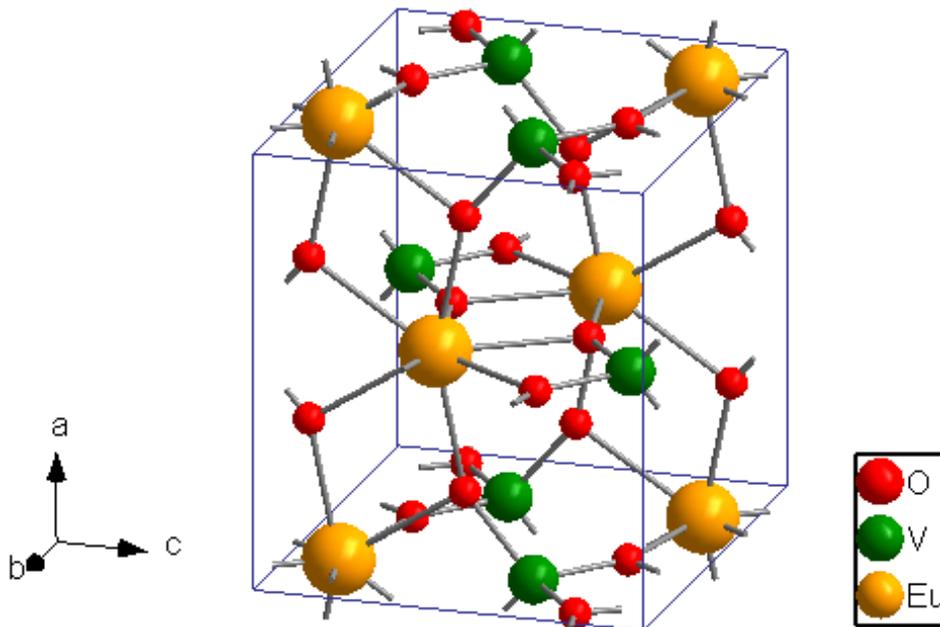


***Estudio mecano-cuántico de materiales desde
primeros principios: propiedades elásticas y
estabilidad del EuVO_4***



Alumno:
D. Alejandro Jorge Montero

Tutores:
Dr. D. Alfonso Muñoz González
Dra. Dña. Plácida Rodríguez Hernández

Índice de contenido

I. Introducción.....	5
II. Fundamento teórico.....	7
A. Métodos <i>ab initio</i>	7
i. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	8
ii. Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	9
a) Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	10
b) Funcional de la energía de Kohn-Sham.....	11
c) Aproximación de densidad local (LDA).....	11
d) Ecuaciones de Kohn-Sham (KS).....	12
iii. Periodicidad del potencial: base de ondas planas.....	13
iv. La aproximación del pseudopotencial.....	16
v. El método de cálculo.....	17
vi. Relajación estructural. Teorema de Hellmann-Feynman.....	19
B. Módulos de elasticidad. Estabilidad mecánica.....	20
i. Tensor de tensión.....	20
ii. Tensor de deformación.....	21
iii. Módulos de elasticidad.....	23
iv. Módulo de <i>bulk</i> (compresibilidad de volumen).....	24
v. Criterios de estabilidad mecánica.....	25
III. Detalles de la simulación.....	26
IV. Resultados y discusión.....	27
V. Referencias.....	36
Anexo: Criterio de estabilidad.....	37

I. Introducción

Abstract

From the beginning quantum theory has provided us fundamental understanding for a widely variety of phenomena. As we shall see soon, the ability of quantum mechanics to predict the total energy of a system of electrons and nuclei, enables us to obtain many of the properties of solids. The quantum-mechanical rules to calculate the total energy of simple one-atom system have provided some of the most precise test of the theory, and the rules to calculate the energies of more complicated system are simple, like extensions of these atomic Hamiltonians. Thus, quantum mechanics can predict accurately the total energy of aggregates of atoms and so, this expectation has been confirmed over and over by experiments.

This document details the quantum-mechanical calculations based on iterative minimization techniques from first principles (ab initio simulations) for the study of materials. At first, we just simply explain this method, which require only a specification of the ions present and their atomic position given by spatial group of the crystal, and an introduction to crystal mechanical instabilities. Later, we apply the ab initio method to recent research material like the europium orthovanadate, EuVO_4 : among the zircon-type rare-earth orthovanadates, EuVO_4 is one of the less studied system. These crystals have important technological applications in lithium ion batteries and laser-host materials. They can be also employed in a number of application including their use as cathodoluminescent materials, thermophosphors, and scintillators.

We will study this system under high pressure to know the evolution of its parameters as the lattice constants, elastic stiffness constants, and bulk modulus. As well, we will obtain the phase transition pressure by the analysis of mechanical instability.

El desarrollo de la Física Cuántica ha permitido desde su inicio la descripción de numerosos fenómenos de la Naturaleza, prediciéndolos con increíble precisión. Entre dichos fenómenos se encuentran los niveles atómicos, los enlaces covalentes y la distinción entre metales y aislantes.

Como veremos más adelante, la capacidad de la mecánica cuántica para predecir la energía total de un sistema electrones y núcleos, nos permite obtener mucha información sobre las propiedades de los sólidos; mediante técnicas de cálculo de energía total se pueden obtener con gran precisión las constantes de red cristalina del equilibrio, el módulo de *bulk* o de compresibilidad de volumen, fonones, constantes piezoeléctricas, las presiones y temperaturas de transición de fase cristalina, etc. Las reglas de la mecánica cuántica para calcular la energía total de un sistema de un solo átomo es una de las comprobaciones más precisas de la teoría, y su generalización a sistemas más complejos se puede resolver de un modo simple como extensiones

del Hamiltoniano atómico. Así la energía total de un conjunto de átomos se puede obtener con muy buena precisión con este tipo de cálculos siendo corroborados una y otra vez por los experimentos.

Este trabajo se centra en el estudio de materiales a partir de cálculos mecano-cuánticos basados en técnicas de minimización iterativas desde primeros principios (*ab initio*); es decir, aquellos que nos proporcionan información de la materia sin ningún tipo de ajuste experimental, sin más información que la estructura del cristal: la posición de los átomos en la red cristalina y el número atómico de los átomos que forman el compuesto. Con un complejo algoritmo de cálculo podremos realizar distintas simulaciones, tanto de sistemas aislados no interactuantes como de sólidos.

Gracias al gran y rápido avance de los ordenadores y del desarrollo de nuevas técnicas computacionales, estos estudios proporcionan una gran cantidad de información en el ámbito de la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías. Su importancia se debe a que, con una simulación mecano-cuántica, no solo no es necesario un avanzado laboratorio sino que se pueden considerar situaciones donde el experimento es imposible. Por ejemplo, podremos recrear situaciones de alta presión como las que se encuentran en el interior de un planeta, donde la materia no cristaliza del mismo modo que en condiciones normales.

El método *ab initio* empleado se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad y como cualquier otro, requiere de aproximaciones que harán que el problema sea tratable. En este trabajo se detallará tanto el método usado, como las necesarias (pero eficientes) aproximaciones y una pequeña introducción a la estabilidad de las estructuras de un cristal por motivos mecánicos (módulos de elasticidad), que a pesar de basarse en un fundamento de la mecánica clásica, demuestra de igual modo una increíble precisión respecto de datos puramente experimentales.

Además se aplicará el método *ab initio* a un material de especial interés en el ámbito científico: el ortovanadato de europio, EuVO_4 , del que se encuentran muy pocos estudios. La mayoría de los ortovanadatos cristalizan en una estructura tetragonal del tipo zircón (grupo espacial $I4_1/amd$, $Z=4$), los cuales poseen importantes aplicaciones tecnológicas en baterías de iones de litio y aplicaciones a láseres de estado sólido. También poseen numerosas aplicaciones como materiales catodoluminiscentes, fotocatalizadores, centelleadores y termoluminiscentes, y se pueden emplear para el desarrollo de energías limpias mediante la producción del hidrógeno fotocatalítica. Por ello sus propiedades electrónicas y ópticas han sido estudiadas en las últimas décadas y, sin embargo, se tiene muy poca información acerca de sus propiedades mecánicas. Entre los ortovanadatos de tierras raras menos estudiados se encuentra el EuVO_4 .

Este estudio se aplicará a fin de conocer las propiedades estructurales y elásticas del EuVO_4 bajo altas presiones, pudiendo compararse los resultados con una serie de datos experimentales [1], como la evolución de las constantes de red con la presión, el módulo de *bulk* y la presión de transición de fase cristalina bajo altas presiones.

II. Fundamento Teórico

Abstract

*Total-energy calculations can only be performed if some simplifications and approximations are used. In this chapter we will discuss the *ab initio* method based on the Density Functional Theory (DFT) and its approaches.*

The large difference in mass between the electrons and the nuclei and the fact that the forces on the particles are the same, the electrons respond essentially instantaneously to the motion of the nuclei. So we can separate the nuclear and the electronic coordinates in the many-body wavefunction. This is called the Born-Oppenheimer approximation. Thus we can select the position of nuclei as fixed, but we can't solve analytically the electronic many-body problem.

So, we need more approximations to make this problem treatable. Without going into details, the essential concepts are the following ones:

- Density-functional theory: DFT allows us to obtain the solution for a strongly interacting electron gas in the presence of nuclei onto that of a single particle moving in an effective nonlocal potential. This gives us an observable magnitude, the electron density. The total energy of an electron gas in a unique functional of the electron density and the minimum value of this total-energy functional is the ground state density. Also, the ground state density of the many-electron system determines uniquely the external potential due to the nuclei. The problem can be replaced by equivalent set of self-consistent one-electron equations.*
- Periodic potential: we still have a formidable problem, an infinite number of noninteracting electrons moving in the static potential of an infinite number of nuclei. In order to simplify this problem, we need the Bloch's theorem which use the periodicity of the positions of nuclei in crystals to select a plane wave basis set to solve the self-consistent equations.*
- Pseudopotential approximation: it allows us to replace the strong electron ion potential with a much weaker potential, a pseudopotential. It makes the solution much simpler by the expansion of the wavefunctions in a relatively small set of plane waves.*

We will also see in this section how to define the elastic stiffness constants (or the stiffness), bulk modulus and mechanical stability criteria.

