

# Fundamentos y aplicaciones de simulaciones *ab initio* a alta presión

Javier López Solano

Depto. Física Fundamental II, Universidad de La Laguna

V Encuentro de Altas Presiones, La Laguna 2011

# Índice

## 1 Fundamentos Teóricos

El problema

Teoría del Funcional de la Densidad

Aplicación a sólidos cristalinos

## 2 En la práctica

Herramientas

## 3 Aplicaciones

Transiciones de fase bajo presión en  $\text{CdMoO}_4$

Lone Electron Pairs en  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

## 4 Conclusiones

## 5 Bibliografía

# Estudio mecano-cuántico de un sólido

$$\{T_e + V_{ee} + T_c + V_{cc} + V_{ec}\} \psi = \epsilon \psi$$

- Cristales a nivel macroscópico:



(Tomado de [www.flickr.com/photos/orbitaljoe/sets/72157622008720406](http://www.flickr.com/photos/orbitaljoe/sets/72157622008720406))

# Estudio mecano-cuántico de un sólido

$$\{T_e + V_{ee} + T_c + V_{cc} + V_{ec}\} \psi = \epsilon \psi$$

- Hamiltoniano: términos asociados a los **electrones**:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad \text{Cinético}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{Interacción}$$

# Estudio mecano-cuántico de un sólido

$$\{T_e + V_{ee} + T_c + V_{cc} + V_{ec}\} \psi = \epsilon \psi$$

- Hamiltoniano: términos asociados los **núcleos**:

$$T_c = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \quad \text{Cinético}$$

$$V_{cc} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad \text{Interacción}$$

# Estudio mecano-cuántico de un sólido

$$\{T_e + V_{ee} + T_c + V_{cc} + V_{ec}\} \psi = \epsilon \psi$$

- Hamiltoniano: término de **interacción electrón-núcleo**:

$$V_{ec} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}$$

# Estudio mecano-cuántico de un sólido

$$\{T_e + V_{ee} + T_c + V_{cc} + V_{ec}\} \psi = \epsilon \psi$$

- Función de ondas:

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_\Omega)$$

# Estudio mecano-cuántico de un sólido

$$\{T_e + V_{ee} + T_c + V_{cc} + V_{ec}\} \psi = \epsilon \psi$$

Intratable

→ Desarrollos teóricos y aproximaciones



# Aproximación de Born-Oppenheimer

$$m \ll M \rightarrow \begin{cases} (T_e + V_{ee} + V_{ec}[\mathbf{R}]) \psi_e(\mathbf{r}) = \psi_e(\mathbf{r}) & \text{electrones} \\ (T_c + E_e[\mathbf{R}]) \psi_c(\mathbf{R}) = \psi_c(\mathbf{R}) & \text{núcleos} \end{cases}$$

# Aproximación de Born-Oppenheimer

$$m \ll M \rightarrow \begin{cases} (T_e + V_{ee} + V_{ec}[\mathbf{R}]) \psi_e(\mathbf{r}) = \psi_e(\mathbf{r}) & \text{electrones} \\ (T_c + E_e[\mathbf{R}]) \psi_c(\mathbf{R}) = \psi_c(\mathbf{R}) & \text{núcleos} \end{cases}$$


---

Núcleos: tratamiento clásico, posiciones dadas por un grupo espacial.

- Parámetros libres: “relajación” de los núcleos y los parámetros de celda hasta alcanzar fuerzas “pequeñas” y tensor de *stress* diagonal.
- Fuerzas atómicas: teorema de Hellmann-Feynman

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_e}{\partial \mathbf{R}_i}$$

- Tensor de *stress*: teorema de Nielsen y Martin

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \sum_i \left\{ \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + \sum_{j \neq i} r_{i\alpha} \nabla_{i\alpha} V_{ij} \right\}$$

# Aproximación de Born-Oppenheimer

$$m \ll M \rightarrow \begin{cases} (T_e + V_{ee} + V_{ec}[\mathbf{R}]) \psi_e(\mathbf{r}) = \psi_e(\mathbf{r}) & \text{electrones} \\ (T_c + E_e[\mathbf{R}]) \psi_c(\mathbf{R}) = \psi_c(\mathbf{R}) & \text{núcleos} \end{cases}$$

