

3

Simulación Computacional a Alta Presión (I)

Pablo Aguado-Puente

Javier Junquera

Universidad de Cantabria

Éste es el primer capítulo del presente libro en el que vamos a tratar el tema de las simulaciones computacionales en materiales bajo presión. Por ello, y para fijar los conceptos y la nomenclatura a utilizar, vamos a comenzar por definir algunas ideas fundamentales.

Por simulación computacional entendemos un proceso en el que se utiliza un ordenador para resolver numéricamente las ecuaciones que gobiernan un determinado proceso. Hoy en día, las simulaciones son ubicuas en todas las ramas de la Ciencia (desde la predicción del tiempo en meteorología hasta el comportamiento de los mercados de valores en economía) y su importancia se incrementa día a día. No es ajena a este crecimiento la simulación de materiales, entendiendo por tal el estudio de la materia en una escala en la que los “bloques” constituyentes de un material interactúan unos con otros y con el entorno. Esta interacción determina la estructura interna, los procesos dinámicos y la respuesta a factores externos, tales como la presión o la temperatura. Las simulaciones en materiales adquieren una especial importancia ya que son el único método general para resolver modelos de muchas partículas en interacción mutua.

Durante las últimas décadas hemos tenido la ocasión de vivir una evolución sin precedentes en la simulación computacional de materiales a nivel atómico. A este desarrollo han contribuido tanto la llegada de nuevas generaciones de

ordenadores (a nivel “hardware”) y el incremento recurrente de su potencia computacional (que aproximadamente se dobla cada 18 meses), como la aparición de nuevos y más eficientes algoritmos que permiten simplificar los cálculos (a nivel de “software”). Las simulaciones se han convertido en una tercera vía de hacer investigación, a medio camino entre la teoría “tradicional” y el experimento.

Las componentes de una simulación son: (i) un modelo de las interacciones entre los bloques que forman el material. Este modelo viene descrito por una serie de ecuaciones, para cuya resolución numérica necesitamos (ii) un algoritmo de simulación. Por último, (iii) se requiere un conjunto de herramientas que permitan el análisis de los resultados de los cálculos. Para entender mejor el significado de estas tres componentes, podemos particularizarlas al contenido del presente capítulo, en el que nos vamos a centrar sobre los efectos de presión en sólidos cristalinos. Los “bloques” constituyentes de los materiales a estudiar en este caso son los núcleos atómicos y los electrones. Además la estructura de estos sólidos se caracteriza por la presencia de una celda unidad que se repite de forma periódica a lo largo de las tres direcciones del espacio siguiendo el patrón de una red con una determinada simetría. En este capítulo, el modelo de las interacciones entre los bloques constituyentes se enmarca dentro de la teoría del funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés (Density Functional Theory). El modelo DFT define una serie de ecuaciones a resolver de forma autoconsistente: las ecuaciones de Kohn-Sham. Aunque estas ecuaciones están bien definidas, los algoritmos para resolverlas no son únicos, cada uno de ellos basado en diferentes aproximaciones e implementados en diferentes códigos y paquetes de simulación.

3.1 Simulaciones *ab-initio* o desde primeros principios.

Entre los modelos para describir las interacciones entre los bloques constituyentes de la materia, algunos de ellos están firmemente establecidos sobre las leyes fundamentales de la Naturaleza, más concretamente, en la Mecánica Cuántica (la Mecánica Clásica carece de validez predictiva cuando se aplica a sistemas en la escala atómica) y en el Electromagnetismo (única interacción fundamental relevante en este tipo de problemas: en la escala de energías en la que nos vamos a mover podemos despreciar los efectos de la gravitación y de las interacciones nucleares fuerte y débil). Por ello, a estos métodos se les conoce como métodos

desde primeros-principios o “*ab-initio*”. A priori, en un cálculo ideal desde primeros-principios los únicos datos requeridos para resolver el problema serían el número de átomos en la celda de simulación, junto con la correspondiente especie química de los mismos y la simetría de la red de Bravais. Si trabajamos en este marco teórico, para determinar el estado del sistema y poder deducir el valor esperado de las distintas magnitudes físicas, es necesario conocer la función de onda del sistema objeto de estudio, que vendrá dada por la solución de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)}{\partial t}, \quad (3.1)$$

donde \vec{r} y \vec{R} representan, respectivamente, las posiciones de los electrones e iones que componen el sistema físico, y \hat{H} es el hamiltoniano completo, que puede ser descompuesto en

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.2)$$

donde las variables que se refieren a los electrones vienen representadas por letras minúsculas, mientras que las variables que se refieren a los núcleos, de carga Z_I y masa M_I , se denotan por letras mayúsculas. El primero de los sumandos en la parte derecha de la ecuación es el operador energía cinética de los electrones, el segundo es el operador del potencial de interacción ión-electrón (único término atractivo de todo el Hamiltoniano), el tercero es el operador del potencial de interacción electrón-electrón, el cuarto es el operador de energía cinética de los núcleos y, por último, el quinto es el operador de la interacción núcleo-núcleo. En los problemas que trataremos en este capítulo, ninguno de los potenciales depende explícitamente del tiempo, así que podemos simplificar la Ecuación 3.1 y resolver simplemente la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.3)$$

Evidentemente, la solución de un problema como el anterior en una situación realista es una tarea formidable: por una parte, desde un punto de vista

fundamental, hay que incluir términos de interacción de muchos cuerpos (por ejemplo, en la interacción electrón-electrón), siendo éste un problema que no tiene solución exacta; desde un punto de vista aplicado, e incluso suponiendo que las ecuaciones fundamentales de la Naturaleza del tipo de la Ecuación 3.3 tuviera solución exacta, habría que aplicarla sobre un número ingente de elementos, del orden del número de Avogadro, 10^{23} . Por lo tanto, el problema sólo se puede atacar acudiendo a una serie de aproximaciones que puedan conducir a resultados precisos de una manera eficiente. Cada una de ellas actúa sobre una parte del hamiltoniano. Las aproximaciones utilizadas en este trabajo pueden clasificarse básicamente en:

- Aproximación de Born-Oppenheimer: para poder desacoplar el movimiento de los núcleos y de los electrones. Los núcleos atómicos se podrán tratar posteriormente de manera clásica.
- Funcional de la Densidad para modelizar la interacción electrón-electrón.
- Pseudopotenciales para sustituir a los electrones de los niveles más internos.
- Superceldas para la simulación de sistemas no periódicos.
- Funciones de base para poder aproximar las autofunciones del hamiltoniano electrónico.