A. Métodos *ab initio*

El método *ab initio* empleado para el estudio de la materia está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (o DFT, de sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*). Es

probablemente una de las teorías más importantes que se desarrollarán en este apartado para poder abordar dicho estudio y es uno de los métodos más utilizados en las simulaciones. También necesitaremos de la aproximación de Born-Oppenheimer y la teoría de pseudopotenciales entre otras.

A continuación analizaremos, de manera breve, estas y otras aproximaciones que hacen que el problema sea tratable y se puedan obtener algoritmos que permitan realizar simulaciones del material que se estudiará en este trabajo.

Nota: si no se especifica lo contrario trabajaremos en unidades $\hbar = e^2 = m_e = 1$, $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$.

i. Aproximación de Born-Oppenheimer

Para la predicción de la estructura electrónica de un sólido desde primeros principios, es necesario un cálculo mecanocuántico de la energía total del sistema y su respectiva minimización respecto de las coordenadas electrónicas y nucleares. Este problema en Física Molecular solo puede ser tratado para la molécula más ligera, H_2 , siendo necesaria la aproximación de Born-Oppenheimer para moléculas más pesadas y para problemas relacionados con la Física de la Materia Condensada.

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) que necesitamos emplear, es posible gracias a que existe una gran diferencia entre las masas de los electrones y el núcleo (normalmente un factor de 10^3) y a que la fuerza interactuante entre las partículas es la misma: los electrones responden instantáneamente al movimiento del núcleo, esto es que, los electrones ven el núcleo estático y el núcleo a los electrones en configuración en torno a él como una nube electrónica de carga. Así, podemos separar el tratamiento de los electrones y de los núcleos del sistema.

Considerando este desacoplamiento y las posiciones de los núcleos como fijos tenemos la energía de Born-Oppenheimer:

$$E_n^{BO}(\{\vec{R}_I\}) = E_n(\{\vec{R}_I\}) + E_n^{el}(\{\vec{R}_I\}) \quad , \quad (1)$$

donde la energía total queda separada en dos términos, el de interacción clásica de Coulomb ion-ion, $E_n(\{\vec{R}_I\})$, y el término electrónico, $E_n^{el}(\{\vec{R}_I\})$ donde n denota el estado (fundamental o excitados). La dependencia con $\{\vec{R}_I\}$ hace referencia a la posiciones de los núcleos. Para diferentes configuraciones tendremos diferentes energías (por ejemplo en una molécula diatómica solo dependerá de un grado de libertad $E_n^{BO}(R)$). Luego la energía efectiva BO serán hipersuperficies dependientes de las posiciones de los núcleos considerados.

Así, la ecuación que debemos resolver viene dada por la siguiente expresión:

$$\hat{H} \Psi_n = E_n^{el} \Psi_n \quad , \quad (2)$$

donde $\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es la función de onda para N electrones dependiente de todas sus coordenadas $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, y el hamiltoniano \hat{H} viene dado por:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) \right) + V_{ee}(\vec{r}_i) \right] \Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_n^{el} \Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (3)$$

donde aparece la energía del término electrónico E_n^{el} y el primer término es el debido a la energía cinética de los electrones, el segundo es la energía potencial de Coulomb de los electrones creado por los N_I iones en una configuración fija y el tercer término corresponde a la interacción de Coulomb electrón-electrón de tal forma que:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_I^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (4.a), \quad V_{ee}(\vec{r}_i) = \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.b),$$

donde Z_I es el número atómico de cada uno de los N_I iones. Por tanto tendremos que resolver un sistema de N electrones interaccionando entre sí y moviéndose en un potencial externo creado por los iones que consideramos como fijos.

ii. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La resolución de esta ecuación de Schrödinger (3), es complicada para más de dos electrones como ya se nombró con anterioridad. Esto se debe al llamado problema electrónico de N-cuerpos (*electronic many-body problem*), que surge debido a la interacción electrón-electrón: no podemos separar la ecuación (3) en ecuaciones para una sola partícula, debido a los términos cruzados de la interacción (4.b).

Para solucionar esta complicación existen métodos basados en la expansión de la función de onda como determinantes de Slater, debido a que dicha función de onda debe ser antisimétrica porque los electrones son fermiones. El método más simple es el de Hartree-Fock y, aunque hay métodos más sofisticados (denominados *post-Hartree-Fock*), requieren de un gran esfuerzo computacional y son poco eficientes para sistemas grandes y complejos. Aún así más adelante se incluirá la denominada *energía de canje y correlación*, que corresponde a la diferencia de energía debido a la reducción por la antisimetría de la función de onda.

a. *Teoremas de Hohenberg-Kohn*

Para eliminar esta complejidad computacional se recurre a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Hohenberg y Kohn (1964) [2] demostraron dos teoremas en relación al problema electrónico de N -cuerpos:

- *Teorema 1:* La energía total del sistema es una funcional de la densidad electrónica, n , y la minimización de dicha energía $E[n]$, corresponde exactamente con la densidad del estado fundamental, n_0 .
- *Teorema 2:* Se comprueba que dicha densidad n_0 determina unívocamente el potencial externo V_{ext} que actúa sobre los electrones.

Con ello se simplifica el problema de N -cuerpos a uno de un cuerpo, donde no aparece el término de interacción V_{ee} y en el que la variable fundamental es la densidad electrónica en lugar del potencial V_{ext} tal que:

$$n(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d r_N , \quad (5)$$

donde se ha suprimido el subíndice n indicando que consideramos el estado fundamental.

Reescribimos el hamiltoniano de la ecuación (3) como:

$$H \Psi = [T + V_{ee} + V_{ext}] \Psi = E \Psi , \quad (6)$$

donde E es la energía total del sistema de N -electrones y T su operador de energía cinética.

La expresión (5) puede darnos para una densidad del estado fundamental $n_0(\vec{r})$ dada, el correspondiente estado fundamental $\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$, es decir, es funcional de n_0 ,

$$\Psi_0 = \Psi[n_0] , \quad (7)$$

y por ello el valor esperado en el estado fundamental de un observable es también funcional de n_0 . Para la energía del estado fundamental tenemos que:

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | T + V_{ee} + V_{ext} | \Psi[n_0] \rangle . \quad (8)$$

Además se puede escribir, en términos generales, la energía del estado fundamental como una funcional única de la densidad mediante la siguiente expresión:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (9)$$

donde se ha definido el término $F[n] = \langle \Psi[n] | T + V_{ee} | \Psi[n] \rangle$ y es el denominado funcional universal ya que no depende del sistema a estudiar, mientras que el segundo sumando de la ecuación si tiene dicha dependencia y se denomina funcional no universal.

Así, la densidad del estado fundamental es aquella $n_0(\vec{r})$ que minimice la funcional de la energía (9). Además según el *Teorema 2* esa densidad define unívocamente el potencial externo, es decir, que es un funcional de la densidad (no universal) $V_{ext}[n(\vec{r})]$. Sin embargo, con el teorema de Hohenber-Kohn no conocemos la forma explícita del funcional universal $F[n(\vec{r})]$ y por tanto necesitamos aproximaciones. Si no fuera por ello, bastaría con minimizar la energía (9) con respecto a la condición:

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad , \quad (10)$$

donde N es el número total de partículas.

b. Funcional de la energía de Kohn-Sham

Vamos a separar del funcional universal $F[n(\vec{r})]$ la parte correspondiente a la interacción de Coulomb electrón-electrón de la ecuación (9), teniendo en cuenta la expresión (4.b):

$$E[n(\vec{r})] = G[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad , \quad (11)$$

donde $G[n(\vec{r})]$ es desconocida y contiene la contribución de energía cinética y lo que queda de la interacción electrón-electrón. Aunque aún no podamos minimizar la energía por ello, Kohn y Sham (1965) [3] aproximaron esta funcional $G[n(\vec{r})]$ como la de un sistema de electrones no interactuante, es decir, la energía cinética de los electrones y una contribución debido a la interacción de un sistema de electrones (fermiones), la energía de canje y correlación que se nombró en el apartado anterior. Esto es:

$$G[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad . \quad (12)$$

c. Aproximación de densidad local (LDA)

El principal problema de usar la DFT es que no se conocen la funcional exacta para la energía de canje y correlación $E_{xc}[n(\vec{r})]$ a excepción del caso del gas de electrones libres. Sin

embargo, existe una aproximación que permite el cálculo con bastante precisión, la Aproximación de Densidad Local (o LDA, de sus siglas en inglés, *Local Density Approximation*). En ella la energía de canje y correlación, que es una funcional de la densidad electrónica total, se aproxima mediante una función de la densidad local de carga:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad , \quad (13)$$

con $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ la energía de canje y correlación local por partícula de un gas homogéneo de electrones de densidad $n(\vec{r})$. El valor de ε_{xc} no tiene expresión analítica y se suele usar la obtenida por Ceperly y Alder [4] mediante simulaciones Monte Carlo y parametrizadas por Perdew y Zunger [5]. Esta aproximación consigue buenos resultados numéricos como se ha demostrado en numerosas publicaciones [6].

Existen otras aproximaciones para la energía de canje y correlación que mejoran algo la LDA, y es el caso, por ejemplo, de la Aproximación de Gradiente Generalizada (o GGA, de sus siglas en inglés, *Generalized Gradient Approximations*), más enfocada al estudio de estructuras moleculares y a sólidos:

$$E_{xc}^{GGA}[n\uparrow, n\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(n\uparrow, n\downarrow, \nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow)n(\vec{r})d\vec{r} \quad , \quad (14)$$

donde se incluye el espín electrónico y el gradiente (en ocasiones también el laplaciano) de la densidad. Existen otras aproximaciones como las híbridas que incluyen componentes calculadas con el método de Hartree-Fock, algunas del tipo *self-interaction corrected*, etc., aunque normalmente el cálculo con GGA suele dar muy buenos resultados en sólidos.

En resumen, para obtener la energía total del sistema en el estado fundamental debemos minimizar el funcional de la energía

$$E^{GGA}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] \quad , \quad (15)$$

teniendo en cuenta la condición (10).

d. Ecuaciones de Kohn-Sham (KS)

Gracias a la aproximación de la sección b podemos obtener el estado fundamental del sistema resolviendo de manera autoconsistente el conjunto de ecuaciones de orbitales de una

partícula de Kohn-Sham:

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (16)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad , \quad (17)$$

donde:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad , \quad (18)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (19.a), \quad V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta [n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))]}{\delta n(\vec{r})} \quad , \quad (19.b)$$

donde en la última igualdad de la expresión (19.b) se ha empleado la LDA, $V_H(\vec{r})$ es el denominado potencial de Hartree y $V_{ext}(\vec{r})$ es el potencial creado por los núcleos.

