que tienden a separarse en sus reactantes de manera abrupta provocan que el cálculo del parámetro de red "a" resulte un desafío, aun considerando la presencia

de fases indeseables generadas por la reacción del material con el medio ambiente, dicho lo anterior, estas mismas mantienen un comportamiento lineal cumpliendo la ley de Vegard (Fig. 30) al igual que con los sistemas NaBr-KBr y NaCl-KCl, además de que presentan similitudes con lo calculado mediante las optimizaciones de SIESTA, generando así una congruencia entre lo experimental y lo calculado.

Al que igual que con los demás materiales previamente estudiados, se midieron diferentes patrones de difracción del sistema altamente desordenado $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ en función del tiempo, como se observa en la Fig. 31.

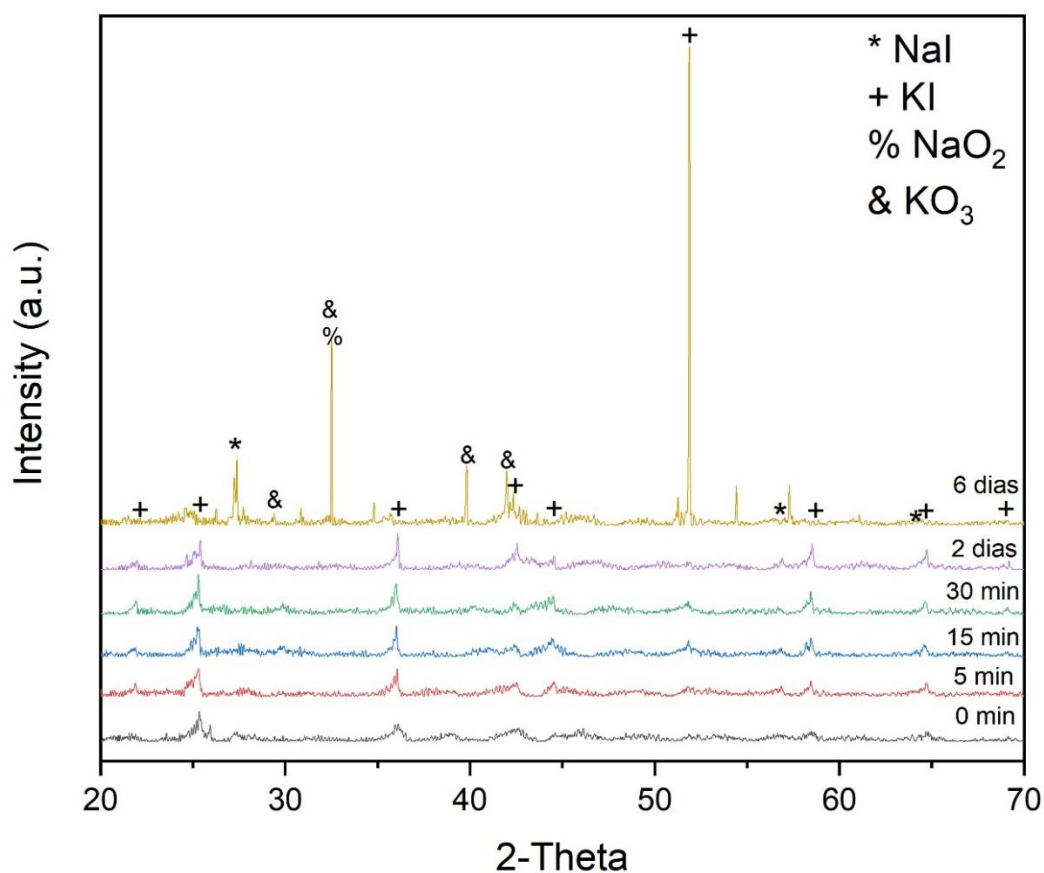


Fig. 31: Patrones de difracción de rayos X de polvos de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ a lo largo del tiempo

La estabilidad de los materiales a una composición 50-50 se evaluó por difracción de rayos X en función del tiempo a temperatura ambiente. En la Fig. 31 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ medidos a diferentes tiempos y a temperatura ambiente. En el tiempo cero, se forma el cristal mixto y los cationes Na^+ y K^+ ocupan las posiciones (0,0,0) de

la celda unitaria. Esto se observa mediante picos anchos con intensidades bajas. A medida que transcurre el tiempo, el cristal mixto no es estable y las fases NaI y KI inician el proceso de separación. Estos picos se convierten en picos agudos después de dos días, identificando las fases NaI (PDF: 00-006-0302), KI (PDF: 00-004-0471), NaO₂ (PDF: 01-089-5949) y KO₃ (PDF: 04-007-2163). La exposición a las condiciones ambientales promueve la formación de fases indeseables como NaO₂ y KO₃, debido a la naturaleza higroscópica de las fases de yoduro.

Las observaciones en la Fig. 31 pueden ser engañosas, tal y como se analiza a continuación en la Fig. 32, el proceso de separación comienza casi de inmediato.

