

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_{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_{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 ν
 coeficiente de Poisson ($\nu = 1/4$ sólido Cauchy)
- M. cuasiarmónico: $B_{\text{static}}(V) = V (\partial^2 E / \partial V^2)_{eq}$,
 $G(\vec{x}; p, T) = E(\vec{x}) + pV(\vec{x}) + F_{\text{vib}}(T, \Theta_D(V(\vec{x})))$,

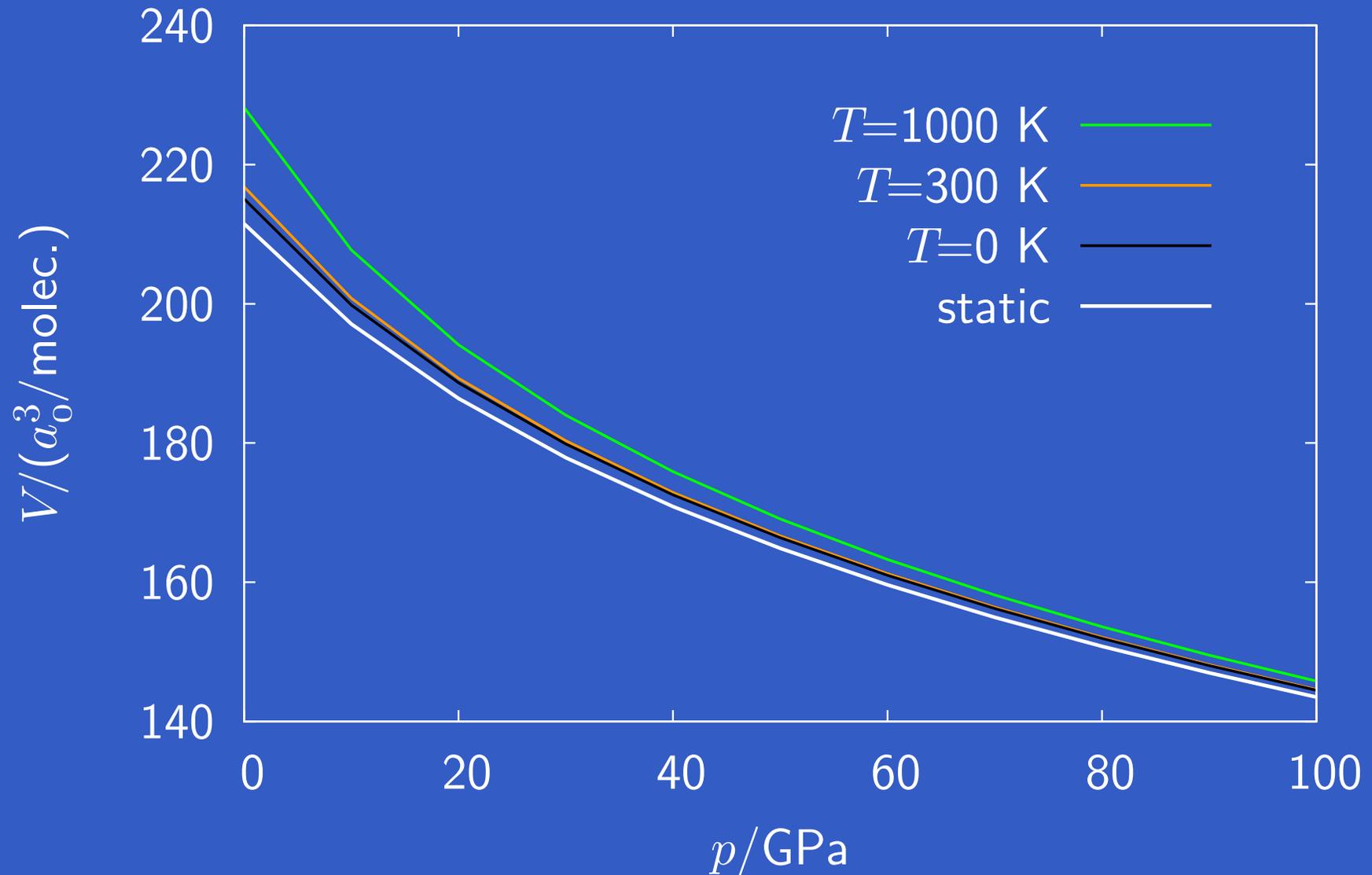
$$G(V; p, T) = E(V) + pV + F_{\text{vib}}(T, \Theta_D(V))$$

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 MgF_2
 - Tetragonal, parámetros geométricos a, c, x_{F}
 - Variables (a, x_{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`