Las ventajas de usar la densidad electrónica son:

- Reducir la dimensión del problema de $3N$ grados de libertad a 3.
- Fácil visualización.
- La densidad es un observable experimental.

iii. Periodicidad del potencial: base de ondas planas

Vamos a considerar una serie de simplificaciones debido a que vamos a tratar con un sólido. Un cristal ideal es una estructura que puede construirse como repetición de su celda unidad, la cual está definida por tres vectores espaciales reales, $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$, llamados vectores de la red en el espacio directo. Los electrones se encuentran en dicha estructura periódica y por tanto el potencial (creado por los núcleos) que sienten dichos electrones es también periódico. Esto es en la ecuación de KS (16):

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad , \quad (20)$$

donde \vec{R} es el vector de la red de Bravais, obtenido como combinación lineal de números enteros de los vectores de la red en el espacio directo, que es el lugar del espacio donde se repite

la estructura y por tanto el potencial:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 l_i \vec{a}_i, \quad l_i \in \mathbb{Z}. \quad (21)$$

Esta propiedad del potencial hace que podamos hacer uso del Teorema de Bloch [7], que establece que en un sólido con estructura periódica, la función de onda electrónica puede ser escrita como una expansión en una base de ondas planas de términos discretos, que resulta ser el producto de la parte periódica de la red con la parte ondulatoria, es decir:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, \quad (22)$$

con los nuevos números cuánticos de la ecuación (16) como $i \equiv n, \vec{k}$, donde la suma se extiende sobre los vectores de la red en el espacio recíproco \vec{G} , que resulta de realizar la transformada de Fourier a los vectores de red de Bravais \vec{R} , y \vec{k} es el número de onda dentro de la primera Zona de Brillouin (por lo tanto también en el espacio recíproco). Así, trabajamos en el espacio de Fourier y además se comprueba que (22) es función propia de la ecuación de KS (16) debido a la forma del potencial (20).

En principio se requiere para expandir la función de onda electrónica un número infinito de ondas planas (22). Sin embargo en el cálculo computacional debemos establecer una selección de ondas planas. Los coeficientes $c_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ son más importantes para ondas planas (PW) con energías cinéticas bajas $E^{PW} = (1/2)|\vec{k}+\vec{G}|^2$, que para energías cinéticas altas. Así se establece una energía de corte (*cut-off energy*) obteniendo una base de ondas planas finitas:

$$\frac{1}{2}|\vec{k}+\vec{G}|^2 \leq E_{cut}^{PW}. \quad (23)$$

Esto quiere decir que en el espacio recíproco solo tomamos los vectores que quedan dentro de una esfera de radio $\sqrt{2E_{cut}^{PW}}$.

En sólidos extensos como es nuestro caso, las condiciones de contorno de periodicidad se cumplen, pero se producen complicaciones en el estudio de estructuras cristalinas con defectos, superficies de sólidos o estructuras moleculares. Para ello se introduce la geometría de *súper-celdas* (*supercell*), donde se recrean las condiciones para cada caso (como en moléculas, regiones de vacío), repitiéndose periódicamente dichas *súper-celdas*.

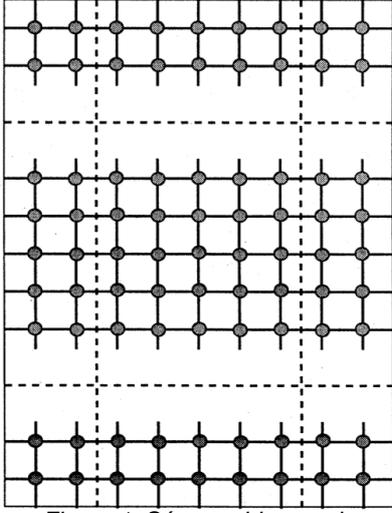


Figura 1: Súper-celda para la superficie de sólidos.

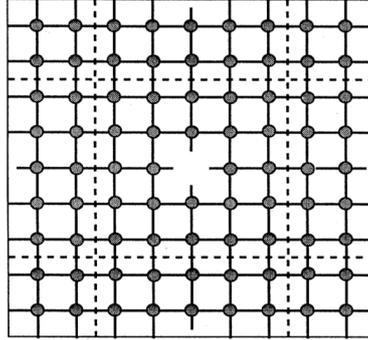


Figura 2: Súper-celda para defectos (por ejemplo una vacante).

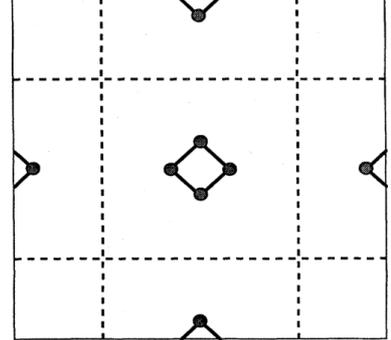


Figura 3: Súper-celda para estructuras moleculares.

Con la ecuación (22) la ecuación de KS (16) nos queda en el espacio recíproco:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = \epsilon_n c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \quad (24)$$

donde la energía cinética resulta ser diagonal y los potenciales se expresan como sus transformadas de Fourier, con lo que pasamos de un conjunto de ecuaciones diferenciales a un conjunto de ecuaciones lineales y las integrales de volumen se reemplazan por sumas sobre los vectores de la red recíproca. El potencial del Hartree se calcula mediante la ecuación de Poisson, una vez conocidas las componentes de Fourier de la densidad electrónica en el espacio recíproco, $n(\vec{G})$. Para el potencial de canje y correlación que es función de la densidad en el espacio real, se calcula $n(\vec{r})$ en una red de puntos en la celda unidad mediante una transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FTT) de $n(\vec{G})$; luego se evalúa el potencial de canje y correlación en dichos puntos y se vuelven a transformar al espacio recíproco $V_{xc}(\vec{G})$.

Cuando se quiere calcular la densidad electrónica, es necesario un gran número de vectores \vec{k} y la ecuación anterior debe resolverse para todos ellos, lo cual es un problema costoso de realizar. Este cálculo se puede aproximar de manera suficientemente correcta realizándolo en unos pocos puntos *especiales* distribuidos en la Zona de Brillouin, que pueden calcularse utilizando la teoría de grupos, con lo que necesitamos otro parámetro de corte a seleccionar convenientemente denominado el número de *k-points*. En nuestros cálculos generaremos estos puntos mediante el método de Monkhorst y Pack [8].

La ecuación (24) se resuelve diagonalizando la matriz del hamiltoniano cuyos elementos vienen dados por los términos dentro de los corchetes. El tamaño de la matriz viene dado por la energía de corte $(1/2) |\vec{k} + \vec{G}_{cut}|^2$, lo que hace el problema intratable para sistemas reales, que

contienen tanto electrones internos como electrones de valencia. Por ello se utiliza la aproximación de los pseudopotenciales que se describe en la sección que continúa. Lo estudiado hasta ahora con la DFT (sección *ii*) y con la periodicidad del potencial (sección *iii*) se refiere a las interacciones electrón-electrón. En la sección *iv* se estudiará, aunque con menos profundidad, las interacciones electrón-ión.

iv. La aproximación del pseudopotencial

Aunque el Teorema de Bloch resulte muy útil ya que permite la expansión de la función de onda de los electrones como una serie discreta de ondas planas, para obtener un buen resultado para los electrones más próximos al núcleo (donde la función de onda oscila rápidamente), necesitamos un número de ondas demasiado grandes. En el caso de los sólidos, sus propiedades dependen mucho más de los electrones de valencia que de los electrones internos. Por ello, en lugar de la función de onda de todos los electrones, se definen unas pseudofunciones.

Como se observa en la figura 4, la función de onda de los electrones oscila rápidamente en la región que ocupan los electrones más próximos al núcleo o internos. Esto es debido al fuerte potencial creado por el núcleo en esta región. Así, se define la región del *core* en donde se incluyen los electrones internos en un radio menor a un cierto radio de corte (*cut-off radio*) r_c , donde se suaviza el potencial y la función de onda mediante un pseudopotencial y una pseudofunción de onda, y fuera de la región del *core* los dos potenciales (el real y el pseudo) y las dos funciones de onda (de todos los electrones y la pseudofunción) se hacen indistinguibles.

Los pseudopotenciales pueden ser semiempíricos, en los cuales hay que ajustar los parámetros a los datos experimentales y otros se calculan empleando solo la información de los átomos que forman el compuesto, denominados potenciales *ab initio*. Para este estudio se emplearán estos últimos, y solo emplearemos información sobre la composición química de nuestro material, después compararemos nuestros resultados con una serie de datos experimentales.

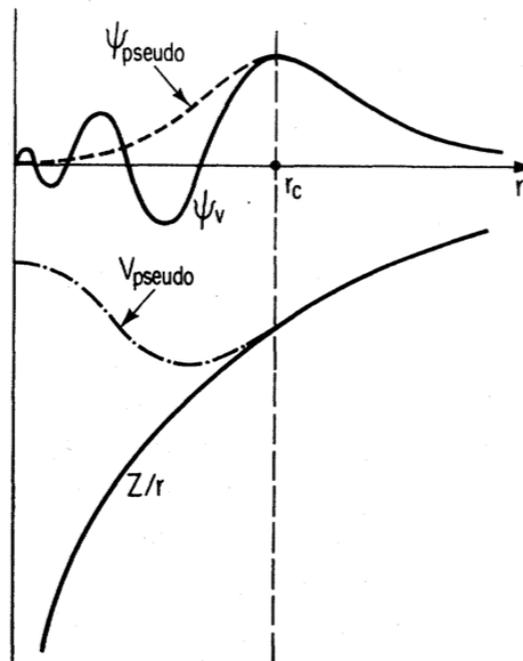


Figura 4: Dibujo esquemático de un potencial teniendo en cuenta todos los electrones (líneas continuas) y un pseudopotencial (líneas discontinuas) con sus respectivas funciones de onda. El radio en el que se igualan es el radio de corte r_c .

La aproximación de pseudopotenciales no nos proporciona información directa de la función de onda, pero podemos obtener la densidad electrónica, lo que permite analizar gran parte de las propiedades del sólido.

v. El método de cálculo

En esta sección se comentará brevemente como opera el algoritmo de autoconsistencia para resolver la ecuación de Kohn y Sham.