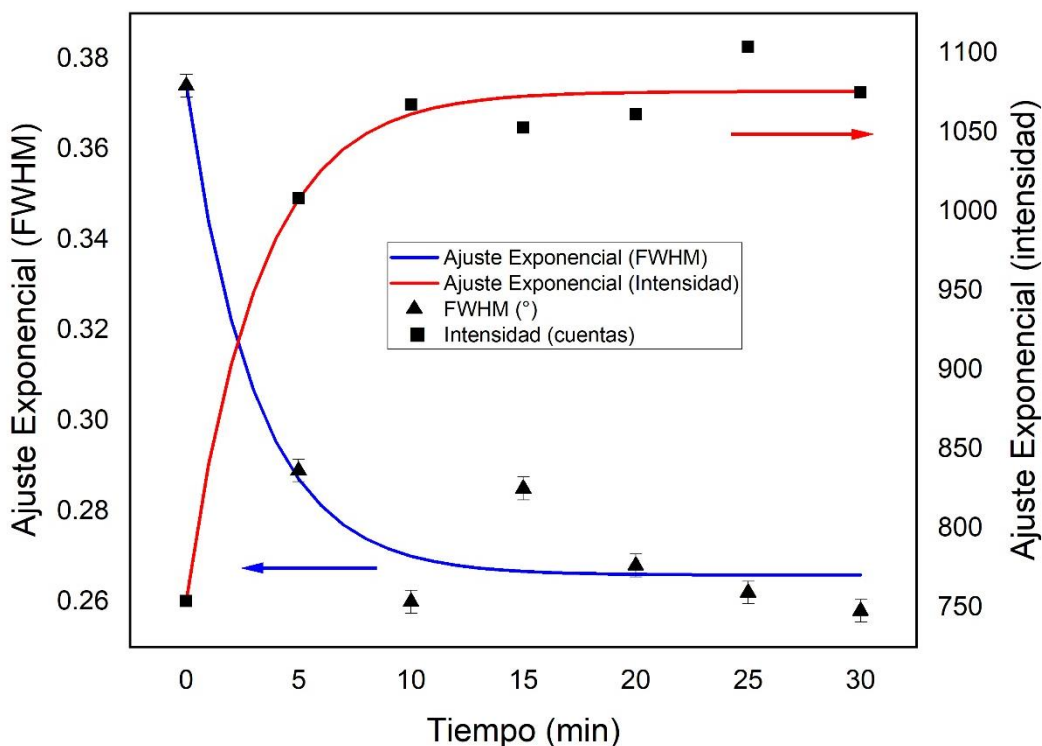


Fig. 32: FWHM (azul) e intensidad máxima (rojo) de la aparición del pico de Bragg a 25.4° (KI) del sistema mixto Na_{0.5}K_{0.5}I en bulto a lo largo del tiempo

El proceso de separación afecta la cristalinidad de la muestra que se monitorea en la Fig. 32 con el FWHM y la medición de la intensidad máxima del pico ubicado alrededor de 25-26° (reflexión asociada al pico (200)) en 2θ para solución sólida de yoduros Na_{0.5}K_{0.5}I.

En la Fig. 32 ambas curvas, FWHM e intensidad máxima, tienen un comportamiento exponencial. Cuando se forma el cristal mixto, el FWHM tiene el valor máximo en el tiempo cero. A medida que transcurre el tiempo, el FWHM disminuye rápidamente, lo que indica la separación del cristal híbrido hasta que se estabiliza en las dos fases formadoras de polvo, NaI y KI, por separado. La intensidad máxima en función del tiempo tiene un comportamiento consistente con una intensidad de 750 conteos en el tiempo cero que aumenta rápidamente y alcanza una meseta (1065

conteos) a medida que ocurre el proceso de separación del cristal el cual ocurre en tan sólo minutos después de la obtención del mismo.

4.3.2.3 Resultados de SEM

La Fig. 33 muestra las micrografías a diferentes ampliaciones de la solución sólida de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ la cual presenta gran cantidad de granos y diferencias significativas de contraste de donde se infiere que la descomposición del monocristal comenzó antes de iniciar el experimento de microscopía (12 minutos desde el montaje de la muestra y el vacío que se logra en la cámara SEM).

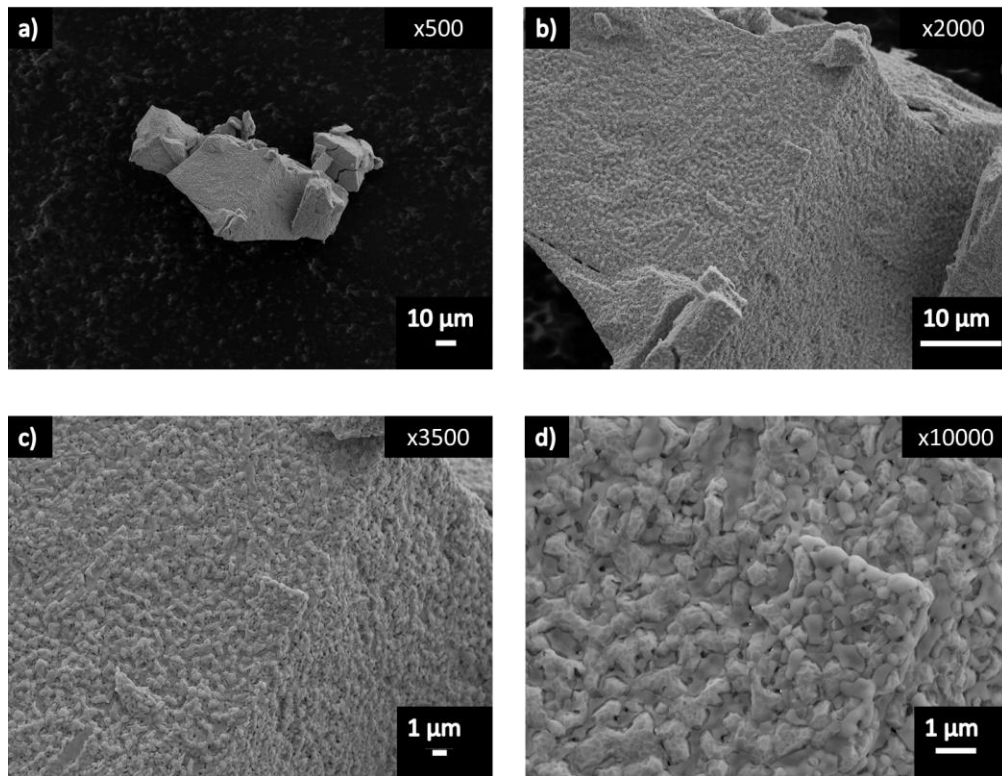


Fig. 33: Micrografías SEM del sistema $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{I}$, a diferentes aumentos

Es claro que la muestra se encuentra totalmente separada en sus reactantes y que inicialmente existió un monocristal dado por la presencia de aristas y vértices que estarían asociados al monocristal de la solución sólida, pero además, era probablemente un cristal cúbico (2 caras a 90°). Para entender mejor el fenómeno de descomposición del sistema, en la figura 34 se visualiza la obtención de las micrografías en función del tiempo.

