

MODELO DEL ENLACE DE VALENCIA APLICADO AL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

J. C. González^{1*}, A. Osorio^{2*}

RESUMEN

Calculamos la distancia entre los cationes y aniones del compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mediante el programa *Bond Valence Wizard*. El programa utiliza el concepto de Pauling del enlace de valencia. Comparamos los resultados obtenidos con las distancias descritas en la literatura y las obtenidas en una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ refinada mediante el método de Rietveld. El modelo de enlace de valencia es una herramienta de gran utilidad en la evaluación de estructuras inorgánicas.

Palabras clave: Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Método valencia del enlace

BOND VALENCE MODEL APPLIED TO SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

ABSTRACT

We calculated the distance among cations and anions of the superconducting compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by using the *Bond Valence Wizard* program. The program uses the Pauling's concept of bond valence. We compared the results obtained with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ distances refined by Rietveld method and the distances found in the literature. The bond valence method is an useful tool in evaluating inorganic structures.

Key words: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor, Bond valence method

INTRODUCCIÓN

Las fuerzas en un cristal actúan a través de enlaces localizados; esta suposición no está bien fundamentada por la teoría, aunque es aceptada frecuentemente. Sin embargo, recientemente en la literatura se ha mostrado su validez en el límite iónico¹ y esta demostración ha sido extendida para incluir enlaces de carácter covalente². A la luz de estos resultados, es legítimo, por tanto, tratar un cristal como un arreglo de átomos en el cual solamente sus primeros átomos vecinos interactúan; esto es, se considera la interacción entre los átomos que se encuentran ligados por un enlace en la topología de la densidad electrónica.

Estas interacciones pueden ser divididas en dos clases: los *enlaces*, que relacionan los electrones de valencia compartidos, y los *contactos* de van der Waals, los cuales no los relacionan. Ambos, los enlaces y los contactos³, contribuyen a la estabilización del cristal aunque difieren considerablemente en intensidad.

¹ Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM. Ciudad Universitaria. Lima 1 – Perú. jcarlos.gonzalez@uca.es

² Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Ciudad Universitaria. aosorioa@unmsm.edu.pe

Actualmente, los cálculos teóricos de las distancias interatómicas en los cristales inorgánicos utilizan el modelo del enlace de valencia. Este modelo está basado en la segunda regla de *Pauling*, la cual exige un balance local de las valencias. La teoría del modelo del enlace de valencia fue desarrollada por muchos autores⁴ en el siglo pasado. Este modelo permite predecir la longitud de los enlaces en un cristal a partir de los datos topológicos y de la composición química de la estructura. Además, una aplicación más sofisticada del modelo es la locación de esfuerzos inducidos en la red del cristal bajo estudio.

Por otro lado, el actual interés en materiales superconductores de alta temperatura crítica se centra alrededor de dos áreas: electrónica superconductora y transporte de altas densidades de corriente eléctrica. Un superconductor es un material que pierde su resistencia eléctrica por debajo de cierta temperatura denominada temperatura crítica superconductora (T_c). El material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c = 92$ K) es el superconductor de óxido de cobre más estudiado, debido a que es capaz de transportar altas densidades de corriente eléctrica a la temperatura de nitrógeno líquido ($T = 77$ K), en forma de capa delgada. Dicha alta T_c le confiere al óxido cerámico sea considerado un material de gran impacto en la producción de cables superconductores para el transporte de la energía eléctrica.

Aplicamos el modelo del enlace de valencia al superconductor de óxido de cobre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, describiendo paso a paso el modelo para obtener las distancias entre los cationes y aniones que componen la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Modelo del Enlace de Valencia

Las ecuaciones del modelo del enlace de valencia proporcionan una manera simple de determinar el número de pares de electrones asociado con los diferentes enlaces y por tanto, la longitud de los enlaces. Todos los detalles del modelo se encuentran en la referencia².