En primer lugar se selecciona la estructura a estudiar, con ello se fijan los pseudopotenciales V_{ext}^{pseudo} . Para asegurar la convergencia y también la precisión del cálculo debemos fijar el número ondas planas adecuadas fijando una energía de corte (*cut-off energy*) (23). Como ya se comentó esto nos permite obtener una densidad electrónica $n(\vec{r})$ de prueba con la que podremos calcular la transformada de Fourier del potencial de canje y correlación y, con la ecuación de Poisson, el potencial de Hartree. Así, podemos resolver de modo autoconsistente la ecuación de KS (24) diagonalizando el hamiltoniano y obteniendo así los autovalores de Kohn-Sham. Este método autoconsistente se puede describir con la siguiente figura:

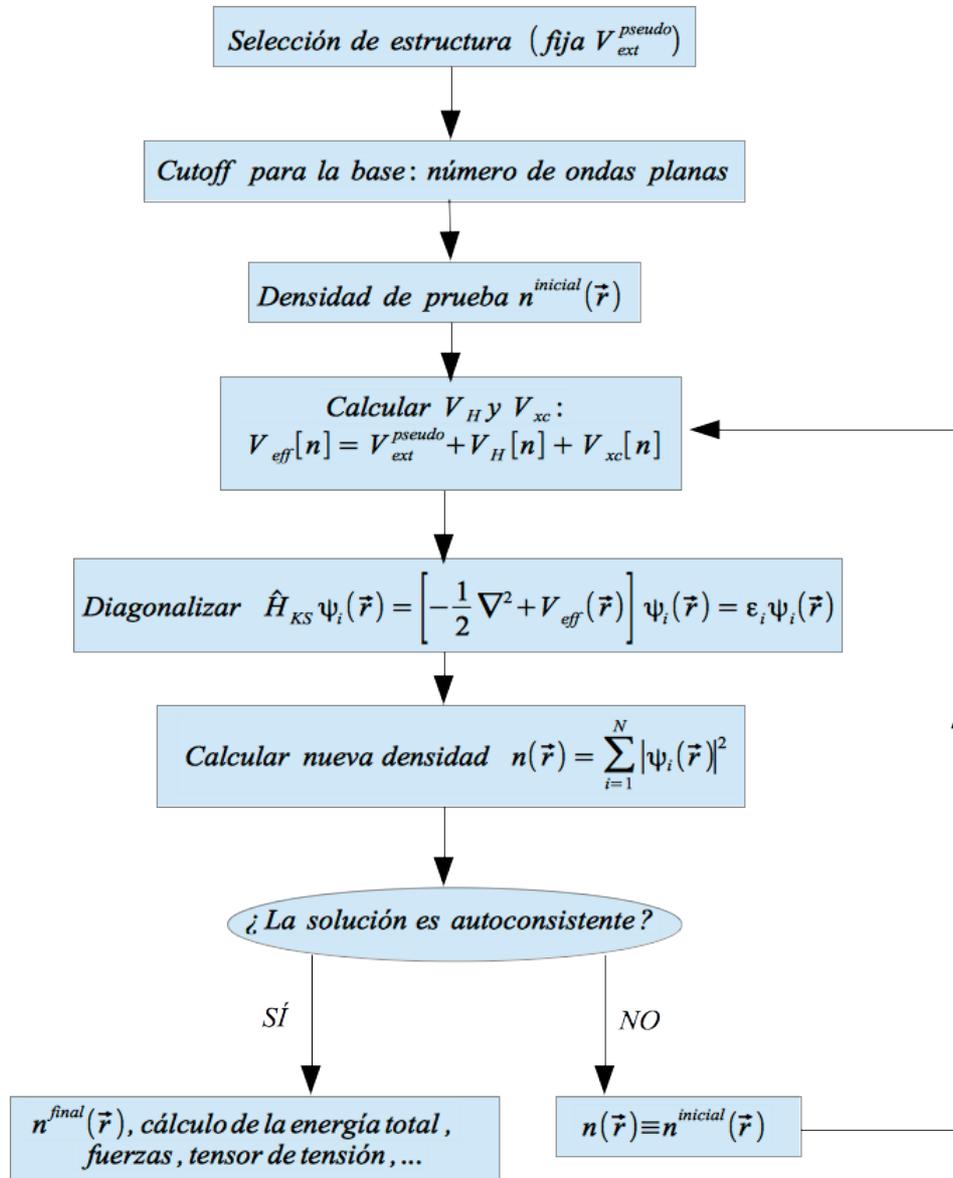


Figura 5: Esquema del diagrama de autoconsistencia para un cálculo basado en la DFT.

vi. Relajación estructural. Teorema de Hellmann-Feynman y Teorema del Estrés

Tras realizar el cálculo de autoconsistencia, es necesario verificar que las estructuras cristalinas estén relajadas en su estado fundamental, esto es, encontrar la estructura (constantes de red y coordenadas internas de los núcleos) óptima.

Para llevar a cabo esta *optimización de la geometría* necesitamos calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos. Esto se hace tras la convergencia del método de autoconsistencia (al igual que el cálculo de la energía total y otros parámetros), a fin de no realizar cálculos innecesarios en cada vuelta para una densidad electrónica que no sea la correcta, con lo que se reduce notablemente el tiempo computacional.

Por medio del teorema de Hellmann-Feynman [9], la fuerza F_i sobre el i -ésimo átomo en la posición \vec{R}_i , viene dada por:

$$F_i = -\frac{dE}{dR_i}, \quad (25)$$

donde E es la energía total del sistema y R_i , la posición atómica.

Así, la estructura atómica del equilibrio es determinada considerando la energía total en función de las coordenadas atómicas, tras calcular previamente las fuerzas sobre los átomos.

Con el Teorema del Estrés (*Stress Theorem*) [10] tenemos que, al igual que las fuerzas, el tensor de tensión o de estrés (definido en el apartado B) se puede calcular para cada configuración de posiciones atómicas. Para optimizar la estructura, las fuerzas en los átomos deben ser nulas y además las componentes del tensor de tensión, que son distintas de cero, determinarán las correcciones en las posiciones atómicas. Además dicho tensor debe tener una forma diagonal en el caso de que la presión sobre el sólido sea hidrostática.

Si las fuerzas internas para una configuración espacial son distintas de cero y el tensor de tensión no es diagonal, un algoritmo integrado en nuestro programa de cálculo ubicará las posiciones atómicas respecto de las anteriores y volverá a calcular la nueva densidad electrónica mediante el método autoconsistente anterior y así sucesivamente.

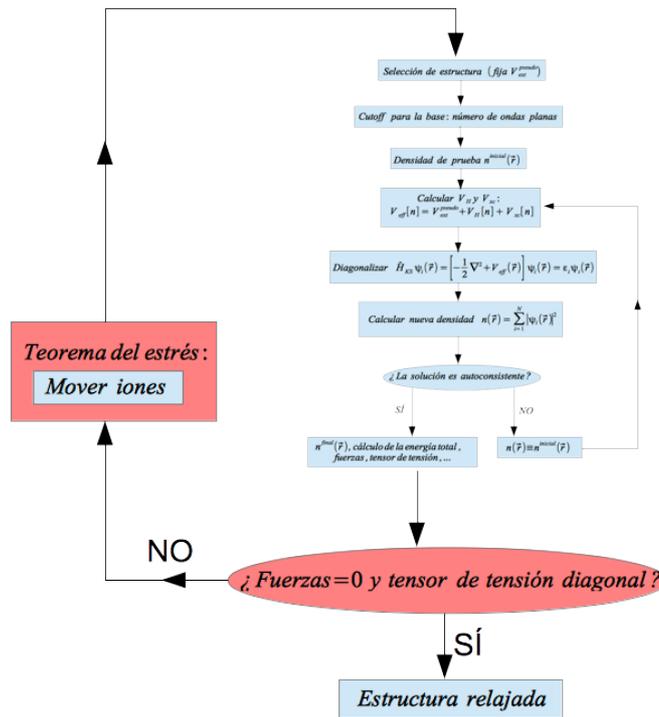


Figura 6: Relajación estructural para un cálculo basado en la DFT.

B. Módulos de elasticidad. Estabilidad mecánica

Los módulos de elasticidad son parámetros que caracterizan el comportamiento de sólidos sometidos a fuerzas externas que ejercen una presión (tensión) dentro del denominado *límite elástico*. Este comportamiento se refleja como una deformación que dentro de dicho límite es reversible, es decir, tras dejar de aplicar una tensión, el material vuelve a su forma original.

En esta sección se introduce el fundamento teórico sobre los módulos de elasticidad. Estos nos proporcionan información sobre el material. También se definen los *criterios de estabilidad* a partir de información puramente mecánica, esto es, bajo qué condiciones mecánicas existe una determinada estructura cristalina o no.

Así, tenemos que definir conceptos ya nombrados como tensión (*stress*) y deformación (*strain*).

i. Tensor de tensión

Para definir la tensión en un sólido, consideremos un cubo unidad (Figura 7), inmerso en el material y con ejes paralelos a los ejes de coordenadas OX_1, OX_2, OX_3 . Si ejercemos una

fuerza sobre el material a través de una de las caras del cubo, se transmitirá una fuerza del material que está fuera del cubo sobre el material del interior.

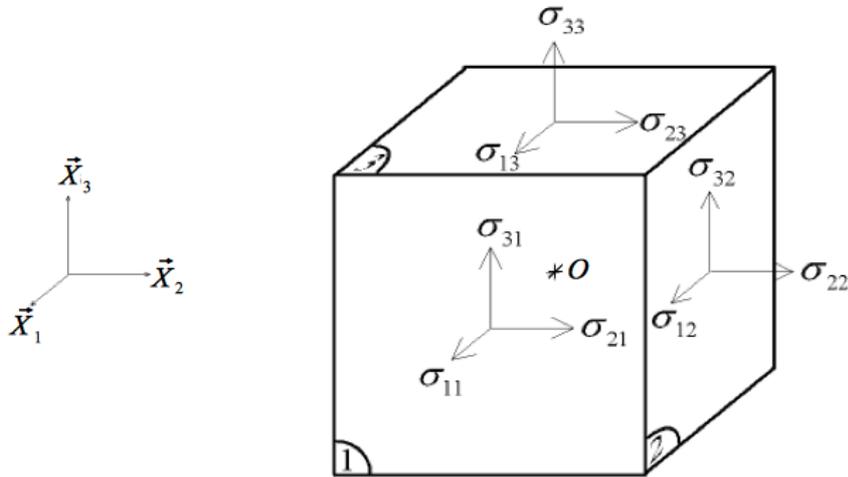


Figura 7: Componentes de la tensión sobre las caras de un cubo unidad

Se define como *tensión* a esta fuerza por unidad de área (unidades de presión). Si suponemos que esta tensión es homogénea, esto es, que no depende de la posición del elemento de volumen en el cuerpo, tenemos el llamado tensor de tensión formado por nueve componentes [11]:

$$\sigma_{ij} \quad , \quad i, j = 1, 2, 3 \quad , \quad (26)$$

donde el primer subíndice indica la dirección de la fuerza aplicada y el segundo la componente normal a la cara a la que se le aplica. Así, la componente σ_{12} indica la tensión en la dirección OX_1 aplicada a la cara del cubo perpendicular a OX_2 .

