

# Workshop MALTA, Dic. 2009, Oviedo

Enlace químico sin experimentos. Cálculos de estructura electrónica de sólidos en el clúster de computación de MALTA.

Lenguajes de scripting/Gibbs:  
Diseño de experimentos numéricos en la termodinámica de los sólidos cristalinos



Miguel Álvarez Blanco  
Universidad de Oviedo  
Dpto. Química Física y Analítica

# Termodinámica en cristales

- La espontaneidad de los procesos, su equilibrio y su estabilidad en condiciones de  $(p, T)$  constantes vienen dadas por la función de Gibbs,  $G = U + pV - TS = H - TS = F + pV$
- En el equilibrio,  $G(\vec{x}; p, T)$  debe ser un mínimo con respecto a cualesquiera parámetros  $\vec{x}$   
 $(\partial G / \partial \vec{x})_{p, T} = 0 \quad \implies \quad \vec{x}_{eq} = \vec{x}(p, T)$
- Cristales:  $\vec{x}$  contiene parámetros geométricos,  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ , coordenadas internas libres, ...
- Ecuación de estado:  $V(p, T) = V(\vec{x}_{eq}(p, T))$  e igualmente para  $G(p, T) = G(\vec{x}_{eq}; p, T)$ , ...

# Aproximación estática

- Métodos de estructura electrónica: proporcionan una SEP  $E(\vec{x})$  sin contribuciones dinámicas
- Aproximación estática:  $T = 0$  y despreciar la vibración de punto cero
- En estas condiciones,  $U_{\text{static}} = E$ ,  $S = 0$ , y  $G_{\text{static}}(\vec{x}; p) = E(\vec{x}) + pV(\vec{x})$
- Podemos minimizar  $G_{\text{static}}$  a cada  $p$  para obtener  $\vec{x}_{eq}(p)$ ,  $V(p) = V(\vec{x}_{eq}(p))$ , y otras propiedades en el equilibrio estático, como  $B_{\text{static}} = -V(dP/dV) = V(\partial^2 E / \partial V^2)_{eq}$

# Transformación de Legendre

- $G_{\text{static}} = E + pV$ : transformada de Legendre
- **Minimización condicionada**:  $p$  es el multiplicador indeterminado de Lagrange que introduce la condición  $V(\vec{x}) = \text{cte}$  en la minimización de  $E$
- Procesos alternativos:
  - Minimizar  $G_{\text{static}}$  a varias  $p$  respecto a  $\vec{x}$
  - Minimizar  $E$  a varios  $V$  constantes
- Ambas  $E(V)$  en el equilibrio son la misma, y sus EOS  $V(\vec{x}_{\text{eq}}(p))$  y  $p(V) = -(dE/dV)$  también
- **¿Cómo hacerlo?** si  $V = abc$ ,  $\vec{x} = (a, b, c)$  o bien  $\vec{x} = (V, a/c, b/c)$  fijando  $V$  (2 variables)

# Incorporando la temperatura

- Efectos vibracionales:  $G = E + pV + F_{\text{vib}}$
- Aproximación armónica:  

$$F_{\text{vib}} = \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\hbar \omega / k_B T} \right) \right\} g(\omega) d\omega$$
- Modelo de Debye:  $g(\omega) = a\omega^2$  para  $\omega < \omega_D$ ,  
 fonones acústicos,  $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B \propto \bar{c}$  (v. sonido)
- Sólido isótropo:  $\Theta_D = \frac{\hbar f(\nu)}{k_B} (6\pi^2 n_r \sqrt{V})^{\frac{1}{3}} \left( \frac{B_{\text{static}}}{M_r} \right)^{\frac{1}{2}}$   
 con  $M_r$  masa y  $n_r$  no. átomos por fórmula, y  $\nu$   
 coeficiente de Poisson ( $\nu = 1/4$  sólido Cauchy)
- M. cuasiarmónico:  $B_{\text{static}}(V) = V (\partial^2 E / \partial V^2)_{eq}$ ,  
 $G(\vec{x}; p, T) = E(\vec{x}) + pV(\vec{x}) + F_{\text{vib}}(T, \Theta_D(V(\vec{x})))$ ,  

