

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física I



TESIS DOCTORAL

**Química cuántica de polimorfos inducidos por presión: óxidos binarios
y ternarios de silicio y carbono**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ángel Morales García

Directores

Miriam Marqués Arias
José Manuel Recio Muñiz
Valentín García Baonza

Madrid, 2014

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química-Física I



**Química cuántica de polimorfos inducidos por presión.
Óxidos binarios y ternarios de silicio y carbono.**

Memoria para optar al grado de Doctor presentada por

Ángel Morales García

Bajo la dirección de

Miriam Marqués Arias

José Manuel Recio Muñiz

Valentín García Baonza

Madrid, 2014

A todo el mundo y para todo el mundo.

*Duda siempre de ti mismo,
hasta que los datos no dejen lugar a dudas.*

Louis Pasteur.

Agradecimientos.

Quiero agradecer a mi familia su apoyo en todo momento y su comprensión. A todos los colegas tanto del grupo *Villaverdeños* como a toda la gente de *El Puntazo* de Ayllón. A todos vosotros, Gracias.

A mis compañero de carrera Dani, Rubén, Lufi, Charly por los buenos ratos que hemos pasado. A mis compañeros del grupo de Altas Presiones: Ele, Miriam, Óscar, Javi, Edu, Adri, Álvaro, Alba, Isa, D. Santamaría, M. Cáceres, M. Taravillo y V. G. Baonza todo el apoyo recibido. Los cafés de la mañana, algun gin-tonics por la noche, etc

Antes de elogiar a los jefes quiero agradecer a Elena tooooooooooooo. Su compañía, su paciencia, sus consejos en momento de *high pressure*. Que este trabajo haya salido para delante es gran medida gracias a ella. Muchas gracias Ele por todo. Muito *obrigada*.

Quiero agradecer a Elena Arroyo por el tiempo dedicado en introducirme en el mundillo de cálculos DFT. Con ella y Mercedes Taravillo retomé de nuevo este camino y les estoy muy agradecidas. Gracias a David Santamaría por el tiempo dedicado con la difracción de Rayos-X. Muchas gracias a Valentín García por la confianza depositada.

Mención especial para el Grupo de Química Cuántica de la Universidad de Oviedo. Esos cafes a 11 am y 5 pm con Ángel, Evelio, Aurora,... entre otros. Los buenos ratos que pasamos por esa maravillosa ciudad con David, Mamel, Michi, Miriam, Marcos, Roberto. Buenos cachopos y buen sidra...*Con fabes y sidrina nun fai falta gasolina.*

Quiero agradecer de manera especial Michi, Miriam y Mamel su dedicación y paciencia, de lo poco que sé, es por vosotros. Gracias por la oportunidad de disfrutar con vosotros 4 meses en el año 2012. Tambien agradecer a Pilar Pertierra y a Miguel Ángel Salvadó la oportunidad de colaborar con ellos, espero poder seguir así en le futuro. Desde la lejanía, muchísimas gracias a Alberto Otero de la Roza.

Helio Anderson e seu grupo (QPQIT) muito obrigado pelo maravilhoso bem-vindo Duarte da UFMG (Belo Horizonte, Minas Gerais) no Brasil. Tem sido um prazer trabalhar com você por 6 meses e espero continuar a cooperação no futuro.

No me olvido de Julia Contreras y Mónica Calatayud. Gracias por vuestra acogida en París durante una semana, confío en encontrarnos de nuevo por algo más de una semana en el futuro.

Índice general

1	Introducción.	1
1.1	Polimorfos de SiO ₂ y CO ₂ . Analogías a altas presiones.	3
1.2	Motivación y Objetivos de la Tesis Doctoral.	6
1.3	Organización de la Memoria.	7
	Referencias	10
2	Formalismos Teóricos y Computacionales.	13
2.1	Estructura electrónica en sólidos cristalinos.	14
2.1.1	Teoría del Funcional de la Densidad.	15
2.1.1.1	Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación.	17
2.1.2	Condiciones de periodicidad.	20
2.1.2.1	Teorema de Bloch.	20
2.1.2.2	Conjunto de bases de ondas planas.	21
2.1.3	Pseudopotenciales.	22
2.1.4	Optimización geométrica.	24
2.2	Estabilidad dinámica.	25
2.2.1	Dinámica de redes y estructura electrónica.	26
2.2.2	Teoría de perturbación del funcional de la densidad.	30
2.3	Estabilidad estática. Ecuaciones de estado en sólidos.	33
2.3.1	Consideraciones experimentales.	33
2.3.2	Ecuaciones de estado analíticas.	34
2.3.2.1	Ecuación de Vinet.	35
2.3.2.2	Ecuación de Birch-Murnaghan.	36
2.3.3	Ajuste no lineal.	37
2.4	Termoquímica de reacciones de estado sólido.	38
2.4.1	Calor de la reacción química.	38
2.4.2	Ley de Hess.	40
2.5	Topología de la superficie de energía potencial. Búsqueda de estructuras.	41
2.5.1	Algoritmo evolutivo.	42

2.5.1.1	Espacio de búsqueda, población y función de idoneidad.	44
2.5.1.2	Representación.	44
2.5.2	Optimización local y restricciones.	46
2.5.3	Primera generación.	46
2.5.4	Operadores variacionales.	48
2.5.5	Supervivencia y selección de los padres.	49
2.5.6	Halting criteria.	50
2.5.7	Convergencia prematura y cómo prevenirla: Función de descendencia.	52
2.5.8	Otras metodologías de búsqueda.	54
2.5.8.1	Simulated annealing.	54
2.5.8.2	Minima hopping	55
2.5.8.3	Metadinámica	56
2.6	Topología de la densidad electrónica y la función ELF. Enlace químico.	57
2.6.1	Topología.	58
2.6.1.1	Sistemas dinámicos.	59
2.6.1.2	Puntos críticos del campo.	60
2.6.2	Topología de la densidad electrónica.	62
2.6.2.1	Características generales de ρ .	63
2.6.3	Teoría de átomos en moléculas: AIM.	63
2.6.3.1	AIM en sólidos.	66
2.6.4	Función de Localización Electrónica: ELF.	68
2.6.4.1	Definición original de la ELF.	68
2.6.4.2	ELF en los funcionales de la densidad.	70
2.6.4.3	Aplicación de ELF al estado sólido.	71
	Referencias	73
3	Resultados.	77
3.1	DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO_2 polymorphs.	77
3.1.1	Sinopsis.	77
3.1.2	Introduction.	79
3.1.3	Methodology.	81
3.1.4	Results and Discussion.	82
3.1.4.1	Crystal structure.	82
3.1.4.2	Electronic structure of anatase and rutile.	84
3.1.4.3	Phase stability.	87
3.1.4.4	Transition pressures.	90
3.1.5	Conclusions.	90
3.2	Local properties in SiO_2 at high pressure. Topological analysis.	93

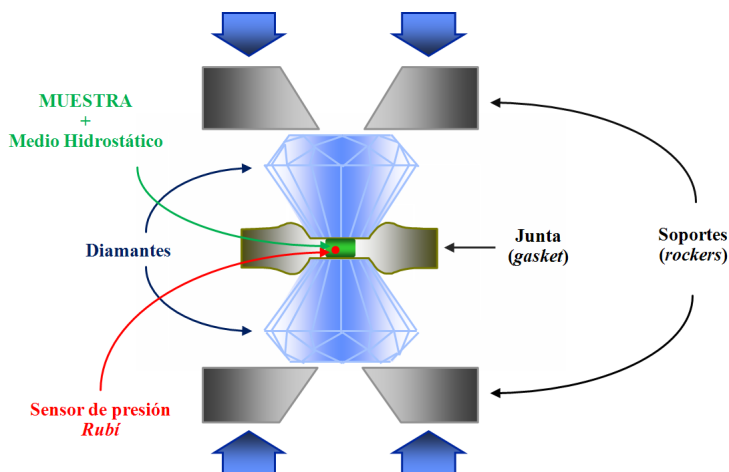
3.2.1	Sinopsis.	93
3.2.2	Introduction.	95
3.2.3	Computatuional details.	96
3.2.3.1	Total energy.	96
3.2.3.2	Atoms in molecules (AIM). Local properties.	97
3.2.4	Results and discussion.	98
3.2.4.1	Structure, stability and equation of state.	98
3.2.4.2	Chemical bonding. Local properties.	101
3.2.5	Conclusions.	104
3.3	Understanding chemical changes across the α-Cristobalite to Stishovite transition path in silica.	106
3.3.1	Sinopsis.	106
3.3.2	Introduction.	109
3.3.3	Computational details and modeling.	110
3.3.3.1	Total energy.	110
3.3.3.2	Martensitic approach.	111
3.3.3.3	Basic concepts of ELF.	112
3.3.4	Results and discussion.	113
3.3.4.1	Structure, stability and equation of state.	113
3.3.4.2	Transition path: energy profile and structure.	114
3.3.4.3	Transition path: chemical bonding.	119
3.3.5	Conclusions.	124
3.4	First-principles study of structure and stability in Si-C-O-based materials.	126
3.4.1	Sinopsis.	126
3.4.2	Introduction.	128
3.4.2.1	Modeling stoichiometries.	129
3.4.2.2	Calculation details.	130
3.4.3	Results and discussion.	132
3.4.4	Conclusions.	135
3.5	Novel high-presures structures of SiCO. Evolutive searching.	136
3.5.1	Sinopsis.	136
3.5.2	Introduction.	138
3.5.3	Computational details.	139
3.5.4	Results and discussion.	139
3.5.5	Conclusion.	143
	Referencias	145
4	Discusión integradora y conclusiones.	151
A	English abstract	157
	References	167

1 Introducción.

El estudio de la materia sometida a condiciones extremas de presión y temperatura constituye el objeto de numerosas investigaciones multidisciplinarias que implican a campos tan diversos como la Física y Química del Estado Sólido, la Ciencia de los Materiales o la Tecnología de Alimentos. El objetivo fundamental de los estudios a altas presiones es tratar de reproducir los procesos y fenómenos que ocurren en el interior de la Tierra y otros planetas. Así, el estudio de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en estos planetas puede ayudar a entender las implicaciones físico-químicas, geológicas e incluso biológicas de la variable presión [1,2].

En las últimas décadas se ha producido un gran avance en el desarrollo de técnicas experimentales basadas en las denominadas celdas de yunque de diamante (DAC: *diamond anvil cell*) [3,4]. El principio de operación de estos dispositivos se basa en la propia definición de la variable presión, esto es, en que la fuerza ejercida sobre una pequeña superficie genera una gran presión, y esto se consigue con dos diamantes enfrentados que comprimen a la muestra soportada por una junta metálica (ver figura 1.1). Con este tipo de dispositivos es posible alcanzar presiones estáticas de hasta 300 GPa y, con la ayuda de técnicas de calentamiento láser, temperaturas de varios miles de grados. Existen otros dispositivos que hacen uso de las ondas de choque y permiten generar presiones y temperaturas mucho más altas de forma dinámica. La solución de las ecuaciones de Rankie-Hugoniot [5] permite determinar la ecuación de estado (EOS: *equation of state*) del sistema en términos del volumen, la presión y la energía interna del material comprimido.

Desde el punto de vista computacional, el gran avance científico-tecnológico de los últimos años ha permitido abordar estudios en este campo utilizando el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT: *density functional theory*). DFT es la metodología más utilizada hoy en día para llevar a cabo estudios de cálculos de estructura electrónica en sólidos y para tratar de reproducir el comportamiento observado de la materia bajo presión es necesario comprobar qué aproximación al potencial de intercambio-correlación es la más adecuada (GGA/LDA, GGA+ U /LDA+ U). Otro aspecto que merece la pena mencionar en este ámbito es el creciente empleo de algoritmos evolutivos para la predicción de estructuras bajo

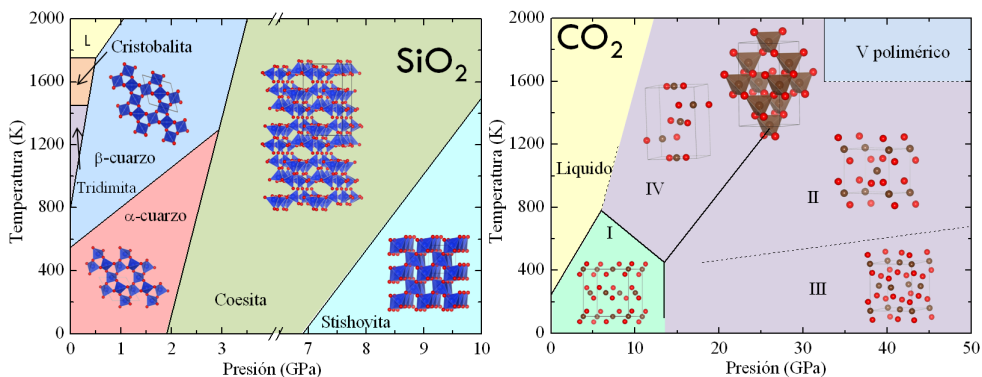


1.1

Esquema de una celda de yunques (DAC). Junto a la muestra, en la cavidad de la junta está el sensor de presión y un medio que permita mantener las condiciones hidrostáticas.

el formalismo DFT [6–8]. El empleo de este tipo de algoritmos en los últimos años ha supuesto un gran avance en el campo de la Ciencia de los Materiales, donde han ayudado a descubrir nuevos materiales [9,10] e incluso a cuestionar las reglas de la Química del Estado Sólido [11].

Hoy en día, la sinergia teoría-experimento es clave para entender los cambios que ocasiona la presión en los sólidos y cómo ésta es capaz de dar lugar a nuevos materiales con propiedades también nuevas [12–14]. Prueba de ello, son dos de los sistemas estudiados en esta Tesis Doctoral: dióxido de silicio (SiO_2) y dióxido de carbono (CO_2). Estos sistemas presentan un rico polimorfismo en función de la presión y temperatura y es precisamente el CO_2 uno de los sistemas más ilustrativos para comprender hasta qué punto puede ser drástico el efecto de la presión sobre la materia. Así, este gas en condiciones normales de presión y temperatura se transforma a altas presiones en un sólido molecular (fase I) donde su entidad molecular ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) se mantiene. Pero dicha entidad molecular va perdiendo su linealidad según se aumenta más la presión, obteniendo los denominados sólidos pseudo-moleculares (fases II, III y IV). Y, finalmente, a presiones en torno a 70-80 GPa, el CO_2 se transforma en sólidos típicamente covalentes (fases V y VI), donde los átomos de carbono pueden estar rodeados por oxígenos en entornos tetraédricos (unidades CO_4), análogos a los observados en el silicio en los polimorfos del SiO_2 [15–19]. En definitiva, dos óxidos binarios que presentan estados tan diferentes en condiciones normales adoptan formas estructurales análogas en condiciones ex-



1.2

Diagrama de fases de los sistemas óxido de silicio, SiO_2 , y dióxido de carbono, CO_2 .

tremas de presión y temperatura. Un gran número de estudios experimentales y teóricos han puesto de manifiesto estas analogías en las que tanto los átomos de silicio como los de carbono pueden localizarse en los mismos entornos rodeados por átomos de oxígeno, ya sean unidades tetraédricas [20] u octaédricas [21].

Estas analogías estructurales descubiertas a altas presiones hacen pensar en la posible existencia de óxidos ternarios compuestos exclusivamente por Si, C y O [22]. Hasta la fecha, y hasta donde hemos investigado, existe una única evidencia experimental demostrada y publicada [23], donde se demuestra la síntesis de un carbonato de silicio a 18-26 GPa y 600-980 K. Este estudio pone de manifiesto posibles implicaciones en la segregación de CO_2 en el interior de los planetas y en el almacenaje de CO_2 [24]. El primer estudio teórico ha aparecido durante la elaboración de esta memoria [25], lo que pone de manifiesto el interés de este tipo de óxidos ternarios y que justifica la oportunidad de esta Tesis Doctoral desde el mismo momento de su concepción.

1.1

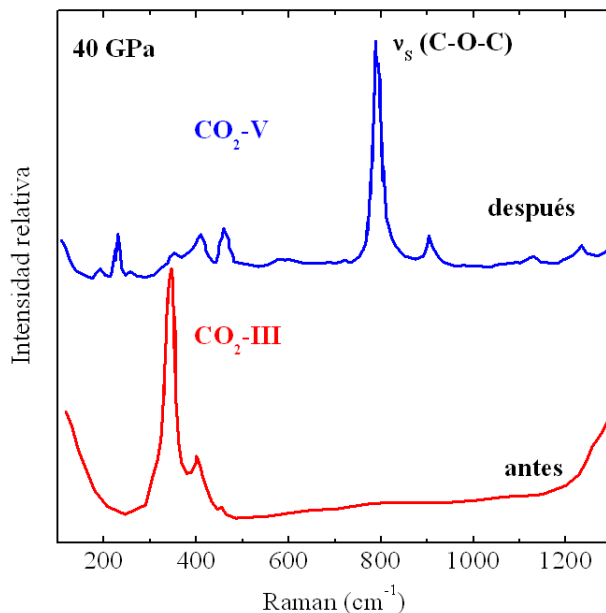
Polimorfos de SiO_2 y CO_2 . Analogías a altas presiones.

La importancia de estas analogías estructurales en el contexto de esta Tesis Doctoral recomienda incluir en este primer capítulo una comparación pormenorizada del comportamiento estructural del SiO_2 y CO_2 a altas presiones. En la figura 1.2 se representan los diagramas de fases presión temperatura de ambos óxidos binarios.

El descubrimiento de la fase V no molecular de CO_2 [26], sintetizada a partir de la fase III de CO_2 a altas presiones y temperaturas, supuso un hito importante para la Química de las Altas Presiones. La fase V es una estructura covalente con enlaces simples C-O, y los estudios de espectroscopía Raman (ver figura 1.3), muestran similitudes con la fase α -cuarzo del polimorfo SiO_2 . Así, por ejemplo, las bandas entre 200 y 400 cm^{-1} , antes de llevar a cabo el calentamiento a 40 GPa de presión, son característicos de la fase ortorrómbica CO_2 -III. Sin embargo, el espectro, después de llevar a cabo el calentamiento, cambia sugiriendo una nueva estructura. La vibración más importante a 790 cm^{-1} corresponde a la tensión simétrica de los enlaces C-O-C, $\nu_s(\text{C-O-C})$. Considerando la dependencia de la presión, este modo debería localizarse a 660 cm^{-1} en condiciones normales de presión y temperatura. Aplicando la correspondencia entre las dos estructuras: SiO_2 y CO_2 , las frecuencias pueden ser estimadas considerando la relación de las masas reducidas para la tensión simétrica C-O-C y Si-O-Si. De tal manera que la frecuencia $\nu_s(\text{C-O-C})$ se traslada a los límites de 398 y 491 cm^{-1} a partir de los modos $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ de los polimorfos de SiO_2 . Esta frecuencia está de acuerdo con las frecuencias $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ de 464 y 510 cm^{-1} para los polimorfos SiO_2 α -cuarzo y coesita, respectivamente, demostrando la analogía estructural entre ambos sistemas. Además, el valor de 790 cm^{-1} para $\nu_s(\text{C-O-C})$ implica una alta compresibilidad de la estructura CO_2 -V como un resultado del gran cambio de los ángulos C-O-C en esta estructura.

C. S. Yoo *et al.* [27] llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X en la fase V del CO_2 en el intervalo de presiones de 2 a 60 GPa a temperatura ambiente. La estructura estudiada presenta una similitud a la fase tridimita del SiO_2 (grupo espacial $P2_12_12_1$, figura 1.4). Esta fase está formada por unidades tetraédricas CO_4 unidas por los oxígenos de los vértices. Las distancias son 1.40 \AA a 10 GPa y 1.34 \AA a 60 GPa . En estas condiciones de presión, los ángulos intra- e inter-tetraédricos O-C-O y C-O-C son de 110° y 130° , respectivamente. Estos ángulos son menores que los observados en los polimorfos de SiO_2 : 174 - 180° en la fase tridimita y 145° en la fase cuarzo, respectivamente. Estos ángulos tan cerrados implica una alta rigidez estructural, lo que se comprueba porque esta fase presenta un módulo de compresibilidad a 0 GPa , $B_0 = 365 \text{ GPa}$, muy superior a $B_0 = 37 \text{ GPa}$ de la estructura α -cuarzo. En consecuencia, esta estructura se puede clasificar como *materiales superduros*, con importantes implicaciones en el área de la Ingeniería de los Materiales.

Estudios teóricos *ab initio* de estructura electrónica [28,29] indican que la estructura tridimita es inestable y la estructura β -cristobalita (grupo espacial $\bar{I}42d$, figura 1.5) es la más estable. Posteriores estudios experimentales [30], sin embargo, indican que ambas fases son estables, aunque, en efecto, la β -cristobalita es la fase más estable. A la hora de obtener una fase u otra, es importante considerar la fase CO_2 de partida, la fase tridimita (figura 1.4) se obtiene a partir de la fase III de CO_2 por difusión, mientras que la fase β -cristobalita (figura 1.5) se obtiene a partir de la fase



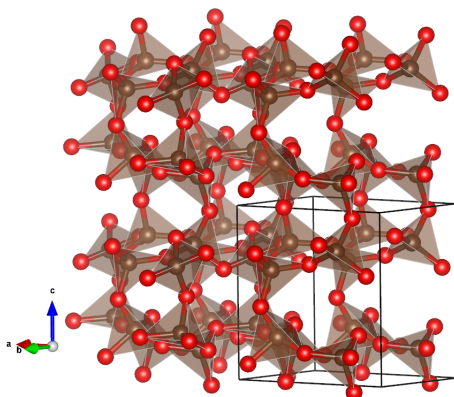
1.3

Espectro Raman de CO₂ a 40 GPa (medido antes y después del calentamiento) muestra la transformación de la fase molecular CO₂-III a un sólido no molecular CO₂-V. La banda a 790 cm⁻¹ observada después del calentamiento es el modo tensión simétrico A₁, ν_s(C-O-C), sugiriendo que la fase CO₂-V contiene enlaces sencillos C-O [26].

IV por un mecanismo displacivo [18]. En ambos casos se empleó calentamiento láser (700-800 K).

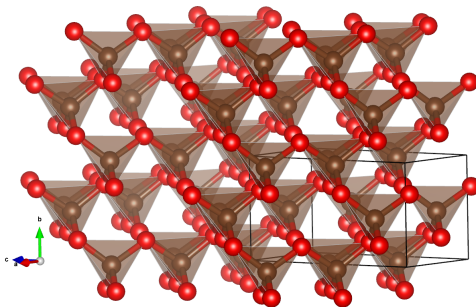
Recientemente, Lu *et al.* [21] estudiaron la evolución estructural del CO₂ en fase sólida bajo altas presiones. A presiones de 1 TPa (1000 GPa) predicen estructuras donde el carbono se rodea de seis átomos de oxígeno (octaedros CO₆). Estos entornos, como se muestra en la figura 1.6, son análogos a los encontrados en las fases stishovita y post-stishovita de SiO₂.

En conjunto, todas estas evidencias experimentales y teóricas ponen de manifiesto las analogías estructurales observadas en ambos óxidos binarios en condiciones de altas presiones y apuntan hacia la posible existencia de óxidos que contengan únicamente átomos de Si, C y O, motivación principal de esta Tesis Doctoral.



1.4

Fase CO₂-V clasificada en el grupo espacial $P2_12_12_1$ (# 19), con los parámetros de red $a=6.216$ Å, $b=4.352$ Å, $c=6.066$ Å, con $Z=8$. Las coordenadas internas de los átomos constituyentes son: C1(4a) (0.9277, 0.9414, 0.7036); C2(4a) (0.4337, 0.6194, 0.6860); O1 (4a) (0.5492, 0.2312, 0.0199); O2(4a) (0.2281, 0.5767, 0.2140); O3(4a) (0.4685, 0.2547, 0.3510); O4(4a) (0.8951, 0.5968, 0.2045).



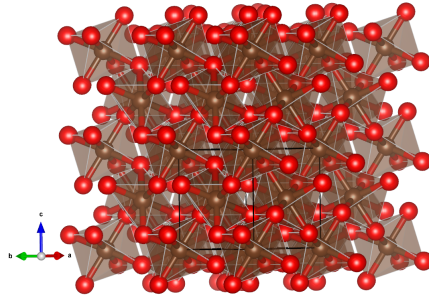
1.5

Fase CO₂-V clasificada en el grupo espacial $\bar{I}42d$ (# 122), con los parámetros de red $a=3.2906$ Å, $c=6.0349$ Å, con $Z=4$. Las coordenadas internas son C(4b) (0.5, 0, 0.25) y O(8d) (0.2739, 0.25, 0.125).

1.2

Motivación y Objetivos de la Tesis Doctoral.

Esta Tesis Doctoral contiene el resultado de una investigación teórica y computacional sobre la respuesta de diversos óxidos cristalinos sometidos a presión. Una de las principales motivaciones es la propuesta de estructuras cristalinas de óxidos ternarios de Si, C y O no descritos hasta la fecha. En paralelo, otras contribuciones son mostradas en esta Memoria, no menos importantes, como son el tratamiento de la correlación de electrónica en óxidos de metales de transición, la descripción de las



1.6

Fase de CO_2 estable a 1 TPa (1000 GPa), donde se observan las unidades CO_6 . Se clasifica en grupo espacial $Pa\bar{3}$ (# 205) con parámetro de red $a=3.2170 \text{ \AA}$, con $Z=4$. Las coordenadas internas son C(4a) (0.5, 0.5, 1.00) y O(8d) (0.3419, -0.84919, 0.84919).

propiedades locales de óxidos binarios haciendo uso de la topología de la densidad electrónica y propuestas de mecanismos de transición sólido-sólido que nos permite entender la reorganización atómica a lo largo de la transición y evaluar la naturaleza del enlace químico analizando la topología de la función de localización electrónica (ELF: *electronic localization function*).

Bajo estas causas, los objetivos de esta Tesis Doctoral se pueden clasificar en: (i) **metodología**, importante a la hora de estudiar óxidos de metales de transición; (ii) **topología química**, permite estudiar las propiedades locales de los óxidos cristalinos además de abordar estudios de enlace químico; (iii) **predicción de estructuras**, lo que ayuda a proponer estructuras cristalinas de compuestos que aún no han sido sintetizados experimentalmente. En su conjunto, la metodología DFT unida a algoritmos evolutivos es una de las técnicas más eficientes a la hora de proponer fases estables y/o metaestables, cuyo enlace químico se puede estudiar llevando a cabo estudios de topología química en la función densidad electrónica y la función ELF.

1.3

Organización de la Memoria.

La Memoria de Tesis Doctoral queda organizada en los siguientes capítulos: 1) **Introducción**, 2) **Formalismos Teóricos y Computacionales**, 3) **Resultados**, 4) **Discusión Integradora y Conclusiones**.

Tras la presente **Introducción**, en el segundo capítulo se describe la metodología DFT, así como el tratamiento de los resultados obtenidos y su interpretación a la hora de estudiar la Química del Estado Sólido. Este segundo capítulo está dividido en seis

apartados: Estructura Electrónica, Estabilidad Dinámica, Estabilidad Estática (ecuaciones de estado en sólidos), Termoquímica y, por último, Topología, que a su vez se ha subdividido en: (i) Topología de la Superficie de Energía Potencial (búsqueda de estructuras con algoritmos evolutivos) y (ii) Topología de la Densidad Electrónica y de la función ELF (enlace químico).

El tercer capítulo está dedicado a los **Resultados**, y se ha dividido en tres partes: (i) una primera parte **metodológica** donde ponemos de manifiesto el efecto que producen diferentes aproximaciones al potencial intercambio-correlación sobre las propiedades en óxidos TiO_2 ; (ii) una segunda parte que podemos denominar de **topología química**, donde se estudian las fases del SiO_2 llevando a cabo análisis topológico en la secuencia polimórfica: α -cuarzo \rightarrow coesita \rightarrow stishovita \rightarrow tipo- CaCl_2 \rightarrow tipo α - PbO_2 , para evaluar las propiedades locales bajo presión considerando a los átomos como resistencias mecánicas a la presión. Uno de los resultados más destacados de este estudio es la alta reducción de volumen en la cuenca del oxígeno cuando se produce la transición de la fase coesita a la fase stishovita. Este hecho enlaza con el estudio del camino de transformación para la transición cristobalita-stishovita, que se modela bajo la aproximación estática siguiendo una transformación reconstructiva. La función ELF es clave para entender la reorganización del enlace químico en este estudio; (iii) la tercera parte se dedica a la **predicción de estructuras** de óxidos ternarios de silicio y carbono a altas presiones, las denominadas estructuras SiCO . Para ello, se estudia su posible descomposición en sus óxidos binarios (SiO_2 y CO_2) a diferentes presiones (0-100 GPa). Se estudian diferentes estructuras de acuerdo a la fórmula química general $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{24}$ ($x=4-11$, $y=1-8$, $x+y=12$). Este resultado nos permite investigar la topología de superficies de energía potencial de estos óxidos ternarios mediante el empleo de algoritmos evolutivos. Estudios dinámicos de las estructuras con mínima entalpía proporcionan información de cuáles son estables y en qué condiciones.

En el último capítulo, **Discusión Integradora y Conclusiones**, se recogen las conclusiones de los diferentes estudios llevados a cabo, así como una perspectiva de futuro para continuar esta línea de investigación.

Parte de los resultados recogidos en esta Memoria ya han sido publicados en revistas científicas internacionales y en la actualidad se encuentran en fase de elaboración otros manuscritos que serán enviados en muy próximas fechas a publicar. Los manuscritos publicados hasta la fecha son:

- **DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO_2 polymorphs.**

M. E. Arroyo de Dompablo, A. Morales-García y M. Taravillo
J. Chem. Phys., 135:054503/1-9, 2011.

- **First-principles study of structure and stability in Si-C-O-based materials.**
A. Morales-García, M. Marqués, J. M. Menéndez, D. Santamaría-Pérez, V. G. Baonza y J. M. Recio.
Theor. Chem. Acc., **132**:1308/1-5, **2013**.
- **Understanding Chemical Changes across the α -Cristobalite to Stishovite Transition Path in Silica.**
Miguel A. Salvadó, Pilar pertierra, A. Morales-García, J. M. Menéndez y J. M. Recio.
J. Phys. Chem. C, **117**:8950-8958, **2013**.

Referencias

- 1 MALTA-Consolider, malta-consolider.com
- 2 P. F. McMillan. Pressing on: The legacy of Percy W. Bridgman. *Nat. Mat.*, **4**:715-718, 2005.
- 3 R. J. Hemley y N. W. Ashcroft. The revealing role of pressure in the condensed matter sciences. *Phys. Today*, **51**:26-32, 1998.
- 4 K. Syassen. Ruby under pressure. *High Pressure Res.*, **28**:75-126, 2008.
- 5 W. J. Macquorn Rankie. On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **160**:277-288, 1870.
- 6 A. R. Oganov y C. W. Glass. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications. *J. Chem. Phys.*, **124**:244704/1-15, 2006.
- 7 Y. Wang, J. Lv, L. Zhu y Y. Ma. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phys. Rev. B*, **82**:094116/1-8, 2010.
- 8 Y. Wang y Y. Ma. Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. *J. Chem. Phys.*, **140**:040901/1-12, 2014.
- 9 G. Gao, A. R. Oganov, H. Wang, P. Li, Y. Ma, T. Cul y G. Zou. Dissociation of methane under high pressure. *J. Chem. Phys.*, **133**:144508/1-5, 2010.
- 10 A. R. Oganov, Y. M. Ma, Y. Errea, A. Bergara y A. O. Lyakhov. Exotic behavior and crystal structures of calcium under pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**:7646-7651, 2010.
- 11 W. Zhang, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, Q. Zhu, S. E. Boulfelfel, A. O. Lyakhov, E. Stavrou, M. Somayazulu, V. B. Prakapenka y Z. Konopková. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides. *Science*, **342**:1502-1505, 2013.
- 12 X. Zhang, Y. Wang, J. Lv, C. Zhu, Q. Li, M. Zhang, Q. Li y Y. Ma. First-principles structural design of superhard materials. *J. Chem. Phys.*, **138**:114101/1-10, 2013.
- 13 Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi y Y. Takano. Superconductivity at 27K in tetragonal FeSe under high pressure. *Appl. Phys. Lett.*, **93**:152505/1-4, 2008.
- 14 T. W. Barbee III y M. L. Cohen. Theory of high-pressure phases of hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, **62**:1150-1153, 1989.
- 15 M. Santoro y F. A. Gorelli. High pressure solid state chemistry of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, **35**:918-931, 2006.
- 16 C. S. Yoo, A. Sengupta y M. Kim. Carbon dioxide carbonates in the Earth's mantle: implications to the deep carbon cycle. *Angew. Chem.*, **123**:11415-11418, 2011.
- 17 S. Gohr, S. Grimme, T. Söhnel, B. Paulus y P. Schwerdtfeger. Pressure dependent stability and structure of carbon dioxide - A density functional study including long-range corrections. *J. Chem. Phys.*, **139**:174501/1-9, 2013.
- 18 C. S. Yoo, M. Kim, W. Morgenroth y P. Liermann. Transformation and structure of silicatelike CO₂-V. *Phys. Rev. B*, **87**:214103/1-9, 2013.
- 19 A. Sengupta, M. Kim, C. S. Yoo y J. T. Tse. Polymerization of carbon dioxide: A chemistry view of molecular-to-nonmolecular phase transitions. *J. Phys. Chem. C*, **116**:2061-2067, 2012.
- 20 A. Sengupta y C. S. Yoo. Coesite-like CO₂: an analog to SiO₂. *Phys. Rev. B*, **82**:012105/1-4, 2010.
- 21 C. Lu, M. Miao y Y. Ma. Structural evolution of carbon dioxide under high pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**:14167-14171, 2013.
- 22 A. Aravindh *et al.* Si_xC_{1-x}O₂ alloys: A possible route to stabilize carbon-based silica-like solids?. *Solid State Commun.*, **144**:273-276, 2007.
- 23 M. Santoro, F. Gorelli, J. Haines, O. Cambon, C. Levelut y G. Garbarino. Silicon carbonate phase formed from carbon dioxide and silica under pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**:7689-7692, 2011.
- 24 S. Sen, S. J. Widgeon, A. Navrotsky, G. Mera, A. Tavakoli, E. Ionescu y R. Riedel. Carbon substitution for oxygen in silicates in planetary interiors. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110**:15904-15907, 2013.
- 25 R. Zhou, B. Qu, J. Dai y X. C. Zeng. Unraveling crystalline structure of high-pressure phase of silicon carbonate. *Phys. Rev. X*, **4**:011030/1-10, 2014.
- 26 V. Iota, C. S. Yoo y H. Cynn. Quartzlike carbon dioxide: An optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures. *Science*, **283**:1510-1513, 1999.

- 27** C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi, G. Galli, V. Iotta, M. Nicol, S. Carlson, D. Häusermann y C. Mailhot. Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: "superhard" polymeric carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:5527-5530, **1999**.
- 28** J. Dong, J. K. Tomfohr y O. F. Sankey. Non-molecular carbon dioxide (CO₂) solids. *Science*, **287**:11, **2000**.
- 29** J. Dong, J. K. Tomfohr, O. F. Sankey, K. Leinenweber, M. Somayazulu y P. F. McMillan. Investigation of hardness in tetrahedrally bonded nonmolecular CO₂ solids by density-functional theory. *Phys. Rev. B*, **62**:14685-14689, **2000**.
- 30** Y. Seto, D. NishioHamane, T. Nagai, N. Sata y K. Fujino. Synchrotron Xray diffraction study for crystal structure of solid carbon dioxide CO₂V. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **215**:012015/1-5, **2010**.

2 Formalismos Teóricos y Computacionales.

En este segundo capítulo se describen los conceptos básicos de las diferentes técnicas teóricas y computacionales empleadas en los diferentes estudios presentados. Este capítulo se puede dividir en tres importantes bloques: metodología (formalismo DFT), estabilidad (dinámica, estática y termoquímica) y topología (predicción de estructuras y enlace químico). Además, aunque con menos detalle, en cada uno de los resultados mostrados en esta Tesis Doctoral, también hay apartados donde se hace mención a la metodología empleada en cada caso.

En la primera sección, básicamente, se describe el **formalismo DFT** empleado, los teoremas de Hohenberg-Kohn se resuelven vía método Kohn-Sham proporcionando una expresión exacta de la energía del sistema. Pero el desconocimiento del potencial intercambio-correlación (V_{xc}), y con ello, su contribución a la energía total del sistema provoca que, en la práctica, DFT esté basada en encontrar aproximaciones a dicho funcional que permita la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham. Las aproximaciones locales (LDA) y de gradiente (GGA) descritas, así, como la implementación de un modelo de Hubbard (DFT+ U), que permite el tratamiento explícito de los sólidos con alta correlación electrónica (óxidos de metales de transición), son aplicadas para las aproximaciones de V_{xc} . Junto a ello, las condiciones de contorno, la base de ondas planas y la aproximación del pseudopotencial hacen posible el estudio de los sólidos cristalinos bajo el formalismo DFT.

El segundo bloque, denominado **estabilidad**, agrupa tres secciones: (i) la estabilidad dinámica basada en estudio de las curvas de dispersión de fonones permite estudiar la dinámica de los sólidos cristalinos bajo presión, permite determinar la estabilidad de una fase en ausencia de frecuencias imaginarias. Como segunda sección, dentro de este bloque (ii) está el estudio de estabilidad estática. Determinar que una fase es estable termodinámicamente en unas condiciones de presión y temperatura dadas, requiere la evaluación de las energías libres de Gibbs. Ésta se reduce a la entalpía en condiciones estáticas (temperatura cero y ausencia de efectos vibracionales). En caso de que una estructura pueda ser debida a una reacción química podemos aplicar la termoquímica (iii) al estudio de las reacciones sólido-sólido lo que nos permite evaluar la estabilidad de los óxidos ternarios, frente a los

óxidos binarios originales, haciendo uso de la Ley de Hess.

Las dos últimas secciones corresponden a estudios de **topología**. Los algoritmos evolutivos ayudan a predecir estructuras cristalinas (Topología de la superficie de energía potencial) no descritas experimentalmente contribuyendo de manera significativa al desarrollo de nuevos materiales. Mediante estudios topológicos de dos funciones, como son la densidad electrónica y la ELF, nos permite analizar el enlace químico.

En cómputo global, todas estas técnicas descritas constituyen un conjunto de herramientas muy útiles para estudiar los sólidos cristalinos y su comportamiento bajo presión.

2.1

Estructura electrónica en sólidos cristalinos.

Los sólidos cristalinos están constituidos por núcleos y electrones cuyo comportamiento se rige por las leyes de la mecánica cuántica. En principio, las propiedades físicas en un sólido pueden ser calculadas resolviendo la ecuación de Schrödinger. En la práctica, sin embargo, el tratamiento es inabordable para estos sistemas a consecuencia de que el número total de partículas, incluyendo núcleos y electrones, es del orden de 10^{23} . El movimiento de una partícula dentro de la red cristalina hace que el resto sienta su potencial de Coulomb, promoviendo, así, su movimiento. Por ello, el movimiento de cada partícula en el sistema está correlacionado con los movimientos de todas las demás. La complejidad de estas correlaciones aumenta exponencialmente con los grados de libertad del sistema. Por ello, sólo en los casos más simples como son átomos aislados o simples moléculas diatómicas se pueden resolver.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) [1,2], vía Kohn-Sham, transforma el problema electrónico de muchos electrones en varios problemas de un único electrón moviéndose en el potencial efectivo creado por el resto de electrones, al considerar la densidad electrónica la variable fundamental. Las condiciones de contorno, basadas en el teorema de Bloch, permiten asimismo confinar el problema a una única celda unidad, que se repite periódicamente. La base de ondas planas, ortonormal, completa y universal, es la base natural e ideal para la expansión de las funciones de onda electrónicas. La aproximación del pseudopotenciales [3–5] trata los efectos de los electrones del *core* como un potencial *suavizado*, superando los problemas de convergencia asociados a las funciones de onda electrónicas oscilantes en la proximidad del *core*. El método pseudopotencial-ondas planas (PSPW) [6,7], dentro del formalismo DFT, incorpora estas aproximaciones dentro de la mecánica cuántica. El método PSPW ha evolucionado mucho en los últimos años, y ahora es posible llevar a cabo

cálculos a partir de cálculos de primeros principios (sin necesidad de conocimiento experimental) con resultados que permiten comparar cuantitativamente con hechos experimentales. Esta metodología es una herramienta bien establecida en el estudio de sólidos

2.1.1

Teoría del Funcional de la Densidad.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) surge en 1964 con el teorema de Hohenberg y Kohn [1], que establece que el potencial externo, $v(\vec{r})$, al que está sometido un sistema está completamente determinado por su densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$. Esta densidad electrónica determina el número de electrones,

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.1)$$

El conocimiento de $v(\vec{r})$ y N fija el hamiltoniano, por lo que la densidad electrónica determina muchas de las propiedades del sistema, como son, por ejemplo, la energía cinética $T[\rho(\vec{r})]$, la energía potencial $V[\rho(\vec{r})]$ y la energía total, $E[\rho(\vec{r})]$. En términos de las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo, la energía total del sistema puede expresarse de la forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{en}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}, \quad (2.2)$$

donde F_{HK} se define independientemente de $v(\vec{r})$, es decir, es un funcional universal de la densidad electrónica.

Hohenberg y Kohn desarrollaron también un segundo teorema, denominado principio variacional para la energía, que establece que la energía, $\tilde{E}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$, obtenida a partir de una densidad electrónica de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$ tal que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) = N$, es superior a la energía exacta (ecuación 2.2),

$$\tilde{E}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E[\rho(\vec{r})]. \quad (2.3)$$

Desafortunadamente, el funcional F_{HK} exacto se desconoce, y las implementaciones a DFT se basan en el uso de fórmulas aproximadas. Por ello Kohn y Sham (1965) idearon un procedimiento para evitar el problema del funcional, el método de Kohn-Sham (KS) [2], que convierte la teoría DFT en un esquema computacional más práctico. Para ello, Kohn y Sham introducen orbitales en el problema y tratan el sistema como un sistema *utópico* de electrones independientes cuya densidad es equivalente a la del sistema real. Así, el hamiltoniano es de la forma:

$$\hat{H} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_{eff}(\vec{r}_i), \quad (2.4)$$

siendo

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.5)$$

donde $v_{xc}(\vec{r})$ es el potencial de intercambio y correlación. El estado fundamental de este sistema puede describirse mediante una función de onda determinantal:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} | \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N |, \quad (2.6)$$

donde ψ_i son los autovalores de menor energía de un hamiltoniano monoeléctrico \hat{h} :

$$\hat{h}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.7)$$

Estas ecuaciones son análogas a las de Hartree-Fock (HF) [8], con excepción del término v_{xc} , que incorpora los efectos tanto de intercambio como de correlación electrónica. Su resolución proporciona un conjunto de orbitales, denominados orbitales Kohn-Sham, a partir de los cuales se construye la densidad electrónica del sistema:

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}'. \quad (2.8)$$

Sin embargo, los orbitales KS no simulan los orbitales del sistema, ni los autovalores KS son las energías de los orbitales, ni la función determinante (ecuación 2.6) que podemos construir con los orbitales KS tiene relación explícita con la función multieletrónica del sistema real, más allá de generar la misma densidad. A pesar de ello, los orbitales KS obtenidos en cálculos en sólidos son con frecuencia muy parecidos a los orbitales HF y se han utilizado en muchos casos para describir excitaciones electrónicas.

La energía del estado fundamental puede extraerse de las soluciones obtenidas en las ecuaciones KS. El funcional de la energía puede expresarse como una suma de las contribuciones de energía cinética, $T[\rho(\vec{r})]$, potencial de Coulomb, $V[\rho(\vec{r})]$, y de intercambio y correlación, V_{xc} :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.9)$$

donde

$$T[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.10)$$

La expresión del funcional de la energía es una expresión exacta. El problema es que desconocemos la forma exacta de la contribución energética al intercambio-correlación. El desarrollo práctico de DFT se basa en encontrar aproximaciones a los funcionales V_{xc} suficientemente simples y precisos y a la posterior resolución de las ecuaciones Kohn-Sham.

En los últimos años, el desarrollo de nuevos funcionales, $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$, ha sufrido un crecimiento vertiginoso, dando como resultado funcionales más precisos [9]. Las dos aproximaciones al funcional intercambio-correlación más importantes son: (i) aquellos basados en las propiedades locales de la densidad electrónica, (ii) pasando por lo que depende no sólo de la densidad electrónica sino de sus derivadas.

2.1.1.1 Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación.

La **aproximación de la densidad local** (*local density approximation*, LDA) es el formalismo más sencillo, consiste en reemplazar la energía de intercambio-correlación en cada punto por la de un gas uniforme de electrones, ϵ_{xc} , por lo que la expresión de la energía de intercambio-correlación adquiere la forma:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc} \rho(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Los resultados obtenidos bajo la aproximación LDA son, en general, aceptables. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades electrónicas razonables. Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas, y tienden a sobrestimarse en un 30 % aproximadamente.

El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los **efectos del gradiente de la densidad**. En estos métodos, conocidos como GGA (del inglés *Generalized Gradient Approximation*), se tiene en cuenta tanto la densidad como su variación alrededor de cada punto y, por lo tanto, se trata de una corrección semilocal. El potencial de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (2.12)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en la mayoría de los casos. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlace obtenidas. Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang (PW86) [10, 11], Becke-Perdew (BP) [12], Lee-Yang-Parr (LYP) [13], Perdew-Wang 91 (PW91) [14, 15], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [16], y Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) [17].

La mayoría de los funcionales contiene algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. De estos funcionales, PW91 es el

único puramente *ab initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones. El funcional PBE corrige algunos defectos del funcional PW91, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas: El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del funcional PBE y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición. En la Tabla 2.1, se muestra el grado de precisión típico que se obtiene en cálculos de sólidos dentro de la aproximación LDA y GGA. En referencia al análisis estructural podemos decir que, generalmente, LDA subestima el volumen, pero sobreestima el módulo de compresibilidad y la energía de cohesión. Con GGA ocurre todo lo contrario sobreestima a y subestima B y E_{coh} .

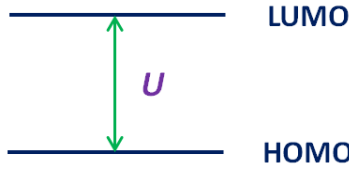
2.1

Precisión obtenida en cálculos empleando la aproximación LDA y GGA. a representa el parámetro de red, B es el módulo de compresibilidad, E_{coh} es la energía de cohesión y E_{gap} es la energía que separa la banda de valencia de la banda de conducción en aislantes y semiconductores.

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

A la hora de abordar el estudio de sistemas en los que están involucrados elementos de transición, los métodos LDA y GGA pueden proporcionar un tratamiento deficiente de la correlación electrónica debido a la localización de sus estados. Un hecho muy común observado es que GGA predice un comportamiento metálico o semiconductor para muchos óxidos de metales de transición, cuando experimentalmente éstos tienen un marcado carácter aislante. Es decir, las aproximaciones LDA/GGA no son capaces de describir correctamente la estructura electrónica de estos materiales altamente correlacionados, sobre todo el *band gap* en estudios de propiedades electrónicas. Este hecho se pone de manifiesto en los polimorfos de óxido de titanio (TiO_2), su estudio pone de manifiesto la importancia de seleccionar una aproximación u otra y qué efectos tiene sobre sus propiedades estructurales y electrónicas.

La finalidad de la inclusión del modelo de Hubbard [18] en el operador Kohn-Sham es refinar el potencial LDA/GGA incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital con el objeto de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre electrones d ó f (**metodología DFT+U**). Este refinamiento es necesario para corregir la contribución del campo medio de la interacción en el sitio $d \leftrightarrow d$ (o $f \leftrightarrow f$) con una corrección intra-atómica (electrones del mismo átomo). En los electrones d o f localizados es en los que debe tomarse en cuenta la degeneración del orbital y la



2.2

Representación general del parámetro de U para niveles d y f en Química Cuántica.

interacción de Coulomb expresamente. El hamiltoniano modelo propuesto para este tipo de sistemas toma la forma:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^+ c_{im'\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma}, \quad (2.13)$$

donde $\hat{c}_{im'\sigma}^+$ ($\hat{c}_{im\sigma}^+$) es un operador de aniquilación (o creación) de un electrón con un orbital de índice m y espín σ ($=\uparrow, \downarrow$) en el sitio de la red i , $t_{ij}^{mm'}$ son las integrales de salto entre los sitios i y j y $\hat{n}_{im'-\sigma}$ es el operador número de ocupación del electrón f en el sitio i , orbital m' con espín σ . El primer término de la ecuación 2.13 describe el salto de electrones entre sitios de la red i y j ; las interacciones entre los electrones localizados son descritos por el segundo y tercer término, en donde U y J representan la interacción de Coulomb e intercambio de sitio.

Para el cálculo de los parámetros de intercambio (J) y correlación (U , desde el punto de vista de la química cuántica se puede interpretar dicho parámetro como la energía que necesita el electrón para pasar del nivel de energía HOMO al LUMO, si el HOMO es el orbital d o f , figura 2.2) [19], se hace uso de la celda unidad para considerar una interacción entre dos orbitales $3d$, $4f$ ó $5f$). Esto se hace para modelar la interacción entre electrones, debido a que para que se puedan obtener dicho parámetro es necesario tener al menos dos átomos del sistema de interés.

Las expresiones para U y J vienen dadas como,

$$U = \varepsilon_F(n \uparrow = n + \frac{1}{2}, n \downarrow = \frac{1}{2}) - \varepsilon_F(n \uparrow = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n \downarrow = \frac{n}{2} - 1), \quad (2.14)$$

y

$$J = \varepsilon_F(n \uparrow = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n \downarrow = \frac{1}{2}) - \varepsilon_F(n \uparrow = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, n \downarrow = \frac{n}{2} - \frac{1}{2}). \quad (2.15)$$

Los resultados obtenidos en este tipo de estudios están relacionados con el valor de U que consideremos en cada caso ($U_{eff} = U - J$). Este parámetro es el causante de que los niveles de energía se abran cuando se llevan a cabo cálculos de densidad de estados y de estructura de bandas existiendo una mínima contribución del parámetro de intercambio J . El principal problema que plantea esta aproximación es la determinación del valor apropiado de U para cada compuesto. Los valores de U se pueden determinar vía una respuesta lineal la cual es consistente con la definición del hamiltoniano de DFT+ U [20]. Una ruta alternativa consiste en la selección de los valores considerando los resultados de las propiedades físicas determinados experimentalmente.

2.1.2

Condiciones de periodicidad.

2.1.2.1 Teorema de Bloch.

Incluso con una aproximación razonable al término intercambio-correlación, las ecuaciones KS de un sólido son intratables debido al número infinito de electrones no interaccionantes. Las funciones de onda electrónicas se extienden por toda la red cristalina y como consecuencia el conjunto de bases requeridas para la expansión de los orbitales KS es infinito. Afortunadamente, los sólidos cristalinos pueden ser descritos a partir de una celda unidad que se repiten en el espacio y que solamente contienen un número determinado de electrones. Esto nos permite emplear condiciones periódicas de contorno a través del **teorema de Bloch** [21], el cual reduce el estudio de sistema con elevado número de electrones a una celda unidad simple con un número finito de electrones. El teorema de Bloch establece que la solución de la ecuación de Schrödinger para una partícula (ecuaciones KS) en presencia de un potencial periódico debe tener la forma:

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.16)$$

donde $u_i(\vec{k}, \vec{r})$ es la parte periódica de la función de onda tal que $u_i(\vec{k}, \vec{r}) = u_i(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R})$ para los vectores de red \vec{R} . La variable \vec{k} , es el vector de onda del electron en la primera zona de Brillouin (BZ). De tal manera que,

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.17)$$

Sustituyendo la ecuación 2.17 en la ecuación KS, ecuación 2.7, un nuevo conjunto de ecuaciones son encontrados para cada \vec{k} . Cada electrón ocupa un estado electrónico del vector de onda definido, \vec{k} . De este modo, el problema de un número

infinito de electrones en sistemas sólidos se convierte en un número finito de bandas electrónicas para un número infinito de puntos- k dentro de la celda unidad recíproca.

