

Estructura Electrónica de Materias: Cálculo desde primeros principios

Guía Práctica N°3

1. Para el valor experimental del parámetro de red, el estudio de convergencia de la energía total en k resulta

k	Energía total (eV)
2	-5.332352
4	-5.410362
6	-5.411693
8	-5.411816

Así, la convergencia de la energía total en el rango de 0.001 eV se da para $k=6$.

2. Para 6 puntos en la zona de Brillouin, el estudio de convergencia de la energía total variando el valor de energías de ondas planas dado por ENCUT resulta

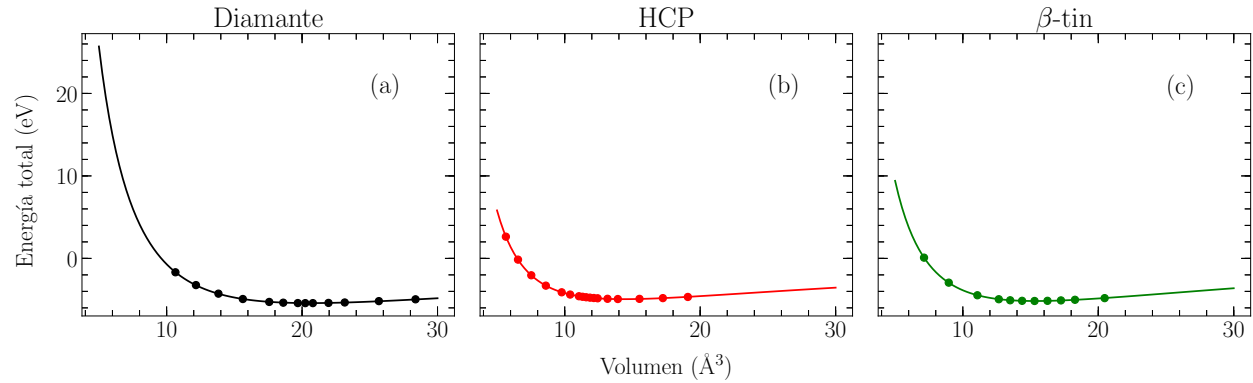
ENCUT	Energía total (eV)
240	-5.411693
270	-5.417335
300	-5.420325
330	-5.421652
360	-5.422537
380	-5.422960
400	-5.423190

La convergencia de la energía total en el rango de 0.001 eV se da para ENCUT=360.

3. Variando el parámetro de red ALAT con $k=6$ y ENCUT=460, desde $ini= 0,8 a_{exp}$ hasta $fin= 1,2 a_{exp}$.

4.4	10.650	-1.682994
4.6	12.165	-3.236655
4.8	13.825	-4.275415
5.0	15.625	-4.925580
5.2	17.575	-5.279724
5.3	18.610	-5.371074
5.4	19.685	-5.416526
5.45	20.235	-5.424330
5.5	20.795	-5.423298
5.6	21.950	-5.397779
5.7	23.150	-5.345616
5.9	25.670	-5.180627
6.1	28.375	-4.961070
6.3	31.255	-4.711050
6.5	34.330	-4.447268

5. Las puntos en las figuras (a), (b) y (c) corresponden a los valores de energía total en función del volumen



de la celda para el silicio en sus estructuras diamante, hcp y β -tin, respectivamente. Ajustando los puntos obtenidos con la función de estado de Birch–Murnaghan, los valores de energía mínima, módulo de volumen, volumen de equilibrio y derivada de B_0 en función de V resultaron:

Parámetros de diamante:

$E_0 = -5.4199$
 $B_0 = 0.5201$
 $V_0 = 20.6127$
 $B_0' = 4.0576$

Parámetros de HCP:

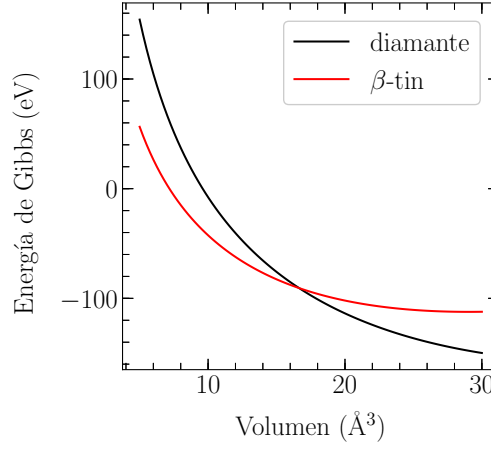
$E_0 = -4.9420$
 $B_0 = 0.5907$
 $V_0 = 14.3801$
 $B_0' = 4.1513$

Parámetros de beta-tin:

$E_0 = -5.1687$
 $B_0 = 0.6886$
 $V_0 = 15.3618$
 $B_0' = 3.9779$

Los puntos fueron ajustados usando el paquete `optimize.curvefit` integrado en python 3 usando la semilla $p = (1, 1, 15, 1)$ para todos los casos.

6. Sabiendo que $P = -\frac{dE}{dV}$ y $G = E + PV$ (a $T = 0K$), podemos determinar la presión teórica en la cual ocurrirá la transición estructural de la estructura diamante a la β -Sn encontrando la intersección de las curvas de la energía de Gibbs de ambos casos. Esto lo podemos hacer gráficamente:



También es posible hacerlo analíticamente, usando las expresiones ajustadas de la ecuación de estado de Birch–Murnaghan:

$$E^D(V) = \frac{9}{16} B_0^D V_0^D \left\{ B_0^{D'} \left[\left(\frac{V_0^D}{x} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \left[-4 \left(\frac{V_0^D}{x} \right)^{2/3} + 6 \right] \left[\left(\frac{V_0^D}{x} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \right\} + E_0^D \quad (1)$$

$$E^\beta(V) = \frac{9}{16} B_0^\beta V_0^\beta \left\{ B_0^{\beta'} \left[\left(\frac{V_0^\beta}{x} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \left[-4 \left(\frac{V_0^\beta}{x} \right)^{2/3} + 6 \right] \left[\left(\frac{V_0^\beta}{x} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \right\} + E_0^\beta \quad (2)$$

Las energías de Gibbs deben ser iguales en la transición. Así, tenemos:

$$G_D(V^{\text{tran}}) = G_\beta(V^{\text{tran}}) \quad (3)$$

$$E^D(V^{\text{tran}}) - P^D(V^{\text{tran}})V^{\text{tran}} = E^\beta(V^{\text{tran}}) - P^\beta V^{\text{tran}} \quad (4)$$

$$E^D(V^{\text{tran}}) - E^\beta(V^{\text{tran}}) = (P^D(V^{\text{tran}}) - P^\beta) V^{\text{tran}} \quad (5)$$

$$E^D(V^{\text{tran}}) = E^\beta(V^{\text{tran}}) \Rightarrow P^D(V^{\text{tran}}) = P^\beta(V^{\text{tran}}) \quad (6)$$

Reemplazando cada una de las expresiones de $E(V)$ y simplificando los términos resultantes se obtiene una expresión en función de los coeficientes que ajustan (1) y (2). Usando los valores obtenidos del ajuste anterior, el volumen teórico al cual ocurre la transición estructural es $V^{\text{tran}} = 16,6482 \text{Å}^3$.