En el límite iónico, el teorema de Gauss requiere que la suma de los flujos (es decir, las valencias del enlace), s_{ij} , recibida por el átomo i -ésimo de los enlaces que éste forma con sus ligandos, j , debe ser igual a su carga iónica formal, V_i esto es el número de electrones de valencia que utiliza el átomo en enlazarse. Esto es expresado por la regla de suma de la valencia:

$$V_j = \sum_i^v s_{ij} (R_{ij}) \quad (1)$$

La suma es realizada sobre todos los enlaces formados por el átomo. Por ejemplo, los 6 enlaces entre el anión y los cationes que forman el poliedro de coordinación 6, como se muestra en la figura 1. En suma, el flujo es distribuido entre los enlaces y de acuerdo al principio de simetría máxima que expresa que un sistema en equilibrio tendrá las más alta simetría permitida por las constricciones, tal como en (1), actuando sobre él. Esta condición es expresada por la regla de valencias iguales:

$$\sum_{\text{circuito}} s_{ij} = 0 \quad (2)$$

donde la suma, teniendo en consideración la dirección del flujo, se realiza alrededor de cualquier circuito cerrado en la red de enlaces.

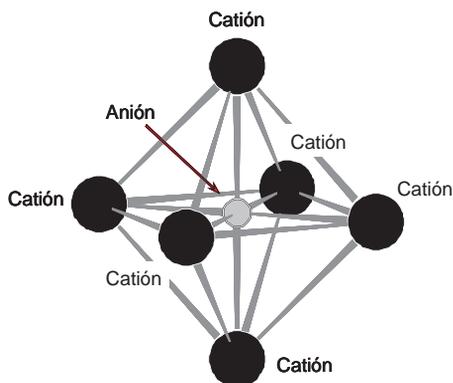


Figura 1. Poliedro con número de coordinación 6 alrededor de un anión dado.

Las ecuaciones (1) y (2), son equivalentes a las ecuaciones de Kirchoff (utilizadas para resolver redes eléctricas) determinándose para una red de enlaces y obtener un flujo único para cada enlace. Para este flujo de enlaces la longitud del enlace, R_{ij} , puede ser calculada utilizando la expresión empírica:

$$s_{ij} = \exp\left[\frac{R_0 - R_{ij}}{b}\right] \quad (3)$$

donde R_0 y b son constantes que son ajustadas a las longitudes de los enlaces observados obedeciendo las constricciones de la ecuación (1). El parámetro b para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tiene el valor más aceptado de $0,37 \text{ \AA}^5$. Las ecuaciones (1) y (2) pueden ser utilizadas para determinar el flujo asociado a cada enlace, mientras que la ecuación (3) está relacionada a la repulsión de Pauli que determina cuan cerca, para un flujo de enlace dado, los dos átomos pueden aproximarse uno al otro.

La ecuación (1) deberá ser rigurosamente obedecida por cationes y aniones. Otra importante anotación dentro del marco del modelo del enlace de valencia, está relacionada con los términos: catión y anión. Se denomina a un átomo catión aquel que denota átomos más electropositivos, mientras que se denomina a un átomo anión aquel que denota átomos más electronegativos formando los enlaces químicos en la estructura. Estos enlaces no son necesariamente iónicos. El modelo del enlace de valencia es igualmente aplicable a todos los compuestos inorgánicos^{1,2}.

Existe un número de consecuencias importantes de estas tres ecuaciones:

- i. Es posible predecir la longitud de cada enlace en un cristal al proporcionar el conocimiento de cuáles átomos están ligados y considerando que no existen esfuerzos internos.
- ii. Aunque las ecuaciones son basadas sobre un modelo de enlace localizado, ellas pueden tomar en cuenta interacciones de Coulomb de largo alcance, debido a que cualquier carga en el flujo (valencia) de un enlace causa una relajación de los flujos de todos los otros enlaces en la estructura. La razón por la cual el modelo de enlace localizado funciona es que en el equilibrio los átomos adoptan un arreglo en el cual los primeros vecinos apantallan la influencia de los vecinos más distantes.
- iii. La longitud natural de un enlace depende sobre su flujo (valencia). Un enlace con un flujo grande tiene una longitud natural más pequeña que un enlace con flujo pequeño. El flujo del enlace depende sobre las cargas iónicas formales y los números de coordinación, no solamente de sus átomos terminales, sino también de sus vecinos más distantes. Haciendo que cualquier cambio en la estructura resulte en una redistribución del flujo del enlace, produciendo un cambio en la longitud de, y la fuerza ejercida por todos los enlaces.
- iv. La naturaleza empírica de la ecuación (3) automáticamente compensa un número de efectos sistemáticos incluyendo la influencia de los contactos entre ligandos³.