Lo que caracteriza a una simulación desde primeros principios es que en ninguna de estas aproximaciones entran en juego parámetros ajustables al experimento. En otras palabras: una simulación desde primeros principios está libre de parámetros, pero no de aproximaciones.

A continuación describiremos brevemente cada una de estas aproximaciones. Esta visión a vista de pájaro de las mismas, resume discusiones más amplias presentadas de forma rigurosa en magníficos tratados recientes, como los libros de Richard M. Martin [1], y Jorge Kohanoff [2], o el artículo de revisión por M. Payne y colaboradores [3].

3.1.1 Aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer

La primera aproximación que viene en nuestra ayuda a la hora de resolver la Ecuación 3.3 es la denominada aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer. El fundamento físico de la misma es que los núcleos son mucho más masivos que los electrones (la masa de un protón es 1836 veces mayor que la masa del electrón, el orden de magnitud de la diferencia es el mismo que existe entre la masa de un elefante adulto y la de un bebé recién nacido). Por este motivo, las velocidades de los electrones ($v_{\text{electron}} \approx 10^6$ m/s) son mucho mayores que las velocidades de los iones ($v_{\text{iones}} \approx 10^4$ m/s), de modo que reaccionan casi instantáneamente al movimiento de los núcleos y siempre se encuentran en su estado fundamental para una configuración iónica en particular. Con esta premisa podemos considerar, en lo que a la parte electrónica del problema se refiere, que los núcleos están fijos en unas posiciones dadas, y el problema de muchos cuerpos inicial se “reduce” al de resolver la dinámica de los electrones suponiendo que las posiciones iónicas no son más que parámetros del Hamiltoniano. Una vez resuelto el problema electrónico, podemos mover los núcleos como si fuesen partículas clásicas en el potencial generado por los electrones.

3.1.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT en sus siglas en inglés, “Density Functional Theory”) es la metodología más utilizada hoy en día para la realización de simulaciones de estructura electrónica y dinámica molecular desde primeros principios. Su formulación se basa en:

(i) los teoremas de Hohenberg y Kohn [4] que demuestran como la energía (y de hecho cualquier propiedad) de un sistema de muchas partículas interactuantes es un funcional de la densidad de carga electrónica en el estado fundamental. Además el resultado de minimizar ese funcional con respecto a la densidad de carga electrónica es la densidad de carga del estado fundamental. Aunque la demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn es extremadamente simple, no nos proporcionan ninguna pista para construir el funcional. La ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda multielectrónica Ψ que aparece en la Ecuación 3.3, y por lo tanto es mucho más fácil de calcular.

(ii) el ansatz de Kohn-Sham [5] que permite reemplazar de forma rigurosa el problema original de un gas de electrones fuertemente interactuantes (incluyendo la presencia de los núcleos) en otro problema auxiliar de una partícula independiente moviéndose en un potencial efectivo no local. Aunque este potencial no se conoce de forma exacta, actualmente hay aproximaciones (locales o semilocales) que permiten reproducir con un alto grado de precisión una gran variedad de propiedades del estado fundamental (incluyendo la estructura atómica, el orden relativo de diferentes fases y la transición entre las mismas, constantes elásticas, densidades de carga, modos normales de vibración, orden magnético y muchas otras.) A día de hoy, aún no se cuenta con argumentos *a priori* para explicar el éxito de estos funcionales locales, por lo que su aceptación se ha producido sólo *a posteriori*, después de haberse realizado una gran cantidad de cálculos en una gran variedad de materiales y sistemas.

3.1.3 Pseudopotencial

Uno de los mayores problemas que se afrontan a la hora de resolver la ecuación de Schrödinger en un sólido es la descripción precisa y simultánea de los electrones que se encuentran tanto en las proximidades de los núcleos como en las regiones intersticiales entre los átomos. En la resolución de la Ecuación 3.3, podemos dividir el espacio en dos regiones con propiedades bastante diferentes.

La región próxima a los núcleos, denominada “región de core”, está compuesta principalmente por electrones que están fuertemente ligados a los núcleos y espacialmente muy localizados a su alrededor. Los autoestados de estos electrones de core son muy profundos en energía, ya que están fuertemente influenciados por el potencial atractivo del núcleo más próximo. Tanto por su localización como por su valor energético, estos electrones no suelen participar en la formación de enlaces con otros átomos, pudiendo considerarse como químicamente inertes. Es de esperar que su configuración en un sólido no cambie mucho con respecto a la que tenían en el átomo aislado. De esta manera, y en una primera aproximación, a la hora de hacer cálculos en sistemas condensados siempre podemos “congelar” los autoestados y la densidad de carga correspondiente a los electrones de core e igualarlos a sus valores en el átomo aislado, ignorando así su dinámica y los posibles cambios inducidos por la presencia de otros átomos en el entorno. Esta aproximación recibe el nombre de “core congelado”.