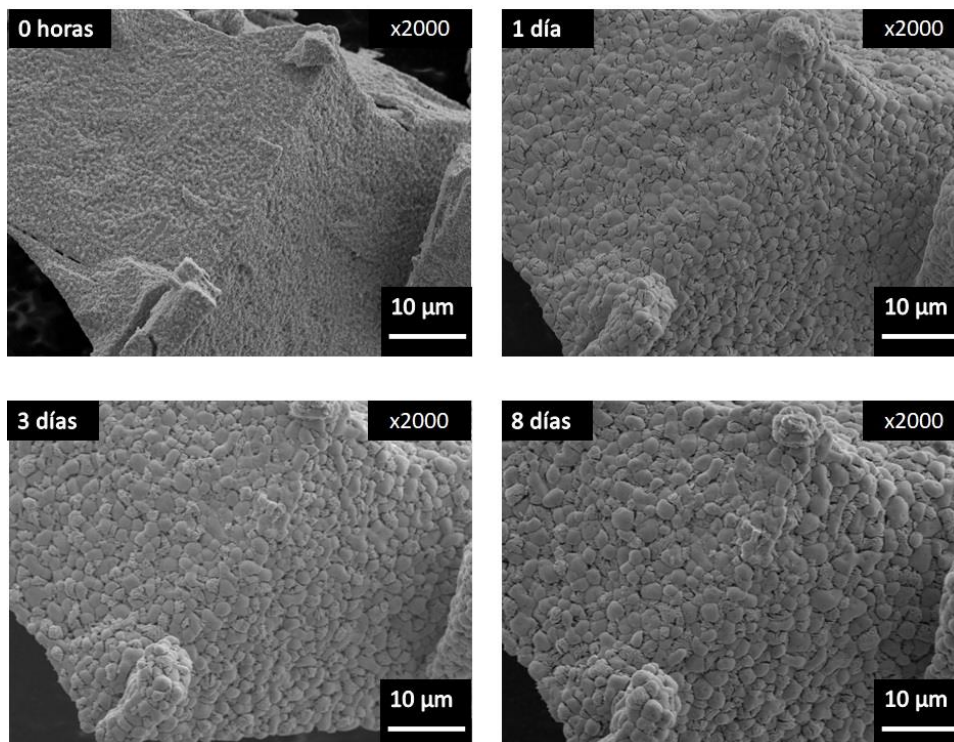


Fig. 34: Micrografías SEM a temperatura ambiente de un monocristal del sistema mixto $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ tomadas a 0 h, 1 día, 3 días y 8 días después de la cristalización

Las muestras se midieron durante varios días para estudiar la evolución de la morfología superficial. La Fig. 34 muestra las micrografías de la solución sólida de $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{I}$ en función del tiempo. Después de un día, la superficie cambia de una superficie rugosa a una superficie granular como efecto del proceso de separación en el cristal, que probablemente se acelere por el comportamiento higroscópico de la sal que da como resultado granos más grandes (8 días en Fig. 34). Los resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos en las Fig. 26 (resultados phonopy) donde se describe el carácter metaestable de la solución sólida de yoduros.

4.4 El sistema $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$

Finalmente, está el caso del sistema binario $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$, el cual se estudió de manera teórica y experimental. En primera instancia es de mencionar que para los cálculos predictivos del sistema híbrido $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cl}_2$ no se logró ninguna convergencia en ninguna de las estructuras prueba generadas por el software USPEX, lo cual ya denotaba una imposibilidad en el caso computacional.

Posteriormente para las pruebas experimentales se obtuvo únicamente una mezcla mecánica de óxidos de los metales correspondientes de los reactivos (Fig. 35), muy diferente a lo obtenido para los sistemas en los que se emplearon metales del grupo 1A. Para esta mezcla ($\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$), el patrón de difracción (imagen de rotación sobre el Stadivari) muestra anillos de Debye-Scherrer sobre un fondo de baja dispersión:

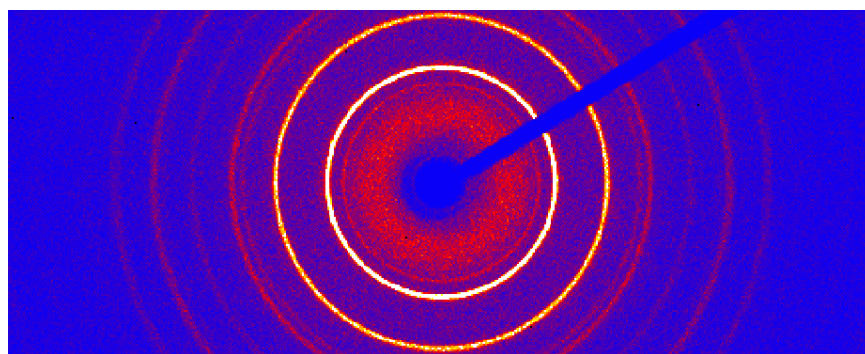


Fig. 35: Anillos de Debye-Scherrer de los óxidos resultantes MgO-CaO

El patrón de difracción unidimensional calculado sobre esta imagen de difracción muestra la presencia de los óxidos de magnesio y de calcio (Fig. 36), lo que denota que lo analizado en difracción no corresponde al sistema $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cl}_2$.

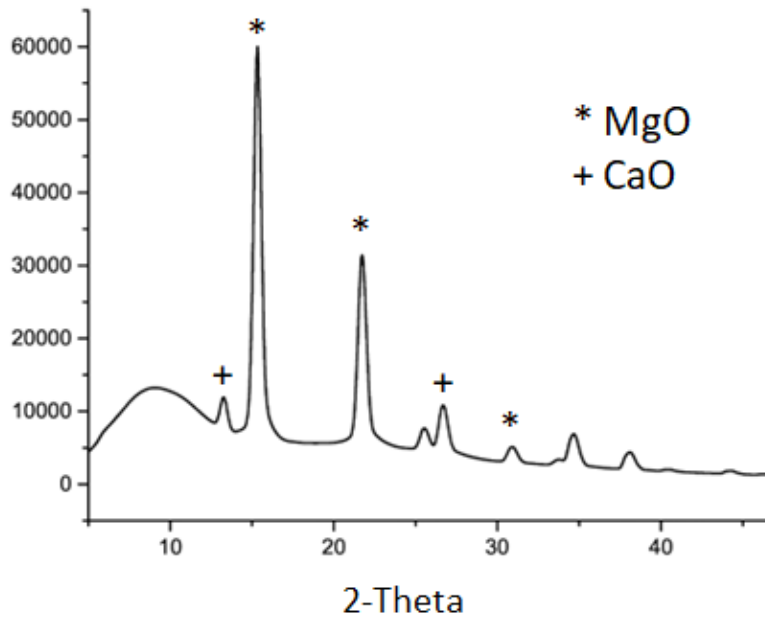


Fig. 36: Patrón de difracción de los óxidos resultantes MgO + CaO

El hecho de obtener óxidos de los metales de los reactantes empleados en este experimento se debe a que los metales que pertenecen al grupo II A tienden a formar enlaces iónicos con el oxígeno ambiental sobre los cloruros presentes en la síntesis, en consecuencia, el sistema únicamente forma óxidos con los metales de los reactantes.