Si el material se encuentra además en equilibrio estático es fácil demostrar que la suma de las componentes de la tensión simétricas se anulan, es decir, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, con lo que las componentes independientes de la tensión se reducen de nueve a seis.

ii. Tensor de deformación

Supongamos un punto A en una cuerda elástica unidimensional como en la figura 8. Tomando el punto O como origen, se define la distancia $OA = x$ y para un pequeño desplazamiento u la cuerda se deformará y el punto A se desplazará al A' , definiendo la distancia $OA' = x + u$.

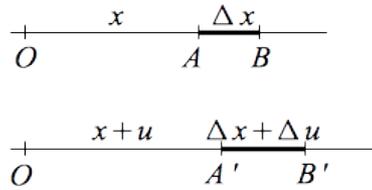


Figura 8: Deformación unidimensional en una cuerda elástica.
El punto A se desplazará al A' y el B al punto B'.

Un punto B próximo a A también se moverá a la posición B' , es decir, que si $AB = \Delta x$, tras la deformación $A'B' = \Delta x + \Delta u$. Definimos la deformación de AB como:

$$\frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\Delta u}{\Delta x}, \quad (27)$$

y se define la siguiente cantidad:

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}. \quad (28)$$

Generalizando en tres dimensiones para deformaciones pequeñas, que podemos definir unas componentes de desplazamiento por unidad de longitud en un sólido como:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (29)$$

con u_i el desplazamiento de un sólido respecto a la coordenada x_j y e_{ij} son cantidades adimensionales pequeñas comparadas con la unidad.

Se define el tensor de deformación como [11]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}), \quad (30)$$

que en notación matricial queda de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12}+e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13}+e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23}+e_{32}) & e_{33} \end{pmatrix}, \quad (31)$$

donde podemos ver que el tensor deformación también tiene componentes simétricas $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

iii. Módulos de elasticidad

Dentro del límite elástico, podemos aplicar la Ley de Hooke. Esta ley afirma que, para tensiones lo suficientemente pequeñas, la deformación es directamente proporcional a la tensión aplicada. Por tanto, en función de (31) y (26):

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (32)$$

definiendo las componentes del tensor de rango cuatro S_{ijkl} como *constantes de deformación elástica (compliance)* o *constantes elásticas* dependiendo de los autores y tiene unidades de inversa de presión (área/fuerza o volumen/energía). Análogamente podemos escribir la tensión en función de la deformación:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (33)$$

siendo las componentes del tensor de rango cuatro C_{ijkl} las denominadas *constantes de rigidez elásticas (stiffness)* o *módulos de elasticidad* dependiendo de los autores y tienen unidades de presión (fuerza/área o energía/volumen).

Tanto en la ecuación (32) como en la (33) se supone que en esta notación tensorial tenemos suma sobre las componentes k, l lo que quiere decir que tenemos nueve ecuaciones de nueve términos, así que tendremos tanto 81 coeficientes S_{ijkl} como 81 coeficientes C_{ijkl} relacionados entre sí. Teniendo en cuenta en la ecuación (33) la simetría del tensor de tensión y la simetría del tensor de deformación tenemos respectivamente que:

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= C_{jikl}, \text{ debido a que } \sigma_{ij} = \sigma_{ji}; \\ C_{ijkl} &= C_{ijlk}, \text{ debido a que } \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}; \end{aligned} \quad (34)$$

con lo que las componentes independientes se reducen de 81 a 36 módulos de elasticidad. Es por

ello que conviene trabajar en notación condensada (matricial) o de Voigt [11], contrayendo los dos primeros índices ij y los dos últimos kl :

Notación tensorial	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Notación matricial	1	2	3	4	5	6

De este modo la expresión (33) queda del siguiente modo:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j=1,2,\dots,6) \quad (35)$$

Además se puede demostrar, que debido a que la energía elástica en aproximación de la Ley de Hooke viene dada por un potencial cuadrático, el tensor de rango dos también es simétrico, $C_{ij} = C_{ji}$, con lo que finalmente se reducen las componentes independientes de 36 a 21 módulos de elasticidad.

Gracias a las propiedades de simetrías de las redes cristalinas, podemos reducir para cada caso particular el número de componentes independientes aún más usando teoría de grupos, y en nuestro caso particular en la que nuestro material posee una estructura tetragonal de tipo zircón (grupo espacial $I4_1/amd$, $Z=4$), tenemos 6 módulos de elasticidad independientes:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (36)$$

iv. Módulo de *bulk* (compresibilidad de volumen)

El módulo de *bulk* (o módulo de compresibilidad de volumen) de un sólido mide la resistencia de dicho material a una compresión uniforme, es decir, el aumento de presión requerido para causar una disminución unitaria de volumen. Se define como el cociente de la presión infinitesimal a una disminución relativa de volumen:

$$B_0 = -V \frac{dP}{dV} \quad (37)$$

donde V es el volumen, dP/dV denota la derivada de la presión respecto del volumen. El módulo de Bulk B_0 tiene pues unidades de presión.

Podemos calcular el módulo de *bulk* con nuestros resultados *ab initio* a partir de un barrido a diferentes volúmenes de celda unitaria, obteniendo sus respectivas presiones y energías como se explicará más adelante y ajustar dichos puntos mediante una ecuación de estado (o *EOS*, del inglés, *Equation of state*).

El módulo de *bulk* puede obtenerse también como combinación de los módulos de elasticidad [12]. Para la estructura tetragonal:

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11}+C_{12})+C_{33}+4C_{13}] \quad , \quad (38)$$

donde idealmente $B_0 = B_V$, lo que nos dará una idea de la consistencia de los resultados de nuestra simulación ya que, como veremos más adelante, los dos son muy similares.

v. Criterios de estabilidad mecánica

Para que una determinada estructura cristalina sea estable, la densidad de energía debe ser una forma cuadrática definida positiva, de tal modo que la energía aumente por una pequeña deformación cualquiera. Se demuestra que esto es equivalente a que la matriz de los módulos de elasticidad sea definida positiva. Esto da lugar a los criterios de estabilidad de Born [13]. El caso particular de nuestra estructura tetragonal se puede demostrar (Anexo) que se obtienen los siguientes criterios de estabilidad mecánica:

$$C_{11} > 0 \quad , \quad C_{11}-C_{12} > 0 \quad , \quad C_{44} > 0 \quad , \quad C_{66} > 0 \quad , \quad C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2 > 0 \quad . \quad (39)$$

No obstante, solo son válidas para sistemas no sometidos a presiones externas continuadas y debemos generalizarlas para presiones externas distintas de cero. Para una estructura cristalina cualquiera bajo presión hidrostática P , los criterios de estabilidad pueden generalizarse definiendo unos nuevos nuevos coeficientes [14]:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{ii} &= C_{ii} - P \quad , \quad i = 1, 2, \dots, 6 \quad , \\ \tilde{C}_{12} &= C_{12} + P \quad , \quad \tilde{C}_{13} = C_{13} + P \quad , \quad \tilde{C}_{23} = C_{23} + P \quad , \end{aligned} \quad (40)$$

es decir, para la estructura tetragonal (39),

$$\tilde{C}_{11} > 0 \quad , \quad \tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12} > 0 \quad , \quad \tilde{C}_{44} > 0 \quad , \quad \tilde{C}_{66} > 0 \quad , \quad \tilde{C}_{33}(\tilde{C}_{11} + C_{12}) - 2\tilde{C}_{13}^2 > 0 \quad . \quad (41)$$

que pueden escribirse en función de los módulos de elasticidad de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} B_1 &\equiv C_{11} - P > 0 \quad , \quad B_2 \equiv C_{11} - C_{12} - 2P > 0 \quad , \\ B_3 &\equiv (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \quad , \quad B_4 \equiv C_{44} - P > 0 \quad , \quad B_5 \equiv C_{66} - P > 0 \end{aligned} \quad (42)$$

donde se han definido los criterios de estabilidad generalizados para este tipo de estructuras como los $B_i > 0$. Es decir, cuando no se cumpla uno de dichos criterios, la estructura dejará de ser mecánicamente estable, pudiendo existir otra estructura que si lo sea (transición de fase cristalina, bajo condiciones de estabilidad mecánica). Además, para obtener la expresión generalizada para el módulo de *bulk* para presión distinta de cero bastará con hacer $C_{ij} = \tilde{C}_{ij}$ en la expresión (38).

III. Detalles de la simulación

Abstract

In this section the details of our simulation will be discussed. We used the Vienna ab initio simulation package (VASP) which allows us to obtain the ab initio total-energy by means of the plane wave pseudopotential method from chapter 2, and to compute important properties of the system. Not only the total energy, also derivatives of the energy like forces or stresses. The pseudopotentials selected, cut-off energy, exchange-correlation energy, and special \mathbf{k} -points are chosen to give an accurate results. We also give good parameters for the structural relaxation and for calculations of stiffness inside of the elastic limit.

Las simulaciones desde primeros principios han sido realizadas bajo el fundamento de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) haciendo uso del *Vienna ab initio simulations package* (VASP). Este paquete nos permite el calculo de la energía total *ab initio* por medio del método pseudopotenciales desarrollado en ondas planas detallado en el apartado anterior, con los que se pueden calcular propiedades importantes sobre el sistema estudiado. Además de la energía total, se pueden obtener sus derivadas como las fuerzas o las tensiones.

