

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA**  
Facoltà di Scienze MM.FF.NN.  
Corso di laurea specialistica in Scienze Fisiche – curriculum  
Fisica della Materia



**Studio Ab-Initio Di Materiali Atti  
All'Immagazzinamento Dell'Idrogeno**

**Relatore:**  
Ch.mo Prof. Michele Parrinello

**Candidato:**  
Giacomo Miceli

**ANNO ACCADEMICO 2006–2007**



Giacomo Miceli

**Studio Ab-Initio  
Di Materiali Atti  
All'Immagazzinamento  
Dell'Idrogeno**



Università di Pisa



*Alla mia famiglia....*



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Il problema dell'idrogeno</b>	<b>7</b>
1.1 Fonti energetiche: l'idrogeno . . . . .	8
1.2 Applicazioni ai veicoli di trasporto . . . . .	10
1.3 Possibili tecniche per l'immagazzinamento . . . . .	11
1.3.1 Contenitori classici . . . . .	11
1.3.2 Soluzioni solide . . . . .	12
<b>2 Sistemi a molti corpi</b>	<b>17</b>
2.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer . . . . .	17
2.2 Problema elettronico . . . . .	20
2.3 L'approssimazione di Hartree-Fock . . . . .	22
2.4 Teoria del Funzionale della Densità . . . . .	23
2.4.1 Cenni storici . . . . .	24
2.4.2 Teorema di Hohenberg e Kohn . . . . .	24
2.4.3 Lo schema di Kohn e Sham . . . . .	26
2.4.4 Il funzionale di scambio e correlazione . . . . .	28
<b>3 Aspetti computazionali</b>	<b>31</b>
3.1 Simmetria traslazionale . . . . .	31
3.2 Onde Piane . . . . .	33
3.3 Pseudopotenziali . . . . .	35
3.4 Energia totale ed Hamiltoniana di Kohn e Sham . . . . .	36
3.5 Integrazione in spazio reciproco . . . . .	39
3.6 Funzioni di Wannier Massimamente Localizzate . . . . .	41
3.7 Nudged Elastic Band . . . . .	42
<b>4 Il sistema Litio-Alluminio</b>	<b>45</b>
4.1 L'Alluminio . . . . .	45
4.2 Il Litio . . . . .	50

## INDICE

---

4.3	Il Litio - Alluminio . . . . .	55
4.3.1	Modellizzazione . . . . .	55
4.3.2	Convergenze . . . . .	59
4.3.3	Proprietà elettroniche . . . . .	62
4.3.4	Centri di Wannier . . . . .	71
4.3.5	Il sottoreticolo anionico . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Il LiAl in presenza di vacanze</b>	<b>77</b>
5.1	Sistema a $\Gamma$ . . . . .	78
5.1.1	Ottimizzazione strutturale . . . . .	78
5.1.2	Proprietà elettroniche . . . . .	81
5.2	Sistema con vacanza . . . . .	86
5.2.1	Ottimizzazione strutturale . . . . .	86
5.2.2	Proprietà elettroniche . . . . .	90
5.3	Barriera di diffusione della vacanza . . . . .	94
	<b>Conclusioni</b>	<b>97</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>99</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>101</b>

# Introduzione

La ricerca di nuove fonti energetiche, alternative ai combustibili fossili, è un problema d'interesse mondiale che oggi rappresenta una priorità per società energetiche ed enti governativi. In particolare, a causa dell'esaurimento di petrolio nei grandi giacimenti, non si riesce più a far fronte alla crescente richiesta energetica delle grandi potenze mondiali e dei paesi in via di sviluppo. Inoltre, un altro aspetto di grande importanza è la richiesta di fonti energetiche rinnovabili ed ecosostenibili per contrastare il, sempre più crescente, inquinamento del globo terrestre.

Oggi si pensa che l'idrogeno rappresenti una reale alternativa ai già in uso carburanti fossili. La sua possibile produzione da sorgenti di energia rinnovabili e il suo alto contenuto di energia chimica (tre volte superiore ad ogni altro carburante chimico), fanno di esso un carburante sintetico, leggero e pulito per il futuro. D'altra parte, rimane sempre aperto il problema del suo immagazzinamento in particolare per applicazioni ai veicoli di trasporto, per i quali sono necessari contenitori piccoli e leggeri in peso.

Veicoli con motori basati su nuove tecnologie, come celle a combustibile, richiedono un immagazzinamento a bordo di circa 4 Kg di idrogeno per poter avere un'autonomia paragonabile a quelli attuali. Ma 4 Kg di idrogeno, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, occuperebbero un volume paragonabile a quello di una sfera di 4.5 m di diametro [1].

Moderne taniche, rinforzate in fibra di carbonio, possono sopportare alte pressioni così da contenere 4 Kg di idrogeno in un modesto volume ma, ovviamente, sono molto rischiose. Altre proposte sono quelle criogeniche. L'idrogeno liquido raggiunge densità di circa  $70.8 \text{ Kg m}^{-3}$  ma anche qui, per evitare problemi di sovrappressione, i contenitori dovrebbero rimanere aperti e così, per rendere minime le perdite per evaporazione, deve essere minimizzato il rapporto superficie/volume ricadendo nel problema delle grandi dimensioni.

Nuove idee riguardano un immagazzinamento dell'idrogeno in materiali allo stato solido come nanotubi di grafite ed, in particolare, metalli e leghe metalliche leggeri. In realtà, per l'immagazzinamento in nanotubi ci sono delle controversie sulla loro reale capacità di immagazzinamento [2].

## Introduzione

---

Metalli e leghe metalliche sono capaci di adsorbire grandi quantità di idrogeno atomico ospitandolo all'interno dei propri siti reticolari mentre viene liberato calore a moderate pressioni. Il processo di desorbimento potrebbe avvenire facilmente riducendo la pressione e/o aumentando la temperatura. Ovviamente, tutto ciò è possibile solo se si ha un fisiassorbimento e non un chemiassorbimento, ossia, solo se l'idrogeno lega debolmente con gli atomi dell'elemento ospitante.

Il composto intermetallico Litio-Alluminio è un sistema molto leggero ed inoltre con un'interessante struttura, per queste ragioni potrebbe essere un ottimo candidato per l'immagazzinamento dell'idrogeno.

Il lavoro di tesi ha riguardato principalmente uno studio teorico delle proprietà strutturali ed elettroniche di stato fondamentale del composto binario LiAl. In particolare, ci siamo occupati prima della caratterizzazione del sistema ideale e in un secondo momento siamo passati allo studio del più realistico sistema in presenza di vacanze di Li. In entrambi i casi il nostro approccio è stato completamente ab-initio senza alcuna introduzione di parametri nelle equazioni che risolvono il problema.

Abbiamo affrontato la risoluzione del problema many-electron nello schema della Teoria del Funzionale della Densità usando una Approssimazione di Densità Locale. Per la descrizione degli atomi di Litio ed Alluminio abbiamo usato pseudopotenziali a norma conservata, e così, scelto un set di onde piane per la rappresentazione delle funzioni d'onda di Kohn e Sham. Per il campionamento della zona di Brillouin abbiamo usato una griglia di punti  $k$  generata a partire dallo schema di Monkhorst-Pack. Per superare problemi relativi all'integrazione in spazio reciproco, per i sistemi metallici, abbiamo usato una funzione di smearing di Marzari-Vanderbilt per l'occupazione degli stati. Abbiamo fatto un'accurata analisi della distribuzione di carica mediante il calcolo delle funzioni di Wannier nello schema proposto da Marzari e Vanderbilt [3, 4].

Uno studio da principi primi nel caso del sistema LiAl in presenza di vacanza ha richiesto ulteriori precauzioni computazionali. Infatti, la rottura di simmetria traslazionale dovuta alla presenza di difetti reticolari come la vacanza di Li, ci ha indotti alla scelta di un'approssimazione di supercella adeguatamente costruita in modo da evitare interazioni della vacanza con le sue repliche periodiche. Viste le grandi dimensioni del sistema da simulare siamo passati ad un utilizzo di supercalcolatori (IBM SP5)<sup>1</sup>.

I risultati del nostro lavoro sulle proprietà elettroniche e strutturali del composto binario LiAl, come mostreremo, sono in accordo con quelli sperimentali. Abbiamo ritrovato la tipica distribuzione a simmetria tetraedrica della densità di carica del sistema LiAl chiara manifestazione di un'ibridizzazione  $sp^3$ . Inoltre,

---

<sup>1</sup>Centro Svizzero di Calcolo Scientifico di Manno, amministrativamente affiliato al Politecnico federale di Zurigo.

---

abbiamo apportato un ulteriore contributo sullo studio del sistema in presenza di vacanza da noi trattato con un approccio completamente ab-initio. In questo caso, abbiamo misurato una piccola barriera di diffusione per la vacanza di Li (pochi centesimi di eV) evidenziando che la sua mobilità, all'interno della struttura cristallina, è un processo cinematicamente favorito anche a basse temperature.

La presente tesi è costituita da cinque capitoli così strutturati:

**Capitolo 1** Descrizione del problema sulle nuove fonti energetiche: l'idrogeno. Problemi relativi al suo immagazzinamento e possibili soluzioni usando materiali solidi come metalli e leghe metalliche leggeri.

**Capitolo 2** Presentazione del problema many-body. Approssimazioni e metodi adottati allo scopo di risolvere il problema elettronico

**Capitolo 3** Descrizione degli aspetti computazionali per una risoluzione numerica. Metodi usati per analisi strutturali ed elettroniche.

**Capitolo 4** Presentazione dei risultati riguardanti il sistema ideale di LiAl.

**Capitolo 5** Risultati ottenuti per il sistema in presenza di vacanze.



# Capitolo 1

## Il problema dell'idrogeno

La ricerca di nuove fonti energetiche è diventato un problema sempre più importante e particolarmente sentito negli ultimi anni. Al fenomeno dell'esaurimento delle riserve petrolifere nei grandi giacimenti di petrolio si contrappone un inarrestabile aumento della domanda energetica, e così dell'emissione di gas serra, causato principalmente dalla crescita della popolazione mondiale e dall'interesse dei grandi paesi in via di sviluppo di raggiungere una qualità della vita paragonabile a quella dei paesi industrializzati. Soddisfare questa richiesta, cercando di limitare l'effetto nocivo dei gas serra, rimane un problema ancora aperto e rappresenta una sfida tecnologica del nuovo secolo.

Far fronte al problema energetico e ambientale richiede uno sforzo tecnologico per aumentare il rendimento dei sistemi assieme ad una riduzione del consumo di idrocarburi. Sarebbe auspicabile un utilizzo di fonti energetiche a basso o nullo contenuto di carbonio o al più trovare una soluzione per separare l'anidride carbonica, prodotta dalla trasformazione dei combustibili fossili, per poi confinarla.

Oggi si pensa che l'idrogeno possa rappresentare per il futuro un carburante sintetico, leggero e pulito, alternativo ai già in uso carburanti fossili. Infatti, questo, usato assieme a nuovi sistemi ad alto rendimento come le celle a combustibile, è un vettore energetico<sup>1</sup> di impatto ambientale praticamente nullo e, soprattutto, può essere prodotto da fonti energetiche rinnovabili disponibili su larga scala anche per il futuro.

Nella prima sezione di questo capitolo vengono esposte le peculiarità e i vantaggi di un utilizzo dell'idrogeno come carburante alternativo a quelli già in uso. Non ci occuperemo del problema della produzione di idrogeno ma passeremo direttamente a trattare un problema, non di minore importanza, quello del suo immagazzinamento. Alcune delle tecniche già in uso, altre ancora in fase di elaborazione e/o di studio verranno discusse senza avere la pretesa di dare una esauriente

---

<sup>1</sup>Vettore energetico: ciò da cui si può ottenere energia utile mediante conversione di fonti primarie (es.: benzina, carbone, idrogeno ecc.) [5]

## Il problema dell'idrogeno

---

spiegazione.

L'intenzione di questo capitolo è quella di esporre tutte le argomentazioni che ci hanno indotto alla scelta del LiAl come possibile materiale per un immagazzinamento solido dell'idrogeno.

### 1.1 Fonti energetiche: l'idrogeno

Sono numerose le fonti energetiche da cui poter trarre vantaggio cercando di soddisfare il fabbisogno di energia e nel contempo il rispetto dell'ambiente. L'energia, infatti, può essere immagazzinata sotto forma di energia meccanica (energia potenziale o energia rotazionale di un volano), in un campo elettrico o magnetico (capacitori e bobine rispettivamente), sotto forma di energia chimica di reagenti e carburanti (batterie, carburanti e idrogeno), infine sotto forma di energia nucleare (uranio, deuterio). Non esistono argomentazioni a favore dell'impiego dell'una o dell'altra forma energetica e nemmeno una predisposizione a privilegiare una di esse piuttosto che un'altra. Si richiede, però, che il vantaggio energetico possa essere ottenuto in un modo pulito, sicuro ed economico.

L'energia chimica ed elettrica possono essere facilmente trasmesse in quanto entrambe coinvolgono interazioni tra elettroni via forze coulombiane. In particolare, l'energia chimica proviene dalla formazione di legami tra i diversi reagenti con conseguente guadagno energetico dovuto all'appaiamento degli elettroni di valenza. Da questo punto di vista l'idrogeno è il più attraente elemento della tavola periodica. Infatti, esso, rispetto a tutti gli altri elementi, possiede il più alto rapporto elettroni di valenza/protoni (e neutroni) facendo sì che il guadagno energetico per elettrone sia molto alto.

Molteplici sarebbero i vantaggi dall'impiego di idrogeno come vettore energetico, tra questi un guadagno energetico ad inquinamento zero. Ciò conseguirebbe da un impiego esteso di idrogeno in particolari sistemi elettrochimici ad alto rendimento, denominati "celle a combustibile", che permettono una conversione dell'energia chimica contenuta nel gas in energia elettrica fruibile senza altre emissioni dannose



Purtroppo l'idrogeno, nonostante sia l'elemento più abbondante nell'universo, è assai raro sulla Terra allo stato elementare a causa della sua alta volatilità. Qui è molto diffuso sotto forma di composti. La maggior parte di esso è legato all'ossigeno per formare acqua, la restante si trova negli idrocarburi liquidi o gassosi, sostanze minerali, organismi animali e vegetali. La notizia positiva è che l'idrogeno può essere prodotto da fonti rinnovabili. In particolare, una maniera pulita di produrlo è quella della scissione dell'acqua nei suoi componenti attraverso il

Tabella 1.1: Proprietà chimico-fisiche a confronto tra i carburanti già in uso, metano e petrolio, e l'idrogeno [1]

Properties	Hydrogen (H <sub>2</sub> )	Methane (CH <sub>4</sub> )	Petrol (-CH <sub>2</sub> -)
Lower heating value (kWh kg <sup>-1</sup> )	33.33	13.9	12.4
Self-ignition temperature (°C)	585	540	228-501
Flame temperature (°C)	2,045	1875	2,200
Ignition limits in air (Vol%)	4-75	5.3-15	1.0-7.6
Minimal ignition energy (mW s)	0.02	0.29	0.24
Flame propagation in air (m s <sup>-1</sup> )	2.65	0.4	0.4
Diffusion coefficient in air (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	0.61	0.16	0.05
Toxicity	No	No	High

processo dell'elettrolisi



Come si può vedere il processo è esattamente l'inverso di quello che avverrebbe in una cella a combustibile, quindi non ci sono emissioni dannose. Il modo di avere un processo di produzione totalmente pulito è quello di scegliere una sorgente rinnovabile per la produzione di energia elettrica, ad esempio la conversione dell'energia solare attraverso celle fotovoltaiche in energia elettrica. Anche se oggi tali tecnologie possono essere tecnicamente affidabili non hanno raggiunto una adeguata competitività rispetto ad altre. In realtà, la maggior parte dell'idrogeno oggi consumato viene ricavato dalla reazione delle catene di idrocarburi (-CH<sub>2</sub>-) con H<sub>2</sub>O ad alte temperature con prodotti di reazione H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Il processo di reazione dell'idrogeno con l'ossigeno potrebbe avvenire in un modo molto efficiente e controllato oppure in modo incontrollato, esplosivo e molto pericoloso. Per la seconda ragione storicamente l'idrogeno ha una cattiva fama e non viene molto ben visto dalla società. In realtà, è stato dimostrato che nella catastrofica vicenda del famoso dirigibile *Hindenburg*, il pallone aerostatico prese fuoco esclusivamente per l'alta infiammabilità del rivestimento e non perché contenesse idrogeno. La pericolosità dell'idrogeno dipende dalla sua alta volatilità e non dalla sua tossicità (vedi tabella 1.1 per un confronto di proprietà chimico-fisiche tra idrogeno e altri carburanti). L'impiego di idrogeno come vettore energetico per il futuro richiede un grande sforzo tecnologico e scienti-

fico per lo sviluppo di infrastrutture integrate che renderebbero tali applicazioni economiche, sicure e pulite.