El cambio de un número infinito a otro, sin embargo, no hace que el problema se simplifique. A pesar de ello, las funciones de onda electrónicas en regiones de puntos- k muy próximos serán casi idénticas, por lo que en la práctica se pueden representar las funciones de onda de pequeñas regiones del espacio recíproco en torno a un punto- k mediante una función de onda asociada a ese punto- k . En este caso solamente un número finito de puntos- k son necesarios para determinar el estado fundamental de los sólidos.

Numerosos esquemas han sido desarrollados para el muestro de puntos- k en la primera zona de Brillouin (BZ) [22]. Empleando estos esquemas, podemos obtener buenas aproximaciones al potencial electrónico y la energía total de un sólido. La idea es representar cualquier integral sobre un continuo de puntos- k en la primera zona de Brillouin por la suma sobre una malla de puntos- k ,

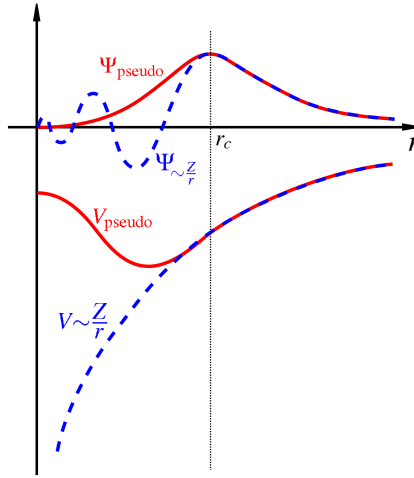
$$\sum_i f(\vec{k}_i) w_i, \quad (2.18)$$

donde w_i es el peso de los puntos \vec{k}_i .

El esquema de muestreo más empleado fue desarrollado por Monkhorst y Park [23], denominado esquema MP. Este esquema utiliza la simetría de los grupos espaciales de las celdas cristalinas y se limita al muestreo en la zona irreducible de la primera BZ. Los puntos- k son seleccionados de acuerdo a sus puntos de simetría, que a su vez decide el peso, w_i . Por ello, un muestreo puede ser archivado en un pequeño número de puntos- k . Un error común en los cálculos de energía se debe al muestro insuficiente puntos- k . Este error siempre puede ser solventado empleando una malla de puntos mayor. Con un muestro suficiente, el error asociado a los puntos- k convergerá a 0.

2.1.2.2 Conjunto de bases de ondas planas.

Con la aproximación al término intercambio-correlación y empleando el teorema de Bloch, es posible resolver la ecuación de KS, ecuación 2.7. Aunque si queremos resolver la ecuación KS numéricamente, los orbitales KS necesitan ser expandidos a un conjunto de bases bien definidos. Hay varios conjuntos de bases disponibles, de todos ellos, el conjunto de bases de ondas planas (PW) es probablemente el más sencillo. Estas funciones de onda no está centrada en los átomos. Además, forma un conjunto completo de bases que son unas funciones matemáticas simples. La integridad de este conjunto de bases es fácil de ajustar, esencialmente a través de un único parámetro, la energía de corte del término cinético, E_{cut} .



2.3

Comportamiento del pseudopotencial y la pseudofunción de onda frente al potencial y función de onda reales. r_c es la energía cinética de corte.

El orbital KS, $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ se puede expandir usando el conjunto de bases PW,

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} c_{i, \vec{k} + \vec{G}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.19)$$

donde \vec{G} es el vector de celda recíproco. En principio, un conjunto de bases infinito de \vec{G} debería ser empleado para expandir los orbitales KS, $u_i(\vec{k}, \vec{r})$. En la práctica, es posible truncar el conjunto de bases infinito al incluir sólo las PW's que tienen energías cinéticas menores a la energía *cutoff* definida.

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}. \quad (2.20)$$

El truncamiento al conjunto de bases PW genera un error en el cálculo de energía total. Sin embargo, la tolerancia propia de la energía total, converge gradualmente con el aumento del E_{cut} (ver figura 2.3).

2.1.3

Pseudopotenciales.

Vemos que empleando condiciones periódicas los orbitales de KS pueden ser expandidos con un conjunto de base PW de tamaño finito truncadas a un valor de la

energía cinética, E_{cut} . Pero, aún no es suficiente para resolver la ecuación KS numéricamente. Los electrones del *core* están delimitados a los núcleos y sus funciones de onda están muy localizadas en las regiones próximas al núcleo (figura 2.3). Es necesario expandir funciones de onda localizadas a valores muy altos de energía de corte y un número muy elevado de PW's son necesarias, lo que lleva a un elevado coste computacional.

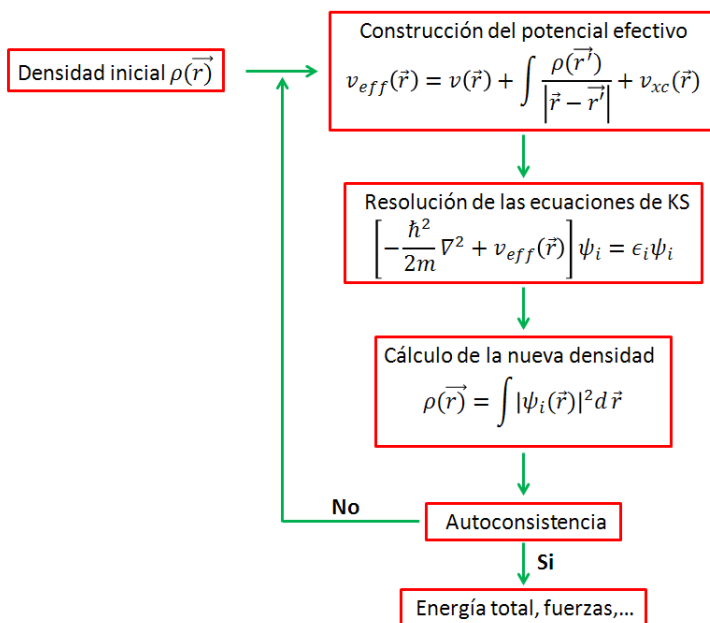
Estos problemas pueden evitarse empleando **pseudopotenciales**. Esta aproximación es sostenida por los siguientes hechos: (i) los electrones del *core* de distintos átomos se puede considerar que no afectan a los entornos a su alrededor, y por otro lado (ii) sólo los electrones de valencia participan en las interacciones entre átomos. Así, la mayoría de las propiedades observables en los sólidos vienen determinadas por los electrones de valencia, así como la naturaleza del enlace químico.

La construcción de los pseudopotenciales, su generación está guiada por las siguientes propiedades [24]:

- Los valores propios de la pseudofunción de onda y de la función de onda *all – electron* deben coincidir para una configuración atómica dada.
- Los valores propios de la pseudofunción de onda debe ser igual a la función de onda *all – electron* a partir de un radio de *core*, r_c .
- Las derivadas logarítmicas de la pseudofunción y la función de onda *all – electron* y sus derivadas primeras con la energía deben coincidir para $r > r_c$.
- La carga dentro de r_c debe ser igual para las dos funciones de onda (conservación de la norma).

De manera general, podemos enumerar las ventajas y desventajas generales de la introducción de los pseudopotenciales en la resolución de la estructura electrónica de un sólido. Entre las primeras está la reducción tanto en el número de PW necesarias para expandir las funciones de onda electrónicas como el número de funciones de onda electrónicas que deben calcularse. Además la dificultad en alcanzar la precisión requerida a la hora de calcular diferencias energéticas entre distintas estructuras es mucho menor en los cálculos con pseudopotenciales que en los *all – electron*, pues la diferencia energética puede asignarse básicamente a los electrones de valencia. Entre los contras, está la pérdida de significado de la energía total obtenida, sólo puede atribuirse significado físico a las diferencias energéticas, así como la imposibilidad de disponer de una densidad electrónica completa del sólido, la cual es requerida para llevar a cabo un análisis topológico de la densidad (QTAIM o ELF). En algunos casos se hace necesario su determinación para llevar a cabo estudios completos sobre el enlace químico en sólidos.

A la hora de obtener la energía total del sistema se lleva a cabo un cálculo autoconsistente (figura 2.4) (*self-consistent*) para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. De tal



2.4

Esquema del ciclo autoconsistente llevado a cabo en un cálculo de estructura electrónica bajo el formalismo DFT.

manera que calculamos una densidad electrónica que posteriormente se comparará con la inicial y este ciclo continuará hasta alcanzar autoconsistencia.

2.1.4

Optimización geométrica.

A la hora de estudiar los sistemas cristalinos desde un punto de vista computacional bajo el formalismo DFT, es importante que las estructuras cristalinas estén bien relajadas en su estado fundamental. Debemos encontrar la estructura (parámetros de celda y coordenadas internas) óptima. No necesariamente los parámetros experimentales de un sólido en unas determinadas condiciones han de ser los mismos que para la estructuras relajada teóricamente. Algunas variaciones son observadas de acuerdo a la aproximación al potencial de intercambio-correlación (ver tabla 2.1).

Con el fin de llevar a cabo una **optimización de la geometría** adecuada es necesario llevar a cabo el cálculo de las fuerzas que actúan sobre los átomos. Por medio del teorema de Hellmann-Feynman [25], la fuerza (F_i) sobre un átomo (i) en la posición (\vec{R}_i) viene dada por

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial R_i}, \quad (2.21)$$

donde E es la energía y R_i , la posición atómica.

La estructura atómica de equilibrio es determinada considerando la energía total en función de las coordenadas atómicas, habiendo calculado previamente las fuerzas sobre los átomos. La aplicación de este teorema es apropiado para un cálculo que considera base de ondas planas debido a que representan con la misma precisión todas las regiones del espacio. A la hora de llevar a cabo el proceso de relajación geométrica hay una serie de algoritmos que están implementados en los programas DFT. Cabe destacar los métodos de gradiente conjugado [26] y quasi-Newton (RMM-DIS [27], BFGS [28]). Estos últimos son rápidos y eficientes si el punto de partida es cercano a un mínimo local, pero fallan si este no es el caso.

Los estudios computacionales se llevaron a cabo con el paquete de cálculo de Viena *ab initio* Simulation Package (VASP) [29]. El proceso de relajación es eficiente y rápido debido a los algoritmos implementados en el programa y a la buena base de pseudopotenciales que han sido probados en diferentes materiales de diferentes naturaleza demostrando la eficacia de los mismos.

2.2

Estabilidad dinámica.

A la hora de determinar si un sistema cristalino es estable en unas determinadas condiciones no es únicamente necesario determinar su estabilidad termodinámica, sino que es necesario también determinar su **estabilidad dinámica**. Esto se consigue mediante el cálculo de las curvas de dispersión de fonones en la primera zona de Brillouin. La condición de estabilidad mecánica se da si las frecuencias acústicas en Γ son cero (no imaginarias), y las pendientes de las curvas asociadas con aquellas positivas.

Por su parte, la estabilidad dinámica se da cuando no existen frecuencias imaginarias en todo el espectro. Asimismo, el cálculo de fonones permite acceder a propiedades tales como el calor específico, la expansión térmica, la elasticidad y deformación, la superconductividad y la conductividad térmica (el diamante, por ejemplo, tiene una conductividad térmica mucho más elevada que los metales debido a sus fonones).

Experimentalmente, hay diferentes técnicas espectroscópicas para estudiar la dinámica de sistemas cristalinos, éstas se pueden clasificar atendiendo a la partícula

utilizada en el análisis. La espectroscopía Raman [30], Brillouin [31] e infrarrojo [32] emplean como sonda los fotones y proporcionan información de las vibraciones del centro de zona, conocido como punto Γ . Mediante la dispersión inelásticas de rayos-X [33] se puede obtener información de la relación de dispersión de fonones en toda la zona de Brillouin. Otras técnicas tales como la técnica de espectroscopía de tiempo de vuelo [34] (*time-of-flight spectroscopy*) y la espectroscopía de dispersión inelástico de neutrones [35], que emplean como sonda los neutrones, también dan información en cualquier punto de la zona de Brillouin.

2.2.1

Dinámica de redes y estructura electrónica.

Las propiedades térmicas de un cristal se deben al movimiento vibracional de los átomos constituyentes de la red cristalina. La complejidad de este problema dinámico requiere ciertas aproximaciones. La posibilidad más directa es hacer uso de la dinámica molecular tanto en sus versiones directa (en la que se aplican las ecuaciones del movimiento de Newton de la dinámica clásica a los átomos del sistema en el campo de la energía potencial E_{elec}), como en la versión de Car-Parrinello (en la que no es preciso conocer la función de energía potencial y las ecuaciones newtonianas ficticias para los electrones, típicamente formuladas dentro del esquema de las ecuaciones de Kohn-Sham de la DFT). Sin embargo, el enorme coste computacional asociado motiva la utilización de otra aproximación más barata computacionalmente. Ésta aproximación es la **aproximación cuasiarmónica** basada en la **dinámica de redes**.

Considerando ésta aproximación y asumiendo la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer [36], la energía potencial de un cristal puede expandirse en una serie de Taylor truncada a segundo orden con respecto a los desplazamientos atómicos en torno a sus posiciones de equilibrio (\vec{R}_{ls}^0):

$$E(\vec{R}_{ls}) = E(\vec{R}_{ls}^0) + \frac{1}{2} \sum_{lsmt} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_s(\vec{R}_l) \partial \vec{u}_t(\vec{R}_m)} \right)_0 \vec{u}_s(\vec{R}_l) \vec{u}_t(\vec{R}_m). \quad (2.22)$$

Las posiciones nucleares son etiquetadas por los índices l y s , que indican la celda unidad a la que pertenece un átomo dado y la posición del átomo dentro de la celda unidad, respectivamente. Considerando un parámetro $A \equiv \{l, s\}$ englobando a estos índices, podemos escribir entonces $\vec{R}_A \equiv \vec{R}_l + \vec{\tau}_s + \vec{u}_s(\vec{R}_l)$, donde \vec{R}_l es la posición de la celda unidad, l , en la red de Bravais; $\vec{\tau}_s$ es la posición de equilibrio del átomo en la celda unidad y $\vec{u}_s(\vec{R}_l) = \vec{R}_l - \vec{R}_{ls}^0$ indica la desviación del equilibrio de la posición nuclear. El truncamiento armónico de la energía potencial es válido siempre y cuando los desplazamientos atómicos $\vec{u}_s(\vec{R}_l)$ sean pequeños con res-

pecto a las distancias interatómicas.

Las ecuaciones de movimiento de la red pueden obtenerse calculando las fuerzas sobre cada átomo dentro de la aproximación armónica y sustituyendo posteriormente esas fuerzas en la Segunda Ley de Newton. De este modo, las ecuaciones del movimiento clásicas toman la forma:

$$M_s \ddot{u}_{\alpha s}(\vec{R}_l) = -\frac{\partial E}{\partial u_{\alpha s}(\vec{R}_l)} = -\sum_{mt\beta} C_{\alpha s, \beta t}(\vec{R}_l - \vec{R}_m) u_{\beta t}(\vec{R}_t), \quad (2.23)$$

donde M_s es la masa del átomo s ; $u_{\alpha s}$ es la componente α en coordenadas cartesianas de \vec{u}_s y:

$$C_{\alpha s, \beta t}(\vec{R}_l - \vec{R}_m) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha s}(\vec{R}_l) \partial u_{\beta t}(\vec{R}_m)} \right)_0, \quad (2.24)$$

es la **matriz de las constantes** de fuerzas interatómicas que acoplan los desplazamientos de pares de átomos distintos en el cristal. Gracias a la invarianza traslacional de la red, únicamente depende de \vec{R}_l y \vec{R}_m a través de la diferencia $\vec{R} \equiv \vec{R}_l - \vec{R}_m$. Otras propiedades que cumplen son:

$$C_{\alpha s, \beta t}(-\vec{R}_l) = C_{\beta t, \alpha s}(-\vec{R}_l), \quad -\sum_{lts} C_{\alpha s, \beta t}(-\vec{R}_l) = 0 \quad \forall \alpha, \beta. \quad (2.25)$$

Esta segunda propiedad procede de la invarianza de la energía del sistema ante una traslación continua del cristal total sin distorsión. Debido a la invarianza traslacional de la red, las soluciones del conjunto de ecuaciones diferenciales de segundo orden (ecuación 2.23) son los *modos normales de vibración* caracterizados por un vector \vec{q} en el espacio recíproco y que toman la forma:

$$\vec{u}_s(\vec{R}_l, t) = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \vec{v}_s(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega t)}. \quad (2.26)$$

En los modos normales de vibración, todos los átomos oscilan armónicamente con la misma frecuencia angular ω y con amplitudes ($\vec{v}_s(\vec{q})$) que dependen del tipo de átomo en la celda unidad, pero no de la celda unidad en sí misma; los átomos relacionados por un vector de red, \vec{R}_l sufren un desplazamiento de fase igual a $\vec{q} \cdot \vec{R}_l$. El vector de onda, \vec{q} , es clave dentro del formalismo de la dinámica de redes, ya que identifica la dirección de movimiento de la onda y controla los desplazamientos de fase de los átomos pertenecientes a distintas celdas unidad. Esto es debido a la aceptación de simetría traslacional del sistema cristalino. De hecho, el factor de fase

$\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_l)$ que aparece en el desplazamiento oscilante de un átomo cuando éste se traslada por un vector de red \vec{R}_l es idéntico al factor de fase inducido en la función de onda electrónica cuando la posición electrónica está sujeta a la misma traslación.

Este es un resultado de la Teoría de Grupos según el cual la representación irreducible del grupo de traslaciones contiene elementos del tipo $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_l)$. Por la misma razón, los vectores de onda \vec{q} independientes son sólo aquellos contenidos en la celda unidad de la red recíproca, esto es, en la primera zona de Brillouin. Los modos de vibración caracterizados por $\vec{q} \approx 0$ ($\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} \rightarrow \infty$) corresponden a porciones muy grandes del cristal donde todos los átomos oscilan en fase. Esto equivale a soluciones totalmente simétricas en las que la simetría traslacional se mantiene no sólo para las posiciones atómicas en equilibrio (\vec{R}_{ls}^0) sino también para las posiciones atómicas instantáneas (\vec{R}_{ls}). Por otra parte, cuando \vec{q} es cercano a la superficie de la primera zona de Brillouin, la longitud de onda, λ , toma su valor mínimo (del orden de unas pocas celdas unidad), de tal modo que los desplazamientos de fase operan a muy corto rango.

Sustituyendo las componentes cartesianas de $\vec{u}_s(\vec{R}_l, t)$ (ecuación 2.26) en la ecuación 2.23, las ecuaciones de movimiento se transforman en:

$$\omega^2 v_{\alpha s}(\vec{q}) = \sum_{\beta t} D_{\alpha s, \beta t}(\vec{q}) v_{\beta t}(\vec{q}), \quad (2.27)$$

donde $D(\vec{q})$ es la *matriz dinámica* definida como:

$$D_{\alpha s, \beta t}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{\alpha s, \beta t}(\vec{q}). \quad (2.28)$$

Las cantidades $\tilde{C}_{\alpha s, \beta t}(\vec{q})$ son las transformadas de Fourier de $C_{\alpha s, \beta t}(\vec{R})$ con respecto a \vec{R} . Corresponden, así, a las derivadas segundas de la energía potencial con respecto a la amplitud de una distorsión de red de un determinado vector de onda:

$$\tilde{C}_{\alpha s, \beta t}(\vec{q}) = \sum_l C_{\alpha s, \beta t}(\vec{R}_l) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_l} = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha s}^*(\vec{q}) \partial u_{\beta t}(\vec{q})}, \quad (2.29)$$

donde N_c es el número de celdas unidad en el cristal y el vector $\vec{u}_s(\vec{q})$ viene definido por el patrón de distorsión:

$$\vec{R}_{ls}[\vec{u}_s(\vec{q})] = \vec{R}_l + \vec{u}_s(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}. \quad (2.30)$$

Las frecuencias vibracionales $\omega(\vec{q})$ son las soluciones de la ecuación secular:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{\alpha s, \beta t}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \right| = 0. \quad (2.31)$$

La invarianza traslacional puede plantearse, en este contexto, afirmando que una distorsión de red de vector de onda, \vec{q} , no induce fuerzas en el cristal a un vector de onda, $\vec{q}' \neq \vec{q}$. Por ello, las constantes de fuerzas interatómicas son más sencillas de calcular en el espacio recíproco, obteniéndose de manera sencilla cuando son necesarias en el espacio directo por transformada de Fourier. $D(\vec{q})$ es una matriz hermética de orden $3p \times 3p$, donde p es el número de átomos por celda unidad. Su diagonalización permite acceder a las frecuencias de los modos normales: $\omega_1(\vec{q}) \dots \omega_n(\vec{q}) \dots \omega_{3p}(\vec{q})$.

Estas relaciones funcionales entre ω y \vec{q} se conocen como ramas de la relación de dispersión, $\omega(\vec{q})$. En otras palabras, en los modos normales de vibración, la frecuencia y el vector de onda no son cantidades independientes, estando relacionadas por una función multivaluada: *la relación de dispersión*. Todos los modos normales de vibración pueden identificarse, por tanto, a través del índice n (entre 1 y $3p$) de la rama de la relación de dispersión y del vector de onda \vec{q} . Tres ramas de la relación de dispersión comparten un comportamiento peculiar, la frecuencia tiende a 0 linealmente al aproximarse $|\vec{q}|$ a cero a lo largo de cualquier dirección del espacio de Brillouin. Se denominan **ramas acústicas** porque, para pequeños valores de $|\vec{q}|$, los modos de vibración correspondientes se comportan como ondas acústicas de larga longitud de onda. Todas las demás ramas de la relación de dispersión muestran frecuencias finitas distintas de cero en la zona centro de Brillouin y se denominan **modos de vibración ópticos**. Corresponden a vibraciones con grandes desplazamientos de fase entre átomos en la misma celda unidad, de tal modo que el momento dipolar de la celda unidad puede oscilar, dando lugar a interacciones con la radiación electromagnética. A cada valor propio, $\omega_n(\vec{q})$, se le puede asociar un vector propio normalizado, $v_n(\vec{q})$, de tal modo que su número sea igual al de los modos de vibración.

Las condiciones de ortonormalidad son:

$$\sum_{\alpha} \sum_s v_{\alpha s, n}^*(\vec{q}) v_{\alpha s, n'}(\vec{q}') = \delta_{nn'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'}, \quad (2.32)$$

donde $v_{\alpha s, n}(\vec{q})$ describe el movimiento relativo del átomo s en el fonón n con vector de onda \vec{q} a lo largo de la dirección α .

La solución más general del movimiento vibracional armónico de los átomos en el cristal viene dada por una combinación lineal de los modos normales de vibración promediados por los coeficientes $A_n(\vec{q})$ apropiados:

$$u_{\alpha s}(\vec{R}_l, t) = \sum_n \sum_{\vec{q}} A_n(\vec{q}) v_{\alpha s, n}(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega_n(\vec{q})t)}. \quad (2.33)$$

En una formulación cuántica, la contribución a la energía total de un determinado modo normal con frecuencia angular, $\omega_n(\vec{q})$, está limitada a:

$$(v_{n\vec{q}} + \frac{1}{2})\hbar\omega_n(\vec{q}), \quad (2.34)$$

siendo $v_{n\vec{q}}$, el número cuántico vibracional asociado al modo n , con los valores $0, 1, \dots$. Estos niveles energéticos se comportan como cuasipartículas independientes en el modelo armónico y se les da el nombre de **fonones**. Dicho de otro modo, con el modo normal de frecuencia angular, $\omega_n\vec{q}$, está asociado un fonón de energía, $\hbar\omega_n\vec{q}$, y el número cuántico $v_{n\vec{q}}$ representa el número de fonones con energía $\hbar\omega_n\vec{q}$.

2.2.2

Teoría de perturbación del funcional de la densidad.

Los cálculos de estabilidad dinámica en los diferentes sólidos se han llevado a cabo con el programa PHONON incluido en el programa QUANTUM ESPRESSO [37]. Éste se basa en la teoría de perturbación del funcional de la densidad (DFPT) [38] que es, básicamente, un método que aplica la teoría de respuesta lineal dentro del esquema teórico de la teoría del funcional de la densidad.

El punto de partida es el teorema de Hellmann-Feynman [25] que establece que la primera derivada de los valores propios de un hamiltoniano, H_λ , que depende de un parámetro λ viene dado por el valor esperado de la derivada del hamiltoniano:

$$\frac{\delta E_\lambda}{\delta \lambda} = \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{\delta H_\lambda}{\delta \lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle, \quad (2.35)$$

donde ψ_λ es la función propia de H_λ correspondiente al valor propio E_λ : $H_\lambda \psi_\lambda = E_\lambda \psi_\lambda$. Para simplificar la notación y hacer el tratamiento más genérico, asumimos que el potencial externo que actúa sobre los electrones es una función diferenciable de un conjunto de parámetros, $\lambda \equiv \lambda_i$, en el caso de la dinámica de redes $\lambda_i \equiv \vec{u}_s(\vec{R}_I)$.

Por aplicación directa del teorema de Hellmann-Feynman, las derivadas primera y segunda de la energía del estado fundamental son:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int \frac{\partial v_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i} \rho_\lambda(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 v_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \rho_\lambda(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\partial \rho_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial v_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_j} d\vec{r}. \quad (2.37)$$

Las respuestas de la densidad electrónica, $\frac{\partial \rho_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i}$ que aparece en la ecuación 2.37 puede obtenerse a través de la linealización de las ecuaciones 2.8, 2.7 y 2.5 con respecto a variaciones de la densidad, función de onda y potencial, respectivamente.

La linealización de la ecuación 2.8, en la que hemos sustituido el índice i por n por motivos de notación, conduce a:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{n=1}^N \psi_n^*(\vec{r}) \Delta\psi_n(\vec{r}), \quad (2.38)$$

donde el operador de diferencias finitas Δ^λ se define como:

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \Delta\lambda_i. \quad (2.39)$$

La variación de los orbitales de Kohn-Sham, $\Delta\psi_n(\vec{r})$, se obtiene por teoría de perturbación de primer orden:

$$(h_{KS} - \epsilon_n) |\Delta\psi_n\rangle = -(\Delta v_{eff} - \Delta\epsilon_n) |\psi_n\rangle, \quad (2.40)$$

donde h_{KS} es el hamiltoniano de Kohn-Sham sin perturbar,

$$\Delta v_{eff}(\vec{r}) = \Delta v(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\Delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \left. \frac{dv_{xc}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} \Delta\rho(\vec{r}), \quad (2.41)$$

esta es la corrección a primer orden al potencial autoconsistente y $\Delta\epsilon_n = \langle \psi_n | \Delta v_{eff} | \psi_n \rangle$ es la variación a primer orden del valor propio de Kohn-Sham ϵ_n .

Las ecuaciones 2.38, 2.39, 2.40 y 2.41 conforman un conjunto de ecuaciones auto-consistentes para el sistema perturbado completamente análogas a las ecuaciones de Kohn-Sham en el caso sin perturbar (ecuaciones 2.8, 2.7 y 2.5), siendo sustituida la ecuación de valores propios de Kohn-Sham (ecuación 2.7) por la solución de un sistema lineal (ecuación 2.40).

El requisito de autoconsistencia se manifiesta claramente al ser $\Delta v_{eff}(\vec{r})$ una función lineal de $\Delta\rho(\vec{r})$ que, a su vez, depende linealmente de las funciones de onda $\Delta\psi(\vec{r})$. El cálculo autoconsistente total puede plantearse como un problema lineal generalizado. La corrección a primer orden de una función propia de la ecuación de Schrödinger puede expresarse como una suma sobre todo el espectro del hamiltoniano sin perturbar:

$$\Delta\psi_n(\vec{r}) = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m | \Delta v_{eff} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (2.42)$$

donde la suma recorre todos los estados del sistema, ocupados y vacíos, con la excepción del estado en consideración, para el cual el denominador se anula.

Utilizando la ecuación 2.42, la ecuación 2.38 puede expresarse como:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{n=1}^N \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) \frac{\langle \psi_m | \Delta v_{eff} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (2.43)$$

Esta última ecuación (ecuación 2.43) muestra que las contribuciones a la respuesta de la densidad electrónica, que provienen de productos de estados ocupados, se cancelan unas con otras, por lo que el índice m corresponde, únicamente, a los estados de conducción. Esto equivale a decir que la distribución de densidad electrónica no responde a los componentes de una perturbación que acopla estados ocupados unos con otros. La evaluación explícita de $\Delta\psi_n(\vec{r})$ a partir de la ecuación 2.42 requeriría el conocimiento del espectro total del hamiltoniano Kohn-Sham y realizar sumatorios sobre bandas de conducción. Sin embargo, en la ecuación 2.40, sólo es necesario conocer los estados ocupados del sistema para construir el lado derecho de la ecuación, pudiéndose utilizar algoritmos iterativos eficientes en la solución del sistema lineal. De este modo, el coste computacional asociado a la determinación de la respuesta de la densidad a una perturbación es del mismo orden que el necesario para calcular la densidad electrónica del estado fundamental (sin perturbar). El lado izquierdo de la ecuación 2.40 es singular ya que el operador lineal tiene un valor propio nulo. Sin embargo, tal y como muestra la ecuación 2.43, la respuesta del sistema a una perturbación externa depende sólo de las componentes de la perturbación que acoplan los estados ocupados con los vacíos. La proyección sobre los estados vacíos de la corrección a primer orden de los orbitales ocupados puede obtenerse a través de la ecuación 2.40 sustituyendo el lado derecho por $-P_c v_{eff} | \psi_n \rangle$, donde P_c es el proyector sobre los estados vacíos, y añadiendo al operador lineal del lado izquierdo $H_{KS} - \epsilon_n$, un múltiplo del proyector sobre los estados ocupados P_v , para hacerlo no singular:

$$(H_{KS} + \alpha P_v - \epsilon_n) | \Delta\psi_n \rangle = -P_c \Delta v_{eff} | \psi_n \rangle. \quad (2.44)$$

El problema lineal puede resolverse entonces fácilmente de forma iterativa. Únicamente es necesario incluir los estados fundamentales de valencia, por lo que el cálculo puede implementarse eficientemente.

Quantum ESPRESSO emplea los desplazamientos atómicos teniendo en cuenta los patrones de simetría dependientes de la **representación irreducible**. Éstas son un conjunto de operaciones de simetría que se asocian a desplazamientos concretos a lo largo de q . A partir de la representación irreducible de un pequeño grupo de q , 1- a 3-D, solamente unos pocos desplazamientos están clasificados en dicha representación irreducible y solamente las deformaciones correspondientes a ellos necesitan ser calculadas simultáneamente. Esta metodología nos permite analizar la simetría [37] de manera efectiva, manteniendo el cálculo de la respuesta de la deformación (distorsión) para dicha representación independientemente de las demás.

De este modo, estaremos obteniendo las **constantes de fuerza interatómicas** (IFC) que se emplearán posteriormente para obtener la matriz dinámica cuya diagonalización nos permite calcular las frecuencias asociadas al mismo.

Para calcular la dispersión completa de fonones sobre la zona de Brillouin es necesario conocer las matrices dinámicas de cualquier vector q . En la práctica, podemos almacenar toda la información necesaria en el espacio real bajo el forma de constantes de fuerza interatómica [39]. Éstas son obtenidas por la inversa de la transformada de Fourier de las matrices dinámicas calculadas en una rejilla finita y uniforme de vectores q . Este tipo de estudios es importante a la hora de estudiar la dinámica de las estructuras cristalinas bajo presión. La evolución de sólidos bajo presión se puede estudiar localizando los denominados **fonones blandos** [40, 41]. Estos fonones se caracterizan por presentar valores imaginarios de frecuencia, por lo que podemos estar en disposición de discutir si una estructura es o no es estable dinámicamente. Por ello, el seguimiento de estos fonones es muy fructífero a la hora de estudiar la estabilidad entre diferentes polimorfos en condiciones de altas presiones.

2.3

Estabilidad estática. Ecuaciones de estado en sólidos.

2.3.1

Consideraciones experimentales.

El análisis de la ecuación de estado (EOS) es importante a la hora de estudiar las propiedades estructurales y mecánicas de los sólidos, así como su evolución con la presión. Diferentes estudios llevados a cabo han tratado de encontrar una forma simple de EOS que dependa de un mínimo número de parámetros y que prediga correctamente el comportamiento bajo presión cualquiera que sea el material. En la mayoría de estas ecuaciones analíticas, los parámetros necesarios son determinados utilizando datos a baja presión tales como el volumen, V_0 , el módulo de compresión isoterma, B_0 , y sus derivadas con la presión, B'_0 , B''_0 , etc.

Las magnitudes B_0 y B'_0 se determinan ajustando los datos experimentales de presión-volumen a una ecuación de estado. Las relaciones de Murnaghan [43] y de Birch [44] han sido de las más usadas en Física para analizar los datos experimentales a alta presión. Estas ecuaciones de estado surgen de desarrollos en serie del módulo de compresión o de la energía de deformación elástica con respecto a la presión o a la deformación. La validez de ambas está, en principio, restringida a un intervalo estrecho de compresión, ya que no tienen en cuenta términos de orden superior al segundo, como consecuencia de ello los valores de B_0 , y especialmente los de B'_0 y B''_0 , obtenidos mediante el ajuste de resultados experimentales, que cubren diferentes

intervalos de compresión, son normalmente diferentes. Así, distintos autores suelen dar para el mismo sólido parámetros bastante diferentes, que, además, dependen de la ecuación empleada para describir los datos experimentales.

A la hora de estudiar la EOS de un sólido cristalino, es importante saber la procedencia de los datos experimentales, si son *estáticos* (medida directa del volumen, difracción de rayos-X) o *dinámicos* (estudios de onda de choque). En estudios de *ondas de choque* [45] se pueden alcanzar presiones muy altas. Esta técnica consiste en hacer pasar una onda supersónica a través del sólido estudiado. La medida de las velocidades de la onda de choque y de la partícula son suficientes para determinar el volumen, la presión y la energía interna del sólido comprimido. Los datos obtenidos proporcionan información importante sobre las fuerzas intermoleculares y los procesos atómicos y electrónicos en condiciones extremas de presión y temperatura, aunque dan menos información sobre el potencial a bajas energías cerca del pozo atractivo (propiedades en torno a 0 GPa de presión); esta información se obtiene mejor a partir de experimentos estáticos.

En ocasiones, la aplicación de presión provoca en el sólido una transición de fase. Los datos experimentales de la fase a alta presión pueden ser ajustados a cualquier EOS. Este ajuste permite obtener por extrapolación de los correspondientes valores a presión cero de los parámetros V_0 , B_0 y B'_0 , que realmente deben considerarse como unos parámetros de ajuste ya que esta fase no existe a presión nula.

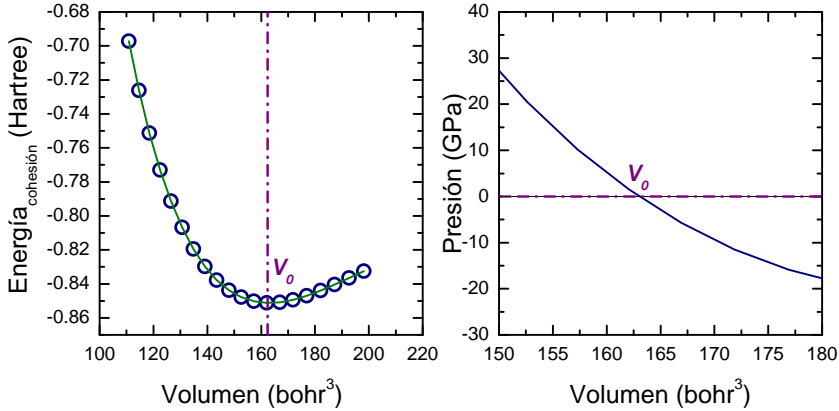
2.3.2

Ecuaciones de estado analíticas.

Las EOS universales son funciones analíticas $f(P, T, V)=0$ que se comportan bien para cualquier sólido. Para conseguir esto, se usa un principio de estados correspondientes, definiendo una variable reducida adecuada, y se realizan ajustes a determinadas expresiones, en las que intervienen como parámetros algunas propiedades del sistema en puntos especiales, como B_0 y sus derivadas a presión cero.

Estas EOS pueden integrarse para obtener la función analítica correspondiente a la energía de cohesión, obtenida de los cálculos de estructura electrónica (DFT). Por ello, a esta ecuación se le denomina EOS estática ya que no incluye efectos térmicos ($T = 0$ K), se ajustan rejillas(E, V). Estudiar las propiedades de los sólidos, a partir de la EOS estática $E = f(V)$, hace necesario analizar las derivadas sucesivas. Por ello, se muestran las presiones positivas ($V < V_0$, Figura 2.5) y las presiones negativas ($V > V_0$). Si sólo se tomasen las presiones positivas sería una carencia a la hora de obtener las derivadas.

En los ajustes llevados a cabo en esta Tesis Doctoral se han empleado diferentes EOS universales: Vinet, Birch-Murnaghan. Estas ecuaciones se encuentran imple-



2.5

Curvas energía-volumen y presión-volumen a la izquierda y derecha, respectivamente. La línea a trazo discontinuo (línea morada) marca el valor del volumen a presión nula (V_0).

mentadas en los códigos de GIBBS [46] y GIBBS2 [47, 48] (actualización del código inicial). Estos códigos permiten estudiar la termodinámica, las ecuaciones de estado y los diagramas de fase de sólidos bajo condiciones hidrostáticas de (P, T) y únicamente son requeridos los datos teóricos (E, V) obtenidos de cálculos *ab initio*. En el contexto teórico en que se clasifica esta Tesis Doctoral, el efecto de la presión se tiene en cuenta mediante el término $+pV$. Sin embargo, la inclusión del efecto de la temperatura requiere un modelo térmico, es decir necesitamos una vía para incluir las contribuciones térmicas de los grados de libertad del cristal a la energía libre. Estas contribuciones están contenidas, mayormente, en la energía libre vibracional. Así, la función que controla la geometría y la estabilidad de un sólido bajo unas condiciones dadas de presión y temperatura es la energía libre de Gibbs:

$$G^*(x, V; p, T) = E_{sta}(x, V) + pV + F_{vib}^*(x, V; T), \quad (2.45)$$

donde E_{sta} es la energía estática (obtenida de los cálculos *ab initio*) y F_{vib}^* es la energía libre de Helmholtz en condiciones de no equilibrio. La estructura cristalina queda determinada por el volumen, V , y las coordenadas incluyendo posiciones atómicas y parámetros de red, etiquetados como x .

2.3.2.1 Ecuación de Vinet.

La ecuación de Vinet [49] relaciona la presión y el volumen del siguiente modo:

$$\text{Ln}H = \text{Ln}B_0 + A(1 - x), \quad (2.46)$$

donde

$$H = \frac{Px^2}{3(1-x)}, \quad A = \frac{3}{2}(B'_0 - 1), \quad x = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.47)$$

siendo V_0 , B_0 y B'_0 , los valores de equilibrio a presión cero del volumen, el módulo de compresibilidad y su primera derivada con respecto a la presión, respectivamente.

La ecuación 2.46 es la más empleada, permite obtener los valores de A y $\ln B_0$ a partir de un sencillo ajuste lineal de $\ln H$ frente a $(1-x)$, y a partir de ellos se obtienen B_0 y B'_0 . En determinadas ocasiones, puede ser más útil como una ecuación explícita de la presión,

$$P(V) = \frac{3(1-x)}{x^2} B_0 e^{A(1-x)}. \quad (2.48)$$

Teniendo en cuenta que la termodinámica nos permite relaciona la presión con el volumen a través de la expresión:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T, \quad (2.49)$$

podemos integrar la ecuación 2.48 considerando la ecuación 2.49, de tal manera que obtenemos una expresión definida como $E(V)$, permitiendo ajustar los resultados obtenidos de los cálculos teóricos obtenidos desde cálculos DFT (Figure 2.5).

Así, la EOS estática de Vinet,

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9V_0 B_0}{A^2} [1 + e^{A(1-x)} (A(1-x) - 1)]. \quad (2.50)$$

Por otro lado, si hacemos la segunda derivada de la ecuación 2.50 y multiplicamos por V : $B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$; obtenemos la expresión correspondiente al módulo de compresibilidad estático como una función del volumen,

$$B(V) = - \frac{B_0 e^{A(1-x)} f(x)}{x^2}, \quad (2.51)$$

donde $f(x) = x - 2 - Ax(1-x)$. Estas dos expresiones (ecuaciones 2.50 y 2.51) se pueden emplear en el estudio de las propiedades energéticas y de la temperatura de Debye, respectivamente.

Del mismo modo, se pueden obtener las derivadas del módulo de compresibilidad con la presión a cualquier volumen.

2.3.2.2 Ecuación de Birch-Murnaghan.

La ecuación de Birch-Murnaghan [50], muy empleada en el área de geofísica, consiste en un desarrollo de la tensión (*stress*) en serie de potencias de la deformación

(*strain*). Es posible truncar la serie a diferentes órdenes, se suelen emplear las ecuaciones de orden 2 (B_0 y B'_0) u orden 3 (B_0 , B'_0 y B''_0). Los valores de P y V se relacionan, a T constante, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{3f(1+2f)^{\frac{5}{2}}} = F(f) = \sum_{i=0}^2 A_i f^i, \quad (2.52)$$

en este caso el orden es 2 y $f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right]$. $F(f)$ es la función de deformación que se desarrolla en serie de potencias.

A partir de la ecuación 2.52, podemos despejar la presión en función del volumen,

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (2.53)$$

La ecuación $E(V)$ se obtiene al integrar la presión,

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} V_0 B_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}. \quad (2.54)$$

2.3.3

Ajuste no lineal.

Las ecuaciones mostradas en la sección anterior tienen una dependencia no lineal de una serie de parámetros: E_0 , V_0 , B_0 , B'_0 , ... que representan las propiedades físicas de un sólido en equilibrio. Emplear una ecuación de estado u otra puede tener una influencia significativa sobre los resultados analizados, esto se debe a que estos parámetros están lejos de ser independientes (ver Tabla 2.6).

El número de parámetros tiene que ser considerado comparando la bondad del ajuste con diferentes funciones analíticas. La posibilidad de utilizar muchos parámetros, más allá de lo justificado físicamente es un aspecto que merece consideración. Todas estas cuestiones hay que tenerlas presentes en el estudio de sólidos.

En la Tabla 2.6, se muestran las propiedades de equilibrio de la estructura stishovita obtenidas por las EOS descritas para exactamente el mismo conjunto de valores teóricos $E(V)$. Se pueden observar la dispersión de los valores. Sin tener en cuenta el ajuste de Vinet, el módulo de compresibilidad va de 218.09 a 260.83 GPa según sea el grado del polinomio de la ecuación de Birch-Murnaghan (ecuación 2.52).

2.6

Propiedades de equilibrio de la fase stishovita (SiO_2) obtenidas por ajuste no lineal de diferentes ecuaciones de estado (EOS).

EOS	V_0 (bohr ³)	B_0 (GPa)	B'_0	B''_0 (GPa ⁻¹)
Vinet	162.636	242.52	7.32	-0.0181
BM 2	164.814	218.09	4.00	-0.0178
BM 3	162.617	244.11	7.31	-0.0743
BM 4	162.927	260.89	6.47	-0.1569
BM 5	162.979	258.95	6.24	-0.1432
BM 6	163.013	260.83	6.03	-0.1699

2.4

Termoquímica de reacciones de estado sólido.

Acudiendo a la Termoquímica, podemos estudiar los cambios energéticos ocurridos durante las reacciones químicas entre dos compuestos que dan como resultado un tercero, combinación de los primeros. Las reacciones de estado sólido se estudian a presión constante, de tal manera que el calor transferido en cambio de entalpía en el proceso se denomina **entalpía de reacción**. Hay que tener presente que una determinada reacción química puede, o no, producirse de modo espontáneo en unas determinadas condiciones.

Una **reacción química** se puede definir como un proceso mediante el cual una o varias especies químicas, llamadas **reactivos**, experimentan un cambio o transformación que las hace desaparecer dando lugar a otras especies químicas, llamadas **productos**. Este proceso tiene lugar siempre con liberación o absorción de energía. El balance energético entre reactivos y productos es consecuencia de la diferencia energética entre los enlaces rotos y los enlaces formados. En este proceso, la aplicación del Primer Principio de la Termodinámica [51] a la reacción conducirá a la ley de Hess [52].

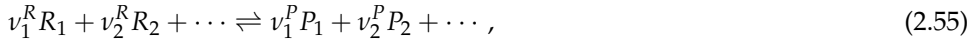
2.4.1

Calor de la reacción química.

El calor puede igualarse a una función de estado en ciertas condiciones, esto sucede en los procesos a volumen constante ($\Delta U=Q_v$), o a presión constante ($\Delta H=Q_p$) en sistemas simples, como las sustancias puras. Tanto U como H son potenciales termodinámicos características de cada especie química, este hecho queda demostrado experimentalmente a través de los valores diferentes que se obtienen al medir sus capacidades caloríficas C_p y C_v , a pesar de renunciar *a priori* a saber su

valor absoluto, por ser *energías potenciales*.

Nos interesa abordar el estudio de la reacción química en unas condiciones tales que se puedan aplicar los principios termodinámicos, es decir, fijando, por ejemplo, las dos variables intensivas del sistema, p y T . De tal manera que la reacción general:



donde R_i y P_i representan las especies químicas: reactivos y productos, respectivamente; y $\nu_1^R, \nu_2^R, \dots, \nu_i^R, \nu_1^P, \nu_2^P, \dots, \nu_i^P$ sus coeficientes estequiométricos, que se definen de modo que

$$\nu_i^R < 0 \quad \text{y} \quad \nu_i^P > 0, \quad (2.56)$$

de tal forma que $\Delta \nu_i = \sum_i \nu_i$ representa el incremento molar de la reacción.

Esta magnitud puede ser mayor, menor o igual que cero, indicando un aumento, una disminución o la misma cantidad en el número de moles de productos respecto al de reactivos.

Cuando una reacción química parte de un **estado inicial** y llega a un **estado final**, bajo unas determinadas condiciones de presión p y temperatura T , cualquier propiedad termodinámica, X , cambiará durante el proceso,

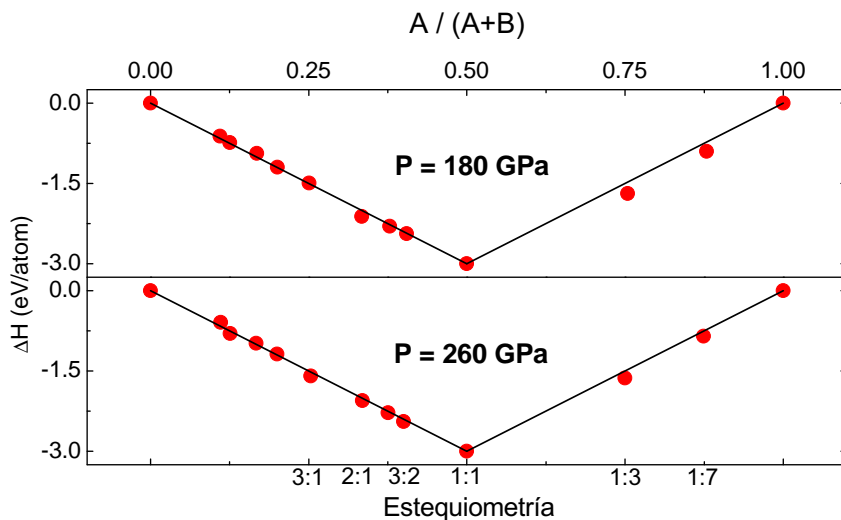
$$\Delta X(T, P) = X_{final} - X_{inicial} = \sum_i \nu_i X_i(T, P), \quad (2.57)$$

donde X_i es una propiedad termodinámica de un compuesto i . Si, por ejemplo, X es la entalpía: $X=H$,

$$\Delta H(T, P) = \sum_i \nu_i H_i(T, P). \quad (2.58)$$

Teniendo en cuenta la ecuación 2.58 y las condiciones de reacción (presión constante), se establecen los criterios de que la reacción es endotérmica o exotérmica según los valores de ΔH es > 0 ó < 0 , respectivamente.

El cálculo de las magnitudes, $\Delta H(T, p)$ y $\Delta G(T, p)$, tiene gran interés ya que posibilita el conocimiento la espontaneidad de la reacción: $\Delta G(T, p) < 0$, reacción espontánea o si $\Delta G(T, p) > 0$, reacción no espontánea. Los cálculos llevados a cabo bajo DFT son considerados cálculos estáticos, esto es $T=0$ K. Bajo esta condición de estaticidad, la propiedad termodinámica considerada es la entalpía ΔH . La entalpía nos dirá si las estructuras estudiadas son termodinámicamente estables o por contra se favorece la estabilidad de los reactivos. A la hora de llevar a cabo este tipo de cálculos es necesario recurrir a la ley de Hess.



2.7

Convex hull diagram para el sistema general A-B a 160 y 280 GPa.

2.4.2

Ley de Hess.

Germain Henri Hess [53,54] estableció en 1940 que, el calor puesto en juego en una reacción química es independiente del proceso o procesos que la lleven a cabo, de tal manera que si se suman varias reacciones individuales dan lugar a una reacción global, cuyo calor es la suma de los calores individuales de cada una de las reacciones individuales [55]. Matemáticamente,

$$\Delta H_{r.global}(T, P) = \sum_i \nu_i \Delta H_{reaccion,i}(T, P). \quad (2.59)$$

donde $\Delta H_{reaccion,i}(T, P)$ son los calores de las reacciones que, sumadas reproducen la reacción global. Es preciso multiplicar cada reacción por los coeficientes estequiométricos ν_i para conseguir el balance de materia.

A través de diagramas entalpía-ratio de composición podemos ver como es la estabilidad de los productos respecto a los reactivos. Estos diagramas se denominan en inglés *convex hull diagram* (ver Figura 2.7).

Considerando la reacción química general: $xA + yB \rightarrow A_xB_y$. Se pueden llevar a cabo la estabilidad de estructuras con diferentes estequiometrías y su evolución con la presión. De este modo, podemos clasificar los resultados obtenidos como la

variación de la entalpía en función de la composición tal y como se muestra en la Figura 2.7.

2.5

Topología de la superficie de energía potencial. Búsqueda de estructuras.

La estructura cristalina es posiblemente la pieza más importante sobre la información de un material, ya que determina directa o indirectamente sus propiedades. Sabiendo la estructura, se pueden calcular computacionalmente un número de propiedades de un material importantes, incluso antes de ser sintetizado. De ahí la importancia de predecir estructuras sea clave en el proceso de diseño de nuevos materiales.

La búsqueda de estructuras cristalinas estables bajo determinadas condiciones de presión y temperatura, sabiendo sólo la composición química, es uno de los objetivos en el diseño de materiales en la actualidad. La habilidad para resolver este problema es objeto de estudio con el fin de entender el comportamiento de los materiales en condiciones extremas. Esto nos ayudaría a comprender aquellas estructuras que se encuentran en el interior de planetas y que tienen importantes implicaciones en geofísica, como el movimiento de las placas tectónicas.

Antes de describir la técnica empleada para la predicción de estructuras, vamos a considerar la superficie de energía potencial que necesita ser explorada. El número de diferentes puntos sobre dicha superficie puede estimarse como:

$$C = \binom{V/\delta^3}{N} \prod \binom{N}{n_i}, \quad (2.60)$$

donde N es el número de átomos en la celda unidad de volumen, V , δ es un parámetro de discretización (por ejemplo, 1 \AA), y n_i es el número de átomos de tipo i en la celda unidad. Incluso para sistemas pequeños ($N \approx 10$), C es extremadamente elevado (más o menos 10^N si se usa $\delta = 1 \text{ \AA}$, y un volumen atómico de 10 \AA^3). Este enorme muestreo en número de estructuras no es posible, incluso con los supercomputadores más avanzados, haciendo imposible la predicción de estructuras.