Programa de cálculo

Para el cálculo de las distancias entre los cationes y aniones del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, se utilizó el programa *Bond Valence Wizard*, versión 2.01 (2001); más detalles se encuentra en la referencia⁶. Se compararon las distancias interatómicas obtenidas con las canónicas de J. D. Jorgensen *et al*⁷, y las posiciones atómicas fraccionarias refinadas⁸ mediante el método de Rietveld de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ preparada por el método de sol gel; detalles de la preparación de dicha muestra se encuentra en la referencia⁹

Estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

La estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ presenta una estructura cristalina ortorrómbica (figura 2); la estructura del material es laminar, compuesto de planos superconductores de CuO_2 (por estos planos circula la corriente superconductor) y planos dobles de BaO y CuO (los bloques de reserva de carga). El programa *PowderCell*¹⁰ versión 2.4 (2000) se utilizó para dibujar la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Utilizamos la notación de J. D. Jorgensen *et al*⁷ para la descripción de cada uno de los átomos presentes en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, como se describe en la tabla 1. Conociendo solamente los primeros vecinos de cada uno de los 13 átomos en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, estamos listos para construir la matriz de conectividad de estos átomos, como se describe en la tabla 1, para obtener las longitudes de los enlaces.

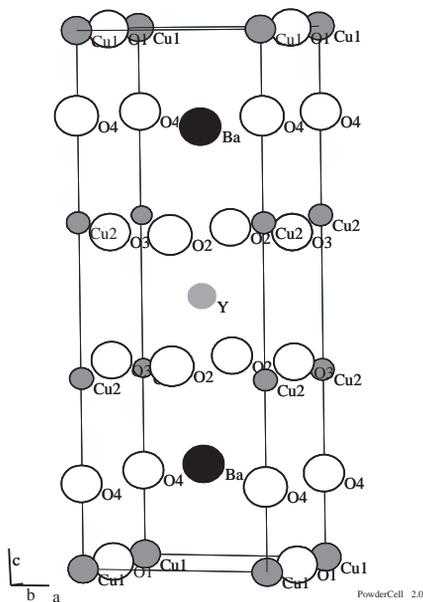


Figura 2. Celda unitaria del YBa₂Cu₃O_{7-x}.

Tabla 1. Notación de los átomos en el YBa₂Cu₃O_{7-x}.

Átomo	Descripción
Y	Átomo de itrio situado en el centro de la celda unitaria.
Ba	Átomo de bario rodeado de átomos de oxígeno O(4), situado entre los planos superconductores de CuO ₂ y las cadenas metálicas de CuO.
O(1)	Átomo de oxígeno en la dirección <i>b</i> perteneciente a las cadenas metálicas de CuO.
O(2)	Átomo de oxígeno en la dirección <i>a</i> perteneciente al plano superconductor de CuO ₂ .
O(3)	Átomo de oxígeno en la dirección <i>b</i> perteneciente al plano superconductor de CuO ₂ .
O(4)	Átomo de oxígeno perteneciente al plano BaO.
Cu(1)	Átomo de cobre perteneciente a la cadena metálica de CuO con valencia +1.
Cu(2)	Átomo de cobre perteneciente al plano superconductor de CuO ₂ con valencia +2.

Metodología de la predicción de la valencia y la longitud del enlace

Para la predicción de las distancias entre cationes y aniones mediante el modelo del enlace de valencia, es necesario conocer la fórmula química del compuesto y las principales características topológicas de la estructura, la cual es realizada mediante los siguientes pasos:

- i. La construcción de la matriz de conectividad, que describe la topología de la estructura, y la determinación de las sumas enlace-valencia.
- ii. La construcción de circuitos de ecuaciones entre cationes y aniones.
- iii. La determinación de longitudes ideales de enlace.
- iv. El refinamiento de los detalles de la estructura y el mapeo de la estructura.