### 1.2 Applicazioni ai veicoli di trasporto

La mobilità, ossia trasporto di cose e persone, è una realtà socioeconomica di grande rilievo che certamente tenderà a crescere negli anni venturi. Anche in questo caso necessitano grandi sforzi per la ricerca di nuove tecnologie energetiche ecosostenibili che serviranno ad alimentare i veicoli terrestri. L'idea, naturalmente deve prevedere un immagazzinamento a bordo di sorgente energetica in quantità tale da poter garantire al veicolo un'autonomia paragonabile a quella attuale. Così ci si chiede se l'idrogeno possa venire in aiuto anche per applicazioni in mezzi di trasporto. Prima di rispondere a questa domanda è necessario analizzare quali eventuali tecnologie potrebbero essere impiegate per una nuova generazione di motori ad idrogeno.

La ricerca meccanica in questo settore è orientata in due direzioni parallele: sviluppo di motori a combustione interna, sviluppo di motori elettrici guidati da celle a combustibile. Nel primo caso l'idrogeno viene rapidamente bruciato con l'ossigeno presente nell'aria. L'energia chimica viene convertita in energia meccanica passando attraverso produzione di energia termica. L'efficienza di un motore siffatto è limitata dal rendimento della macchina ideale di Carnot, comunque, il suo valore è sempre più alto (circa 25%) rispetto a quello di un qualunque altro motore a combustibili tradizionali.

Invece, nelle celle a combustibile l'idrogeno viene bruciato elettrochimicamente con l'ossigeno presente in aria con produzione diretta di energia elettrica (e di calore). In quest'ultimo caso l'efficienza non è più limitata dal ciclo di Carnot e il rendimento è circa doppio rispetto al precedente (50-60%). Così, per poter raggiungere l'autonomia di un tradizionale veicolo (circa 400 Km con 24 Kg di combustibile derivato dal petrolio) bisognerebbe immagazzinare a bordo 8 Kg di idrogeno, nel caso di motori a combustione interna, oppure 4 Kg nel caso di un veicolo elettrico alimentato da una cella a combustibile [1].

L'idrogeno è un gas molecolare. A temperatura ambiente e pressione atmosferica, 4 Kg di idrogeno occuperebbero un volume paragonabile a quello di una sfera con diametro di circa 4.5 m. Ovviamente, soluzione inaccettabile per applicazioni su veicoli di trasporto. Come appare chiaro da queste discussioni il problema vero, che nasce da una possibile applicazione di nuove tecnologie basate sull'impiego dell'idrogeno, è l'immagazzinamento. Inoltre, le tecniche di immagazzinamento sono soggette a delle restrizioni che l'US Department of Energy impone sulle possibili realizzazioni di serbatoi: l'idrogeno utilizzabile deve essere il 6.5% in massa e la densità raggiungere valori di  $62 \text{ Kg H}_2 \text{ m}^{-3}$  [1].

## **1.3 Possibili tecniche per l'immagazzinamento**

L'idea immediata per un immagazzinamento dell'idrogeno sarebbe quella di un contenitore macroscopico cavo il quale verrà riempito come un comune recipiente della vita di tutti i giorni. Come vedremo, soluzioni del genere sono impraticabili e da qui una sterminata quantità di idee sono venute alla luce per poter risolvere questo importante problema. In questa breve sezione descriveremo qualcuna delle principali tecniche di immagazzinamento a partire dalla descrizione più intuitiva, ossia, quella dell'impiego di taniche, a quelle un po' più sofisticate e di comprensione meno immediata. Esistono tecniche di immagazzinamento liquido (idrocarburi), su superfici, in micro cavità ed infine immagazzinamento come soluzione solida.

### **1.3.1 Contenitori classici**

Un'idea semplice ed economica per l'accumulo di idrogeno è quella di utilizzarlo sotto forma di gas compresso ad alte pressioni. Ma per l'utilizzo a bordo di auto tradizionali a causa del peso e dell'ingombro dei serbatoi attuali questa soluzione risulta difficilmente proponibile. Di recente ci sono stati notevoli progressi nella realizzazione di taniche ad alta pressione in struttura metallica o termoplastica rinforzata con materiali in fibra di carbonio. Queste vengono testate fino a 600 bar e riempite fino a 450 bar per regolare utilizzo. Il loro impiego, per l'accumulo di idrogeno, è possibile solo se si presta molta attenzione nella realizzazione del rivestimento interno onde evitare reazioni tra quest'ultimo e l'idrogeno stesso.

Un'alternativa è la realizzazione di taniche con un ambiente interno inerte in alluminio e rivestimento esterno in fibra di carbonio. Con questa nuova concezione è possibile realizzare taniche cilindriche ad alta pressione con una capacità di immagazzinare 4 Kg di idrogeno in volumi molto modesti. Le caratteristiche di sicurezza sono molto elevate grazie alla loro robustezza ed a particolari misure precauzionali antiscoppio e antincendio. Lo svantaggio di un impiego di taniche ad alta pressione, per l'accumulo di idrogeno e un immagazzinamento a bordo di veicoli, è la necessità di un ulteriore controllo della pressione in condizioni variabili. Ossia, sarebbe necessario un impiego di valvole ad alta pressione che sono molto rischiose e, addirittura, vietate in alcuni paesi.

Il notevole aumento della massa di idrogeno per volume del contenitore, nel caso di una condensazione nella fase liquida, è un aspetto particolarmente attraente. La densità di idrogeno liquido arriverebbe fino a  $70,8 \text{ kg m}^{-3}$ .

Oggi si realizzano serbatoi criogenici a doppia parete, con un intercapedine dove viene fatto il vuoto, detti anche serbatoi di tipo "dewar". In realtà, per evitare effetti di sovrappressione, questi dovrebbero rimanere aperti con conseguente perdita per evaporazione. Tali effetti possono essere ridotti cercando di minimizzare

## Il problema dell'idrogeno

---

il rapporto superficie/volume aumentando le dimensioni del serbatoio. Inoltre, un sistema sicuro di sovrappressione dovrebbe cataliticamente bruciare l'idrogeno gassoso che continuamente fuoriesce, oppure, avere un ulteriore controllo per reimmagazzinarlo.

Tecniche criogeniche per raffreddamento e superisolamento a basse temperature sono già state sviluppate e provate in tecnologie spaziali. L'idrogeno liquido è stato il carburante durante il processo di lancio dello *Space Shuttle* e in *Ariane*. Anche in ambito militare aerei supersonici sono stati testati con carburante ad idrogeno liquido.

L'accumulo in forma liquida sembra essere una tecnologia che soddisfa meglio le richieste teoriche per un immagazzinamento a bordo dei veicoli terrestri. Però, anche questa presenta notevoli limiti. A sfavore dell'idrogeno liquido giocano le maggiori complessità del sistema, sia a bordo che a terra (distribuzione e rifornimento), ma, soprattutto, i notevoli costi ad esso associati.

I classici contenitori, come le taniche, potrebbero essere riempite non direttamente da idrogeno ma da un liquido che lo contiene. Si tratta di idrocarburi che, senza alcun problema, possono essere visti come un immagazzinamento naturale dell'idrogeno. Questi, con una massa di circa 60 g per mole, a temperatura ambiente sono liquidi con una densità di  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ . Gli idrocarburi possono bruciare completamente per ossidazione del carbonio in  $\text{CO}_2$  e dell'idrogeno in  $\text{H}_2\text{O}$ . E' possibile pensare ad un immagazzinamento indiretto di idrogeno attraverso l'impiego di idrocarburi esclusivamente se quest'ultimi possono essere idrogenati e deidrogenati, ossia, se l'idrogeno sugli atomi di carbonio può essere adattato reversibilmente. Per esempio il cicloesene ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) desorbe reversibilmente sei atomi di H (7.1% in massa) formando benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). In realtà, non si è ancora certi sul funzionamento di tali tecnologie nella trazione [1].

### 1.3.2 Soluzioni solide

Queste nuove idee per l'immagazzinamento dell'idrogeno certamente sono non convenzionali ma di più grande interesse fisico e tecnologico. Come vedremo si tratta di processi di adsorbimento fisico dell'idrogeno in forma molecolare su superfici o atomica dentro gli interstizi di una struttura cristallina. Le proprietà chimico-fisiche di questi materiali variano su un largo range rendendoli molto interessanti sotto vari aspetti. Si pensa che queste non consuete tecnologie, siano la strada più giusta da seguire per lo scopo ultimo di immagazzinare l'idrogeno.

Si potrebbe pensare ad un adsorbimento fisico di molecole di idrogeno su superfici solide. In effetti, la variazione delle forze attrattive superficiali rendono possibile un legame debole e dunque un fisiassorbimento di molecole di idrogeno o possibilmente una scissione della molecola. Le forze superficiali di van der

### 1.3 Possibili tecniche per l'immagazzinamento

---

Waals diminuiscono notevolmente con la distanza, di conseguenza, per un assorbimento fisico stabile, una molecola  $H_2$  deve trovarsi ad una distanza di circa un raggio molecolare dalla superficie.

Sono stati effettuati studi di fisiassorbimento su fogli di grafite anche se allo stesso scopo possono essere impiegati altri materiali sufficientemente economici, leggeri e con un'alta area superficiale. I risultati non sono buoni; si riesce a raggiungere circa il 3,3% in massa di idrogeno immagazzinato [1]. Recenti studi dimostrerebbero che è possibile migliorare tale tecnica mediante l'uso di piani di grafite nanostrutturati. La migliore capacità di immagazzinamento è legata alla curvatura della superficie esposta all'idrogeno. In queste strutture capillari, le quali hanno una larghezza di pochi raggi molecolari, si ha un aumento delle forze attrattive superficiali dovuto alla sovrapposizione dei potenziali di pareti opposte con una migliore capacità di trattenere le molecole. Su questi materiali, i quali sono ancora in fase di studio e sperimentazione, i risultati ottenuti, spesso in contrasto tra loro [2], sono difficilmente confrontabili a causa delle diverse condizioni di temperatura e pressione ai quali vengono effettuati gli esperimenti. Nonostante lo studio dei nanotubi sia un campo di ricerca di per se molto affascinante, se sia possibile realizzare da essi un immagazzinamento dell'idrogeno è una questione molto complessa e ad oggi molto discutibile.

Molti metalli e leghe sono capaci di adsorbire reversibilmente una gran quantità di idrogeno. L'idrogeno molecolare viene dissociato sulla superficie del metallo, o della lega ospitante, prima dell'adsorbimento e successivamente due atomi di idrogeno vengono ricombinati in  $H_2$  nel processo di desorbimento. E' possibile dare una descrizione termodinamica di questo processo guardando l'andamento della pressione al variare della concentrazione di idrogeno ad una data temperatura. In figura 1.1 è riportato un esempio qualitativo dell'andamento di isoterme riguardanti una tipica transizione dalla fase di soluzione solida (fase  $\alpha$ ) a quella di idruro (fase  $\beta$ ).

L'H viene localizzato in forma atomica (mai in forma molecolare) nei siti interstiziali del reticolo del metallo ospitante. In tale modo il metallo, inizialmente, dissolve gli atomi in una specie di soluzione solida (fase  $\alpha$ ). Quando sia la pressione che la concentrazione di idrogeno all'interno del metallo aumenta, l'interazione dell'H e gli atomi circostanti diventa importante. Si può incominciare ad osservare una nucleazione e crescita della fase di metallo idruro (fase  $\beta$ ) (vedi fig.1.2). Fin quando le fasi di soluzione solida,  $\alpha$ , e idruro,  $\beta$ , coesistono, le isoterme (pressione idrogeno in funzione della concentrazione ad una temperatura fissata) presentano un plateau (vedi fig. 1.1), la cui larghezza rappresenta una misura della quantità di idrogeno che viene immagazzinato reversibilmente a quella temperatura. Al termine della transizione, dalla fase  $\alpha$  alla fase  $\beta$ , la pressione comincia a salire bruscamente al variare della concentrazione. La regione di coe-

## Il problema dell'idrogeno

---

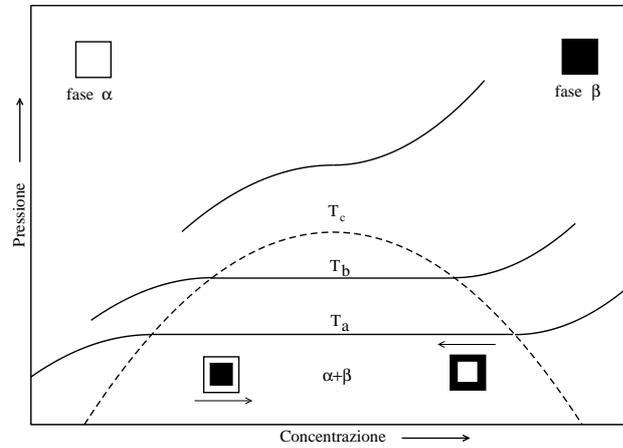


Figura 1.1: Variazione della pressione di idrogeno al variare della sua concentrazione durante il processo di transizione reversibile, dalla fase di soluzione solida (fase  $\alpha$ ) a quella di idruro (fase  $\beta$ ). La curva tratteggiata delimita la regione termodinamica in cui le due fasi coesistono.

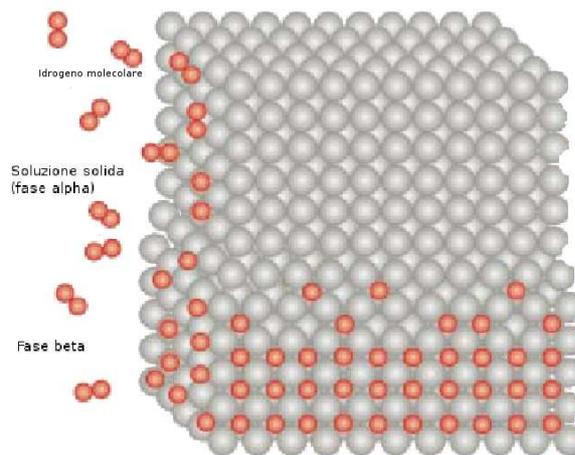


Figura 1.2: Rappresentazione di una struttura metallica/lega con idrogeno atomico negli interstizi reticolari e molecole  $H_2$  sulla superficie.