La dimensionalidad de la superficie de energía es

$$d = 3N + 3, \quad (2.61)$$

donde $3N-3$ grados de libertad son de los N átomos, y las restantes seis dimensiones son definidas por la red cristalina. La dificultad de predecir estructuras es alta y aumenta exponencialmente con la dimensionalidad. Sin embargo, importantes simplificaciones pueden realizarse si las estructuras son relajadas, es decir, se localizan en

las proximidades de mínimos locales de energía. Estas relajaciones introducen *constraints* químicas (longitud de enlace, ángulos de enlace, evita contactos desfavorables). Por ello, la dimensionalidad intrínseca se reduce a:

$$d^* = 3N + 3 - \kappa, \quad (2.62)$$

donde κ es el número de dimensiones correlacionadas, las cuales variarían significativamente de acuerdo a la química intrínseca en el sistema. Por ejemplo, la dimensionalidad cae mucho, de 99 a 11.6, para un sistema $A_{16}B_{16}$, mientras que sólo un poco, de 39 a 32.5, para $A_4B_4C_4$. De este modo, la reducción de la complejidad en la superficie de energía de un mínimo local es

$$C^* = \exp(\beta d^*). \quad (2.63)$$

Esto implica que cualquier método de búsqueda debe incluir la relajación estructural (optimización local) tal como se explica en los puntos sucesivos.

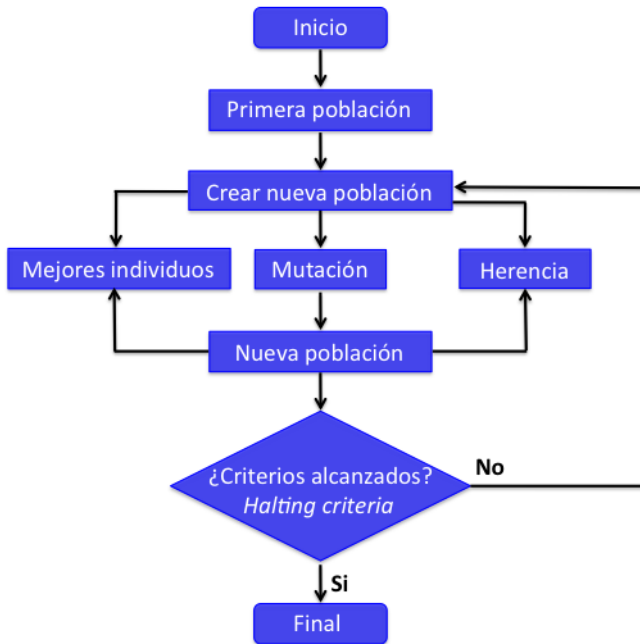
2.5.1

Algoritmo evolutivo.

El nombre de la aproximación evolutiva indica que los mecanismos de búsqueda están basados en la evolución biológica: reproducción, mutación, recombinación y selección. Las soluciones candidatas, al proceso de optimización, son individuos en una población que evolucionan bajo la aplicación repetida de los mecanismos mencionados y una función de idoneidad (*fitness function*) que determina cuántos de ellos sobreviven.

Detallando esta idea, las etapas más importantes de la técnica evolutiva (ver figura 2.8) son los siguientes:

1. La aproximación evolutiva comienza eligiendo la representación adecuada para el problema: la correspondencia entre el punto en el espacio de búsqueda y un conjunto de números (estructuras). Esta etapa es muy importante y la calidad de la representación tiene un impacto directo sobre la eficacia del proceso de búsqueda.
2. Inicio de la primera generación, esto es, un conjunto de puntos (estructuras) en el espacio de búsqueda que satisface las restricciones del problema.
3. Determinación de la calidad de cada miembro de la población teniendo en cuenta la función de idoneidad.
4. Selección de los mejores miembros de la generación actual desde los cuales el algoritmo crea los nuevos puntos (descendencia) en el espacio de búsqueda aplicando los operadores de variación correspondientes sobre ellos.



2.8

Esquema característico de un algoritmo evolutivo.

5. Evaluación de la calidad de cada nuevo miembro de la población.
6. Selección de los mejores descendientes para construir la nueva generación de población.
7. Repetir las etapas 4-6 hasta que algún criterio evolutivo (*halting criteria*) es alcanzado.

En la descripción de esta aproximación, algunos términos biológicos son empleados, por ejemplo:

- *Población*. Conjunto de puntos (estructuras) en el espacio de búsqueda (que llamaremos soluciones) que son analizados como posibles candidatos para una óptima solución.
- *Padres*. Conjunto de soluciones que son usadas para crear los nuevos candidatos para la óptima solución.

- *Descendientes*. Conjunto de soluciones creadas a partir de los padres usando operaciones variacionales.
- *Selección*. Proceso que divide las soluciones en una parte que se considera muerta y otra parte que se considera la superviviente que se emplea para construir la siguiente generación.

Otros dos importantes términos biológicos son considerados como operaciones variacionales:

- *Herencia*, este operador usa las soluciones de algunos padres para construir una descendencia.
- *Mutación*, emplea la solución de un sólo padre para producir un solo hijo.

Aunque la solución obtenida de este tipo de aproximaciones no es garantía de ser la solución en el mínimo absoluto, su diseño hace que la calidad de las mejores soluciones en cada nueva generación (considerando criterios de idoneidad) no sea, al menos, peor que la solución en la generación predecesora.

2.5.1.1 Espacio de búsqueda, población y función de idoneidad.

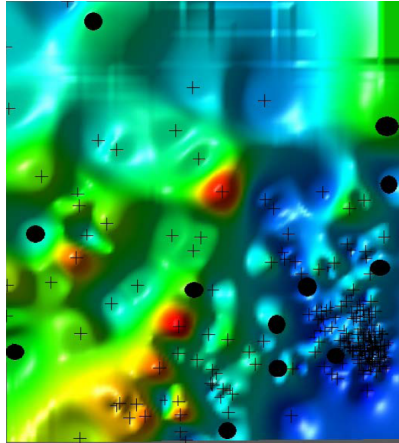
La predicción de estructuras cristalinas requiere encontrar un mínimo global en el paisaje de energía libre (denominado espacio de búsqueda, figura 2.9) para un sistema de una composición dada. Cada punto en el paisaje (solución) representa una estructura cristalina con posiciones atómicas y vectores de red concretos. El conjunto de las soluciones optimizadas localmente se denominarán población.

Una de las características de los algoritmos evolutivos es su habilidad para encontrar estados metaestables. Estos estados son considerados como mínimos locales en el paisaje energético, separados por un mínimo global.

La función de idoneidad (*fitness function*) nos permite describir la calidad de cada solución y compararlas entre sí. Lógicamente, la energía libre es el criterio adecuado para este tipo de algoritmo basado en la predicción de estructuras cristalinas. La menor energía libre estará asociada a la mejor solución y a la estructura más estable, bajo unas condiciones dadas, será aquella que posea el valor más bajo de dicho criterio.

2.5.1.2 Representación.

La elección de la representación correcta es crucial para la efectividad del algoritmo. Una de las razones por la que los primeros diseños de los algoritmos evolutivos, para este uso [56,57], no tuvieron éxito fue la elección de representaciones contraproducentes. En estas aproximaciones, se emplean rejillas discretas de posiciones atómicas. Las variables estructurales del cristal son representadas por cadenas binarias y los operadores evolutivos se aplicaron a dichas cadenas. Estos operadores carecían



2.9

Espacio de búsqueda. Zonas rojas, verdes y azules son máximos, zonas intermedias y mínimos relativos, respectivamente.

de significado físico, por ello, el algoritmo, básicamente, realizaba una búsqueda aleatoria sobre el espacio de búsqueda. Con esta idea, se puede encontrar un mínimo global de forma fiable sólo en sistemas simples o en aquellos en el que el número de optimizaciones a realizar sea comparable con estos métodos de búsqueda aleatorios. Los últimos algoritmos diseñados, emplean la representación de un número real para las posiciones atómicas y los parámetros de celda [58,59]. Esta representación requiere unos operadores variacionales más sofisticados; son mejores durante el proceso de optimización y nos permiten construir métodos poderosos para predecir estructuras.

A la hora de llevar a cabo las búsquedas de estructuras plausibles para los compuestos denominados *SiCO* en diferentes estequiometrías y diferentes condiciones de presión, empleamos el algoritmo *USPEX* [59,60]. Este algoritmo está basado en la representación de las coordenadas atómicas en la celda unidad y los vectores de red con números reales. Esto deriva a un espacio de búsqueda continuo y no discreto. Aunque su empleo incrementa el problema, esto es compensando con unos operadores variacionales con un significado físico e intuitivo. Además, el empleo de números reales disminuyen el riesgo de omitir mínimos locales poco profundos.

2.5.2

Optimización local y restricciones.

Cada estructura producida por USPEX es optimizada de manera local. La optimización local es una parte crucial de esta técnica ya que de otro modo sería imposible encontrar la estructura con la energía libre más baja para cualquier sistema complejo. USPEX promueve una búsqueda en el espacio más suave como se puede observar en la figura 2.10, reduciendo la dimensionalidad intrínseca del paisaje energético, esto es, reducir al mínimo el número de variables necesarias para representar el espacio de búsqueda.

La complejidad del problema crece exponencialmente con su dimensionalidad, la optimización local simplifica extraordinariamente la tarea de encontrar el mínimo global en el paisaje energético. USPEX emplea paquetes de cálculo *ab initio* externos para llevar a cabo la optimización local, como VASP [29] con el que la optimización se consigue bajo el formalismo DFT.

Debemos tener en cuenta que no toda estructura en el paisaje energético es una solución factible. Por ejemplo, optimizar una estructura donde dos átomos están localizados en el mismo punto, implicaría que el cálculo sería erróneo y los resultados carecerían de sentido físico. Por ello, debemos tener en cuenta ciertas restricciones para descartar esas soluciones inviables. Así, una estructura es considerada inviable si:

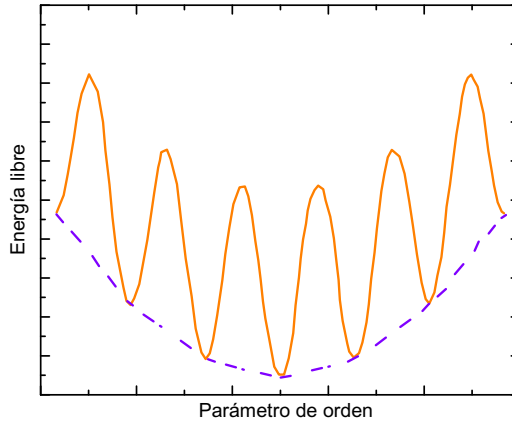
1. La distancia entre dos átomos es menor al umbral considerado (por ejemplo, no hay enlaces conocidos inferiores a 0.5 \AA). Se pueden establecer diferentes umbrales para diferentes pares de átomos por separado.
2. Uno de los vectores de red es demasiado pequeño, es posible determinar un valor umbral.
3. El ángulo entre dos vectores de red es demasiado pequeño o el ángulo entre el vector de red y la diagonal del paralelogramo formado por los otros vectores de red es demasiado pequeña. Siempre se pueden elegir los vectores de red, de tal manera que el ángulo esté en el intervalo 60° - 120° .

Tener presente estas restricciones es ventajoso para que el proceso de optimización local puede ser más rápido y eficiente durante el proceso de búsqueda.

2.5.3

Primera generación.

Es muy común crear una primera generación mediante un muestro uniforme y aleatorio, destinado a alcanzar una alta diversidad de población. De hecho, este inicio es razonable cuando no se posee ningún tipo de información sobre una posible



2.10

Reducción del ruido en el espacio de búsqueda complejo después de una optimización local.

solución del sistema estudiado. Se recogen puntos (estructuras) aleatorios en el espacio de búsqueda y se evalúa su viabilidad. Las soluciones viables se añaden a la primera generación. Este procedimiento se repite hasta alcanzar el número deseado de soluciones de prueba. Si se conoce información sobre una posible solución, por ejemplo volumen de la celda unidad o parámetros de red, puede ser empleada en el proceso de optimización. En este caso, se fijarían los parámetros de red y variarían las posiciones atómicas dentro de la celda unidad fija. Otra posible opción es emplear una estructura *semilla* en la primera generación como por ejemplo estructuras de compuestos similares, y el resto se generado aleatoriamente.

Una alta diversidad en la primera generación es la clave del éxito en la búsqueda de estructuras. Y debemos tener muy presente que, si no tenemos una estructura en la cuenca de atracción de un mínimo global, entonces la probabilidad de encontrar una solución óptima puede ser baja.

Sin embargo, esta inicialización aleatoria puede ser problemática para grandes sistemas. Cuando el número de átomos es elevado en la celda unidad, las estructuras generadas aleatoriamente puede llegar a ser muy parecidas [61]. Esta idea es semejante a construir un cristal por medio de réplicas de pequeños volúmenes. Por lo tanto, el muestreo puramente aleatorio no puede ser utilizado como una predicción efectiva de estructuras cristalinas. Sin embargo, es un buen método que combina una diversidad relativa alta con un alto grado de aleatoriedad para la primera generación.

2.5.4

Operadores variacionales.

Los **operadores de mutación** distorsionan al azar los números (átomos) del conjunto (estructura) que representa la solución (población), mientras que los **operadores de herencia** combinan diferentes partes de esos conjuntos (estructuras) de las diferentes soluciones padres en una sola solución (descendiente o hijo). Para la representación estructural de un número real, dos operadores de mutación son empleados: mutación de red y permutación atómica.

Mutación de red aplica una matriz de deformación con deformaciones aleatorias a los vectores de red:

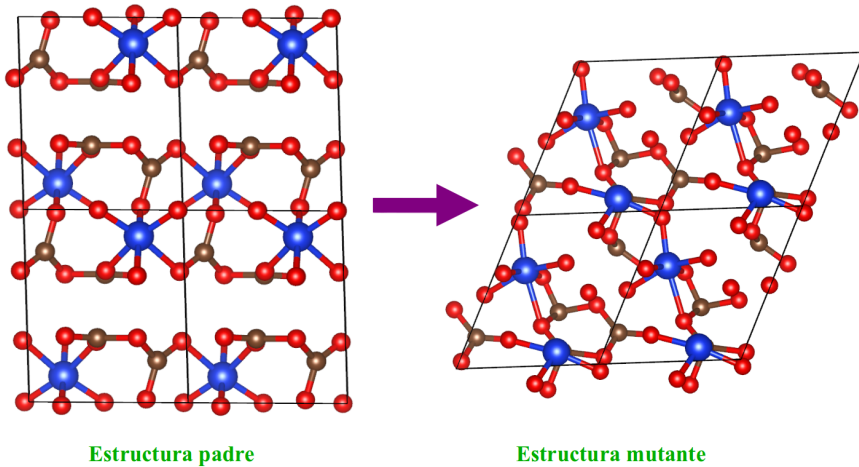
$$L'_i = (I + \epsilon)L_i = \begin{bmatrix} 1 + \epsilon_1 & \epsilon_6/2 & \epsilon_5/2 \\ \epsilon_6/2 & 1 + \epsilon_2 & \epsilon_4/2 \\ \epsilon_5/2 & \epsilon_4/2 & 1 + \epsilon_3 \end{bmatrix} L_i \quad (2.64)$$

La mutación de red se muestra en la figura 2.11. Las posiciones de los átomos (sus coordenadas internas en la celda) no cambian. Este operador nos permite estudiar los alrededores de individuos (átomos). A veces, algunas estructuras de similar calidez difieren en la celda y se debe a que el proceso de convergencia es prematuro. Este operador aumenta la diversidad de las celdas cristalinas en la población.

El operador **permutación atómica** intercambia identidades atómicas aleatoriamente y por selección de pares, mientras la celda se mantiene sin cambios. Este operador es útil en sistemas donde hay átomos químicamente semejantes.

Los operadores de **herencia** son una de las partes más importantes de cualquier algoritmo evolutivo. Solamente con operadores de mutación, el algoritmo sería una versión más sofisticada de búsquedas aleatorias (*basin hopping method* [62]). Los operadores de herencia son los responsables del refinamiento de la información del sistema que es recogida durante la ejecución del programa. Dado que las propiedades del cristal están determinadas por la disposición espacial de los átomos dentro de la celda unidad, la mejor manera de construir un operador de herencia es conservar la información procedente de los padres empleando piezas espaciales coherentes (herencia espacial).

Para generar una estructura *hija* a partir de dos estructuras *padres*, el algoritmo elige aleatoriamente el vector de red y un punto sobre dicho vector. Entonces, las celdas unidad de las estructuras *padre* son seccionadas por el plano paralelo a los otros vectores. Estas pequeñas secciones se emparejan, ver figura 2.12, y el número de átomos de cada clase es ajustado de acuerdo a la estequiometría dada como *input*. En el caso de celdas unidad grandes, es posible emplear más de dos estructuras padre y



2.11

Mutación de red aplica una deformación a los vectores de red. Esferas rojas, azules y marrones son O, Si y C, respectivamente.

combinarlas entre ellas dando una única estructura hija. La celda de esta estructura hija será una media ponderada de las celdas padre.

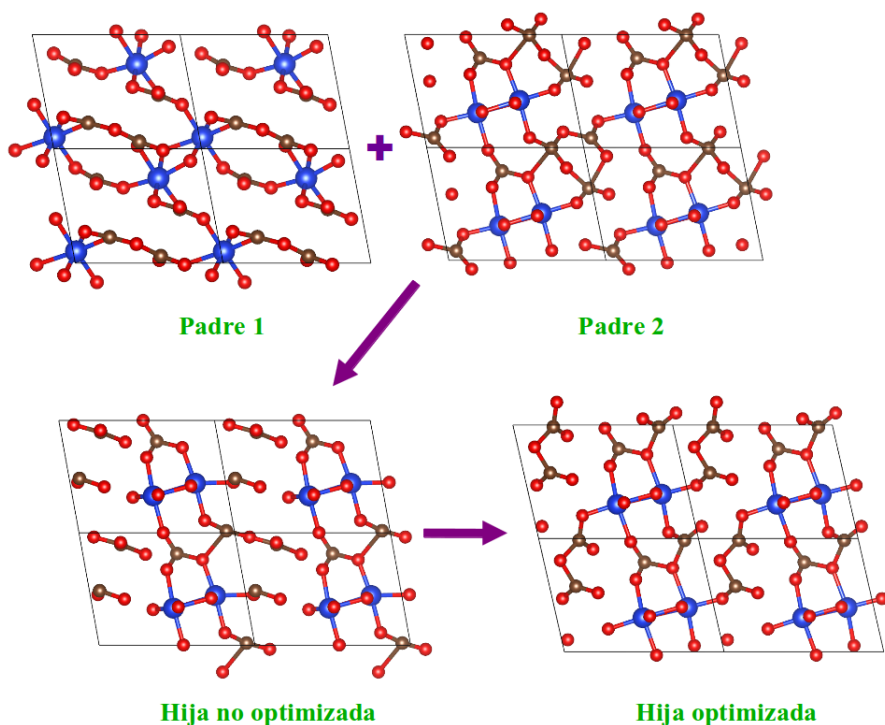
En cómputo global, estos tres operadores descritos exploran el espacio de búsqueda preservando y perfeccionando las características espaciales óptimas generación tras generación. Esta idea es visualizada en el figura 2.13 donde se comparan las mejores estructuras de diferentes generaciones.

2.5.5

Supervivencia y selección de los padres.

Cuando se producen las estructuras descendientes, tenemos que crear una nueva generación. Una buena idea es seleccionar algunas de las estructuras con menor energía de la generación anterior para la nueva. Esto aseguraría que no se perdiera la mejor estructura encontrada durante el proceso y es útil si estamos buscando estructuras metaestables de baja energía además del mínimo global.

Las nuevas generaciones se van poblando con las estructuras descendientes de las estructuras padres empleando los operadores variacionales anteriormente explicados. Llegados a este punto cabe preguntarse, ¿cómo se eligen las estructuras padre apropiadas?. Las soluciones se clasifican por su energía libre, por ejemplo, el 40 %



2.12

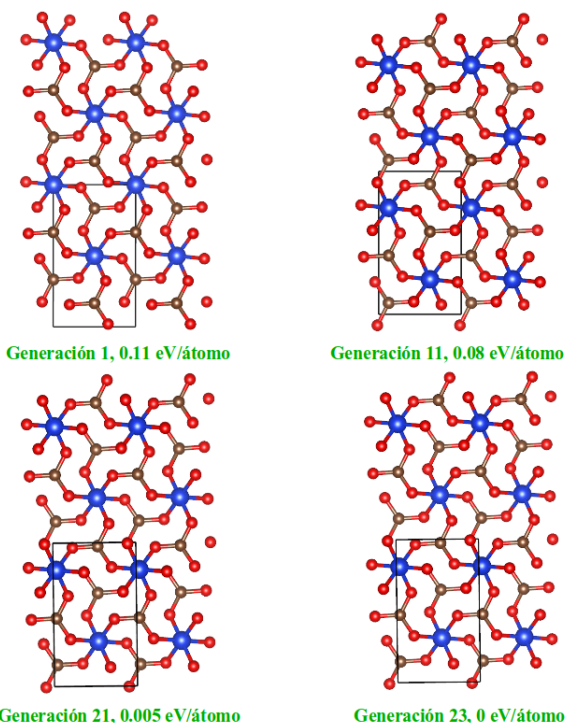
Operador de herencia: combina secciones espaciales de diferentes estructuras padre para formar la estructura hija. Esferas rojas, azules y marrones son O, Si y C, respectivamente.

de las estructuras se descartan (este umbral puede ser cambiado por otro según se considere) y en el 60% restante es donde se toma la estructura denominada padre.

2.5.6

Halting criteria.

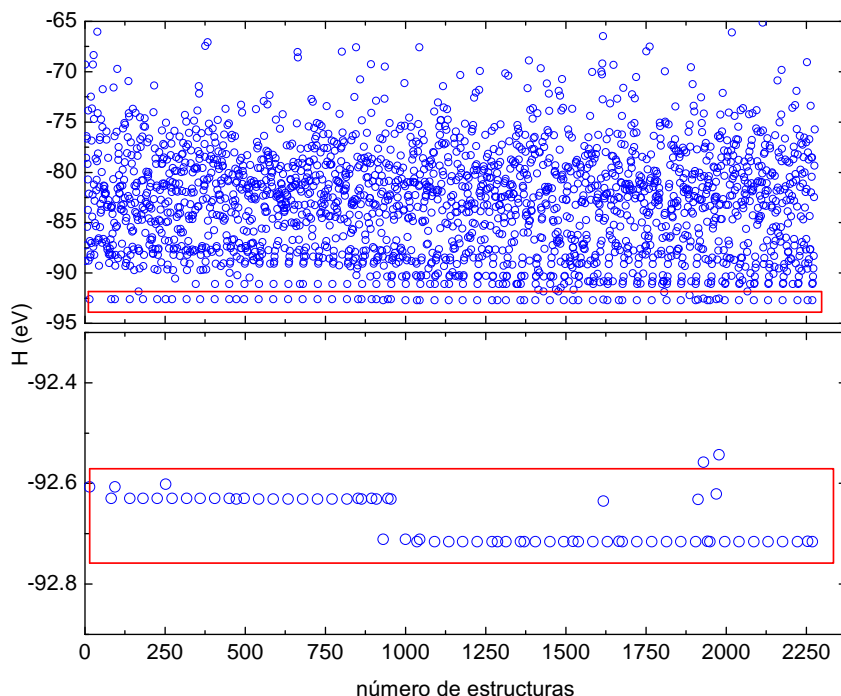
Después de que la nueva generación haya sido producida y las estructuras relacionadas, se aplican los operadores de selección y variación para generar la siguiente. Este proceso se repetirá hasta alcanzar los denominados *halting criteria*. La estructura con menor valor de energía se posiciona como candidata para ser el estado fundamental bajo unas condiciones dadas. Es recomendable repetir la simulación varias veces para considerar los resultados como válidos (ver figura 2.14).



2.13

Mejores estructuras de cuatro generaciones de una búsqueda de una estructura con estequiometría SiC_2O_6 a 50 GPa. La energía por átomo muestra la desviación respecto a la estructura con energía más baja encontrada. Esferas rojas, azules y marrones son O, Si y C, respectivamente.

Es obvio que este criterio se alcanzará cuando pasado un número alto de generaciones, la estructura con energía mínima no cambia. Sin embargo, en algunas ocasiones, necesitamos unos criterios más estrictos. De tal modo que, podamos continuar las simulaciones manteniendo cierto nivel de diversidad y sólo se pararán cuando tengamos un número considerado de estructuras en torno a la estructura de mínima energía. Por otro lado, debemos tener presente que si conocemos alguna característica de la estructura que estamos buscando, como puede ser el grupo espacial u otro tipo de información. Debemos continuar la simulación hasta que la mejor estructura alcance dicha propiedad.



2.14

Ejemplo de test de USPEX: predicción de estructura cristalina de SiC_2O_6 . La gráfica superior recoge el total de estructuras clasificadas en función de la entalpía. La gráfica inferior es un zoom de la región de estructuras de mínima entalpía.

2.5.7

Convergencia prematura y cómo prevenirla: Función de descendencia.

En apartados anteriores se ha mencionado que un problema muy común en este tipo de algoritmos, es que las búsquedas se pueden quedar atrapadas en torno a algún mínimo local que no es el mínimo global. Este hecho puede ocurrir debido a la generación de un conjunto de buenas estructuras que tienden a producir descendientes en torno a ellas, llenando las poblaciones con sus propias réplicas y estructuras procedentes de su cuenca de atracción, reduciendo de este modo la diversidad de la población. Este comportamiento es común en los paisajes energéticos, con un gran número de mínimos locales aptos rodeando áreas relativamente de baja energía, que están separadas unas de otras por barreras energéticas altas. Desafortunadamente, este tipo de paisajes de energía son demasiado comunes. Por ello, un método que permite controlar la población y evitar la convergencia prematura en una cuenca de

atracción incrementaría la efectividad del algoritmo.

La cuestión que se plantea es, ¿cómo se puede detectar estructuras análogas y cómo podemos considerar un grado de semejanza entre ellas?. Comparar las coordenadas atómicas no sería efectivo debido a que se representan en unidades de vectores de celda y muchas de ellas son equivalentes al elegir la celda unidad. Las diferencias en energía libre tampoco es buena elección debido a que el espacio de búsqueda, donde llevamos a cabo la simulación, es demasiado ruidoso. Es necesario un método que no dependa de la celda unidad elegida y que su determinación únicamente dependa de la estructura. Una ventaja sería, poder distinguir las estructuras en las que dos átomos diferentes intercambian sus posiciones. También, debería ser robusto a los pequeños errores numéricos inevitables en este tipo de cálculos. Con todo ello, la aproximación óptima para capturar las propiedades geométricas esenciales de la estructura, es emplear una función que describa la estructura cristalina, como por ejemplo la función de distribución radial (RDF, siglas en inglés).

USPEX emplea la denominada función de descendencia [63, 64] a la hora de describir la estructura cristalina. Esta función, relacionada con RDF y el espectro de difracción, es definida como:

$$f(R) = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j}{4\pi R_{ij}^2} \frac{V}{N} \delta(R - R_{ij}), \quad (2.65)$$

donde Z_i es el número atómico del átomo i ; R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j ; V es el volumen de la celda unidad y N es el número de átomos en la celda unidad. R es una variable y no un parámetro. El índice i recorre todos los átomos en la celda unidad, mientras que el índice j recorre los átomos que están a una distancia de corte (*cutoff*) del átomo i . Con el fin de eliminar esta dependencia con la distancia de corte, la función se normaliza a:

$$f_n(R) = \frac{f(R)}{\sum_{i,j} Z_i Z_j N_i N_j} - 1. \quad (2.66)$$

En este caso, N_i es el número de átomos en la celda unidad con número atómico Z_i y las dos sumas engloban todos los diferentes valores de Z .

El empleo de esta función tiene la ventaja de describir las propiedades anteriormente mencionadas. En primer lugar, no depende de las coordenadas atómicas, solamente de las distancias interatómicas. Como consecuencia, la elección de la celda unidad no influye en $f(R)$. Pequeñas perturbaciones en las posiciones atómicas tienen una influencia mínima en la función de descendencia. El uso de los números atómicos como factores ponderantes permite considerar los átomos constituyentes.

Con esta función, se pueden analizar la analogías entre estructuras calculando la distancia entre sus funciones de descendencia. USPEX emplea la función denominada *similaridad coseno*. Desde un punto de vista matemático, esta función es una medida de la analogía existente entre dos vectores (estructuras) en un espacio (campo de búsqueda), donde se evalúa el valor del coseno del ángulo comprendido entre ellos (estructuras). Esta función proporciona un valor igual a 1 si el ángulo comprendido es cero, es decir si ambos vectores apuntan a un mismo lugar (estructuras análogas). Cualquier ángulo existente entre ellos el coseno sería inferior a 1 (estructuras diferentes).

Para simplificar y acelerar los cálculos, se toma la función de adecuación como una función discreta y se representa por un vector FD , denominado descendiente.

$$FD_i(R) = \frac{1}{D} \int_{iD}^{(i+1)D} f_n(R) dR. \quad (2.67)$$

La distancia asociada a la similaridad coseno entre 2 estructuras descendientes i y j es:

$$d_{ij} = 0,5 \left(1 - \frac{FD_i FD_j}{\|FD_i\| \|FD_j\|} \right) \quad (2.68)$$

Una vez proporcionado el espacio de los descendientes con una medida de la distancia, podremos agrupar dichas estructuras y emplear el criterio de semejanza o de *quasi-igualdad*.

Numerosos estudios han sido llevados a cabo con USPEX prediciendo nuevos materiales [65,66] y nuevos minerales [65,67] con impacto en diferentes áreas tales como la Ciencia de los Materiales o Ciencias de la Tierra.

2.5.8

Otras metodologías de búsqueda.

Existen otras metodologías a la hora de buscar estructuras. En esta sección describimos a modo de resumen dichas técnicas. Básicamente analizaremos las siguientes técnicas: *simulated annealing* [69–72], *minima hopping* [73] y *metadinámica* [74–76]. Diferentes técnicas para un mismo objetivo.

2.5.8.1 Simulated annealing.

Este procedimiento es una versión modificada del proceso estocástico de la *ascensión de colinas* (*hill – climber*), toma como punto de partida la posición inicial y es aceptada con una cierta probabilidad. Esta probabilidad p deriva del cambio en la función de idoneidad considerada (*fitness*, ΔE) y la temperatura, T como:

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.69)$$

donde k_b es la constante de Boltzmann.

La temperatura comienza a un alto valor, haciendo la búsqueda por un camino aleatorio en función de su implementación exacta, va disminuyendo durante el proceso acercándose a la colina (*hill – climber*), donde solamente las mejores soluciones serán consideradas. Este procedimiento de búsqueda es considerado como un punto de referencia de partida, debido a su fácil implementación, o cuando el objetivo no es encontrar la mejor solución, sólo una buena solución. Su aplicación en la búsqueda de estructuras cristalinas puede presentar problemas puesto que este tipo de algoritmos permanecen durante el proceso en mínimos locales. Las barreras entre estos mínimos suelen ser grandes comparadas con las diferencias de energía. Superar estas barreras conlleva a que los criterios de idoneidad (*fitness*) deban ser suavizados.

La probabilidad de aceptación decae exponencialmente con el *fitness* en cada paso y con la temperatura (ecuación 2.69), una alta temperatura inicial y un enfriamiento extremadamente lento son requeridos. Esto provoca que la simulación sea cara computacionalmente, forzando a emplear funciones *fitness* baratas, incluso en términos de energías *ab initio*. Por otro lado, la información obtenida durante el proceso y la exploración de la nueva información es un proceso crucial en este tipo de búsquedas. *Simulated annealing* no considera este tipo de información, únicamente toma como información la posición inicial y el *fitness*, lo que hace que este procedimiento no sea apropiado en la predicción de estructuras cristalinas. Algunos estudios llevados a cabo con esta técnica incluyen la determinación de estructuras [69] así como la búsqueda de estructuras para polimorfos de SiO₂ [71].

2.5.8.2 Minima hopping

En esta aproximación que podríamos llamar *saltos entre mínimos (minima hopping)* [73], los pasos aleatorios de *simulated annealing* son reemplazados por la optimización local para encontrar el mínimo local y su dinámica para escapar de él. Esta idea es adecuada, es más eficiente encontrar el mínimo local (con gradientes físicos) y la mayoría de las transiciones a través de un punto de silla de baja energía (de igual modo que se buscan las transiciones más probables en dinámica molecular).

Con el fin de mejorar la eficiencia del muestreo, todos los mínimos son localizados en el campo de búsqueda y son almacenados en la memoria. Esta localización previa, permite que en algoritmo no caiga en pozos de energía muy profundos. Uno de los problemas que presenta es que el número de pasos al mínimo global puede variar,

incluso en órdenes de magnitud, en función del punto inicial. Con una buena suposición inicial de la estructura, la eficiencia del proceso mejora considerablemente. Por el contrario, comenzar con una estructura al azar puede ser muy costoso. Este algoritmo se ha implementado para clusters tipo Lennard-Jones y la estructura de silicio con parámetros de red fijos y para dos tamaños de sistemas: 64 y 216 átomos/celda.

2.5.8.3 Metadinámica

La metadinámica, desarrollada por Liao y Parrinello [77], representa un método apropiado para la simulación de procesos activos, tales como reacciones químicas, transiciones de fase de primer orden o plegamiento de proteínas. Las principales características pueden ser resumidas en: (1) mejora sustancialmente el poder predictivo de las otras dos técnicas descritas anteriormente. Las fases difíciles de encontrar con los métodos anteriores podrían resolverse con metadinámica; (2) los efectos de entropía son considerados y se pueden llevar a cabo predicciones a temperatura finita de fases estabilizadas bajo el criterio de la entropía; (3) también se tienen en cuenta los efectos cinéticos por lo que se pueden predecir transiciones entre fases metaestables; (4) las transiciones se pueden simular sin una sobrepresurización del sistema y por ello este método es capaz de proporcionar un mecanismo de transición microscópico más realista; y (5) no sólo las transiciones simples (de A a B) son estudiadas, también pueden ser estudiadas las transiciones más complejas con varios estados intermedios.

Hay limitaciones al método, tanto de carácter práctico como conceptual. Respecto a las dificultades prácticas es de destacar que mientras que una metadinámica *ab initio* es viable en paralelo, el problema puede aparecer para el caso de sistemas que requieran un número elevado de punto k . En estos casos la simulación puede llegar a ser muy costosa.

En cuanto a las limitaciones conceptuales son esencialmente tres: (i) aunque los parámetros de orden de las superceldas trabajan bien en un buen número de sistemas cristalinos, no podemos esperar un parámetro de orden universal. En particular, no podríamos trabajar con cristales orgánicos formados por moléculas con grados de libertad internos (como las torsiones). En este caso, el esquema de la metadinámica debe ser adaptado incluyendo esos grados de libertad que conducen a la transición. En segundo lugar, (ii) en algunos casos se observan elementos de nucleación durante la transición. Aunque se usen superceldas relativamente pequeñas con condiciones periódicas de contorno junto con un parámetro de orden colectivo, la metadinámica favorece el mecanismo de transición colectivo. Por ello, llevar a cabo una simulación adecuada de un proceso de nucleación y estudiar el mecanismo es un tema abierto en la comunidad científica. Ciertos progresos se han logrado en esta dirección con la aplicación de una técnica de muestro sobre el camino de

transición [78].

Y finalmente, (iii) las simulaciones de transiciones de fase en sistemas reales tienen lugar en zonas con defectos como las dislocaciones. Estas zonas actúan como centros de nucleación y sus adecuadas inclusiones requerirían una simulación muy precisa. Actualmente, es posible empleando potenciales clásicos y por lo tanto además del problema en la escala del tiempo debemos de añadir el problema de la longitud del sistema. En conclusión, las simulaciones realistas de las transiciones que involucran cambio de fase en sistemas cristalinos sigue siendo un desafío para la comunidad científica.

2.6

Topología de la densidad electrónica y la función ELF. Enlace químico.

Para afrontar el estudio del enlace químico hacemos uso del análisis topológico de la densidad electrónica. La topología química en átomos, moléculas y sólidos es uno de los análisis químicos que mejor ayudan a entender su naturaleza. La extensión del concepto de la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM) de Richard Bader en sus estudios topológicos de la densidad electrónica a los sólidos, hace que sea una de las técnicas más propicias para entender y estudiar la química en estos sistemas. AIM proporciona una división del espacio real en diferentes cuencas que permiten entender los sólidos como contribuciones locales independientes, asociadas a los átomos constituyentes del sólido.

Otra de metodología, que nos permite encontrar las regiones de alta localización electrónica en los sólidos, es la función localización electrónica (ELF). Su análisis lleva consigo una partición del espacio en cuencas no solapadas, asociadas a pares solitarios, regiones de enlace y *core shells*. ELF es especialmente útil a la hora de llevar a cabo un seguimiento en una transformación sólido-sólido ya que nos permite saber de manera cualitativa y cuantitativa en que momento se puede formar un nuevo enlace en el camino de transformación. La integración del espacio que ocupa una cuenca nos proporciona información cualitativa sobre los electrones que constituyen dicha isosuperficie.

Ambas técnicas nos permiten estudiar la naturaleza química de los sólidos de acuerdo a su enlace. Además son muy útiles a la hora de estudiar el comportamiento de los sólidos bajo presión.



2.15

Posibles topologías sobre un conjunto de tres elementos. La imagen de la izquierda corresponde a $[X, \emptyset, \{a, b\}, \{b\}, \{b, c\}]$, la central a $[X, \emptyset]$ y la de la derecha a $[X, \{a, b\}, \{b, c\}, \{a, c\}, \{a\}, \{b\}, \{c\}, \emptyset]$.

2.6.1

Topología.

La *topología* [79] proporciona una herramienta matemática adaptada a la división de los sistemas cristalinos en contribuciones atómicas y subatómicas. Esta partición es posible gracias a la aplicación del análisis topológico a una función local que describe las propiedades relevantes de la estructura química permitiendo dividir el espacio en cuencas. El sumatorio de dichas cuencas da como resultado el volumen del sólido en cuestión.

Los **espacios topológicos** se pueden definir como un conjunto formado de ciertos subconjuntos. De ahí, que se entienda que una topología sobre un conjunto, X , es una colección, J , de subconjuntos, X , con las siguientes propiedades:

1. \emptyset y X están en J .
2. La unión de los elementos de cualquier subcolección de J está en J .
3. La intersección de los elementos de cualquier subcolección finita de J está en J .

El par ordenado (X, J) de un conjunto, X , para el que se ha definido una topología, J , se llama *espacio topológico*, si bien J suele omitirse. Sea X un conjunto de tres elementos, $X = \{a, b, c\}$, existen muchas topologías sobre X posibles. Las siguientes son algunas de las posibilidades (figura 2.15):

- $X, \emptyset, \{a, b\}, \{b\}, \{b, c\}$
- X, \emptyset
- $X, \{a, b\}, \{b, c\}, \{a, c\}, \{a\}, \{b\}, \{c\}, \emptyset$

Una colección de subconjuntos que no sería una topología, sería por ejemplo $[X, \{a, b\}, \{b, c\}, \emptyset]$, fácilmente demostrable si se observa que la intersección de $\{a, b\}$ y $\{b, c\}$ es $\{b\}$, que no pertenece a la colección.

Para un conjunto cualquiera X de n elementos, la colección de todos los subconjuntos es una topología sobre X denominada *topología discreta*. Su número de elementos viene dado por $\sum_{m=0}^n \binom{n}{m} = 2^n$ (véase el tercer caso del ejemplo anterior, figura 2.15).

Si por el contrario la colección está compuesta únicamente por X y \emptyset , nos encontramos ante el otro caso de topología extrema, conocida como *topología indiscreta* o *topología trivial* (véase el segundo caso del ejemplo anterior, figura 2.15).

2.6.1.1 Sistemas dinámicos.

De la gran cantidad de topologías que se pueden definir en un espacio como \mathbb{R}^3 , es de gran interés para nuestros propósitos examinar con detalle la topología inducida por un sistema dinámico gradiente.

Denominamos **sistema dinámico** a un campo vectorial definido sobre una variedad n -dimensional, M . Si el campo es diferenciable, entonces el sistema de ecuaciones diferenciales, $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{y}$, define unívocamente las trayectorias $\mathbf{r}(t)$ del sistema dinámico.

Únicamente describiremos algunas características de sistemas gradiente en \mathbb{R}^3 . Consideremos para ello la *función escalar* ρ .

$$\mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R} \qquad \mathbf{r} \longrightarrow \rho(\mathbf{r}), \tag{2.70}$$

que denominaremos función potencial.

El sistema dinámico gradiente asociado a ρ , es el campo vectorial $\nabla \rho = \mathbf{f}$, definido por la acción del operador gradiente sobre el campo escalar ρ :

$$\nabla \rho = i \frac{\partial \rho}{\partial x} + j \frac{\partial \rho}{\partial y} + k \frac{\partial \rho}{\partial z} = \rho_x i + \rho_y j + \rho_z k. \tag{2.71}$$

Las trayectorias de este sistema dinámico quedan definidas por el sistema de ecuaciones diferenciales $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{f} = \nabla \rho$, cuya solución puede escribirse en términos de las siguientes curvas parametrizadas en \mathbb{R}^3 :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \nabla \rho(\mathbf{r}(t)) dt. \tag{2.72}$$

Estas curvas también son conocidas por líneas de flujo, de fuerza, de campo, o de gradientes. Usaremos indistintamente estas aceptaciones. Algunas características bien conocidas de las líneas de flujo son:

1. Por cada punto \mathbf{r} del espacio pasa una y sólo una trayectoria de $\nabla \rho$, lo que equivale a decir que las trayectorias no se cortan en ningún punto. La única

excepción a esta regla se presenta en los denominados puntos especiales del campo.

2. En cada punto \mathbf{r} , el vector $\nabla\rho(\mathbf{r})$ es tangente a la trayectoria que pasa por cada punto.
3. Puesto que el vector gradiente apunta siempre en la dirección de máximo crecimiento del campo escalar ρ , las trayectorias de $\nabla\rho$ son perpendiculares a las líneas isoescalares.
4. Cada trayectoria debe originarse o terminar en el punto donde $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$, o bien en el infinito.

2.6.1.2 Puntos críticos del campo.

Los puntos de \mathbb{R}^3 que satisfacen la condición $\dot{\mathbf{r}} = 0$ se denominan **puntos críticos** del campo de vectores, y son puntos estacionarios del sistema dinámico. El número, tipo y localización de los puntos críticos de un campo determinan las características básicas del mismo.

La caracterización de los puntos críticos (PCs) de un campo se basa en el comportamiento del sistema dinámico en sus cercanías. Para desvelarlo es muy útil estudiar el sistema linealizado, una aproximación truncada a primer orden en las cercanías del punto crítico en estudio, \mathbf{r}_c :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}(\mathbf{r}) \simeq \mathbf{f}(\mathbf{r}_c) + \mathbb{J}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_c) = \mathbb{J}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_c), \quad (2.73)$$

donde \mathbb{J} es la matriz Jacobiana del sistema en \mathbf{r}_c ,

$$\mathbb{J} = \frac{\partial \mathbf{f}(x, y, z)}{\partial (x, y, z)}. \quad (2.74)$$

El jacobiano del campo de vectores en el punto crítico se identifica con la matriz hessiana del campo escalar asociado:

$$\mathbb{J}(\nabla\rho) = \mathbb{H}, \quad \mathbb{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}_c}. \quad (2.75)$$

Redefiniendo el origen de coordenadas en el punto crítico examinado, el sistema linealizado queda definido por la siguiente ecuación:

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbb{H}\mathbf{r}. \quad (2.76)$$

Siendo \mathbb{H} una matriz simétrica, resulta diagonalizable mediante una transformación ortogonal, y sus valores propios son reales. Un cambio de coordenadas al sistema de ejes principales desacopla completamente el sistema lineal, que puede entonces resolverse analíticamente.

Sea pues \mathbb{U} la matriz diagonal que diagonaliza \mathbb{H} en un PC:

$$\mathbb{U}^t \mathbb{H} \mathbb{U} = \mathbb{A} = \text{diag}(\lambda_i), \tag{2.77}$$

donde los $3\lambda_i$ son los valores propios de \mathbb{H} .

Y considerando también el sistema de coordenadas η definido por,

$$\mathbf{r} = \mathbb{U}\eta, \quad \dot{\mathbf{r}} = \mathbb{U}\dot{\eta}. \tag{2.78}$$

Sustituyendo este cambio de base en las ecuaciones del sistema dinámico resulta:

$$\dot{\eta} = \mathbb{A}\eta, \tag{2.79}$$

cuya solución trivial es

$$\eta_i(t) = \eta_i(t_0)e^{\lambda_i(t-t_0)}, \{i = 1, 3\}. \tag{2.80}$$

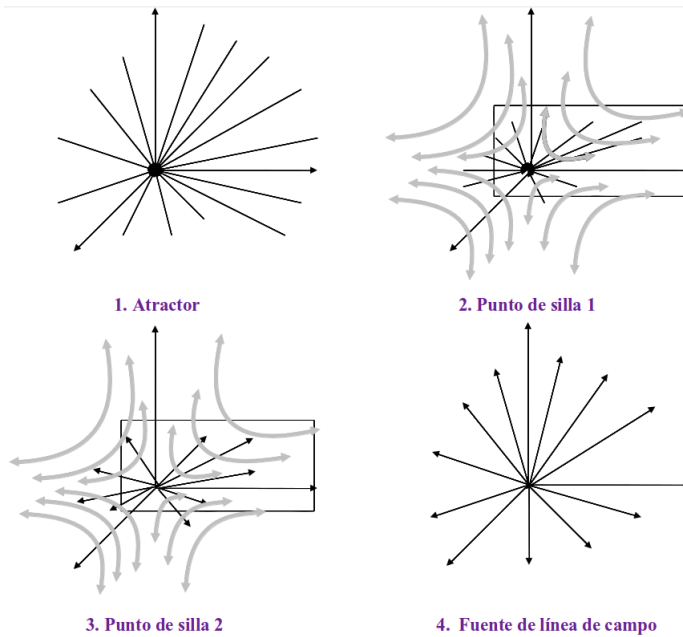
En la práctica, para encontrar los λ_i , se resuelve el determinante secular,

$$\det|\mathbb{H} - \lambda_i\mathbb{I}| = 0. \tag{2.81}$$

Los valores propios se ordenan de manera que $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. La matriz de cambio de base \mathbb{U} , que determina el sistema ortogonal propio en el que el sistema dinámico aparece desacoplado, es la matriz de los vectores propios de \mathbb{H} , y que puede obtenerse resolviendo el sistema lineal $\mathbb{H}\mathbb{U} = \mathbb{U}\mathbb{A}$.

La clasificación de PC hiperbólicos es la de sus λ_i . En \mathfrak{R}^3 tenemos los siguientes casos:

1. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$. Todas las curvaturas son negativas. Todas las líneas de campo convergen hacia el punto crítico dando lugar a un *atractor*.
2. $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ y $\lambda_3 > 0$. En el plano definido por los vectores η_1 , y η_2 las líneas de campo se dirigen hacia el punto crítico; sin embargo, en la dirección perpendicular, η_3 , las líneas de campo salen del punto crítico. Se denomina esta situación *punto de silla 1*.
3. $\lambda_2, \lambda_3 > 0$ y $\lambda_1 < 0$. Al punto crítico llegan dos líneas de campo a lo largo del eje principal de curvatura η_1 . El resto de líneas de campo nacen en el punto crítico, y salen en la variedad bidimensional definida por los vectores η_2 y η_3 . A este punto crítico se le denomina *punto de silla 2*.

**2.16**

Puntos críticos definidos en el espacio tridimensional. Atractor (3,-3); punto de silla 1 (3,-1); punto de silla 2 (3,+1); y fuente de línea de campo (3,+3).

4. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$. Todas las curvaturas son positivas. Todas las líneas de campo emanan del punto crítico en las 3 direcciones del sistema principal de curvatura. Se le denomina *fuerza del campo*.

Una representación de las trayectorias del campo en las cercanías de los cuatro tipos de puntos críticos se muestran en la figura 2.16

La nomenclatura sobre la clasificación de PCs consiste en utilizar dos índices enteros para cada punto, escritos en la notación (r,s) . El rango, r , se define como el número de curvaturas no nulas del PC, y la forma, s , como la diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas. Un PC hiperbólico tiene siempre un rango igual al de la dimensión del espacio, $r = n$. Los cuatro casos descritos en el párrafo anterior corresponderían a puntos (3,-3), (3,-1), (3,+1) y (3,+3), respectivamente.

2.6.2**Topología de la densidad electrónica.**

El análisis topológico de la densidad electrónica recoge algunas ideas expuestas en la primera sección de este capítulo y las aplica al campo escalar densidad, ρ .

2.6.2.1 Características generales de ρ .

La función densidad viene definida por un sistema de N electrones descrito por la función de onda $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$.

La probabilidad de encontrar el electrón 1 entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1+d\vec{x}_1, \dots$, y de N entre \vec{x}_N y $\vec{x}_N+d\vec{x}_N$ viene dada por el producto $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)\psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$. La integración de este producto a $N - 1$ electrones permite conocer la probabilidad de encontrar el electrón 1 entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1+d\vec{x}_1$, independientemente de la posición de los $N - 1$ restantes:

$$\int \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)\psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.82)$$

puesto que los electrones son indistinguibles, basta con multiplicar por el número total de electrones para conocer la probabilidad de encontrar un electrón entre \vec{x}_1 y $\vec{x}_1+d\vec{x}_1$ independientemente de dónde se encuentre el resto:

$$\rho(\vec{x}_1) = N \int \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)\psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (2.83)$$

Esta función se denomina *función densidad* y su integración respecto a la coordenada de espín proporciona la *densidad electrónica*, $\rho(\vec{r})$. Teniendo en cuenta que ψ está normalizada, la integración de la densidad electrónica revierte el número total de electrones del sistema:

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N. \quad (2.84)$$

La densidad, ρ , es un observable por lo que es susceptible de determinarse experimentalmente por técnicas como la difracción de rayos X [80]. Con este tipo de técnicas se pueden generar densidades experimentales similares a las obtenidas por medios teóricos.

2.6.3

Teoría de átomos en moléculas: AIM.

La teoría de átomos en moléculas (AIM) fue desarrollada en la Universidad de McMaster (Canadá) por el Prof. R. F. W. Bader y sus colaboradores [43, 81, 83].

La idea de Bader consistió en definir átomos y grupos funcionales dentro de los sistemas moleculares como subsistemas abiertos cuánticos, es decir, subsistemas del sistema global en los que se verifican todas las leyes de la mecánica cuántica [43]. La posibilidad de definir la acción de un subsistema es una consecuencia de la naturaleza intrínsecamente aditiva de esta magnitud. *El subsistema debe estar rodeado por una superficie a través de la cual el flujo del campo vectorial definido por el gradiente de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ se anule:*

$$\vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}_s = 0, \quad (2.85)$$

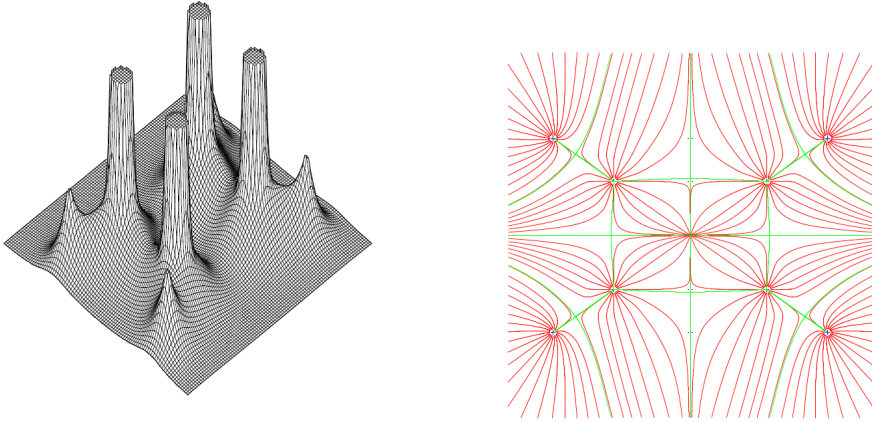
donde \vec{n}_s es un vector normal a la superficie en el punto \vec{r} . Esta definición relaciona la posibilidad de obtener una mecánica cuántica de grupos funcionales con la existencia de dichas superficies de flujo nulos, que separan los diversos subsistemas cuánticos.