---

→ Tratamiento cuántico sólo de los electrones

# Teorema de Hohenberg y Kohn

Las propiedades del estado fundamental del sistema sólo dependen de la densidad electrónica:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

La energía se puede expresar como

$$E[n] = F[n] + \int v_{\text{ec}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- $F[n]$  es un funcional universal (independiente de la interacción)
- Minimizando  $E$  con respecto a  $n$  se obtienen la energía y densidad del estado fundamental

→ Permite trabajar con  $n$  (3 variables) en lugar de  $\psi$  ( $3N$  variables)

# Funcional de Kohn-Sham

$$F[n] = T_s[n] + V_h[n] + V_{xc}[n]$$

$T_s$  Energía cinética de un sistema de electrones sin interacción

$V_h$  Parte clásica de la interacción entre electrones

$V_{xc}$  Energía de caje y correlación: diferencia con el sistema real

$$V_{xc} = T_e - T_s + V_{ee} - V_h$$

→ Problema equivalente al de un sistema de  $N$  partículas sin interacción

$$\left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v[n] \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \Big|_{i=1, \dots, N} \quad \text{con } n = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

$v = v[n] \rightarrow$  resolución autoconsistente

# Término de Canje y Correlación

$v_{xc}$ : menor contribución a la energía  $\rightarrow$  aproximaciones

- **Local Density Approximation (LDA)**: para cada punto del espacio  $\mathbf{r}$ , con densidad  $n(\mathbf{r})$ , el canje-correlación real se sustituye por el de un sistema homogéneo con la misma densidad  $n(\mathbf{r})$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \rightarrow v_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$$

- ▶ El canje-correlación de un sistema homogéneo es conocido
- ▶  $F \uparrow, V \downarrow$

# Término de Canje y Correlación

$v_{xc}$ : menor contribución a la energía  $\rightarrow$  aproximaciones

- **Generalized Gradient Approximation (GGA)**: incorporan información del gradiente de la densidad.
  - ▶ Existen muchos tipos: PW, PBE, PBEsol, ...
  - ▶  $F \downarrow, V \uparrow$

# Sólidos cristalinos

Simetría traslacional a lo largo de los vectores de la red  $\mathbf{a}_j$ :

- Potencial periódico:  $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ 
  - ▶  $\mathbf{R}$ : vector de la red de Bravais,  $\mathbf{R} = \sum_i n_i \mathbf{a}_i$
- Función de onda tipo Bloch:  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 
  - ▶  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$
  - ▶ Índice de banda  $n \sim$  niveles de energía atómicos
  - ▶ Momento cristalino  $\mathbf{k}$ : simetría traslacional
- Funciones periódicas  $\rightarrow$  desarrollos de Fourier:  $f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ 
  - ▶  $\mathbf{G}$ : vector de la red recíproca,  $\mathbf{G}\mathbf{R} = 2\pi m$



# Ondas planas

Base “natural” para  $\psi_{nk}$ : ondas planas

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}$$

En la representación de ondas planas (espacio recíproco):

$$\left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v[\mathbf{n}] \right\} \psi_{nk} = \epsilon_{nk} \psi_{nk} \quad \Big|_{nk} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}^2 + \mathbf{G}^2) c_{nk}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') c_{nk}(\mathbf{G}') = \epsilon_{nk} c_{nk}(\mathbf{G}) \quad \Big|_{nk}$$

- Sistema de ecuaciones lineal para los coeficientes  $c_{nk}(\mathbf{G})$
- Número finito de ondas planas  $\mathbf{G}$ : energía de *cutoff*

# Puntos $\mathbf{k}$

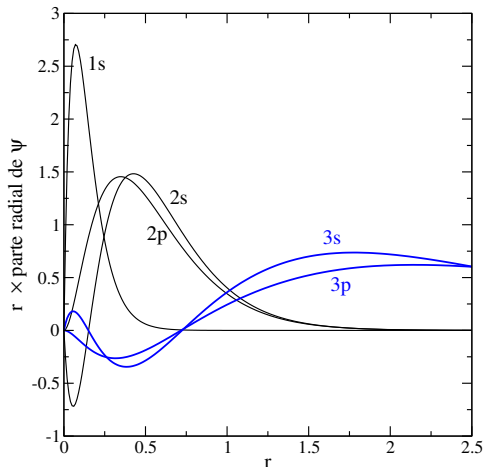
- Cristal perfecto e infinito  $\rightarrow$  periódico:  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 
  - ▶  $N_i$ : periodicidad a lo largo de  $\mathbf{a}_i$
  - ▶  $N_i \uparrow\uparrow$
- Junto con la definición de función de onda tipo Bloch:
  - $\rightarrow k_i = \frac{2\pi m_i}{N_i a_i}$
  - ▶  $\mathbf{k}$  forman un cuasi-continuo
- Puntos  $\mathbf{k}$  especiales: unos pocos  $\mathbf{k}_E$  son suficientes
  - ▶ Monkhorst-Pack, tetraedro de Blöch
  - ▶ Tests de convergencia