### *1.3 Possibili tecniche per l'immagazzinamento*

---

sistenza tra le due fasi termina in un punto critico,  $T_c$ , al di sopra del quale la transizione  $\alpha \rightarrow \beta$  non ha discontinuità. La pressione di equilibrio (plateau) dipende fortemente dalla temperatura ed, inoltre, è collegata alle variazioni di entalpia ed entropia dalla relazione di Van't Hoff.

Da un punto di vista tecnologico metalli e leghe possono essere impiegati per un accumulo di idrogeno purché soddisfino alcuni requisiti. In particolare, sarebbe necessario che possano essere facilmente caricabili, ossia, che la pressione dell'idrogeno durante il caricamento sia relativamente bassa. Inoltre, poiché il processo di assorbimento è esotermico, sarebbe opportuno lavorare a temperature basse e asportare il calore rilasciato durante l'immagazzinamento. Infine, per il desorbimento, processo endotermico, viene richiesto che una piccola quantità di calore, fornita al sistema, sia in grado di far aumentare la pressione dell'idrogeno utile per il rilascio.

Un uso di metalli o leghe metalliche garantisce un immagazzinamento dell'idrogeno raggiungendo valori di densità molto più elevati rispetto all'idrogeno compresso e paragonabili a quelle dell'idrogeno liquido. Il volume di stoccaggio si potrebbe ridurre di 3-4 volte rendendo possibile un impiego per applicazioni automobilistiche. Purtroppo, la differenza peso, tra elemento metallico e idrogeno, è quasi sempre troppo elevata rendendo impossibile raggiungere un'alta densità in massa.

Leghe intermetalliche di elementi leggeri lasciano sperare ad una possibile soluzione del problema.



# Capitolo 2

## Sistemi a molti corpi

Un cristallo è composto da un grandissimo numero di particelle, nuclei ed elettroni, e conseguentemente un suo studio teorico a partire da principi primi, ossia, senza alcuna parametrizzazione delle equazioni, non può evitare l'utilizzo di approssimazioni. Infatti, in linea di principio dovremmo risolvere l'equazione di Schrödinger per nuclei ed elettroni simultaneamente. Questo è un modo esatto di procedere però impraticabile. In questo capitolo descriveremo le approssimazioni e i metodi teorici che abbiamo adottato per una caratterizzazione ab-initio di proprietà strutturali ed elettroniche del sistema LiAl.

In ordine, descriveremo l'approssimazione di Born-Oppenheimer secondo la quale possiamo assumere i nuclei fissi in una data configurazione (generalmente quella di equilibrio) per poi focalizzare la nostra attenzione al problema elettronico. Fra i diversi approcci al sistema many-electron considereremo la storica (ma sempre attuale) teoria di Hartree-Fock a causa del suo ruolo centrale nel panorama generale del problema a molti corpi. Discuteremo gli aspetti oltre l'approssimazione one-electron ed in particolare ci soffermeremo alla Density Functional Theory (DFT) la quale ha particolare successo per la descrizione delle proprietà di stato fondamentale dei solidi.

### 2.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Vogliamo introdurre la prima approssimazione che ci condurrà alla costruzione di una impalcatura teorica, che utilizzeremo per lo studio del sistema in esame. Come vedremo questa approssimazione ci permetterà di operare una separazione del moto elettronico da quello nucleare.

Un cristallo è composto da mutuamente interagenti elettroni e nuclei. L'Hamiltoniana totale del sistema include: termini di energia cinetica dovuti ai nuclei ( $T_N$ ) e agli elettroni ( $T_e$ ), tutte le interazioni elettrone-elettrone ( $V_{ee}$ ), elettrone-nuclei

## Sistemi a molti corpi

---

( $V_{eN}$ ) e infine nucleo-nucleo ( $V_{NN}$ ). Se consideriamo solo forze coulombiane l'espressione dell'Hamiltoniana (nel limite non relativistico) diventa

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{tot} &= T_N + T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\quad - \sum_{i,I} \frac{z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}\end{aligned}\quad (2.1)$$

dove gli indici  $i, j$  si riferiscono agli elettroni e gli indici  $I, J$  ai nuclei. Per la nostra trattazione è conveniente partizionare l'Hamiltoniana nella forma

$$H_{tot}(r, R) = T_N(R) + T_e(r) + V(r, R) \quad (2.2)$$

dove il termine  $V(r, R)$  rappresenta tutte le possibili interazione tra le particelle del sistema. Le variabili che compaiono nell'equazione (2.2) sono variabili multi-dimensionali:  $R$  è una corta notazione per le  $3N$  coordinate nucleari e similmente  $r$  è una notazione abbreviata per tutte le coordinate spaziali e di spin degli elettroni.

L'equazione di Schrödinger da risolvere per il sistema è

$$[T_N(R) + T_e(r) + V(r, R)]\Psi(r, R) = W\Psi(r, R) \quad (2.3)$$

Gli autovalori  $W$  e le autofunzioni  $\Psi(r, R)$  di (2.3) del sistema combinato elettroni-nuclei sono detti rispettivamente “energie vibroniche” e “funzioni d'onda vibroniche” [6]. Classicamente possiamo visualizzare, nella nostra immaginazione, gli elettroni come minuscole particelle leggere muoversi furiosamente attorno ai grandi e pesantissimi nuclei. Questa visione pittoresca della fisica atomica ci permette di poter fare intuitivamente un'assunzione molto importante. Sapendo che la massa nucleare è molto più grande di quella elettronica possiamo trattarla come infinita. Così facendo, l'operatore cinetico nucleare,  $T_N$  in (2.2), può essere trascurato e i nuclei possono essere pensati come “fissi” in qualche assegnata configurazione  $R$ . Realisticamente la massa nucleare seppur grande è pur sempre finita. Possiamo dare una stima dell'errore commesso avendo trascurato il termine cinetico nucleare. Consideriamo il caso di una funzione vibronica costruita a partire da funzioni del tipo  $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  che rappresentano un elettrone legato ad un nucleo posto ad  $\mathbf{R}$ . Il valore di aspettazione degli operatori  $\nabla_R^2$  e  $\nabla_r^2$  è ovviamente identico, quindi, l'energia cinetica media dei nuclei è dell'ordine

$$\frac{m}{M} \approx 10^{-3}$$

## 2.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

---

più piccola che l'energia cinetica media degli elettroni. Nell'approssimazione di reticolo "fisso" arriviamo a scrivere la cosiddetta Hamiltoniana elettronica adiabatica  $H_e(r; R)$ . Qui la dipendenza dalle coordinate nucleari è solo parametrica. L'equazione agli autovalori per i soli elettroni è:

$$H_e(r; R)\psi_n(r; R) = E_n(R)\psi_n(r; R) \quad (2.4)$$

qui sia le funzioni  $\psi_n(r; R)$  che gli autovalori  $E_n(R)$  dipendono parametricamente dalle posizioni nucleari. Al variare di  $R$  gli autovalori  $E_n(R)$  definiscono la così chiamata *superficie potenziale adiabatica* ed i set  $\psi_n(r; R)$  le *adiabatiche funzioni d'onda elettroniche*. Con la presente approssimazione, che va sotto il nome di *Approssimazione di Born-Oppenheimer*, siamo riusciti a separare il problema elettronico da quello nucleare, cioè, una volta fissati i gradi di libertà nucleari possiamo risolvere il problema elettronico come se i nuclei non ci fossero. In un secondo momento si potrebbe riconsiderare il problema nucleare e vedere l'evoluzione del sistema in base alle nuove energie elettroniche. Il moto nucleare, a seconda dei casi, potrebbe essere trattato sia classicamente che quantisticamente. Supponendo una superficie adiabatica  $E_n(R)$  non degenera (ben separata in energia da tutte le altre), il sistema esplora il fondamentale *foglio* adiabatico  $E_0(R)$  e l'equazione classica del moto nucleare può essere scritta come:

$$M_I \ddot{R}_I = -\frac{\partial E_0(R)}{\partial R_I} \quad (2.5)$$

e nel caso in cui si è obbligati a fare una trattazione quantistica del moto nucleare

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_m(R) \right] \chi(R) = W \chi(R). \quad (2.6)$$

La determinazione delle traiettorie o funzioni d'onda che obbediscono le precedenti equazioni è il problema della *Dinamica Molecolare*.

L'Approssimazione di Born-Oppheneimer ci permette di ridurre notevolmente lo sforzo computazionale per risolvere un problema a molti corpi. Come possiamo apprezzare, l'originario problema accoppiato aveva dimensioni  $3(N + n)$ , invece, separando il moto elettronico da quello nucleare si riduce a due problemi indipendenti di dimensione  $3n$  e  $3N$ , rispettivamente per gli elettroni e per i nuclei. Da questo momento, trascureremo i nuclei che supporremo in una configurazione di equilibrio, e faremo uno studio dettagliato del solo sistema elettronico

$$H_e(r)\psi_n(r) = E_n\psi_n(r). \quad (2.7)$$

Trovare e descrivere soluzioni approssimate all'equazione di Schrödinger per gli elettroni è un problema molto complesso. In effetti, a parte il caso più semplice della molecola di idrogeno ionizzata  $H_2^+$ , ci troviamo di fronte ad un nuovo problema a molti corpi:  $\mathcal{N}$  fermioni interagenti.

## 2.2 Problema elettronico

Prima di considerare la forma dell'esatta funzione d'onda per un sistema di elettroni interamente interagente, guardiamo al caso più semplice di  $\mathcal{N}$  elettroni non interagenti aventi un'hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} h(i). \quad (2.8)$$

In questo semplice caso l'operatore  $h(i)$  rappresenta l'energia cinetica e l'energia potenziale dell' $i$ -esimo elettrone. Qualora trascurassimo l'interazione elettrone-elettrone, l'hamiltoniana dell'intero sistema avrebbe l'esatta forma (2.8). Alternativamente, l'operatore  $h(i)$  potrebbe rappresentare un'effettiva hamiltoniana one-electron che, in qualche modo, possa tenere in considerazione l'effetto di repulsione tra elettroni.

Adesso, l'operatore  $h(i)$  avrà un set ortonormale di autofunzioni che potremmo considerare un set ortonormale di spin orbitali  $\{\chi_j\}$ <sup>1</sup>

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \epsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i) \quad (2.9)$$

Poiché  $\mathcal{H}$  è la somma di hamiltoniane one-electron, una funzione d'onda, risultato di un semplice prodotto di spin orbitali dei singoli elettroni,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (2.10)$$

è autofunzione dell'hamiltoniana  $\mathcal{H}$ ,

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (2.11)$$

dove l'autovalore  $E$  è la somma delle energie dei singoli spin orbitali che compaiono in  $\Psi$ ,

$$E = \epsilon_i + \epsilon_j + \cdots + \epsilon_k. \quad (2.12)$$

Una tale funzione d'onda many-electron per la descrizione di un sistema di elettroni non interagenti è chiamata *prodotto di Hartree*, in cui il primo elettrone è descritto dallo spin orbitale  $\chi_i$ , il secondo elettrone da  $\chi_j$  e così via.

L'hamiltoniana elettronica dipende esclusivamente dalle coordinate spaziali degli elettroni ma, come è noto, una giusta descrizione di sistemi fermionici implica una corretta descrizione anche dello spin. La funzione d'onda di un sistema di fermioni deve obbedire al principio di *Antisimmetria*, ossia, *la funzione d'onda*

---

<sup>1</sup>la variabile  $\mathbf{x}_i$  è una notazione abbreviata per indicare le coordinate spaziali e di spin dell' $i$ -esimo elettrone.

deve essere antisimmetrica rispetto ad uno scambio delle coordinate spaziali e di spin di due elettroni

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.13)$$

questo principio è l'espressione più generale del familiare principio di esclusione di Pauli.

Il prodotto di Hartree non soddisfa il principio di Antisimmetria. Il modo corretto, per descrivere la funzione d'onda di un sistema di  $N$  fermioni usando gli spin orbitali  $\{\chi_j\}$ , è di scrivere il prodotto di Hartree in una forma giustamente antisimmetrizzata

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{\chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)\} \quad (2.14)$$

dove  $N!$  è un fattore di normalizzazione,  $\mathcal{P}_n$  è un operatore che genera l' $n$ -esima permutazione degli elettroni indicizzati con  $1, 2, \dots, N$  e  $p_n$  il numero di semplici scambi richiesto per ottenere tale permutazione. Una maniera formalmente più elegante di scrivere la (2.14), suggerita da Slater, è quella di usare una notazione determinantale

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Come si può facilmente verificare, viene rispettato il principio di indistinguibilità per gli elettroni ed, inoltre, uno scambio di coordinate spaziali e di spin tra due elettroni corrisponde a scambiare due righe del determinante di Slater, ossia, cambiare il segno del determinante.

Ovviamente, un determinante di Slater è una soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger per un sistema di elettroni non interagenti. Ciononostante, per l'ortonormalità degli spin orbitali, i determinanti di Slater formano una base completa anche per lo spazio di Hilbert per un sistema di elettroni interagenti, per cui, l'esatta funzione d'onda può essere descritta da una loro combinazione lineare [7]. Il formalismo fin qui descritto è relativo ad una formulazione di tipo one-electron per il sistema elettronico. Adesso descriveremo quali sono le approssimazioni e i metodi usati per la determinazione dell'operatore  $h(i)$ , con il quale sia possibile scrivere l'equazione agli autovalori (2.9).

## 2.3 L'approssimazione di Hartree-Fock

Un primo esempio per la risoluzione del problema many-electron è l'approssimazione di Hartree-Fock. Oltre alla sua importanza storica, questa approssimazione rappresenta, tutt'oggi, sia per i fisici che per i chimici un primo step verso più accurate approssimazioni.

Si consideri un sistema di  $N$  elettroni interagenti descritti dall'hamiltoniana

$$H_e = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.16)$$

dove  $h(\mathbf{r}_i)$  rappresenta l'energia cinetica e l'energia potenziale, dovuta all'interazione con i nuclei, dell' $i$ -esimo elettrone. Lo scopo è quello di descrivere lo stato fondamentale del sistema many-electron con un singolo stato determinante  $\Psi$ . La migliore scelta possibile per gli spin orbitali, per formare questo stato, è ottenuta minimizzando l'energia elettronica sfruttando il principio variazionale. Infatti, se  $\Psi_0$  è l'esatta funzione d'onda di stato fondamentale per il sistema si ha

$$\langle E_0 \rangle = \frac{\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \leq \frac{\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.17)$$

In accordo al principio variazionale, sostanzialmente, si fanno variare gli  $N$  orbitali<sup>2</sup> che formano il determinante di Slater,  $\{\psi_i\}$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), finché il funzionale dell'energia  $E \equiv E(\{\psi_i\})$  non raggiunga il minimo il cui valore sarà maggiore o al più uguale al valore corretto dell'energia di stato fondamentale. La variazione del funzionale  $E(\{\psi_i\})$  deve essere fatta sotto il vincolo che gli orbitali  $\{\psi_i\}$  siano ortonormali

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, N).$$

Dai dettagli del metodo si perviene ad una equazione, detta *equazione di Hartree-Fock*, che permette di determinare gli orbitali che entreranno nella costruzione del determinante di Slater di stato fondamentale. Tale equazione prende la forma:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{exch}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.18)$$

---

<sup>2</sup>La procedura variazionale concerne l'ottimizzazione della parte orbitale degli spin orbitali per una data scelta della configurazione di spin: *spin-restricted/unrestricted determinanti di Slater* (per maggiore dettaglio si veda [7]).

dove  $V_H$  e  $V_{\text{exch}}$  sono detti *potenziale di Hartree* e *potenziale di scambio* rispettivamente e sono definiti da:

$$V_H \psi_i(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.19)$$

$$V_{\text{exch}} \psi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}'). \quad (2.20)$$

Come si può vedere dalla definizione degli operatori, il potenziale di Hartree è locale mentre quello di scambio è non locale rendendo così l'equazione integro-differenziale. Inoltre, l'operatore di Fock (in parentesi quadre nell'equazione (2.18)) è definito in termini degli orbitali  $\{\psi_i\}$  così deve essere determinato in modo autoconsistente (usualmente con appropriate iterazioni)<sup>3</sup>. L'operatore di Fock riduce il problema a molti elettroni ad un problema a singola particella. Bisogna prestare attenzione per una corretta interpretazione del significato dei suoi autostati e autovalori in connessione con l'originale problema many-electron sotto investigazione. In realtà, nel caso dello schema Hartree-Fock esiste un teorema, detto di Koopmans, che ci permette di attribuire il giusto significato agli stati di singola particella e alle loro energie<sup>4</sup>.