Lo anterior se puede explicar desde el punto de vista energético, teniendo que la energía de celda para el MgO es de -3.054 eV/átomo y del MgCl₂ es de -2.266 eV/átomo, teniendo una preferencia energética del Mg para formar enlaces iónicos con el oxígeno sobre el cloro, lo cual se observó en el patrón de difracción unidimensional. Para el CaO se tiene una energía de celda de -3.307 eV/átomo y para el CaCl₂ se tiene -2.803 eV/átomo, con lo que presenta el mismo comportamiento que con el anteriormente descrito.

Finalmente, para sistemas de este tipo podemos concluir que existe una imposibilidad geométrica para generar un sistema híbrido del tipo: Mg_xCa_{1-x}Cl₂, debido a que los reactantes involucrados tienen simetrías totalmente diferentes, teniendo para el MgCl₂ un grupo espacial $R\bar{3}m$ y para el CaCl₂ se tiene un grupo espacial $Pn\bar{1}m$. Impidiendo así una sustitución de una especie sobre otra por no tener grupos espaciales isoestructurales para formar sistemas híbridos para soluciones sólidas.

4.5 Resumen de resultados

- El estudio de los materiales híbridos $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{X}$ ilustra que un algoritmo genético, como USPEX, es adecuado para predecir la estructura cristalina de un sistema desordenado simple, siempre que se logre la construcción de un pseudopotencial adecuado para los sitios cristalográficos ocupados por una especie híbrida. Esto permite la predicción correcta de la celda de mínima energía. En el caso de la solución sólida $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Br}$, la estructura teórica predicha por USPEX es consistente con la determinada por difracción de rayos X de monocristal a 328 K. Sin embargo, como predijo Arthur Tobolsky [16], los sistemas mixtos $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{X}$ son inestables, incluso a temperatura ambiente, y su propensión a descomponerse lentamente en los haluros puros se observó claramente mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La separación tipo espinodal de estos compuestos sólo puede evitarse manteniendo los cristales a altas temperaturas (por arriba de las temperaturas calculadas donde se cruzan la energía libre de Helmholtz para los sistemas híbridos y la suma de energías de los sistemas puros). En tales condiciones, el material es transparente a la luz visible, mientras que los cristales se vuelven opacos y quebradizos a temperatura ambiente (Se calculó la celda de mínima energía mediante códigos de predicción cristalina como USPEX utilizando la aproximación del cristal virtual VCA para poder modelar el desorden cristalográfico en un sistema mixto de esta naturaleza.

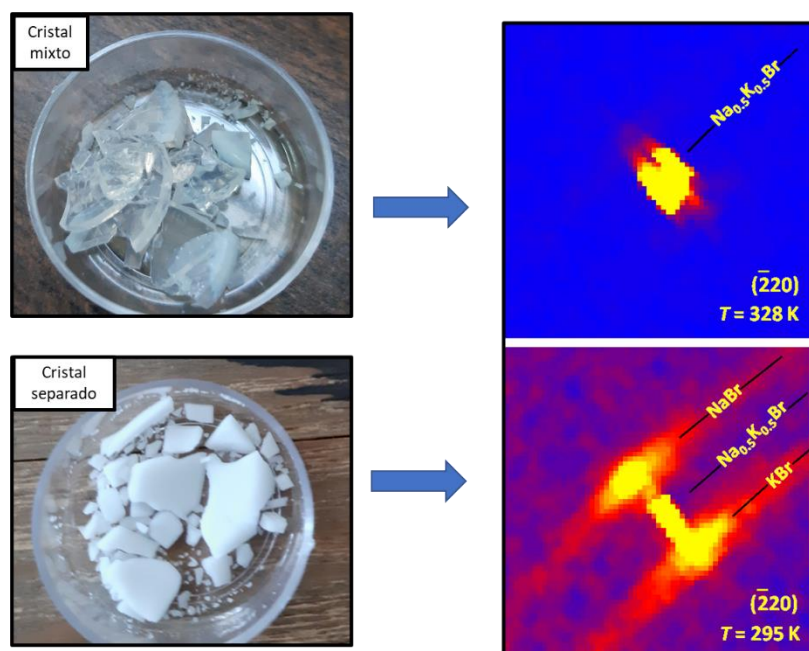


Fig. 37: Separación del cristal mixto en sus reactantes

Estos resultados son consistentes con las observaciones de Tobolsky y otros trabajos más recientes, donde los autores mencionan la dificultad de obtener muestras monocristalinas de haluros alcalinos mixtos [15]. En resumen, la predicción correcta de la estructura cristalina para un material desordenado utilizando un algoritmo genético y potenciales híbridos es un resultado nuevo e inesperado y las estructuras cristalinas podrían usarse como punto de referencia para el desarrollo de futuros algoritmos. Desde el punto de vista experimental para el sistema de bromuros, se observaron picos de Bragg de rayos X monocristalinos bien definidos para un sistema bifásico incluso cuando este material se informa universalmente como no miscible.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