# Pseudofunciones de onda

Separación de  $\psi_{nk}$  en

- core:
  - ▶ inertes
  - ▶ muy localizados  $\rightarrow$  muchas ondas planas
- valencia:
  - ▶ forman enlaces
  - ▶ eliminados los electrones de core, son suaves

Si:  $\overbrace{1s \ 2s \ 2p}^{\text{core}} \quad \overbrace{3s \ 3p}^{\text{valencia}}$



# Pseudofunciones de onda

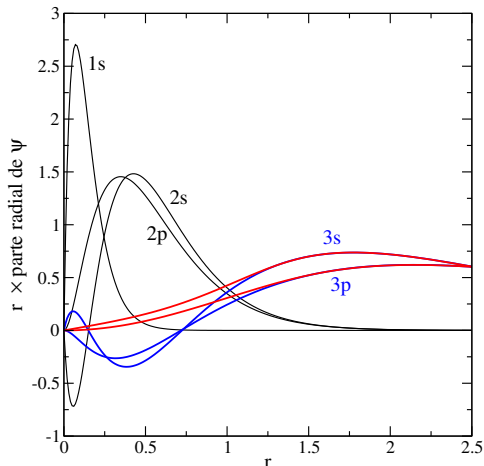
Separación de  $\psi_{nk}$  en

- core:
  - ▶ inertes
  - ▶ muy localizados  $\rightarrow$  muchas ondas planas
- valencia:
  - ▶ forman enlaces
  - ▶ eliminados los electrones de core, son suaves



Pseudofunciones de onda  
generadas por  
pseudopotenciales

Si:  $\overbrace{1s \ 2s \ 2p}^{\text{core}} \quad \overbrace{3s \ 3p}^{\text{valencia}}$



# Pseudopotenciales conservadores de la norma

$$v_{ec} \rightarrow v_{ec}^{ps}$$

## 1. Átomo aislado

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ec} + v_h + v_{xc} - \epsilon_{nl} \right\} \phi_{nl} = 0$$

## 2. $\phi \rightarrow \phi^{ps}$ :

- ▶ Igualdad de autovalores
- ▶ Igualdad a partir de un cierto radio de *cutoff*  $R_c$
- ▶ Igualdad de carga (pseudopotenciales conservadores de la norma)
- ▶  $\phi^{ps}$  sin nodos
- ▶ ...  $\rightarrow$  diferentes esquemas de generación de pseudopotenciales

$\rightarrow$  Forma funcional de  $\phi^{ps}$

## 3. Inversión de la ecuación atómica

$$v_{ec}^{ps} = \frac{-\nabla^2 \phi_{nl}^{ps}}{2\phi_{nl}^{ps}} - v_h - v_{xc} - \epsilon_{nl}$$

# Pseudopotenciales II

- Transferibilidad:  $v_{ec}^{ps} \rightarrow v_{ec} \quad \forall \text{ cristal}$ 
  - ▶  $R_c$
  - ▶ Separación core-valencia
  - ▶ Configuración electrónica de referencia
- “Dureza”: número de ondas planas
  - ▶ Conservación de la norma + transferibilidad  $\rightarrow R_c/\phi(R_c) = \max \phi(r)$
  - ▶ Elementos de las primeras filas muy duros

## → Pseudopotenciales Ultrasuaves y PAW (*Projector-Augmented Waves*)

- Sin condición de conservación de la norma
- $R_c \uparrow\uparrow$
- Desarrollos matemáticos  $\uparrow\uparrow$