## 2.4 Teoria del Funzionale della Densità

La *Density Functional Theory* (DFT) introduce una importante semplificazione al problema quanto-meccanico, così come presentato nell'equazione di Schrödinger, pur non compromettendo una descrizione da principi primi. Nella DFT i calcoli delle proprietà atomiche e molecolari sono basati esclusivamente sulla sola densità elettronica. Ciò è completamente innovativo e in contrasto con altri metodi quanto-meccanici, i quali usano la complicata funzione d'onda ad  $N$ -elettroni con la sua dipendenza da  $3N$  coordinate spaziali più  $N$  variabili di spin. DFT è un potente strumento nel descrivere proprietà strutturali ed elettroniche in una vasta classe di materiali, da atomi e molecole fino a semplici cristalli e sistemi complessi (inclusi vetri e liquidi). Inoltre, DFT è computazionalmente molto semplice. Queste sono le ragioni che hanno fatto della DFT uno strumento molto usato per calcoli da principi primi che aiutano a descrivere o predire proprietà di molecole e sistemi di materia condensata. Nella presente sezione faremo una breve introduzione presentando le linee guida e i concetti chiave della DFT. Ovviamente, questa è solo una breve presentazione di un argomento tanto importante

---

<sup>3</sup>La descrizione della procedura iterativa viene esplicitamente trattata nella sezione (2.4.3) a pag. 26.

<sup>4</sup>Per maggiori dettagli si veda [6, 7].

quanto complesso come la DFT per cui rimandiamo alla copiosa letteratura per ulteriori informazioni [8].

### 2.4.1 Cenni storici

Già dalla prima metà del 19-esimo secolo Thomas e Fermi posero le basi per metodi di calcoli quanto-chimici formulando una teoria basata sulla sola densità elettronica. In particolare, derivarono un'espressione per l'energia cinetica di un gas uniforme di elettroni e per l'energia di un atomo. Queste espressioni rappresentano la prima forma di un funzionale della densità. La novità concettuale di questo lavoro stava nel fatto che l'energia era data esclusivamente in termini della densità elettronica, primo passo verso la formalmente esatta DFT. Nel 1930 il modello di Thomas-Fermi veniva ulteriormente migliorato da quello di Thomas-Fermi-Dirac che rappresentava una sua naturale estensione includendo un contributo di scambio. Seguirono ulteriori contributi in questo ambito, tra i quali, uno dei più importanti, fu quello di Slater che presentò un'approssimazione locale dell'energia di scambio. In realtà la DFT non guadagnò significativa importanza fino agli anni sessanta.

La consacrazione della DFT arriva soltanto nel 1964 con i teoremi di Hohenberg e Kohn [9] i quali posero le basi per una rigorosa formulazione della DFT come oggi è conosciuta.

### 2.4.2 Teorema di Hohenberg e Kohn

Consideriamo un sistema di  $N$  elettroni interagenti descritti dalla standard hamiltoniana many-electron  $H_e$  (vedi eq. 2.16) che riscriviamo in una più conveniente forma

$$H = T + V_{ee} + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (2.21)$$

Per un sistema di  $N$  elettroni,  $N$  e  $v_{ext}(\mathbf{r})$  determinano univocamente le proprietà dello stato fondamentale. Questo non stupisce in quanto  $v_{ext}(\mathbf{r})$  definisce l'intera struttura nucleare e il numero di elettroni determina tutte le proprietà elettroniche [8]

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \implies \Psi_{GS}[v_{ext}] \implies n(\mathbf{r}).$$

Al posto di  $N$  e  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , il primo teorema di Hohenberg-Kohn [9] legittimizza l'uso della densità elettronica come variabile di base. Esso asserisce che *il potenziale esterno è determinato, a meno di una costante additiva, dalla densità elettronica*  $\rho(\mathbf{r})$

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = G[\rho(\mathbf{r})].$$

Poiché  $\rho(\mathbf{r})$ , da una semplice quadratura, determina il numero di elettroni ne segue che essa determina la funzione d'onda di stato fondamentale e così anche tutte le proprietà del sistema. In particolare, l'energia cinetica  $T[\rho(\mathbf{r})]$ , l'energia potenziale  $V[\rho(\mathbf{r})]$  e l'energia totale  $E[\rho(\mathbf{r})]$ . Adesso, esplicitando la dipendenza dell'energia dal potenziale esterno  $v$  abbiamo

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.22)$$

dove

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.23)$$

e, ricordando il significato del potenziale di Hartree interpretabile come la classica parte repulsiva coulombiana,  $V_H[\rho]$ , si può ancora scrivere

$$V_{ee}[\rho] = V_H[\rho] + \text{termine non - classico} \quad (2.24)$$

Si noti che  $F_{HK}[\rho]$ , detto funzionale di Hohenberg-Kohn, è definito indipendentemente dal potenziale esterno, per cui è unico per qualsiasi sistema elettronico, ossia, è un *funzionale universale della densità elettronica*. Inoltre, è importante notare che l'equazione (2.24) racchiude nel termine non classico tutti gli effetti di scambio e correlazione.

Finalmente possiamo enunciare il secondo teorema di Hohenberg-Kohn [9] il quale definisce un principio variazionale per l'energia; esso dice che *data una densità  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  tale che  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ,*

$$E_0 = E_v[\rho_{GS}] \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.25)$$

dove  $\rho_{GS}$  è la densità di stato fondamentale e  $E_v[\rho]$  è il funzionale dell'energia (eq. 2.22). Da qui si perviene all'equazione di Eulero-Lagrange<sup>5</sup>

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

la quale potrebbe essere l'*esatta* equazione per lo stato fondamentale se fossimo in grado di conoscere l'esatta forma del funzionale  $F_{HK}[\rho]$ .

Implementare dei calcoli usando la DFT non è una cosa semplice a causa della difficoltà legata alla esplicitazione del funzionale  $F_{HK}[\rho]$ . Qui vogliamo evidenziare l'importanza della DFT che rappresenta una riformulazione della meccanica ondulatoria, in cui, la densità elettronica gioca un ruolo chiave per la determinazione delle proprietà di stato fondamentale e permette una più semplice descrizione dei sistemi in studio.

---

<sup>5</sup> $\mu$  è un moltiplicatore di Lagrange associato al vincolo  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ . Questo coincide con la grandezza fisica del *potenziale chimico* [8].

### 2.4.3 Lo schema di Kohn e Sham

Abbiamo visto che il modo di trovare una soluzione al problema many-electron è di trovare quella densità di carica che minimizza il funzionale dell'energia

$$E_v[\rho] = T + V_{ext} + V_H + V_x + V_c \quad (2.27)$$

In realtà di questi termini soltanto  $V_{ext}$  e  $V_H$  sono funzionali espliciti di  $\rho$  gli altri termini dovrebbero essere definiti e/o approssimati. Di questi uno dei più importanti è l'energia cinetica  $T$  per il quale non conosciamo una semplice approssimazione in termini della sola densità elettronica<sup>6</sup>. Per approssimare questo termine, reintrodurremo qualche informazione sulla funzione d'onda elettronica seguendo lo schema proposto da Kohn e Sham (KS) [10]. Più in dettaglio, assieme all'originario sistema di  $N$  elettroni interagenti, consideriamo un sistema di "riferimento" costituito da  $N$  elettroni non-interagenti immersi in un potenziale esterno  $v_s$  e aventi la stessa densità di carica del sistema vero. L'hamiltoniana che descrive tale sistema sarà:

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v_s(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

Poiché non è presa in considerazione la repulsione tra elettroni l'esatta soluzione, per lo stato fondamentale, sarà costituita da un singolo determinante di Slater

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N] \quad (2.29)$$

dove gli  $N$  orbitali sono i più bassi autostati dell'hamiltoniana one-electron

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.30)$$

Possiamo così scrivere l'energia cinetica  $T_s[\rho]$

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (2.31)$$

e la decomposizione della densità

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.32)$$

---

<sup>6</sup>Il modello di Thomas-Fermi fornisce un'espressione per  $T$  in termini della densità elettronica ma per la stragrande maggioranza dei casi questa non è un'approssimazione sufficiente.

Così facendo si opera una riduzione del problema ad un sistema one-electron il quale può essere risolto più facilmente. Comunque, l'energia cinetica del sistema non interagente, non uguaglia esattamente l'energia cinetica del sistema vero e questa disuguaglianza è sempre vera anche se i sistemi condividono la stessa densità di carica. In realtà esperienze pratiche dimostrano che  $T_s$  non si discosta molto dal rappresentare l'energia cinetica totale del sistema originario. Per non introdurre errori di alcun genere nella teoria, Kohn e Sham proposero di riscrivere il funzionale universale  $F_{HK}$  nella seguente forma:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

dove

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho]. \quad (2.34)$$

La quantità  $E_{xc}[\rho]$  è chiamata *energia di scambio e correlazione*; essa contiene la differenza tra l'energia cinetica del sistema vero e quella del sistema di riferimento (presumibilmente piccola) e la parte non classica di  $V_{ee}[\rho]$ .

Dalla minimizzazione del funzionale dell'energia, tenendo conto del vincolo sulla densità, e imponendo che  $\rho$  sia ottenuta da un sistema associato di elettroni non interagenti, otteniamo un'equazione one-electron per gli orbitali a singola particella detta equazione di Kohn e Sham [10]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.35)$$

con le seguenti definizioni

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

$$V_H[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.37)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.38)$$

L'equazione (2.35) risulta essere un'equazione agli autovalori per un operatore non lineare. Infatti, come si può vedere dalle espressioni (2.36), (2.37), (2.38) l'operatore Schrödinger-like dipende esso stesso dalle soluzioni (via il potenziale di Hartree e di scambio e correlazione). Così similmente a Hartree-Fock, si ha nuovamente un self-consistent problema agli autovalori risolto dalla seguente procedura:

- Si parte da una densità di carica iniziale  $\rho_0$ , equivalentemente, da un potenziale effettivo di KS  $v_{eff}^{in}$ ,

## Sistemi a molti corpi

---

- Si determina il set degli  $N$  singoli orbitali elettronici che soddisfano l'equazione (2.35),
- Si costruisce la nuova densità a partire dall'equazione (2.32),
- Si costruisce il nuovo potenziale di output  $v_{eff}^{out}$ ,
- Se  $|v_{eff}^{out} - v_{eff}^{in}|$  è più grande di un pre-assegnato (piccolo) valore si torna al secondo step e così via fino alla convergenza.

Bisogna evidenziare un aspetto molto importante. Gli stati di Kohn e Sham che si ottengono risolvendo l'equazione (2.35) sono quegli stati che serviranno per la costruzione del determinante di Slater relativo alla descrizione dello stato fondamentale del sistema di riferimento. Quest'ultimo condivide con il sistema vero soltanto la densità di carica dello stato fondamentale e nient'altro. Tutto ciò ci impedisce di poter dare un significato fisico ai singoli stati di Kohn e Sham che possono essere visti esclusivamente come uno strumento matematico di ausilio per la risoluzione del nostro originario problema. Nonostante ciò a volte vengono interpretati come stati a singola particella in un campo medio ma senza alcuna giustificazione teorica alle spalle.

### 2.4.4 Il funzionale di scambio e correlazione

Come abbiamo visto nella precedente sezione lo schema di Kohn e Sham non introduce alcuna approssimazione in quanto, l'errore commesso nella valutazione del funzionale dell'energia cinetica, viene trasferito e risommato nella grandezza  $E_{xc}$ . Così facendo, la teoria del funzionale della densità continua ad essere una teoria esatta. Adesso è possibile distinguere due casi: il primo è l'ipotetica situazione con l'esatto funzionale di scambio e correlazione e l'altro corrisponde alla reale situazione in cui si dispone soltanto di un'approssimazione dello stesso. Il risultato ottenuto con l'esatto funzionale,  $E_{xc}$ , coinciderebbe con la corretta soluzione per lo stato fondamentale dell'equazione di Schrödinger per il sistema di elettroni interagenti. L'esatta forma del funzionale di scambio e correlazione, però, non è nota ma, anche se lo fosse, probabilmente sarebbe molto complessa e soprattutto avremmo una dipendenza non-locale dalla densità. La qualità dei calcoli DFT dipende esclusivamente dalla qualità dell'approssimazione del funzionale di scambio e correlazione e la risultante energia di scambio e correlazione.

Sfortunatamente non esistono delle strategie da seguire per ottenere e migliorare la forma del funzionale  $E_{xc}$ , comunque, ci sono alcuni vincoli fisici che un funzionale della densità deve rispettare. Queste regole possono essere usate come linee guida per lo sviluppo del funzionale di scambio e correlazione. Tra queste

ricordiamo, ad esempio, le regole di somma per le *buche di scambio e correlazione* (una buca di scambio e correlazione descrive il rinormalizzato svuotamento della densità elettronica nello spazio quando, piuttosto che elettroni indipendenti, si considerano elettroni interagenti).

Una delle più usate approssimazioni per il potenziale di scambio e correlazione è la *Local Density Approximation* (LDA). Qui il funzionale  $E_{xc}$  viene calcolato assumendo che, l'energia di scambio e correlazione di un punto dello spazio con una data densità elettronica è uguale all'energia di scambio e correlazione,  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , di un gas omogeneo di elettroni alla stessa densità. Integrando nello spazio si ha

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.39)$$

La parte di scambio  $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$  viene espressa sulla base del risultato teorico di Bloch e Dirac

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (2.40)$$

e viene chiamato scambio di Slater data la somiglianza con l'approssimazione di Slater per lo scambio in Hartree-Fock. Per il termine di correlazione, invece, non esistono espressioni esplicite, le quali vengono ricavate di volta in volta fittando i risultati di calcoli energetici per gas omogenei di elettroni.

Calcoli DFT, usando LDA per il funzionale di scambio e correlazione, portano a risultati in buon accordo con gli esperimenti. In particolare, le proprietà strutturali e vibrazionali dei solidi sono accuratamente descritti: si trova che la corretta struttura cristallina è quella con la più bassa energia; la lunghezza di legame, il modulo di bulk e le frequenze fononiche sono in accordo con gli esperimenti commettendo un errore di pochi punti percentuali. Nonostante ciò, LDA presenta anche degli svantaggi. Si sovrastima (di  $\sim 20\%$  e anche più) l'energia di coesione e conseguentemente si ha una sottostima della lunghezza di legame rispetto al valore sperimentale. In alcuni sistemi (covalenti, metallici e ionici ad esempio) tali errori risultano poco importanti per cui, angoli e lunghezze sono calcolati con un errore di pochi punti percentuali. In altri sistemi (sistemi debolmente legati in cui si hanno legami ad idrogeno e/o di Van der Waals) questi errori sono molto importanti. Per i semiconduttori si sottostima il gap energetico tra la banda di valenza e la banda di conduzione. Infine, la densità elettronica del sistema risulta essere più omogenea rispetto a quella effettiva.