El objetivo de la teoría AIM es tratar la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, definida a partir de las ecuaciones 2.83 y 2.84. Las propiedades fundamentales de la densidad electrónica en particular su decaimiento exponencial hacia el infinito en los sistemas finitos, y su periodicidad en los sistemas periódicos (como los sólidos), garantizan la posibilidad de partir el espacio en los subsistemas propuestos por Bader (topología química).

La topología inducida por $\rho(\vec{r})$ en \mathbb{R}^3 convierte \mathbb{R}^3 en un espacio topológico cuyos subespacios son subsistemas cuánticos rodeados de superficies de flujo nulo correctamente definidos de acuerdo con los postulados mecanocuánticos. La definición y análisis de estos subsistemas, así como la introducción de diversos conceptos asociados a ellos, constituye el denominado análisis topológico de la densidad electrónica y representa el punto de partida de la teoría AIM.

Existen dos posibles topologías inducidas por un escalar: cuencas de repulsión y cuencas de atracción. Matemáticamente es indiferente hacer uso de uno u otro tipo de conjuntos a la hora de analizar y caracterizar la topología de ρ , pero no ocurre lo mismo desde el punto de vista químico. Así, mientras que los máximos se encuentran bien definidos, los mínimos se localizan en zonas donde la densidad electrónica es muy plana. En AIM, se utiliza fundamentalmente la segunda, en la que los máximos del campo escalar constituyen los centros de los subsistemas a definir. Se puede comprobar que sobre las superficies de flujo nulo que delimitan los subsistemas así definidos se localizan el resto de los PCs de la densidad electrónica. Estos PCs poseen una gran importancia dentro de la teoría. Está demostrado que la posición y conexión entre los PCs mediante líneas del campo $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$ se relaciona con los conceptos básicos del enlace químico, constituyendo AIM una **teoría cuántica de la topología enlace químico**.

Un hecho muy destacado de la densidad electrónica de un sólido es que presenta enormes cúspides en las posiciones nucleares. Esta observación ha permitido identificar y localizar fácilmente los máximos (3,-3) o atractores de la densidad electrónica con los núcleos del sistema (Figura 2.17).



2.17

Representación de la densidad electrónica [85] (figura de la izquierda) y su gradiente en un plano (figura de la derecha).

Un hecho importante que se comentó anteriormente es que las propiedades atómicas son aditivas. La partición del sistema en grupos no solapantes que rellenan completamente el espacio físico (en el caso de sólidos: la celda unidad) permite recuperar los valores esperados de cualquier observable mecanocuántico como suma de los valores asociados a cada una de las cuencas atómicas. Este hecho, que en sí está determinado por la aditividad de la operación integral, presenta graves problemas a la hora definir operadores adecuadamente herméticos en subregiones del espacio, como es el caso de la energía cinética [43]. En estas condiciones, cualquier observable \hat{O} puede repartirse en contrinuciones de las distintas cuencas atómicas (Ω):

$$O(\Omega) = \int_i d\vec{r} \int d\vec{r}' (N/2)[\psi^* \hat{O} \psi + (\hat{O} \psi)^* \psi] = \int_{\Omega} \rho_O(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.86)$$

siendo ρ_O la densidad asociada al operador \hat{O} .

Las propiedades locales así definidas se suman directamente para dar lugar a las propiedades totales del sistema:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\Omega} O(\Omega). \quad (2.87)$$

Tomando, por ejemplo, la densidad unidad, o la propia densidad electrónica, obtenemos el volumen (V) o la carga (Q) asociada a la cuenca:

$$V = \int_{\Omega} d\vec{r}, \quad (2.88)$$

$$Q = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.89)$$

Una consecuencia inmediata de la aditividad de las propiedades atómicas es la definición de grupos funcionales. Un grupo funcional se define en AIM como la unión de sus átomos cuánticos consecutivos.

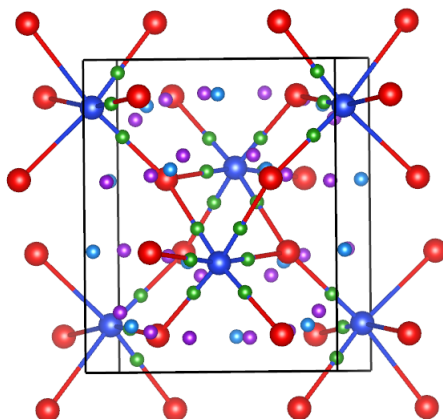
Aunque la mayor parte de las líneas de flujo del campo, $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$, terminan en los núcleos, existen conjuntos de medida nula en \mathfrak{R}^3 que no lo hacen y tienen una importancia fundamental en la teoría. Así, las superficies de flujo nulo, que conectan los átomos, están constituidas por las cuencas de atracción bidimensionales de los puntos (3,-1). De cada punto (3,-1), parten dos trayectorias en la dirección asociada al vector propio con curvatura positiva (λ_3), que van a morir cada uno de los núcleos enlazados, separados por la superficie separatriz de flujo nulo sobre la que se localiza el punto crítico. Esta trayectoria, que corresponde al camino con densidad máxima entre los núcleos, se denomina *línea de enlace*, y el punto (3,-1) *punto de enlace*. Decimos entonces que los átomos se hallan enlazados, lo que en el contexto de AIM significa que comparten una superficie de flujo nulo, están conectados mediante una línea de enlace y comparten un punto singular que permite categorizar las propiedades del enlace.

Cuando varios núcleos se hallan enlazados formando un anillo o ciclo, las características de la densidad electrónica fuerzan la aparición de un punto crítico (3,+1) en una posición cercana al punto medio de dicho anillo. Por esta razón, los puntos (3,+1) se denominan *puntos de anillo*. Estos puntos constituyen un mínimo de la densidad electrónica en el plano del anillo y un máximo en la dirección perpendicular. Finalmente, en el centro del volumen encerrado por varios anillos no coplanarios aparece típicamente el último tipo de punto crítico no degenerado, un *mínimo* o *punto de caja*, (3,+3).

2.6.3.1 AIM en sólidos.

La teoría AIM se ha extendido a sistemas periódicos [86, 87]. Los átomos en un sólido tienen la misma definición que en una molécula, y lo mismo sucede con los enunciados generales de la teoría. Sin embargo, la periodicidad de las redes cristalinas es el origen de un conjunto muy importante de peculiaridades en la topología de su densidad electrónica, que describimos brevemente a continuación.

La periodicidad cristalina hace que las cuencas de todos los átomos cuánticos sean finitas. En este sentido, es posible asignar a todos los átomos del cristal un volumen finito perfectamente definido, de modo que la suma de todos los volúmenes atómicos rellene el espacio de la celda unidad.



2.18

Estructura α -PbO₂ (Z=4) junto con los PCs obtenidos del análisis AIM. Código de colores: las esferas rojas y azules corresponden a O y Si, respectivamente; *bond* (verde), *ring* (violeta) y *cage* (azul celeste).

Además, la existencia de puntos de caja, (3,+3), fuerza la existencia de puntos de anillo, y éstos a su vez la existencia de puntos de enlace, y los máximos existen porque hay núcleos atómicos, podemos concluir que en un sistema periódico existen siempre los cuatro tipos de puntos críticos no degenerados. La relación de Poincaré-Hopf válida en los sistemas moleculares se transforma en el nuevo espacio cristalino en las relaciones de Morse,

$$n - b + r - c = 0, \quad n \geq 1, \quad b \geq 3, \quad r \geq 3, \quad c \geq 1, \quad (2.90)$$

donde n , b , r y c corresponden a los PCs (3,-3), (3,-1), (3,+1) y (3,+3), respectivamente.

En los cristales, además, la simetría espacial tiene un papel importante en la búsqueda de PCs, ya que los elementos de simetría obligan a la aparición de PCs. Es muy relevante observar que al construir estructuras cristalinas, una posición cerodimensional puede no estar ocupada por átomos, pero sí debe ser un PC de la densidad electrónica. Las posiciones especiales de Wyckoff, en particular, correlacionan directamente con las posiciones esperables de los PCs. Por ejemplo, toda posición de Wyckoff con tres coordenadas fijas es necesariamente un PC del sistema [86]. En la figura 2.18 y tabla 2.19 se muestra en análisis AIM llevado a cabo sobre el polimorfo α -PbO₂ (estructura que adopta SiO₂ cuando se somete a altas presiones).

A la hora de llevar a cabo estudios topológicos en los polimorfos de SiO₂ empleamos CRITIC2 [59], permite estudios topológicos a partir de la pseudodensidad obtenida con VASP a la hora de estudiar el volumen y las cargas de las cuencas.

2.19

Descripción de los puntos críticos obtenidos con AIM. Si y O son los núcleos (3,-3), b_i son los *bonds* (3,-1), r_i son los puntos de silla denominados *ring* (3,+1) y los (3,+3) son los puntos de silla *cake*, c_i . 72 puntos críticos en la celda unidad.

Tipo	Wyckoff	Posición (x y z)	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$
Si	4c	0.0000 0.1522 0.25	-	-
O	8d	0.2696 0.3822 0.4201	-	-
b_1	8d	0.5943 0.4579 0.6824	0.09772	0.26079
b_2	8d	0.1111 0.7535 0.8190	0.10926	0.30545
b_3	8d	0.9044 0.8591 0.8849	0.11291	0.32194
r_1	8d	0.5876 0.1091 0.9885	0.01411	0.06006
r_2	8d	0.7528 0.1286 0.9089	0.01491	0.06738
r_3	8d	0.6223 0.6921 0.8777	0.01494	0.70527
c_1	4c	0.5000 0.1127 0.2499	0.00536	0.27101
c_2	8d	0.3296 0.3521 0.0976	0.01462	0.06672

2.6.4

Función de Localización Electrónica: ELF.2.6.4.1 **Definición original de la ELF.**

La función de localización electrónica fue introducida por Becke y Edgecombe [89] como una *medida sencilla de la localización electrónica en sistemas atómicos y moleculares*. Becke y Edgecombe formularon esta función como una medida de la correlación electrónica entre los electrones del mismo espín. El punto de partida es la probabilidad condicionada para una pareja de electrones del mismo espín,

$$P_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\pi_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}')}{\rho_{\alpha}(\vec{r})}, \quad (2.91)$$

que mide la probabilidad de encontrar un electrón con espín α en el punto \vec{r}' , habiendo un electrón con espín idéntico en \vec{r} . ρ_{α} es la matriz densidad de primer orden para los electrones con espín α , y $\pi_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}')$ la probabilidad de parejas de los electrones con espín α ,

$$\pi_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho_{\alpha}(\vec{r})\rho_{\alpha}(\vec{r}') [1 + f_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}')], \quad (2.92)$$

siendo $f_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}')$ el denominado hueco de Fermi, debido a la repulsión de Pauli entre electrones del mismo espín.

La función $P_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}')$ es mínima para $\vec{r} = \vec{r}'$ ($P_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = 0$), y su curvatura, $\nabla^2 |_{\vec{r}'} P_{\alpha\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = D(\vec{r}')$, es una indicación de la probabilidad de encontrar un

electrón del mismo espín en la vecindad del punto \vec{r} .

La idea de Becke y Edgecombe [89] consiste en definir a partir de $D(\vec{r})$ una nueva función, la función ELF, convenientemente normalizada en el intervalo [0,1] por razones de comodidad, capaz de identificar de forma precisa las regiones del espacio en las que los electrones se encuentran localizados tales como los pares de enlace, los pares libres de Lewis, enlaces., etc. Esta función es una herramienta poderosa para visualizar los enlaces químicos y la localización electrónica en el espacio real.

$$ELF = \eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left[\frac{D(\vec{r})}{D_h(\vec{r})}\right]^2}, \quad (2.93)$$

donde la función de referencia,

$$D_h(\vec{r}) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}(\rho)^{\frac{5}{3}}, \quad (2.94)$$

representa la curvatura antes definida para una pareja de electrones del mismo espín en el gas homogéneo de electrones de igual densidad que el sistema real en el punto \vec{r} . Es importante destacar que

$$\chi_{BE}(\vec{r}) = \frac{D(\vec{r})}{D_h(\vec{r})} \quad (2.95)$$

es un término adimensional de localización, calibrado arbitrariamente respecto al gas de electrones homogéneo.

La función ELF, al igual que la Laplaciana de la densidad electrónica, pretenden proporcionar una imagen del emparejamiento de electrones. Esta información está en realidad contenida en la matriz densidad de segundo orden, mucho más difícil de calcular y también más difícil de analizar. Tanto la función ELF como la Laplaciana de la densidad electrónica constituyen una aproximación cómoda y que se ve justificada por el adecuado comportamiento empírico de ambas.

Por definición, $\eta(\vec{r}) = 1$ en todo el espacio en un sistema monoeléctrico. En un sistema polielectrico, ELF es próxima a la unidad en las regiones donde los electrones se encuentran apareados, como es los enlaces covalentes, en los pares libres, o en las zonas con un electrón desapareado, así como en las proximidades de los núcleos, principalmente de los átomos más ligeros. La función, por el contrario, toma valores muy bajos en las regiones de baja densidad. Puesto que en el gas homogéneo de electrones $\eta(\vec{r}) = 0.5$, valores de este orden en los sistemas no homogéneos se asocian con regiones de escasa localización electrónica.

2.6.4.2 ELF en los funcionales de la densidad.

En DFT, la probabilidad condicionada para una pareja de electrones del mismo espín no está explícitamente definida. Por ello, la formulación original de ELF no es aplicable. Ante el posible uso de ELF en el formalismo DFT, Savin y colaboradores [90] observaron que la representación del orbital Kohn-Sham de la densidad de la energía cinética de Pauli tiene la misma estructura que la expresión $D(\vec{r})$ de Becke y Edgecombe. El principal aspecto de la formulación de Savin es que la ELF es una propiedad en base a los elementos diagonales de la matriz de la densidad de una partícula, esto es, la densidad electrónica.

El método de Kohn-Sham aproxima la energía cinética por la de N electrones no interaccionantes, que responde a

$$T_s = \frac{1}{2} \int \sum_i^N |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 dr, \quad (2.96)$$

donde $\psi_i(\vec{r})$ son los orbitales de Kohn-Sham.

De acuerdo con esta definición, la energía cinética no sólo es definida positiva sino que además tiene un valor mínimo cuando el sistema es bosónico:

$$t(r) \geq \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})}. \quad (2.97)$$

La energía cinética de Pauli es la energía debida a la redistribución de los electrones de acuerdo con el principio de Pauli, por lo que es el exceso con respecto a la del sistema bosónico:

$$t_P(\vec{r}) = t(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})}. \quad (2.98)$$

La densidad de energía cinética de Pauli no resuelve *per se* el problema del enlace, sino que es necesario recurrir al cociente relativamente arbitrario de $t_P(\vec{r})$ entre la densidad de energía cinética de un gas uniforme con la misma densidad electrónica, esto es para la constante de Fermi:

$$c_F = \frac{3}{10(3\pi^2)^{2/3}} \quad t_h(\vec{r}) = c_F \rho(\vec{r})^{5/3}. \quad (2.99)$$

Para un sistema cerrado el cociente

$$\chi_s(\vec{r}) = \frac{t_P(\vec{r})}{t_h(\vec{r})}, \quad (2.100)$$

es formalmente idéntico al cociente $\chi_{BE}(\vec{r})$ (ecuación 2.95) de la aproximación Hartree-Fock [89].

Esta igualdad también se mantiene en un sistema abierto cuando las densidades de energía cinética se calculan únicamente para la parte del espín correspondiente. Entonces también las fórmulas basadas en $\chi_{BE}(\vec{r})$ y $\chi_S(\vec{r})$ son idénticas.

2.6.4.3 Aplicación de ELF al estado sólido.

Generalmente el cálculo de ELF debe realizarse a partir de las funciones de densidad *all electron*. El análisis de ELF de funciones de electrones de valencia, si bien conduce a resultados muy similares, es una aproximación y debe ser tomada como tal ya que es imposible conocer *a priori* el valor de la desviación asumida [91]. Es más, no todos los electrones de valencia se encuentran en las cuencas de valencia, pues una pequeña parte de la densidad de valencia se distribuye en las cuencas del *core*, resultando de la división artificial del sistema en *core* y valencia. En el estudio de los cambios químicos observados en el camino de transición de la α -cristobalita a la fase stishovita, la función de onda cristalina fue generada con el programa CRYSTAL98 [92], que recurre a la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos Hartree-Fock para la resolución de sistemas periódicos.

La manera de proceder a la hora de calcular la función ELF se aborda en dos pasos:

1. cálculo y almacenamiento de la función de onda autoconsistente que son solución del sistema,
2. cálculo de $\eta(\vec{r})$. Este paso puede estar implementado directamente en el programa mecanocuántico utilizado en el primer paso o puede llevarse a cabo mediante una interfaz acoplada a los archivos de salida que contienen la función. En este caso el análisis gráfico y topológico puede llevarse a cabo mediante un estudio de la función ELF en una rejilla lo suficientemente densa de puntos o, lo que es más elaborado, mediante una localización automatizada de los puntos críticos y las separatrices.

El análisis exhaustivo de la topología de la densidad electrónica en sistemas cristalinos ha sido implementado por el Laboratorio de Química Teórica de la Universidad de Oviedo en el programa CRITIC [93]. El procedimiento que utiliza CRITIC comienza por una reducción del espacio de búsqueda a la parte más pequeña de la celda unidad que la regenera por aplicación de las operaciones de simetría puntual del cristal.

Ciertas consideraciones teóricas, deben ser tenidas en cuenta a la hora de examinar la serie de puntos obtenidos para un cristal frente a una molécula. En primer lugar, el conjunto de puntos debe respetar la relación de Morse, ecuación 2.90. La posición de los núcleos, al igual que en moléculas, se asocia por definición a puntos

$(3,-3)$ de la función. Por otra parte, en cristales la existencia de puntos críticos $(3,+3)$ está asegurada por el teorema de Weierstrass. Lo que a su vez fuerza la aparición de puntos de anillo, y así sucesivamente de manera que nuestro conjunto debe contener todos los tipos de puntos de rango 3. La gran variedad y cantidad de puntos críticos presentes en la celda unidad de los sólidos es la principal fuente de diferencias algorítmicas entre sólidos y moléculas [86].

Finalmente, la inspección del conjunto de puntos críticos obtenido para el sólido debe llevarnos a la posición de ciertos puntos: la simetría puntual del cristal determina la aparición de un gradiente nulo en las posiciones de Wyckoff sin parámetros libres.

AIM como ELF ayudan, no solo a entender la naturaleza del enlace químico, además nos ayuda a interpretar los cambios químicos que acontecen durante una transformación química entre polimorfos bajo condiciones de altas presiones. Por ello, estudiar la topología química es una de las llaves para tratar de comprender el enlace químico y su significado.

Referencias

- 1 P. Hohenberg y W. Kohn. Inhomogeneous electron gas *Phys. Rev.*, **136**:B864-B871, **1964**.
- 2 W. Kohn y L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**:A1133-A1138, **1965**.
- 3 J. C. Phillips. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Phys. Rev.*, **112**:685-695, **1958**.
- 4 J. C. Phillips y L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, **116**:287-294, **1959**.
- 5 M. L. Cohen. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. *Solid State Physics*, **24**:37-248, **1970**.
- 6 M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, **64**:1045-1097, **1992**.
- 7 S. Baroni, S. de Gironcoli, A. dal Corso y P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, **73**:515-562, **2001**.
- 8 J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, **81**:385-390, **1951**.
- 9 K. Burke. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.*, **136**:150901/1-150901/9, **2012**.
- 10 J. P. Perdew y W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, **33**:8800-8802, **1986**.
- 11 J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, **33**:8822-8824, **1986**.
- 12 A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **38**:3098-3100, **1988**.
- 13 C. Lee, W. Yang y R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, **37**:785-789, **1988**.
- 14 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh y C. Fiolhais *Phys. Rev. B*, **46**:6671, **1992**.
- 15 J. P. Perdew y Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, **45**:13244-13249, **1992**.
- 16 J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865-3868, **1996**.
- 17 B. Hammer, L. B. Hansen y J. K. Norskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B*, **59**:7413-7421, **1999**.
- 18 A. I. Liechtenstein, V. I. Asimov y J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, **52**:R5467-R5470, **1995**.
- 19 I. V. Solovyev, P. H. Dederichs y V. I. Anisimov. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of the *d* impurities in Rb. *Phys. Rev. B*, **50**:16861-16871, **1994**.
- 20 M. Cococcioni y S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B*, **71**:035105/1-16, **2005**.
- 21 N. W. Ashcroft y N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, **1976**.
- 22 S. Froyen. Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: special points for superlattice and supercell calculations. *Phys. Rev. B*, **39**:3168-3172, **1989**.
- 23 H. J. Monkhorst y J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **13**:5188-5192, **1976**.
- 24 D. R. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, **43**:1494-1497, **1979**.
- 25 R. P. Feynman. Forces in molecules *Phys. Rev.*, **56**:340-343, **1939**.
- 26 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolski y W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, New York, **1986**.
- 27 P. Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of scf iteration. *Chem. Phys. Lett.*, **73**:393-398, **1980**.
- 28 T. H. Fischer y J. J. Almlof. General moethods for geometry and wave function optimization. *J. Phys. Chem.*, **96**:9768-9774, **1992**.

- 29 G. Kresse y J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, **54**:11169-11186, 1996.
- 30 R. S. Krishnam y R. K. Shankar. Raman effect: History of the discovery. *J. Raman Spec.*, **10**:1-8, 1981.
- 31 R. Y. Chiao, C. H. Townes y B. P. Stoicheff. Stimulated Brillouin scattering and coherent generation of intense hypersonic waves. *Phys. Rev. Lett.*, **12**:592-595, 1964.
- 32 P. Atkins. *Elements of Physical Chemistry*. Oxford: Ed. Oxford. p.459, 2009.
- 33 B. Dorner y J. Peisl. An instrument with very high energy resolution in X-ray scattering. *Nucl. Instrumen. and Methods*, **208**:587-592, 1983.
- 34 M. Weis, J. Lin, D. Taguchi, T. Manaka y M. Iwamoto. Analysis of transient currents in organic field effect transistor: The time-of-flight method. *J. Phys. Chem. C*, **113**:18459-18461, 2009.
- 35 C. Stock, R. A. Cowley, J. W. Taylor y S. M. Bennington. High-energy neutron scattering from hydrogen using a direct geometry spectrometer. *Phys. Rev. B*, **81**:024303(1-14), 2010.
- 36 M. Born y R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln *Ann. Phys.*, **389**:457-484, 1927
- 37 *Quantum Espresso*. <http://www.quantum-espresso.org/>.
- 38 P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone y S. Baroni. *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, **43**:7231-7242, 1991.
- 39 S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso y P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, **73**:515-562, 2001.
- 40 K. Gaál-Nagy. Accelerating *ab initio* calculation of phonon dispersion curves: q-points convergence. *Phys. Rev. B*, **77**:024309(1-7), 2008.
- 41 B. Xiao, J. Sun, A. Ruzsinszky, J. Feng y J. P. Perdew. Structural phase transitions in Si and SiO₂ crystals via the random phase approximation. *Phys. Rev. B*, **86**:094109(1-6), 2012.
- 42 X. Gonze y C. Lee. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, **55**:10355-10368, 1997.
- 43 F. D. Murnaghan. The Compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **30**:244-247, 1944.
- 44 F. Birch. Elasticity and constitution of the Earth's interior. *J. Geophys. Res.*, **57**:227-286, 1952.
- 45 A. E. Seigel. *High pressure technology*. Ed. I. L. Spain y J. Paauwe. New York, Cap.14, 1977.
- 46 M. A. Blanco, E. Francisco y V. Luaña. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.*, **158**:57-72, 2004.
- 47 A. Otero-de-la-Roza y V. Luaña. GIBBS2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data. *Comput. Phys. Commun.*, **182**:1708-1720, 2011.
- 48 A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez y V. Luaña. GIBBS2: A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Comput. Phys. Commun.*, **182**:2232-2248, 2011.
- 49 P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante y J. R. Smith. Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**:1941-1963, 1989.
- 50 J. P. Poirier. Introduction to the physics of the Earth's interior. *Cambridge University Press, Cambridge*, 1991.
- 51 H. R. Brown y J. Uffink. The origins of time-asymmetry in Thermodynamics: The minus first law. *Stu. Hist. Phil. Mod. Phys.*, **32**:525-538, 2001.
- 52 P. W. Atkins. *Físicoquímica*. Ed. Omega, Barcelona, 1999.
- 53 H. M. Leicester. Germain Henri Hess and the foundations of thermochemistry. *J. Chem. Educ.*, **28**: 581-583, 1951.
- 54 J. Davik. Teaching Hess's Law. *J. Chem. Educ.*, **57**: 895-596, 1980.
- 55 J. A. R. Renuncio, J. J. R. Sánchez y J. S. U. Navarro. *Termodinámica química*. Ed. Síntesis, 1998.
- 56 T. S. Bush, C. R. A. Catlow y P. D. Battle. Evolutionary programming techniques for predicting inorganic crystal structures. *J. Mater. Chem.*, **5**:1269-1272, 1995.
- 57 S. M. Woodley, P. D. Battle, J. D. Gale y C. R. A. Catlow. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm

- and energy minimisation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**:2535-2542, **1999**.
- 58** V. E. Bazterra, M. B. Ferraro y J. C. Facelli. Modified genetic algorithm to model crystal structures. I. Benzene, naphthalene and anthracene. *J. Chem. Phys.*, **116**:5984-5991, **2002**.
- 59** C. W. Glass, A.R. Oganov y N. Hansen. US-PEX - evolutionary crystal structure prediction. *Comput. Phys. Commun.*, **175**:713-720, **2006**.
- 60** A.R. Oganov, Y. Ma, C. W. Glass, y M. Valle. Evolutionary crystal structure prediction: overview of the USPEX method and some of its applications. *Psi-k Newsl.*, **84**:142-171, **2007**.
- 61** A. O. Lyakhov, A. R. Oganov y M. Valle. How to predict very large and complex crystal structures. *Comput. Phys. Commun.*, **181**:1623-1632, **2010**.
- 62** D. J. Wales y J. P. K. Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *J. Phys. Chem. A*, **101**:5111-5116, **1997**.
- 63** M. Valle y A. R. Oganov. Crystal structure classifier for an evolutionary algorithm structure predictor. *Proceedings of the IEEE Symposium on Visual Analytics Science and Technology* pp 11-18 **2008**.
- 64** A. R. Oganov y M. Valle. How to quantify energy landscapes of solids. *J. Chem. Phys.*, **130**:104504(1-9), **2009**.
- 65** C. H. Hu, A. R. Oganov, Q. Zhu, G. R. Qian, G. Frapper, A. O. Lyakhov y H. Y. Zhou. Pressure-induced stabilization and insulator-superconductor transition of BH. *Phys. Rev. Lett.*, **110**:165504(1-5), **2013**.
- 66** Q. Zhu, D. Y. Jung, A. R. Oganov, C. Gatti, C. W. Glass y A. O. Lyakhov. Stability of xenon oxides at high pressures. *Nat. Chemistry*, **5**:61-65, **2013**.
- 67** A. R. Oganov y S. Ono. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in Earth's D'' layer. *Nature*, **430**:445-448, **2004**.
- 68** A. R. Oganov, R. Martonák, A. Laio, P. Raiteri y M. Parrinello. Anisotropy of Earth's D'' layer and stacking faults in the MgSiO₃ post-perovskite phase. *Nature*, **438**:1142-1144, **2005**.
- 69** M. W. Deem y J. M. Newsam. Determination of 4-connected framework crystal structures by simulated annealing. *Nature*, **342**:260-262, **1989**.
- 70** J. Pannetier, J. Bassas-Alsina, J. Rodríguez-Carvajal y V. Caignaert. Prediction of crystal structures from crystal chemistry rules by simulated annealing. *Nature*, **346**:343-345, **1990**.
- 71** M. B. Boisen Jr., G. V. Gibbs y M. S. T. Bukowinsky. Framework silica structures generated using simulated annealing with a potential energy function based on an H₆Si₂O₇ molecule. *Phys. Chem. Minerals*, **21**:269-284, **1994**.
- 72** J. C. Schön y M. Jansen. First step towards planning of syntheses in solid-state chemistry: Determination of promising structure candidates by global optimization. *Angew. Chem. Int. Edn*, **35**:1286-1304, **1996**.
- 73** S. Goedecker. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *J. Chem. Phys.*, **120**:9911-9917, **2004**.
- 74** R. Martonak, A. Laio y M. Parrinello. Predicting crystal structures: The Parrinello-Rahman method revisited. *Phys. Rev. Lett.*, **90**:075503(1-4), **2003**.
- 75** R. Martonak, A. Laio, M. Bernasconi, M. Ceriani, P. Raiteri, F. Zipoli y M. Parrinello. Simulation of structural phase transitions by metadynamics. *Z. Kristallogr.*, **220**:489-498, **2005**.
- 76** R. Martonak, D. Donadio, A. R. Oganov y M. Parrinello. Crystal structure transformations in SiO₂ from classical and *ab initio* metadynamics. *Nat. Mater.*, **5**:623-626, **2006**.
- 77** A. Liao y M. Parrinello. Escaping free-energy minima. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**:12562-12566, **2002**.
- 78** C. Dellago, P. G. Bolhuis, F. S. Csajka y D. Chandler. Transition path sampling and the calculation of rate constants. *J. Chem. Phys.*, **108**:1964-1977, **1998**.
- 79** J. R. Munkres. *Topología*. Pearson Prentice Hall, **2002**.
- 80** P. Coppens. Electron density from X-ray diffraction. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**:663-692, **1992**.
- 81** R. F. W. Bader. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.*, **18**:9-15, **1985**.
- 82** R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford University Press, **1990**.
- 83** G. Merino, A. Vela y T. Heine. Description of electron delocalization via the analysis of molecular fields. *Chem. Rev.*, **105**:3812-3841, **2005**.

- 84** L. Euler. Solutio problematis ad geometriam situs pertinentis. *Comment. Acad. Sci. Imperialis Petropolitanae*, **8**:128-140, **1736**.
- 85** A. M. Pendás. Análisis de la densidad electrónica. *Universidad de Oviedo*, **2005**.
- 86** A. M. Pendás, A. Costales y V. Luaña. Ions in crystals: the topology of the electron density in ionic materials. I. Fundamentals. *Phys. Rev. B*, **55**:4275-4284, **1997**.
- 87** A. M. Pendás, A. Costales y V. Luaña. Ions in crystals: the topology of the electron density in ionic materials. III. Geometry and ionic radii. *J. Phys. Chem. B*, **102**:6937-6948, **1998**.
- 88** A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson y V. Luaña. CRITIC2: a program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Comput. Phys. Commun.*, in press, **2013**.
- 89** A. D. Becke y K. E. Edgecombe. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.*, **92**:5397-5403, **1990**.
- 90** A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Anderson, H. Preuss y H. G. von Schnering. Electron localization in solid-state structures of the elements-the diamond structure. *Angew. Chem.*, **31**:187-188, **1992**.
- 91** M. Kohout y A. Savin. Influence of the core-valence separation on the electron localization function. *J. Comp. Chem.*, **18**:1431-1439, **1997**.
- 92** V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N. Harrison, R. Orlando y C. M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual*, University of Torino, **1998**.
- 93** A. Costales. *Topología de la densidad electrónica en cristales. Una teoría cuántica del enlace cristalino.*, Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo, Mayo **1998**.

3 Resultados.

Este capítulo está dividido en 3 partes que se pueden clasificar en estudios metodológicos, topología química y predicción de estructuras. La primera sección es un estudio detallado sobre la selección de la metodología que hay que tener presente a la hora de estudiar sólidos bajo el formalismo DFT. Los resultados pueden presentar diferencias significativas en función de la metodología empleada a la hora de estudiar las propiedades de los sólidos. En el segundo bloque constituye un estudio de los polimorfos de silicio, la primera parte de este bloque constituye un estudio de las propiedades locales de la secuencia de SiO_2 a altas presiones. En este estudio podemos clasificar las cuencas de O y Si como resistencias mecánicas a la presión. En la segunda parte de este estudio se plantea el camino de transición de la fase α -cristobalita a la fase stishovita bajo la aproximación martensítica o estática. En el tercer y último bloque se llevan a cabo estudios sobre las estructuras SiCO . En un primer estudio se proponen diferentes candidatos estructurales considerando semejanzas estructurales archivadas en la bibliografía. De este estudio se concluye que la estructura más plausible es la que presenta la estequiometría SiC_2O_6 ; en la segunda parte de este estudio consiste en realizar búsquedas de diferentes estequiometrías a diferentes condiciones de presión empleando algoritmos evolutivos.

3.1

DFT+ U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO_2 polymorphs.

3.1.1

Sinopsis.

Debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas, los polimorfos de óxido de titanio (TiO_2) han sido objeto de estudio en numerosas investigaciones tanto teóricas como experimentales. Desde un punto de vista teórico, cálculos llevados a cabo con diferentes aproximaciones (GGA, LDA o PBE0) han mostrado ciertas incongruencias en las estabildades entre polimorfos. Los efectos de correlación parecen ser unas de las claves a tratar en este tipo de sistemas debido a los electrones d del átomo.

mo de titanio. El método DFT+ U , que permite tratar dichos efectos de correlación, combina la eficacia DFT con un tratamiento explícito de la correlación electrónica con un modelo Hubbard. La inclusión de la correlación de Hubbard en el operador Kohn-Sham minimiza los errores de autointeracción de los orbitales $d-d$ y $f-f$. La introducción del término asociado a la interacción de Coulomb, U , y el término de interacción de intercambio, J , penalizan estos problemas de correlación. La selección de estos valores consiste en estudiar diferentes propiedades con diferentes valores de U y comparar con los resultados experimentales.

Con este trabajo queremos poner de manifiesto la importancia de elegir un tipo de metodología de cálculo u otra en función del sistema a estudiar y su naturaleza, por ello, lo consideramos un trabajo dentro de la metodología empleada en esta memoria. Este tipo de análisis permite asentar y comprender el formalismo DFT y nos ayuda a abordar con un sentido más crítico el estudio de la materia bajo presión desde un punto de vista teórico. Tomando como referencia TiO_2 se han evaluado diferentes propiedades tales como las propiedades estructurales, electrónicas, estabilidad frente a la presión de las fases anatasa, rutilo y columbita para un intervalo de $0 < U < 10$ eV. Al igual que en numerosos trabajos de estas características, no es posible extraer un valor universal de U para el conjunto de las propiedades estudiadas. Así, por ejemplo, para reproducir el band gap experimental de la estructura rutilo se requiere un valor de U de 10 eV. Este valor, que reproduce el band gap, es muy elevado para reproducir los parámetros estructurales del rutilo. De este estudio podemos concluir que el valor de compromiso de U común a los polimorfos estudiados es 5 eV. De igual manera, los cálculos llevados a cabo con el funcional híbrido HSE06 reproducen la estructura cristalina y electrónica de las fases evaluadas.

En el estudio de la estabilidad de las fases encontramos que la metodología GGA/LDA y HSE06 no reproducen la secuencia observada experimentalmente. El hecho de introducir la corrección (DFT+ U) bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA) hace que la secuencia sea consistente con los experimentos, $E_{\text{rutilo}} < E_{\text{anatasa}} < E_{\text{columbita}}$, entre los valores de 5 y 8 eV. Para $U = 5$ eV, formalismo GGA, la estructura rutilo transita a columbita a 10 GPa (experimental 10 GPa) y la anatasa a columbita a 1.5 GPa (experimental 2.5-7 GPa). Estos resultados, en conjunto, indican que el tratamiento de los efectos de correlación es importante evaluarlos a la hora de investigar los óxidos de metales de transición.

Podemos concluir, de manera análoga a como empezamos, diciendo que a la hora de plantear un estudio teórico de sólidos cristalinos bajo el formalismo DFT es muy importante seleccionar de manera adecuada la metodología a emplear atendiendo a la naturaleza del sistema en cuestión.

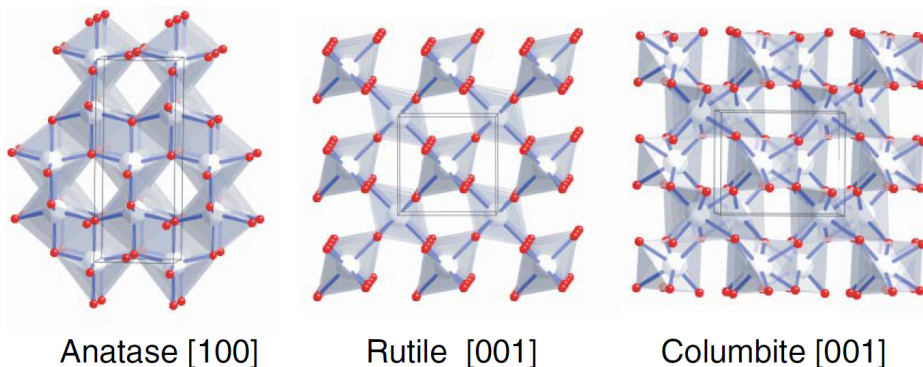
3.1.2

Introduction.

The overestimation of electron delocalization is a known drawback of density functional theory (DFT) methods, in particular, for systems with localized *d*-electrons and *f*-electrons [1, 2]. The DFT+*U* method, developed in the 1990s [1], combines the high efficiency of DFT with an explicit treatment of electronic correlation with a Hubbard-like model [3] for a subset of states in the system. Non-integer or double occupations of these states is penalized by the introduction of two additional interactions terms, namely, the one-site Coulomb interaction term *U* and the exchange interaction term *J*. After the initial success with the rock-salt type MO family (M = Mn, Fe, Co, Ni) [4], the DFT+*U* has been extensively applied in the last years to investigate a wide variety of transition metal oxides where electron correlation results in a strong electron localization. It has been shown that DFT+*U* improves the capacities of DFT when dealing with energetic, electronic, and magnetic properties of insulating materials based on 3*d* transition metals [2, 5]. Phase stability of that type of materials can also be successfully reproduced within the DFT+*U*, improving the results of the conventional DFT. However, the adequacy of the DFT+*U* method to investigate early transition metal compounds (Ti, V), where the more extended orbitals decrease the electron correlations, might be controversial [6, 7]. Insulating materials such as TiO₂ provide an interesting case.

TiO₂ exhibits a large number of polymorphs as a function of pressure and temperature [8]: rutile, anatase, brookite, columbite, cotunnite, baddeleyite, and fluorite. This rich polymorphism, together with the interesting optical, electrical, and mechanical properties of TiO₂ polymorphs, has originated a large number of *ab initio* investigations [9, 10]. However, reproducing the phase stability of TiO₂ forms is a remaining challenge for *ab initio* methods. Calculations performed at the Hartree-Fock (HF), DFT (generalized gradient approximation, GGA, and local density approximation, LDA), and hybrid functional (B3LYP, PBE0) levels have been shown to produce wrong relative stabilities for anatase and rutile polymorphs [9]. Correlation effects have been identified as a key factor to correctly reproduce the phase stability [11]. This context makes appealing to analyze the adequacy of the DFT+*U* method to study TiO₂ polymorphs. The DFT+*U* method has been recently used to investigate electron transport in rutile-TiO₂ [12], reduced forms of TiO₂ [13], and ultrathin films of rutile-TiO₂ [4]. In this work we focus on bulk phase stability and pressure driven transformations. Additionally, to complete previous investigations of TiO₂ using the B3LYP and PBE0 hybrid functional [9], we have also investigated the performance of the hybrid Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional (HSE06) [14, 15] recently implemented in VASP.

Figure 3.1 shows the crystal structure of the three polymorphs considered in this work: rutile, anatase, and columbite, which are all based on octahedral TiO₆ units. In



3.1

Schematic crystal structure of the TiO₂ polymorphs under investigation: anatase, rutile, and columbite. Black and red spheres are titanium and oxygen atoms, respectively.

the rutile structure (*hcp* packing of oxygen atoms), each titanium octahedral shares two opposite edges along the *c* axis and vertices in the *ab* plane. In the anatase structure (*ccp* of oxygen atoms), the octahedra share four adjacent edges, forming zig-zag chains running along the *a* and *b* axis. The anatase and rutile varieties can be formed at ambient pressure. Early calorimetry works already determined the rutile form as the most stable one [$\Delta H_{298}(\text{anatase} \rightarrow \text{rutile}) = -11.7 \text{ kJ/mol}$], being the anatase a metaestable form, at any temperature [16]. The possibility of particle's morphology affecting the thermodynamic stability of the TiO₂ polymorphs has been investigated [16]. It is nowadays reorganized that anatase is the stable nanophase of TiO₂, that is, anatase gets thermodynamically stabilized by small particle size. Among the TiO₂ polymorphs stabilized under high pressure conditions (columbite, baddeleyite, and cotunnite), we choose the columbite form (orthorhombic $\alpha\text{-PbO}_2$), in which oxygen atoms assume a distorted hexagonal close packing configuration. The TiO₆ octahedra form edge-sharing chains parallel to the *c* axis. Individual chains are connected by corner-sharing to form a 3D framework. High pressure-high temperature treatment of either anatase or rutile TiO₂ yields the columbite modification, which can be quenched to ambient conditions [17].

One problem encountered using the DFT+*U* method is the determination of an appropriate *U* parameter value for each compound. The values of *U* can be determined through a linear response method which is fully consistent with the definition of the DFT+*U* Hamiltonian, making this approach for the potential calculations fully *ab initio*. An alternative route consists of selecting these values so as to account for the experimental results of physical properties: magnetic moments, band gaps, redox potentials, or reaction enthalpies. Previous DFT+*U* works found a value of *U* = 10 eV

for rutile TiO₂ by fitting calculated band gaps to the experimental values [12]. In this work, we discuss the suitability of the DFT+*U* method utilizing the GGA+*U* and the LDA+*U* functionals to investigate TiO₂ polymorphs and how the *U* parameter (2 eV < *U* < 10 eV) affects to various properties of TiO₂: crystal lattice, electronic structure, relative stability, and pressure driven phase transformations. Results are compared to the performance of the conventional DFT and the hybrid HSE06 functional. We will show that the DFT+*U* method and the hybrid HSE06 functional are suitable to investigate crystal structure and electrical properties of TiO₂ polymorphs, improving the accuracy of conventional DFT for band gaps and lattice parameters prediction. Further, while the conventional DFT, the hybrid functionals, and the LDA+*U* fail to reproduce the phase stability at both ambient and high pressure, proper results are obtained within the GGA+*U* method. To the best of our knowledge, it is the first time that the suitability of the DFT+*U* to investigate TiO₂-polymorphism is discussed and demonstrated.

3.1.3

Methodology.

Total energy calculations and structure relaxations were performed with VASP [18]. Firstly, calculations were done within the DFT framework with the exchange-correlation energy approximation in the GGA and LDA, utilizing two sets of potentials: ultrasoft-pseudopotentials (PP) and projector augmented wave (PAW) [19]. For the latter, we tested two different GGA-functionals, PBE [20] and PW91 [22], which yielded very similar results. Our results utilizing the PP are consistent with those previously reported; in short, the method fails to reproduce the relative energy of polymorphs. Thus, for conciseness, in this work we will only discuss the PAW results [19].

The LDA and PBE form of the GGA exchange-correlation functionals have been used together with their LDA+*U* and GGA+*U* variants as implemented in VASP. The Ti(3*p*, 3*d*, 4*s*) and O(2*s*, 2*p*) were treated as valence states. Test calculations performed including the Ti-3*s* as valence states yielded equivalent results. DFT+*U* calculations were performed following the simplified rotationally invariant form proposed by Dudarev [23]. Within this approach, the on site Coulomb term *U* and the exchange term *J*, can be grouped together into a single effective parameter (*U*-*J*) and this effective parameter will be simply referred to as *U* in this paper. The *J* value was fixed to 1 eV. Effective *U* values of *U*= 3, 5, 8, and 10 eV were used for the Ti-3*d* stated. The energy cut off for the plane wave basis set was kept fixed at a constant value of 600 eV throughout the calculations. The reciprocal space sampling was done with *k*-point Monkhorst-Pack grids of 6x6x8 for rutile, 8x8x8 for anatase, and 10x10x8 for columbite. As a first step, the structures were fully relaxed (cell parameters, volume, and atomic positions) and the final energies of the optimized geometries were recalculated so as to correct the changes in the basis set of the wave functions during

relaxation. Second, from the relaxed structure, within the GGA+ U approximation, calculations were performed at different constant volumes and the energy-volume data were fitted to the Birch-Murnaghan equation of state [24]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16}(B'_0[x^{2/3} - 1]^3 + [x^{2/3} - 1]^2[6 - 4x^{2/3}]), \quad (3.1)$$

where $x=(V_0/V)$, being V and V_0 the volume at pressure p and the equilibrium volume at ambient pressure, respectively. B_0 and B'_0 are the bulk modulus at ambient pressure and its pressure derivative, respectively, and E_0 is the equilibrium energy.

Hybrid calculations were performed using the HSE06 functional, as implemented in VASP, with a screening parameter $\mu=0.2 \text{ \AA}^{-1}$. The NKRED parameter was set to 2 meaning that a HF kernel was evaluated on a coarser k -point grid [25]. Full structure optimization was performed (cell parameters, volume, and atomic positions). The optimized structures of anatase and rutile were used as input for accurate static calculations (the NKRED parameter was omitted, and a normal grid was utilized in the HF calculation).

3.1.4

Results and Discussion.

3.1.4.1 Crystal structure.

Table 3.2 compares the calculated lattice parameters and volume for the fully relaxed structures of TiO₂ polymorphs (HSE06, GGA/LDA, and GGA+ U /LDA+ U with $U=3, 5, 8,$ and 10 eV) with experimental ones. The unit cell volume is overestimated in about 3% within the GGA. The overestimation enlarges within the GGA+ U , ranging from $\sim 5\%$ for $U=3$ eV to 12.5% $U=10$ eV. Deviation of the lattice parameters with respect to the experimental values is of the order of 1.5% within the conventional GGA, and increases within the GGA+ U as a function of U , reaching a maximum difference at $U=10$ eV of around 4%. Within the conventional LDA the unit cell volume and lattice parameters are underestimated. The effect of the Hubbard U is to expand the unit cell, and a good reproduction of the experimental crystal cell is achieved at U values below 5 eV. HSE06 underestimates the unit cell volume by a small amount of the order of 0.3%. As it is generally found [25], the HSE06 predicts more accurate cell parameters, with average deviations below 0.4%. The good performance of the hybrid functionals to reproduce the crystal structure of TiO₂ polymorphs was pointed out by Labat and co-workers, who found a deviation of lattice parameters of 0.3% for rutile and 1.1% for anatase using the PBE0 hybrid functional [9].

3.2

Unit cell parameters (in Å) and volume per formula unit (in Å³) for TiO_2 polymorphs obtained after complete structural optimization with HSE06, conventional GGA/LDA, and GGA+ U /LDA+ U compared to experiments. Number in parentheses indicate the percent of deviation from experimental data.

Polymorph	Method	U (eV)	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	
ANATASE	HSE06		34.07 (0)	3.766 (-0.50)		9.609 (1.02)	2.551 (1.51)	
	GGA		35.13 (3.11)	3.807 (0.58)		9.693 (1.90)	2.545 (1.27)	
	GGA+ U	3	36.15 (6.10)	3.853 (1.79)		9.742 (2.42)	2.529 (0.64)	
	GGA+ U	5	36.81 (8.04)	3.881 (2.53)		9.774 (2.76)	2.518 (0.20)	
	GGA+ U	8	37.81 (10.9)	3.922 (3.62)		9.830 (3.34)	2.506 (-0.28)	
	GGA+ U	10	38.46 (12.9)	3.947 (4.28)		9.871 (3.77)	2.501 (-0.48)	
	LDA		33.29 (-2.28)	3.74 (-1.19)		9.521 (0.09)	2.546 (1.31)	
	LDA+ U	3	34.24 (0.50)	3.793 (0.21)		9.52 (0.08)	2.51 (-0.12)	
	LDA+ U	5	34.84 (2.26)	3.819 (0.89)		9.555 (0.45)	2.502 (-0.44)	
	LDA+ U	8	35.82 (5.14)	3.860 (1.98)		9.617 (1.10)	2.491 (-0.87)	
	LDA+ U	10	36.50 (7.13)	3.882 (2.56)		9.687 (1.84)	2.495 (-0.72)	
	exp [17]			34.07	3.78512(8)		9.51185(13)	2.513
	RUTILE	HSE06		31.08 (-0.45)	4.590 (-0.08)		2.950 (-0.29)	0.642 (-0.31)
		GGA		32.10 (2.82)	4.650 (1.22)		2.968 (0.32)	0.638 (-0.93)
GGA+ U		3	32.87 (5.28)	4.671 (1.68)		3.012 (1.80)	0.645 (0.16)	
GGA+ U		5	33.41 (7.01)	4.687 (2.03)		3.042 (2.82)	0.649 (0.78)	
GGA+ U		8	34.17 (9.45)	4.709 (2.51)		3.081 (4.13)	0.654 (1.55)	
GGA+ U		10	34.69 (11.1)	4.725 (2.86)		3.108 (5.05)	0.658 (2.17)	
LDA			30.32 (-2.88)	4.556 (-0.82)		2.922 (-1.24)	0.641 (-0.46)	
LDA+ U		3	31.12 (-0.32)	4.580 (-0.30)		2.967 (0.28)	0.648 (0.62)	
LDA+ U		5	31.68 (1.47)	4.599 (0.11)		2.995 (1.23)	0.651 (1.09)	
LDA+ U		8	32.33 (3.55)	4.619 (0.55)		3.031 (2.45)	0.656 (1.86)	
exp [17,26]			31.22	4.5938(1)		2.9586(1)	0.644	
COLUMBITE	HSE06		30.52 (-0.23)	4.539 (-0.04)	5.495 (0.04)	4.893 (-0.26)	1.077 (-0.28)	
	GGA		31.51 (0.84)	4.579 (0.84)	5.576 (1.51)	4.936 (0.61)	1.078 (-0.18)	
	GGA+ U	3	32.23 (5.36)	4.607 (1.45)	5.585 (1.67)	5.008 (2.08)	1.087 (0.65)	
	GGA+ U	5	32.77 (7.13)	4.629 (1.94)	5.603 (2.00)	5.053 (3.00)	1.092 (1.11)	
	GGA+ U	8	33.56 (9.71)	4.658 (2.58)	5.635 (2.59)	5.115 (4.26)	1.098 (1.67)	
	GGA+ U	10	34.09 (11.4)	4.674 (2.93)	5.664 (3.11)	5.151 (4.99)	1.102 (2.04)	
	LDA		29.78 (-2.65)	4.506 (-0.77)	5.450 (-0.78)	4.850 (-1.14)	1.076 (-0.37)	
	LDA+ U	3	30.53 (-0.20)	4.526 (-0.33)	5.477 (-0.33)	4.925 (0.38)	1.088 (0.74)	
	LDA+ U	5	31.05 (1.50)	4.542 (0.02)	5.501 (0.02)	4.971 (1.32)	1.094 (1.30)	
	LDA+ U	8	31.83 (4.05)	4.572 (0.68)	5.537 (0.68)	5.030 (2.53)	1.100 (1.85)	
	LDA+ U	10	32.35 (5.75)	4.591 (1.10)	5.563 (1.10)	5.066 (3.26)	1.103 (2.13)	
	exp [17]			30.59	4.541(6)	5.493(8)	4.906(9)	1.080

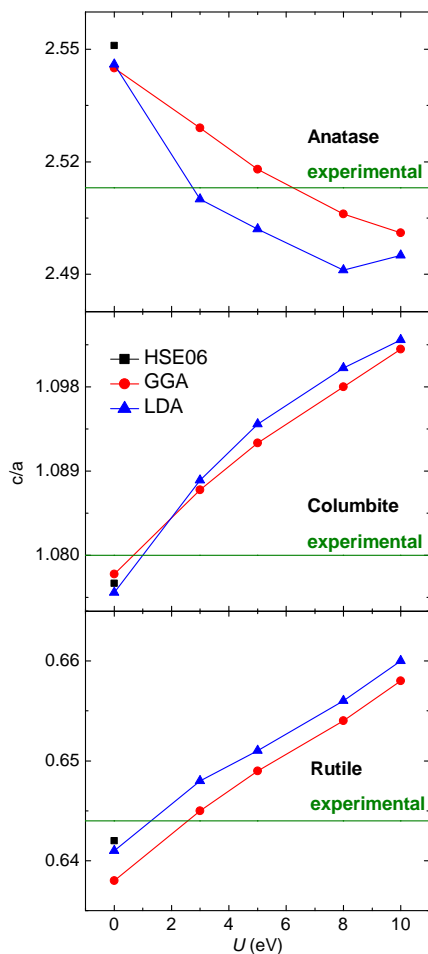
In order to evaluate the effect of U parameter in the crystal structure prediction, it is more effective to analyze lattice parameters ratios. The c/a ratio is crucial parameter for the rutile structure type, since changes in the c/a ratio depend on the formation of metal-metal bonds [27]. Figure 3.3 plots the variation of the c/a ratio for the different polymorphs versus the Hubbard- U . For rutile and columbite, where the TiO_6 octahedra share edges along the c axis, the c/a ratio increases with the value of U . The opposite trend is observed for the anatase polymorph, in which edge-sharing occurs in the ab plane (see figure 3.1). It can be observed in figure 3.3 that independent

of the functional (LDA or GGA), introducing a U correction term allows a better description of the c/a ratio for the three polymorphs. Within the GGA+ U for columbite and anatase small U values of 0.7 and 2.6 eV, respectively, match the experimental value. The required U values to reproduce the experimental data are similar in the LDA+ U (0.82 eV columbite, 1.2 eV rutile). Yet, for these two polymorphs the HSE06 and GGA/LDA show larger deviations to the experimental c/a ratio, and U values of 6 eV (GGA+ U) and 3 eV (LDA+ U) are required to match experimental data. The worse performance of DFT/HSE06 for the anatase polymorph falls in the context of the difficulties found by any first principles methods to reproduce this structure, compared to the rutile for which lower deviations to experimental values have been observed [9]. Worth mentioning, while adequate U values improve the results obtained within the conventional DFT, very large U values lead to a poor crystal lattice prediction. Note the large deviation for the columbite polymorph when $U > 6$ eV.