El principal efecto de los electrones de core es el apantallado del potencial nuclear que ven los electrones de valencia. Por otra parte, el requerimiento de que los autoestados de valencia sean ortonormales a los autoestados que describen a los electrones de core, obliga a que los orbitales de valencia oscilen fuertemente en las regiones internas, lo que encarece notablemente el coste computacional de las simulaciones. Así pues, una segunda aproximación consiste en reemplazar los electrones de core por unos potenciales ficticios más suaves que incluyen el apantallado del potencial nuclear. Al mismo tiempo, los electrones de valencia vienen descritos por unos pseudos-orbitales carentes de nodos radiales. Fuera de la región de core, en la práctica delimitada por un determinado radio de corte, tanto el pseudopotencial como las pseudofunciones de onda coinciden con las reales. A esta aproximación se la denomina como “aproximación de pseudopotencial”.

El ahorro tanto en tiempo de cálculo como en memoria que se consigue con esta aproximación es enorme. Por una parte se reduce mucho el número de electrones que se incluyen de manera explícita en la simulación. Por otro lado, cada uno de los electrones de valencia restante vendrá descrito por una función más suave y más fácil de tratar computacionalmente.

3.1.4 Base

Una vez planteadas las ecuaciones de Kohn-Sham a una partícula independiente moviéndose en un potencial efectivo, hay que encontrar las correspondientes autofunciones y autovectores del hamiltoniano Kohn-Sham. Para ello se expanden las autofunciones como una combinación lineal de funciones conocidas (denominadas funciones de base). El problema de calcular las autofunciones en todos los puntos del espacio se reduce así a calcular unos coeficientes (que en general serán números complejos). Hay tres aproximaciones básicas para resolver el problema de partículas independientes, y cada uno de los métodos tiene sus ventajas, siendo más apropiado en un rango de problemas determinado y pudiendo proveer una información interesante en su dominio de aplicación. Pero también cada método presenta inconvenientes que hay que conocer antes de aplicarlos y tratar de extraer propiedades físicas de los cálculos. Las tres familias en las que se suelen clasificar las funciones de base son:

- Funciones de base deslocalizadas, como las ondas planas, que se extienden a todos los puntos del espacio. En el caso particular de las ondas planas, el problema desde un punto de vista matemático se reduce a realizar transformadas de Fourier entre el espacio real y el espacio recíproco, y actualmente se cuentan con subrutinas particularmente eficientes para este tipo de operaciones. Son bases asintóticamente completas y su convergencia es trivial, estando controlada por un único parámetro, la energía cinética máxima de la onda plana. Una mayor energía de corte implica un mayor número de ondas planas para desarrollar las autofunciones del sistema, y por tanto una mejor descripción de estas. Su punto débil es que se requieren docenas e incluso centenares de ondas planas por átomo para obtener una respuesta precisa.
- Funciones de base localizadas, como los orbitales atómicos, que sólo tiene peso en una determinada región del espacio, típicamente localizada en torno a los átomos. Son bases extraordinariamente eficientes en términos de que el número de orbitales requeridos por átomo es muy pequeño. Su punto débil es que la convergencia de la base no es trivial en absoluto, ya que no hay una única manera de mejorar la calidad de la base.
- Funciones de base de tipo esfera atómica, donde se divide el espacio en zonas "atómicas" próximas a los núcleos donde todas las magnitudes presentan rasgos atómicos, y regiones intersticiales donde todas las magnitudes cambian de manera más suave. Estas son las bases más precisas posibles, ya que combinan las buenas propiedades de las funciones atómicas y las ondas planas para describir cada zona del espacio. Sin embargo, son extraordinariamente complejas de implementar. El coste computacional de estos métodos es el mayor de todos.

3.1.5 Condiciones periódicas de contorno

La gran mayoría de códigos de simulación desde primeros-principios dentro de la comunidad de Física del Estado Sólido utiliza condiciones de contorno periódicas. En el marco de esta aproximación, se define una celda unidad y las correspondientes posiciones atómicas con la simetría requerida. Esta celda unidad

se repite periódicamente en las tres direcciones del espacio. Las condiciones de contorno impuestas por esta periodicidad simplifican enormemente la resolución del problema electrónico, ya que implican que los autoestados del Hamiltoniano Kohn-Sham de la partícula independiente deben verificar el teorema de Bloch y, por lo tanto pueden escribirse como el producto de una onda plana por una función periódica que tenga la periodicidad de la red. El vector de onda \vec{k} de la onda plana sirve para identificar y “etiquetar” los diferentes autoestados y autovalores del Hamiltoniano. Además, las soluciones del Hamiltoniano son periódicas en el espacio recíproco, con la periodicidad determinada por la primera zona de Brillouin. El problema de calcular las funciones de onda para un número infinito de electrones en un sólido se sustituye por el de calcular un número finito de funciones de onda en un número infinito de puntos \vec{k} dentro de la primera zona de Brillouin. Afortunadamente, las soluciones en puntos \vec{k} que están próximos entre sí, son prácticamente idénticas. Con el paso de los años se han diseñado algoritmos para escoger colecciones discretas de puntos \vec{k} que nos permitan aproximar el potencial total de manera precisa. Esta aproximación se puede mejorar de manera sistemática: simplemente basta con aumentar la densidad de los mallados en espacio recíproco.

3.2 Simulaciones desde primeros-principios en sistemas bajo presión

Como ya se ha explicado en la sección anterior, en una simulación desde primeros principios ideal, los únicos datos requeridos por el código serían:

- (i) El número de átomos en la celda de simulación, N , junto con la correspondiente especie atómica y posición inicial de cada uno de ellos.
- (ii) Una celda de simulación, de volumen Ω , que determina la simetría del sistema (Ω se corresponde con V definido en los capítulos 1 y 2).

A partir de estas magnitudes deberíamos de ser capaces de determinar la estructura de equilibrio y todas las propiedades físicas del sistema.