Sono state sviluppate nuove approssimazioni per  $E_{xc}$  che migliorano l'informazione sulla densità locale contenuta in LDA con una misura dell'inomogeneità locale del sistema data da

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (2.41)$$

## Sistemi a molti corpi

---

Queste nuove approssimazioni *Gradient Corrected* (GC) hanno la forma generale

$$E_{xc}^{GC} = E_{xc}^{LDA} + \int f(\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

Funzionali GC portano ad una migliore valutazione per le energie atomiche ed energie di legame rispetto a LDA con un modesto addizionale sforzo computazionale. In particolare portano ad una buona descrizione dei legami deboli come, ad esempio, il legame idrogeno.

# Capitolo 3

## Aspetti computazionali

In questo capitolo descriveremo le tecniche computazionali adottate per lo studio teorico del sistema LiAl. In particolare, faremo riferimento alle proprietà di simmetria dei sistemi cristallini e/o ad approssimazioni che permettono una risoluzione numerica del problema many-electron nello schema della DFT. Verrà trattato il formalismo delle onde piane, per la rappresentazione della funzione d'onda, e così quello degli pseudopotenziali. Inoltre, faremo una breve trattazione del formalismo di Wannier [11] nello schema di Marzari-Vanderbilt [3, 4] per la ricerca delle funzioni di Wannier massimamente localizzate. Parte del nostro lavoro ha riguardato anche uno studio della barriera di diffusione di una vacanza di Li. Per il calcolo dell'altezza della barriera è stato usato un approccio Nudged Elastic Band (NEB) [12] anche qui brevemente descritto.

### 3.1 Simmetria traslazionale

Un cristallo viene modellato come un sistema infinitamente esteso in cui l'arrangiamento atomico è descritto da una *cella unitaria* periodicamente ripetuta nello spazio. In particolare, il potenziale esterno e anche quello autoconsistente presentano la stessa periodicità del cristallo così abbiamo un problema agli autovalori

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

in cui è possibile esprimere il potenziale  $V(\mathbf{r})$  nella forma

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (3.2)$$

essendo  $\mathbf{G}_n$  vettori di reticolo reciproco [13]. Si può dimostrare che se applichiamo l'operatore  $H$  alla funzione d'onda piana normalizzata al volume del

## Aspetti computazionali

---

cristallo

$$W_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3)$$

il nuovo stato,  $H|W_k(\mathbf{r})\rangle$ , appartiene al sottospazio  $\mathbf{S}_k$  composto dall'insieme di onde piane con vettore d'onda  $k + \mathbf{G}_n$  [6]

$$\mathbf{S}_k \equiv \{W_k(\mathbf{r}), W_{k+\mathbf{G}_1}(\mathbf{r}), W_{k-\mathbf{G}_1}(\mathbf{r}), W_{k+\mathbf{G}_2}(\mathbf{r}), W_{k-\mathbf{G}_2}(\mathbf{r}), \dots\}. \quad (3.4)$$

Così il sottospazio  $\mathbf{S}_k$  è *chiuso* rispetto all'operatore  $H$  dunque, la diagonalizzazione dell'hamiltoniana al suo interno genera autofunzioni di  $H$  che possono essere indicizzate come  $\psi_k(\mathbf{r})$ . Due sottospazi  $\mathbf{S}_k$  e  $\mathbf{S}_{k'}$  differiscono tra loro solo se  $k \neq k' + \mathbf{G}_n$ , così, è possibile individuare una regione dello spazio reciproco la quale contiene tutti i differenti indici  $k$  che danno indipendenti sottospazi  $\mathbf{S}_k$ ; quest'ultima prende il nome di *zona di Brillouin*.

Poiché l'insieme di onde piane  $\{W_{k+\mathbf{G}_n}\}$  costituisce una base per il sottospazio  $\mathbf{S}_k$ , una generica funzione, ottenuta dalla diagonalizzazione di  $H$  al suo interno, può essere espressa come

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_n c_n(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_n)\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.5)$$

Ponendo

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_n c_n(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}_n\cdot\mathbf{r}} \quad (3.6)$$

si perviene al seguente risultato

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

detto anche teorema di Bloch: *ogni soluzione dell'equazione di Schrödinger, per un sistema soggetto ad un potenziale periodico, prende la forma di un'onda piana modulata su scala microscopica da un'appropriata funzione avente la stessa periodicità del cristallo.*

Questo teorema ha una notevole importanza per lo studio di sistemi periodici poiché, oltre a darci un'informazione sulla forma della funzione d'onda, caratterizza, in generale, lo spettro energetico in cui devono esserci regioni energetiche permesse separate da un gap [6]. Invece, l'aspetto computazionale più rilevante è quello di aver decomposto il problema iniziale in tanti problemi, uno per ogni punto  $k$ , giungendo ad una linearizzazione dello sforzo computazionale rispetto alle dimensioni del sistema in studio.

Nel nostro lavoro abbiamo esteso lo schema di Bloch anche a sistemi non periodici in particolare atomi isolati di litio e alluminio e LiAl in presenza di vacanze di Li. Per fare ciò è stato necessario l'utilizzo dell'*approssimazione di supercella*. Tale

approssimazione consiste nel porre il sistema in una supercella sufficientemente grande che verrà ripetuta periodicamente. Per gli atomi è necessario includere nella supercella regioni vuote in modo da impedire interazioni dell'atomo stesso con le sue immagini. Allo stesso modo lo studio dei difetti richiede che un difetto non interagisca con la sua replica periodica per una corretta simulazione di un difetto isolato. Così la scelta delle dimensioni della supercella è vincolata in modo da soddisfare queste richieste.

## 3.2 Onde Piane

Computazionalmente parlando è necessario rappresentare la funzione d'onda del problema elettronico, di per se astratta e sconosciuta, usando un *set ortonormale e completo* di funzioni analiticamente note relativo allo spazio di Hilbert del sistema in studio. In realtà, un set completo sarebbe composto da un numero infinito di funzioni di base quindi, nella pratica, non è possibile rappresentare l'esatta funzione d'onda del sistema in quanto, noi siamo solo in grado di trattare con grandezze finite. Però, è possibile fare uno studio accurato di sistemi, a partire da principi primi, se si è in grado di scegliere un set finito di funzioni di base che rappresentano la funzione d'onda con l'accuratezza desiderata. Così facendo, per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger con un potenziale periodico, è possibile distinguere due diversi punti di vista dipendenti dalla scelta del set: *funzioni di Bloch indipendenti dall'energia* e *funzioni di Bloch dipendenti dall'energia*. Nel primo caso rientrano i metodi *Tight-binding*, *onde piane ortogonalizzate*, *onde piane in pseudopotenziali*. Il secondo approccio include i metodi cellulari (*onde piane aumentate*, *metodo della funzione di Green*) in cui si considera che il potenziale abbia una simmetria sferica all'interno della cella di Wigner-Seitz (o una sua sottocella) e una soluzione, dipendente dall'energia per l'equazione radiale di Schrödinger, regolare all'origine. Questa, con le appropriate condizioni al contorno richieste dal teorema di Bloch, costituisce una base per l'espansione della funzione d'onda di cristallo. La modalità sulla scelta delle condizioni al contorno caratterizza i diversi metodi cellulari [6]. Non esiste una regola ben precisa che ci permette di poter dire quale metodo o quale set di base sia più efficace di un altro così la scelta è una pura questione di esperienza ed intuito.

Per lo studio del sistema in esame è stato scelto di usare un set di base formato da onde piane (PW), così, ci soffermeremo per dare una breve descrizione di questo formalismo.

Fissato il sottospazio  $S_k$ <sup>1</sup> il set ortonormale e completo di onde piane che lo

---

<sup>1</sup>Vedi il precedente paragrafo.

## Aspetti computazionali

---

generano è definito da

$$W_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_n}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_n)\cdot\mathbf{r}} \quad n = 1, 2, \dots, \infty \quad (3.8)$$

dove  $\Omega$  è il volume della cella unitaria e  $N\Omega$  è il volume dell'intero cristallo. Poiché le PW sono autostati dell'operatore momento è possibile troncare la base (3.8) imponendo una condizione sull'energia cinetica degli stati in questione

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_n|^2 \leq E_{\text{cut}}. \quad (3.9)$$

Così facendo tutte le onde piane ordinate in energia ( $|\mathbf{k} + \mathbf{G}_0\rangle, \dots, |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m\rangle$ ), che differiscono di vettori di reticolo reciproco, fino a  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m\rangle$  (tale per cui  $\hbar^2/2m|\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m+1}|^2 > E_{\text{cut}}$ ) costituiscono il set finito che sarà usato per la rappresentazione approssimata dello stato  $\psi_k(\mathbf{r})$  soluzione dell'equazione (3.1).  $E_{\text{cut}}$  è la soglia di energia cinetica per il set (3.8) ed è detta *energia di cut-off*. Si può verificare facilmente che il set finito, così costruito, è ancora un set di funzioni ortonormali

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, m \quad (3.10)$$

e diventa anche completo qualora  $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$ .

Infine, per la rappresentazione approssimata della funzione d'onda abbiamo

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^m c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_i\rangle \quad (3.11)$$

dove i coefficienti

$$c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_i)\cdot\mathbf{r}} = \tilde{\psi}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i) \quad (3.12)$$

rappresentano la trasformata di Fourier della funzione d'onda calcolata a  $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)$ . Si può immediatamente constatare che l'uso delle onde piane, come set per la rappresentazione degli stati elettronici, è molto conveniente dal punto di vista formale, soprattutto, in vista di applicazioni dei veloci algoritmi per la trasformata di Fourier (Fast Fourier Transform, FFT). Inoltre, la convergenza delle osservabili fisiche può essere testata tenendo un unico parametro sotto controllo, ossia, l'energia di cut-off. Però, il prezzo da pagare è la più lenta convergenza delle osservabili rispetto ad un impiego di basi localizzate. In particolare, usando un set di PW si potrebbe incorrere al cosiddetto "collasso variazionale"[6]. Quando il numero di onde piane viene fatto crescere, per controllare la convergenza delle osservabili, le soluzioni dell'equazione agli autovalori (3.1) precipitano verso i più bassi stati di core, i quali sono fortemente localizzati e una loro rappresentazione richiederebbe un numero estremamente elevato di PW.

### 3.3 Pseudopotenziali

Il problema dovuto agli stati fortemente localizzati, usando onde piane, potrebbe essere superato adottando un' *approssimazione di pseudopotenziali*.

Questa approssimazione si basa sull'osservazione che il comportamento chimico degli elementi è determinato quasi esclusivamente dagli elettroni di valenza essendo, indiretto il ruolo degli elettroni di core. Chiaramente, questo richiederebbe una possibile separazione tra elettroni di valenza ed elettroni di core che, seppur una pura convenzione, la distinzione può essere fatta senza ambiguità.

L'approssimazione degli pseudopotenziali può essere sintetizzata come un metodo che tiene conto esclusivamente degli elettroni di valenza e che approssima l'effetto degli stati di core con un potenziale esterno fissato. Così facendo, il numero degli elettroni, trattati esplicitamente nel calcolo, viene ridotto (a volte anche drasticamente). C'è un ulteriore aspetto nell'approssimazione degli pseudopotenziali che dal punto di vista computazionale è molto importante. Intuitivamente, si può immaginare che gli elettroni di core siano i responsabili dello schermaggio della carica di core per gli elettroni più esterni. Sostanzialmente, possiamo distinguere due regioni una interna e una esterna alla superficie sferica di raggio  $r_c$  (stiamo supponendo che la posizione nucleare sia l'origine). Fuori la sfera,  $r > r_c$ , gli elettroni di valenza sentirebbero un potenziale ridotto da  $-Z/r$  a  $-(Z - n_c)/r$  (dove  $n_c$  è il numero degli elettroni di core). All'interno,  $r < r_c$ , la funzione d'onda degli elettroni di valenza presenta forti oscillazioni, dovute al vincolo di ortogonalità agli stati di core, con conseguente notevole aumento dell'energia cinetica. Questo aumento di energia cinetica garantisce una barriera d'energia che impedisce la penetrazione degli elettroni nei nuclei. Dunque, nella regione di core questo effetto contribuisce ad accrescere il semplice effetto di schermo elettrostatico dovuto alla presenza degli elettroni di core. Nasce così un'effettiva interazione tra elettroni di valenza e di core che risulta molto più debole del puro potenziale di Coulomb  $-Z/r$  [14].

Per la costruzione di uno pseudopotenziale, in generale, si considerano gli elettroni di core congelati (ossia come se non risentissero del diverso ambiente chimico in cui è immerso l'atomo) si fissa un raggio di core,  $r_c$ , tale per cui nella regione esterna,  $r > r_c$ , dove il vero potenziale e lo pseudopotenziale coincidono, la radiale pseudo-funzione d'onda atomica,  $R_a^{(\text{pseudo})}(r)$ , e la corrispondente vera funzione d'onda atomica  $R_a(r)$  coincidono, mentre, all'interno della regione di core,  $r < r_c$ ,  $R_a^{(\text{pseudo})}(r)$  è più "dolce". Naturalmente, questo favorisce un uso di onde piane per la rappresentazione degli autostati.

I moderni pseudopotenziali a norma conservata (Norm-Conserving Pseudopotentials) non richiedono che  $R_a^{(\text{pseudo})}(r)$  e  $R_a(r)$  siano rigorosamente uguali all'esterno della regione di core ma piuttosto proporzionali l'una all'altra. Questo

## Aspetti computazionali

---

garantisce una conservazione della carica<sup>2</sup>.

In generale gli pseudopotenziali a norma conservata sono dipendenti dal modulo del momento angolare delle funzioni d'onda alle quali sono applicati, pertanto, risultano essere operatori non locali. Nella loro formulazione originaria presentavano una parte locale per la dipendenza radiale e una non locale per la dipendenza angolare

$$V_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_\mu^{\text{loc}}(r)\delta(r - r') + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} V_{\mu,l}(r)\delta(r - r')P_l(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{r}}') \quad (3.13)$$

dove  $\mu$  indica la specie atomica e  $P_l$  è un operatore di proiezione sugli stati di momento angolare  $l$ .

Da un punto di vista pratico si preferisce una forma totalmente non locale per gli pseudopotenziali

$$V_\mu^{\text{KB}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_\mu^{\text{loc}}(r)\delta(r - r') + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} V_{\mu,l}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.14)$$

dove

$$V_{\mu,l}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{m=-l}^l \frac{\phi_{\mu,lm}^*(\mathbf{r})\phi_{\mu,lm}(\mathbf{r}')}{\langle R_{\mu,l}|v_{\mu,l}|R_{\mu,l}\rangle} \quad (3.15)$$

$$\phi_{\mu,lm}(\mathbf{r}) = v_{\mu,l}(r)R_{\mu,l}(r)\mathbf{Y}_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.16)$$

essendo  $R_{\mu,l}$  la parte radiale della funzione d'onda atomica. Questa forma per lo pseudopotenziale è detta separabile ed è dovuta a Kleinman e Bylander [16].

Usando un'approssimazione di pseudopotenziali è possibile rappresentare la funzione d'onda elettronica in termini di onde piane senza incorrere a problemi variazionali.

## 3.4 Energia totale ed Hamiltoniana di Kohn e Sham

Finalmente siamo arrivati a dare le espressioni generali dell'energia totale e dell'equazione di Kohn e Sham nello schema della DFT ed in particolare usando il formalismo delle onde piane e pseudopotenziali.

Consideriamo un cristallo formato da  $N \rightarrow \infty$  celle unitarie di volume  $\Omega$  periodicamente ripetute ed individuate dai vettori di reticolo diretto  $\mathbf{R}$ . Consideriamo atomi di tipo  $\mu$  con una carica ionica  $Z_\mu$  individuati all'interno della cella unitaria

---

<sup>2</sup>Per maggiori dettagli sugli pseudopotenziali a norma conservata si veda in letteratura in particolare l'articolo storico di Hamann, Schüter e Chiang [15].