# Códigos DFT

- VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package): [cms.mpi.univie.ac.at/vasp](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp)
  - ▶ Rápido y “eficaz”
  - ▶ De pago
- ABINIT: [www.abinit.org](http://www.abinit.org)
  - ▶ Buena documentación, desarrollo muy rápido
  - ▶ Pseudopotenciales
- SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms): [www.icmab.es/siesta](http://www.icmab.es/siesta)
  - ▶ Pseudo-orbitales atómicos → muy rápido para sistemas muy grandes
  - ▶ “Diferente”

# Más herramientas

## → Otros códigos

- Bilbao Crystallographic Server: [www.cryst.ehu.es](http://www.cryst.ehu.es)
  - ▶ Posiciones de Wyckoff, puntos  $k$ , relaciones grupo-subgrupo, ...
- GIBBS: [www.preguntar-alberto-otero.com](http://www.preguntar-alberto-otero.com)
  - ▶ Cálculo de propiedades termodinámicas
- PHON: [www.homepages.ucl.ac.uk/~ucfbdx/](http://www.homepages.ucl.ac.uk/~ucfbdx/)
  - ▶ Cálculo de fonones por el método de las constantes de fuerza [pequeños desplazamientos en una (super)celda]
- XCRYSDEN: [www.xcrysden.org](http://www.xcrysden.org)
  - ▶ Representación gráfica

## → Ordenadores

- Red Española de Supercomputación: [www.res.es](http://www.res.es)
- MALTA Computing Center: [www.malta-consolider.com](http://www.malta-consolider.com)
- PCs domésticos

## → Experiencia... y paciencia



# CdMoO<sub>4</sub>

- Pertenece a la familia  $ABX_4$ 
  - ▶ Interés geológico y tecnológico
  - ▶ Muy estudiados en los últimos años
  - ▶ Comportamiento bajo presión sistematizado
- Condiciones normales: estructura tipo scheelita
  - ▶ Estructura del compuesto CaWO<sub>4</sub>
  - ▶ Presente en otros muchos compuestos de esta familia
- Comportamiento bajo presión:
  - ▶ Errandonea et al. (2010): fergusonita
  - ▶ Jayaraman et al. (1996): wolframita

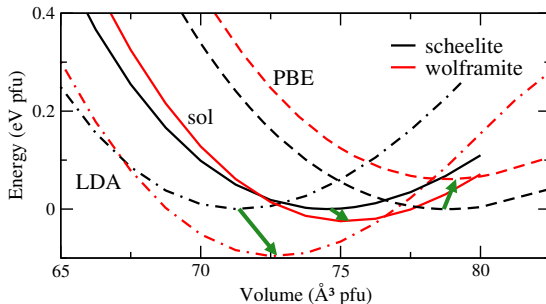
→ ¿Pueden aportar algo los cálculos *ab initio*?

# Estabilidad a presión ambiente y temperatura cero

- Curvas E-V para cada estructura considerada: estabilidad “estática”
- Estructura más estable a  $\forall p, T$ : mínima energía libre de Gibbs

$$G(p, T) = E(V(p)) + pV + F_{vib}(V(p), T)$$

- $p = 0$  y  $T = 0 \rightarrow$  mínima  $E$



→ Scheelita o wolframita estable a  $p = T = 0$  según el xc!

# Ecuación de estado

- Ajustes de ecuaciones de Birch-Murnaghan a los datos obtenidos:

	Errandonea	LDA	PBEsol	PBE
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	74.45	71.39	74.57	78.91
$B_0$ (GPa)	112	116.2	100.2	85.3
$B'_0$	9	4.8	4.8	5.2

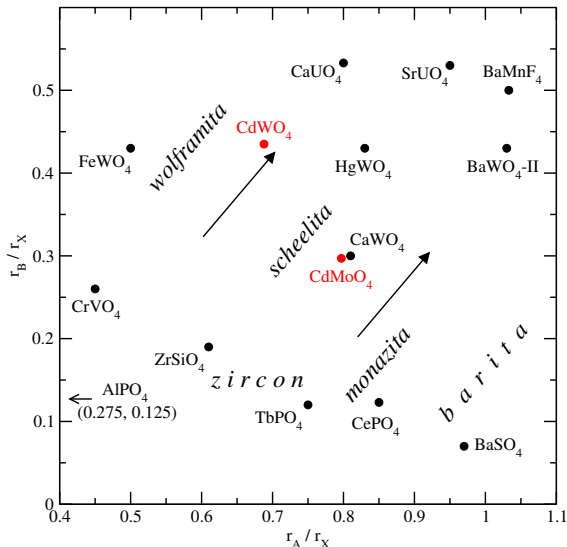
- PBE sobreestima  $V_0$ , LDA lo subestima, y PBEsol se aproxima bastante al valor experimental
- PBE encuentra estable a la scheelita a  $p = 0$ , pero produce el peor  $B_0$
- PBEsol parece la mejor elección... si la scheelita fuera estable a  $p = 0$ !