Si trabajamos dentro de la aproximación adiabática, introducida en la Sección 3.1.1., podemos suponer que los átomos están fijos en unas posiciones determinadas y, por lo tanto, ignorar las vibraciones térmicas del sistema o, lo que

es lo mismo, asumir que la temperatura a la cual se realiza la simulación es $T = 0$. A temperatura cero, la entropía del sistema también se anula.

El volumen de la celda de simulación es también una magnitud que se puede fijar de manera trivial en una simulación desde primeros principios. Basta con elegir una simetría y un parámetro de red determinado.

Como el número de partículas, el volumen, y la entropía son fácilmente manipulables, el potencial termodinámico más conveniente para realizar un análisis teórico es la energía total $E(N, \Omega, S)$ a $S = 0$. Así las variables fundamentales en un cálculo desde primeros principios son la energía E

$$E = E(N, \Omega, S) \equiv E_{total}(N, \Omega, S), \quad (3.4)$$

la presión P ,

$$P = -\frac{dE}{d\Omega}, \quad (3.5)$$

el módulo de volumen B ,

$$B = -\Omega \frac{dP}{d\Omega} = \Omega \frac{d^2 E}{d\Omega^2}, \quad (3.6)$$

y derivadas superiores de la energía con respecto al volumen. En la definición de todas estas magnitudes se supone que el número de partículas N se mantiene constante y que la temperatura (y la entropía) sigue siendo nula.

Dado un determinado sistema, podemos estimar teóricamente el valor de estas magnitudes. Basta con realizar una batería de cálculos de la energía del sistema como función del volumen (ver Figura 3.1). Los puntos obtenidos se describen con una ecuación de estado analítica de ajuste, por ejemplo, la ecuación de estado de Murnaghan [6],

$$E(\Omega) = E_0 + \frac{B_0 \Omega}{B'_0} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B'_0 - 1}, \quad (3.7)$$

donde E_0 es la energía total de equilibrio (a partir de la cuál se puede calcular la energía de cohesión del sistema), Ω_0 es el volumen de equilibrio teórico, B_0 es el módulo de volumen en la estructura de equilibrio y B'_0 es la derivada con respecto a la presión del módulo de volumen en la estructura de equilibrio. El cálculo tanto de Ω_0 como de B_0 es una piedra de toque para las simulaciones desde primeros-principios, ya que los correspondientes valores experimentales se pueden medir con gran precisión y extrapolar a $T = 0$, permitiendo una comparación directa teoría-experimento que posibilita la validación la simulación. En la Tabla 1, se resumen el grado de precisión típico que proporcionan las aproximaciones de densidad local (LDA, acrónimo de “local density approximation”) y de gradientes generalizados (GGA, acrónimo de “generalized gradient approximation”) dentro de la teoría del funcional de la densidad.

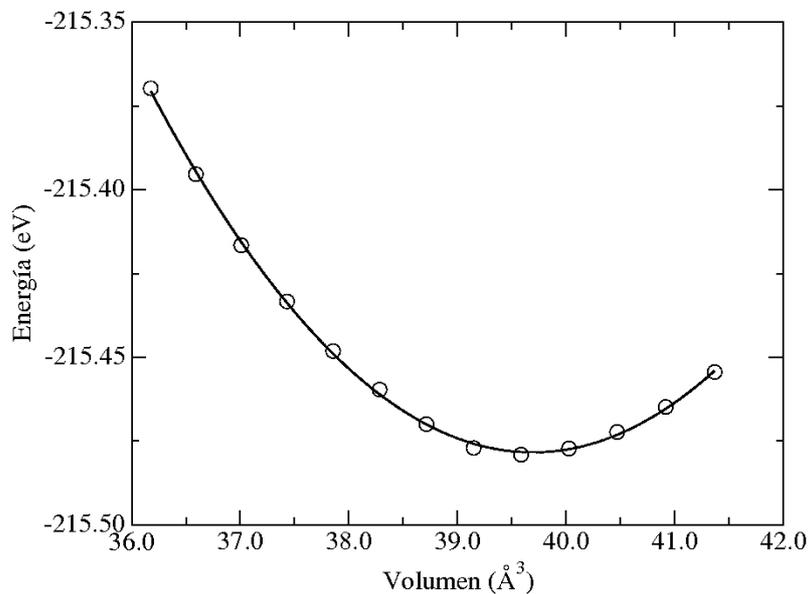


Figura 3.1 Energía como función del volumen para una celda de Silicio en la estructura del diamante (es decir, una red cúbica centrada en las caras con dos átomos de base). Los símbolos son los resultados obtenidos mediante simulaciones desde primeros principios, mientras que la línea continua representa el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan.

Tabla 3.1: grado de precisión típico que se obtiene en simulaciones de sólidos dentro de la Aproximación de Densidad Local (LDA) y de gradientes generalizados (GGA). a representa el parámetro de red, B es el módulo de volumen, E_c es la energía de cohesión, y E_{gap} es el ancho de la ventana de energías prohibidas en aislantes y semiconductores.

	LDA	GGA
a	-1 %, -3 %	+1 %
B	+10 %, +40 %	-20 %, +10 %
E_c	+15 %	-5 %
E_{gap}	-50 %	-50 %

Una vez que las aproximaciones han sido validadas para el estudio de un determinado sistema, podemos dar un nuevo paso en nuestras simulaciones y hacernos preguntas del tipo “¿Qué pasaría si...?”. Esta es una de las virtudes evidentes de las simulaciones con respecto al experimento, donde uno siempre está obligado a realizar mediciones sobre estructuras que realmente pueden crecerse y estabilizarse. En las simulaciones, no existen este tipo de restricciones, y podemos simular todo tipo de estructuras, estudiar en su caso cuáles son las razones que impiden la estabilización, o incluso encontrar nuevas fases metastables. En las subsecciones siguientes, trataremos de responder a tres de estas preguntas

3.2.1 ¿Es posible predecir transiciones de fase bajo presión desde primeros-principios?