3.1.4.2 Electronic structure of anatase and rutile.

One of the most common approaches to determinate the appropriate value of U is to compare the calculated band gaps for a set of U values with the experimental band gap. This practice, however, should be exercised with caution, unless computational methods designed for describing excited states are utilized. Therefore, in this work rather than attempting to extract a concrete U value, we discuss the general features observed in the calculated electronic structure when correlation effects are considered. Experimental band gaps are 3.03 and 3.2 eV for rutile and anatase, respectively. Figure 3.4 shows the band gap values extracted in this work from the calculated density of state (DOS) for rutile and anatase. Calculated band gaps within the conventional DFT (rutile \sim 1.86 eV, anatase \sim 2.07 eV) are similar to those obtained in previous DFT studies [9, 10]. Hybrid functionals yielded too large band gaps, for instance, PBE0 values are 4.02 eV and 4.50 eV for anatase and rutile, respectively [9]. Using the HSE06 functionals, we obtained band gap values of 3.6 eV for anatase and 3.2 eV for rutile (see figure 3.4). Within the DFT+ U the band gap increases with the value of the U parameter, confirming the fact that a Hubbard like correction term (U) substantially improves the accuracy of the calculated band gap, compared to the conventional DFT. In good agreement with other authors [12], values of 10 and 8.5 eV are required to match the experimental band gap of rutile and anatase, respectively. However, these values seem too large if one takes into account U values extracted for other transition metal oxides where electron localization effects are more relevant [4] (for NiO $U = 6.4$ eV; MnO $U = 4.4$ eV). Therefore, other features in the electronic structure than the band gap should be examined.

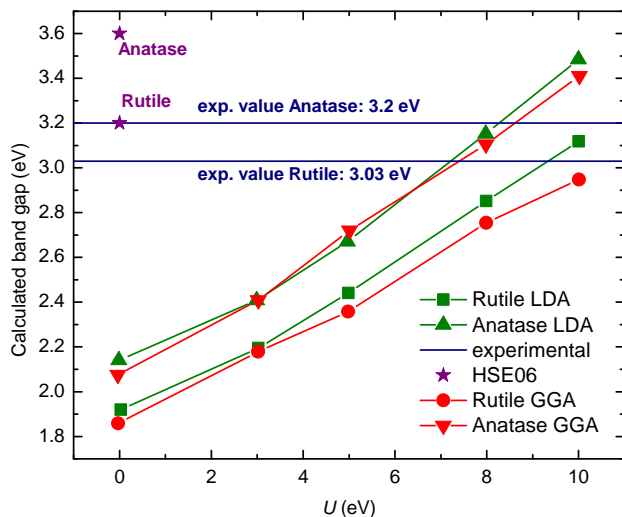
Figure 3.5 shows the total calculated DOS of rutile together with the partial DOS of Ti and O. The Fermi level is arbitrarily chosen as the origin of the energy. DOS can be interpreted according to the schematic band structure. An isolated Ti^{4+} ion contains no occupied d orbitals and therefore for a purely ionic Ti-O interaction no



3.3

Calculated DFT+ U values for the c/a ratio for the optimized crystal structures of TiO_2 polymorphs as a function of the U parameter (for conventional DFT, $U=0$ eV).

Ti- d states should be occupied. This means that any d character in the DOS below the Fermi level (predominantly oxygen- $2p$ in character), and the σ^* band above the Fermi level (mostly consisting of Ti- $3d$ orbitals). The significant mixing of O- $2p$ states and Ti- $3d$ states in both the σ and σ^* bands supplies direct evidence for the strong covalent interaction of the Ti-O bonds. The titanium t_{2g} orbitals (d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz}) are involved in π interactions with the filled oxygen p orbitals of appropriate symmetry. The bonding π -states appear in the valence band and the antibonding π^* in the conduction band. In a perfectly cubic octahedral environment, the TiO_6 octahe-



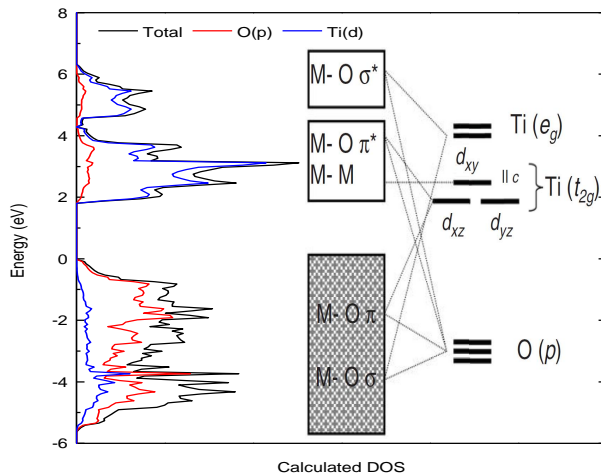
3.4

Calculated DFT+ U band-gap for anatase and rutile. TiO_2 polymorphs as a function of the U parameter.

dra share edges along the c axis, and vertex in the ab plane. This distortion breaks the degeneracy of the t_{2g} orbitals. Given the short Ti-Ti distance along the [001] axis ($d(\text{Ti-Ti})=c=2.958 \text{ \AA}$), the d_{xy} orbitals interact forming a metal σ -band along the shared edges of the octahedra.

Figure 3.6 shows the evolution of the DOS with the U parameter within the GGA+ U . Similar evolution is observed within the LDA+ U . Increasing the U value has two effects: (i) opening the energy gap between the valence and conduction bands, and (ii) a progressive merging of the t_{2g} and e_g derived bands, which do not differentiate any longer at $U=10 \text{ eV}$. The U parameter keeps the d orbitals atomic-like, diminishing the effective overlapping of O- $2p$ and Ti- $3d$ orbitals. In rutile, the downshift of the σ^* band is related to a reduction in the Ti(e_g)-Op overlapping (weaker Ti-O bond, longer a lattice parameter), while the up shift and narrowing of the t_{2g} -derived band is associated to a weaker Ti-Ti interaction (longer c lattice parameter). Changes of the t_{2g} band as a function of U are more pronounced than those of the e_g band as the c lattice parameter increases more than the a parameter (c/a ratio increases). Therefore, the DOS modifications as a function of the lattice parameters and the c/a ratio (see table 3.2 and figure 3.3).

To further analyze the adequacy of the DFT+ U method, in a first approximation, the calculated DOS could be *qualitatively* compared with experimental x-ray absorption spectra and electron energy loss spectra. It is, however, important to point



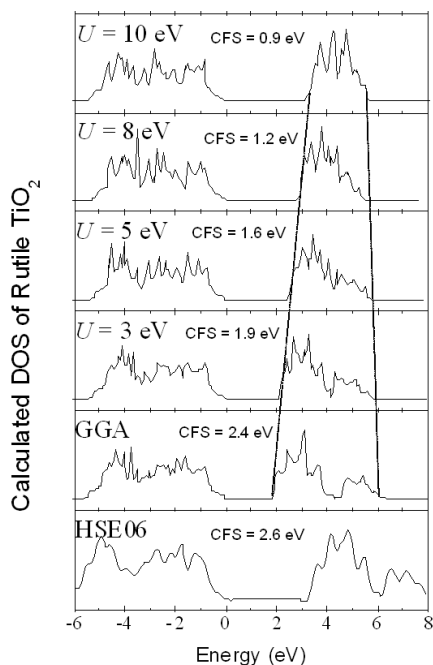
3.5

Calculated density of states (DOS) of rutile TiO_2 within the conventional GGA method.

out that such comparison neglects the excitation aspects, which can be taken into account by means of quasiparticle calculations in the GW approach. The measured energy difference within the average energies of the t_{2g} and e_g bands (crystal field splitting, CFS) varies from 1.8 to 3.0 eV [28]. It can be seen in figure 3.6 that a too large U value ($U > 5$ eV) dramatically reduces the CFS. Similarly, for anatase- TiO_2 (experimental CFS value 2.6 eV [28]), the introduction of the U parameter in the calculation reduces the CFS value: 2.2 eV for GGA, 1.7 eV for GGA+ U , $U = 5$ eV. In short, the DFT+ U method allows a good qualitative description of the electronic structure for moderate U values, below 5 eV. Using these results as a starting point, the U value could still be optimized to give the best agreement with available experimental data utilizing the GW method based on the DFT+ U [29].

3.1.4.3 Phase stability.

Rutile is the stable bulk phase of TiO_2 at ambient pressure [30], with the enthalpy of the anatase to rutile transition taking values ranging from +0.42 kJ/mol to -11.7 kJ/mol. However, previous DFT works found anatase as the most stable phase [8,9]. This discrepancy could not be solved by testing different exchange-correlation functionals [8,9]. Hybrid functionals also produce wrong phase stability, regardless the amount of HF exchange included [9]. Figure 3.7 represents the calculated total energy differences, referred to the rutile polymorph, for anatase and columbite within the DFT and DFT+ U ($U = 3, 5, 8$ and 10 eV), and using the HSE06 functional. Posi-

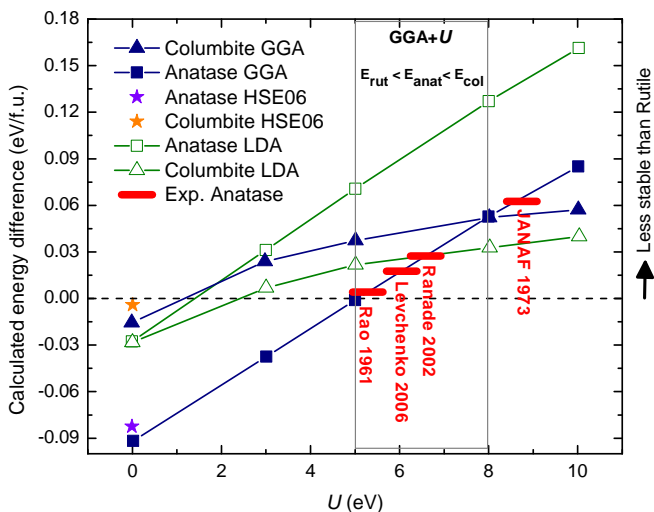


3.6

DOS of rutile TiO_2 calculated using HSE06, the conventional GGA, and GGA+ U with U values of 3, 5, 8, and 10 eV. Guide lines show the displacement of the bands as the value of U increases. CFS refers to the crystal field splitting between averaged energies of t_{2g} and e_g derived bands.

tive energy differences indicate that a polymorph is less stable than the rutile form. Experimental data of ΔH (rutile \rightarrow anatase) are indicated by horizontal red lines. The conventional GGA gives a relative energy $E_{\text{anatase}} < E_{\text{rutile}}$, which is in clear disagreement with experiments [16]. The LDA produces a complete wrong stability sequence, $E_{\text{columbite}} < E_{\text{anatase}} < E_{\text{rutile}}$, with the columbite form as the most stable polymorph. The HSE06 functional predicts that the anatase form is 0.086 eV/f.u. more stable than the rutile form; this energy difference is reduced to 0.055 eV/f.u. in more accurate calculations.

Next, we analyze the effect of the U parameter on phase stability. It can be seen in figure 3.7 that the relative energy of the polymorphs strongly depends on the value of U . Noteworthy, the LDA and GGA functional predict different energetic stability. Within LDA+ U the stability sequence is dominated by the strong stabilization of the columbite form, a phase only reachable at high pressure of the order of 6 GPa. Even though at $U = 2.5$ eV the rutile becomes the most stable form, the columbite remains more stable than the anatase form. This is to say, for $U > 2.5$ eV the energetic



3.7

Calculated DFT+U total energy differences for TiO₂ polymorphs as a function of the U parameter.

sequence is $E_{rutile} < E_{columbite} < E_{anatase}$, which is not consistent with the observed stability for the bulk phases. It can be seen in figure 3.7 that the experimental results ($E_{rutile} < E_{anatase} < E_{columbite}$) are well reproduced within the GGA+U in the range of 5 eV $< U < 8$ eV. For values of $U > 8$ eV, the rutile is the most stable polymorph but the columbite form gains in stability to the anatase form ($E_{rutile} < E_{columbite} < E_{anatase}$).

To investigate phase stability under pressure, several fixed-volume calculations were performed starting from the GGA and GGA+U optimized structures. The strong failure of the LDA and hybrid functionals to reproduce phase stability effort for the latter, discourages the investigation under pressure. Figure A.2 shows the calculated total energy as a function of the volume for the different polymorphs within the GGA and GGA+U ($U = 3, 5,$ and 10 eV), together with the corresponding fit to the Birch-Murnaghan equation of state. Table 3.8 lists the parameters of the fits of the *ab initio* energy-volume data for the investigated TiO₂ forms. The bulk modulus are clearly underestimated, independent of the choice of U. Note the major differences with experimental bulk modulus are observed for $U = 10$ eV.

In figure A.2, it can be observed that, within the GGA, the global energy minimum, this is to say the polymorph stable at ambient pressure, corresponds to anatase, with rutile being a meta-stable phase at any pressure. The GGA+U corrects these discrepancies with experiments. For $U = 3$ eV, the rutile form is stabilized by pressure, and for $U = 5, 10$ eV, the rutile becomes the stable phase at ambient pressure, in good agree-

3.8

Calculated equation of state parameters for TiO₂ polymorphs. E₀, V₀, B₀, and B'₀ are the zero-pressure energy, volume, bulk modulus, and its pressure derivative, respectively. $rms = \sqrt{\frac{\sum(E - E_{fit})^2}{n}}$

Polymorph	Method	U (eV)	E ₀ (eV/f.u.)	V ₀ (³ /f.u.)	B ₀ (GPa)	B' ₀	rms (eV/f.u.)
ANATASE	GGA		-26.9045	35.272	169.9	2.27	0.2
	GGA+U	3	-24.7312	36.239	164.9	2.53	0.2
	GGA+U	5	-23.3733	36.902	162.3	2.61	0.3
	GGA+U	10	-20.2905	38.572	157.6	2.67	0.4
	exp [17]			34.07	179±2	4.5	
RUTILE	GGA		-26.8128	32.186	200.4	4.98	0.7
	GGA+U	3	-24.6944	32.946	199.5	4.77	0.6
	GGA+U	5	-23.3727	33.458	198.7	4.62	0.6
	GGA+U	10	-20.3735	34.740	195.3	4.40	0.5
	exp [26]			31.22	211±7	6.76	
COLUMBITE	GGA		-26.8288	31.651	195.9	4.22	1.1
	GGA+U	3	-24.6718	32.334	206.8	3.62	0.3
	GGA+U	5	-23.3363	32.866	202.3	3.69	0.4
	GGA+U	10	-20.3171	34.179	193.9	3.75	0.3
	exp [17]			30.59	258±8	4.1	

ment with experimental results. The curve of the columbite polymorph crosses that of the most stable phase (anatase for GGA and U= 3 eV, rutile for U>5 eV) at a certain volume, indicating that columbite becomes more stable at high pressure. Comparing the predicted pressure of the anatase → columbite and rutile → columbite transformations with experimental data is another way to determinate appropriate U values.

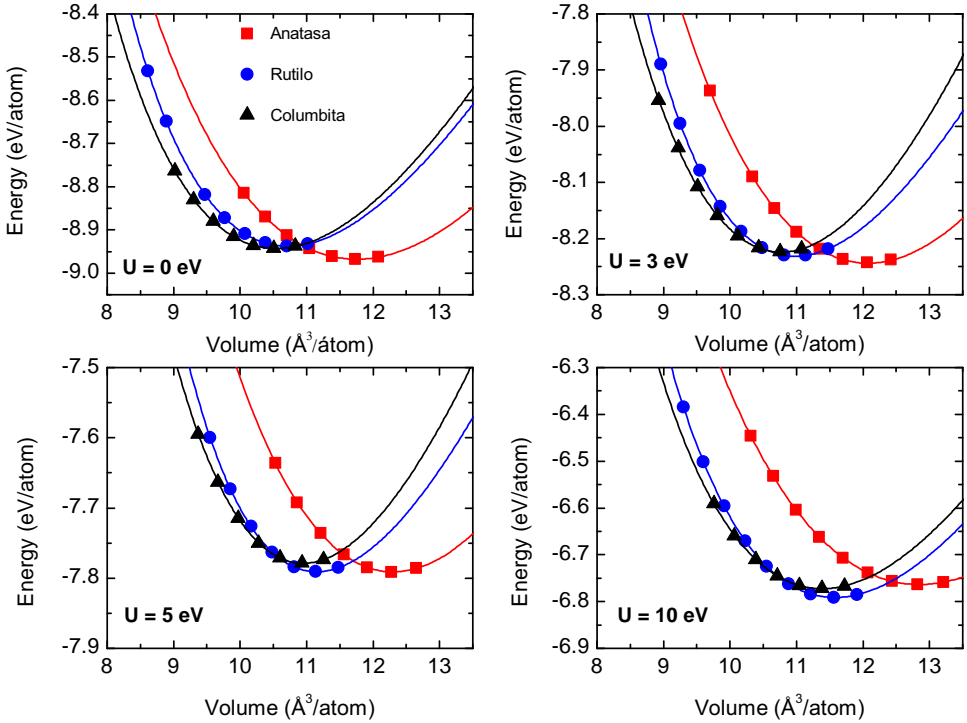
3.1.4.4 Transition pressures.

Figure 3.10 shows the calculated enthalpy-pressure variation for the TiO₂ polymorphs (at 0 K), within the GGA+U. The effect of U is to extend the stability field of the rutile phase, raising/decreasing the pressure of the rutile/anatase to columbite transformations. Experimentally, it has been observed that anatase transforms to columbite at 2.6-7 GPa [17], being the pressure of the transformation highly dependent on the particle size. Rutile undergoes the transformation to columbite at about 10 GPa [31]. Therefore, the GGA+U with U= 5 eV provides the best agreement with experiments ($P_{A-C} = 1.5$ GPa, $P_{R-C} = 10$ GPa). At U= 10 eV, the rutile transformation occurs at 16 GPa, and the anatase to columbite transformation is not feasible.

3.1.5

Conclusions.

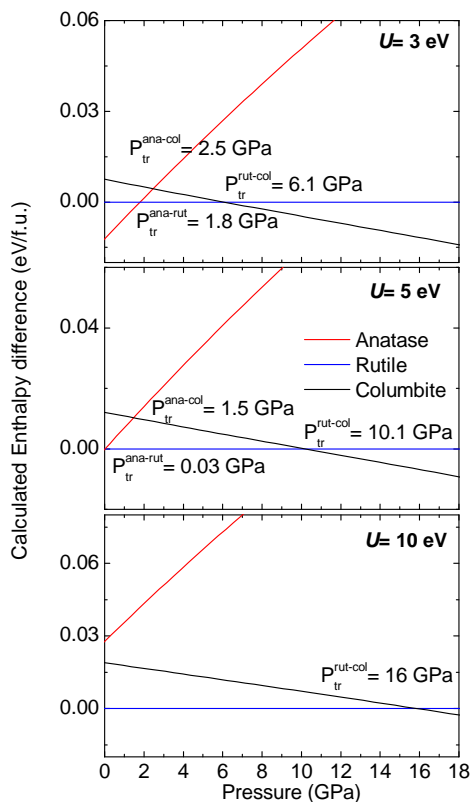
The suitability of DFT+U methodology to investigate TiO₂ polymorphs is discussed and compared to conventional DFT and hybrid HSE06 functionals. The



3.9 Total energy vs. volume curves for TiO_2 polymorphs.

GGA+ U and LDA+ U methods improve the prediction of ground state properties and electronic structure of the investigated TiO_2 polymorphs (anatase, rutile, and columbite), with respect to the conventional GGA/LDA. As expected, it is not possible to extract an universal value of the U parameter to reproduce all TiO_2 properties. Reproducing the experimental band gap of rutile- TiO_2 requires a U parameter of 10 eV, which in turn produces a band structure in disagreement with experiments. In addition, such large U values worsen the reproduction of crystal structure. Generally, we found that DFT+ U ($U \approx 5$ eV) method is well suited to investigate the properties of individual TiO_2 polymorphs. Yet, HSE06 performs equally well to accurately reproduce the crystal and electronic structures of these polymorphs.

We found that conventional GGA/LDA and HSE06 fail to reproduce TiO_2 phase stability, yielding a too low energy for the anatase polymorph ($E_{\text{anatase}} < E_{\text{rutile}}$). Introducing a Hubbard correction term (U) in the conventional DFT has the effect of excessively stabilizing the columbite polymorph, which is predicted as more stable



3.10

Enthalpy-pressure curves for TiO_2 polymorphs.

than the anatase form at any U value. GGA+ U method yields an energetic sequence consistent with experiments, $E_{rutile} < E_{anatase} < E_{columbite}$, for U values of the order of 5 eV. For $U = 5$ eV predicted transition pressures are 10 GPa (exp. 10 GPa) and 1.5 GPa (exp. 2.5-7 GPa) for rutile \rightarrow columbite and anatase \rightarrow columbite. This study indicates that the treatment of the correlation effects is important to investigate TiO_2 polymorphs.

3.2

Local properties in SiO₂ at high pressure. Topological analysis.

3.2.1

Sinopsis.

Cálculos de primeros principios son llevados a cabo en la secuencia del sistema sílica (SiO₂) α -cuarzo \rightarrow coesita \rightarrow stishovita \rightarrow tipo-CaCl₂ \rightarrow tipo- α -PbO₂, con el objetivo de estudiar las propiedades locales de los átomos de Si y O y su variación con la presión. Por ello, este trabajo puede dividirse en dos partes, la parte relacionada con la energía total del sistema a partir de la cual obtenemos las presiones de transición y con ello la ventana de presión en la que cada polimorfo es estable. Y por otro lado, la parte relaciona con la densidad electrónica ya que haciendo uso de ella aplicando la teoría de Bader (QTAIM), podemos estudiar las propiedades locales.

La fase más estable en condiciones estáticas es la estructura α -cuarzo que transita a coesita a 4.4 GPa en condiciones estáticas. Esta fase transita a 7 GPa a la fase stishovita. Este es el punto más importante en este estudio ya que los entornos del átomo de Si aumentan de 4 a 6, es decir pasamos de un entrono tetraédrico (SiO₄) a un entorno octaédrico (SiO₆). Posteriormente, a altas presiones se obtienen las denominadas fases post-stishovita, a 55 GPa la fase CaCl₂-type se estabiliza y transita a la fase α -PbO₂-type a 97 GPa.

Por medio de QTAIM se lleva a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica para cada uno de los polimorfos, estudiando las propiedades locales de las contribuciones de las cuencas de Si y O. Aplicando QTAIM, el volumen de la celda unidad puede tomarse como la aditividad de las contribuciones de cada una de las cuencas Si y O. Considerando el volumen de las cuencas, hay una mayor disminución de volumen en la cuencas O respecto a las cuencas de Si en la secuencia estudiada. Esto se traduce en que en los polimorfos de baja presión (α -cuarzo y coesita), el módulo de compresibilidad (B_{Ω}) del átomo de O es bajo (34.92 y 94.33 GPa, respectivamente). Al aumentar presión, la red de átomos de oxígeno se comprime hasta tal punto que el $B_{\Omega} = 271.73$ GPa en la fase stishovite con la consiguiente disminución de volumen. Con este análisis de las cuencas de Si y O, todo parece indicar que la red de los átomos de O es la clave para tratar de entender el aumento de coordinación en el átomo de Si.

En condiciones estáticas (0 K), la presión se define como: $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$. Se ha comentado anteriormente que el volumen es suma de las cuencas que constituyen en sólido: $\Delta V = \Delta V_{Si} + \Delta V_{O}$. De tal manera que podemos definir una presión local asociada a cada una de las cuencas: $p_{\Omega} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$. Podemos clasificar las cuencas como

resistencias mecánicas considerando la variación de la presión local con la presión termodinámica. Presiones altas se asocian con pequeñas variaciones en el volumen. En este análisis, encontramos 2 tendencias: $p_{Si}=9.40 \cdot p$ y $p_O=2.22 \cdot p$. Las pendientes ponen de manifiesto la mayor resistencia mecánica de la cuenca de Si respecto a la de O, es decir, que el volumen de la cuenca de Si disminuye menos que la del O. Esta misma tendencia se puede observar para polimorfos de la sílica a más hasta presión.

Considerando los átomos que constituyen un cristal como resistencias mecánicas, podemos entender cómo es el efecto de la presión en diferentes secuencias polimórficas y ayudar a entender cómo afecta la presión a la reorganización atómica y al enlace químico.

3.2.2

Introduction.

Understanding the behavior of silica (SiO₂) under pressure is of great interest in geophysics and materials science [32–34]. Despite its simple chemical composition, silica shows rich polymorphism at high pressures and temperatures [35]. Most of silica structures at low pressure are composed of corner-sharing tetrahedral, SiO₄ units with a 4-fold coordinated silicon at the center and 2-fold coordinated oxygen atoms at the corners. These structures differ only in the connectivity of basic tetrahedral units and show only minimal structural energy differences [36]. Since the discovery of stishovite, a rutile-type polymorph of SiO₂ above 10 GPa, by Stishov and Popova [37], a great number of theoretical and experimental attempts have been made to find further high-pressure modifications in silica. [38,39] It has been shown that at a pressure about 50 GPa, stishovite undergoes a displacive phase transition to a CaCl₂-type structure [40]. Experimental and theoretical investigations have concluded that the CaCl₂-type to α -PbO₂-type transition occurs above 98 GPa [41, 42]. At pressure of 226 GPa, the pyrite structure results be stable [42]. Several studies in silica has been performed to understand the bulk properties of silica under high pressure, but to the best our knowledge our study is focused to the local properties of the crystal constituent atoms.

Looking forward the pressure-induced structural behavior in the sequence: α -quartz \rightarrow coesite \rightarrow stishovite \rightarrow CaCl₂-type \rightarrow α -PbO₂-type, we study the chemical bonding employing topological analysis of electron density [43,44]. Since its origins, Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) has evolved to be an invaluable tool for the chemical interpretation of quantum mechanical data. QTAIM starts from a particular division of real space into atomic basins. Given the appropriate operator density, any quantum mechanical observable can be integrated within the atomic basins, giving rise to the partition of properties into additive atomic contributions. This partition let us study the local properties of silica polymorphs under high pressure and split the compressibility in local contributions associated to the atoms contained in the crystal. QTAIM represents an important application in studies on high-pressure silica polymorphs, as well as the work by Gibbs *et al.* [45, 46] in which the Si-O bond in low quartz under pressure was studied by means of the Bader topology of the charge density. An investigation of the Si-O bond properties under pressure, by AIM, is also discussed by Prencipe and Nestola [47], where also O-O interactions are taken into account. Recently, Merli and Sciascia [48] have applied the *ab initio* quantum mechanical to characterize the pressure-induced phase transitions/amorphization observed in α -quartz in terms of the topological of the electron density in the framework of the catastrophe theory, they concluded that this analysis is a powerful method for the investigation and the prediction of phase changes induced by pressure or temperature.

The analysis of mechanical properties and chemical bonding under first-principles calculations are theoretically the traditional route towards understanding the electronic, chemical and structural properties of materials. In this work, our aim is study the chemical changes observed in silica and analyze the bonding nature and the local properties for each polymorph. Such, we focus to study what is the contribution of each atom to the crystal. To this end, we will perform: (i) electronic structure first-principles calculations for each polymorph studying the mechanical properties and the stability properties under pressure, and (ii) the splitting of the real space in basins (based on atoms in molecules theory), which are associated to nucleus and evaluating them we can study the local contributions of each basin to the bulk properties.

Three sections complete this paper. Next, we briefly describe the computational details used in our electronic structure calculations and the concepts of AIM. We continue with the results section, where we discussion the results obtained. Finally, brief conclusions will be presented in the last section.

3.2.3

Computatuional details.

3.2.3.1 **Total energy.**

First-principles calculations for the α -quartz, coesite, stishovite, CaCl_2 -type, and α - PbO_2 -type units cell were performed under the generalized gradient approximation (GGA) of the density functional theory (DFT) as implemented in the Vienna ab initio simulation package (VASP) [18]. The projector-augmented wave (PAW) all-electron description of the electron-ion-core interactions [19, 49] and the exchange and correlation functional proposed by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20] were used. The energies were converged with respect to the k -points density (8x8x6, 4x2x4, 6x6x8, 6x6x8, and 6x6x6 for α -quartz, coesite, stishovite, CaCl_2 -type, and α - PbO_2 , respectively) and the plane-wave cutoff (600 eV), to ensure convergence of the total energy within 10^{-3} eV. Full-relaxing were carried out in all polymorphs.

Numerical and analytical (Vinet) [50] equations of state were used to describe (E,V) points of each structure and, therefore, to provide pressure (p-V) data, equation of state (EOS) parameters (bulk modulus, B_0 , and its pressure derivative, B'_0 , both evaluated at zero pressure), and entalphy (H-p) curves. H is the appropriate thermodynamic potential to determinate phase stability at static conditions (zero temperature and zero point vibrational contributions neglected). These calculations have been performed with the GIBBS2 code [51, 52]. Within the framework of the quasi-harmonic approximation, we study the temperature dependence by Debye model,

which only requires the knowledge of the static energy obtained from *ab initio* calculations.

3.2.3.2 Atoms in molecules (AIM). Local properties.

The Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) has been in use to determine chemical bonding properties as true observables of the electron wave function [43, 53, 54]. QTAIM studies are mainly based on the topological analysis of the electron density, $\rho(r)$, particularly the characterization of its critical points (ρ -CP), and the integration of every kind of quantum observable within the attraction basin of atomic nuclei. Previous works [55, 56] show how one can analyze the chemical bonding properties and topological partition of the compressibility of AgGaSe₂ and cubic perovskite crystals or CuS [57].

To investigate the bonding and topological properties, the electron density obtained from VASP calculation was taken as input to the CRITIC2 code [58, 59]. We have to consider that in a calculation with pseudopotentials the valence density is not optimal. To avoid this problem, we carry out a static calculation on the relaxed structures of SiO₂ to generate a pseudo full electron density with VASP package. Thereby, we sure that the electron density is the appropriate for each case. To perform the integration of the basins, we apply the integration method of Yu and Trinkle [60]. The algorithm, which is implemented in CRITIC2 code, is based on the assignment of integration weights to each point in the numerical grid by evaluating the flow of the gradient using the neighboring points. This algorithm is extremely efficient and robust and is strongly recommended in the case of fields on a grid.

This analysis is based on the partition of the cell volume into basin volumes, which compress differently upon the application of hydrostatic pressure [61, 62]. The compressibility and bulk modulus of the bulk crystal are defined as:

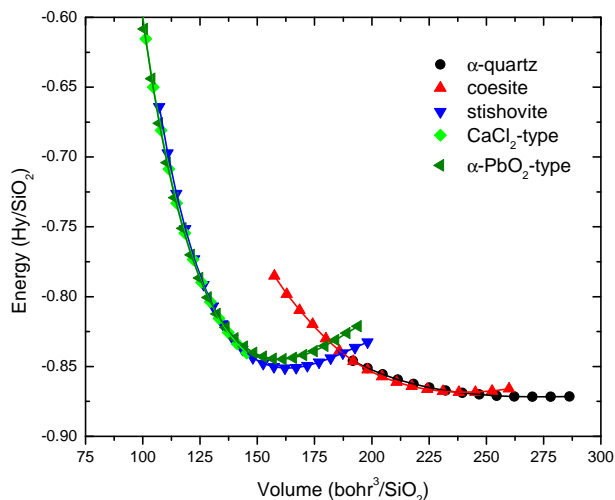
$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right). \quad (3.2)$$

Considering the partition of the cell volume into atomic basin contributions,

$$\kappa = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \kappa_{\Omega} \quad \text{and} \quad \frac{1}{B} = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \frac{1}{B_{\Omega}}, \quad (3.3)$$

where $f_{\Omega} = V_{\Omega}/V$ is the fraction of the cell volume occupied by the Ω basin, and

$$\kappa_{\Omega} = \frac{1}{B_{\Omega}} = -\frac{1}{V_{\Omega}} \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial P} \right). \quad (3.4)$$



3.11

Calculated Energy-Volume curves of the sequence: α -quartz \rightarrow coesite \rightarrow stishovite \rightarrow CaCl_2 -type \rightarrow α - PbO_2 -type

The local compressibility of a basin is thus defined equivalently to the compressibility of the whole crystal. The bulk magnitude, by above equations, results from averaging the local compressibilities in such a way that the contribution from a basin is proportional to the volume fraction occupied by the basin in the crystal.

3.2.4

Results and discussion.

3.2.4.1 Structure, stability and equation of state.

Figure 3.11 shows calculated total energies as a function of volume per formula unit for α -quartz, coesite, stishovite, CaCl_2 -type, and α - PbO_2 -type. This figure can separate in two regions: (i) phases with tetrahedral environments surrounded Si atom around 225-300 $\text{bohr}^3/\text{SiO}_2$ (high volumes), and (ii) around 130-170 $\text{bohr}^3/\text{SiO}_2$ (low volumes), where the structures are characterized by octahedral environment (SiO_6). Internal coordinates and lattice parameters for the minimum energy structures are collected in table 3.12. Comparing our PBE results with experimental results, we observe the agreement between them considering to PBE overestimate the lattice parameters and volume compared with experimental results. For

the post-stishovite structures (CaCl₂-type and α -PbO₂-type), we compare the lattice parameters at high pressure: 85 and 120 GPa, respectively. Our PBE parameters are close to experimental results, comparing the lattice parameter at high pressure. Murakami *et al.* [41] demonstrated that the CaCl₂-type silica is a post-stishovite phase at high temperature that is consistent with previous study [63], and it undergoes further transition to the α -PbO₂-type structure above 121 GPa at 2400 K. These results agree with our theoretical prediction and previous work [64] on the phase transition sequence of silica with increasing pressure: stishovite - CaCl₂-type - α -PbO₂-type.

3.12

Lattice parameters at P= 0 GPa. α -quartz structure, S.G. *P3₂21* (Nr. 154), Z=3 with $\alpha=\beta=90^\circ$ and $\gamma=120^\circ$. Coesite structure, S.G. *C2/c* (Nr. 15), Z=16 with $\alpha=\gamma=90^\circ$. Stishovite structure, S.G. *P4₂/mnm* (Nr. 136), Z=2 with $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. CaCl₂-type with S. G. *Pnmm* (Nr. 58), Z=2 and $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. α -PbO₂-type with S. G. *Pbcn* (Nr. 60), Z=4 and $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Parenthesis indicate the percent of deviation from experimental data: $(X_{cal}-X_{exp})/X_{exp}\times 100$. PBE column corresponds to our results.

Lattice	α -quartz PBE	exp [36]	coesite	exp [36]	stishovite	exp [36]	CaCl ₂ -type	exp [41]	α -PbO ₂ -type	exp [41]
<i>a</i> (Å)	5.0169 (2.05)	4.9160	7.2226 (1.26)	7.1357	4.2248 (1.09)	4.179	3.8483 (-3.38)	3.9820	3.7512 (0.94)	3.7162
<i>b</i> (Å)			12.4937 (0.89)	12.3835			4.0150 (5.60)	3.8020	4.6968 (-1.14)	4.7508
<i>c</i> (Å)	5.5076 (1.89)	5.4054	7.2390 (0.74)	7.1859	2.6908 (0.93)	2.666	2.5572 (1.27)	2.5250	4.1977 (1.93)	4.1182
β (°)			120.227 (-0.12)	120.375						
<i>c/a</i>	1.0978 (-0.15)	1.0995	1.0022 (-0.47)	1.0070	0.6369 (-0.17)	0.6380	0.6645 (4.79)	0.6341	1.1196 (1.03)	1.1082
V/SiO ₂ (Å ³)	40.02 (6.12)	37.71	35.27 (3.04)	34.23	24.01 (3.05)	23.30	19.76 (3.24)	19.14	18.49 (1.82)	18.16

In table 3.13 are shown the fitting EOS at zero pressure, along with other works. The structures more compressibility are those in which SiO₄ unit is present, while the lowest compressibility corresponds to stishovite and post-stishovite structures. Attending to the analyzed results in stishovite and CaCl₂-type at 0 GPa, their fits are similar due to full structural optimization in CaCl₂-type at 0 GPa or high pressure (around 30 GPa), the strained unit cell finally relaxed back to the tetragonal (rutile) phase. This way of researching the stishovite (rutile phase) to CaCl₂-type phase transition was observed in previous study [42]. From static energy calculations, we can determinate the transition pressure between polymorphs. At 0 K, Enthalpy (*H*) is the thermodynamic potential appropriate to calculate the stability under pressure:

$$H = E + pV \quad \text{and} \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (3.5)$$

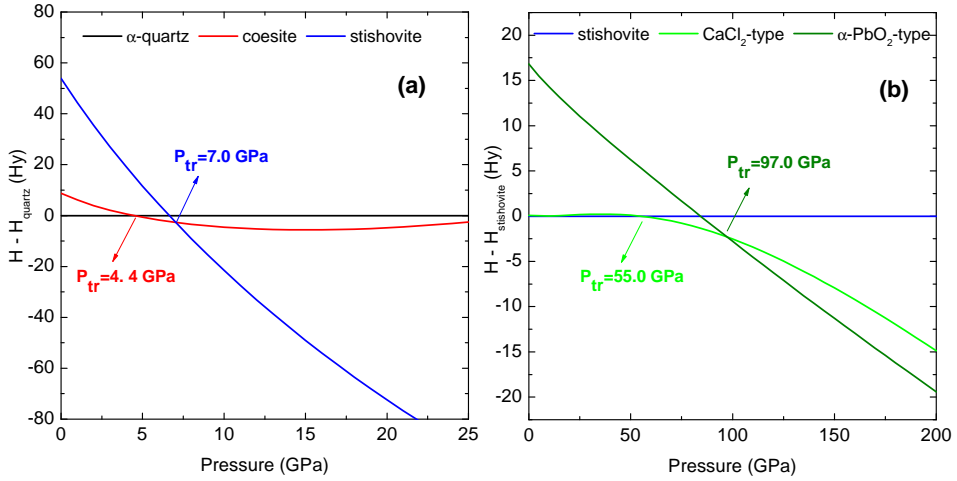
Attending to thermodynamic stability in static conditions, α -quartz is the stable phase from 0 to 4.4 GPa, where coesite starts to be stable. Coesite structure under-

3.13

Calculated equation of state parameters for SiO₂ polymorphs. E₀, V₀, B₀, and B'₀ are the zero-pressure energy, volume, bulk modulus, and its pressure derivative, respectively.

Polymorph	Method	E ₀ -E _{0,α-quartz} (eV/cell)	V ₀ (Å ³ /cell)	B ₀ (GPa)	B' ₀
α - quartz	PBE	0	40.550	30.01	5.14
	exp [36]	-	37.71	34-37	5.99
coesite	PBE	0.0943	35.553	90.41	5.32
	exp [36]	-	33.43	94	6.1
stishovite	PBE	0.5584	24.153	258.40	6.13
	exp [36]	-	23.3	313.00	2.8-6
CaCl ₂ -type	PBE	0.5577	24.160	262.78	6.10
	LDA [65]	-	23.575	258.35	4.61
	exp	-	-	-	-
α - PbO ₂ -type	PBE	0.7328	23.683	290.94	4.41
	LDA [65]	-	22.780	324.43	4.23
	exp	-	-	-	-

goes to stishovite at 7.0 GPa (see ?? a), similar to previous study [36]. Stishovite structure is the polymorph with the highest range of stability, this phase is stable between 7.0-55.0 GPa, where undergoes to orthorhombic structure (CaCl₂-type). Following with (CaCl₂-type) to α-PbO₂-type transformation at 97.0 GPa (see figure 3.14 b). The calculated pressures are in agreement with previous experimental data [41, 66]. We found continuous changes in volume and atomic displacements from the stishovite to the CaCl₂-type at the transition pressure, suggesting a second-order phase transition character (no discontinuity in volume occurs at the transition). The enthalpy of the orthorhombic phase relative to that of the tetragonal phase is zero at 55 GPa and then becomes increasingly negative at higher pressures, favoring the CaCl₂-type structure for silica (see figure 3.14 b). Murakami *et al.* [41] concluded in their study that CaCl₂-type to α-PbO₂-type transition is represented by a linear equation: P(GPa) = 98 + (0.0095 ± 0.0016) × T (K). Considering our calculation carried out at static conditions (T = 0K.), the equation would be reduced to P(GPa) = 98. Our study estimates 97 GPa, giving a good agreement between theory and experiment. We further study the effect of temperature in these transitions. The effect of temperature requires a thermal model, like Debye. The knowledge of the static energy is enough to build the vibrational Helmholtz free energy at any temperature. At 300 K, we observe this sequence: α-quartz → stishovite → CaCl₂-type → α-PbO₂-type at the pressures 9.62, 56.35 and 114.59 GPa, respectively. The inclusion of thermal effects entail the vanishing of α-quartz → coesite transformation, comparing with the static results.



3.14

H-P curves for (a) α -quartz \rightarrow coesite \rightarrow stishovite; (b) stishovite \rightarrow CaCl₂-type \rightarrow α -PbO₂-type.

3.2.4.2 Chemical bonding. Local properties.

For the analysis of chemical bonding in SiO₂ polymorphs, we apply topological analysis of electron density (see Introduction). The total electron density was obtained from first-principles calculation, performing single-point calculations in the relaxed structures of each polymorph. We generate core and valence charge densities necessary to carry out Bader's analysis for calculating the charges and volumes of the basins. All polymorphs behave as ionic compounds (3.15), as it is indicated by the topological charges. Recently, this behavior has been observed in the study of transformation path from α -cristobalite to stishovite [67]. The study of the chemical bonding reorganization by electron localization function (ELF) seems to indicate that the bonding presents ionic character (see figures 9-11 of that article). Calculated Bader's volumes and charges are perfectly in correspondence with previous study [65]. Deviations from the nominal charge are observed. We can determinate a single parameter describing the global charge transfer by averaging the ratios between the topological charges and the nominal oxidation states [68]:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3.6)$$

According to this index, the degree of global ionicity is still constant in the silica high pressure sequence. Moreover, Pauling electronegativity for O and Si are 3.44 and 1.9, respectively. This electronegative values support our results. In figure 3.16,

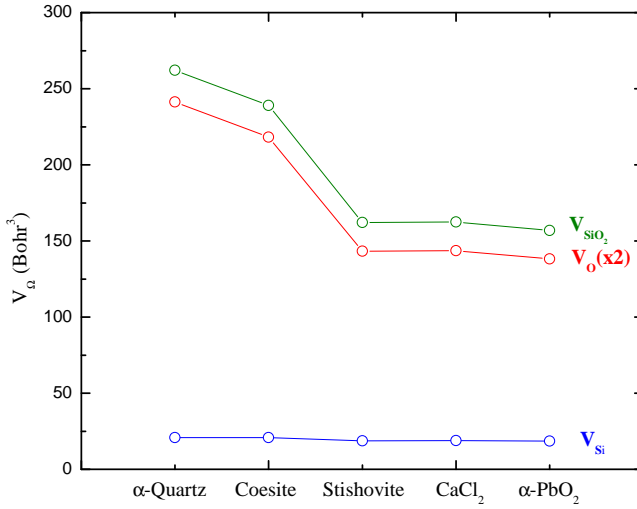
the volume of each basin is represented. Two regions can be observed: the first region is associated with tetrahedral environment surrounding Si atom (α -quartz and coesite structures), and the second one corresponds to octahedral environments (SiO_6) in stishovite and post-stishovite structures. Between both, the transformation from coesite to stishovite produces a calculated volume collapse ($\Delta V/V$) around 47%. Attending to volume reduction in the Si and O atoms, the calculated volume collapse is 11% and 52% for Si and O basins, respectively. These values seem to indicate that the reorganization of the O atoms implicated in this transition is the key to understand this volume collapse so significantly. In previous study, where α -cristobalite to stishovite transition was studied, the calculated volume collapse in that reconstructive transformation was around 34% [67].

3.15

QTAIM topological volumes (in a. u.) in silica polymorphs at 0 GPa.

Polymorph	V_{Si} (Bohr ³)	V_{O} (Bohr ³)	V_{SiO_2} (Bohr ³)	Q_{Si} (e)	Q_{O} (e)	α (%)
α - quartz	20.801	120.696	262.193	+3.200	-1.600	80.0
coesite	20.775	109.124	239.023	+3.200	-1.595	79.8
stishovite	18.751	71.651	162.053	+3.191	-1.596	79.8
CaCl_2 -type	18.797	71.796	162.389	+3.190	-1.595	79.7
α - PbO_2 -type	18.579	69.128	156.835	+3.193	-1.597	79.8

QTAIM partition of the compressibility and bulk modulus are analyzed taking into account the contribution of each of the Si and O basin to the crystal. The analysis is based on the partition of the cell volume into basin volumes, that compress differently upon the application of hydrostatic pressure [61, 62] (see Atoms in Molecules section). The QTAIM partition of the SiO_2 polymorphs compressibility and bulk modulus is presented in table 3.17. A small error, in the total B compared to the results already discussed in previous subsection are noticed, which is mostly due to errors in the integrated volume of the atomic basins. This difference is too small to influence the analysis of the partition. The O atoms occupy most of the cell volume, around 90% as average in all polymorphs. Their contributions dominate the crystal compressibility. In low pressure structures the O compressibility is higher than in high pressure polymorphs but this behavior changes in stishovite and post-stishovite structures, where Si compressibility is slightly higher than O. From α -quartz to α - PbO_2 -type, significant compressibility changes are observed in O basins. This results agree with others studies already published on oxides and ionic crystals [61, 62], where the anionic species are significantly easier to compress than the cations. The observed change in the O compressibility during the transition coesite-stishovite is related with the significantly observed reduction volume in the analysis of the basins (see figure 3.16). The reorganization network of O atoms during this transition promote to a decreasing of the volume and compressibility. Attending to the values of



3.16

Volume of each basin, V_{Si} and V_O , along with V_{SiO_2} for each polymorph at 0 GPa. The volume of V_O basins correspond to 3.15 multiplied per two (x2).

the bulk modulus basins and the occupation factor each one of them, we conclude that the O contributes more to global bulk modulus than the Si basins in all polymorphs: $\kappa(SiO_2) \approx \kappa(O)$.

When a solid is subdued to compression its volume tends to reduce (ΔV). This reduction depends on the mechanical resistance of the solid [69]. Attending to splitting of cell volume in different atomic contributions, we can associate the mechanical resistance of the solid with the atomic-mechanical resistance of each basin. Analyzing the E-V curves of each basin (Si and O) and bulk (SiO_2), we observe that the volume changes (bulk or atomic) is related with the corresponding mechanical resistance: the greater resistance is the lower volume reduction: $\Delta V_{Si} + \Delta V_O = \Delta V$. We plot the total energy of the crystal *vs.* SiO_2 , Si, and O volumes, figure 3.18, equivalent plots can be done for other polymorphs.

Taking into account the p and p_i definition (thermodynamic and local pressures, respectively): $p = -(\frac{\partial E}{\partial V})_T$ and $p_i = -(\frac{\partial E}{\partial V_i})_T$, the greater pressure corresponds to the smaller volume reduction, and, therefore, the greater mechanical resistance of the atom (or bulk). We see that Si has the lowest value of this reduction, followed by O, and by the bulk. Under these proposals, Si atoms are the ones with the greatest mechanical resistance upon compression in the silica polymorphs. We can establish a relationship between local atomic-like pressures and the macroscopic thermodynamic pressure (figure 3.19). Two trends are observed, one for Si and other for O, p_{Si}

3.17

QTAIM partition of the compressibility and bulk modulus into atomic basin contributions for silica polymorphs at 0 GPa.

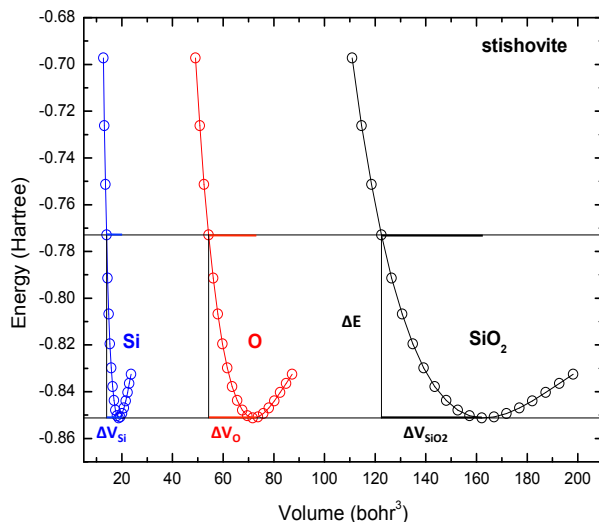
Ω	f_{Ω}	κ_{Ω} (TPa ⁻¹)	B_{Ω} (GPa)
<i>α - quartz</i>			
Si	0.080	5.33	187.49
O	0.920	28.63	34.92
Total		26.81	37.30
<i>coesite</i>			
Si	0.088	5.77	173.29
O	0.912	10.60	94.33
Total		10.17	98.33
<i>stishovite</i>			
Si	0.116	4.49	222.56
O	0.884	3.68	271.73
Total		3.77	265.25
<i>CaCl₂-type</i>			
Si	0.116	4.47	223.51
O	0.884	3.66	273.21
Total		3.75	266.67
<i>α - PbO₂-type</i>			
Si	0.118	3.82	261.70
O	0.882	3.09	323.08
Total		3.17	315.46

$\simeq 9.40p_{th}$ and $p_O \simeq 2.22p_{th}$, respectively. The slopes clearly demonstrate the different mechanical resistances of both atoms, around 9.4 for Si and 2.2 for O. Looking at figure 5, as far as similarities are concerned, the lower the pressure, the greater ability to reduce their volume both atoms. The most important conclusion from these plots is the fact that not only all the points can be grouped in two very well defined curves, one associated with Si and one with O. Maybe, this behavior could continue even if we consider the calculated local pressures of other silica polymorph, like pyrite-like structure. This regularity calls for universal trends under pressure for silica polymorphs. This kind of universal behavior has been detected, for example, in the zinc blende-rock salt transition path of several II-VI, III-V and IV-IV compounds [70].