En esta sección se exponen los parámetros utilizados para llevar a cabo el estudio del EuVO_4 que ya hemos visto con anterioridad. Se han escogido pseudopotenciales PAW (*Projector*

Augmented Wave) para el Europio, Vanadio y Oxígeno. Para una buena convergencia y precisión en los resultados el número de ondas planas empleados en la simulación se fija con una energía de corte (*cut-off energy*) de 520 eV. El cálculo de la energía de canje y correlación se realiza bajo la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) con el método de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15], que sobreestima el volumen. El número de *k-points* se genera de forma automática con el método Monkhorst-Pack [8]. Para asegurar la convergencia en la relajación estructural, debemos establecer unos parámetros de corte para las fuerzas entre los átomos y para el tensor de tensión; consideraremos la estructura relajada cuando las fuerzas sean menores a 0.006 eV/Å y la desviación del tensor de tensión 1-2 kbar respecto de la forma diagonal hidrostática.

Nuestro cálculo nos dará con precisión un conjunto de datos de energías, volúmenes y presiones (E, V, P) que podemos ajustar con una ecuación de estado (EOS) para encontrar el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de *bulk* B_0 y sus derivadas respecto de la presión B'_0 y B''_0 . En nuestro caso emplearemos un ajuste a una EOS de cuarto orden del tipo Birch-Murnaghan [16].

Además en todas las simulaciones se consideran las posiciones atómicas y las constantes del cristal en la celda primitiva (2 fórmula unidad) en lugar de en la celda unidad (4 fórmula unidad), ya que tendremos en cada celda considerada 12 átomos en lugar de 24 y se acelerará el cálculo.

Para el cálculo de las constantes elásticas se ensaya previamente que la cantidad de deformación aplicada es suficientemente pequeña para asegurar no sobrepasar el límite elástico y suficientemente grande para evitar propagación de errores apreciables.

IV. Resultados y discusión

Abstract

All we know about the concern material is its formula unit and its crystallographic space group. For these reasons and the type of pseudopotentials that we have used, this method is called ab initio or first-principles simulations. With that information we can proceed to the relaxation of the material structure at different volumes. This method gives us some results such as energy, pressure, relaxed lattice constants, and atomic positions associated with a particular volume. With energy, pressure and volume data we can fit them using an equation of state (EOS) in order to obtain the equilibrium volume (pressure zero), bulk modulus and its pressure derivatives.

Thus, the simulation is performed under hydrostatic conditions, a very difficult situation in a laboratory at very high pressures, because the transmitting medium of the pressure cell loses its hydrostaticity. In order to compare simulation and the experiment [1], we obtain ab initio results with high accuracy.

We analyse the evolution of the lattice constants with pressure and characterise these

parameters with the compressibility. It shows us that the solid is more compressible in a certain crystal axis.

Finally, we obtain the elastic stiffness constants with the calculated relaxed structure at different pressures. It gives us the evolution of the stiffness with pressure, and we can calculate the mechanical stability criteria. Analysing the mechanical stability, our structure is mechanically unstable above a pressure of 8.6 GPa which is consistent with the experimental data again.

In this chapter we show all the results obtained by our first-principles simulations and compare them with the experimental data when it is possible.

La figura 9 muestra la celda unidad para la estructura del zircón, que es la que presenta el ortovanadato de europio, EuVO_4 , a presión ambiente.

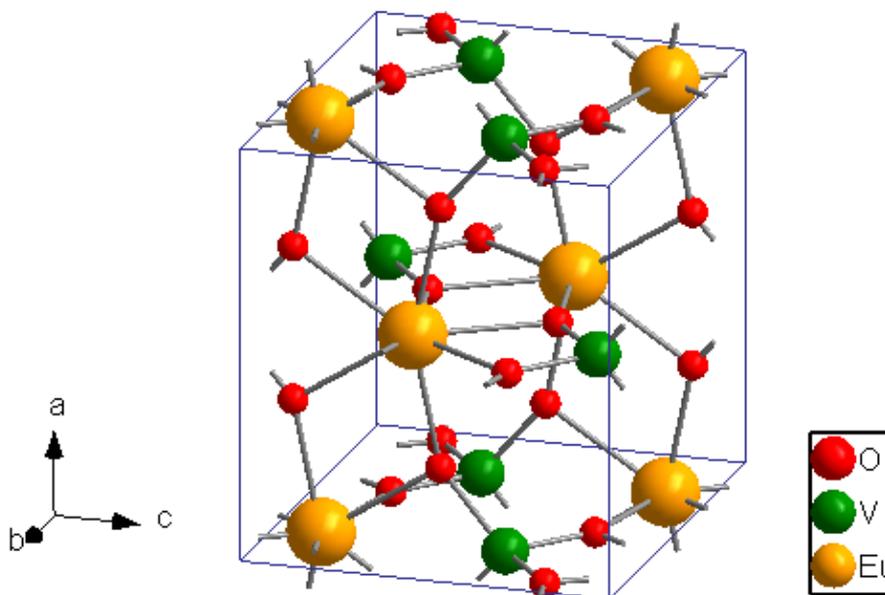


Figura 9: Celda unidad para el EuVO_4 a presión ambiente

Lo único que conocemos *a priori* del sólido para realizar nuestra simulación, como hemos nombrado con anterioridad, es su composición química o fórmula unidad y el grupo espacial cristalográfico. Es por ello y por los pseudopotenciales que empleamos que se denomina estudio desde primeros principios (*ab initio*) de materiales. Nuestro material, de fórmula unidad EuVO_4 , pertenece al grupo espacial $I4_1/amd$ $Z=4$, que posee 4 fórmulas unidad en la celda unidad o celda convencional de tipo tetragonal de zircón. Esto significa que tendremos posicionados según las tablas cristalográficas 4 átomos de europio (Eu) localizados en la posición 4a $(0, 3/4, 1/8)$, 4 átomos de vanadio (V) localizados en 4b $(0, 1/4, 3/8)$ y 16 átomos de

oxígeno (O) localizados en $16h (0, u, v)$ en la celda unidad. Con esa información y las constantes de red podemos construir la figura 9 y crear nuestro fichero de entrada para comenzar a relajar la estructura y realizar nuestra simulación.

No obstante, como ya se ha comentado, por motivos de ahorro computacional y para los resultados que queremos obtener podemos escoger la celda más simple que genera la misma estructura o *celda primitiva*, en la que tendremos dos fórmulas unidad en lugar de cuatro.

Considerando las posiciones atómicas del EuVO_4 en la celda primitiva, se procede a simular el cristal para un volumen de celda (V) dado. La simulación relajará la estructura al equilibrio correspondiente a ese volumen (dándonos las constantes de red y las posiciones de los iones correctas) y obtendremos, entre otras cosas, la energía total del sistema (E) y la presión (P) a la que está sometido por esa expansión o compresión respecto del volumen a presión cero denominado volumen del equilibrio (V_0). Realizando un barrido de distintos volúmenes (V) se obtiene la curva E-V (figura 10) y podemos encontrar el volumen de equilibrio V_0 , que es aquel volumen que haga mínima la energía total (mínimo de la curva) y por tanto la presión cero.

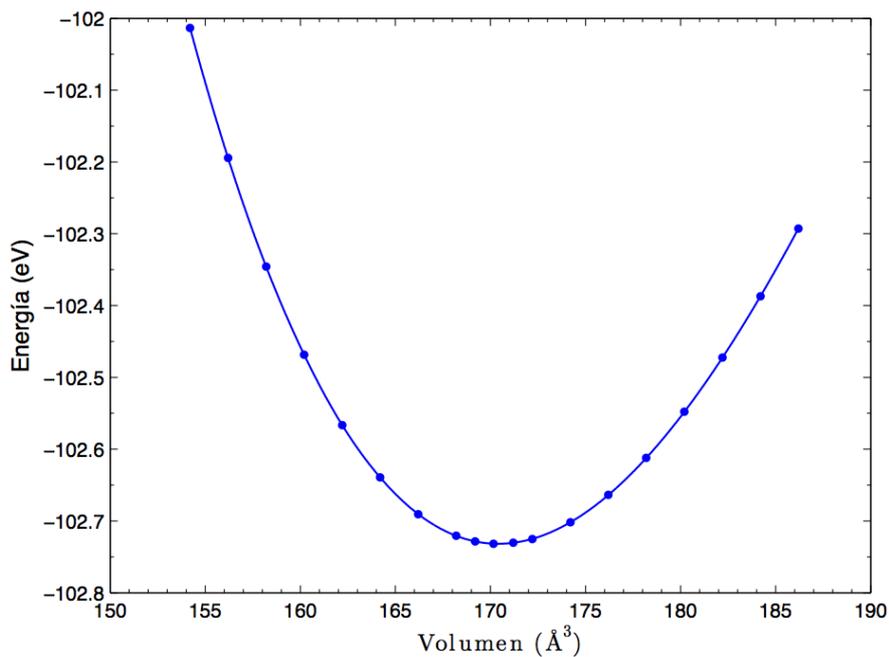


Figura 10: Curva E-V para la determinación del volumen de equilibrio para el EuVO_4 . El volumen es para la celda primitiva (2 fórmula unidad).

Podemos calcular también mediante un ajuste de los datos E-V a una EOS (figura 10) el volumen de equilibrio. Para cada volumen y su respectiva energía y presión también se obtienen las constantes de red (con $a = b \neq c$ debido a ser una estructura tetragonal) y las posiciones atómicas, con lo que podremos analizar la evolución de la estructura con el aumento de dicha presión.

Si se comparan el volumen de equilibrio y sus respectivas constantes de red y coordenadas atómicas con las obtenidas experimentalmente podemos ver que, con la simulación detallada en el apartado III, obtenemos un cálculo lo suficientemente preciso y acorde (tabla 1). Se observa la pequeña sobreestimación en el volumen típica de la GGA.

	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	u_0	v_0	$V_0(\text{Å}^3)$
<i>Ab initio</i>	7.3049	6.3778	0.4320	0.2008	340.8
Experimental ^[1]	7.2357	6.3657	0.4271	0.2119	333.4

Tabla 1: constantes de red, coordenadas atómicas y volumen del equilibrio simuladas y experimentales [1].

En la figura 11 se muestra la evolución del volumen con el aumento de la presión y el ajuste a la EOS [16].