# Efecto del canje-correlación

Un caso “delicado”:

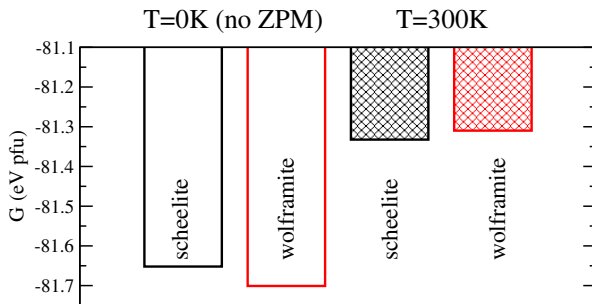
- CdMoO<sub>4</sub> : scheelita
- CdWO<sub>4</sub> : wolframita
- Pero  $r(\text{Mo}) \sim r(\text{W})$

→ El xc puede afectar a la estabilidad



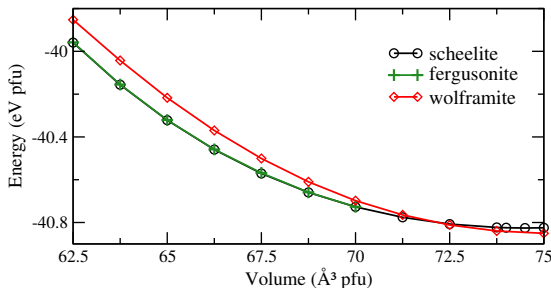
# Efecto de la temperatura

- $F_{vib}$  por el método de las constantes de fuerza
    - ▶ Desplazamientos atómicos → fuerzas → matriz dinámica → frecuencias
    - ▶  $F_{vib} = \sum_s \left\{ \frac{\hbar\omega_s}{2} + \frac{\hbar\omega_s}{e^{\hbar\omega_s/kT} - 1} \right\}$
    - ▶ Modos en toda la zona: superceldas  $2 \times 2 \times 2$  de scheelita y wolframita
- T=300K: scheelita más estable que wolframita en PBEsol



# Transición de fase

- Experimentalmente, scheelita  $\rightarrow$  fergusonita @10.8 GPa
- Fase más estable para  $T = 0$ ,  $\forall p$ , no ZPM:  $G \rightarrow H = E + pV$ 
  - ▶  $p \approx -\frac{\Delta E}{\Delta V}$
  - ▶ Tangente común = presión de transición



- La fergusonita no es energéticamente más favorable que la scheelita
- La temperatura no cambia la situación

## ¿Fergusonita?

- Parámetros de celda a 19 GPa:

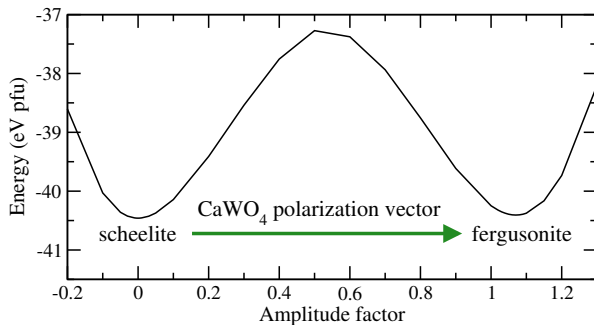
	Errandonea	cálculos <i>ab initio</i>
$a$ (Å)	5.12	5.04
$b$ (Å)	10.65	10.48
$c$ (Å)	4.96	4.92
$\beta$ (deg)	93	91.6

→ La estructura calculada ¿es realmente fergusonita?

- Para un mismo grupo espacial y posiciones de Wyckoff, pueden existir múltiples mínimos próximos en energía
- Nunca se puede asegurar que el mínimo encontrado es el global...
- ... pero hay que intentarlo!