Construcción de la matriz de conectividad

Las características topológicas de la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ han sido representadas en la forma de una matriz de conectividad. Cada posición cristaloquímica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ es representada en esta matriz por los tipos y las valencias de los átomos constituyentes así como por todas las interacciones dentro de la primera esfera de coordinación (primeros vecinos) alrededor de cada átomo. Todos los enlaces de cada catión tales como: Y, Ba, Cu(1) y Cu(2) forman las filas horizontales de la matriz, mientras que las columnas verticales para los aniones O(1), O(2), O(3) y O(4), tal como se muestra en la tabla 2. La notación (x2) representa que dicho átomo se encuentra dos veces en la celda unitaria. Los elementos de la matriz representan el número de enlaces del cada catión con su respectivo anión; por ejemplo, el catión Y se encuentra cuatro veces enlazado al anión O(2), dos en el plano superconductor de CuO_2 que se encuentra debajo del plano de itrio y otros dos con el plano superconductor de CuO_2 que se encuentra encima del plano de itrio, como puede observarse en la figura 3.

Una vez encontrada la matriz de conectividad, procedemos a utilizar dicha matriz para obtener las ecuaciones que utilizan la valencia del ion en la fila de la matriz, como se describirá más adelante.

Determinación de las sumas de la valencia de los enlaces

Utilizando la fórmula (1) y el conocimiento de la coordinación de cada ion, uno puede escribir las siguientes expresiones para las sumas de la valencia de los enlaces. Para nuestro caso, las valencias estarán descritas por las siguientes sumas:

$$\begin{aligned}
 V_Y &= 4s_{Y-O(2)} + 4s_{Y-O(3)}, \\
 V_{Ba} &= 4s_{Ba-O(1)} + 4s_{Ba-O(2)} + 4s_{Ba-O(3)} + 8s_{Ba-O(4)}, \\
 V_{Cu(1)} &= 8s_{Cu(1)-O(1)} + 8s_{Cu(1)-O(4)}, \\
 V_{Cu(2)} &= 8s_{Cu(2)-O(2)} + 8s_{Cu(2)-O(3)} + 8s_{Cu(2)-O(4)}, \\
 V_{O(1)} &= 4s_{Ba-O(1)} + 8s_{Cu(1)-O(1)}, \\
 V_{O(2)} &= 4s_{Y-O(2)} + 4s_{Ba-O(2)} + 8s_{Cu(2)-O(2)}, \\
 V_{O(3)} &= 4s_{Y-O(3)} + 4s_{Ba-O(3)} + 8s_{Cu(2)-O(3)}, \\
 V_{O(4)} &= 8s_{Ba-O(4)} + 8s_{Cu(1)-O(4)} + 8s_{Cu(2)-O(4)}.
 \end{aligned}$$

Finalmente, uno llega a un sistema de 8 ecuaciones con 12 desconocidas, de las cuales 8 son independientes, porque la siguiente condición de neutralidad eléctrica debe satisfacerse:

$$V_Y + 2V_{Ba} + 2V_{Cu(1)} + 2V_{Cu(2)} = \\ V_{O(1)} + 2V_{O(2)} + 2V_{O(3)} + 2V_{O(4)}$$

En el caso general de un cristal con n cationes y m aniones cristalóquímicamente independientes, el número de enlaces que tiene diferentes valencias es mn . El número de sumas de valencia independientes es igual a $m+n-1$. Las ecuaciones necesarias pueden ser obtenidas utilizando la regla de igual valencia, descrita en la siguiente sección.

Tabla 2. Matriz de conectividad para el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

	O(1)	O(2) (x2)	O(3) (x2)	O(4) (x2)
Y	0	4	4	0
Ba (x2)	4	4	4	8
Cu(1) (x2)	8	0	0	8
Cu(2) (x2)	0	8	8	8

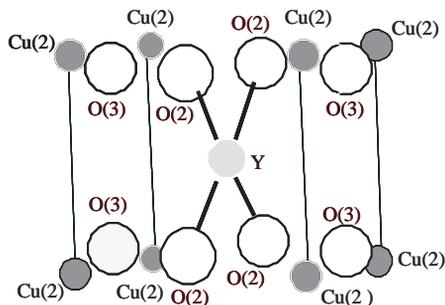


Figura 3. Cuádruple enlace entre el anión O(2) y el catión Y.