### 3.4 Energia totale ed Hamiltoniana di Kohn e Sham

da vettori  $\mathbf{d}_\mu$ . Un tale sistema conterrà  $N \sum_\mu Z_\mu$  elettroni i cui stati sono descritti da  $N$  punti  $\mathbf{k}$  nella zona di Brillouin. Assumendo, per semplicità, una forma locale per il potenziale d'interazione elettrone-ione,  $\hat{V}^\mu$ , abbiamo

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{ion-el}} + E_{\text{Hartree}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{ion-ion}} \quad (3.17)$$

dove

$$E_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k},v} \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k},v}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

$$E_{\text{ion-el}} = \sum_{\mathbf{k},v,\mu,\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k},v}^*(\mathbf{r}) \hat{V}^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.20)$$

$$E_{\text{xc}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.21)$$

$$E_{\text{ion-ion}} = \frac{e^2}{2} \sum'_{\mu,\nu,\mathbf{R},\mathbf{R}'} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{d}_\mu + \mathbf{R} - \mathbf{d}_\nu - \mathbf{R}'|} \quad (3.22)$$

ricordando che la densità di carica elettronica è data da

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},v} |\psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.23)$$

(la somma corre sui più bassi  $\sum_\mu Z_\mu$  stati occupati nel caso di isolanti o semiconduttori e fino al livello di Fermi per metalli). Il primato, nell'espressione per il termine ione-ione, sta ad indicare che la somma corre sugli indici tale per cui  $\mathbf{d}_\mu + \mathbf{R} - \mathbf{d}_\nu - \mathbf{R}' \neq 0$ .

L'equazione di kohn e Sham prende la forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mu,\mathbf{R}} \hat{V}^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k},v} \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}). \quad (3.24)$$

In generale si ha  $V_{xc} = (\delta E_{xc} / \delta n(\mathbf{r}))$  che nel caso LDA diventa

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dn} (n \varepsilon_{xc}(n))_{n=n(\mathbf{r})}. \quad (3.25)$$

## Aspetti computazionali

---

Moltiplicando scalarmente ambo i membri dell'equazione di Kohn e Sham per  $\psi_{\mathbf{k},v}^*(\mathbf{r})$  e sommando sugli stati occupati si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k},v} \epsilon_{\mathbf{k},v} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k},v} \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k},v}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{\mathbf{k},\nu,\mu,\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k},v}^*(\mathbf{r}) \hat{V}^\mu(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\mu - \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}) + \\ &+ e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.26)$$

ottenendo per l'energia totale l'espressione

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \sum_{\mathbf{k},v} \epsilon_{\mathbf{k},v} - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \\ &+ \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - V_{xc}(\mathbf{r})) + \\ &+ \frac{e^2}{2} \sum'_{\mu,\nu,\mathbf{R},\mathbf{R}'} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{d}_\mu + \mathbf{R} - \mathbf{d}_\nu - \mathbf{R}'|}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Adesso, senza scendere troppo in dettaglio nei conti algebrici, specializziamo le equazioni (3.24) e (3.27) nel caso in cui si sceglie una rappresentazione in termini di onde piane della funzione d'onda. Inoltre, sarà utilizzato un formalismo di pseudopotenziale scegliendo quest'ultimo della forma più generale  $\hat{V}^\mu = V_\mu(r) + \sum_i V_{\mu,i}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . L'energia totale per cella unitaria prende la forma

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{tot}}}{N} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},v} \epsilon_{\mathbf{k},v} - \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G}} n^*(\mathbf{G}) V_{\text{Hartree}}(\mathbf{G}) + \\ &+ \Omega \sum_{\mathbf{G}} n^*(\mathbf{G}) (\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) - V_{xc}(\mathbf{G})) + \\ &+ \frac{e^2}{2} \sum'_{\mu,\nu,\mathbf{R}} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{d}_\mu - \mathbf{d}_\nu - \mathbf{R}|} \end{aligned} \quad (3.28)$$

dove

$$V_{\text{Hartree}}(\mathbf{G}) = 4\pi e^2 \frac{n(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2} \quad (3.29)$$

mentre per l'espressione in spazio reciproco dello pseudopotenziale, che rientra nel calcolo dei termini  $\epsilon_{\mathbf{k},v}$ , si ha

$$V_\mu(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} V_\mu(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.30)$$

$$V_{\mu,i}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}} V_{\mu,i}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}'} \quad (3.31)$$

Nella rappresentazione in onde piane l'equazione di Kohn e Sham diventa

$$\sum_{\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \tilde{\psi}_v(\mathbf{k} + \mathbf{G}') = \epsilon_{\mathbf{k},v} \tilde{\psi}_v(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (3.32)$$

dove  $\tilde{\psi}_v$  sono i coefficienti di espansione come definiti nell'equazione (3.12). Invece gli elementi di matrice dell'hamiltoniana sono

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \\ &+ \sum_{\mu} S_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \left( V_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \sum_i V_{\mu,i}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right) + \\ &+ V_{\text{Hartree}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (3.33)$$

avendo definito la quantità  $S_{\mu}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{d}_{\mu}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_{\mu}}$ , detto *fattore di struttura*. E' immediato osservare che l'operatore cinetico è diagonale in questa rappresentazione, mentre, gli elementi di matrice del potenziale coinvolgono soltanto le trasformate di Fourier del pseudopotenziale atomico (con appropriati fattori di fase), di Hartree e di scambio e correlazione. In questo formalismo l'impiego della FFT e di tecniche di diagonalizzazione iterativa permettono una veloce e efficiente soluzione delle equazioni di Kohn e Sham relative a sistemi contenenti fino a qualche centinaio di elettroni per cella unitaria.

### 3.5 Integrazione in spazio reciproco

In principio la funzione d'onda elettronica dovrebbe essere calcolata su un numero infinito di punti  $\mathbf{k}$ , i quali campionano l'intera zona di Brillouin, per una esatta integrazione in spazio reciproco. In pratica, questa integrazione viene realizzata usando una griglia finita di punti costruita in modo opportuno. I punti  $\mathbf{k}$ , detti anche *punti speciali*, che entreranno a far parte della griglia d'integrazione, sono scelti guardando alle proprietà di simmetria del cristallo. In effetti, un piccolo numero di punti, i quali stanno all'interno della regione irriducibile della zona

## Aspetti computazionali

---

di Brillouin, permette una accurata descrizione delle proprietà del sistema riducendo notevolmente lo sforzo computazionale.

Nel nostro lavoro i calcoli sono stati eseguiti usando una griglia di Monkhorst-Pack [17] per il campionamento dello spazio d'integrazione:

$$\mathbf{k}_i = u_{i_1} \mathbf{b}_1 + u_{i_2} \mathbf{b}_2 + u_{i_3} \mathbf{b}_3 \quad (3.34)$$

dove  $\mathbf{b}_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) sono vettori di reticolo reciproco, mentre, i coefficienti sono definiti da:

$$u_{i_n} = \frac{2p_n - l_0 - 1}{2l_0}, \quad (3.35)$$

in cui  $l_0$  è un numero intero positivo e  $p_n$  assume tutti i valori interi da 1 a  $l_0$ . Si può notare che questo set di punti  $\mathbf{k}$  contiene  $\mathbf{k} = 0$ , il cosiddetto punto  $\Gamma$ , solo se  $l_0$  assume valori dispari.

Per un metallo l'assunzione di continuità, nell'approssimata integrazione in spazio reciproco, è limitata a causa della forma della funzione di Fermi-Dirac a  $T = 0$ . Infatti, in questo caso la funzione integranda presenta una discontinuità proprio al livello di Fermi creando così problemi di tipo numerico. Comunque, è possibile superare questo problema con una regolarizzazione della somma finita in spazio reciproco, ossia, introducendo una nuova funzione più smooth per l'occupazione in analogia a quanto accade a temperature finite. Scriviamo la funzione di distribuzione di Fermi nella forma

$$f(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} g(t) dt \quad (3.36)$$

se  $g(t) = \delta(t)$  si ottiene l'usuale distribuzione a  $T = 0$ , mentre, se si introduce una funzione più allargata al posto della  $\delta$ , si ottiene una distribuzione non a gradino come se ci si trovasse a  $T > 0$ . Però, questo tipo di approssimazione introduce un errore sistematico per il calcolo dell'energia di stato fondamentale di cui bisogna tener conto.

Una semplice e più intuitiva scelta della *funzione di smearing* è quella gaussiana

$$g(t, T) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(t/T)^2} \quad (3.37)$$

dove  $T$  è un effettivo parametro energetico che rappresenta una temperatura. Per i nostri calcoli abbiamo usato una differente forma della funzione di smearing proposta da Marzari detta anche "Marzari cold smearing function"[18]

$$g(t, T) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(t/T)^2} \left\{ 1.5 + \frac{t}{T} \left[ -1.5a + \frac{t}{T} \left( -1 + a \frac{t}{T} \right) \right] \right\} \quad (3.38)$$

dove  $a = -0.5634$ . Il vantaggio di questa funzione è una migliore convergenza dell'energia totale rispetto ad altre funzioni di smearing anche a temperature relativamente alte. E' da notare che in accordo a questa scelta il numero d'occupazione (incluso la degenerazione di spin) potrebbe essere leggermente maggiore di due.

## 3.6 Funzioni di Wannier Massimamente Localizzate

Nel descrivere il comportamento degli elettroni in un cristallo è possibile adottare due diversi punti di vista. Il primo è quello di descrivere gli elettroni con un'onda "viaggiante", cioè una funzione d'onda delocalizzata, particolarmente utile nel caso dei metalli, mentre, il secondo è quello di adottare una più semplice pittura usando localizzati orbitali atomici/molecolari. Questa apparente contraddizione è stata rimossa da Slater e Shockley i quali dimostrarono che i due tipi di stati coesistono in un cristallo. Il problema è stato trattato per la prima volta in modo quantitativo da Wannier [11].

E' possibile costruire un set di funzioni d'onda localizzate a partire da stati delocalizzati di Bloch usando la trasformazione unitaria

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{v}{8\pi^3} \int_{BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (3.39)$$

dove  $\mathbf{R}$  sono vettori di reticolo diretto,  $n$  è l'indice di banda e  $v$  è il volume della cella unitaria. L'insieme delle funzioni  $w_{n\mathbf{R}}$  costituiscono un set di funzioni di Wannier (WF). Ovviamente, le funzioni di Bloch  $\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}$  sono definite a meno di un fattore di fase

$$u_{n\mathbf{k}} \longrightarrow e^{i\phi_n(\mathbf{k})} u_{n\mathbf{k}}. \quad (3.40)$$

Una sua scelta piuttosto che un'altra, in generale, cambia le proprietà delle WF in particolare la loro forma e estensione nello spazio. Nel caso più generale per un gruppo di bande possiamo generalizzare la (3.39) come

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{v}{8\pi^3} \int_{BZ} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_n U_{nm}^{\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (3.41)$$

dove l'informazione sui gradi di libertà, dovuti alla fase degli stati di Bloch, è contenuta nella matrice  $U^{\mathbf{k}^3}$ .

La libertà nella scelta dei fattori di fase è una proprietà molto importante per una rappresentazione localizzata degli stati elettronici mediante funzioni di Wannier.

---

<sup>3</sup>L'operatore  $U^{\mathbf{k}}$  rappresenta una trasformazione unitaria o "trasformazione di gauge"

Infatti, seguendo lo schema di Marzari-Vanderbilt [3] è possibile definire un funzionale  $\Omega [\{U^{\mathbf{k}}\}]$ , *spread*, il quale ci dà una misura del grado di localizzazione del set di WF

$$\Omega [\{U^{\mathbf{k}}\}] = \sum_n [\langle \hat{r}^2 \rangle_n - \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle_n^2], \quad (3.42)$$

dove  $\langle \dots \rangle_n$  è il valore di aspettazione del dato operatore sull' $n$ -esima WF calcolata usando la trasformazione di gauge  $U^{\mathbf{k}}$ . Da qui è possibile definire le *Funzioni di Wannier Massimamente Localizzate* (MLWF), come quelle WF ottenute dall'espressione (3.41) usando quella matrice  $U^{\mathbf{k}}$  che minimizza il funzionale di spread. Si dimostra che è possibile scrivere il funzionale  $\Omega$  nella forma

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} \quad (3.43)$$

(con entrambi i termini non negativi) dove  $\Omega_I$ , euristicamente, misura il “cambio del carattere” degli stati attraverso la zona di Brillouin [3].

Per un gruppo di bande isolate  $\Omega_I$  è invariante sotto la solita *trasformazione di gauge* così minimizzare  $\Omega$  equivale a minimizzare  $\tilde{\Omega}$ . Qualora non fosse possibile isolare una banda o un gruppo di bande, come ad esempio nei metalli, e se ne volesse separare qualcuna dal resto si adotta uno schema di “*disentangle*” [4].

Questa nuova procedura può essere divisa in due parti. Si sceglie una finestra energetica contenente la banda o il gruppo di bande, diciamo  $N$ , d'interesse. Per ogni punto  $\mathbf{k}$  si ha un numero di autovalori,  $N_{\mathbf{k}}$ , contenuto nella finestra tale per cui si ha  $N_{\mathbf{k}} \geq N$ . Abbiamo così definito uno spazio di Hilbert  $\mathcal{F}(\mathbf{k})$  di dimensione  $N_{\mathbf{k}}$  definito dagli stati  $u_{n\mathbf{k}}$  dentro la finestra. Se per qualche  $\mathbf{k}$  si ha  $N_{\mathbf{k}} = N$  non c'è nulla da fare; se invece  $N_{\mathbf{k}} > N$  è possibile trovare tra tutti i sottospazi  $N$ -dimensionali,  $\mathcal{S}(\mathbf{k}) \subseteq \mathcal{F}(\mathbf{k})$ , quello che porta al più piccolo valore di  $\Omega_I$ . Nella seconda parte del calcolo, lavorando all'interno dell'ottimizzato sottospazio  $\mathcal{S}(\mathbf{k})$ , si passa alla minimizzazione di  $\tilde{\Omega}$ .

Sia nel caso di bande isolate che non, con le procedure qui descritte si ottengono esattamente  $N$  funzioni di Wannier massimamente localizzate che offrono una diversa visione fisica dello stato elettronico del sistema<sup>4</sup>.

### 3.7 Nudged Elastic Band

Un comune ed importante problema, sia in chimica teorica che in fisica della materia condensata, è la ricerca del percorso di più bassa energia corrispondente ad un riarrangiamento di un gruppo di atomi a partire da una configurazione

---

<sup>4</sup>Per maggiori dettagli sulla ricerca di funzioni di Wannier massimamente localizzate di veda [3], mentre, per la procedura di *disentangle* [4].

iniziale fino ad una finale. Ci si riferisce a tale percorso con la dicitura “percorso di energia minima” (MEP). Generalmente dal punto di vista teorico si fissa una coordinata, detta anche “coordinata di reazione”, che ci da informazioni sulla transizione in atto che può riguardare una reazione chimica, cambio nella conformazione delle molecole o, nel caso dei solidi, processi di diffusione. Il massimo dell’energia potenziale lungo il percorso di reazione, che coincide con il punto sella, ci dà informazioni utili circa la barriera di attivazione del processo in studio. Inoltre, questa quantità fornisce ulteriori informazioni per la stima del *rate* di transizione all’interno dell’approssimazione armonica del Transition State (hTST) [19].