# Fergusonita

- Transición scheelita→fergusonita en CaWO<sub>4</sub> totalmente caracterizada
- Imponer el mismo patrón de desplazamientos atómicos en CdMoO<sub>4</sub>
- Proceso automatizado en AMPLIMODES (BCS)



→ Sí, es fergusonita



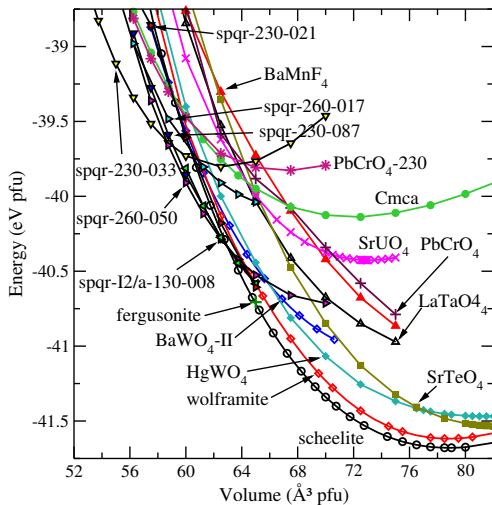
# ¿Otra estructura?

- “Sospechosas habituales”

- ▶ HgWO<sub>4</sub>
- ▶ BaWO<sub>4</sub>-II
- ▶ LaTaO<sub>4</sub>
- ▶ SrUO<sub>4</sub>
- ▶ ...

- Búsqueda aleatoria

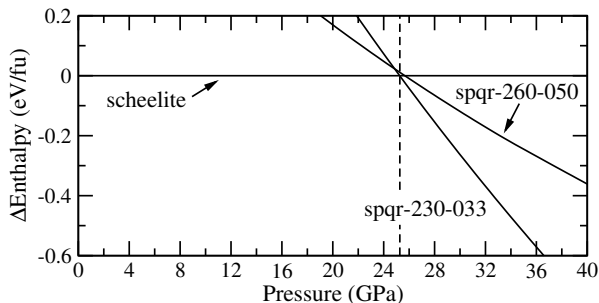
- ▶ Celda de fergusonite
- ▶ Celda SG 14, 6 × 4e
- ▶ Nuestro propio código



→ ¿Otra estructura a la presión experimental? No...

## Estructuras *random search*

- Nuevas estructuras competitivas a alta presión

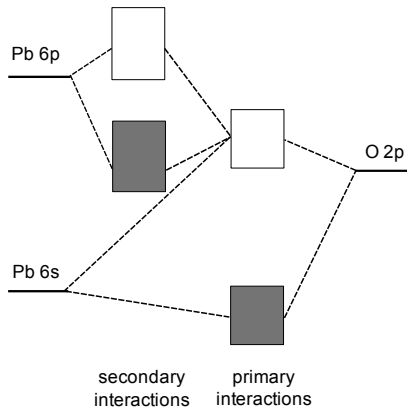


- Celda SG 14,  $6 \times 4e$
- Alta coordinación, similar para ambos cationes

→ Todavía estamos trabajando... pero es un resultado prometedor!

# Lone Electron Pairs

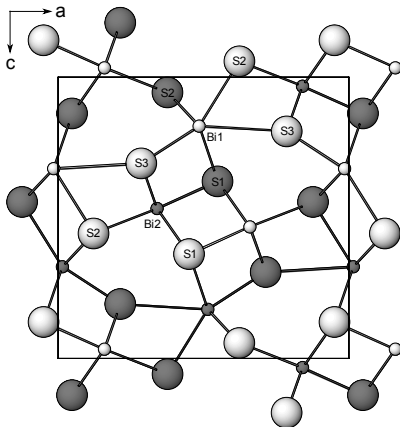
- Electrones del último estado s lleno de Pb, Bi, ...
- Tienen efecto sobre la estructura cristalina (o viceversa)
- Interaccionan con los átomos próximos



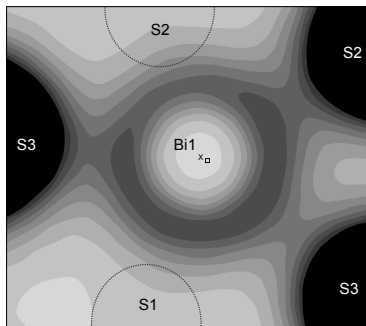
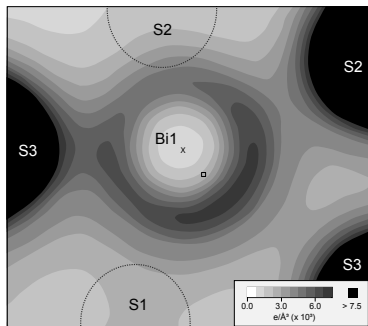
# Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

- Estructura tipo Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *Pnma*
- 2 sitios de Bi asimétricos
- Lundegaard et al. (2005):  
p ↑, asimetría ↓

→ ¿Qué sucede con los LEPs?