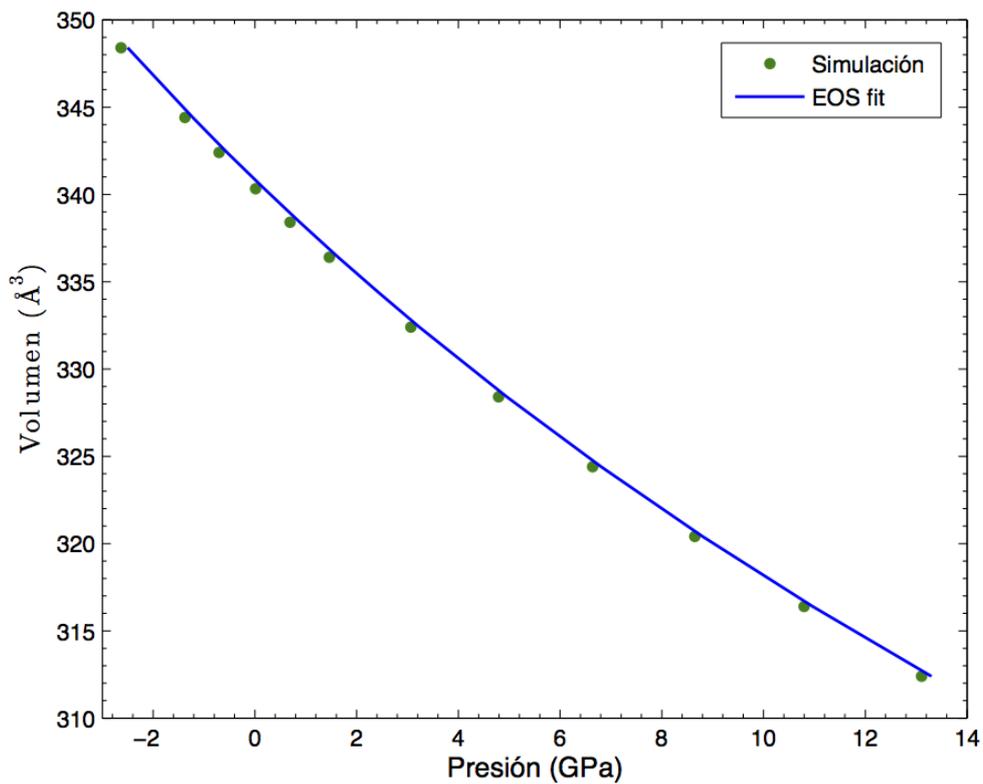


Figura 11: Variación del volumen con la presión en el EuVO_4 . Los símbolos son los datos obtenidos de la simulación y la línea el ajuste a la EOS.

La variación de las constantes de red a y c se representan en la figura 12.

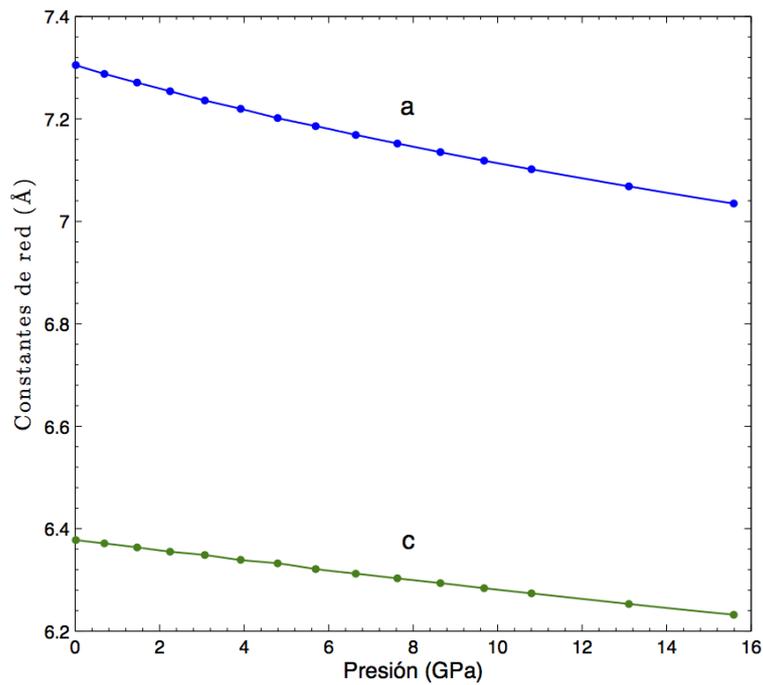


Figura 12: Dependencia de las constantes de red con la presión para el EuVO_4 .

Como puede observarse en ambos casos las constantes de red disminuyen al aumentar la presión. Sin embargo puede comprobarse que el parámetro a varía más rápidamente que el c , por lo que resulta conveniente representar la relación axial (c/a) como muestra la figura 13.

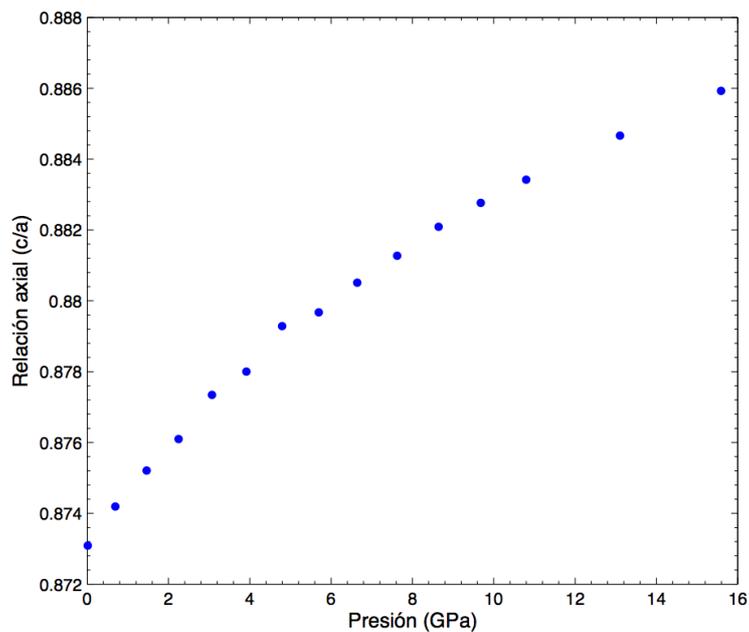


Figura 13: Dependencia de la relación axial (c/a) con la presión en el EuVO_4 .

	<i>c/a</i> (<i>ab initio</i>)	<i>c/a</i> (experimental ^[1])
Presión ambiente	0.873	0.880
Presión de 13.6 GPa	0.885	0.887

Tabla 2: Relación axial (*c/a*) simulados y experimentales [1]

La tabla 2 compara la relación axial con los experimentales, resultados que aunque similares tienen una pequeña discrepancia. En nuestra simulación *ab initio* somos capaces de someter el cristal a presión hidrostática, sin embargo los datos experimentales se ven afectados de un apreciable error debido a que el medio transmisor en la celda de presión puede perder hidrostaticidad.

En las figuras 12 y 13 se observa claramente que las constantes de red no cambian de igual modo. Esto causa inestabilidades que generan, como se demostrará mediante el criterio de estabilidad mecánica, un cambio de fase cristalina. Igual que en otro tipo de ortovanadatos similares, se puede demostrar que pasada una determinada presión, se produce una transición de fase de estructura de tipo zircón (fase I) a una de tipo scheelita (fase II) como afirman los datos experimentales. Para obtener un dato cuantitativo de las diferencias en el cambio de las constantes de red con la presión diferente del que pueda proporcionar la figura 12 y 13, se define la compresibilidad:

$$K_x = -\frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial P}, \quad (43)$$

donde $x = a, c$ y P la presión. Se obtiene que $K_a = 2.4 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ y $K_c = 1.5 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, lo que indica que nuestro cristal es más compresible en la dirección del eje cristalino de a .

Otro parámetro característico es el módulo de *bulk* o de compresibilidad de volumen, que podemos calcular mediante el ajuste a la EOS (37) o a partir de los módulos de elasticidad (38). En la siguiente tabla se muestran nuestros resultados y los obtenidos experimentalmente:

	B_V (GPa)	B_0 (GPa)	B'_0
<i>Ab initio</i>	126 ^a	121 ^b	5.2 ^b
Experimental ^[1]	--	149	5.6

Tabla 3: Módulo de *bulk* y primera derivada: datos experimentales [1], a partir de módulos de elasticidad (a) y a partir de ajuste a una EOS (b)

Vamos a estudiar ahora los módulos de elasticidad y su evolución con la presión para poder obtener los criterios de estabilidad mecánica del cristal. Una vez relajada la estructura a las distintas presiones, podemos simular pequeños desplazamientos dentro del límite elástico con las que obtener los módulos de elasticidad a esas presiones. En la figura 14 se muestra la dependencia de los módulos de elasticidad con respecto a la presión.

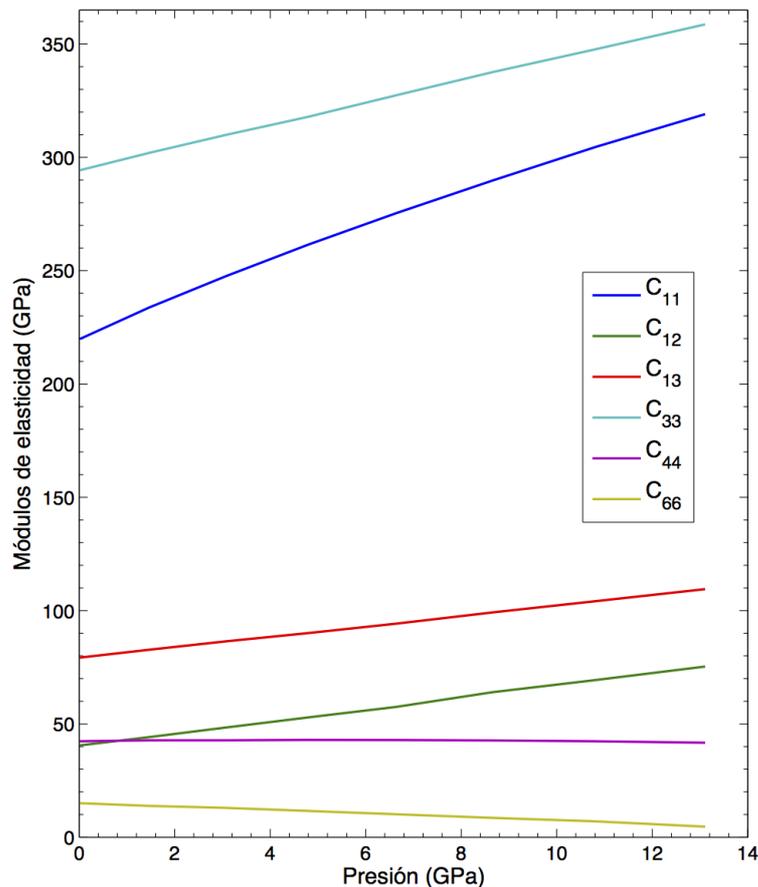


Figura 14: Dependencia de los módulos de elasticidad con la presión en el EuVO_4 .