- Se calculó la celda de mínima energía mediante códigos de predicción cristalina como USPEX utilizando la aproximación del cristal virtual VCA para poder modelar el desorden cristalográfico en un sistema mixto de esta naturaleza.
- La celda calculada con USPEX tiene congruencia con la determinada mediante difracción de rayos X de monocristal, encontrando así el mismo sistema cristalino y parámetro de celda para el sistema NaBr-KBr.
- Los sistemas presentan una metaestabilidad y descomposiciones del tipo espinodal que fueron visualizadas mediante el software PHONOPY, encontrando temperaturas de “Split” de 150 K, 214 K y 108K para bromuros, cloruros y yoduros respectivamente, que corresponden a la temperatura a la cual los sistemas son obtenibles a partir de sus precursores.
- Para temperaturas mayores a la de “Split” los sistemas necesitan un suministro de energía para poder mantenerse, por lo menos, a condiciones ambientales, de manera contraria tenderán a separarse en sus precursores.
- Mediante difracción de rayos X de monocristal del sistema NaBr-KBr se observó claramente la descomposición del tipo espinodal mediante el seguimiento del pico indexado ($\bar{2}20$), en el cual se vislumbra cómo el pico asociado al sistema monocristalino se separa en satélites asociados a picos de difracción de los reactantes para su posterior transformación en anillos de Debye-Scherrer.
- El cálculo de parámetro de red mediante difracción de rayos X de polvos se ve dificultado debido a que los materiales son inestables a condiciones ambientales y al momento de realizar el cálculo este presenta errores, principalmente para el sistema de yoduros.
- En el sistema NaBr-KBr, a medida que transcurre el tiempo, el FWHM disminuye rápidamente, lo que indica la separación del cristal híbrido hasta que se estabiliza en las dos fases de polvo, NaBr y KBr, por separado.
- En el caso del sistema mixto NaCl-KCl se monitoreó la desaparición total del pico de difracción ubicado a 29.3° que nos indicó que después de 82 h hay una separación completa del cristal mixto en sus primeras fases puras.
- Mediante microscopia electrónica de barrido se corroboró lo observado mediante difracción de rayos X, los sistemas tienden a separarse en sus precursores en función del tiempo formando granos y colapsando la estructura monocristalina inicial.
- Para el caso particular del sistema NaI-KI, el sistema al momento de ser introducido a la cámara del microscopio electrónico de barrido se encontraba totalmente separado en sus precursores. En el instrumento se logró visualizar cómo el material formaba granos de material cada vez más grandes en función del tiempo debido al carácter higroscópico del material.
- En el caso del sistema $MgCl_2$ - $CaCl_2$ un cálculo predictivo que considere un sistema híbrido, no converge, lo cual denota la inexistencia de sistemas híbridos de estas sales. Esto se comprueba experimentalmente obteniendo los óxidos de los metales involucrados en dicha síntesis.

CAPÍTULO 6: TRABAJO A FUTURO

Como se ha ido discutido a lo largo de este documento, la metodología planteada permite la predicción de la estructura cristalina de sistemas altamente desordenados generados a partir de una sustitución de átomos de diferente naturaleza al material hospedero.

La metodología se puede extrapolar a materiales diferentes a los estudiados, por ejemplo, se pueden estudiar aleaciones metálicas, semiconductores, sales inorgánicas, sales orgánicas, compuestos organometálicos, etc.

Si bien, el explorar mayor variedad de moléculas permite vislumbrar las limitantes computacionales de USPEX para sistemas híbridos, como tiempos de muestreo, optimización, así como, consumo de recursos computacionales como memoria RAM, memoria de disco, etc., entonces, al momento de llevar a cabo trabajos de este tipo, se deben optimizar estas variables computacionales para no saturar el clúster, así como acortar los tiempos de trabajo

El actual trabajo de tesis se puede extender a sistemas híbridos más complejos en los que no se limite únicamente a una especie híbrida, si no a dos. Es decir, esta tesis se limitó a estudiar sistemas del tipo NaX-KX, donde el halógeno se mantenía constante tanto para las fuentes de sodio, como de potasio. El trabajo se puede extender a tener los dos sitios cristalográficos ocupados por especies híbridas. Por ejemplo: el sistema NaCl-KBr, NaBr-KCl; así sucesivamente cubriendo los elementos de los grupos IA y VIIA hasta tener una amplia gama de cristales mixtos de los cuales al estudiar su estabilidad térmica se puede mapear zonas de composición más estables para los cristales mixtos de estas sales.

Siendo así, una perspectiva a futuro para poder extender aún más el trabajo actual y no sólo limitarse a tres sistemas con catión constante, si no a catión y anión variable.

CAPÍTULO 7: ANEXOS

7.1 Descripción del empleo del código predictivo USPEX

Tal y como se describió en la sección de detalles computacionales, el desarrollo de esta tesis para la predicción cristalina de los sistemas mixtos y puros se realizó mediante el código USPEX, del cual se presenta una entrada del mismo:

```
*****
*      TYPE OF RUN AND SYSTEM      *
*****
USPEX : calculationMethod (USPEX, VCNEB, META)
300   : calculationType (dimension: 0-3; molecule: 0/1; varcomp: 0/1)
1     : AutoFrac

% optType
enthalpy
% EndOptType

% atomType
Br Na
% EndAtomType

% numSpecies
1 1
% EndNumSpecies

% symmetries
195-230
% endSymmetries

*****
*      POPULATION      *
*****
50    : populationSize
50    : initialPopSize
50    : numGenerations
20    : stopCrit
0.0   : fracTopRand

*****
*      VARIATION OPERATORS      *
*****
0.50  : fracGene
0.20  : fracRand
0.20  : fracAtomsMut
0.10  : fracLatMut
*****
*      CONSTRAINTS      *
*****
% IonDistances
0.8 0.8
0.8 0.8
% EndDistances
*****
*      DETAILS OF AB INITIO CALCULATIONS      *
*****
% abinitioCode
2 2 2
% ENDabinit

% commandExecutable
mpirun -np 2 siesta < input.fdf > output
% EndExecutable

1     : numParallelCalcs
0     : whichCluster
```

La versión utilizada desde que comenzó el proyecto de tesis de doctorado fue la 10.4, para fechas actuales el software se encuentra en su versión v2022.1 que corresponde a tres versiones superiores a la empleada en este trabajo. La versión 10.4 era la más actual en el momento de comenzar los cálculos predictivos de esta tesis y para no incurrir en inhomogeneidades se optó por continuar con la misma.

El primer apartado:

```
*****
*          TYPE OF RUN AND SYSTEM          *
*****
USPEX : calculationMethod (USPEX, VCNEB, META)
300   : calculationType (dimension: 0-3; molecule: 0/1; varcomp: 0/1)
1     : AutoFrac
```

Se empleó el método USPEX para el apartado “calculationMethod”, el cual se encarga de la generación de las estructuras prueba y la selección de las mismas para la posterior generación, es el método genético por excelencia propuesto por el equipo de trabajo de Oganov. El código tiene implementados más métodos de muestreo población tales como: META, VCNEB, PSO, TPS, MINHOP, COPEX. El valor por default en el código es el método USPEX.

En “calculationType” se especifican las características físicas del compuesto a estudiar, tales como su dimensionalidad, si se trata de un cálculo molecular (orgánico para el código USPEX), finalmente el comando “varcomp” permite muestrear una composición variable con las especies involucradas, sin embargo, el gasto computacional aumenta drásticamente.