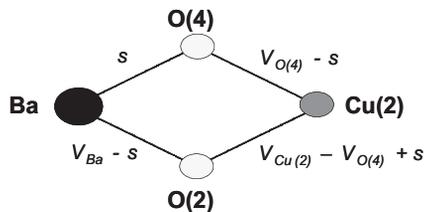


Figura 4. Circuito sobre el enlace de composición Ba-Cu(2)-O(2)-O(4).

	O(1)	O(2) (x2)	O(3) (x2)	O(4) (x2)
Y	0	4	4	0
Ba (x2)	4	4	4	8
Cu(1) (x2)	8	0	0	8
Cu(2) (x2)	0	8	8	8

Figure 5. Circuito de ecuaciones en la matriz de conectividad.

Construcción del circuito de ecuaciones. Regla de igual valencia.

Esquemáticamente, el procedimiento de determinar los valores individuales de la valencia de los enlaces puede ser ilustrado sobre cierto enlace de composición Ba-Cu(2)-O(2)-O(4) [donde Ba y Cu(2) son los cationes y O(2) y O(4) son los aniones] de la estructura del YBCO. Denotando la valencia del enlace Ba-O(4) por s , en la figura 4. La valencia de los enlaces calculados utilizando la regla de suma de valencias (1) está indicada en cada segmento simbolizando un enlace. Las diferencias en la valencia de los enlaces para cada catión son:

$$\Delta s_{Ba} = s_{Ba-O(4)} - s_{Ba-O(2)} = 2s - V_{Ba},$$

$$\Delta s_{Cu(2)} = s_{Cu(2)-O(4)} - s_{Cu(2)-O(2)} = 2V_{O(4)} - V_{Ba} - 2s$$

El circuito mostrado en la figura 4, como un todo, deberá satisfacer la condición de neutralidad eléctrica, si

$$\Delta s_{Ba} - \Delta s_{Cu(2)} = 0, \quad y$$

$$V_{Ba} + V_{Cu(2)} = V_{O(2)} + V_{O(4)}.$$

Realizando unas transformaciones muy simples, obtenemos

$$s_{Ba-O(4)} = s = (V_{Ba}/2 + q)$$

$$s_{Cu(2)-O(4)} = (V_{Cu(2)}/2 + q)$$

$$s_{Ba-O(2)} = s = (V_{Ba}/2 - q)$$

$$s_{Cu(2)-O(2)} = s = (V_{Cu(2)}/2 - q)$$

$$\text{donde } q = (V_{O(4)} - V_{O(2)})/4.$$

Por otro lado, la condición $s_{Ba} - s_{Cu(2)} = 0$ puede ser reescrito en la forma:

$$s_{Ba-O(4)} - s_{Ba-O(2)} + s_{Cu(2)-O(2)} - s_{Cu(2)-O(4)} = 0.$$

En otras palabras, el enlace de valencia puede ser tratado como un cierto vector dirigido de un catión hacia un anión. El uso de la dirección opuesta (de un anión hacia un catión) cambia el signo del vector de más a menos. En general, para cierto circuito de enlaces, la siguiente ecuación es válida (recordando la alternancia del signo):

$$\sum_{\text{circuito}} s_{ij} = 0 \quad (2)$$

Esta es llamada la regla de igual valencia, que describe la tendencia de la valencia de los enlaces de cualquier átomo en un cristal a tener los valores tan cercanos como sea posible uno a los otros. La ecuación (2) de regla de igual valencia y la regla de suma de valencias, ecuación (1), corresponden al siguiente principio: cada átomo distribuye su valencia entre todos sus enlaces tan uniformemente como sea posible.