Desde un punto de vista teórico, la aplicación de presiones (tanto positivas como negativas) sobre un sistema no supone ningún problema ya que, según se explicó anteriormente, el volumen es una variable que se puede modificar de manera trivial. En concreto, se puede simular un determinado material en diferentes fases y calcular para cada una de ellas la curva energía frente a volumen. En la Figura 2, se presentan sendas curvas para un cristal de Si en la fase de diamante y en la β -estaño respectivamente. Como el número de átomos por celda unidad es diferente en las dos fases (2 para el diamante, 4 para la β -estaño) una comparación con sentido sólo se puede realizar si todas las magnitudes son referidas por átomo.

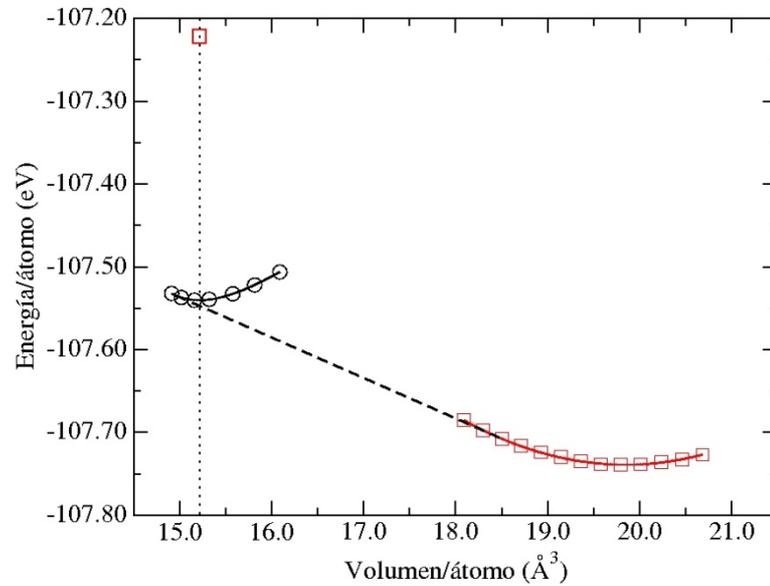


Figura 3.2 Energía como función del volumen para una celda de Silicio en la estructura del diamante (rojo) y β -estaño (negro). Los símbolos son los resultados obtenidos mediante simulaciones desde primeros principios, mientras que la línea continua representa el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan. Globalmente, la energía se minimiza para la fase diamante. Sin embargo, si se le aplica una presión suficientemente alta al Si en la red de diamante vemos como, a igual volumen (línea a puntos), la energía de la fase diamante es superior a la correspondiente en la fase β -estaño. La línea discontinua representa la tangente común entre las dos curvas energía-volumen. La pendiente de esta tangente nos proporciona la presión de transición.

Claramente podemos ver que, a presión y a temperatura cero, la fase diamante es más estable que la β -estaño, ya que la energía por átomo en el mínimo de las curvas anteriores es menor por 0.20 eV/átomo aproximadamente. Sin embargo, aplicando una presión hidrostática al Si en la fase del diamante podemos comprimir el material y disminuir su volumen. Para los volúmenes en torno a 15 \AA^3 mostrados en la Figura 3.2, la energía en la fase β -estaño es menor que en la fase de diamante, sugiriendo que en algún momento se produce una transición de fase inducida por la presión.

Para hallar la presión a la cual se produce la transición de fase se puede aplicar un teorema bien conocido en termodinámica, que afirma que la transformación ocurre en el momento en el cuál la energía libre de Gibbs,

$$G \equiv E_{total} + P\Omega - TS, \quad (3.8)$$

tiene el mismo valor en las dos fases. Particularizando este teorema al caso de un sistema a temperatura cero, como los simulados desde primeros-principios, parece claro que la transición ocurrirá cuando la entalpía sea la misma en los dos sistemas

$$H \equiv E_{total} + P\Omega. \quad (3.9)$$

Más aún, a temperatura cero la condición de equilibrio estable a presión constante P , es que la entalpía del sistema sea un mínimo.

Desde un punto de vista operacional, la presión a la cuál se produce la transición de fase se puede calcular utilizando el método de la construcción de Gibbs, también llamado de la tangente común entre las dos curvas energía frente a volumen para cada una de las fases bajo consideración. Esta construcción de la tangente común se basa en las dos condiciones siguientes:

Condición 1: por definición, la presión en la cuál se induce la transformación de fase, P^{pt} , es

$$P^{pt} = -\frac{dE_1}{d\Omega_1} \quad P^{pt} = -\frac{dE_2}{d\Omega_2}, \quad (3.10)$$

que obviamente, en el momento de la transición tiene que ser la misma en los dos sistemas.

Condición 2: en el punto en el que se produce la transición de fase, la entalpía de los dos sistemas es la misma

$$E_1(\Omega_1^{pt}) + P^{pt}\Omega_1^{pt} = E_2(\Omega_2^{pt}) + P^{pt}\Omega_2^{pt}, \quad (3.11)$$

de donde,

$$E_2(\Omega_2^{pt}) = E_1(\Omega_1^{pt}) + P^{pt}(\Omega_1^{pt} - \Omega_2^{pt}) \quad (3.12)$$

Es decir, dadas las curvas energía frente a volumen para los dos sistemas debemos encontrar una línea tangente a cada una de ellas y con la misma

pendiente (condición 1), de modo que siguiendo esa tangente común podamos unir la curva energía frente al volumen del sistema 1 con la curva energía frente volumen del sistema 2 (condición 2). La presión de transición será la pendiente de esa línea tangente.