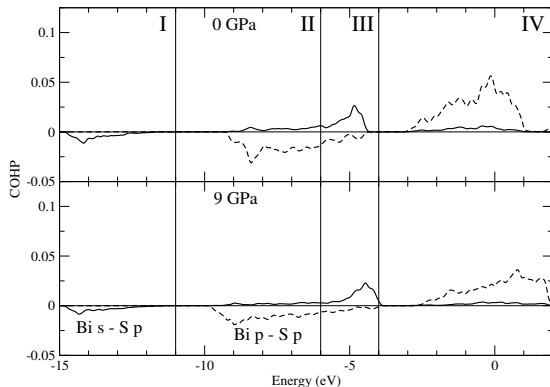
# Mapas de pseudo-densidad de carga



→  $p \uparrow$ : la carga se distribuye uniformemente

## COHP

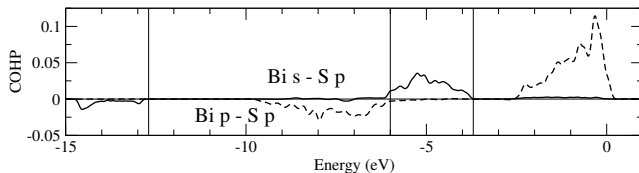
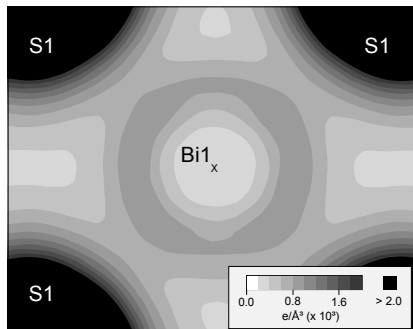
- Indicador cuántico del carácter del enlace
- Negativo: enlazante
- Positivo: antienlazante



→ p ↑: solape (Bi s - S p antienlazante) y (Bi p - S p enlazante) ↓

# Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub>: un sitio simétrico de Bi

- No hay LEPs esteroquímicamente activos
- No hay solape entre los estados Bi s - S p y Bi p - S p



# Conclusiones

- Los métodos basados en la DFT permiten realizar experimentos computacionales con alta precisión y bajo costo
- Hay sistemas difíciles de tratar: desordenados, incommensurables, ...
- La combinación de teoría y experimentos produce buenos resultados



# Bibliografía

- Fundamentos de la Teoría del Funcional de la Densidad
  - ▶ P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
  - ▶ W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- *Reviews* sobre métodos y aplicaciones de la DFT
  - ▶ M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias y J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992)
  - ▶ R.O. Jones y O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989)
  - ▶ A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz y R.J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75**, 863 (2003)
- Sólidos cristalinos
  - ▶ N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976)
  - ▶ A. Mujica, *Tesis: Estabilidad estructural y polimorfismo en semiconductores IVa y IIIa-Va a alta presión* (Universidad de La Laguna, 2000)

## Bibliografía (cont.)

- Puntos especiales
  - ▶ H.J. Monkhorst y J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)
- Pseudopotenciales
  - ▶ M. Fuchs y M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67-98 (1999)
  - ▶ D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (11), 7892 (1990)
  - ▶ P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994)
- CdMoO<sub>4</sub>
  - ▶ Errandonea *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 043510 (2011)
  - ▶ Shieh *et al.*, J. Phys. Chem Solids, **57**, 205 (1996)
- Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>
  - ▶ L.F. Lundegaard, E. Makovicky, T. Boffa-Ballaran y T. Balic-Zunic, Phys. Chem. Minerals **32**, 578 (2005)
  - ▶ L.A. Olsen, J. López-Solano, A. García, T. Balic-Zunic y E. Makovicky, Journal of Solid State Chemistry **183**, 2133 (2010)