3.2.5

Conclusions.

Silica high-pressure sequence: α -quartz \rightarrow coesite \rightarrow stishovite \rightarrow CaCl₂-type \rightarrow α -PbO₂-type is studied by first-principles calculations. At static conditions, α -quartz undergoes to coesite at 4.5 GPa, coesite-stishovite transition happens at 7.0 GPa, and the stishovite transforms into CaCl₂-type at 55 GPa, and it undergoes to α -PbO₂-type

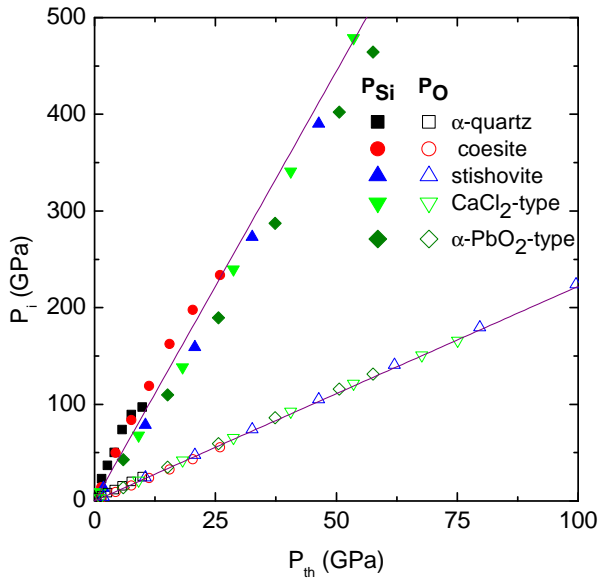


3.18

Total energy *vs.* bulk and atomic volumes for stishovite structure. Horizontal arrows stand for volume reductions corresponding to the increase of energy denoted by vertical arrow.

at 97 GPa. Structural properties and mechanical properties are evaluated, giving a good agreement with previous theoretical and experimental studies. The pressure promotes low volumes and compressibilities in silica polymorphs. Such as α -quartz is the most compressibility structure (low bulk modulus) and the stishovite and post-stishovite structures are less compressibility (high bulk modulus). Stishovite-CaCl₂-type transition occurs without changes in the volume suggesting a second-order phase transition.

By QTAIM analysis, we study the local properties of each basin (Si and O) and evaluate what is its contributions to the bulk properties. O basin occupies the great part of the crystal volume. The volume collapse in the coesite-stishovite transition is significantly higher in O basin than Si ones, promoting to changes in compressibility of the O basin becomes to present a compressibility lower than Si in high-pressure structures. Moreover, the degree of ionicity for silica polymorphs is 80 % indicating that the bonding is mainly ionic with a bit covalent character. This ionic character is supported by Pauling electronegativity. We conclude that the O basin contributes more to global bulk modulus than the Si basins in all polymorphs, that confirmation is supported by the values of compressibility and bulk modulus: $\kappa(\text{SiO}_2) \approx \kappa(\text{O})$ and $B(\text{SiO}_2) \approx B(\text{O})$.



3.19

Local pressure (P_i) variation with thermodynamic pressure (P_{th}). The violet line represent the trends of Si and O

3.3

Understanding chemical changes across the α -Cristobalite to Stishovite transition path in silica.

3.3.1

Sinopsis.

Estudios teóricos de transiciones sólido-sólido son posibles bajo la aproximación martensítica (o estática) considerando la simetría de los sólidos implicados. Atendiendo a las simetrías de las fases inicial y final, podemos encontrar un grupo espacial común a ambas, y así estar en disposición de formular un camino de transición que nos permita evaluar los cambios estructurales y energéticas que se producen. Acudiendo a la función de localización electrónica (ELF), podemos caracterizar los cambios químicos involucrados en la transición de fase reconstructiva de α -cristobalita a stishovita.

La primera parte de este trabajo consiste en estudiar el mecanismo de transición asumiendo que el cristal actúa como un bloque rígido. Esto es, los átomos de mueven a la vez manteniendo la simetría traslacional: una celda unidad es elegida para de-

scribir la transformación con el requerimientos de pertenecer a un subgrupo común a ambos polimorfos. Bajo esta aproximación estática y empleando la celda unidad $P4_12_12$ como celda común, podemos monitorizar la transición bajo la coordenada de transformación, ξ , la coordenada interna x del átomo de silicio, ($\xi = [x_{Si} - x_{Si}^{cr}] / [x_{Si}^{st} - x_{Si}^{cr}]$). Un punto importante de este estudio es que este mecanismo es propuesto en condiciones de presión y temperatura constantes (6 GPa y 0 K).

El perfil energético estudiado es simétrico y su perfil es suave, lo que puede indicar que la coordenada de transformación es una de las apropiadas en este estudio. La energía de activación está en torno a 100 kJ/mol. Por otro lado, esta transición implica una reducción de aproximadamente un 34 %. En el estado de transición, la reducción de volumen es de un 25 % lo que indica que la estructura en este punto está más próxima a la fase stishovita que a la α -cristobalita. Desde un punto de vista de enlace químico, el átomo de Si pasa de un entorno tetraédrico (SiO_4) a un entorno octaédrico (SiO_6). Esto implica que dos átomos de oxígeno se aproximan a átomo de Si. Viendo la evolución de las distancias Si-O, podemos concluir que es la tercera esfera de coordinación la que formará estos nuevos enlaces y no la segunda como cabría esperar en el inicio del camino de transformación.

La segunda parte de este trabajo consiste en estudiar los cambios que se producen en el enlace químico a lo largo del perfil de transformación, para ello empleamos la función ELF. Bajo esta función podemos asociar los puntos críticos, denominados atractores, con entidades químicas de Lewis: *cores*, enlaces o *outer cores*. Inicialmente, estructura α -cristobalita, el átomo de O está rodeado por 3 atractores: 2 son los enlaces Si-O y el tercero está asociado al par solitario del átomo de O, mientras que el átomo de Si está rodeado con 4 atractores (*outer core*) ordenados tetraédricamente y cuyos vértices apuntan al centro de las caras del tetraedro (SiO_4). Atendiendo a la estructura stishovita, vemos que el par solitario del O se divide generando un nuevo punto crítico asociado al nuevo enlace Si-O y a dos nuevos pares solitarios que se sitúan por encima y debajo del plano triangular de los enlaces Si-O. Otro cambio significativo está en el *outer core* del átomo de Si que se divide y forma un cubo que es el poliedro dual del octaedro (SiO_6).

Con los perfiles de ELF podemos ver cual es la variación de la función ELF a lo largo de una distancia Si-O. Así los perfiles en la dirección del enlace, Si-O, se caracteriza por tener 4 regiones bien diferenciadas: 2 asociadas a los *cores* Si y O, otra región asociada al *outer core* del Si y la cuenca de enlace Si-O.

Con este estudio se pone de manifiesto de la importancia de los estudios de topología a la hora de estudiar la materia en condiciones de alta presión. La función ELF puede ayudar a entender los cambios que se producen en el enlace químico en las transiciones sólido-sólido. Además, este trabajo puede servir de guía en el estu-

dio de otras secuencias polimórficas que lleven cambios importantes en el orden de enlace de los átomos constituyentes.

3.3.2

Introduction.

Understanding chemical changes induced by thermodynamic variables in crystals is of great interest in solid-state chemistry. It covers structural, energetic, and chemical bonding characterization of local environments of the atomic constituents of solids, and involves the modifications within the same crystalline structure or between different polymorphs if a solid-solid phase transition occurs. When the transformations are induced by pressure, the outstanding capability of this variable to promote high metal coordinations in crystalline solids leads to densification processes of fundamental interest in areas ranging from planetary sciences to materials engineering. A paradigmatic example of such a capability that merits investigation in detail is the emergence of Si hexacoordinated at high pressures from the tetrahedral environment displayed at normal conditions in silica polymorphs. In fact, thermodynamic and kinetic aspects have been the subject of a number of studies dealing with silica transformations under pressure, both experimentally [71–77] and theoretically [64, 78–83]. However, only few efforts have been put forward to the understanding of how the chemical bonding network evolves from low to high Si coordination [84, 85], an issue that needs to be addressed if a global characterization of the densification process is desired.

Cristobalite has been one of the most widely studied phases of SiO_2 . The tetragonal α -phase is metastable at room conditions (α -quartz being the stable phase) and is usually obtained quenching the cubic β -cristobalite, a stable high temperature polymorph. At low temperature and pressures higher than 7.5 GPa, stishovite (octahedral silicon) is the stable phase. Stishovite is also tetragonal, and its space group is a supergroup of the α -cristobalite one. For this reason, the transformation between them has been taken as a model for tetrahedral to octahedral silicon coordination change. α -cristobalite structure can be related to the $C9$ cubic structure through a rotation of SiO_4 tetrahedra around their C_2 axis. [86] Further rotation leads to a rutile packing of oxygen atoms. On the basis of this idea, O’Keeffe and Hyde proposed a mechanism for the transformation mixing tetrahedra rotations and silicon displacements. [86] Later, this mechanism was successfully modeled using a periodic Hartree-Fock approach, [84] although the limited basis sets and geometrical constraints used in that work do not allow for a global quantitative description of the transition path.

Huang et al. [80] suggested from *ab initio* and MD calculations that α -cristobalite under pressure first transforms into a hp-cristobalite phase with the same tetragonal space group and Wyckoff positions as the original cristobalite, and associated this new phase with the *X-I* phase found in experiments. On the basis of three-dimensional single-crystal data, Dera et al. [77] show that the unit cell for this new phase is not tetragonal but monoclinic, although a structural model remains elusive. Nevertheless, it is noteworthy to emphasize that an easy transformation between

cristobalite and rutile forms of GeO_2 has been also described [87].

Besides energy and geometry, chemical bonding constitutes the third leg of the triad that fully characterizes the changes involved in a reconstructive phase transition. The electron localization function (ELF) may be considered, among quantum chemical topological formalisms, as one of the most appropriate tools to offer a clear view of those regions within the unit cell that are especially sensitive in terms of chemical activity under pressure [88]. The topology induced by the ELF field provides a partition of the space into basins or regions that follow the language of Lewis' theory: atomic-like core shells (C), lone pairs (LP), and bonds (B) [89]. Using ELF analysis, it is possible to track how these basins are modified and when new bonds are formed as we move forward along the α -cristobalite to stishovite transition path.

In this work, our contribution is aimed at a full understanding of the interplay between unit cell structural changes, energetic profiles, and chemical bonding reorganization of silica from α -cristobalite to stishovite. To this end, we will carry out: (i) electronic structure first principles calculations of a number of periodic systems following a transformation coordinate that links α -cristobalite and stishovite structures under a common space group, and (ii) ELF topological analysis of all electron solutions of the optimized structures across the transition path. The main outcome of these calculations consists of atomic trajectories, cell shapes, energy barriers, and the quantitative identification of chemical bonding indexes related to the emergence of the new Si-O bonds.

Three more sections complete this Article. Next, we briefly present the computational parameters used in our electronic structure calculations, along with the main ideas of our martensitic approach for the transition path and some basic concepts of ELF. Section 3 provides the discussion of the calculated structural, energetic, and chemical bonding reorganization results across the α -cristobalite \rightarrow stishovite transition path. A brief summary and the main conclusions will be presented in the last section.

3.3.3

Computational details and modeling.

3.3.3.1 Total energy.

Static total energy (E) calculations at selected volumes (V) in the α -cristobalite and stishovite unit cells were carried out under the generalized gradient approximation (GGA) of the density-functional theory as implemented in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [18]. The projector-augmented wave (PAW) all-electron description of the electron-ion-core interaction [19, 49] and the exchange

and correlation functional proposed by Perdew Burke and Ernzerhof (PBE) were used [20]. Brillouin-zone integrals were approximated using Γ -centered Monkhorst-Pack meshes [21] where the numbers of subdivisions along each reciprocal lattice vector \vec{b}_i were given by $N_i = \max(1.15 \times |\vec{b}_i| + 0.5)$. An energy cutoff of 520 eV was used to ensure convergence of the total energy within 10^{-3} eV. The four internal coordinates and the c/a ratio were optimized in α -cristobalite, while the only one internal coordinate and the c/a ratio were optimized for stishovite.

Numerical and analytical (Vinet) [50] equations of state were used to describe (E,V) points of the two structures and, therefore, to provide pressure (p)- V data, equation of state (EOS) parameters (bulk modulus, B_0 , and its pressure derivative, B_0' , both evaluated at zero pressure), and enthalpy (H)- p curves. H is the appropriate thermodynamics potential to determine phase stability at static conditions (zero temperature and zero point vibrational contributions neglected). These calculations have been performed with the GIBBS2 code [51,52].

3.3.3.2 Martensitic approach.

The static or martensitic approach is based on the assumption that the crystal acts as a concrete block. Unlike the nucleation and growth mechanisms, domains are not expected to form, but the crystal as a whole goes through a phase transition. That is, the atoms move simultaneously maintaining some translational symmetry: a unit cell can be chosen to describe the transformation with the requirement of belonging simultaneously to a common subgroup of the initial and final structures. Once the unit cell is defined, a transformation coordinate and a transition path can be proposed. Under this view, the whole process is modeled in a way very similar to a chemical reaction.

α -Cristobalite belongs to the $P4_12_12$ space group. Its conventional unit cell contains 4 Si and 8 O atoms with Si at $4a(x,x,0)$ and O at general $8b(x,y,z)$ positions. Stishovite belongs to the $P4_2/mnm$ space group. Its conventional unit cell contains 2 Si and 4 O atoms with Si at $2a(0,0,0)$ and O at $4f(x,x,0)$. Both structures have been described in detail elsewhere (see, for example, refs 17, 29).

In the present microscopic study of the α -cristobalite to stishovite transformation, a $P4_12_12$ common unit cell with four formula units can be chosen to describe the mechanism because the space group of $P4_12_12$ is a subgroup of that of stishovite. In this space group, the stishovite cell volume doubles its value, and Si and O atoms occupy the same Wyckoff positions as in α -cristobalite with $x_{Si}=0.5$, $y_O=x_O$, and $z_O=0.25$.

The phase transition mechanism using the $P4_12_12$ common unit cell can be monitored through a normalized transformation coordinate, ξ , evolving from 0 (α -cristobalite) to 1 (stishovite) and defined as follows: $\xi = [x_{Si} - x_{Si}^{cr}] / [x_{Si}^{st} - x_{Si}^{cr}]$, x_{Si}^{cr} and

x_{Si}^{st} being the x coordinate of silicon in α -cristobalite and stishovite, respectively, and x_{Si} the x coordinate of Si at each stage of the transition path. To determinate the transition path, we start with the equilibrium structure of α -cristobalite at 6 GPa, close to the calculated thermodynamic transition pressure. At each step, we update the x_{Si} value and optimize the cell parameters and the oxygen coordinates (a total of five parameters), keeping the silicon coordinate frozen.

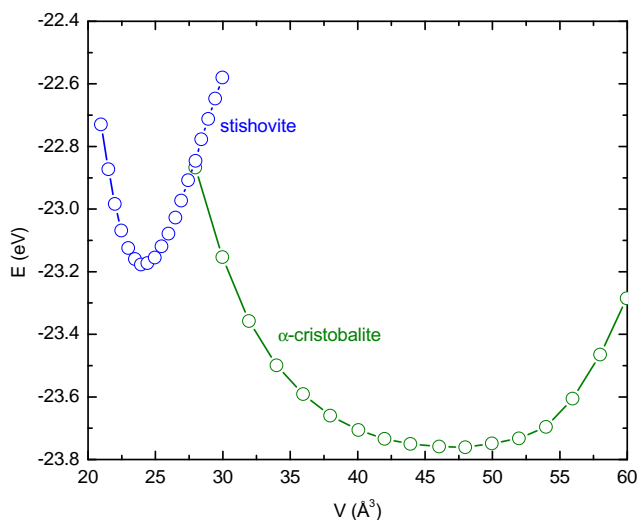
3.3.3.3 Basic concepts of ELF.

The electron localization function (ELF), first introduced by Becke and Edgecombe [90], provides a measure of the localization of electron pairs in atomic and molecular systems that is able to recover the chemical representation of a molecule consistent with Lewis' valence picture. The ELF has been defined to have values between 0 and 1 (1 corresponding to perfect localization) to ease the visualization of its isosurfaces. The topological analysis of ELF surfaces provides a partition of the three-dimensional space into nonoverlapping basins, which can be thought of as electronic basins corresponding to bonds (B), lone pairs (LP), and atomic core shells (C). Hence, the integration of the density over their volumes assigns a population to the basins. These populations are well-known [91] to follow the expected values and tendencies from the Aufbau principle and the valence shell electronic pair repulsion (VSEPR) theory.

The partition of the space into atomic cores, lone pairs, and bonds come after the identification of critical points in the 3D-space where the ELF gradient vanishes, and of the zero flux gradient surfaces that surround each of these types of basins. To this end, an in-house developed computational code, CRITIC [88], has been used.

All electron wave functions are preferable for a quantitative analysis of the ELF topology in a crystalline phase. Thus, the optimized structures obtained with VASP were recalculated with the CRYSTAL98 code [92] to obtain the required all electron wave functions for the two polymorphs and all of the transition structures at 6 GPa. Si and O basis sets were chosen from previous calculations [85]. Thanks to our computational interface to the CRYSTAL98 package [88], the following features of the ELF topology were rigorously evaluated: (i) ELF profiles for selected Si-O bonds, (ii) all of the critical points of the ELF surface, in particular attractors and first-order saddle points, and (iii) plots illustrating the basins and the localization of the critical points.

A careful topological analysis of the ELF function was performed to ensure the consistency of our calculations. Accordingly, we tried to follow as much as possible the same type of calculation and equivalent computational parameters in the all electron CRYSTAL98 calculation as in the VASP calculation. This strategy has been successfully carried out in previous topological analysis of ELF in a variety of high



3.20

Calculated energy-volume curves.

pressure studies [93, 94]. The ELF topology and the properties of the basins of the α -cristobalite and stishovite structures have been studied at 6 GPa. Similar analysis was carried out for the calculated transition structures across the α -cristobalite \rightarrow stishovite $P4_12_12$ transition pathway.

3.3.4

Results and discussion.

3.3.4.1 Structure, stability and equation of state.

Figure 3.20 shows calculated total energies as a function of volume per formula unit for α -cristobalite and stishovite. Our calculated lattice parameters, atomic coordinates, and EOS parameters at zero pressure are collected in table 3.21 along with other representative experimental and theoretical data. The equilibrium pressure between the two phases was estimated as 5.6 GPa. This compares well with the pressure of the transition between coesite and stishovite [95] or between metastable α -quartz and stishovite [96].

We also tried to construct the E - V curves for the tetragonal $P4_12_12$ (the same group as α -cristobalite) $X - I$ phase proposed by Huang et al. [80] and also for the orthorhombic $C222_1$ (a subgroup of the previous one) intermediate structure proposed for the same authors. In both cases, the optimized structures were identical to the α -

3.21

Summary of Zero-Pressure Structural and Cohesive Properties of α -cristobalite and stishovite.

	α -cristobalite		stishovite	
	exp. ^a	GGA ^b	exp. ^c	GGA ^b
$a(\text{\AA})$	4.9717(4)	5.111	4.17755(16)	4.234
$c(\text{\AA})$	6.9223(3)	7.152	2.66518(34)	2.693
x_{Si}	0.30028(9)	0.2906		
x_O	0.2392(2)	0.2425	0.3067(3)	0.3069
y_O	0.1044(2)	0.0863		
z_O	0.1787(1)	0.1705		
$V_0/\text{SiO}_2(\text{\AA}^3)$	42.77	46.75	23.26	24.15
$B_0(\text{GPa})$	11.5(7)	12.2	309.9(1.1)	260.8
B'_0	9(2)	5.7	4.59(0.23)	5.7

^aReference [97]

^bPresent work

^cReference [98,99]

cristobalite at all of the studied volumes; that is, we did not find new E - V curves for these phases. Furthermore, a close look at figure 3 of the cited paper reveals that the common tangent to the $X - I$ and α -cristobalite phase has higher slope than the common tangent to the stishovite and α -cristobalite. This is not compatible with $X - I$ being stable as compared to α -cristobalite at intermediate pressures. We have also compared the proposed $X - I$ structure given at 20 GPa, with that of our calculated α -cristobalite at the same pressure. In the proposed structure, the SiO_4 tetrahedra is tilted (see discussion below) relative to the α -cristobalite at 0 GPa and is also distorted with an angle open to 130° . In our E - V calculations, we also observe tetrahedra tilting at high pressures, but the tetrahedra remains regular.

It must be noted that in our conception of the transition mechanism, we model the α -cristobalite to stishovite path at constant pressure using an appropriate transformation coordinate, mimicking the methodology used to study mechanisms of molecular reactions. Thus, the meaning of mechanism in our approximation is equivalent to that used in chemical reactions, whereas in other previous studies of this transformation [79,80], the focus is on how the structure changes as pressure is gradually increased.

3.3.4.2 Transition path: energy profile and structure.

In table 3.22, we collect that calculated static GGA values of the cell parameters of α -cristobalite and stishovite in the $P4_12_12$ common cell at 6 GPa, close to the transition pressure (5.6 GPa). The enthalpy energy profile of the mechanism is shown in figure 3.23, where H is represented versus the normalized transformation coordi-

nate ζ evolving from 0 (α -cristobalite) to 1 (stishovite). Eighteen ζ values have been considered including the ending structures. The $H(\zeta)$ profile is notably symmetric and soft. This is a good indication of an appropriate choice for the transformation coordinate. The transition state appears at around $\zeta=0.55$. The computed activation barrier is 0.8 eV (lower than 100 kJ/mol). The calculated volume collapse in this reconstructive transformation is around 34%. At the transition state (TS), the volume reduction is already close to 25%, indicating that the unit cell at TS (see table 3.22) is more similar to stishovite than to α -cristobalite.

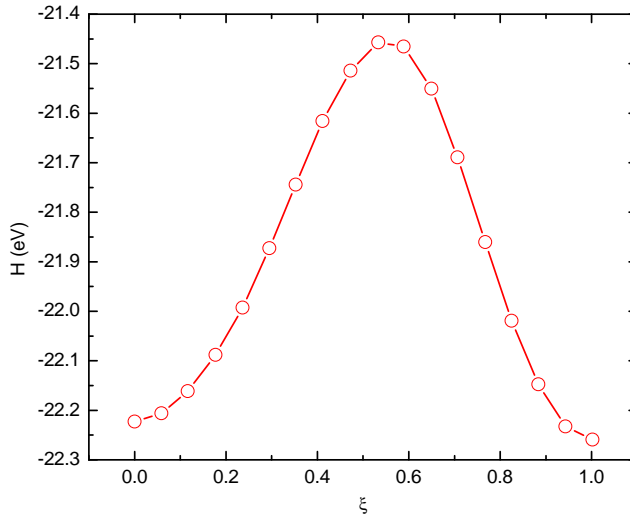
3.22

Calculated transition pressure structural properties (cell parameters and atomic positions) of α -cristobalite and stishovite according to the $P4_12_12$ mechanism. Properties of the transition state (TS) are also included.

	α -cristobalite	TS	stishovite
$a(\text{\AA})$	4.743	4.186	4.196
$c(\text{\AA})$	6.402	6.134	5.366
x_{Si}	0.3300	0.4200	0.5000
x_O	0.2260	0.2753	0.3059
y_O	0.1625	0.2653	0.3059
z_O	0.2080	0.2329	0.2500

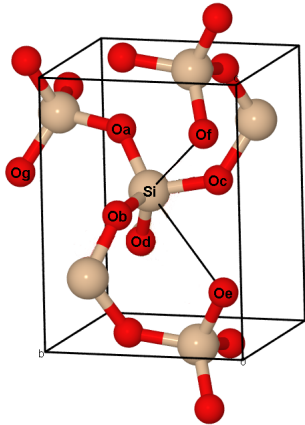
The α -cristobalite structure consists of SiO_4 corner-sharing tetrahedra. The structure can be described as being built up from (-O-Si-O-Si-) helices running along the c axis (see figure 3.24). Each tetrahedra uses two oxygen atoms to build this chain. Parallel chains are linked through the two other oxygen atoms forming a three-dimensional network. In the structure of stishovite, these helices are transformed into chains of edge-sharing octahedra (see $\zeta=1$ structure in figure 3.25). The oxygen atoms labeled O_e and O_f are the two that complete the octahedra at the end of transformation. The O_b -Si- O_c angle will become 180° . The two other octahedral axes will be: O_f -Si- O_d and O_e and O_a . The O_e and O_f final angle will be 98° , and its complementary one, O_d and O_e , is 81° . This deviation from the ideal octahedral symmetry is also observed in the experimental stishovite structure. In this process, the coordination of Si atoms changes from 4-fold to 6-fold, whereas that of O atoms changes from 2-fold to 3-fold.

At each step of the transformation coordinate, Si and O displacements (relative to the atomic positions in the cell at the previous step) were calculated to be less than 0.08 \AA . The total Si and O displacements relative to the initial α -cristobalite cell were 1.14 and 0.82 \AA , respectively. For the final stishovite cell, the degree of lattice distortion, defined as the square root of the sum of the squared eigenvalues of the strain tensor η divided by 3 (see ref 40), referred to the initial α -cristobalite cell was $S=0.07131$, whereas the lattice distortions at each step were less than 0.011. All of



3.23

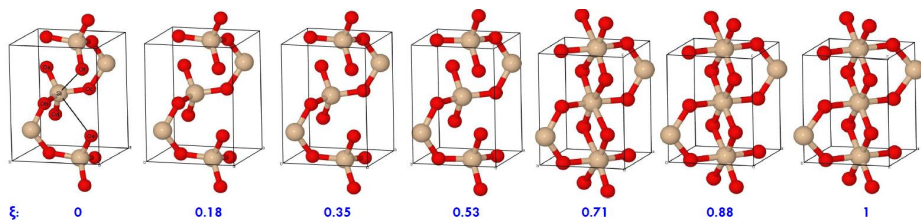
Calculated enthalpy profile along the transition path.



3.24

A representation of α -cristobalite structure showing (black lines) prefigured stishovite Si-O new bonds .

these internal and cell changes are compatible with the reconstructive character of this transformation.

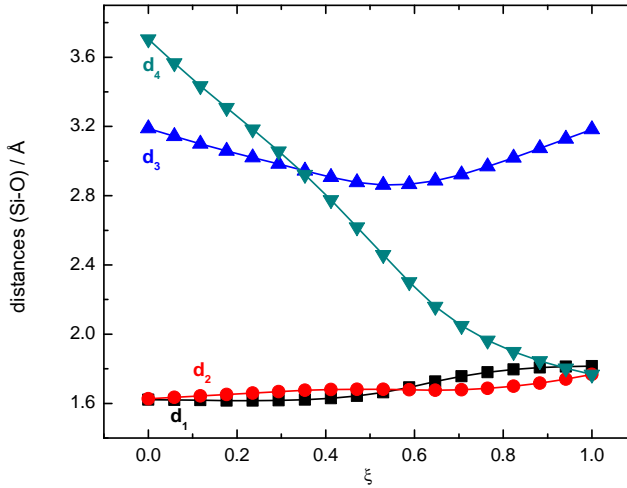


3.25

Sequence of structural changes from α -cristobalite to stishovite along the transformation coordinate.

In figure 3.26, we show how the most relevant Si-O distances progress along the studied transition path. Initially ($\xi=0$, α -cristobalite), the shortest Si-O distance is 4-fold degenerated, but it splits into two double degenerated ($2 + 2$) distances, d_1 and d_2 , as ξ departs from 0. In the first part of the transition path, the distance corresponding to Si-O_a and Si-O_d (d_2) increases faster than that corresponding to Si-O_b and Si-O_c (d_1). In the second part, the trend inverts, and at the transition state the four distances become equal. Beyond this point, d_1 remains longer than d_2 . We now focus on the key distances of the transformation, the one that experiences the largest reduction. It has the label d_4 in figure 3.26. It is also doubly degenerated (Si-O_e and Si-O_f, see figure 3.24) and has an initial value as large as 3.7 Å. At the end of transformation ($\xi=1$, stishovite), d_4 becomes equal to d_2 with a value close to 1.8 Å, thus belonging to the first coordination sphere of Si in this phase, and suggesting the creation of two new Si-O bonds. Another doubly degenerated Si-O distance (d_3) that is worth exploring involves two oxygens that belong to the second coordination sphere of Si in α -cristobalite (one of them, O_g, is displayed in figure 3.26; the other one is not represented for clarity). The d_3 value is initially 3.2 Å, and decreases in the first part of the transition path, but recovers the original distances at the end of transformation. In summary, it is remarkable to conclude that not the next nearest oxygen neighbors to Si, but the two oxygen atoms at the third coordination sphere are the ones involved in the creation of the new Si-O bonds.

O’Keeffe and Hyde [86] proposed a relation between α -cristobalite and stishovite based on the change of a tilt angle (δ), defined as the angle of rotation around the C_2 axis of the tetrahedra with respect to the orientation in $C9$ structure ($Fd3m$, ideal β -cristobalite). In the stishovite, δ reaches its limit value of 45° . Along with this tilt angle, one must take into account additional displacements of the silicon and oxygen atoms to really achieve octahedral symmetry around cations. The authors supposed that likely during the transformation the cation and anion shifts would occur simultaneously. In our model, the silicon atoms move in the ab plane toward the center (Si with $z=0$ and $z=1$) and corners (Si with $z=0.25$ and $z=0.75$) of the cell along the square diagonals ($x=y$ and $y=1-x$, respectively) with change in x proportional to the trans-



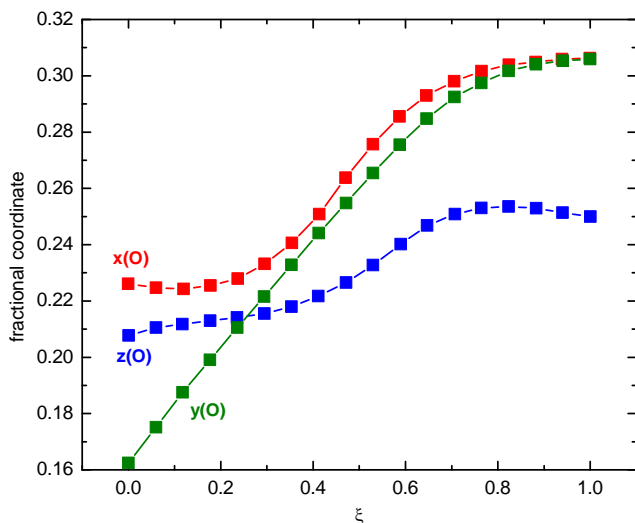
3.26

Evolution of relevant Si-O distances along the transition path. Each distance is 2-fold degenerated and corresponds to two oxygen atoms: at $\xi=0$ (α -cristobalite), d_1 and d_2 result in 4-fold coordination; at $\xi=1$ (stishovite), d_1 , d_2 and d_4 result in 6-fold coordination. d_3 corresponds to Si-O_g distance.

formation coordinate ξ . During the whole process, the silicon displacement toward its stishovite position is accompanied by displacements of oxygens as illustrated by the change in the coordinates of O_e displayed in figure 3.27.

Actually, tetrahedra in α -cristobalite are not strictly regular, and along the transition path each SiO₄ unit deforms to accept two new bonds. In this context, two tilt angles are needed to define the rotation of the plane O_a-Si-O_d (δ_1) and the rotation of the plane O_b-Si-O_c (δ_2). These planes are perpendicular in a regular tetrahedra. The tilt angles in α -cristobalite at 0 GPa are 20.2° and 19.4° (with the experimental value [97] being 23.3°). When α -cristobalite is compressed to 6 GPa, these angles increase to 35.9° and 33.3°. Along the transition path at constant pressure (6 GPa), both tilt angles continue to increase up to 45° (stishovite phase), but δ_1 approaches faster than δ_2 to this limit. $\delta_1=45^\circ$ implies $x_O=y_O$ and $\delta_2=45^\circ$ implies $z_O=0.25$.

The sum of three factors, traslational of original tetrahedra, their rotation, and the cell deformation, can be analyzed in terms of three steps in the transformation path. First, an increase of δ_1 implies a decrease of the x coordinate and an increase of the y coordinate of oxygen atom O_e, but simultaneously O_e displaces along the square diagonal following the movement of its attached silicon atom, increasing both x and y coordinates. As illustrated in figure 3.28, the global effect is a nearly constant x coordinate and a continuous increasing of y coordinate from $\xi=0$ to approximately 0.3 when O_e, x , and y coordinates have taken a similar value and then the oxygen atom is close to the square diagonal. This first stage of the transformation is accom-



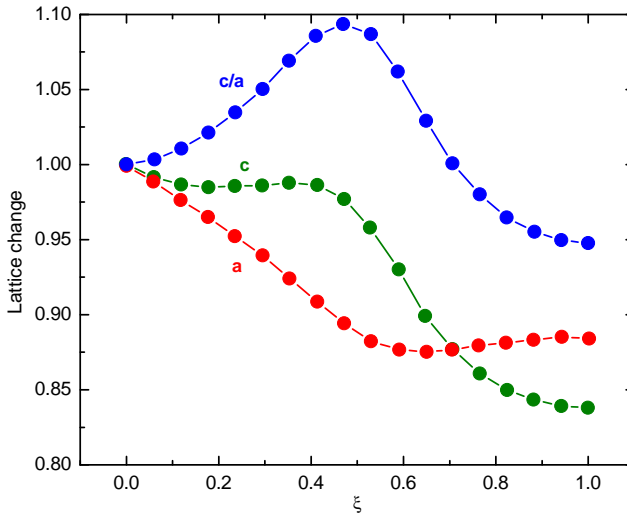
3.27

Oxygen atom coordinates along the transition path.

panied by a shortening of a and b axes (see Figura 3.28), whereas the c axis is held nearly constant. The translation movement leads to the opening of the angle $O_b\text{-Si-O}_c$, whereas the distances Si-O_b and Si-O_c (d_2) are constrained to moderate values by the cell contraction. Rotation around δ_2 can be followed in $z(O)$ coordinate that increase from approximately $\xi=0.4$ to 0.7 until a value close to 0.25 is reached. The displacement of O_e along the square diagonal continues in this stage. Now the c axis begins to decrease faster than $a=b$ leading to a maximum in the c/a ratio slightly before the maximum of enthalpy. Finally, in a third stage, the O_e nearly stops moving, whereas Si continues its displacement to its final position as imposed by the choice of the transformation coordinate. In this final phase, the $a=b$ axis does not change, whereas the c axis continues decreasing down to its final value.

3.3.4.3 Transition path: chemical bonding.

In quantitative terms, tables 3.29 and 3.30 gather the information on ELF attractors for α -cristobalite and stishovite, respectively. These critical points can be related to five chemical entities: Si and O cores (C_i), O lone pairs (LP_i), Si outer cores (L_i), and Si-O bonds (B_i). We can also characterize the valence basins by the number of core basins with which they share a boundary. This number is called the synaptic order. Monosynaptic basins correspond to the lone pairs (LP_i), and disynaptic basins correspond to two-center bonds (B_i) [101]. Thus, there are one monosynaptic and two disynaptic basins in α -cristobalite, whereas in stishovite the number of basins



3.28

Lattice change along transition path.

around oxygen increases to two monosynaptics and three disynaptics. The ordering ELF values (remember that $\eta=1$ denotes the highest probability of finding localized electron pairs) shows that the separation of these basins follows the same sequence as in the list above. notice that η differences (except for core basins) are small, which makes more difficult the separation between LP_i , L_i and B_i basins. Along with the increasing number of bonds 4 to 6 (multiplicity has to be taken into account tables 3.29 and 3.30 are analyzed), there is a splitting of the O lone pair and the Si outer core in stishovite with respect to α -cristobalite. These three topological features have been evaluated across the transition path. We have also integrated the electron density within the volume space of the oxygen basins of the low and high pressure phases. We find that the core remains untouched (2.16 electrons in both structures), whereas the electron population of the lone pairs change from 6.87 in α -cristobalite to 4.46 (2.21 + 2.25) in stishovite, and that of the bonding basins from 2.41 (1.33 + 1.08) in α -cristobalite to 3.13 (1.14 + 0.83 + 0.83) in stishovite. It is apparent that in the formation of new Si-O bonds a conversion of lone pair basins into bonding ones occurs.

We would like to bring the attention first to the geometrical arrangement of the Si outer core attractors (see tables 3.29 and 3.30 and figure 3.31). As previously found in other crystal [102], the position of these attractors minimizes their mutual repulsion extending VSEPR (valence shell electron pair repulsion) to just an EPR theory because (outer) core electrons also obey the same rules as valence ones. In the case of α -cristobalite, the outer core attractors are tetrahedrally situated along directions

3.29

Attractors or maxima ((3,-3) critical points) found for α -cristobalite. Positions (x,y,z), multiplicities (M), ELF value at the critical point (η), and chemical meaning (CHM) are collected.

x	y	z	M	η	CHM
0.3300	0.3300	0.0000	4	0.9999	C(Si)
0.2260	0.1625	0.2080	8	0.9999	C(O)
0.7458	0.3041	0.0223	8	0.8886	LP(O)
0.2910	0.2521	0.1564	8	0.8456	B ₁ (Si-O)
0.2089	0.0383	0.2305	8	0.8523	B ₂ (Si-O)
0.3388	0.2727	0.9927	8	0.8687	L ₁ (Si)
0.3462	0.3612	0.9650	8	0.8687	L ₂ (Si)

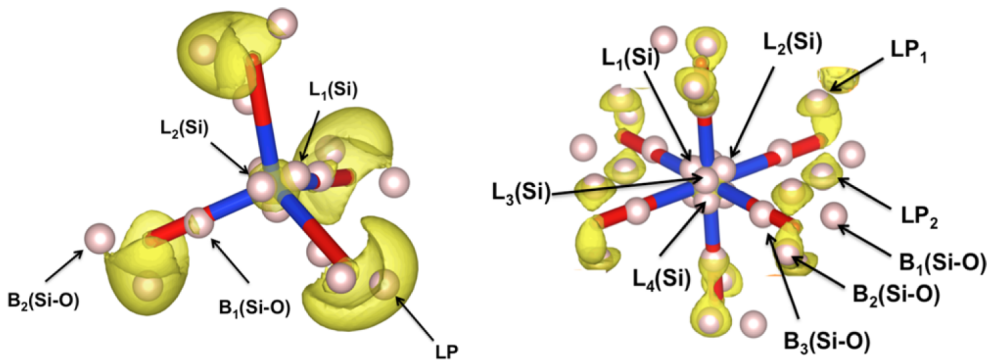
3.30

Attractors or maxima ((3,-3) critical points) found for stishovite. Positions (x,y,z), multiplicities (M), ELF value at the critical point (η), and chemical meaning (CHM) are collected.

x	y	z	M	η	CHM
0.5000	0.5000	0.0000	4	0.9999	C(Si)
0.3059	0.3059	0.2500	8	0.9999	C(O)
0.1979	0.1979	0.2500	8	0.8802	B ₁ (Si-O)
0.3628	0.3628	0.1599	8	0.8484	B ₂ (Si-O)
0.6372	0.6372	0.8401	8	0.8485	B ₃ (Si-O)
0.1040	0.7062	0.5000	8	0.8752	LP ₁ (O)
0.3960	0.2062	0.2500	8	0.8752	LP ₂ (O)
0.5325	0.4675	0.9625	8	0.8673	L ₁ (Si)
0.0325	0.0325	0.2875	8	0.8673	L ₂ (Si)
0.0131	0.9349	0.7500	8	0.8674	L ₃ (Si)
0.9349	0.0131	0.7500	8	0.8674	L ₄ (Si)

crossing the centers of the faces of the O₄ tetrahedron surrounded Si, whereas in the stishovite phase these attractors form a cube, which is the dual polyhedron of the SiO₆ octahedron. This new arrangement of the L_i(Si) attractors is only detected at the final stage of the transition (ζ 0.88) probably due to the similar values they have in both structures.

Concerning the oxygen lone pair attractor in α -cristobalite (see also figure 3.31), it splits progressively as we displace across the transition path, but it is not until ζ = 0.65 when it evolves into two lone pair and one bonding attractors. Thus, in the stishovite structure, each oxygen is bonded to three silicon atoms (planar-triangular geometry) with two lone pairs localized above and below this bonding plane, as de-



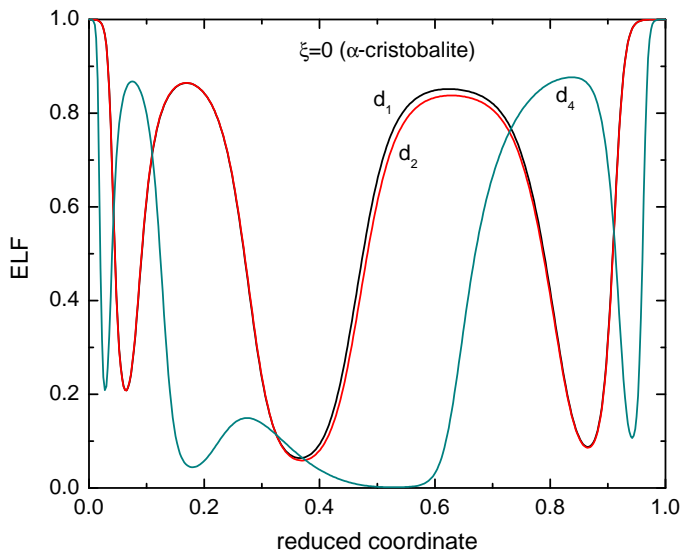
3.31

Tetrahedral (α -cristobalite) and octahedral (stishovite) coordinations. White spheres are critical points (CP): LP (lone pairs), B (bonds), and L (outer core). Banana-shaped isosurfaces (yellow) represent lone pairs.

picted in figure 3.31.

Finally, we directly analyze the emergence of the new Si-O bonds. By means of ELF profiles plotted in figure 3.32 and 3.33, it is possible to distinguish the main differences between the initial and final structures as regards the three Si-O profiles involved in the oxygen coordination spheres of Si that participate in the transformation (see figure 3.26). These distances are denoted by d_1 (Si-O_a or Si-O_d), d_2 (Si-O_b or Si-O_c) and d_4 (Si-O_e or Si-O_f) (figure 3.24 shows O labels). To plot the curves for the three distances in the same figure, we use a reduced coordinate with a value to 0 corresponding to the Si atom and a value of 1 for the O atom position. This reduced coordinate is not to be confused with the transformation coordinate ζ .

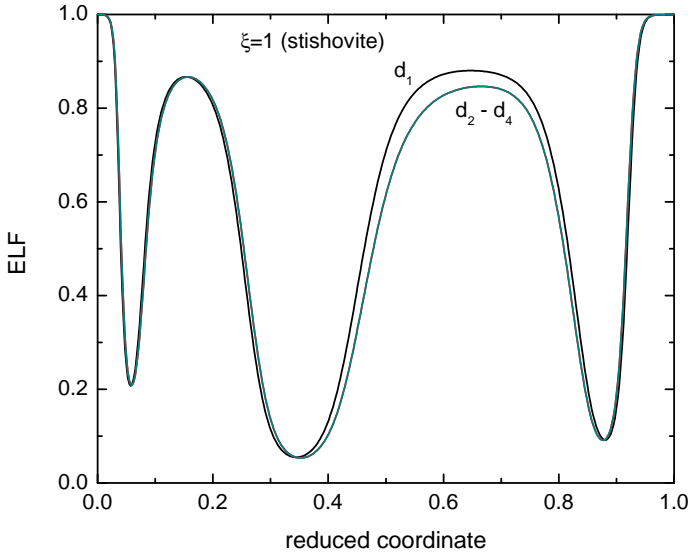
Just to introduce the main information from these profiles to those not familiar with the ELF analysis, it is illustrative to associate the regions between two minima with chemical Lewis entities. Thus, d_1 y d_2 curves for α -cristobalite, and d_1 , d_2 , and d_4 for stishovite show the same features separated by three minima along the reduced coordinate: Si core, Si outer core, Si-O bond, and O core. It is apparent how the curve corresponding to the largest shape with two minima at around 0.55 and 0.95 that enclose a lone pair basin for the O atom. Other minor features of this curve, as the shoulder around 0.3 in figure 3.32, have to do with projections on this line of ELF values related to other atoms, and are not discussed now. Because each curve has a 2-fold multiplicity, we can conclude that the ELF profile between the two minima around 0.4 and 0.9 is a clear signature of the Si-O chemical bond in SiO₂.



3.32

ELF profile for α -cristobalite. ELF values versus a Si-O reduced distance (0 for Si, 1 for O) are drawn.

Now, we can monitor the bond reorganization that accompanies the phase transition along the $P4_12_12$ path. This can be done analyzing the changes in the ELF profile associated with d_4 (Si-O_e or Si-O_f) curve as the transformation coordinate moves forward from α -cristobalite ($\zeta = 0$) to stishovite ($\zeta = 1$). Figure 3.34 displays such information at five stages of the transition path denoted by an increasing of the ζ coordinate from 0 to 1. Although there is not an unequivocal indicator of the change in the nature of the profile, it can be established that the formation of the new bonds is achieved between $\zeta = 0.53$ and $\zeta = 0.71$. The mean value within this interval corresponds to $d(\text{Si-O})$ around 2.0 Å and a $H(\zeta)$ value relative to the initial α -cristobalite structure of approximately 50 kJ/mol. Some features of the d_4 curve help to suggest the emergence of two Si-O bonds in this interval: (i) disappearance of the shoulder, (ii) nonzero values for ELF around 0.5 in the reduced coordinate plot, and (iii) a progressive transformation of the O lone pair region into a more symmetric shape close to the two existing ones in the d_1 and d_2 curves. We recall that the split of the O lone pair discussed above produces two new Si-O bonds at ζ around 0.65. It is also to be emphasized that equivalent curves for d_1 and d_2 present negligible modifications along the transition path with respect to the similar curves found for α -cristobalite and stishovite. Thus, this transition path does not involve any bond breaking but the creation of two new primary Si-O bonds.



3.33

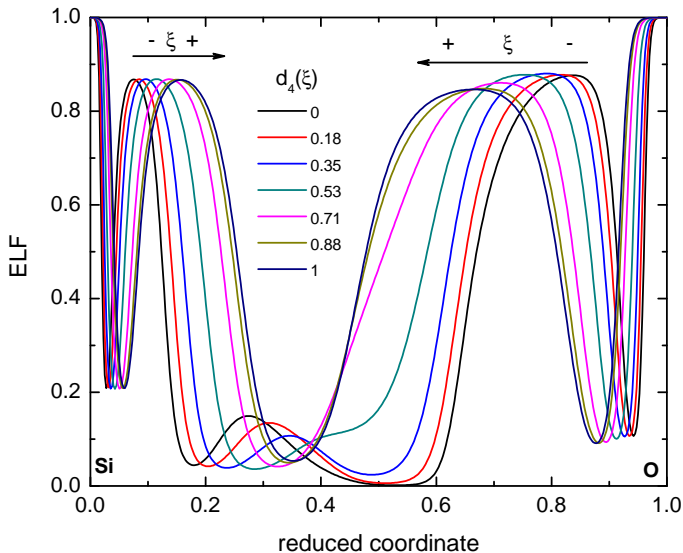
ELF profile for stishovite. ELF values versus a Si-O reduced distance (0 for Si, 1 for O) are drawn.

3.3.5

Conclusions.

α -Cristobalite and stishovite polymorphs of silica manifest very different responses to hydrostatic pressure. At normal conditions, the unit cell volume of α -cristobalite is almost twice that of stishovite, whereas at 6 GPa the ratio has reduced to ca 1.5. This is a consequence of the 6-fold coordination of Si in stishovite and its bulk modulus (around 300 GPa) as compared to the 4-fold coordination of Si in α -cristobalite and its low B_0 value (around 10 GPa). Our first-principles simulations are able to quantitatively account for this different pressure behavior of the two silica polymorphs. Extensive optimizations within the $P4_12_12$ space group of α -cristobalite do not reveal previously reported $X-I$ -like or orthorhombic $C222_1$ phases [80], but the same structure with obviously different cell parameters and atomic coordinates.

By following a martensitic (static) approximation, the α -cristobalite \rightarrow stishovite phase transition can be smoothly modeled using the $x = y$ fractional coordinate of Si as the transformation coordinate under the common $P4_12_12$ space group. This is a reconstructive transformation with a volume collapse around 34% and an energetic barrier of less than 100 kJ/mol at $\xi = 0.55$. Along this transition path, two oxygen



3.34

ELF profile along the d_4 reduced coordinate for values of the transition coordinate ranging from $\tilde{\zeta} = 0$ to $\tilde{\zeta} = 1$. Arrows indicate progression of the transformation.

atoms from the third coordination sphere of Si create new Si-O chemical bonds when they approach a Si atom at a distance close to 2.0 Å. No bond breaking is found. As a result, the original bond network changes toward a more efficient atomic packing with greater coordinations for Si (4 to 6) and O (2 to 3). The ELF topological analysis reveals that Si outer core attractors change from tetrahedral to cubic symmetry, whereas the O lone pair splits into two lone pairs and one bonding attractor. The most apparent feature along this transition path, the emergence of two new Si-O chemical bonds, is located once the energetic barrier has been overcome, as was already detected in other reconstructive phase transformations.

3.4

First-principles study of structure and stability in Si-C-O-based materials.

3.4.1

Sinopsis.

En el capítulo Introducción se plantean ciertas cuestiones abiertas en el área de la Ciencias de la Tierra y Ciencia de Materiales, considerando las analogías y diferencias entre los polimorfos de CO_2 y SiO_2 . En concreto, cuando estos sistemas se encuentran sometidos a altas presiones, ambos sistemas presentan más analogías que diferencias desde un punto de vista estructural. Ante estas premisas iniciales y recientes trabajos experimentales que ponen de manifiesto la posible existencia de un *carbonato de silicio*, se llevan a cabo una búsquedas restringidas por analogías estructurales empleando los conceptos químicos de Zintl-Klemm aplicados a óxidos.

En este trabajo se lleva a cabo un estudio de la estabilidad de compuestos SiCO bajo presión, en concreto estudiamos la reacción de descomposición de estos hipotéticos compuestos en sus óxidos simples: CO_2 y SiO_2 . Debido a estudios experimentales previos, donde ponen de manifiesto la posible formación de unidades carbonato (CO_3), elegimos la estructura UB_2O_6 (borato de uranio). Esta estructura fue seleccionada después de llevar a cabo una búsqueda pormenorizada de compuestos ternarios (óxidos) compatibles con los entornos carbonatos. Las estequiometrías estudiadas reponen a la fórmula empírica general $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{24}$ ($x=4-11$, $y=1-8$, $x+y=12$).

Este estudio nos permite entender el role que tienen Si y C en la estabilización de las diferentes estructuras SiCO propuestas. El contenido de carbono junto con el efecto de la presión (22.5 a 30 GPa) en las reacciones de descomposición propuestas son las dos variables de estudio consideradas. Aunque todas las estructuras propuestas son inestables frente a la descomposición, es de destacar que las estructuras con bajo contenido en C tienden a desestabilizarse más por efecto de la presión, mientras que las estructuras con mayor contenido de C tienden a estabilizarse por efecto de la presión. De todas las estequiometrías estudiadas, parece ser que SiC_2O_6 es la estructura más plausible para la estructura SiCO . Este resultado nos ayuda, ya que lo consideramos como punto de partida a la hora de llevar a cabo la búsqueda de estructuras empleando algoritmos evolutivos.