El primer cálculo desde primeros-principios totalmente autoconsistente en el que se estudiaron transiciones de fase inducida por la presión en Si y Ge en volumen fue realizado por Yin y Cohen en 1982 [7]. Estos autores, basándose en la aproximación local LDA, predijeron una transición de fase en Si desde la fase diamante a la fase β -estaño en torno a 8 GPa, un valor que compara relativamente bien, teniendo en cuenta la crudeza de algunas aproximaciones, con los datos experimentales (entre 10.3 y 12.5 GPa). La transición viene acompañada por un cambio en la naturaleza conductora del material que pasa de ser semiconductor a ser metálico. Cálculos posteriores más refinados dentro de la aproximación semilocal de gradientes generalizados [8,9] arrojan valores para la presión de transición entre 11.7 y 14.6 GPa dependiendo del funcional utilizado, mientras que simulaciones de Monte Carlo cuántico [10] estima una presión de 16.5 GPa. Estos últimos cálculos estiman que para obtener una precisión en el valor de la presión de transición inferior a 1 GPa, es necesario converger todas las aproximaciones del cálculo de manera que la precisión en la determinación de las energías de las diferentes fases esté por debajo de una tolerancia de 30 meV/átomo.

Una combinación de teoría y experimento nos conduce a una nueva visión sobre la sistemática de las transiciones entre una fase tetrahédrica, pasando por nuevas estructuras bajo un régimen de altas presiones (con un número creciente de estructuras distorsionadas que compiten en energía con estructuras de baja simetría), hasta estructuras bien caracterizadas (β -estaño o hexagonal simple para sistemas menos iónicos, estructura del NaCl para materiales más iónicos), y finalizando en estructuras compactas en condiciones de muy alta presión.

3.2.2 ¿Es posible realizar simulaciones de dinámica molecular a presión constante desde primeros-principios?

Una vez resuelto el problema electrónico de forma autoconsistente para unas coordenadas atómicas y una celda dada, podemos calcular las fuerzas sobre los núcleos (gracias al teorema de Hellman-Feynman, también conocido como teorema de las fuerzas) y el tensor de tensiones (gracias al teorema generalizado del virial) desde primeros principios.

Si suponemos que los núcleos son objetos muy masivos y pueden ser tratados como partículas clásicas, entonces podemos plantear y resolver las ecuaciones de Newton, hallar la aceleración sobre los átomos, e integrar las ecuaciones de movimiento para conocer la trayectoria de los núcleos. La forma más fundamental de deducir las ecuaciones de Newton del movimiento es a partir de las ecuaciones de Euler-Lagrange en mecánica lagrangiana [11]

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0, \quad (3.13)$$

donde la función lagrangiana $L(q_k, \dot{q}_k)$ se define en términos de las energías cinética K y potencial V ,

$$L = K - V \quad (3.14)$$

y se considera una función de las coordenadas generalizadas q_k y sus derivadas temporales \dot{q}_k . Si consideramos un sistema de átomos con coordenadas cartesianas \vec{r}_i y las definiciones usuales de la energía cinética y potencial, entonces la ecuación 3.13 se transforma en

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}_i, \quad (3.15)$$

donde

$$\vec{f}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V \quad (3.16)$$

es la fuerza que actúa sobre ese átomo. En un proceso de integración de las ecuaciones de movimiento como éste, el número de partículas, el volumen de la celda y la energía se conserva, por lo que el colectivo estadístico generado en un cálculo de dinámica molecular convencional es el colectivo microcanónico o colectivo (N, Ω, E)

La restricción de que la celda se mantenga constante durante el proceso de integración de las ecuaciones de movimiento en dinámica molecular limita severamente la aplicabilidad del método para el tratamiento de problemas que involucren transformaciones en la estructura cristalina. En este tipo de

transformaciones, el tamaño y la forma de la celda juegan, evidentemente, un papel esencial.

Un primer intento para superar este escollo se debe a Andersen [12], que propuso un método para realizar cálculos de dinámica molecular a presión constante y que implica el acoplamiento del sistema a una variable externa Ω , el volumen de la celda de simulación. Este acoplamiento simula la acción de un pistón sobre el sistema real. El pistón tiene una “masa” Q (que realmente tiene unas dimensiones de masa por longitud⁴) y tiene asociada una energía cinética

$$K_{\Omega} = \frac{1}{2} Q \dot{\Omega}^2. \quad (3.17)$$

La energía potencial asociada con la variable adicional es

$$V_{\Omega} = P\Omega, \quad (3.18)$$

donde P es una presión especificada. Las ecuaciones de movimiento se pueden obtener de un Lagrangiano generalizado

$$L_{\Omega} = K + K_{\Omega} - V - V_{\Omega}. \quad (3.19)$$

El algoritmo de simulación a presión constante de Andersen permite cambios isotrópicos en el volumen de la celda de simulación. Michele Parrinello y Aneesur Rahman introdujeron en un artículo clásico [13] un grado de flexibilidad extra en el método de dinámica molecular que permite cambiar no sólo el volumen sino también la forma de la celda de simulación. Como en el caso tradicional, el sistema puede considerarse como un conjunto de N partículas dentro de una celda que se repite periódicamente llenando todo el espacio, y que viene descrita por los vectores de red \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} que expanden los bordes de la celda de simulación en la dinámica molecular. El vector posición de cada partícula puede describirse a partir de una combinación lineal de los vectores de red \vec{a} , \vec{b} , y \vec{c} multiplicados por unos coeficientes, las coordenadas escaladas de cada partícula. Al igual que en el método de Andersen, Parrinello y Rahman definen un nuevo lagrangiano para el sistema, con la salvedad de que no consideran el volumen sino los vectores de red como nuevas variables, a los que se les asocia una “masa” y una forma cuadrática definida positiva para definir su energía cinética. También como Andersen, la energía potencial de estas nuevas variables se

introduce a partir de un término $P\Omega$. La evolución temporal del sistema de $3N + 9$ variables se obtiene a través de las ecuaciones del movimiento derivadas con el nuevo lagrangiano.