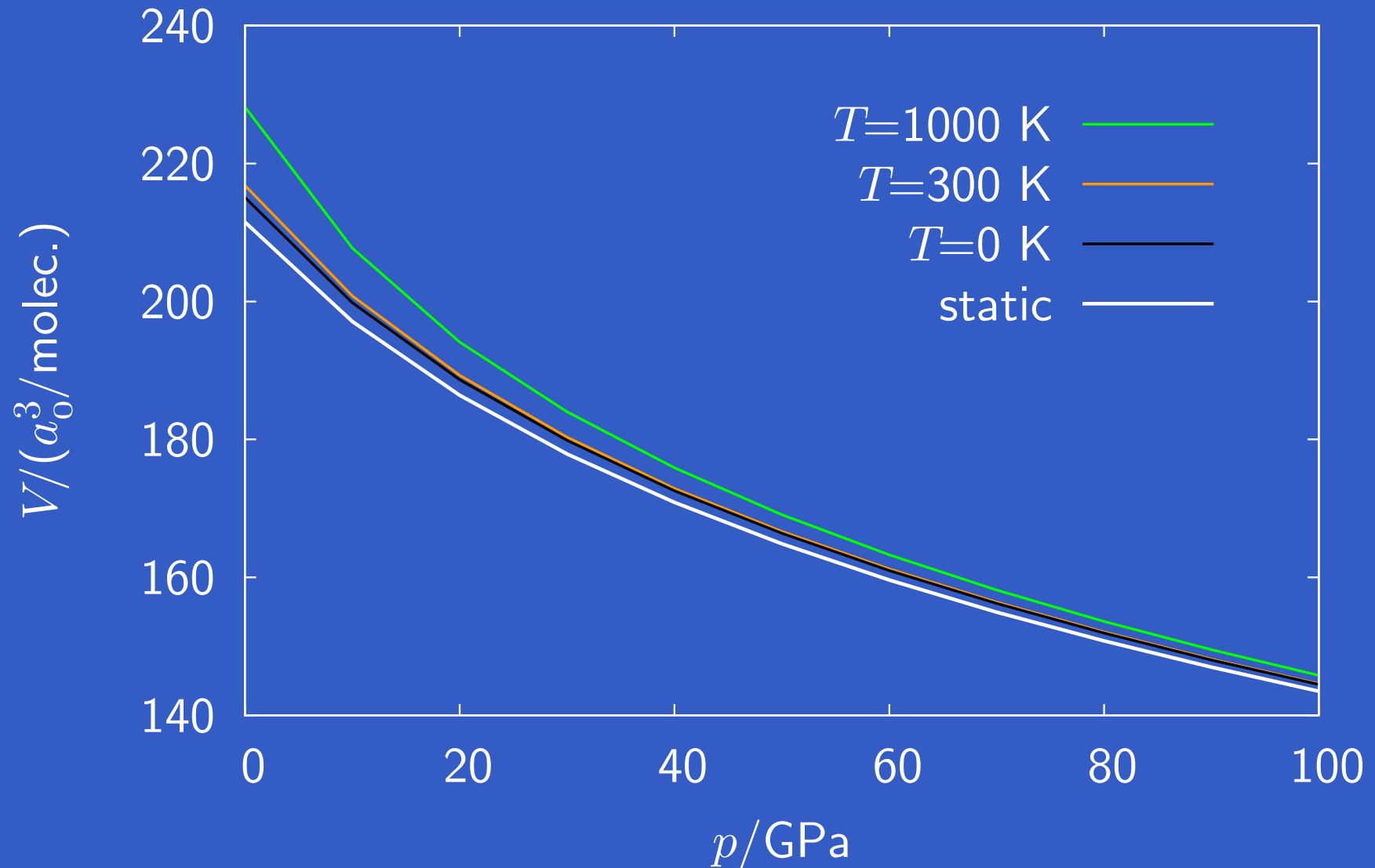
$$G(V; p, T) = E(V) + pV + F_{\text{vib}}(T, \Theta_D(V))$$

# El programa gibbs

- Datos necesarios:  $E_i(V_i)$  del cálculo estático
- Algoritmo:
  - Ajustar  $E_i(V_i)$  a una expresión analítica
  - Obtener EOS estática y posible ajuste a EOS universales (Vinet, Birch, Baonza *et al.*, ...)
  - Obtener  $B_{\text{static}}(V_i)$  y  $\Theta_D(V_i)$  estáticos
  - Bucle a temperaturas; para cada  $T$  ...
    - Obtener  $F_{\text{vib}}(T, V_i)$  y ajustar  $F(V_i)$
    - Obtener EOS y posible ajuste a Vinet, ...
- Importante: trabajar sobre  $E_i(V_i)$  iniciales, usar ajustes sólo para interpolación controlada y obtener derivadas (a veces EOS universales)

# Evaluación del modelo

- Efectos térmicos razonables



# Evaluación del modelo

- Efectos térmicos razonables
- Límites  $T \rightarrow 0, \infty$  correctos en  $C_v$
- Cuasiarmónico, incorpora la dilatación térmica
- Limitaciones:
  - No incluye entropías electrónicas, configuracionales, ...
  - Mala aproximación modos ópticos en Debye
  - La simplificación  $\vec{x}(p, T) = \vec{x}(V_{eq})$  puede fallar
- **Ventaja:** es muy simple y rápido de aplicar, está adaptado al resultado de las simulaciones estáticas,  $E(V)$



# Ejemplo de simulación y uso de gibbs

- Cálculo de la EOS de la fase rutilo del  $\text{MgF}_2$ 
  - Tetragonal, parámetros geométricos  $a, c, x_{\text{F}}$
  - Variables  $(a, x_{\text{F}})$  en optimizaciones estaticas a varios  $V$ 's ( $c = 2V/a^2, Z = 2$ )
- Códigos empleados en el experimento numérico
  - Lenguajes de *scripting* de Unix (csh, awk)
  - Modelo energía: pi7r16 (V. Luaña *et al.*)
  - Optimizador externo: optim (V. Luaña)
  - Efectos térmicos: gibbs (M. A. Blanco *et al.*)
- Disponibles en el clúster de MALTA, ayuda: `miguel@carbono.quimica.uniovi.es`