“AutoFrac” permite al sistema optimizar de manera automática los parámetros de variación para acelerar el cálculo y encontrar en menos tiempo la estructura de mínima energía.

```
% optType
enthalpy
% EndOptType

% atomType
Br Na
% EndAtomType

% numSpecies
1 1
% EndNumSpecies

% symmetries
195-230
% endSymmetries
```

Para los siguientes parámetros, USPEX nos permite optimizar no sólo la energía (enthalpy en “optType”) si no también volumen, dureza, densidad, bandgap, etc. Todo ello solamente si el código de optimización lo permite.

Para “atomType” y “numSpecies” es para la fórmula que queremos optimizar y predecir con USPEX, es de mencionar que USPEX no reconoce nombres de elementos que no se encuentren en la tabla periódica, dicho de otro modo, no reconoce las especies híbridas. Entonces se procede a nombrar el pseudopotencial de la especie híbrida como uno de sus componentes para que USPEX lo pueda reconocer e iniciar el cálculo predictivo.

Para este trabajo se emplearon únicamente las simetrías cúbicas debido a que los materiales prístinos son isoestructurales y cúbicos, además considerando la ley de Vegard, es de esperarse que el sistema híbrido se mantuviera isoestructural. Es de mencionar que estas simetrías citadas en la entrada de USPEX solamente son las de prueba y las empleadas para generar nuevos miembros para las generaciones posteriores, pero no limita a que posterior a una optimización se encuentren simetrías diferentes a las citas, siendo así únicamente un parámetro de inicio y no uno de restricción.

Finalmente, los parámetros más importantes son los de variación empleados en este trabajo, teniendo lo siguiente:

```
*****
*                VARIATION OPERATORS                *
*****
0.50 : fracGene
0.20 : fracRand
0.20 : fracAtomsMut
0.10 : fracLatMut
*****
```

Primeramente, la sumatoria de todos los parámetros que se empleen en esta sección deben de dar 1 para tener homogeneidad matemática. Como se esperaba que las estructuras optimizadas fueran isoestructurales y que tuvieran un carácter similar a sus antecesores recientemente optimizados se restringió a que las generaciones posteriores tuvieran construidas con un 50% de la anterior, un 20% generadas al azar empleando las simetrías previamente citadas, 20% con una mutación de las coordenadas atómicas de las estructuras de la generación anterior y finalmente un 10% generadas solamente con la mutación de los parámetros de red de la generación anterior.

Siendo así los parámetros introducidos en la entrada de USPEX para el cálculo predictivo de los sistemas híbridos y puros estudiados en este trabajo.

7.2 Producción de las primeras generaciones de USPEX

A manera de ilustración y para dejar en claro el funcionamiento de USPEX se presenta una primera generación de estructuras, las cuales el código produce de manera aleatoria, pero respetando las restricciones iniciales que el usuario proporcionó.

```
Structure 1 built with space group 195 (P23)
Structure 2 built with space group 216 (F-43m)
Structure 3 built with space group 225 (Fm-3m)
Structure 4 built with space group 209 (F432)
Structure 5 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 6 built with space group 216 (F-43m)
Structure 7 built with space group 209 (F432)
Structure 8 built with space group 209 (F432)
Structure 9 built with space group 215 (P-43m)
Structure 10 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 11 built with space group 207 (P432)
Structure 12 built with space group 225 (Fm-3m)
Structure 13 built with space group 215 (P-43m)
Structure 14 built with space group 216 (F-43m)
Structure 15 built with space group 209 (F432)
Structure 16 built with space group 207 (P432)
Structure 17 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 18 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 19 built with space group 202 (Fm-3)
Structure 20 built with space group 196 (F23)
Structure 21 built with space group 195 (P23)
Structure 22 built with space group 225 (Fm-3m)
Structure 23 built with space group 196 (F23)
Structure 24 built with space group 215 (P-43m)
Structure 25 built with space group 225 (Fm-3m)
```

```
Structure 26 built with space group 209 (F432)
Structure 27 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 28 built with space group 202 (Fm-3)
Structure 29 built with space group 196 (F23)
Structure 30 built with space group 207 (P432)
Structure 31 built with space group 202 (Fm-3)
Structure 32 built with space group 216 (F-43m)
Structure 33 built with space group 216 (F-43m)
Structure 34 built with space group 200 (Pm-3)
Structure 35 built with space group 200 (Pm-3)
Structure 36 built with space group 216 (F-43m)
Structure 37 built with space group 202 (Fm-3)
Structure 38 built with space group 225 (Fm-3m)
Structure 39 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 40 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 41 built with space group 209 (F432)
Structure 42 built with space group 195 (P23)
Structure 43 built with space group 200 (Pm-3)
Structure 44 built with space group 215 (P-43m)
Structure 45 built with space group 202 (Fm-3)
Structure 46 built with space group 221 (Pm-3m)
Structure 47 built with space group 202 (Fm-3)
Structure 48 built with space group 225 (Fm-3m)
Structure 49 built with space group 200 (Pm-3)
Structure 50 built with space group 209 (F432)
```

Estas estructuras generadas por el código USPEX posteriormente se ven optimizadas en energía, por lo que la simetría cambia al finalizar el proceso de optimización, lo cual se ve reflejado en la siguiente lista:

ID	Origin	Composition	Enthalpy(eV)	Volume(A^3)	KPOINTS	SYMMETRY
1	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
2	Random	[1 1]	-396.373	66.113	[4 4 4]	216
3	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
4	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
5	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
6	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
7	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
8	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
9	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
10	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
11	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
12	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
13	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
14	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
15	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
16	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
17	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
18	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
19	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
20	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
21	Random	[1 1]	-396.327	48.842	[4 4 4]	221
22	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
23	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
24	Random	[1 1]	-389.512	3431.902	[1 1 1]	225
25	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221

26	Random	[1 1]	-396.371	68.181	[4 4 4]	216
27	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
28	Random	[1 1]	-396.689	52.497	[4 5 4]	225
29	Random	[1 1]	-396.689	52.851	[5 4 4]	225
30	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
31	Random	[1 1]	-396.373	66.113	[4 4 4]	216
32	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
33	Random	[1 1]	-389.512	3431.902	[1 1 1]	225
34	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
35	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
36	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
37	Random	[1 1]	-396.371	68.181	[4 4 4]	216
38	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
39	Random	[1 1]	-396.364	69.754	[4 4 4]	216
40	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
41	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
42	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
43	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
44	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
45	Random	[1 1]	-396.689	52.497	[4 5 4]	225
46	Random	[1 1]	-396.371	68.181	[4 4 4]	216
47	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221
48	Random	[1 1]	-396.689	52.896	[4 5 4]	225
49	Random	[1 1]	-396.329	48.388	[4 4 4]	221

Como se puede observar, la simetría inicial propuesta por USPEX, no es necesariamente la de mínima energía encontrada por SIESTA, entonces el código detecta este cambio de simetría y lo

reporta. Siendo así, que del conjunto de las cincuenta estructuras ya optimizadas se produce una segunda generación respetando los operadores y restricciones descritos en la sección anterior.