3.2.3 ¿Es posible simular diagramas de fase presión-temperatura desde primeros-principios?

En la subsección 3.2.1 hemos explicado cómo es posible calcular presiones de transición entre dos fases de un determinado material a temperatura cero. Sin embargo, tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, una de las preguntas más interesantes que se pueden plantear es la determinación de los diagramas de fase temperatura-presión, que permiten distinguir las regiones de estabilidad de los diferentes alótropos de un material. La confección de estos diagramas de fase ha sido un objetivo claro tanto de la Física experimental, como de la Química, y de la Ciencia de Materiales durante los últimos años. A pesar de estos esfuerzos, los diagramas de fase de muchos materiales siguen relativamente incompletos, y desconocemos su comportamiento y la estabilidad de las diferentes fases más allá del dominio de las condiciones normales, sobre todo por la dificultad que entraña realizar estudios precisos del comportamiento de las fases en condiciones extremas de presión y/o temperatura.

La respuesta a la pregunta anterior nos obliga a ir un paso más allá en las simulaciones. Primero porque nos vemos forzados a considerar el sistema a una temperatura finita (y no ya a $T = 0$, como en la subsección anterior). Segundo, porque las variables termodinámicas presión y temperatura no son independientes entre sí: si variamos la temperatura del sistema, la presión a la que se encuentra el mismo cambiará y viceversa. Sólo una de ellas va a poder considerarse como variable independiente.

Los cálculos de estructura electrónica desde primeros-principios son de gran ayuda a la hora de resolver el problema de la determinación de los diagramas de fase [14]. Durante los últimos años se han desarrollado técnicas de simulación que permiten realizar cálculos de energía libre y determinar puntos presión-temperatura en los cuales dos fases de un determinado material pueden coexistir.

Entre estos métodos cabe destacar las técnicas de escalamiento reversible de de-Konig y colaboradores [15], o el método del cambio adiabático [16].

Si lo que se desea es explorar no ya un punto de coexistencia sino toda la frontera en el espacio presión-temperatura en la cual dos determinadas fases de un material coexisten, se puede hacer uso del método desarrollado por Kofke [17-18], basado en la integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron. El punto de partida de esta técnica es la determinación de un punto de coexistencia a lo largo de la frontera de fases deseada. Es decir, hay que encontrar una presión y una temperatura para las cuales la energía de Gibbs de las dos fases en cuestión sea la misma. Una vez que el punto de coexistencia ha sido encontrado, el resto de la frontera entre las dos fases se obtiene resolviendo numéricamente la ecuación de Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dT_c}{dP} = T_c \frac{\Delta V}{\Delta H}, \quad (3.20)$$

donde T_c es la temperatura de coexistencia a la presión P , y ΔV y ΔH son, respectivamente, la diferencia en los volúmenes y las entalpías molares de las dos fases. Si conocemos ΔV y ΔH en el punto de coexistencia de partida, entonces

tenemos acceso a la pendiente de la frontera de fase, $\frac{dT_c}{dP}$, y por lo tanto podemos estimar como cambia la temperatura de equilibrio si la presión se modifica una pequeña cantidad. De modo esquemático, el procedimiento se puede desglosar en:

1. Un primer cálculo para determinar un punto de coexistencia de las dos fases en el diagrama presión-temperatura.
2. Para esa presión y temperatura, se realizan cálculos de dinámica molecular para cada una de las fases por separado. Estas simulaciones deben llevarse a cabo bajo condiciones isobáricas e isotérmicas [19], es decir dentro del colectivo (N,P,T) . De estos cálculos, podemos estimar de modo preciso el volumen y la entalpía de cada fase.
3. Conocidos el volumen y la entalpía de cada fase, se calcula ΔV y ΔH , así como la derivada $\frac{dT_c}{dP}$ por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

4. A partir del punto crítico de coexistencia inicial y la derivada de la temperatura de coexistencia con respecto a la presión, se estima una nueva condición de coexistencia, es decir, un nuevo punto crítico presión-temperatura.
5. Se itera el proceso desde el punto 2 para las nuevas condiciones de temperatura y presión dadas por el punto 4.

Esta técnica ha sido empleada para calcular el diagrama de fase temperatura-presión para el Si [20], detectándose, con un buen acuerdo teoría-experimento: cinco fronteras de fase y dos puntos triples entre cuatro fases de Si: (i) la estructura de diamante, (ii) la fase β -estaño, (iii) una fase tipo clatrato (también conocida como Si_{34}), y (iv) una fase líquida. El rango de presiones varió entre -5 y 20 GPa, mientras que la temperatura se movía en un rango entre 0 y 1800 K.