Esistono numerosi metodi per la ricerca di percorsi di reazione. Uno dei più semplici dal punto di vista formale ma non per questo meno efficace è il metodo Nudged Elastic Band (NEB). Questo è stato applicato con successo a numerosi problemi inclusi i processi di diffusione per sistemi solidi. In questa sezione daremo una breve introduzione per una comprensione del funzionamento del metodo senza pretese di completezza per le quali rimandiamo alla letteratura [12, 20].

L’idea di base del NEB è quella di costruire una banda elastica costituita da  $N + 1$  immagini che possiamo denotare con  $\{\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$  dove i punti agli estremi,  $\mathbf{R}_0$  e  $\mathbf{R}_N$  sono fissati in corrispondenza dei minimi energetici degli stati iniziale e finale rispettivamente. In generale  $\mathbf{R}$  rappresenta una coordinata di reazione, nel caso dello studio di diffusione nei solidi è una coordinata multidimensionale che fissa la configurazione dell’intero sistema.

Calcoliamo il versore tangente all’immagine  $i$ -esima dalle adiacenti immagini  $\mathbf{R}_{i+1}$  e  $\mathbf{R}_{i-1}$

$$\hat{\tau}_i = \frac{\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i-1}}{|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i-1}|} \quad (3.44)$$

ma un modo leggermente migliore è quello di bisecare i due vettori

$$\tau_i = \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|} + \frac{\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i}{|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i|} \quad (3.45)$$

e poi normalizzare  $\hat{\tau} = \tau/|\tau|$ . Per una siffatta definizione è necessario che le immagini siano equidistanti (questo significa che le molle, che uniscono due immagini consecutive, siano uguali) anche in regioni di grande curvatura. La forza totale che agisce su ogni immagine è data dalla somma della forza tangente dovuta al richiamo della molla e della vera forza perpendicolare alla tangente

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^S|_{\parallel} - \nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} \quad (3.46)$$

dove

$$\mathbf{F}_i^S|_{\parallel} = k [(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})] \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (3.47)$$

$$\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla V(\mathbf{R}_i) - \nabla V(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \quad (3.48)$$

## Aspetti computazionali

---

Inizialmente, si dispongono le immagini, equidistanti l'una dall'altra, lungo un percorso che congiunge gli estremi corrispondenti allo stato iniziale e quello finale. Il passo successivo è quello di far muovere le immagini soggette alla forza (3.46) usando un algoritmo come, ad esempio, un "projected velocity Verlet" per la minimizzazione delle forze perpendicolari. Dopo qualche iterazione le immagini si trovano sul MEP avendo assegnato inizialmente un certo grado di convergenza.

# Capitolo 4

## Il sistema Litio-Alluminio

In questo capitolo descriveremo il nostro lavoro sullo studio delle proprietà strutturali ed elettroniche del sistema LiAl. Per la caratterizzazione di tali proprietà abbiamo usato un approccio ab-initio basato sulla Density Functional Theory (DFT) così come implementata, con condizioni periodiche al contorno e l'uso di onde piane per la rappresentazione degli stati di Kohn e Sham, nel codice PWscf del pacchetto QUANTUM-ESPRESSO [21].

La fase preliminare del nostro studio ha riguardato i singoli componenti della lega, Li e Al separatamente nella loro fase cristallina. Questo ci ha permesso innanzitutto di selezionare opportunamente le energie di cut-off per la determinazione del numero di onde piane e ci ha fornito un immediato termine di confronto per l'interpretazione dei risultati relativi alla fase intermetallica. Inoltre, tale studio è stato utile per testare la bontà delle approssimazioni usate (pseudo-potenziali, LDA) confrontando quantità come l'energia di coesione con i dati presenti in letteratura sia teorici che sperimentali [22, 23, 24, 25].

### 4.1 L'Alluminio

Nella fase cristallina l'alluminio è un metallo del III gruppo con una tipica struttura di reticolo fcc. La sua superficie di Fermi si avvicina molto ad una superficie sferica tipica degli elettroni liberi di un sistema con simile struttura. La struttura elettronica è caratterizzata dalla presenza di una banda di tipo  $s$  piena e una di tipo  $p$  parzialmente occupata. La natura metallica degli elettroni, portatori di carica, rende possibile una fruttuosa applicazione delle tecniche teoriche da noi usate (pseudo-potenziali, LDA). Inoltre, la shell più interna, ossia il core [Ne], è composta di elettroni pesantemente legati al nucleo per cui è lecito usare una approssimazione di tipo "frozen core".

L'alluminio cristallino è stato descritto da un reticolo di Bravais fcc con un so-

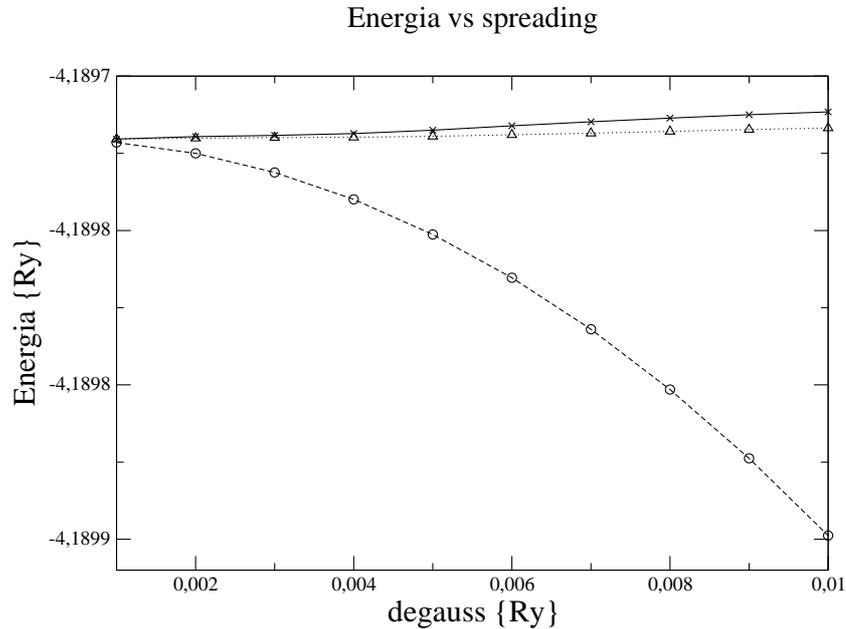


Figura 4.1: Andamento dell'energia totale per diverse funzioni di smearing (rispettivamente gaussian, curva tratteggiata, Methfessel-Paxton [26], curva a punti, e Marzari-Vanderbilt [18], curva continua) al variare dello spreading. Per il calcolo è stato usato un campionamento di  $32 \times 32 \times 32$  punti  $k$  della zona di Brillouin.

lo atomo per cella. Le dimensioni del sistema sono univocamente definite dal parametro di cella convenzionale, il cui valore sperimentale è  $a_0 = 7.66 a.u.$ . A partire da questa modellizzazione geometrica, siamo passati allo studio delle proprietà elettroniche e strutturali. Abbiamo fatto uno studio di convergenza dell'energia totale sia come una funzione dell'energia di cut-off che del numero di punti speciali utilizzati per il campionamento della zona di Brillouin. Per i metalli in generale si presenta il problema dell'integrazione in spazio reciproco, causato dalla discontinuità della funzione di distribuzione di Fermi-Dirac, con conseguenti difficoltà di convergenza per l'energia. Per evitare tali problemi, infatti, è stato necessario ricorrere a tecniche di smearing [26, 18], che permettono di raggiungere la convergenza per l'energia utilizzando uno spreading (temperatura) diverso da zero senza aggiungere nessun termine aggiuntivo al funzionale dell'energia totale. Abbiamo eseguito dei calcoli per studiare l'andamento dell'energia totale al variare dello spreading, usando diverse funzioni di smearing, al fine di scegliere quella più adatta per il sistema in studio. Come si vede dalla figura 4.1, le funzioni per le quali si ha un andamento stabile dell'energia totale del sistema al variare della temperatura, ossia, per le quali l'energia converge prima in temperatura, sono quelle di Methfessel-Paxton e Marzari-Vanderbilt. Abbiamo deciso di scegliere

Tabella 4.1: Valori dell'energia totale espressi in mRy al variare dell'energia di cut-off e dei punti  $k$ . La scelta della scala energetica è stata fatta ponendo il valore dell'energia a  $E_{\text{cut-off}} = 35$  Ry e  $nk=24$  (riportato in tabella in Ry) come punto zero. I calcoli sono stati fatti con uno spreading di 0.02 Ry.

$E_{\text{cut-off}}$ (Ry)	6 pt	8 pt	16 pt	24 pt
22.5	-4.08873	1.25668	0.49545	0.92738
25.0	-4.35499	0.98168	0.22261	0.65442
27.5	-4.57457	0.76511	<b>0.008</b>	0.44255
35.0	-5.02648	0.32878	-0.43328	(-4.19030508 Ry)

re una funzione di smearing di tipo Marzari-Vanderbilt sia per il fatto che è più stabile in temperatura e soprattutto perché non introduce regioni ad occupazione negativa al contrario della funzione di tipo Methfessel-Paxton. Abbiamo studiato la convergenza dell'energia totale al variare dell'energia di cut-off e del numero dei punti  $k$ . La tabella 4.1 riporta i valori dell'energia totale in mRy, fissati energia di cut-off e punti  $k$ , scegliendo lo zero coincidente con il valore dell'energia totale a  $E_{\text{cut-off}} = 35$  Ry e  $nk=24$ . Dalla tabella 4.1 vediamo che per un'energia di cut-off di 27.5 Ry e 16 punti  $k$  per lato, per il campionamento della zona di Brillouin, si ottiene una convergenza molto accurata anche al di sotto del mRy. Infatti, la differenza in energia tra i valori relativi a ( $E_{\text{cut-off}} = 27.5$  Ry,  $nk=16$ ) e ( $E_{\text{cut-off}} = 25.0$  Ry,  $nk=16$ ) è di circa 0.22 mRy mentre ( $E_{\text{cut-off}} = 27.5$  Ry,  $nk=16$ ) e ( $E_{\text{cut-off}} = 27.5$  Ry,  $nk=8$ ) è di circa 0.8 mRy.

Un'osservazione interessante riguarda l'andamento dell'energia totale al variare dei punti  $k$ . Come si può vedere dalla tabella 4.1, e in particolare dal grafico 4.2, abbiamo trovato valori negativi per le differenze di energia. In realtà, questo non è in contrasto con il principio variazionale, l'alluminio è un sistema in cui una crescita del numero di punti  $k$  può far crescere l'energia.

Con questi parametri a convergenza abbiamo fatto una ottimizzazione della struttura plottando l'energia totale al variare della lunghezza del parametro di cella. Il fit dei dati ottenuti è stato fatto usando l'equazione di stato di Murnaghan:

$$E_b(V) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + C_b \quad (4.1)$$

## Il sistema Litio-Alluminio

---

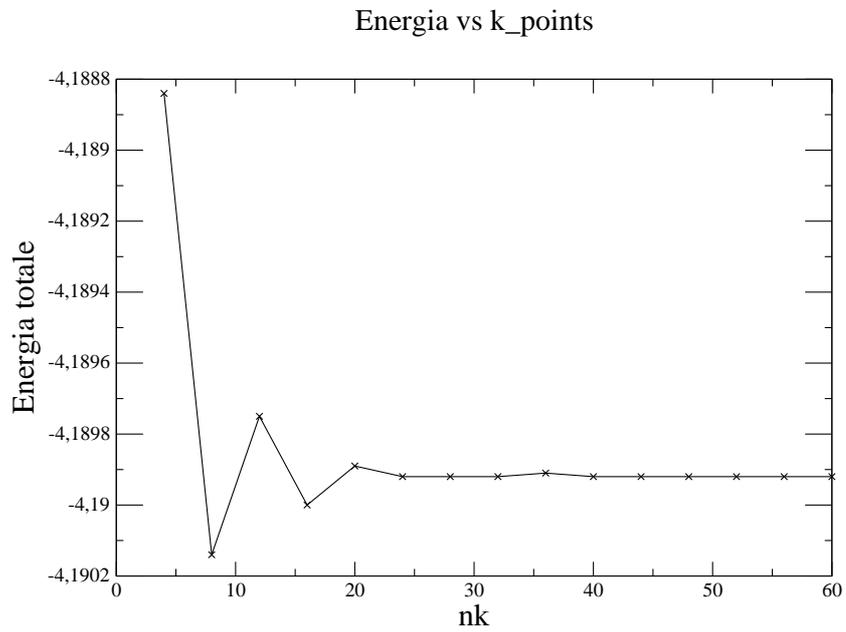


Figura 4.2: Andamento dell'energia totale al variare del numero dei punti  $k$  con uno spreading di 0.02 Ry.

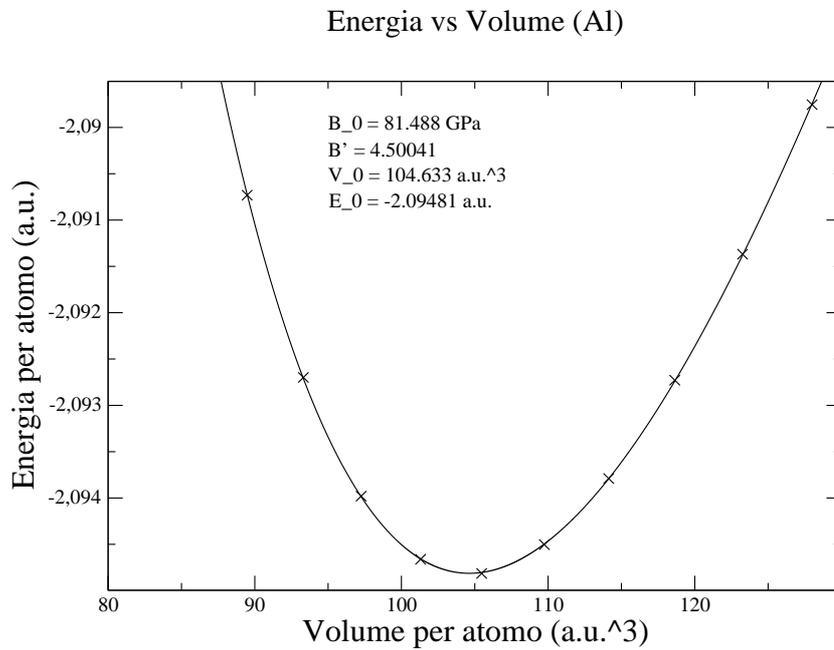


Figura 4.3: Andamento dell'energia per atomo al variare del volume per atomo. Il fit è stato fatto usando l'equazione di stato di Murnaghan.

Tabella 4.2: Parametro di cella e modulo di bulk da noi ottenuti per l'alluminio e confrontati con i dati presenti in letteratura.

	Nostro	Sperimentale	Errore relativo
$a_0$ (in a.u.)	7.48	7.66	2.35%
$B_0$ (in GPa)	81.5	72-88	–

Bande dell'Al

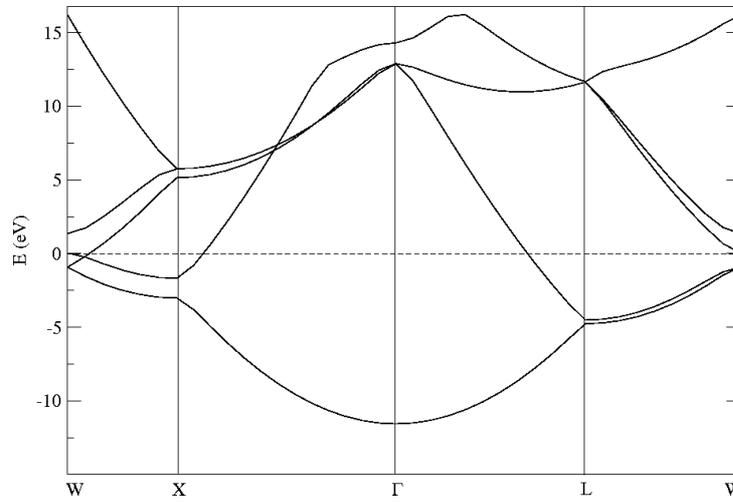


Figura 4.4: Struttura a bande per l'alluminio. Il livello di Fermi è allineato allo zero della scala dell'energia. Per il percorso di alta simmetria lungo il quale sono stati calcolati gli autovalori abbiamo scelto  $W - X - \Gamma - L - W$ .