Con respecto a lo anteriormente expresado, el sistema de ocho ecuaciones de suma de la valencia del enlace para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ puede ser complementado con cuatro ecuaciones de regla de igual valencia para formar el sistema suficiente para determinar 12 valencias de enlaces desconocidos:

$$\begin{aligned} s_{\text{Y-O}(2)} - s_{\text{Y-O}(3)} + s_{\text{Ba-O}(3)} - s_{\text{Ba-O}(2)} &= 0 \\ s_{\text{Y-O}(2)} - s_{\text{Y-O}(3)} + s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(3)} - s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} &= 0 \\ s_{\text{Ba-O}(1)} - s_{\text{Ba-O}(4)} + s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(4)} - s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(1)} &= 0 \\ s_{\text{Ba-O}(2)} - s_{\text{Ba-O}(4)} + s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(4)} - s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} &= 0 \end{aligned}$$

La forma de la matriz de la estructura topológica describe circuitos cerrados cuyos vértices están formados por la correspondiente valencia de los enlaces, como se muestra en la figura 5. Por tanto las ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones de circuitos.

Ahora con respecto a lo anteriormente expresado, uno puede fácilmente resolver el sistema de ecuaciones. Escribiendo el sistema de ecuaciones en forma completa, llegamos a la matriz (13x13) mostrada en la tabla 3, donde B es un término constante de la ecuación igual a la valencia del átomo para el cual se escribe la ecuación de suma de valencia del enlace. Las últimas cuatro filas corresponden a los circuitos de ecuaciones.

Tabla 3. Matriz general para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

SY-O2	SY-O3	SBa-O1	SBa-O2	SBa-O3	SBa-O4	SCu1-O1	SCu1-O4	SCu2-O2	SCu2-O3	SCu2-O4	B
4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
0	0	4	4	4	8	0	0	0	0	0	2
0	0	0	0	0	0	8	8	0	0	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	8	8	8	2
0	0	4	0	0	0	4	0	0	0	0	1
4	0	0	4	0	0	0	0	8	0	0	2
0	4	0	0	4	0	0	0	0	4	0	2
0	0	0	0	0	8	0	8	0	0	8	2
1	-1	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
1	-1	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0
0	0	1	0	0	-1	-1	1	0	0	0	0
0	0	0	1	0	-1	0	0	-1	0	1	0

Tabla 4. Valencia y longitud de los enlaces para el compuesto YBCO

Catión	Anión	Cantidad de enlaces	Coefficientes	Valencia del enlace	Longitud del enlace (Å)
Y	O(2)	4	0,3062	0,3750	2,3819
Y	O(3)	4	0,3062	0,3750	2,3819
Ba	O(2)	4	0,2236	0,2596	2,7840
Ba	O(3)	4	0,2236	0,2596	2,7840
Ba	O(4)	8	0,1826	0,1960	2,8880
Cu(1)	O(4)	8	0,1443	0,1694	2,1608
Cu(2)	O(2)	8	0,2041	0,1827	2,3080
Cu(2)	O(3)	8	0,2041	0,1827	2,3080
Cu(2)	O(4)	8	0,1667	0,1346	2,4211

Tabla 5. Comparación de la longitud de los enlaces

Enlace	Cantidad de enlaces	MVE	Teórico	Refinamiento
Y – O(2)	4	2,3819	2,4107	2,4111
Y – O(3)	4	2,3819	2,3771	2,3787
Ba – O(2)	4	2,7840	2,9818	2,9824
Ba – O(3)	4	2,7840	2,9707	2,9723
Ba – O(4)	8	2,8880	2,7419	2,7433
Cu(1) – O(4)	8	2,1608	1,8572	1,8577
Cu(2) – O(2)	8	2,3080	1,9290	1,9307
Cu(2) – O(3)	8	2,3080	1,9627	1,9629
Cu(2) – O(4)	8	2,4211	2,2963	2,2970

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La matriz mostrada en la tabla 3 nos ha permitido la evaluación de la valencia atómica y las longitudes de los enlaces provenientes solamente de los datos estructurales. En la tabla 4 se muestran las valencias y las longitudes de los enlaces para la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Por otro lado en la tabla 5 se muestra la comparación de los valores de la longitud de los enlaces: refinada, teórica y utilizando el modelo de valencia del enlace.