De manera análoga se ha estudiado la naturaleza de la línea de fusión del sodio [21,22]. El sodio es un metal alcalino que a presión ambiente adopta una estructura simple (cúbica centrada en el cuerpo, bcc) y se comporta como un metal con un gas de electrones libres. Sin embargo, cálculos desde primeros principios [23-24], posteriormente confirmados por resultados experimentales [25], sugirieron la existencia de estructuras cristalinas complejas para los metales alcalinos bajo condiciones de alta presión. Más sorprendente aún es el comportamiento de la línea de fusión, que presenta una pendiente negativa en un rango de presiones de casi 90 GPa, desde 31 GPa (donde se localiza el máximo de la temperatura de fusión, con un valor cercano a 1000 K), hasta 118 GPa (donde la temperatura de fusión se sitúa a temperatura ambiente). Este hecho es inusual: en la mayoría de los casos cuando un sólido se funde aumenta su volumen, y por este motivo cuanto mayor es la presión más difícil resulta fundir un material. Simulaciones de dinámica molecular desde primeros-principios apuntan a dos posibles razones para entender la pendiente negativa de la curva de fusión. Por un lado [21] la existencia de una transición de fase líquido-líquido inducida por la presión. Por otra parte [22], simulaciones incluyendo los estados 2p del semicore en la valencia del sodio para evitar dimerizaciones artificiales en la fase líquida, apuntan a la mayor compresibilidad de la fase líquida frente a la fase sólida (pudiendo incluso llegar a ser más denso el líquido que el sólido) como la causa fundamental para entender el cambio de pendiente desde valores positivos a negativos en la línea de fusión.

3.3 Conclusiones

El continuo avance en la potencia de las plataformas computacionales y en la eficiencia de los algoritmos de simulación está permitiendo la simulación de materiales y su reacción bajo diferentes condiciones de presión, temperatura, campos eléctricos y magnéticos, etc. de una manera precisa. En el caso de sistemas bajo presión, el grado de predicción que se puede llegar a obtener por medio de simulaciones computacionales ha llegado a tal extremo que algunos autores han acuñado el término de “celdas de Silicio” para referirse a los modernos supercomputadores. En el presente capítulo hemos revisado de forma sucinta las principales aproximaciones en las que se basan la mayoría de los cálculos *ab-initio*, así como los diferentes algoritmos para estimar presiones en las que se produce la transición de fase, para producir diagramas de fase presión-temperatura, o para realizar simulaciones de dinámica molecular a presión constante.

El número de predicciones que se han llevado a cabo por medio de simulaciones desde primeros principios es enorme. Aunque una enumeración exhaustiva de todos ellos es algo que va más allá del propósito del presente capítulo, no podemos dejar de citar los estudios sobre la curva de fusión del hierro bajo un régimen de presiones similar a las del núcleo terrestre [26], la curva de fusión del Aluminio [27] o del Hidrógeno bajo un rango de presiones similar [28], o la predicción (confirmada por experimentos) de nuevas fases iónicas para el Boro [30]. El número de sorprendentes efectos aún por descubrir no puede más que crecer en un futuro próximo.

Agradecimientos

Los autores están en deuda con Eduardo Hernández por una lectura crítica del manuscrito original, y por señalar nos multitud de referencias interesantes en este breve estudio. También queremos acordarnos de Pablo Ordejón, en cuya docencia nos hemos inspirado para escribir la introducción del presente capítulo. Asimismo se agradece la financiación por parte del Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del proyecto FIS2009-12721-C04-02.

Bibliografía

- [1] Richard M. Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press. 2004
- [2] Jorge Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules. Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press. 2006.
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, y J. D. Joannopoulos, Review of Modern Physics 64, 1045 (1992).
- [4] P. Hohenberg y W. Kohn. Physical Review 136, B864-B871 (1964).
- [5] W. Kohn y L. J. Sham. Physical Review 140, A1133-A1138 (1965).
- [6] F. D. Murnaghan. Proceedings of the Natural Academy of Sciences of the United States of America 30, 244-247 (1944).
- [7] M. T. Yin y M. L. Cohen. Physical Review B, 26, 5668-5697 (1982).
- [8] N. Moll, M. Bockstedte, M. Fuchs, E. Pehlke, y M. Scheffler. Physical Review B 52, 2550-2556 (1995).
- [9] D. Alfé y M. J. Gillan. Physical Review B 68, 205212 (2003).
- [10] D. Alfé, M. J. Gillan, M. D. Towler, y R. J. Needs. Physical Review B 70, 214102 (2004).
- [11] M. P. Allen y D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications. 1987.
- [12] H. C. Andersen. Journal of Chemical Physics 72, 2384 (1980).
- [13] M. Parrinello y A. Rahman. Journal of Applied Physics 52, 7182 (1981).
- [14] E. R. Hernández, A. Antonelli, L. Colombo, y P. Ordejón. Theory of Defects in Semiconductors 104, 115-139 (2007).
- [15] M. de Konig, A. Antonelli, y S. Yip. Physical Review Letters 83, 3973 (1999).
- [16] M. Watanabe y W. P. Reinhardt. Physical Review Letters 65, 3301 (1990).
- [17] D. A. Kofke. Molecular Physics 78, 1331 (1993).
- [18] D. A. Kofke. Journal of Chemical Physics 98, 4149 (1993).
- [19] E. R. Hernández. Journal of Chemical Physics 115, 10282 (2001).
- [20] M. Kaczmariski, O. N. Bedoya-Martínez, y E. R. Hernández. Physical Review Letters 94, 095701 (2005).
- [21] J.-Y. Raty, E. Schwegler, y S. A. Bonev. Nature 449, 448-491 (2007).
- [22] E. R. Hernández y J. Íñiguez. Physical Review Letters 98, 055501 (2007).
- [23] J. B. Neaton y N. W. Ashcroft. Nature 400, 141 (1999).
- [24] J. B. Neaton y N. W. Ashcroft. Physical Review Letters 86, 2830 (2001).
- [25] M. Hafland, K. Syassen, N. E. Christensen, y D. L. Novikov. Nature 408, 174 (2000).
- [26] D. Alfé, M. J. Gillan, y G. D. Price. Nature 401, 462 (1999).
- [27] L. Voadlo, y D. Alfé. Phys. Rev. B 65, 214105 (2002).
- [28] S. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, y G. Galli. Nature 431, 669 (2004).
- [29] A. R. Organov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. Kurakevych, y V. L. Solozhenko. Nature 457, 863 (2009).