Este proceso se ve repetido durante cincuenta generaciones o si la estructura de mínima energía se repite durante veinte generaciones seguidas, lo que suceda primero.

7.3 Artículo publicado referente al trabajo de tesis

Journal of Solid State Chemistry 311 (2022) 123124



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc



Prediction, determination and stability of the mixed NaBr–KBr crystal structure



S. Camargo, S. Bernès, J.F. Rivas-Silva, N.R. Silva-González, U. Salazar-Kuri*

Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 72570, Puebla, Pue, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Crystal structure prediction
USPEX
PHONOPY
Mixed alkali halides
Disordered material

ABSTRACT

The binary system NaBr–KBr was studied. Using a 1:1 mixture between the pristine compounds slowly cooled from the melt at 1053 K, it was not possible to stabilize the solid solution $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Br}$ at $T = 295$ K, because exsolution occurs within a short time to give the biphasic system NaBr + KBr, as observed by powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Computation of Helmholtz free energies for both mixed and pure bromides using PHONOPY shows that the free energy gap between the solid solution and the biphasic system needs to be higher than 50 kJ/mol in order to stabilize the solid solution. Although this threshold is not reached at room temperature, we could predict the structure of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Br}$ at 300 K using an evolutionary structure-prediction algorithm, USPEX, affording a disordered structure in space group $Fm\bar{3}m$, in which Na^+ and K^+ cations share the same crystallographic site. The predicted cation-anion distance is 3.176 Å. Finally, the experimental crystal structure was determined at $T = 328$ K. At that temperature, a single crystal is stable enough for data collection at high resolution ($d_{\min} = 0.61$ Å), affording a cation-anion distance of 3.1614 (5) Å. A long-range order model for cation distribution shows that the diffraction pattern results from demixed crystallites of pure NaBr and KBr, rather than from a genuine solid solution, as expected at this temperature.

7.4 Participación en congresos

2020

LXIII Congreso Nacional
de Física
Morelia, Michoacán 2020



LA SOCIEDAD MEXICANA DE FÍSICA
Agradece la participación de:

Sebastián Camargo Martínez
Instituto de Física Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla

en el **LXIII Congreso Nacional de Física**
del 5 al 9 de octubre de 2020
MORELIA, MICHOACÁN
EN LINEA



Dr. Tonatiuh Matos Chassin
Presidente de la SMF

2021

August 2021

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Sebastian Camargo, Ulises Salazar Kuri, Juan Fco. Rivas Silva, Sylvain Bernes, Nicolás Rutilo Silva González* presented the contribution: **PREDICTION, DETERMINATION AND STABILITY OF THE MIXED NaBr-KBr CRYSTAL STRUCTURE** as Poster modality, in the *A10. Nanostructured Materials and Nanotechnology: Synthesis, Properties, and Theory* Symposium at the **XXIX International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 15th to 20th, 2021.

Sincerely,



Patricia del Carmen Zambrano Robledo
President



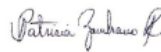
2022

August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Sebastian Camargo, Ulises Salazar Kuri, Sylvain Bernès Flouriot, Juan Francisco Rivas Silva, Nicolás Rutilo Silva González* presented the contribution: **PREDICTION AND XRD DETERMINATION OF THE MIXED NaBr-KBr CRYSTAL STRUCTURE** as Oral modality, in the *D7. Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys* Symposium at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,



Patricia del Carmen Zambrano Robledo
President



CAPÍTULO 8: REFERENCIAS

- [1] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, and Y. Ma, "Crystal structure prediction via particle-swarm optimization," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 9, pp. 1–8, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.094116.
- [2] A. J. Cruz-Cabeza, "Crystal structure prediction: are we there yet?," *urn:issn:2052-5206*, vol. 72, no. 4, pp. 437–438, Aug. 2016, doi: 10.1107/S2052520616011367.
- [3] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, "How evolutionary crystal structure prediction works-and why," *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 227–237, 2011, doi: 10.1021/ar1001318.
- [4] T. Q. Yu and M. E. Tuckerman, "Temperature-accelerated method for exploring polymorphism in molecular crystals based on free energy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 1, pp. 3–6, 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.015701.
- [5] E. Schneider, L. Vogt, and M. E. Tuckerman, "Exploring polymorphism of benzene and naphthalene with free energy based enhanced molecular dynamics," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 72, no. 4, pp. 542–550, 2016, doi: 10.1107/S2052520616007873.
- [6] M. A. Neumann, J. Van De Streek, F. P. A. Fabbiani, P. Hidber, and O. Grassmann, "Combined crystal structure prediction and high-pressure crystallization in rational pharmaceutical polymorph screening," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, 2015, doi: 10.1038/ncomms8793.
- [7] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, and Y. Ma, "CALYPSO: A method for crystal structure prediction," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 10, pp. 2063–2070, 2012, doi: 10.1016/j.cpc.2012.05.008.
- [8] A. R. Oganov and C. W. Glass, "Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 24, 2006, doi: 10.1063/1.2210932.
- [9] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, "How evolutionary crystal structure prediction works-and why," *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 227–237, Mar. 2011, doi: 10.1021/ar1001318.
- [10] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, "New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 184, no. 4, pp. 1172–1182, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.cpc.2012.12.009.
- [11] F. Curtis *et al.*, "GAtor: A First-Principles Genetic Algorithm for Molecular Crystal Structure Prediction," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, no. 4, pp. 2246–2264, 2018, doi: 10.1021/acs.jctc.7b01152.
- [12] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, and K. G. Subhadra, *Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer Series in Materials Science, 2001.
- [13] M. W. L. Bragg *et al.*, "The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays," *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 89, no. 610,

pp. 248–277, Sep. 1913, doi: 10.1098/RSPA.1913.0083.