Podemos observar que al utilizar las ecuaciones (2) y (3) se obtiene una buena predicción de las valencias de los enlaces, y por tanto, de las longitudes de los enlaces, mediante solamente consideraciones topológicas; los enlaces que posee cada átomo, así como su composición química; pero debe manifestarse que se ha considerado implícitamente al realizar el cálculo que en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ no existen esfuerzos o tensiones presentes en la estructura ni tampoco efectos electrónicos (relajación electrónica) que distorsionen el entorno atómico. La relajación electrónica de los esfuerzos existentes en la estructura del material es un factor importante, debido a que la celda unitaria está compuesta de unidades

químicamente distintas, lo que resulta en que algunos enlaces son alargados y otros son comprimidos.

Los cationes en capas relajadas pueden acomodarse en largos enlaces al reducir su estado de oxidación, debido a que esto permitirá una disminución de la valencia de sus enlaces. Similarmente, los cationes que se encuentran en capas comprimidas tenderán a incrementar su estado de oxidación de modo que el incremento en la valencia del enlace disminuirá las longitudes de los enlaces. Este es un mecanismo que puede ser utilizado para estabilizar los estados de oxidación inusuales.

Comparando las longitudes de los enlaces calculado y experimental en la tabla 5, podemos observar claramente que los enlaces que presentan esfuerzos en la estructura son los oxígenos alrededor de los átomos de Bario, Itrio y Cobre. Los esfuerzos inducidos en la red del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ claramente causan en los enlaces una violación de la ecuación (2). En un trabajo I.D. Brown¹¹ permitió una distorsión del tipo Jahn-Teller en el entorno del Cu(2), obteniendo un valor de 0,1 u.v. (unidades de valencia) para $x=1$ y 0,2 u.v. para $x=0$, que permitió disminuir la diferencia de las longitudes de los enlaces. Este hecho da base a la existencia de esfuerzos y tensiones en la estructura del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Los esfuerzos en la estructura pueden ser relajados al cambiar los estados de oxidación de los cationes de cobre que pueden adoptar más de un estado de oxidación (véase tabla 1). La suma de valencia del enlace alrededor de cada átomo se espera a ser igual a su estado de oxidación formal, pero las sumas alrededor de los átomos de Ba y O(4), y la suma promedio alrededor de los átomos de cobre se encuentra a diferir con este valor sistemáticamente con respecto al contenido de oxígeno¹¹ en la estructura. Esta diferencia ha sido atribuida a esfuerzos internos, el átomo de Ba es muy grande para el marco de Cu – O cuando $x = 0$ y muy pequeño cuando $x = 1$. Además, la posición del oxígeno O(4) producto de los esfuerzos internos cae casi en el medio de la distancia entre Cu(2) y Cu(1), desde que este esfuerzo disminuirá la distancia Cu(1)-Cu(2). El efecto de este movimiento es transferir portadores de carga positivas a Cu(2). Para composiciones con $x < 1$, un incremento en la concentración resulta en un incremento de la temperatura crítica superconductor¹¹.

Para obtener una verdadera situación de los estados de oxidación del cobre, la carga indicada por la suma de las valencias en el enlace debe ser corregida por esfuerzos para asegurar que la carga total sobre todos los átomos de Cu es igual a la esperada por estequiometría. Aunque el mecanismo de la superconductividad aún no está bien comprendida, una condición necesaria es que el estado de oxidación del ion de cobre está comprendida alrededor de $+2,2$ ¹².

Un punto muy importante que debe resaltarse es la obtención de las longitudes de los átomos de oxígeno con los cationes de la estructura. En la espectroscopía de difracción de rayos X, los átomos ligeros tal como: el oxígeno, flúor, hidrógeno, poseen una sección eficaz de dispersión pequeña comparada con los cationes de la estructura los cuales no son fácilmente “visibles” a los rayos X.