Adicionalmente, los valores de la rejilla (p, V) se ajustan a la ecuación de estado de Murnaghan. En estos ajustes fijamos en valor de B'_0 a 3.5 y 4. Las conclusiones que sacamos de estos ajustes es que las sustituciones de Si por C hace que el volumen de la celda unidad disminuya para las diferentes estequiometrías evaluadas. Además, a mayor contenido de C, mayor es el módulo de compresibilidad. Así, la

estequiometría con más C, SiC_2O_6 , presenta un módulo de compresibilidad mayor.

Este estudio podría considerarse en las posibles nuevas vías de síntesis de esta familia de materiales. Además pone de manifiesto los resultados obtenidos por Santoro *et al.*, cuyos experimentos revelan la existencia de un óxido novel en condiciones extremas que se puede resumir en la ecuación: $x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2(x+y)}$.

3.4.2

Introduction.

The analogies and differences between the stability and reactivity of CO₂ and SiO₂ polymorphs have been the subject of several investigations [103–105]. Although both compounds belong to the group IV oxides, they are remarkably different under ambient conditions: CO₂ is a molecular gas, and SiO₂ is a crystalline solid. However, such differences progressively vanish at extreme conditions. Thus, although isolated CO₂ molecules are characterized by double bonds, the bonding pattern changes dramatically in the solid state at extreme conditions of pressure (p) and temperature (T). Non-molecular CO₂ crystalline phases in close resemblance to high-pressure SiO₂ polymorphs have been discovered above 30 GPa [106–109].

Such structural similarities suggest the possible existence of exotic mixed oxides based on silicon and carbon, which will be referred to as SiCO compounds. Only few theoretical efforts have been invested to face this attractive, yet difficult challenge. Considering α -quartz (SiO₂) as the reference structure, da Silva *et al.* [110] carried out a molecular dynamics study with the aim of proposing crystalline structures for SiCO-based compounds. A hypothetical α -quartz silicon oxycarbide (Si_{1-x}C_xO₂) was then generated by replacing Si atoms with C ones. This strategy provided two potential and competing crystalline phases, though an *ab initio* study of the (meta)stability of these compounds was not undertaken. Other density functional theory calculations were performed by Aravindh *et al.* [111] by assuming that SiO₂, CO₂, and their alloys took a β -cristobalite-like structure. In that work, the authors found that, despite mixed SiO₂-CO₂ alloys do not appear to be thermodynamically stable at ambient pressure, it might be possible to create them in metastable forms. They observed some tendency for C atoms in polymeric phases to prefer three-fold coordination rather than fourfold coordination.

Recently, Santoro *et al.* [109] succeeded in the synthesis of a silicon carbonate phase, which was obtained by reacting silicalite and fluid CO₂ in a diamond anvil cell at 18-26 GPa and 600-980 K. Interestingly, their spectroscopic results were in agreement with the observations of Aravindh *et al.* [111] predictions. These experiments definitively reveal a unique oxide chemistry at extreme conditions, which can be summarized in the chemical equation $x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2(x+y)}$, thus opening routes for the synthesis of a novel class of chemical compounds of interest in different scientific areas, from geochemistry to material science.

In this article, we study the stability of SiCO-based materials under pressure, with specific emphasis on the decomposition reaction of these hypothetical compounds into their simple oxides: SiO₂ and CO₂. Since no clues about the possible structure of potential SiCO compounds are available, we choose a monoclinic (space group C2/c, Z=4) reference structure for our first-principles electronic structure

calculations. This choice is justified by the expected analogy with the structure of UB_2O_6 [112] using well-established crystal-chemistry concepts based on the Zintl-Klemm concept applied to oxides [113]. This reference structure has been selected after a careful and systematic search among simple lattices of ternary compounds compatible with the carbonate-like environment proposed for C in the new synthesized SiCO compound [109]. Several U/Si and B/(C,Si) substitutions have been considered, as detailed in the following section.

This crystal modeling allows us to understand the different role played by Si and C in the stabilization of SiCO-based materials. The carbon content, along with the influence of hydrostatic pressure in the decomposition enthalpy, are the two variables considered in our study. After presenting the crystallographic models and the computational details, we evaluate and discuss the calculated decomposition enthalpies for several compounds within the stoichiometries involved in the general chemical formula $Si_xC_yO_{24}$ ($x=4-11$, $y=1-8$, $x+y=12$). Our analysis is completed with the calculation of the static equations of state (EOS) for all the optimized structures. The conclusions are summarized at the end of the paper.

3.4.2.1 Modeling stoichiometries.

The cell parameters and atomic positions of the reference UB_2O_6 structure are listed in table 3.35 [112]. Our calculations are performed making use of the conventional monoclinic cell containing 4 formula units. With the aim of extending the number of potential stoichiometries and atomic environments for C and Si in this monoclinic lattice, it is pertinent to substitute the eight B sites for C and Si atoms. Boron atoms are in threefold coordination with oxygen (BO_3), and the uranium atoms are in six-folds coordination (UO_6) (see figure 3.36).

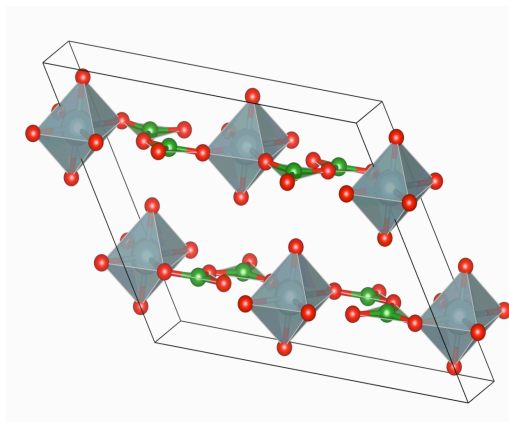
3.35

Lattice parameters and internal coordinates of the UB_2O_6 structure.

Atom type	Wyckoff position	x	y	z
U	4e	0.00	0.2407	0.25
B	8f	0.3013	0.1484	0.2509
O	8f	0.1026	0.2433	0.7562
O	8f	0.2983	0.1830	0.7614
O	8f	0.0893	0.2439	0.4487

Space group $C2/c$, $Z=4$. $a=12.504\text{\AA}$, $b=4.183\text{\AA}$, $c=10.453\text{\AA}$, and $\beta=122.18^\circ$

Since the experiments of Santoro *et al.* [109] suggested the existence of carbonate units (CO_3), the reference structure should be rewritten as $U_4[B_nB'_{8-n}]O_{24}$ ($n=1-8$), where we have distinguished two types of boron atoms: B and B'. The SiCO config-



3.36

Reference structure, UB_2O_6 . Gray, green and red spheres represent uranium, boron and oxygen atoms, respectively. Boron (Uranium) atoms are tri(hexa)-coordinated to oxygen atoms.

urations are built just substituting U and B' for Si and B for C. Notice that n stands for the number of carbon atoms in the chemical formula above. Therefore, up to eight different stoichiometries involving different content of threefold coordinated carbon are to be considered (see table 3.37). These structures can be generalized in the following carbon silicate or silicon carbonate chemical formula: $Si_xC_yO_{24}$, $x=4-11$, $y=1-8$, with $x+y=12$. In addition, for some of these stoichiometries, more than one isomeric structure is compatible depending on the specific B and B' atoms chosen to be replaced by C and Si, respectively. This results in C-D, E-F and G-H isomers for $Si_4[C_3Si_5]O_{24}$, $Si_4[C_4Si_4]O_{24}$ and $Si_4[C_5Si_3]O_{24}$, respectively. Although the stoichiometries are the same for each pair of isomers, the environments are different, leading to energetically non-equivalent structures with the same carbon content. As a result, the final number of different SiCO-based compounds examined is eleven, covering a carbon content (defined as the ratio $n/8$) ranging between 0.125 and 1.

3.4.2.2 Calculation details.

We perform first-principles enthalpy calculations within framework of the density functional theory (DFT) with a plane-wave pseudopotential approach, as implemented in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [18]. We use the projector augmented wave (PAW) all-electron description of the electron-ion-core interaction [49] and the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient exchange-correlation functional (PBE) [20]. Brillouin zone integrals were approximated using the method of Monkhorst and Pack [21], and the energies were converged with

3.37

Chemical formula and number and type of symmetry-in-equivalent SiCO configurations for each carbon content.

Carbon atoms	Structure	Carbon content	Structures(Fig. 3.40)
1	Si ₄ [CSi ₇]O ₂₄	0.125	1 (A)
2	Si ₄ [C ₂ Si ₆]O ₂₄	0.250	1 (B)
3	Si ₄ [C ₃ Si ₅]O ₂₄	0.375	2 (C-D)
4	Si ₄ [C ₄ Si ₄]O ₂₄	0.500	2 (E-F)
5	Si ₄ [C ₅ Si ₃]O ₂₄	0.625	2 (G-H)
6	Si ₄ [C ₆ Si ₂]O ₂₄	0.750	1 (I)
7	Si ₄ [C ₇ Si ₁]O ₂₄	0.875	1 (J)
8	Si ₄ [C ₈]O ₂₄	1.000	1 (K)

$$\text{Carbon content} = \text{Carbon atoms}/8$$

respect to the k -points density and the plane-wave cutoff (600 eV).

Guided by the experimental conditions under which the silicon carbonate phase was stabilized [109] and the known overestimation of pressure by the PBE functional, we restricted our calculations to a hydrostatic pressure window between 22.5 and 30 GPa. It is expected that temperature plays a crucial role in kinetics (energy barrier) but not in the thermodynamics of the decomposition reaction. Therefore, only static (zero temperature and zero point vibrational contributions neglected) results will be presented here.

Due to the consideration of static conditions, enthalpy, $H=E+pV$, is the most suitable thermodynamics potential in our study, where E is the energy and V the volume, and all the quantities are considered per formula unit. We perform enthalpy calculations for the different SiCO configurations as well as for SiO₂ stishovite and the so-called phase III of solid CO₂, since they are the thermodynamically stable phases in the proposed pressure range. In particular, 4x8x4, 6x6x8 and 6x6x6 k -meshes were employed for the SiCO structures, SiO₂-stishovite and CO₂-III, respectively. Full structural relaxations of both lattice parameters via conjugate-gradient minimization of the enthalpy using the Hellmann-Feynman forces on the atoms and stresses on the unit cell. The geometry relaxation was considered to be complete when the total force on atoms was less than 1 meV/Å.

Additionally, the (p,V) calculated points have been described using the Mur-naghan equation of state [114]:

$$V(p) = V_0 \left(1 + B_0' \frac{p}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B_0'}} \quad (3.7)$$

where V_0 is the zero-pressure volume, and B_0 and B_0' are the bulk modulus and its pressure derivative, respectively, both evaluated at zero pressure. The results are summarized in table 3.41. The pressure derivative of the bulk modulus has been fixed to 3.5 and 4, which are typical values observed in oxides [115]. This option minimizes the relative uncertainty in the numerical determination of B_0 since large covariance terms between B_0 and B_0' are usually present in the fitting procedure.

3.4.3

Results and discussion.

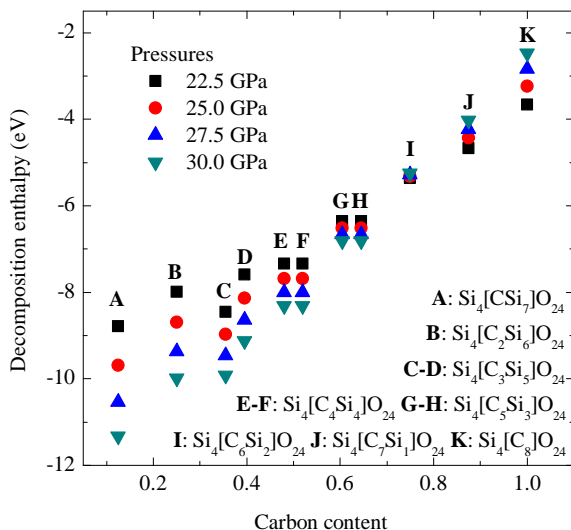
In order to study the stability of the optimized structures summarized in table 3.37, the decomposition enthalpy into their binary oxides has been calculated. We consider the general chemical reaction $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2(x+y)} \rightarrow x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2$ and evaluate $\Delta H_r = xH_{\text{SiO}_2} + yH_{\text{CO}_2} - H_{\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2(x+y)}}$ at four different pressures: 22.5, 25, 27.5 and 30 GPa. The decomposition enthalpy of the different SiCO structures as a function of the carbon content is plotted in figure 3.38. Specific pressure-volume data for SiO_2 stishovite, CO_2 -III and SiCO structures with Si_2CO_6 , SiCO_4 and SiC_2O_6 stoichiometries, along with the associated volume changes involved in their formation are also collected in table 3.39. Analysis of these results allows us to draw some conclusions regarding the role played by pressure and carbon content in the chemistry of SiCO-based materials.

3.39

Unit formula volumes of stishovite (SiO_2), phase III (CO_2), $\text{Si}_4[\text{C}_4\text{Si}_4]\text{O}_{24} \equiv \text{Si}_2\text{CO}_6$, $\text{Si}_4[\text{C}_6\text{Si}_2]\text{O}_{24} \equiv \text{SiCO}_4$ and $\text{Si}_4[\text{C}_8]\text{O}_{24} \equiv \text{SiC}_2\text{O}_6$ at selected pressures. The volume changes (ΔV (%)) involved in the formation of the SiCO compounds (inverse reaction to the decomposition process) are also indicated.

p (GPa)	SiO_2 (Z=2)	CO_2 (Z=4)	$\text{Si}_4[\text{C}_4\text{Si}_4]\text{O}_{24}$ (E-F)		$\text{Si}_4[\text{C}_6\text{Si}_2]\text{O}_{24}$ (I)		$\text{Si}_4[\text{C}_8]\text{O}_{24}$ (K)	
	V (Å/Z)	V (Å/Z)	V (Å)	ΔV (%)	V (Å)	ΔV (%)	V (Å)	ΔV (%)
22.5	22.450	26.875	309.57	7.8	293.20	-0.93	277.35	-9.0
25.0	22.305	26.265	304.26	7.3	288.65	-0.95	273.51	-8.6
27.5	22.160	25.720	299.82	7.0	284.86	-0.84	270.36	-8.2
30.0	22.025	25.227	295.66	6.7	281.29	-0.78	267.37	-7.8

The first general remark to emphasize is the exothermic character ($\Delta H_r < 0$) of the decomposition process, regardless the stoichiometry of the SiCO compound and the pressure involved in the reaction. As a result, these structures are not thermodynamically stable, releasing between 100 and 250 kcal/mol after decomposition into



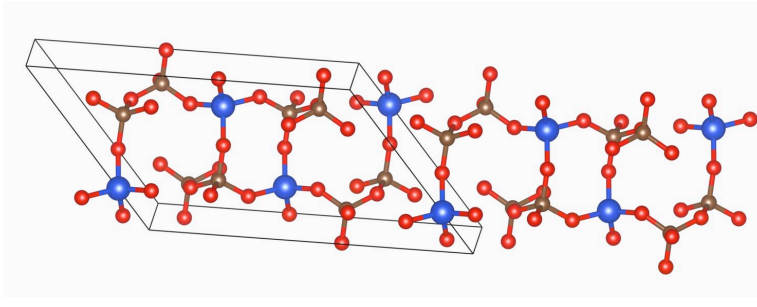
3.38

Decomposition enthalpy versus carbon content for all the SiCO configurations at selected pressures. For sake of clarity, although the C and D structures have the same carbon content, the corresponding enthalpy values are slightly shifted to the *left/right*. The same applies to the E-F and G-H structures.

SiO₂ stishovite and CO₃-III. This fact agrees with the difficulty in finding crystalline forms containing simultaneously C, Si and O, and reinforces the well-known fact that CO₂ presents difficulties to become part of a solid solution [116]

It is now interesting to explore the combined influence of pressure and carbon content on ΔH_r . Bringing together these two factors in our simulations allows us to explore the existence of potential SiCO-based materials, since at the Earth depths corresponding to the pressure window of our simulations, traces of carbon have been found, and Si and O are common elements of many minerals [117, 118]. The results are summarized in figure 3.38.

It is observed that in those structures with carbon content below 0.75, a pressure increase favors the decomposition process, but the effect is reversed as the carbon content increases. Thus, it is predicted that pressure has negligible influence on ΔH_r in the structure with a carbon content of 0.75 (I configuration: Si₄[C₆Si₂]O₂₄ \equiv SiCO₄), whereas for the J and K stoichiometries (Si₄[C₇Si]O₂₄ and Si₄[C₈]O₂₄ \equiv SiC₂O₆), where the carbon content is higher, the role of pressure makes ΔH_r to increased around 35 kcal/mol from 22.5 to 30 GPa. Globally, it is interesting to condense the



3.40

SiC_2O_6 monoclinic structure. Lattice parameter: $a=12.651 \text{ \AA}$, $b=4.133 \text{ \AA}$, $c=8.011 \text{ \AA}$, $\beta=129.9^\circ$. Wyck-off positions: Si(4e) (0,0.9808,0.75), C(8f) (0.3270,0.2274,0.3145) and O(8f) (0.1219,0.1970,0.7886) (0.2971,0.1177,0.0.7741) (0.0738,0.2465,0.4634). Brown, red and blue spheres represent carbon, oxygen and silicon atoms, respectively.

combined action of the two factors in these general rules: (1) the effect of increasing pressure changes from favoring to disfavoring the decomposition reaction as the carbon content increases, and (2) the decomposition reaction is less exothermic ($|\Delta H_r|$ decreases) as the carbon content increases for a given pressure. As a result, we found that SiC_2O_6 is the most plausible stoichiometry with the lowest value for $|\Delta H_r|$. Figure 3.40 shows this structure with the unit cell description in the caption.

These results can be explained taking into account that pressure favors processes encompassing volume reductions [119], and these can be achieved by increasing the carbon content, as illustrated in table 3.39. For each of the pressures examined, there is a continuous tendency to reduce the total volume involved in the reaction of formation of the SiCO compound (ΔV) as the carbon content increases. Thus, the highest volume reduction is found for the formation of SiC_2O_6 .

The reason why is not difficult to understand has to do with the compressibilities of the three compounds involved in the reaction. In table 3.41, we collect B_0 values corresponding to all the SiCO stoichiometries examined in this work. For CO_2 -III and SiO_2 stishovite, our computed values are 7.6 GPa and 260 GPa, respectively. Since CO_2 -III is the most compressible reactant, a high y stoichiometric coefficient for CO_2 -III favors a great reduction of volume in the formation of a given SiCO compound:

$$\Delta V = \frac{V_{\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)}} - (xV_{\text{SiO}_2} + yV_{\text{CO}_2})}{xV_{\text{SiO}_2} + yV_{\text{CO}_2}} \times 100. \quad (3.8)$$

Besides, those compounds with higher carbon content are the ones with higher B_0 values (see table 3.41), thus also favoring the reduction of volume in the reaction.

3.41

Zero-pressure bulk modulus (B_0) and first pressure derivative of the bulk modulus (B'_0) for all the structures. B'_0 is fixed at 3.5 and 4. The range of B_0 comes from different parameters and uncertainties in the fitting procedure.

Carbon atoms	Structure (figure 3.40)	B_0 (GPa)	B'_0
1	A	44.9-31.9	3.5-4
2	B	52.7-39.7	
3	C-D	65.3-52.3	
4	E-F	71.9-58.9	
5	G-H	80.1-67.1	
6	I	89.7-76.7	
7	J	101.4-88.4	
8	K	113.7-100.6	

Both factors make SiC_2O_6 to be the compound with highest volume reduction.

For a given stoichiometry, pressure variations from 22.5 to 30 GPa play a lower role on ΔV values. If we look, for example, at the sequence of ΔV in SiC_2O_6 , it is found a slightly lower reduction of volume at the highest pressure compared with the value at 22.5 GPa. This fact does not contradict the result shown in figure ???. In energetic terms, we should consider the product $p\Delta V$, and this is greater in absolute value as the pressure increases making the decomposition reaction to be less favorable, in agreement with our discussion above.

3.4.4**Conclusions.**

In the search for relative stability of in SiCO-based compounds at high pressure, we have carried out a computational study of the chemical decomposition of eleven structures with varying stoichiometries into the binary oxides SiO_2 stishovite and CO_2 -III. We have evaluated how the influence of pressure and carbon content modify the enthalpy of the reactive process: $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2x+2y} \rightarrow x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2$. Although we found $\Delta H_r < 0$ for all SiCO structures analyzed, at high carbon content pressure tends to reduce their exothermic character. According to the results of our investigation, SiC_2O_6 is the most plausible stoichiometry. This agrees with the fact that this SiCO structure with the highest carbon content is less compressible than the corresponding decomposition products, due to the great concentration of the molecular CO_2 -III phase. This behavior suggests new synthetic routes of this family of materials.

3.5

Novel high-presures structures of SiCO. Evolutive searching.

3.5.1

Sinopsis.

Haciendo referencia al trabajo preliminar que llevamos a cabo [A. Morales-García *et al.* Theor. Chem. Acc. **132**:1308 (2013)], llevamos a cabo la predicción de compuestos *SiCO* en diferentes estequiometrías haciendo uso de algoritmos evolutivos. Este método nos permite predecir las estructuras cristalinas más estables y un importante número de estructuras metaestables para una composición dada a las condiciones $P - T$.

Llevamos a cabo búsqueda en el intervalo de presión 0-100 GPa considerando la reacción química: $x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)}$, con $Z=4$ como celda de simulación y con x e y tomando valores entre 1 y 3. De tal manera que las estequiometrías que evaluamos son las siguientes: Si_3CO_8 , Si_2CO_6 , SiCO_4 , SiC_2O_6 y SiC_3O_8 . Analizando sus entalpías de formación: $\Delta H = H(\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2x+2y}) - xH(\text{SiO}_2) - yH(\text{CO}_2)$, en el intervalo de presión de 0-100 GPa. En todas las estequiometrías, en condiciones normales son favorables sus óxidos binarios, pero estos óxidos ternarios tienden a estabilizarse por efecto de la presión. En todos los casos las curvas $H - p$ presentan un mínimo en torno a los 18-20 GPa. En dichas condiciones, los óxidos ternarios presentan la máxima estabilidad. Por encima de ese régimen de presión las estructuras tienden a descomposición. De todas las estequiometrías estudiadas, la SiC_2O_6 es la única que es estable en unas condiciones de presión muy próxima a la presión a la cual fue sintetizado el carbonato de silicio con Santoro *et al.*

Una vez que hemos determinado que la estequiometría SiC_2O_6 es la apropiada, se procede a la búsqueda de estructuras con dicha composición a diferentes condiciones de presión, dando como resultado una estructura monoclínica ($P2_1/c$). Analizando su estructura electrónica de bandas observamos que es aislante con un gap de 4.8 eV. Los análisis de la función ELF revelan el carácter covalente de las cuencas de enlace asociadas al enlace C-O y confirma el carácter iónico de los enlaces Si-O. Las curvas de dispersión de fonones analizadas a 27.5 GPa confirman su estabilidad dinámica. Las frecuencias en el rango $1518\text{-}1599\text{ cm}^{-1}$, asociadas a la tensión antisimétrica de C-O, están de acuerdo a los resultados experimentales reportados, donde se asignan en torno a los 1500 cm^{-1} , considerando que las frecuencias calculadas bajo la aproximación PBE tienden a sobreestimarse.

Este estudio, junto a otros experimentales, revela la posible existencia de un nuevo óxido ternario formado sólo por silicio, carbono y oxígeno. Este tipo de compuestos

pueden tener una importancia muy relevante en campos tan diversos como Ciencias de la Tierra y Planetaria o Ciencia de los Materiales.

3.5.2

Introduction.

Silicon dioxide (SiO_2) and carbon dioxide (CO_2) are isoelectronic group-IV-oxide with notably different at ambient conditions. CO_2 is a gas with carbon in twofold coordination and the molecule is held together by two strong double bonds. Molecular CO_2 is the main green house gas. On the other hand, SiO_2 exists only as a covalent solid with rich crystalline polymorphs such as quartz, cristobalite, coesite, stishovite etc. [120]. However, such differences progressively vanish at extreme conditions. Under increasing pressure, the molecular crystal phases of CO_2 can transform into extended covalent solids with crystalline structures similar to SiO_2 , such as CO_2 -V [121–123] or CO_2 -VI [103, 124]. In most of these extended covalent solids, the carbon atoms are in tetrahedral coordination bonded with four oxygen atoms. Recently, Lu *et al.* [125] reported an theoretical study about the evolution of carbon dioxide under pressure. They found two structures with carbon beyond 6-fold coordination of CO_2 .

These structural analogies at high pressure raise the question whether any Si-C-O crystalline phase may exist. Experimental [109] and theoretical [110,111] efforts have been invested to face this attractive, yet difficult challenge. Attending to the synthesis of a silicon carbonate phase [109], which was obtained by reacting silicalite and fluid CO_2 in diamond anvil cell at 18-26 GPa and 600-980 K, we performed study of the structure and stability of the $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{O}_2$ compound based on first-principles calculations [126]. We proposed a candidate structural UB_2O_6 ($C2/c, Z=4$) with carbonate units when substituting U and B for Si and C, respectively. After analysing the stability of different SiCO configurations generated replacing U and B' for Si and B for C in the conventional reference structure $\text{U}_4[\text{B}_n\text{B}'_{8-n}]\text{O}_{24}$ ($n=1-8$), SiC_2O_6 is indeed found to be the most plausible stoichiometry. However, this potential structure is clearly unstable and our prediction is speculative due to the lack of a global search.

In this work, we carried out extensive structural searches of crystalline SiCO systems using USPEX code [127] at selected pressures from 0 to 100 GPa, taking into account the proposed chemical reaction $x\text{SiO}_2+y\text{CO}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)}$. In particular, up to four formula units were considered in the simulation cell, with x and y varying between 1 and 3. Enthalpies of formation are considered to evaluate the most stable phases of different stoichiometries. Our predicted stoichiometry for the lowest-formation enthalpy structure is the same as our previous work [126]. Recently, Zhou *et al.* [128] have carried out searches in SiCO compounds, being their results in agreement with our results showing in this paper, although some differences respect to them are found. This paper is completed with three more sections, Next, we briefly present the computational parameters used in this study. In Results and discussion, we will present our results with an accurate discussion. And finally, a brief summary and the main conclusions will be presented in the last section.

3.5.3

Computational details.

The prediction structures were performed with USPEX code [127], which enables the global minimization of energy surfaces via *ab initio* total-energy calculations. This method allows one to predict the most stable crystal structure and a number of low-energy metastable structures for a given compound at any $P - T$ conditions. It has been successful in correctly predicting high-pressure structures for various systems [129]. Structure predictions were performed for each generation containing $40Z$ structures, being Z the number of formula units per cell, 60 % of which are generated by heredity, and the others by random choice. We followed 30-60 generations (depending on the size of the system) to achieve the converged structure. The underlying *ab initio* structural relaxations calculations were performed in the framework of density functional theory using VASP code [18]. We used the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient (GGA) exchange-correlation functional [20] and the projector augmented wave (PAW) all-electron description of the electron-ion-core interaction [49]. Brillouin zone integrals were approximated using the method of Monkhorst and Pack, and the energies converged with respect to k -point density (k -point grid spacing of $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$) and the plane wave kinetic energy cutoff (600 eV). k meshes were chosen to ensure that all the enthalpy calculations are well converged to better than 1 meV/atom.

Phonons frequencies were calculated within density-functional perturbation theory as implemented in the Quantum-ESPRESSO code [130]. We followed the same type of calculation and equivalent computational parameters in Quantum-ESPRESSO calculation as in the VASP calculation. To compute the full phonon dispersion curves, we computed the intratomic force constants by the Fourier transformation of the dynamical matrices computed on (8,8,8) regular q -point grids. Additionally, a topological analysis of the ELF was performed.

3.5.4

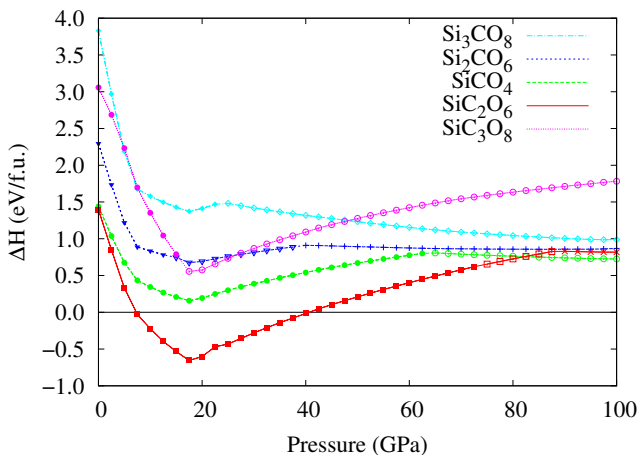
Results and discussion.

The enthalpies of formation for SiCO are evaluated considering the chemical reaction: $x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)}$. Different stoichiometries are studied according to x and y values (see table 3.42). ΔH_f for the most stable phases of the different stoichiometries at their corresponding pressure stability ranges are plotted in figure 3.43. We have also adopted the most stable structures for SiO_2 and CO_2 at 0 K in their corresponding stable pressure ranges, i.e, SiO_2 in the α -quartz (0 - 4.8 GPa), coesite (4.8 - 8.5 GPa), stishovite (8.5 - 55 GPa), CaCl_2 (55 - 85 GPa), and PbO_2 (85-100 GPa) structures and CO_2 in the $P\bar{a}3$ (0 - 13 GPa), $P4_2/mnm$ (13 - 18.2 GPa), and β -cristobalite (18.2 GPa- 100 GPa) structures.

3.42

Stoichiometries according to reaction: $x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)}$.

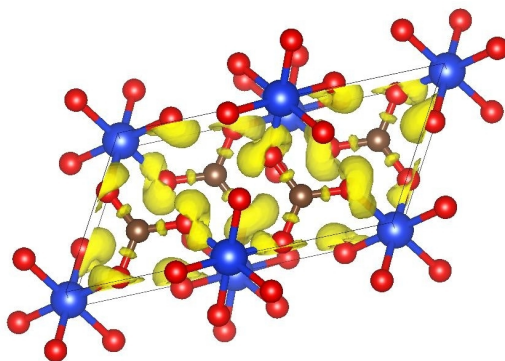
x	y	$\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)}$
3	1	Si_3CO_8
2	1	Si_2CO_6
1	1	SiCO_4
1	2	SiC_2O_6
1	3	SiC_3O_6



3.43

Calculated enthalpies of formation as a function of pressure for the most stable structure corresponding to each stoichiometry. The enthalpy of the most stable SiO_2 and CO_2 polymorphs at the corresponding pressure is taken as the reference enthalpy. $\Delta H = H(\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2x+2y}) - xH(\text{SiO}_2) - yH(\text{CO}_2)$.

At ambient conditions, none of the phases are energetically stable versus decomposition. It agrees with the reported absence of reactivity between SiO_2 and CO_2 on those conditions. In fact, the structural searches at pressures below 5 GPa lead to structures with exceedingly big volume and molecular CO_2 units, a signpost of the expected dissociation. Therefore, the figure 3.43 only includes the most stable structures for each stoichiometry found above 5 GPa. On pressure increase, the positive enthalpies of formation for all the stoichiometries decreases, presenting a minima region in the experimental range of stability of the previously synthesized SiCO phases [109]. Structurally, the most stable structure in the minima enthalpic region consist



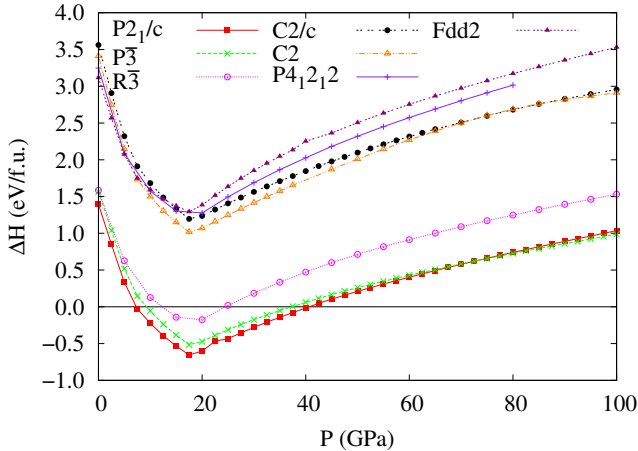
3.44

$P2_1/c$ structure. ELF isosurface (ELF= 0.85). Covalent bond basin associated to the C-O bond and ionic character of the Si-O bonds.

of SiO_6 and CO_3 units, differing in the distortion, arrangement and the connectivity between them. For instance in Si_3CO_8 , $2/3$ of the Si atoms form almost regular octahedra, whereas the coordination of the remaining Si atoms is rectangular pyramidal (or strongly distorted octahedral). The almost planar CO_3 units are corner-connected to the octahedra. For Si_2CO_6 , the most stable is laminar, with slabs consisting of two external layers of C atoms and three internal layers of Si atoms. The distribution of the O atoms on the layers of C atoms and between the Si layers generates an octahedral coordination for the Si atoms and a triangular planar coordination for the C atoms. There is sharing of edges by octahedra. The CO_3 units are corner-connected to SiO_6 polyhedra. For SiCO_4 , each distorted SiO_6 octahedron shares two edges with two adjacent SiO_6 octahedra and is connected through three CO_3 units to three extra octahedra. For SiC_3O_8 each distorted SiO_6 unit are corner-connected to CO_3 and CO_4 units. $1/3$ of the C atoms slightly form regular tetrahedra. However, only the SiC_2O_6 stoichiometry emerges as thermodynamically stable against the decomposition into the stable SiO_2 and CO_2 polymorphs at those conditions (see figure 3.44).

The most stable SiC_2O_6 phase is monoclinic, space group $P2_1/c$ with Si atoms located on $2a$ sites (0.0,0.0,0.0), C atoms on $4e$ sites (0.662,0.662,0.755) and three non-equivalent oxygen atoms on $4e$ sites at (0.684,0.316,0.287), (0.850,0.052,0.245), and (0.519,0.350,0.735) at 27.5 GPa. The lattice parameters are $a= 8.492 \text{ \AA}$, $b= 4.264 \text{ \AA}$, $c= 4.306 \text{ \AA}$, and $\gamma= 119.992^\circ$. According to $a \approx 2b$, it can be also described as a $2 \times 1 \times 1$ supercell of a pseudohexagonal phase.

A detailed analysis of the structural searches performed on the SiC_2O_6 (see figure 3.45) stoichiometry reveals that whereas all the lowest enthalpy structures ($P2_1/c$,

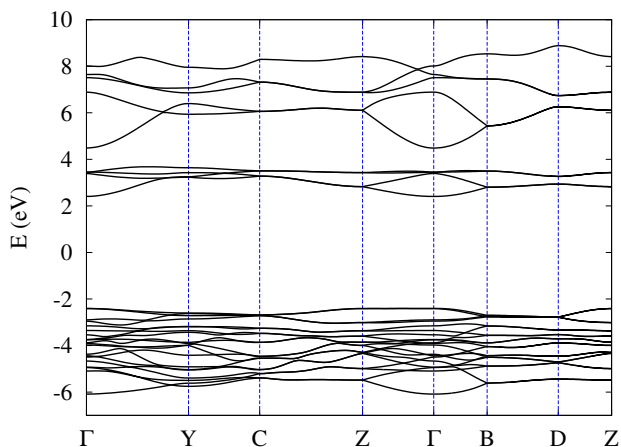


3.45

Calculated enthalpies of formation as a function of pressure for several structures with SiC_2O_6 stoichiometry. The enthalpy of the most stable SiO_2 and CO_2 polymorphs at the corresponding pressure is taken as the reference enthalpy. $\Delta H = H(\text{SiC}_2\text{O}_6) - H(\text{SiO}_2) - 2H(\text{CO}_2)$.

$P\bar{3}$, $R\bar{3}$ present SiO_6 octahedra corner-connected through almost-planar CO_3 units, the $C2/c$ structure shows SiO_4 and distorted CO_4 units after optimization. Interestingly, all the phases derived from the α -cristobalite, β -cristobalite, and α -quartz Si(C)O_2 polymorphs, ($P4_12_12$, $Fdd2$, $C2$) consist of the same tetrahedral structural units than $C2/c$ and are similar in enthalpy. Also, their formation enthalpy curves versus pressure show a minima region in the same pressure range indicated before. Therefore, there is a favourable pressure range for their formation. Still, the 4-coordinated phases are 1.67-1.95 eV/ SiC_2O_6 unit higher on enthalpy than the most stable $P2_1/c$ phase at the minimum of the enthalpy curves. It implies that the possible temperature-driven stabilization of these phases would require at least 2200 K [131]. Mechanically, all these phases are least compressible than the $P2_1/c$ phases, in the order $C2 < C2/c < P4_12_12 < Fdd2$.

At ambient conditions, the electronic band structure of the most stable structure, $P2_1/c$ (see figure 3.46), shows it as an insulator with a high band gap of 4.8 eV, with negligible variation under pressure. Although the highest occupied state appears on the middle of the Γ -Z line, its energy is almost identical at the Γ point. The difference between the formally indirect band gap and the direct band gap is, then, negligible. Moreover, an ELF analysis reveals the covalent bond basin associated to the C-O bond and confirms the ionic character of the Si-O bonds (absence of bond basins and



3.46

Band structure for the $P2_1/c$ structure at ambient pressure.

superanionic basin around the oxygen atom).

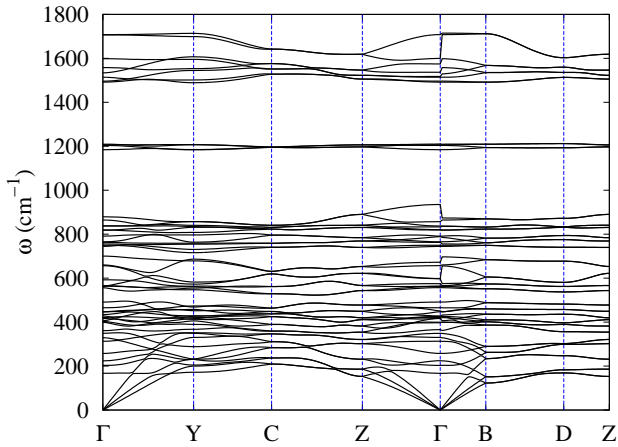
The absence of imaginary frequencies on the phonon dispersion curves of this structure at 27.5 GPa also confirms its dynamical stability (see figure 3.47). Also, the phonon dispersion curves present three well differentiated regions. The modes with frequencies lower than 900 cm^{-1} mainly correspond to bending and Si-O stretching, the modes with frequencies around 1200 cm^{-1} can be associated to C-O symmetric stretching modes, and the higher frequencies modes, with frequencies higher than 1490 cm^{-1} can be assigned to C-O stretching modes. The reported experimental infrared spectra assigned two peaks between 1500 and 1700 cm^{-1} to the C-O antisymmetric stretching. Curiously enough, the calculated frequencies for the C-O antisymmetric stretching range between 1518 - 1599 cm^{-1} in good agreement with the experimental data. It must be noted that PBE frequencies tend to be subestimated.

It is also interesting to note that in spite of being unstable against decomposition at ambient pressure, this phase remains dynamically stable. It might be then possible to recover it as metastable.

3.5.5

Conclusion.

We have performed an extensive search for the most stable structures of the $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)}$ compound in 0-100 GPa pressure range using an evolutive algorithm.



3.47

Phonon dispersion curves for the $P2_1/c$ structure at 27.5 GPa.

SiC_2O_6 is the most stable stoichiometry, where sp^2 hybridization is prevalingly favored for C, and the sixfold coordination is generally favored for Si in a great number of structures, A new oxide chemistry can be possible, in which silicon atoms can be replaced by carbon in silica and even silicates.

This study show a unique class of materials with novel properties. This metastable oxides can be considered as carbon-rich oxides. Such carbon substituted materials may also be relevant for Earth and planetary sciences.

Referencias

- 1 V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Anderson. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys. Rev. B*, **44**:943-954, 1991.
- 2 F. Zhou, C. A. Marianetti, M. Cococcioni, D. Morgan, and G. Ceder. Phase separation in Li_xFePO_4 induced by correlation effects. *Phys. Rev. B*, **69**:201101/1-4, 2004.
- 3 J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **276**:238-257, 1963.
- 4 L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+ U framework. *Phys. Rev. B*, **73**:195107/1-6, 2006.
- 5 N. Biskup, J. L. Martínez, M. E. A. y de Dompablo, P. Díaz-Carrasco, and J. Morales. Relation between the magnetic properties and the crystal and electronic structures of manganese $\text{LiNi}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ and $\text{LiCu}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ ($0 < \delta < 0.125$). *J. Appl. Phys.*, **100**:093908, 2006.
- 6 M. E. Arroyo de Dompablo, P. Rozier, M. Morcrette, and J. M. Tarascon. Electrochemical data transferability within Li_yVOXO_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}, \text{Ge}, \text{Si}_{0,5}\text{As}_{0,5}, \text{Si}_{0,5}\text{P}_{0,5}, \text{As}, \text{P}$) polyoxyanionic compounds. *Chem. Mater.*, **19**:2411-2422, 2007.
- 7 C. Arrouvel, S. C. Parker, and M. S. Islam. Lithium insertion and transport in the $\text{TiO}_2\text{-B}$ anode material: a computational study. *Chem. Mater.*, **21**:4778-4783, 2009.
- 8 V. Swamy, B. C. Muddle. Ultrastiff cubic TiO_2 identified via first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:035502/1-4, 2007.
- 9 F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot, and C. Adamo. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO_2 rutile and anatase polytypes: performances of different exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.*, **126**:154703, 2007.
- 10 Y. Zhang, W. Lin, K. Ding, and J. Li. A theoretical study on the electronic structures of TiO_2 : effect of Hartree-Fock exchange. *J. Phys. Chem. B*, **109**:19270-19277, 2005.
- 11 A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, and M. Causá. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. *Phys. Rev. B*, **47**:11717-11724, 1993.
- 12 N. A. Deskins, and M. Dupuis. Electron transport via polaron hopping in bulk TiO_2 : a density functional theory characterization. *Phys. Rev. B*, **75**:195212/1-10, 2007.
- 13 B. J. Morgan, and G. W. Watson. Intrinsic n-type defect formation in TiO_2 : a comparison of rutile and anatase from GGA+ U calculations. *J. Phys. Chem. C*, **114**:2321-2328, 2010.
- 14 J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, **118**:8207, 2003.
- 15 J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.*, **124**:219906, 2006.
- 16 S. J. Smith, R. Stevens, S. Liu, G. Li, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates, and B. F. Woodfield. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO_2 anatase and rutile: Analysis of phase stability. *Am. Mineral.*, **94**:236-243, 2009.
- 17 T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. S. Olsen, and J. M. Recio. High-pressure polymorphs of anatase TiO_2 . *Phys. Rev. B*, **61**:14414-14419, 2000.
- 18 G. Kresse y J. Furthmuller. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, **54**:11169-11186, 1996.
- 19 P. E. Blochl. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **50**:17953-17979, 1994.
- 20 J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865-3868, 1996.
- 21 H. J. Monkhorst y J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **135**:188-5192, 1976.
- 22 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, **46**:6671-6687, 1992.
- 23 S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and A. P. Sutton. Electronic structure and elastic properties of strongly correlated metal oxides from first principles: LSDA+ U , SIC-LSDA and EELS study of UO_2 and NiO . *Phys. Status Solidi A*, **166**:429-443, 1998.

- 24 F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, **71**:809-824, 1947.
- 25 J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán. Screened hybrid density functionals applied to solids. *J. Chem. Phys.*, **124**:154709/1-13, 2006.
- 26 D. G. Isaak, J. D. Carnes, O. L. Anderson, H. Cynn, and E. Hake. Elasticity of TiO₂ rutile to 1800 K. *Phys. Chem. Miner.*, **26**:31-43, 1998.
- 27 D. B. Rogers, R. D. Shanon, A. W. Sleight, and J. L. Gillson. Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. *Inorg. Chem.*, **8**:841-849, 1969.
- 28 F. M. F. de Groot, J. Faber, J. J. M. Michiels, M. T. Czyzyk, M. Abbate, and J. C. Fuggle. Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: a comparison with single-particle calculations. *Phys. Rev. B*, **48**:2074-2080, 1993.
- 29 H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinkie, and M. Scheffler. First-principles modeling of localized *d* states with the GW@LDA+*U* approach. *Phys. Rev. B*, **82**:045108/1-16, 2010.
- 30 A. A. Levchenko, G. Li, J. Boerto-Goates, B. F. Woodfield, and A. Navrotsky. TiO₂ stability landscape: polymorphism, surface energy, and bound water energetics. *Chem. Mater.*, **18**:6324-6332, 2006.
- 31 H. Arashi. Raman-spectroscopy study of the pressure-induced phase-transition in TiO₂. *J. Phys. Chem. Solids*, **53**:355-359, 1992.
- 32 R. J. Hemley, C. T. Prewitt y K. J. King. *High-pressure behavior of silica*. Mineral Society of America, Washington, 41-82, 1998.
- 33 M. Diaz-Cabañas y P. A. Barrett. Synthesis and structure of pure SiO₂ polymorph with the lowest framework density. *Chem. Commun.*, **17**:1881-1882, 1998.
- 34 T. Katsura. Thermal diffusivity of silica glass at pressures up to 9 GPa. *Phys. Chem. Minerals*, **20**:201-208, 1993.
- 35 R. B. Sosman. *The Phases of Silica*. New Brunswick, N. J.:Rutgers University Press 1965.
- 36 T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner y J. G. Angyan. Polymorphism in Silica Studied in the Local Density and Generalized-Gradient Approximations. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**:3833-3874, 1999.
- 37 S. M. Stishov y S. M. Popova. A new modification of silica. *Geokhimiya*, **10**:387-839, 1961.
- 38 V. Mizeikis, S. Kohara, Y. Onishi, H. Norihisa, A. Saito, A. Vailionis y S. Juodkazis. Synthesis of high-pressure phases of silica by laser-induced optical breakdown. *Appl. Phys. A*, **104**:903-906, 2011.
- 39 T. Tsuchiya, J. Tsuchiya. Prediction of a hexagonal SiO₂ phase affecting stabilities of MgSiO₃ and CaSiO₃ at multimegabar pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**:1252-1255, 2011.
- 40 K. J. Kingma, R. E. Cohen, R. J. Hemley y H. K. Mao. Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature*, **374**:243-245, 1995.
- 41 M. Murakami, K. Hirose, S. Ono y M. Ohishi. Stability of CaCl₂-type and α -PbO₂-type SiO₂ at high pressure and temperature determined by in-situ X-ray measurements. *Geophys. Res. Lett.*, **30**:11/1-4, 2003.
- 42 B. B. Karki, M. C. Warren, L. Stixrude, G. J. Ackland y J. Crain. *Ab initio* studies of high-pressure structural transformations in silica. *Phys. Rev. B*, **55**:3465-3471, 1997.
- 43 R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 44 R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, **91**:893-928, 1991.
- 45 G. V. Gibbs, K. M. Rosso, D. M. Teter, M. B. Boisen and M. S. T. Bukowinski. Model structures and properties of the electron density distribution for low quartz at pressure: a study of the SiO bond. *J. Mol. Struct.*, **486**:13:25, 1999.
- 46 G. V. Gibbs, M. B. Boisen, K. M. Rosso and D. M. Teter. Model structures and electron density distributions for the silica polymorphs coesite at pressure: an assessment of OO bonded interactions. *J. Phys. Chem. B*, **104**:10534-10542, 2000.
- 47 M. Prencipe and F. Nestola. Quantum-mechanical modeling of minerals at high pressure. The role of the Hamiltonian in a case study: the beryl (Al₄Be₆Si₁₂O₃₆). *Phys. Chem. Minerals*, **32**:471:479, 2005.
- 48 M. Merli and L. Sciascia. Bader's topological analysis of the electron density in the pressure-induced phase transitions/amorphization in α -quartz from the catastrophe theory viewpoint. *Phys. Chem. Minerals*, **40**:455-466, 2013.
- 49 G. Kresse y D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **59**:1758-1775, 1999.

- 50 P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante y J. R. Smith. Universal Features of the Equation of State of Solids. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**:1941-1963, 1989.
- 51 A. Otero-de-la-Roza y V. Luaña. GIBBS2: A New Version of the Quasi-Harmonic Model Code. I. Robust Treatment of the Static Data. *Comput. Phys. Commun.*, **182**:1708-1720, 2011.
- 52 A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez y V. Luaña. GIBBS2: A New Version of the Quasi-Harmonic Model Code. II. Models for Solid-State Thermodynamics, Features and Implementation. *Comput. Phys. Commun.*, **182**:2232-2248, 2011.
- 53 P. L. A. Popelier. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Prentice Hall:London, 2000.
- 54 P. L. A. Popelier. On the full topology of the Laplacian of the electron density. *Coord. Chem. Rev.*, **197**:169-189, 2000.
- 55 T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki and V. Luaña. Elastic properties and bonding of the AgGaSe₂ chalcopyrite. *Physica B*, **405**:3658-3664, 2010.
- 56 T. Ouahrani, I. Merad-Boudia, H. Baltache, R. Khenata and Z. Bentalha. Effect of pressure on the global and local properties of cubic perovskite crystals. *Phys. Scr.*, 025704:1-7, 2011.
- 57 A. Morales-García, A. L. Soares, E. C. Dos Santos, H. A. de Abreu and H. A. Duarte. First-principles calculations and electron density topological analysis of Covellite (CuS). *J. Phys. Chem. A*, January 31, 2014 ASAP.
- 58 A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. Martín Pendás and V. Luaña. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. *Comput. Phys. Commun.*, **180**:157-166, 2009.
- 59 A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson and V. Luaña. CRITIC2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Comput. Phys. Commun.*, **185**:1007-1018, 2014.
- 60 M. Yu and R. D. Trinkle. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.*, **134**:064111/1-7, 2011.
- 61 A. Martín Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio and V. Luaña. Local compressibilities in crystals. *Phys. Rev. B*, **62**:13970-13978, 2000.
- 62 J. M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendás, M. A. Blanco, L. Pueyo and R. Pandey. Theoretical explanation of the uniform compressibility behavior observed in oxide spinels. *Phys. Rev. B*, **63**:184101/1-6, 2001.
- 63 S. Ono, K. Hirose, M. Murakami, M. Isshiki. Post-stishovite phase boundary in SiO₂ determined by in situ X-ray observations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **197**:187-192, 2002.
- 64 D. M. Teter, R. J. Hemley, G. Kresse y J. Hafner. High pressure polymorphism in silica. *Phys. Rev. Lett.*, **80**:2145-2148, 1998.
- 65 A. R. Oganov, M. J. Gillan and D. Price. Structural stability of silica at high pressure and temperatures. *Phys. Rev. B*, **71**:064104/1-8, 2005.
- 66 D. Andrault, G. Fiquet, F. Guyot and M. Hanfald. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Nature*, **282**:720-724, 1998.
- 67 M. A. Salvadó, P. Pertierra, A. Morales-García, J. M. Menéndez and J. M. Recio. Understanding chemical changes across the α -cristobalite to stishovite transition path in silica. *J. Phys. Chem. C*, **117**:8950-8958, 2013.
- 68 P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás and V. Luaña. A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**:14721-14723, 2002.
- 69 T. Ouahrani, J. M. Menéndez, M. Marqués, J. Contreras-García and V. G. Baonza. Local pressures in Zn chalcogenide polymorphs. *Europhys. Lett.*, **98**:56002/1-6, 2012.
- 70 M. S. Miao and R. L. Lambrecht. Universal transition state for high-pressure zinc blende to rocksalt phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:225501/1-4, 2005.
- 71 M. Yamakata y T. Yagi. New polymorph of SiO₂ formed under quasi-hydrostatic compression of Cristobalite. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**:107-109, 1998.
- 72 M. T. Dove, M. S. Craig, D. A. Keen, W. G. Marshall, S. A. T. Redfern, K. O. Trachenko y M. G. Tucker. Crystal structure of the high-pressure monoclinic phase-II of Cristobalite, SiO₂. *Mineral. Mag.*, **64**:569-576, 2000.
- 73 L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaya, S. K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, T. Le Bihan, G. Shen y J. Hu. Pressure-induced transformations of Cristobalite. *Chem. Phys. Lett.*, **333**:264-270, 2001.