- [14] D. B. Sirdeshmukh and K. Srinivas, “Physical properties of mixed crystals of alkali halides,” *J. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 12, pp. 4117–4130, 1986, doi: 10.1007/BF01106517.
- [15] S. Perumal and C. K. Mahadevan, “Growth and characterization of multiphased mixed crystals of KCl, KBr and KI:1. Growth and X-ray diffraction studies,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 369, no. 1–4, pp. 89–99, 2005, doi: 10.1016/j.physb.2005.07.034.
- [16] A. V. Tobolsky, “Solid solutions of the alkali halides,” *J. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 187–192, Mar. 1942, doi: 10.1063/1.1723683.
- [17] M. G. Evans and M. Polanyi, “Inertia and driving force of chemical reactions,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, pp. 11–24, 1938.
- [18] Q. Zhu, A. R. Oganov, C. W. Glass, and H. T. Stokes, “Constrained evolutionary algorithm for structure prediction of molecular crystals: Methodology and applications,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 68, no. 3, pp. 215–226, 2012, doi: 10.1107/S0108768112017466.
- [19] P. Veeresham, U. V. Subba Rao, and V. Hari Babu, “Growth and characterization of alkali halide mixed crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 52, no. PART 2, pp. 943–948, 1981, doi: 10.1016/0022-0248(81)90403-6.
- [20] U. V. Subba Rao and V. H. Babu, “Microhardness studies in alkali halide mixed crystals,” *Pramana*, vol. 11, no. 2, pp. 149–157, 1978, doi: 10.1007/BF02846713.
- [21] I. Nair and C. T. Walker, “Raman Scattering and Small-Angle X-Ray Scattering in $KCl_{1-x}Br_x$,” *Phys. Rev. B*, vol. 3, no. 10, p. 3446, 1971.
- [22] P. Luova, P. Tuominen, and P. Vanha-Kämpfä, “X-ray scattering effects of ionic size in solid solutions KCl–KBr,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 3, no. 5, pp. 385–388, 1970, doi: 10.1107/s0021889870006465.
- [23] A. Freund, P. Guinet, J. Mareschal, F. Rustichelli, and F. Vanoni, “Cristaux à gradient de maille,” *J. Cryst. Growth*, vol. 13–14, p. 726, 1972.
- [24] H. Dieter Lutz, K. Wussow, and P. Kuske, “Ionic Conductivity, Structural, IR and Raman Spectroscopic Data of Olivine, Sr_2PbO_4 , and Na_2CuF_4 Type Lithium and Sodium Chlorides Li_2ZnCl_4 and Na_2MCl_4 ($M = Mg, Ti, Cr, Mn, Co, Zn, Cd$),” *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, vol. 42, no. 11, pp. 1379–1386, 1987, doi: 10.1515/znb-1987-1103.
- [25] “The Collected Works of J. Willard Gibbs,” *Nat. 1929 1243117*, vol. 124, no. 3117, pp. 119–120, Jul. 1929, doi: 10.1038/124119a0.
- [26] K. Binder, “Theory of first-order phase transitions,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 50, no. 7, p. 783, Jul. 1987, doi: 10.1088/0034-4885/50/7/001.
- [27] J. W. Cahn, “On spinodal decomposition,” *Acta Metall.*, vol. 9, no. 9, pp. 795–801, Sep. 1961, doi: 10.1016/0001-6160(61)90182-1.
- [28] J. W. Cahn, “On spinodal decomposition in cubic crystals,” *Acta Metall.*, vol. 10, no. 3, pp. 179–183, Mar. 1962, doi: 10.1016/0001-6160(62)90114-1.
- [29] A. R. Oganov and C. W. Glass, “Crystal structure prediction using ab initio evolutionary

- techniques: Principles and applications," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 24, p. 244704, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2210932.
- [30] J. M. Soler *et al.*, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779, Mar. 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [31] L. Nordheim, "Zur Elektronentheorie der Metalle. I," *Ann. Phys.*, vol. 401, no. 5, pp. 607–640, Jan. 1931, doi: 10.1002/andp.19314010507.
- [32] S. Froyen, "Addendum to 'Universal linear-combination-of-atomic-orbitals parameters for d -state solids'," *Phys. Rev. B*, vol. 22, no. 6, p. 3119, Sep. 1980, doi: 10.1103/PhysRevB.22.3119.
- [33] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, pp. 1993–2006, Jan. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.1993.
- [34] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 11, pp. 8861–8869, Apr. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.8861.
- [35] J. P. Perdew *et al.*, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, p. 136406, Apr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [36] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, "First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 21, pp. 4063–4066, May 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.4063.
- [37] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," *Scr. Mater.*, vol. 108, pp. 1–5, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.
- [38] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome," *Zeitschrift für Phys.* 1921 51, vol. 5, no. 1, pp. 17–26, Jan. 1921, doi: 10.1007/BF01349680.
- [39] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy," *J. Chem. Phys.*, vol. 28, no. 2, pp. 258–267, Aug. 1958, doi: 10.1063/1.1744102.
- [40] G. Guizzetti, L. Nosenzo, and E. Reguzzoni, "Optical properties and electronic structure of alkali halides by thermorefectivity," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 12, p. 5921, Jun. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.15.5921.



BUAP

Oficio No. IF-SACAD041/2023

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ

Director de Administración Escolar

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Presente

El que suscribe, Director del Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas", le informo que **SEBASTIÁN CAMARGO MARTÍNEZ**, matrícula: 219570230, presentará y defenderá su examen de grado de **DOCTORADO EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)** en la **MODALIDAD DE PRESENTACIÓN DE TESIS**, cuyo título es: **"CRECIMIENTO, DETERMINACIÓN Y PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS DE CRISTALES MIXTOS DE HALUROS ALCALINOS"**, que se llevará a cabo el día **jueves 30 de marzo de 2023** a las **10:00 horas**, en el auditorio de este Instituto. El Jurado Examinador estará integrado por:

Dr. Lauro Bucio Galindo.	Presidente -en línea-
Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez.	Secretario
Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez.	Vocal
Dr. Antonio Flores Riveros.	Vocal
Dr. Ulises Salazar Kuri.	Vocal

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"

Puebla, Pue., a 16 de marzo de 2023



DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ
DIRECTOR



C.c.p. Expediente
DR*FPR/DRA*MECR/LAE*mhr

Instituto de Física
"Luis Rivera Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 Sur, Edif. IF1,
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 5610, 5611, 2008