Un criterio de gran utilidad en lo que respecta a la estabilidad de la estructura cristalina es el esfuerzo en el enlace. Hemos realizado el cálculo de los esfuerzos de los enlaces, por medio

de las distancias calculadas mediante el modelo del enlace de valencia y las teóricas descritas en el artículo de J. D. Jorgensen⁷, segunda y tercera columnas de la tabla 5, respectivamente. En este caso, el factor de esfuerzo δ para un cierto grupo de enlaces o para toda la estructura puede ser descrita por la siguiente ecuación¹³:

$$\ddot{a} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (s_i^{\text{teo}} - s_i^{\text{exp}})^2}{N}} \quad (4)$$

donde s_i^{exp} es el valor obtenido en la segunda columna de la tabla 5, según la ecuación (3). Los resultados de los esfuerzos δ para los enlaces del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se muestran en la tabla 6. Finalmente el valor del esfuerzo de todos los enlaces en la estructura es $\delta_{\text{Estructura}} = 0,228$.

Tabla 6. Esfuerzos calculados para enlaces seleccionados del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Enlace	δ_{Enlace}
Y – O(2)	0,0288
Y – O(3)	0,0048
Ba – O(2)	0,1978
Ba – O(3)	0,1867
Ba – O(4)	0,1461
Cu(1) – O(4)	0,3036
Cu(2) – O(2)	0,3790
Cu(2) – O(3)	0,3453
Cu(2) – O(4)	0,1248

Algunas veces, la relajación de la longitud del enlace inicia las transiciones electrónicas entre los cationes que poseen diferentes estados de valencia, como es el caso del cobre en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Entonces, si tales transiciones resultan en la formación de unas configuraciones electrónicas más favorables, la energía perdida en la distorsión de la estructura se reduce y por lo tanto las posiciones son estables. Este caso se presenta en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, en las posiciones ocupadas por los cationes Cu(1) con número de coordinación cuatro y Cu(2) con número de coordinación cinco, con valencia +1 y +2, respectivamente (tabla 1).

CONCLUSIONES

El programa *Bond Valence Wizard* permitió obtener las longitudes de los átomos que componen la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a partir de los datos topológicos y de la composición química de la estructura.

La diferencia encontrada entre la longitud del enlace modelado y el observado supone una medida de los esfuerzos internos en la estructura debido a la relajación electrónica, lo que resulta en que algunos enlaces son alargados y otros son comprimidos.

La segunda regla de Pauling se cumple rigurosamente solamente para estructuras simples que sean altamente simétricas con poliedros de coordinaciones no distorsionadas y químicamente homogéneas. Modelar estructuras cristalinas simples utilizando el modelo del enlace de valencia es bastante fácil pero resulta más difícil cuando la complejidad de la estructura se incrementa.

El análisis de uno de los procedimientos cristalquímicos utilizados para la interpretación y predicción de la longitud del enlace en cristales inorgánicos muestra que el modelo moderno del enlace de valencia puede ser exitosamente utilizado en el paso inicial del modelamiento de la estructura cristalina.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el invalorable apoyo económico brindado bajo el proyecto de investigación número 050702021.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Preiser *et al.* *Acta Cryst. B* **55** (1999) 698 – 711.
2. I.D. Brown. “The Chemical bond in Inorganic Chemistry: The bond valence model”. Chapter 3, Pag. 23. Oxford University Press. 2001.
3. I. D. Brown *et al.* *Acta Cryst. B* **59** (2003) 439 – 448.
4. W. Zachariasen. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 795 – 799; I. Brown *et al.* *Acta Crystallogr.* **A29** (1973) 266 – 282.
5. I. Brown *et al.* *Acta Crystallogr. Sect B Struct. Sci.* **41** (1985) 244.
6. Bond Valence Page: <http://marie.epfl.ch/orlov/bondval/>
7. J. D. Jorgensen *et al.* *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 3608 – 3615.
8. J. C. González *et al.* *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* **9** (2006) 11 - 17.
9. A. Bustamante *et al.* *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* **7** (2004) 3 – 8.
10. PowderCell Page: http://www.bam.de/a_v/v-l/powder/e_cel.html
11. I.D. Brown. *J. Solid State Chem.* **90** (1991) 155 – 167.
12. *Ibid.* [2b] Capítulo 13 página 181.
13. V. S. Urusov *et al.* *Crystallography Reports* **44** (1999) 686 – 709.