- 74 V. B. Prokopenko, L. S. Dubrovinsky, V. Dmitriev y H. P. Weber. In situ characterization of phase transitions in Cristobalite under high pressure by Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction. *J. Alloys Compd.*, **327**:87-95, 2001.
- 75 J. Haines, J. M. Leger, F. Gorelli y M. Hanfland. Crystalline post-Quartz phase in silica at high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:155503(1-4), 2001.
- 76 L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Prakapenka, F. Seifert, F. Langenhorst, V. Dmitriev, H. P. Weber y T. Bihan. A class of new high-pressure silica polymorphs. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143-144**:231-240, 2004.
- 77 P. Dera, J. D. Lazarz, V. B. Prakapenka, M. D. Barkley y T. Robert. New insights into the high-pressure polymorphism of SiO₂ Cristobalite. *Phys. Chem. Miner.*, **38**:517-529, 2011.
- 78 N. Binggeli y J. R. Chelikowsky. Structural transformation of Quartz at high pressures. *Nature*, **353**:344-346, 1991.
- 79 D. D. Klug, R. Rousseau, K. Uehara, M. Bernasconi, Y. Le Page y J. S. Tse. Ab initio molecular dynamics study of the pressure-induced phase transformations in Cristobalite. *Phys. Rev. B*, **63**:104106(1-5), 2001.
- 80 L. D. Huang, M. Durandurdu y J. Kieffer. Transformation pathways of silica under high pressure. *Nat. Mater.*, **5**:977-981, 2006.
- 81 R. Martonak, D. Donadio, A. R. Oganov y M. Parrinello. Crystal structure transformations in SiO₂ from classical and ab initio meta-dynamics. *Nat. Mater.*, **5**:623-626, 2006.
- 82 R. Martonak, D. Donadio, A. R. Oganov y M. Parrinello. From four- to six-coordinated silica: Transformation pathways from metadynamics. *Phys. Rev. B*, **76**:014120(1-11), 2007.
- 83 D. Donadio, R. Martonak, P. Raiteri y M. Parrinello. Influence of temperature and anisotropic pressure on the phase transitions in alpha-Cristobalite. *Phys. Rev. Lett.*, **100**:165502(1-4), 2008.
- 84 B. Silvi, L. Jolly y P. D'Arco. Pseudopotential periodic Hartree-Fock study of the Cristobalite to Stishovite phase transition. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **260**:1-9, 1992.
- 85 L. Gracia, J. Contreras-García, A. Beltrán y J. M. Recio. Bonding changes across the α -Cristobalite \rightarrow Stishovite transition path in silica. *High Pressure Res.*, **29**:93-96, 2009.
- 86 M. O'Keeffe y B. G. Hyde. Cristobalites and Topologically-Related Structures. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **B32**:2923-2936, 1976.
- 87 O. Yamaguchi, K. Kotera, M. Asano y K. Shimizu. Crystallization and Transformation of Amorphous GeO₂ Derived from Hydrolysis of Germanium Isopropoxide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1907-1910, 1982.
- 88 J. Contreras-García, A. M. Pendás, J. M. Recio y B. Silvi. Computation of Local and Global Properties of the Electron Localization Function Topology in Crystals. *J. Chem. Theory Comput.*, **5**:164-173, 2009.
- 89 B. Silvi y A. Savin. Classification of Chemical Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature*, **371**:683-686, 1994.
- 90 A. D. Becke y K. E. Edgecombe. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.*, **92**:5397-5403, 1990.
- 91 M. Kohout y A. Savin. Atomic Shell Structure and Electron Numbers. *Int. J. Quantum Chem.*, **60**:875-882, 1996.
- 92 V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causá, N. Harrison, R. Orlando y C. M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual*; University of Torino: Torino 1998.
- 93 J. Contreras-García, A. Martín-Pendás y J. M. Recio. How Electron Localization Function Quantifies and Pictures Chemical Changes in a Solid: The B₃ \rightarrow B₁ Pressure Induced Phase Transition in BeO. *J. Phys. Chem. B*, **112**:9787-9794, 2008.
- 94 M. Flórez, J. Contreras-García, J. M. Recio y M. Marqués. Quantum-Mechanical Calculations of Zircon to Scheelite Transition Pathways in ZrSiO₄. *Phys. Rev. B*, **79** : 104101/1 – 104101/11, 2009.
- 95 R. J. Hemley, C. T. Prewitt y K. J. Kingma. In *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications (Reviews in Mineralogy vol.29)*; P. J. Heaney, C. T. Prewitt y G. V. Gibbs. Eds.; Mineralogical Society of America: Washington, DC: pp 41-81, 1994.
- 96 K. P. Driver, R. E. Cohen, Z. G. Wu, B. Militzer, P. L. Rios, M. D. Towler, R. J. Needs y J. W. Wilkins. Quantum Monte Carlo Computations of Phase Stability, Equations of State, and Elasticity of High-Pressure Silica. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**:9519-9524, 2010.

- 97 R. T. Downs y D. C. Palmer. The Pressure Behavior of α -Cristobalite. *Am. Mineral.*, **79**:9-14, 1994.
- 98 N. L. Ross, J. F. Shu, R. M. Hazen y T. Gasparik. High-Pressure Crystal Chemistry of Stishovite. *Am. Mineral.*, **75**:739-747, 1990.
- 99 D. Andrault, R. J. Angel, J. L. Mosenfelder y T. Le Bihan. Equation of State of Stishovite to Lower Mantle Pressures. *Am. Mineral.*, **88**:301-307, 2003.
- 100 M. I. Aroyo, J. M. Pérez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor y A. Kirov. Crystallography online: Bilbao Crystallographic Server. *Bulg. Chem. Commun.*, **43**:183-197, 2011.
- 101 J. Contreras-García, M. Marqués, B. Silvi y J. M. Recio. In *Modern Charge-Density Analysis*. C. Gatti y P. Macchi., Eds.; Springer:New York, pp 625-658, 2010.
- 102 J. Contreras-García y J. M. Recio. On Bonding in Ionic Crystals. *J. Phys. Chem. C*, **115**:257-263, 2011.
- 103 V. Iota, C. S. Yoo, J. H. Klepeis, Z. Jenei, W. Evans y H. Cynn. Six-fold coordinated carbon dioxide VI. *Nat. Mater.*, **6**:34-38, 2006.
- 104 S. Serra, C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo y E. Tosatti. Pressure-induced solid carbonates from molecular CO₂ by computer simulations. *Science*, **284**:788-790, 1999.
- 105 M. Santoro, F. Gorelli, R. Bini, J. Haines, O. Cambon, C. Levelut, M. A. Montoya y S. Scandolo. Partially collapsed cristobalite structure in the non molecular phase V in CO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**:5176-5179, 2012.
- 106 V. Iota, C. S. Yoo y H. Cynn. Quartzlike carbon dioxide: An optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures. *Science*, **283**:1510-1513, 1999.
- 107 C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi, G. Galli, V. Iota, M. Nicol, S. Carlson, D. Häusermann y C. Mailhot. Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: "Superhard" polymeric carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:5527-5530, 1999.
- 108 J. Dong, J. K. Tomfohr y O. F. Sankey. Rigid intertetrahedron angular interaction of non-molecular carbon dioxide solids. *Phys. Rev. B*, **61**:5967-5971, 2000.
- 109 M. Santoro, F. Gorelli, J. Haines, O. Cambon, C. Levelut y G. Garbarino. Silicon carbonate phase formed from carbon dioxide and silica under pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **108**:7689-7692, 2011.
- 110 C. R. S. da Silva, J. F. Justo, I. Pereyra y L. V. C. Assali. A first principles investigation on hypothetical crystalline phases of silicon oxycarbide. *Diam. Relat. Mater.*, **14**:1142-1145, 2005.
- 111 A. Aravindh, A. Arkundato, S. Barman, et al. Si_xC_{1-x}O₂ alloys: A possible route to stabilize carbon-based silica-like solids?. *Solid State Commun.*, **144**:273-276, 2007.
- 112 P. M. Gasperin. Structure du borate d' uranium UB₂O₆. *Acta Cryst. C*, **43**:2031-2033, 1987.
- 113 D. Santamaría-Pérez y A. Vegas. The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B*, **59**:305-323, 2003.
- 114 F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **30**:244-247, 1944.
- 115 O. Schulte y W. B. Holzapfel. Effect of pressure on atomic volume and crystal structure of indium to 67 GPa. *Phys. Rev. B*, **48**:767-773, 1993.
- 116 N. H. Sleep y K. Zahnle. Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *J. Geophys. Res.-Planet*, **106**:1373-1399, 2001.
- 117 W. R. Panero y J. E. Kabbes. Mantle-wide sequestration of carbon in silicates and the structure of magnesite II. *Geophys. Res. Lett.*, **35**:L14307/1-5, 2008.
- 118 E. Boulard, A. Gloter, A. Corgne, D. Antonangeli, A. L. Auzende, J. P. Perrillat, F. Guyot y G. Fiquet. New host for carbon in the deep Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **108**:5184-5187, 2011.
- 119 A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz y R. J. Needs. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds. *Rev. Mod. Phys.*, **75**:863-912, 2003.
- 120 F. Liu, S. H. Garofalini, D. King-Smith, and D. Vanderbilt. First-principles study of crystalline silica. *Phys. Rev. B*, **144**:12528-12534, 1994.
- 121 C. S. Yoo, M. Kim, W. Morgenroth, and P. Liermann. Transformation and structure of silicatelike CO₂-V. *Phys. Rev. B*, **87**:214103/1-9, 2013.
- 122 F. Datchi, B. Mallick, A. Salamat, and S. Ninet. Structure of polymeric carbon dioxide CO₂-V. *Phys. Rev. Lett.*, **108**:125701/1-5, 2012.

- 123**M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, J. Haines, O. Combon, C. Levelut, J. A. Montoya, and S. Scandolo. Partially collapsed cristobalite structure in the non molecular phase V in CO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**:5176-5179, **2012**.
- 124**J. Sun, D. D. Klug, R. Mortorak, J. A. Montoya, M. S. Lee, S. Scandolo, and E. Tosatti. High-pressure polymeric phases of carbon dioxide. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**:6077-6081, **2009**.
- 125**C. Lu, M. Miao, and Y. Ma. Structural evolution of carbon dioxide under high pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**:14167-14171, **2013**.
- 126**A. Morales-García, M. Marqués, J. M. Menéndez, D. Santamaría-Pérez, V. G. Baonza, and J. M. Recio. First-principles study of structure and stability in Si-C-O-based compounds. *Theor. Chem. Acc.*, **132**:1308/1-5, **2013**.
- 127**A. R. Oganov y C. W. Glass. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: principles and applications. *J. Chem. Phys.*, **124**:244704/1-15, **2006**.
- 128**R. Zhou, B. Qu, J. Dai, and X. C. Zeng. Unraveling crystalline structure of high-pressure phase of silicon carbonate. *Phys. Rev. X*, **4**:011030/1-11, **2014**.
- 129**Q. Zhu, A. R. Oganov, and X.-F. Zhou. Crystal structure prediction and its application in Earth and Materials Sciences. *Top. Curr. Chem.*, DOI: 10.1007/128-2013-508, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2014**.
- 130**The Quantum-Espresso code is available at <http://www.quantum-espresso.org>.
- 131**M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, A. Salamat, G. Garbarino, C. Levelut, O. Cambon, and J. Haines. Carbon enters silica: a cristobalite-type CO₂-SiO₂ solid solution. *Nature Commun.* accepted, **2014**.

4 Discusión integradora y conclusiones.

Los estudios llevados a cabo son el resultado de aplicar la DFT a la Química del Estado Sólido. De manera general, podemos resumir nuestros resultados en los siguientes puntos: (i) selección de la metodología DFT adecuada, (ii) análisis del enlace químico en base a estudios de topología química, y (iii) predicción de estructuras en base a algoritmos evolutivos. De acuerdo a esto y de modo concatenado, resumimos las principales ideas en los siguientes puntos:

- A la hora de iniciar un estudio teórico bajo el formalismo DFT y ante la disposición de varias aproximaciones al potencial intercambio-correlación (LDA/GGA; LDA+ U /GGA+ U), nos tenemos que preguntar cuál es la aproximación adecuada para afrontar el análisis de las propiedades en sólidos cristalinos. De acuerdo a esto, una parte de los resultados mostrados en esta Memoria muestra que diferentes aproximaciones dan como resultado variaciones en las propiedades estudiadas. En algunos casos estas variaciones no son más que desviaciones debidas a la propia aproximación empleada, por ejemplo, es conocido que el volumen de una estructura relajada bajo la aproximación LDA va a estar por debajo del volumen experimental; todo lo contrario pasa con la aproximación GGA, bajo la cual el volumen estará por encima del volumen experimental. Sin embargo, en óxidos de metales de transición, donde hay una importante correlación electrónica debido a los electrones en la capa d , es necesario un tratamiento explícito de dicha correlación incluyendo el parámetro U (modelo de Hubbard). La inclusión de este parámetro puede hacer que a la hora de evaluar la secuencia polimórfica de óxidos bajo presión, la estabilidad relativa y las presiones de transición varíen de manera que sean resultados contradictorios comparados con los experimentales y teóricos. Debido a ello, en determinados casos, es necesario evaluar de manera pormenorizada las diferentes aproximaciones al potencial intercambio-correlación con el fin de llegar a una situación de compromiso que permita reproducir las diferentes propiedades de sólidos cristalinos, tales como, propiedades estructurales, electrónicas, estabilidad termodinámica o estudios de enlace químico.
- Tratar de entender el comportamiento del enlace químico bajo presión es clave en el estudio de transiciones entre fases sólidas. Para ello, la topología química

(AIM y ELF) es la técnica apropiada para este tipo de análisis. Para llevar a cabo este tipo de análisis es indispensable disponer de la densidad electrónica de los sistemas objetivo de estudio, dicha densidad es obtenida a partir de cálculos DFT. Además de localizar los puntos críticos dentro de la celda unidad del cristal y analizar tanto sus valores de densidad, así como de la laplaciana de la densidad, ayudando a cuantificar la fortaleza del enlace entre átomos, el análisis de Bader de átomos en moléculas (AIM), nos permite dividir la celda unidad en diferentes poliedros. De esta manera podemos dividir la compresibilidad del sólido en compresibilidades locales asociadas a cada átomo y cuya aditividad resulta la compresibilidad del sólido en cuestión. Esta división de la compresibilidad puede ayudar a determinar las regiones del cristal que son más compresibles, lo cual es importante a la hora de estudiar las transiciones de fase entre polimorfos. Por ello, podemos considerar los sólidos como un conjunto de resistencias mecánicas (debido a que cada átomo presenta una compresión determinada dentro del cristal) a la presión termodinámica. Estudiando diferentes secuencias polimórficas podemos establecer estados correspondientes entre las presiones de los átomos y las presiones termodinámicas.

Computacionalmente es posible estudiar transiciones sólido-sólido bajo la aproximación martensítica (o estática). De tal manera, que clasificando las estructuras inicial y final en un mismo grupo espacial y eligiendo una coordenada de reacción (parámetro de red o una coordenada atómica interna) podemos estudiar diferentes caminos de transición. En estos análisis estructural podemos observar la evolución de las regiones de máxima localización electrónica (enlaces, pares solitarios y núcleos) con ayuda de la función ELF. Los posibles cambios en las isosuperficies ELF tanto de morfología (por ejemplo, división en pares solitarios), así como, cambio en el volumen nos dan cuenta de las variaciones que se producen en este tipo de transiciones. Y no son otras que formación o rotura de nuevos enlaces, por ello, la función ELF nos puede ayuda a entender las variaciones en este tipo de estudios proporcionando información cuantitativa y cualitativa del enlace químico.

- El desarrollo y estudio de nuevos materiales ha cobrado un gran auge en los últimos años. La predicción de estructuras cristalinas supone un beneficio en ausencia de cualquier tipo de información experimental estructural. Los algoritmos evolutivos, basados en operadores variacionales y optimizaciones locales, son una herramienta poderosa apropiada y eficiente en la predicción de estructuras cristalinas estables. Este método ha sido empleado en diseños computacionales de nuevos materiales en diferentes áreas allí donde los experimentos son costosos desde un punto de vista temporal y en estudios de materia sometida a condiciones extremas donde los experimentos son caros.

Es importante evaluar la estabilidad de las estructuras obtenidas con este tipo de algoritmos. Sirva como ejemplo nuestros resultados de los óxidos ternar-

ios de silicio y carbono, según en que condiciones es importante estudiar su estabilidad termodinámica frente a la descomposición en sus óxidos binarios correspondientes. Además es condición indispensable estudiar su estabilidad dinámica haciendo uso de las curvas de dispersión de fonones, así, con este tipo de estudios se pueden estudiar y analizar diferentes intervalos de presión donde las estructuras son estables dinámicamente.

El formalismo DFT, la topología del enlace químico y la predicción de estructuras son las tres bases en los que se apoyan todos los resultados mostrados en esta Memoria. Aunque en cada sección del capítulo de Resultados se exponen las conclusiones más importantes de cada uno de los trabajos llevados a cabo, a modo de resumen, se exponen las principales conclusiones de esa Tesis Doctoral.

- A la hora de afrontar los estudios de estructura electrónica en sólidos, optar por una aproximación u otra en función de la naturaleza del material es importante a la hora de reproducir sus propiedades. El estudio de la secuencia polimórfica de TiO_2 , donde la correlación electrónica de los electrones d del átomo de titanio juega un papel clave, constituye un ejemplo apropiado. Diferentes funcionales empleados, LDA/GGA o LDA+ U /GGA+ U , dan como resultados variaciones en las propiedades estructurales y electrónicas, así, como en la estabilidad relativa de la secuencia polimórfica anatasa, rutilo y columbica. Encontramos que los funcionales convencionales GGA/LDA no reproducen de manera adecuada el campo de estabilidad de cada uno de los polimorfos. Introduciendo el término de correlación U en el funcional convencional LDA (LDA+ U) tiene un efecto excesivamente estabilizador sobre la fase columbica, llegando a ser más estable que la fase anatasa a presión cero. Sin embargo, la aproximación GGA+ U da como resultado una secuencia polimórfica consistente con los experimentos, $E_{\text{rutilo}} < E_{\text{anatasa}} < E_{\text{columbica}}$, para valores de U entre 5 y 8 eV. Aunque no es posible extraer un valor exacto de U , evaluando sus propiedades y estabilidades que satisfagan a los tres polimorfos llegamos a un valor de compromiso de $U = 5$ eV. Numerosos estudios publicados llevados a cabo en este sistema apoyan la selección de este valor.
- Con estudios de topología química: AIM y ELF tratamos de entender los cambios químicos inducidos por variables termodinámicas en sólidos. Del estudio de las propiedades locales de la secuencia de SiO_2 (α -cuarzo, coesite, stishovite, CaCl_2 -type y α - PbO_2 -type) llevado a cabo vía análisis de Bader (AIM), tratamos de analizar cómo es la reorganización atómica en los diferentes polimorfos. Analizando las contribuciones de los átomos de silicio y oxígeno vemos que mientras que el volumen del átomo silicio se mantiene constante en dicha secuencia, el volumen del átomo de oxígeno se reduce significativamente, $\Delta V = 37.47 \text{ bohr}^3$ ($\sim 5.55 \text{ \AA}$), en la transición de la fase coesita a la stishovita indicando que la red de átomos de oxígeno es la clave en los cambios observados cuando

pasamos de estructuras donde tenemos unidades tetraédricas, SiO_4 , a octaedros SiO_6 . Con la partición de la compresibilidad en las componentes locales de átomos de silicio y oxígeno observamos que en las estructuras donde están las unidades SiO_4 (α -cuarzo y coesite) la compresibilidad del oxígeno es mayor a la del silicio, mientras que en las fases con unidades SiO_6 la compresibilidad de ambos son muy parecidas concluyendo que la respuesta de los átomos a la presión hidrostática hace que los podamos considerar como resistencias mecánicas. Del mismo modo que la termodinámica nos dice que $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$, definimos una presión local asociada a cada átomo i constituyente del cristal $p_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial V_i}\right)_T$. Así, el átomo silicio es una resistencia mecánica mayor que el átomo de oxígeno pues que su volumen permanece constante a lo largo de la secuencia polimórfica. Esta idea se pone de manifiesto en las dos tendencias observadas cuando representamos las presiones locales, p_i , frente a la presión termodinámica, p : $p_{\text{Si}}=9.40p$ y $p_{\text{O}}=2.22p$.

Atendiendo a estos resultados y haciendo uso de la función ELF proponemos un camino de transición de la fase α -cristobalita a la fase stishovita bajo la aproximación martensítica. Estudiando la variación de las distancias Si-O a lo largo del camino propuesto concluimos que es la tercera esfera de coordinación de átomos de oxígeno la que constituirá el entorno SiO_6 característico de la fase stishovita y no la segunda como cabría esperar en un principio. Con la función ELF concluimos que los dos nuevos enlaces se forman cuando las distancias Si-O son de 2 Å. Desde un punto de vista del enlace químico, hay cambios importantes en las isosuperficies determinadas con la función ELF. La división que se produce a lo largo del camino en el par solitario del átomo de oxígeno de la fase α -cristobalita junto con la división del *outer core* del átomo de silicio nos ayuda a monitorizar esta transformación química. Integrando los volúmenes de las isosuperficies ELF podemos aproximar los electrones asociados a cada una de ellas. Encontramos que los núcleos de ambos polimorfos hay 2.16 electrones, mientras que la población de electrones en el par solitario de la estructura α -cristobalita es 6.87 y al dividirse pasa a 4.46 (2.21+2.25). Las cuencas de enlace cambian de 2.41 (1.33+1.08) en la α -cristobalita a 3.13 (1.47+0.83+0.83) en la stishovita. Esto indica que en la formación del nuevo enlace Si-O parte de la cuenca del par solitario inicial para a formar parte de la cuenca de enlace al final de la transformación.

- Como último bloque de resultados está la predicción de estructuras cristalinas estables en el desarrollo de nuevos materiales. Dadas las convergencias estructurales observadas en los óxidos de silicio y carbono en condiciones extremas, nos planteamos elucidar posibles estructuras de óxidos ternarios de silicio y carbono (compuestos $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{24}$ ($x= 4-11$, $y= 1-8$, $x+y=12$)). Esta búsqueda esta basada en la analogía estructural con el borato de uranio, UB_2O_6 (donde los

átomos de uranio son sustituidos por átomos de silicio y los de boro por átomos de silicio y carbono en función de los entornos atómicos). La estabilidad frente a la descomposición en óxidos binarios de once estructuras con diferentes estequiometrías son estudiadas considerando cómo la influencia de la presión y del contenido del carbono modifica la reacción: $x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{2x+2y}$. Aunque todas las estequiometrías estudiadas son metaestables, observamos que en estructuras con un alto contenido de carbono la presión tiende a estabilizar las estructuras *SiCO*. De acuerdo a ello, concluimos que la estequiometría SiC_2O_6 es la más pausable. Considerando estos resultados, procedemos a llevar a cabo búsquedas de óxidos ternarios de silicio y oxígeno con diferentes estequiometrías a diferentes presiones. Las búsquedas llevadas a cabo comprenden variaciones de x e y entre 1 y 3 para un número de formulas unidad $Z=4$ (SiCO_4 , SiC_2O_6 , Si_2CO_6 , SiC_3O_8) en una ventana de presiones que va de 0 a 100 GPa. Las búsquedas llevadas a 28 GPa, presión próxima a la que se sintetizó el carbonato de silicio, la estructura más estable termodinámicamente es la fase sólida SiC_2O_6 . Estudios teóricos recientes corroboran nuestras predicciones. Esta estructura se compone de octaedros de silicio (SiO_6) y unidades carbonatos (CO_3) unidos a sus vértices. La función ELF confirma el carácter covalente de las cuencas del enlace C-O, así como el carácter iónico en los enlaces Si-O. Estudios de estabilidad dinámica (curvas de dispersión de fonones) indican la estabilidad de este óxido ternario a altas presiones. Las otras estequiometrías estudiadas son metaestables frente a la descomposición en los óxidos binarios (stishovita para SiO_2 y fase β -cristobalita para el CO_2). A presiones bajas, la estructura SiC_2O_6 (grupo espacial $P2_1/c$) descompone en diferentes unidades moleculares. A pesar de su inestabilidad frente a la descomposición, es dinámicamente estable a bajas presiones. Otro punto interesante es el cambio de hibridación, sp^2 a sp^3 , que podría producirse en el átomo de carbono cuando estamos en presiones en torno a 100-120 GPa como indica la aparición de tetraedros CO_4 deformados. Estos resultados indican la posible existencia de estos óxidos no descritos hasta la fecha y sugieren nuevas rutas de síntesis de esta familia de compuestos.

Ante los resultados descritos en la presente Memoria, cabe pensar en que el mecanismo de transición de la estructura α -cristobalita a stishovita en SiO_2 también puede estudiarse en otros óxidos binarios como por ejemplo óxido de germanio, GeO_2 , donde ambos polimorfos existen. De este modo podríamos establecer un perfil energético universal para la transición α -cristobalita \rightarrow stishovita en óxidos AO_2 . Por otro lado, el considerar a los sólidos como resistencias mecánicas atómicas introducen nuevas ideas al estudio de sólidos que aportan información sobre el efecto de la presión hidrostática a los átomos que constituyen los sólidos. Esta información hay que tenerla presente a la hora de estudiar secuencias polimórficas bajo presión.

Otro punto destacado dentro de los compuestos *SiCO*, a tener en cuenta en el futuro, es el estudio de reactividad química entre diferentes superficies de SiO_2 y

moléculas de CO_2 . Este modelo teórico de superficies (*slab*) nos ayudaría a corroborar la formación del carbonato de silicio observado experimentalmente. Con ayuda de los índices de reactividad, podríamos clasificar las superficies en función de su afinidad con la molécula considerada. La interacción entre un adsorbente y una superficie se puede considerar un caso de ácido-base o dicho de otro modo, donador-aceptor. El principio de Pearson *hard and soft acids and bases* (HSAB) permite analizar de manera cualitativa y cuantitativa la interacción de una molécula sobre la superficie.

En conclusión, la metodología DFT es una técnica eficiente a la hora de llevar a cabo estudios de las propiedades de sólidos cristalinos. Su aplicación en conjunción a algoritmos evolutivos permiten predecir nuevas estructuras cristalinas aún no descritas experimentalmente, para ello, con sólo el conocimiento de la composición química es suficiente para realizar búsquedas en la superficie de energía potencial a unas condiciones de presión.

Las estructuras *SiCO* estudiadas ponen de manifiesto que un nuevo óxido es posible, en el cual los átomos de silicio pueden ser reemplazados por carbono en estructuras sílica e incluso silicatos. Estos carbonatos tienen interés a la hora de estudiar la distribución del carbono en el manto terrestre y podrían ayudar a elucidar el ciclo de carbono. Estudios de las altas presiones son prometedores para descubrir nuevos sólidos que ayudan a entender la mineralogía del carbono en condiciones extremas.

A English abstract

Quantum Chemistry of polymorphs induced by pressure in binary and ternary silicon and carbon oxides.

Ph. D. Student
Ángel Morales-García.

Supervisors:

- Dra. Miriam Marqués-Arias,
- Prof. José Manuel Recio-Muñiz,
- Prof. Valentín García-Baonza.

Introduction.

The study of matter under extreme conditions of pressure and temperature has become a multidisciplinary research, gathering researchers from diverse scientific fields, like solid state physicists and chemists, along with Materials Science Engineers or Food Technologists. The aim of this scientific discipline is to mimic the process and phenomena occurring inside the Earth and other outer planets. Thus, the study of the physical and chemical phenomena that occur in these planetary objects may help to understand the physiochemical, geological and even biological pressure implications of the pressure variable [1,2].

In recent decades several breakthroughs in the development of experimental techniques based on the so-called *diamond anvil cell* (DAC) have advanced the field [3,4]. The operating principle of such devices is quite simple, since it is based on the definition of the pressure variable, namely, that the force exerted on a small area produces a large pressure on the compressed area, and this is achieved by two opposing diamonds that compress a sample supported by a metal gasket. This type of device allows to reach static pressures up to 300 GPa routinely and, with the aid of laser-heating techniques, temperatures of several thousand degrees can be achieved. Other devices, making use of shock-waves, can generate much higher pressures and temperatures dynamically. The solution of the Rankine-Hugoniot [5] equations determines the equation of state (EOS) of the system in terms of volume, pressure, and

internal energy of the shocked material.

From the computational point of view, the comparatively low computational cost, combined with high accuracy, has turned density functional theory (DFT) [6] as the standard technique in most branches of Physics, Chemistry, and Materials Science, and High Pressure Science has benefited from such privileged status; another advantage of this computational formalism is that the only input parameters involve the chemical composition and the atomic positions.

On the other hand, in recent years, **evolutionary algorithms** have come into the scene as powerful tools to the crystal structure prediction (CSP) problem. CSP is necessary when crystal structure information is not readily available. At normal conditions, the crystal structure of most materials can be trivially determined by modern experimental techniques such as X-ray diffraction. However, the same treatment becomes extremely problematic when it comes to extreme conditions, and computer simulation becomes essential for obtaining structural information. In particular, USPEX [7] provides strikingly simple and efficient strategies for predicting the most stable crystal structure for a given compound without requiring any experimental input. Among the main features of this computational protocol is the prediction of the stable and metastable structures with the only knowledge of the chemical composition of the material under study. USPEX has been already applied to many important problems, like the prediction of post-perovskite phases [8] in the Earth's mantle.

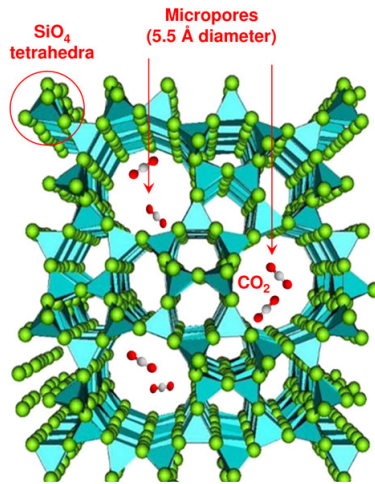
In addition, bonding topological analysis are employed to understand the chemical bonding. Bader's atoms in molecules theory (AIM) [9] represents a fundamental departure from the classical theories of bonding. AIM is based on the idea of extracting the bonding information from the best available experimental or theoretical electron density by applying quantum mechanical operators in a way that is locally well-defined. The analysis is based on the partition of the cell volume (V) into basin volumes (V_{Ω}), which compress differently upon the application of hydrostatic pressure (P). The compressibility (κ) and bulk modulus (B) of the bulk crystal are defined as:

$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) \quad (\text{A.1})$$

Considering the partition of the cell volume into atomic basin contributions

$$\kappa = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \cdot \kappa_{\Omega} \quad \frac{1}{B} = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \cdot \frac{1}{B_{\Omega}} \quad (\text{A.2})$$

where $f_{\Omega} = V_{\Omega}/V$ is the fraction of the cell volume occupied by the Ω basin.



A.1

Silicalite with dense CO_2 localized in their micropores [14].

The local compressibility of a basin, κ_Ω , is thus defined equivalently to the compressibility of the whole crystal. The bulk magnitude, above equations, results from averaging the local compressibility in such a way that the contribution from a basin is proportional to the volume fraction occupied by the basin in the crystal. This type of studies provide knowledge of the mechanical properties of solids into local contributions.

Other applied topological analysis considers the electron localization function (ELF) [10]. This analysis provides a measure of the localization of electron pairs in atomic and molecular systems that is able to recover the chemical representation of a molecule consistent with Lewis' valence picture. In solid state, provides a partition of the three dimensional space into non-overlapping basins, which can be thought of as electronic basins, which can be thought of as electronic basins corresponding to bonds (B), lone pairs (LP), and atomic core shells (C).

Both analysis, allow us to understand the local properties in silica high-pressure sequence and their evolutions under pressure (AIM), whereas with ELF, we study the bonding network reorganization of the α -cristobalite to stishovite transitions.

Aims.

The analogies and differences between the stability and reactivity of CO_2 and SiO_2 polymorphs have been the subject of many investigations [11–13]. Although both compounds belong to the group IV oxides, they are remarkably different under ambient conditions: CO_2 is a molecular gas, and SiO_2 is a crystalline solid. Therefore, **a natural question is whether or not compounds containing both CO_2 and SiO_2 analogous can exist under a variety of physico-chemical conditions.** A recent study reports the discovery of a silicon carbonate phase formed from carbon dioxide and silica under extreme pressure [14, 15]. In this work, dense carbon dioxide fills the micro-pores of silicalite, a pure SiO_2 zeolite (see figure A.1). All the SiO_4 tetrahedra are on the surface of the micropores and consequently in close contact with CO_2 guest molecules. The large interaction are between the two materials greatly favors a chemical reaction between both compounds, leading to the formation of the silicon carbonate phase when the system is compressed to 18-20 GPa and heated 600-700 K. This new compound can be quenched to room temperature and its structural characteristics probed by optical spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction.

With this in mind, the main goal of this Thesis is to study **structural and bonding characteristics of potential SiCO candidates relevant to crystal chemistry and mineralogy.** The main problem concerns finding the most stable crystal structure at given pressure, temperature, and composition coordinates. The success of this endeavor would open new ways also for understanding the behavior of materials subjected at extreme conditions, particularly those found in deep planetary interiors. Some particular goals of this Ph. D. Thesis can be summarized in the following three points:

1. **Methodology.** The choice of suitable functional is key to reproduce the properties of the material studied. Metal transition oxides are particularly sensitive to this selection (LDA/GGA) and also to the treatment of correlation effects (U value).
2. **Local properties.** By means of AIM analysis, we can study the local properties of each basin, which constitutes the solid. Taking into account this splitting in the solid, the local compressibilities of a one basin is thus defined equivalently to the compressibility of the whole crystal. Also, these studies provides knowledge of the mechanical properties of solids.
3. **Monitoring phase transitions in the solid state.** Under a martensitic approach, the transition mechanism can be theoretically modeled at the thermodynamic transition pressure. Under this approximation, we can assume that the crystal acts as a concrete block and the atoms move simultaneously maintaining some translational symmetry: a unit cell can be chosen to describe the transformation with the requirement of belonging simultaneously to a common subgroup of

the initial and final structure. Further, ELF plays an important role in this type of studies because we can analyze the chemical bonding along the transition path. The martensitic approach with ELF are a valuable method for researching the solid-solid transitions.

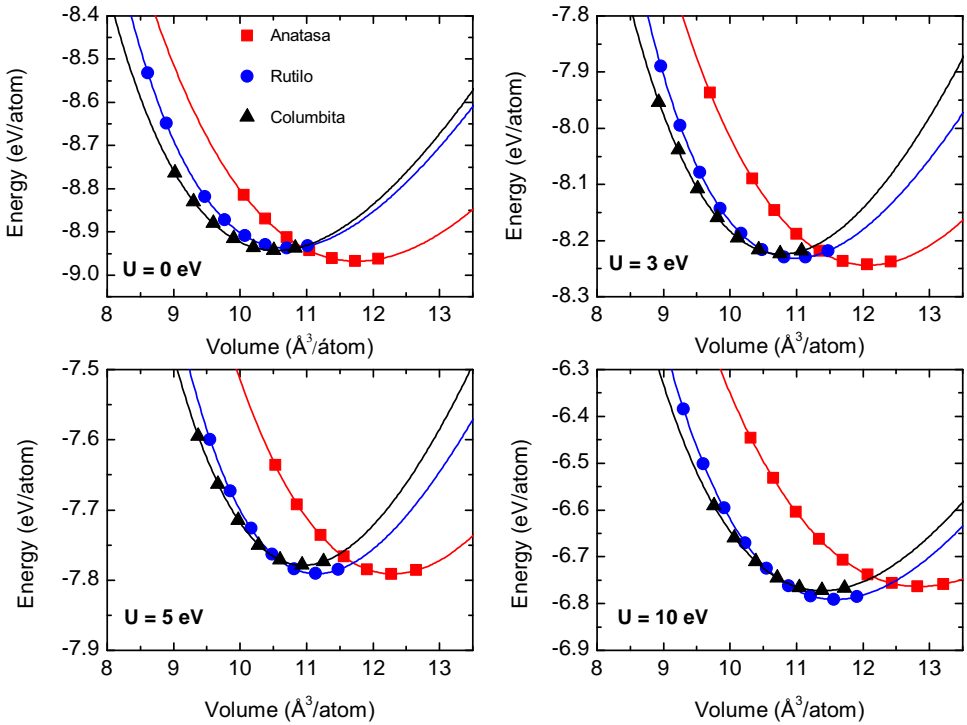
4. **Searching structures using evolutionary algorithms.** Evolutionary algorithms are based on physically motivated forms of variation operators and local optimization algorithms and have been proved to be a powerful approach in determining the crystal structure of a broad range of materials. Crystal structure predictions are particularly necessary when crystal structure information is not readily available. The simplest and most important case is to find, at a given pressure and temperature conditions, the most stable crystal structure knowing only the chemical compositions of the material [16].

Results.

As mentioned above, the DFT results in metal transition oxides are particularly sensitive to the treatment of correlation effects, so the first study of this Ph. D. Thesis was focused on the choice of the DFT+ U methodology. Such calculations were checked on several TiO_2 polymorphs, which are known to transform into different crystalline phases over a narrow range of pressures and temperatures, so allowing us to evaluate the importance on the proper selection of the U value. In figure A.2 shows the calculated total energy as a function of the volume for the anatase, rutile, and columbite polymorphs. For $U = 5$ eV, the reproduced transformation sequence under high pressure is in accordance with experimental evidences. Relative energies between polymorphs can be altered theoretically if the choice of U parameter is not appropriate.

Secondly, we have studied silicon and carbon binary and ternary oxides polymorphs induced by pressure by first-principles calculations under the DFT formalism. Our studies can be divided in two parts: (i) one **physical** part, which is associated with the cohesive energy. Analyzing this energy, we can obtain information about mechanical properties in solids, pressure transition between polymorphs, and other physical properties which we are interesting. The second part is related with **chemical** information, (ii) studying the wave function we access to electron density of the solid and we can carry out topological analysis, meaning chemical bonding analysis.

Studies about local properties, in silica, following an AIM analysis are summarized in figure A.2. The most significant conclusion deduced from this study is that the reduced volume observed when silicon atom environment changes from 4 to 6 is mainly due to the oxygen network reorganization, while the silicon volume does



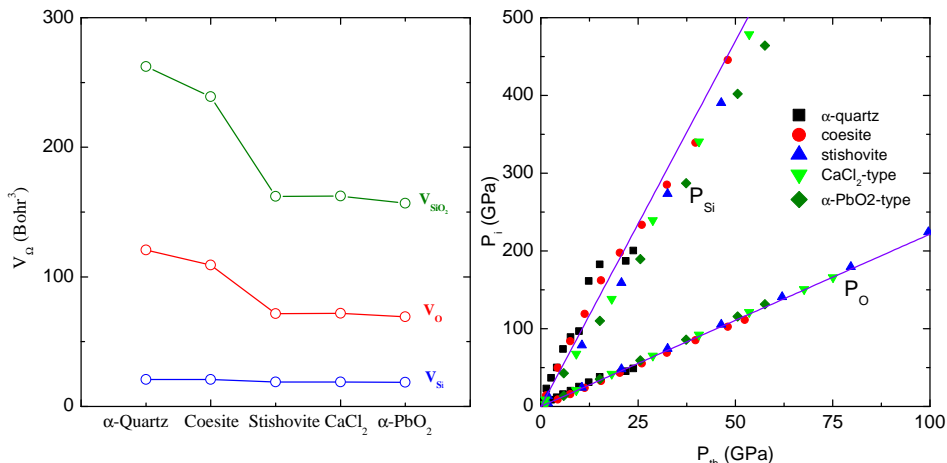
A.2

Total energy vs. volume curves for TiO_2 polymorphs.

not undergo important changes (see left panel in figure A.3).

Attending to the thermodynamic pressure definition: $p_{th} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$, we define a local pressure associated to the i^{th} atom as: $p_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial V_i}\right)_T$. Therefore, we associate the mechanical resistance of the solid with the atomic-mechanical resistance of each basin. The greater local pressure entails a local smaller volume reduction, and, necessarily, a great mechanical resistance of the atom when the solid is submitted to pressure. The slopes (right panel, figure A.3) clearly demonstrate different mechanical resistances between both atoms. These concepts about local pressure confirm the significant changes in the volume of basin oxygen.

According to these results, we tried to understand the chemical changes across the α -cristobalite to stishovite transition path in silica. This transition is fully characterized by first principles calculations and topological analysis of using the ELF function. A smooth and symmetric transition path is determined with an activa-



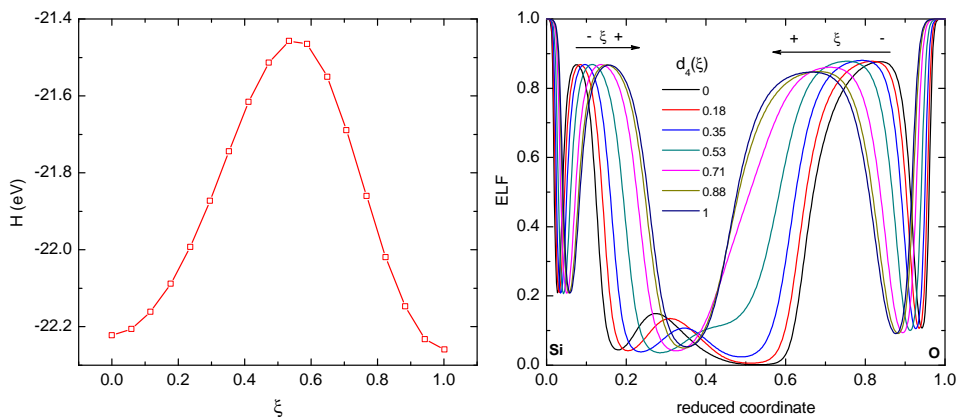
A.3

Left panel: Volume of each basin: V_{Si} and V_O , along with V_{SiO_2} for each polymorph at 0 GPa. Right panel: Local pressure, P_i , variation with thermodynamic pressure, P_{th} . The violet line represent the trends of silicon and oxygen.

tion barrier lower than 100 kJ/mol. No bond breaking is found, but a synchronous bonding formation process leading to silicon 6-fold and oxygen 3-fold coordinations. Only when the third coordination sphere of oxygens approaches a given silicon, at a distance close to 2.0 Å, new Si-O bonding basins appear. This situation occurs at a transformation stage well beyond the maximum in the energetic profile of the transition path (see figure A.4, left panel).

By means of ELF profile plotted in figure A.4 (right panel), it is possible to distinguish the main differences between the initial and final structures. It can be established that the formation of new bonds is achieved between $\xi=0.53$ and 0.71. Some features in the ELF profile suggest the emergence of two Si-O bonds in this composition range: (i) disappearance of the shoulder, (ii) non-zero values for ELF around 0.5 in the reduced coordinate plot, and (iii) a progressive transformation of the oxygen lone-pair region into a more symmetric shape close to Si-O bonding basin.

As we emphasized in the Introduction chapter, CO₂ and SiO₂ show remarkably different properties and behavior under ambient conditions. However, such differences progressively vanish under extreme conditions. The structural similarities found suggest the existence of exotic mixed oxides based on silicon and carbon, those referred to as *SiCO* compounds. In a first study, we searched the relative stability in *SiCO*-based compounds at high pressure. We evaluated how the influ-



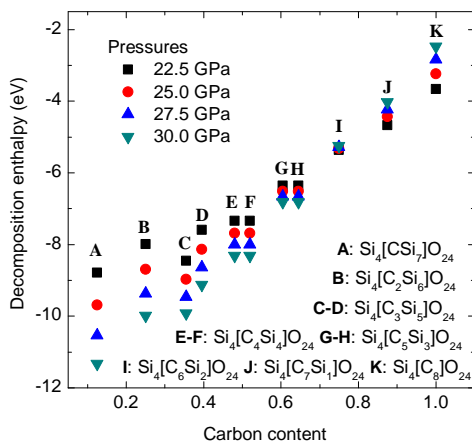
A.4

Left panel: Calculated enthalpy profile along the transition path. Right panel: ELF profiles along the Si-O distance, d_4 , reduced coordinate for values of the transition coordinate ranging from $\zeta=0$ to $\zeta=1$. Arrows indicate progression of the transformation.

ence of pressure and carbon content modify the enthalpy of the reactive process: $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_{(2x+2y)} \rightarrow x\text{SiO}_2 + y\text{CO}_2$, and, although, we found $\Delta H_r < 0$ for all the *SiCO* structures analyzed, at high carbon content pressure tends to reduce their exothermic character. According to the results of our investigation, SiC_2O_6 is the most plausible stoichiometry (see figure A.5).

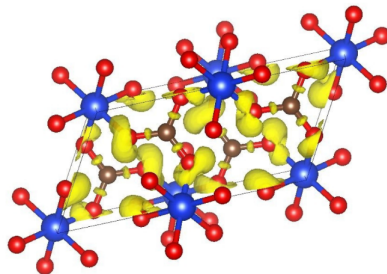
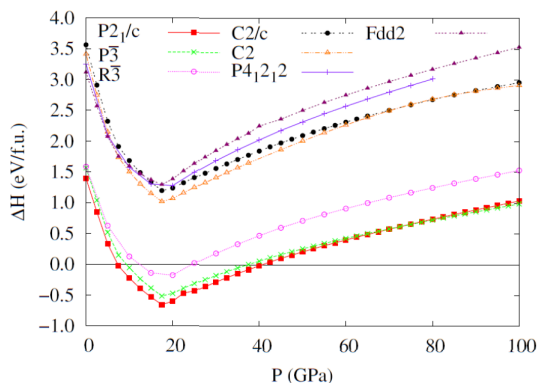
The structural search for silicon carbonate solids is performed using the USPEX code, which is based on an evolutionary algorithm that has been proven to be reliable in identifying novel high-pressure phases in a number of systems. Searches on SiC_2O_6 compounds at different pressures (20, 24, 28, and 32 GPa) with different number of unit cell ($Z=1, 2, 3$, and 4). The lowest enthalpy structure has $P2_1/c$ with $Z=2$. We find the silicon atom in octahedral environment and carbon atom in a triangular plane (carbonate, CO_3), see figure A.6. The ELF isosurface indicates a covalent bond basin associated to the C-O bond and the partial ionic character of the Si-O bonds. Studies of dynamic stability (phonon dispersion curves, see figure A.7) show the absence of imaginary frequencies of the $P2_1/c$ structure at 27.5 GPa, indicating the stability of the structure at high pressure.

Although these structures found in experiments are amorphous or disordered (a plausible situation because the reaction occurs inside the micropores of the SiO_2 -silicalite with short heating treatments), very small ordered structures may form in the local area around the micropores [14]. Our results definitively suggests novel



A.5

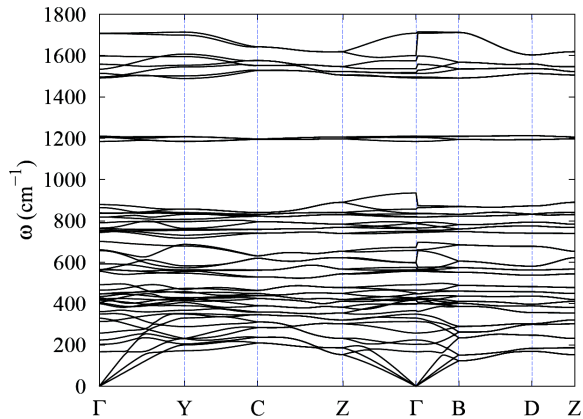
Decomposition enthalpy versus carbon content for all the SiCO configurations at selected pressures. For sake of clarity, although the C and D structures have the same carbon content, the corresponding enthalpy values are slightly shifted to the *left/right*. The same applies to the E-F and G-H structures.



A.6

Left panel, enthalpies formation for SiC_2O_6 structures. Right panel, the most stable SiC_2O_6 structure with space group $P2_1/c$.

successful synthetic routes of this family of materials.



A.7

Phonon dispersion curves for the $P2_1/c$ structure at 27.5 GPa.

Concluding Remarks.

First principles calculations, along with topological analysis of electronic density, are the main tools applied in this Thesis. Our studies indicate that the employed methodology is essential to understand the chemical bonding of solid state under high pressure. The main conclusions can be summarized in next points:

- The computational results for TiO_2 polymorphs are very sensitive to the choice of the functional (LDA/GGA). This study reveals that the treatment of correlation effects is important to investigate the phase stability of TiO_2 . Although we are unable to find a valid universal value for U , we observe that the global properties (structural, electronic, phase stability) of TiO_2 polymorphs are adequately reproduced using U values between 5 and 8 eV.
- The significant volume reduction in stishovite structure is due to oxygen network. Its compressibility is related with local pressure of the atoms. The occupation of these atoms is the main contribution to crystal bulk modulus. Also, the silicon atoms give a higher mechanical resistance to thermodynamic pressure than oxygen atoms, indicating the importance of the oxygen network in silica high pressure sequence.
- Under martensitic approach, the α -critobalite-stishovite structure is monitored using the topological technique, ELF function. New bonds are formed when Si-O distance is equal at 2 Å. We show a synchronous bonding formation process leading to silicon 6-fold and oxygen 3-fold coordination.

- The structural similarities between SiO₂ and CO₂ suggest the existence of new oxides based on silicon and oxygen at high pressure. Using evolutionary algorithms, we searched different stoichiometries and that structures with SiC₂O₆ stoichiometry are found to be dynamically stable. We find that *sp*²-like hybridization is favored for carbon and the six-fold coordination is generally favored for silicon in this structure. In summary, these results definitively suggest a novel successful synthetic route of this family of materials.

References

- 1 MALTA-Consolider, malta-consolider.com
- 2 P. F. McMillan. Pressing on: The legacy of Percy W. Bridgman. *Nat. Mat.*, **4**:715-718, 2005.
- 3 R. J. Hemley y N. W. Ashcroft. The revealing role of pressure in the condensed matter sciences. *Phys. Today*, **51**:26-32, 1998.
- 4 K. Syassen. Ruby under pressure. *High Pressure Res.*, **28**:75-126, 2008.
- 5 W. J. Macquorn Rankie. On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **160**:277-288, 1870.
- 6 W. Kohn. "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals." *Rev. Mod. Phys.*, **71**:1253-1266, 1999.
- 7 A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle. "How evolutionary crystal structure prediction works and why." *Accounts Chem. Res.*, **44**:227-237, 2011.
- 8 A. R. Oganov, R. Mantonák, A. Laio, P. Raiteri, and M. Parrinello. "Anisotropy of Earth's D" layer and stacking faults in the MgSiO₃ post-perovskite phase." *Nature*, **438**:1142-1144, 2005.
- 9 R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, **91**:893-928, 1991.
- 10 A. D. Becke y K. E. Edgecombe. "A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems." *J. Chem. Phys.*, **92**:5397-5403, 1990.
- 11 V. Iota, C. S. Yoo, J. H. Klepeis, Z. Jenei, W. Evans, and H. Cynn. "Six-fold coordinated carbon dioxide VI." *Nat. Mater.*, **6**:34-38, 2006.
- 12 S. Serra, C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, and E. Tosatti. "Pressure-induced solid carbonates from molecular CO₂ by computer simulation." *Science*, **284**:788-790, 1999.
- 13 M. Santoro, F. Gorelli, R. Bini, J. Haines, O. Cambon, C. Levelut, M. A. Montoya, and S. Scandolo. "Partially collapsed cristobalite structure in the non molecular phase V in CO₂." *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109**:5176-5179, 2012.
- 14 M. Santoro, F. Gorelli, J. Haines, O. Cambon, C. Levelut, and G. Garbarino. "Silicon carbonate phase formed from carbon dioxide and silica under pressure." *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **108**:7689-7692, 2011.
- 15 R. Zhou, B. Qu, J. Dai, and X. C. Zeng. "Unraveling crystalline structure of high-pressure phase of silicon carbonate." *Phys. Rev. X*, **4**:011030/1-11, 2014.
- 16 A. R. Oganov *Modern methods of crystal structure prediction*. Wiley, Weinheim, 2010.