Los módulos C_{11} , C_{33} , C_{13} y C_{12} aumentan notablemente con la presión mientras que C_{44} permanece prácticamente constante y C_{66} disminuye. Como no se poseen medidas experimentales de las constantes elásticas en este compuesto, en la tabla 4 se comparan con otros ortovanadatos de tierras raras con la misma estructura cristalina. Nuestra simulación *ab initio* nos da unos resultados consistentes con los obtenidos experimentalmente [17] para otros compuestos parecidos.

Módulo de elasticidad (GPa)	TbVO ₄ ^[17]	DyVO ₄ ^[17]	HoVO ₄ ^[17]	ErVO ₄ ^[17]	EuVO ₄ ^{ab initio}
C_{11}	240	242	246.4	256.4	219.8
C_{12}	55	50	–	53	40.5
$(C_{11}-C_{12})/2$	93	96	79.2	102	89.6
C_{13}	–	–	–	79	79.2
C_{33}	–	–	310.5	313	294.3
C_{44}	–	–	48.5	50.1	42.3
C_{66}	13.1	14.83	16.07	17.7	15.0

Tabla 4: Módulos de elasticidad de ortovanadatos de tierras raras experimentales [17] y ab initio.

Con esta información hacemos uso de los criterios de estabilidad mecánica para la estructura, que recordando nuestra notación (42):

$$B_1 \equiv C_{11} - P > 0, \quad B_2 \equiv C_{11} - C_{12} - 2P > 0, \\ B_3 \equiv (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0, \quad B_4 \equiv C_{44} - P > 0, \quad B_5 \equiv C_{66} - P > 0,$$

tenemos la siguiente evolución respecto de la presión:

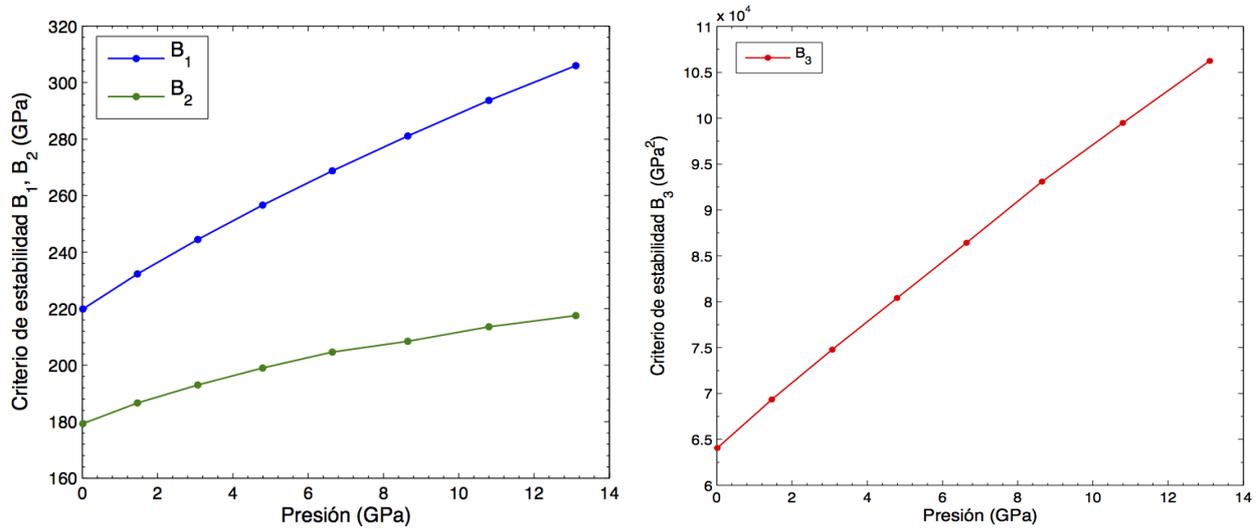


Ilustración 15: Evolución de los criterios de estabilidad B_1 , B_2 y B_3 con la presión para el EuVO_4 ...

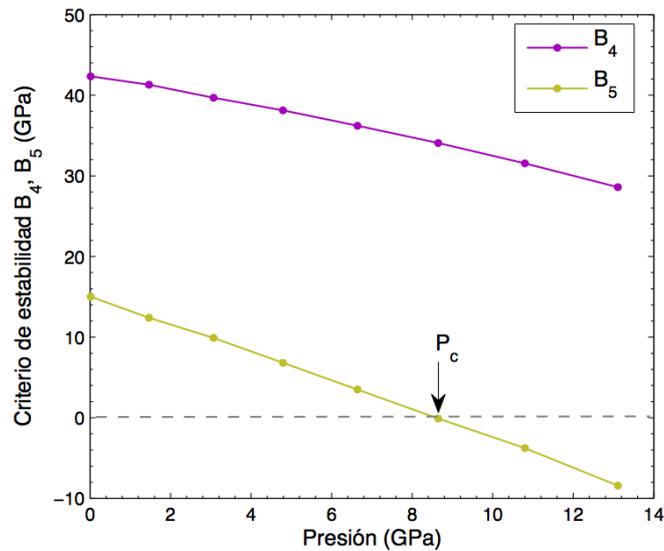


Figura 16: Evolución de los criterios de estabilidad B_4 y B_5 con la presión para el EuVO_4 .

Se puede observar como la condición $B_5 > 0$ deja de cumplirse a una determinada presión crítica P_c , donde la estructura cristalina de zircon es inestable por motivos puramente mecánicos. La presión a la que esto ocurre es a 8.6 GPa y según los datos experimentales [1] la transición comienza a los 8 GPa y el material se encuentra en una fase intermedia de coexistencia de la fase de zircon (fase I) con otra fase II hasta los 10 GPa aproximadamente, donde solo encontramos la fase II. Mediante el estudio de fonones se pueden establecer los criterios de estabilidad dinámico y aunque en este trabajo no se incluye, la inestabilidad ocurre a mayor presión. Este resultado llama la atención por la semejanza entre simulación y experimento, indicando nuevamente que a pesar de que nuestro modelo necesita de las aproximaciones vistas en el apartado II, resulta ser muy buena simulación pudiendo admitirla como correcta allá donde los experimentos no puedan conseguir resultados fiables o donde las condiciones extremas no puedan conseguirse en un laboratorio.

El estudio *ab initio* de la materia resulta así una línea de investigación que abre puertas ante esas condiciones y no resulta ser un método competitivo con métodos experimentales allá donde sean comparables, sino más bien complementario, donde nuevamente simulación y experimento deben ser determinantes el uno del otro.

V. Referencias

- [1] D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S. N. Achary, y A. K. Tyagi, *Phys. Rev. B* **79**, 184104 (2009).
- [2] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [3] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [4] D. M. Ceperley y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [5] J. P. Perdew y Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [6] J. Harris y R. O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974);
O. Gunnarsson y B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976);
D. C. Langreth y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [7] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt Saunders, Philadelphia).
- [8] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [9] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [10] O. H. Nielsen y Richard M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780 (1985).
- [11] J. F. Nye, *Physical properties of crystals* (Clarendon, Oxford, 1957).
- [12] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig, 1928).
- [13] M. Born y K. Huang, *Dynamical theory of cristal lattices* (Clarendon, Oxford, 1956).
- [14] J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, y D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4182 (1993);
G. V. Sin'ko and N. A. Smirnov, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6989 (2002).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16] Birch F, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [17] Y. Hirano, I. Guedes, M. Grimsditch, C. Loong, N. Wakabayashi, y L. A. Boatner, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**(4), 1001 (2002), y las referencias citadas en el mismo.

Anexo: Criterio de estabilidad

En este anexo se demuestra la obtención de los criterios de estabilidad para una estructura tetragonal de tipo zircón. El tensor de rango 2 que define los módulos de elasticidad de este tipo de estructuras es el siguiente:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} .$$

Según el teorema de Born para los criterios de estabilidad mecánica, esta matriz C deber ser definida positiva. Para ello hacemos uso de los *menores principales*. Este teorema algebraico enuncia que si los determinantes de ordenes sucesivos (menores principales) son positivos, la matriz es definida positiva:

Menor 1x1: $C_{11} > 0$ (1)

Menor 2x2: $\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} > 0 \rightarrow C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \rightarrow |C_{11}| > |C_{12}|$ (2)

Menor 3x3: $\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} \end{vmatrix} = C_{33} \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} - C_{13} \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{13} & C_{13} \end{vmatrix} + C_{13} \begin{vmatrix} C_{12} & C_{11} \\ C_{13} & C_{13} \end{vmatrix} =$

$$= C_{33}(C_{11}^2 - C_{12}^2) - C_{13}(C_{11}C_{13} - C_{12}C_{13}) + C_{13}(C_{12}C_{13} - C_{11}C_{13}) =$$

$$= C_{33}(C_{11} - C_{12})(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2(C_{11} - C_{12}) = (C_{11} - C_{12})[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0 \rightarrow$$

Para esta condición tenemos dos posibilidades:

$$\rightarrow [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0 \text{ y } (C_{11} - C_{12}) > 0 \text{ (3),}$$

o bien,

$$\rightarrow [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] < 0 \text{ y } (C_{11} - C_{12}) < 0 \text{ (4).}$$

La segunda condición de (4) no satisface (1) y (2) luego la única posibilidad que se cumpla son las inecuaciones (3), de donde:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 \quad (5)$$

$$[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0 \quad (6)$$

$$\text{Menor 4x4: } \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} = C_{44} \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} \end{vmatrix} > 0 \rightarrow C_{44} > 0 \quad (7),$$

ya que el menor 3X3 es mayor que cero.

Para $5 \times 5 > 0$ no se saca nueva información. Análogamente para $6 \times 6 > 0$ como el menor 5×5 es mayor que cero resulta,

$$C_{66} > 0 \quad (8).$$

Finalmente con (1), (5), (6), (7) y (8) se define la matriz positiva y por tanto los criterios de estabilidad mecánica para la estructura tetragonal del zircón son:

$$C_{11} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0, \quad C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0.$$