Dove  $V_0$  è il volume per il quale si ha un minimo dell'energia,  $B_0$  è il modulo di bulk,  $B'_0$  la sua derivata prima,  $C_b$  l'energia misurate tutte per  $V = V_0$ . Nella tabella 4.2 vengono riportati i risultati ottenuti per il parametro di cella ottimizzato e il modulo di bulk facendo un confronto con i dati sperimentali presenti in letteratura. L'accordo con l'esperimento è abbastanza buono. Sottostimiamo il parametro di cella di circa il 2% ma questo è un tipico risultato dell'approssimazione LDA. Il valore sperimentale del modulo di bulk sta nel range 72-88 GPa e il valore da noi ottenuto è contenuto nello stesso.

Il passo successivo ha riguardato lo studio delle proprietà elettroniche del sistema. La struttura a bande del solido è stata calcolata utilizzando il parametro di cella ottenuto teoricamente. In figura 4.4 sono riportati i più bassi autovalori dell'energia delle 6 più basse bande dell'alluminio calcolate su un percorso di alta simmetria nello spazio reciproco. Un'ulteriore analisi riguarda il calcolo dell'e-

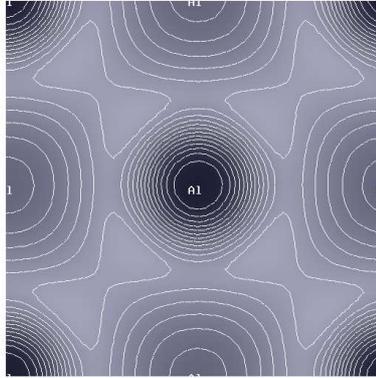


Figura 4.5: Densità di carica elettronica rappresentata sul piano (100).

nergia di coesione del metallo di alluminio dall'energia dell'atomo isolato. Per calcolare quest'ultima<sup>1</sup> abbiamo fatto una simulazione prendendo una supercella con un singolo atomo all'origine. Con questa tecnica è possibile vedere il sistema come un atomo realmente isolato. Nel caso dell'alluminio l'energia totale atomica non aveva variazioni al di sotto del mRy già con un parametro di cella di 30 Bohr, per cui il suo valore ottenuto è stato di  $-3.878(7)$  Ry. L'energia dell'atomo di alluminio nella fase cristallina da noi calcolata è  $-4.189(7)$  Ry. Il calcolo dell'energia di coesione è stato fatto senza tenere in conto l'energia di punto zero fononica, in effetti essendo dell'ordine di centesimi di eV rientra nell'errore dei nostri calcoli. Risulta:

$$E_{\text{coes}} = -0.312 \text{ Ry}$$

altri risultati teorici  $-0.309$  Ry [27],  $-0.295$  Ry [23, 24, 25]; il valore sperimentale è di  $-0.2456$  Ry [28].

## 4.2 Il Litio

Il litio è un elemento che fa parte dei metalli alcalini. La superficie di Fermi di questi metalli si avvicina moltissimo alla perfetta forma sferica di quella per gli elettroni liberi. Gli autovalori più bassi dell'hamiltoniana formano una banda di tipo *s* con una quasi perfetta forma parabolica e con mezza occupazione. Per altro, gli elettroni della shell più interna sono fortemente localizzati ed è possibile una trattazione “frozen core”. Per un simile comportamento elettronico anche

---

<sup>1</sup>Qui s'intende l'energia totale degli elettroni tenuti in conto per la costruzione dello pseudo potenziale.

Tabella 4.3: Valori dell'energia totale espressi in mRy al variare dell'energia di cut-off e dei punti  $k$ . La scelta della scala energetica è stata fatta ponendo il valore dell'energia a  $E_{\text{cut-off}} = 40$  Ry e  $n_k = 24$  (riportato in tabella in Ry) come punto zero. I calcoli sono stati fatti con uno spreading di 0.02 Ry.

$E_{\text{cut-off}}$ (Ry)	6 pt	8 pt	16 pt	24 pt
25.0	2.05963	0.71194	-0.0577	0.010
27.5	2.05343	0.70525	-0.06402	0.0374
35.0	2.0503	<b>0.70208</b>	-0.06731	0.045
37.5	2.05002	0.70179	-0.06761	0.015
40.0	2.04985	0.70164	-0.06775	(-0.58738793)

in questo caso una descrizione utilizzando un'approssimazione LDA e pseudo-potenziali è ottimale. La struttura del litio cristallino è un reticolo di Bravais fcc con un atomo per cella unitaria e, anche in questo caso, l'unico parametro per una misura delle dimensioni del sistema è il lato della cella convenzionale.

Anche per il litio come per l'alluminio è stato necessario l'uso di una funzione di smearing che ci ha aiutati a superare la difficoltà nella descrizione della superficie di Fermi. In questo caso però abbiamo sfruttato l'analisi sulle funzioni di smearing fatta per l'alluminio e anche qui abbiamo optato per una scelta di una funzione di tipo Marzari-Vanderbilt. Abbiamo verificato la convergenza dell'energia totale al variare del cut-off e dei punti  $k$ . Come si può vedere dalla tabella 4.3 la convergenza al mRy è quasi immediatamente ottenuta già per un'energia di cut-off di 27.5 Ry e 6 pt. Però, per fare una scelta più accurata, abbiamo studiato l'andamento dell'energia al variare del parametro di cella calcolando  $a_0$  e  $B_0$  per diverse energie di cut-off e differenti campionamenti della zona di Brillouin. Il parametro di cella  $a_0$  andava a convergenza molto rapidamente, al contrario, abbiamo ottenuto un valore a convergenza per il modulo di bulk per un'energia di cut-off di 35 Ry e un campionamento della zona di Brillouin con  $8 \times 8 \times 8$  punti  $k$ . Infine, usando quest'ultimi parametri abbiamo fatto un calcolo di ottimizzazione e così plottato l'energia totale per atomo in funzione del volume per atomo facendo un fit con l'equazione di Murnaghan (4.1). Come si può vedere dalla tabella 4.4 abbiamo ottenuto valori in buon accordo con i dati sperimentali sia per il pa-

## Il sistema Litio-Alluminio

---

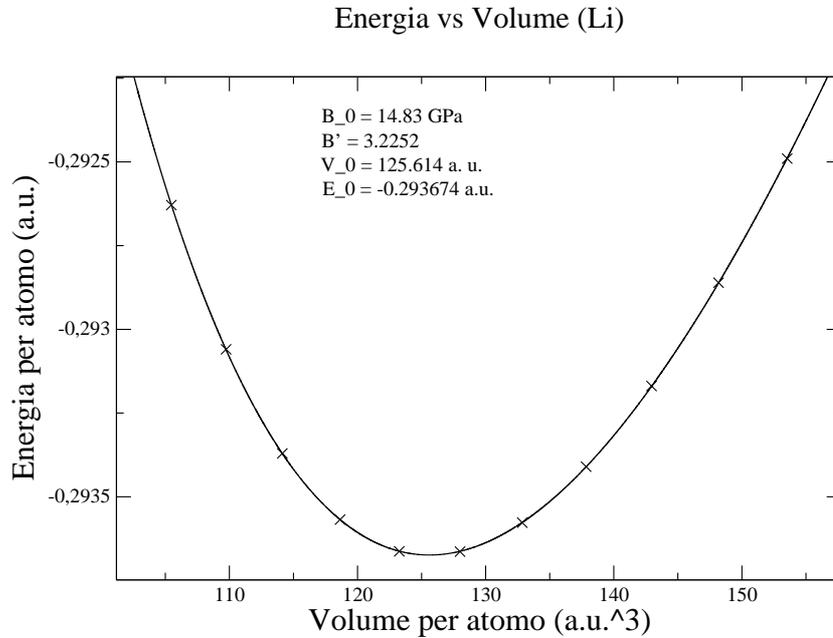


Figura 4.6: Andamento dell'energia per atomo al variare del volume per atomo. Il fit è stato fatto usando l'equazione di stato di Murnaghan.

Tabella 4.4: Parametro di cella e modulo di bulk da noi ottenuti per il litio e confrontati con i dati presenti in letteratura.

	Nostro	Sperimentale	Errore relativo
$a_0$ (in a.u.)	7.96	8.33	4.44%
$B_0$ (in GPa)	14	14.82	5.86%

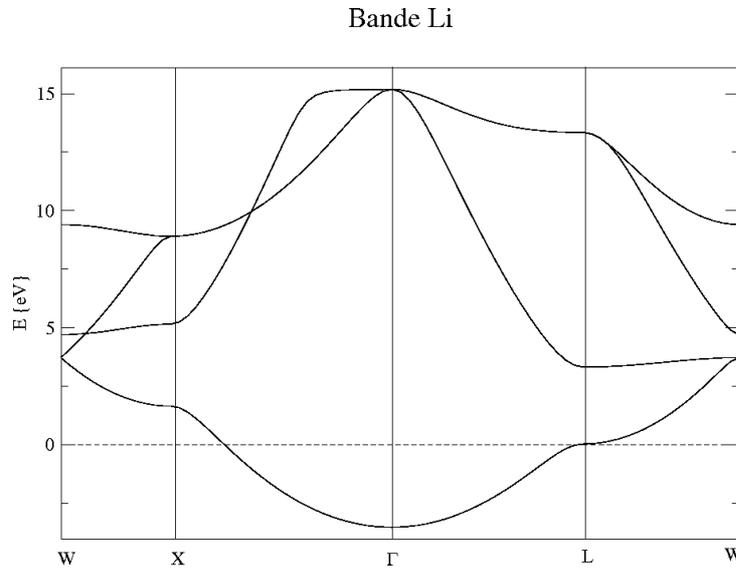


Figura 4.7: Sono riportate le bande per il litio. Lo zero dell'energia coincide con il livello di Fermi. Per il percorso di alta simmetria lungo il quale sono stati calcolati gli autovalori abbiamo scelto  $W - X - \Gamma - L - W$ .

rametro di cella  $a_0$  che per il modulo di bulk  $B_0$ . A causa dell'approssimazione LDA per il calcolo dell'energia di scambio e correlazione abbiamo sottostimato il parametro reticolare di circa il 4%.

A questo punto siamo passati allo studio delle proprietà elettroniche di stato fondamentale per il sistema. I parametri a convergenza che abbiamo usato per il conto auto consistente utile per la successiva determinazione della densità di carica sono: 0.02 Ry di spreading, 35 Ry energia di cut-off,  $8 \times 8 \times 8$  punti  $k$  per il campionamento della zona di Brillouin e parametro di cella teorico 7.96 a.u. ottenuto mediante il fit di Murnaghan.

Per la caratterizzazione elettronica abbiamo calcolato la struttura a bande del sistema lungo un percorso di alta simmetria nello spazio reciproco campionato con 80 punti  $k$ . A questo scopo abbiamo realizzato un conto non self-consistent a partire dalla densità di carica ottimizzata nel precedente calcolo self-consistent. Anche nel caso del litio abbiamo utilizzato uno schema di supercella per simulare l'atomo isolato. Il parametro della cella è stato fatto variare al fine di rendere trascurabili le interazioni tra atomi appartenenti a celle diverse. Per il litio è stato necessario arrivare a 40 Bohr per la lunghezza del parametro di supercella perchè non vi fossero variazioni al di sotto del mRy per l'energia totale. L'energia atomica così calcolata (ancora una volta ricordiamo che è relativa al solo elettrone in valenza) ci è servita per il calcolo dell'energia di coesione per il litio cristallino. Energia atomica -0.436(6) Ry, energia per atomo nella fase cristallina -0.587(3)

## Il sistema Litio-Alluminio

---

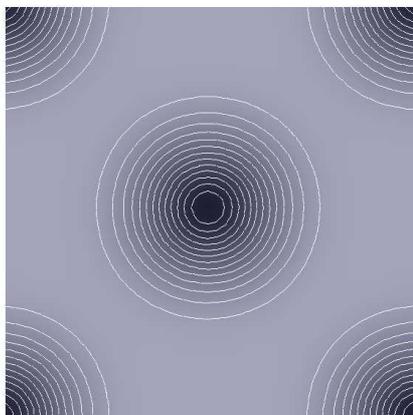


Figura 4.8: Plot della densità di carica sul piano (100)

Ry per cui trascurando l'energia fononica di punto zero si ha:

$$E_{\text{coes}} = -0.151Ry$$

altri risultati teorici -0.158 Ry [27], -0.125 Ry [23, 24, 25].

## 4.3 Il Litio - Alluminio

Il  $LiAl$  è una lega intermetallica avente una tipica struttura  $B32$ , detta anche struttura Zintl. In effetti, questi composti di metalli alcalini con gli elementi polivalenti, dal gruppo IIIB al gruppo VB della tavola periodica, sono stati argomento di grande interesse per fisici e chimici per le loro notevoli proprietà strutturali ed elettroniche. Si caratterizzano per la presenza di una componente *cationica* elettropositiva (metalli alcalini) e di una componente *anionica*, formata da elementi dei gruppi principali, di moderata elettronegatività la quale farebbe intuire un legame ionico tra i componenti. In realtà, come spiegò Zintl, le reali strutture di un tale sistema sono molto più complesse. Infatti, molte delle fasi più stabili non presentano semplici anioni ma piuttosto cluster polianionici o infinito sottoreticolo anionico [29, 30]. La struttura dell'anione (oggi detto anche Ione Zintl) dovrebbe essere ottenuta sulla base del risultante stato elettronico. Queste idee ulteriormente sviluppate portano alla cosiddetta regola di Zintl o concetto di Zintl-Klemm per il quale:

l'arrangiamento di un composto polianionico coincide con quello riscontrato nella struttura del corrispondente elemento isoelettronico (ossia, con lo stesso numero di elettroni di valenza) [30, 31, 32].

Così in questi sistemi è possibile trovare tre diversi tipi di composti: saltlike, cluster polianionici e fasi intermetalliche [29, 32].

### 4.3.1 Modellizzazione

La lega intermetallica del  $LiAl$  appartiene ad una delle sette fasi Zintl binarie con una struttura tipica  $B32$  detta anche  $NaTl$ -type [33]. Si tratta di due sottoreticoli a diamante, uno di  $Al$  e l'altro di  $Li$ , interpenetrantesi (vedi fig. 4.9). Le figure 4.9, 4.10 sono una rappresentazione, rispettivamente, della cella convenzionale (16 atomi) e cella minima (4 atomi) del composto. In tabella 4.5 vengono riportati in unità di cristallo i vettori di base della cella minima e le posizioni atomiche.

I due atomi di alluminio, come pure i due atomi di litio, che compaiono in cella minima seppur diversi da un punto di vista cristallografico sono identici dal punto di vista chimico. Infatti, da una non difficile costatazione della struttura, si può osservare che l'ambiente chimico del primo alluminio (o litio) è lo stesso di quello del secondo atomo di alluminio (litio), ossia, i primi vicini di ogni atomo sono esattamente 4 della stessa specie e 4 dell'altra (come si può vedere dalla figura 4.11).

In effetti è possibile una spiegazione teorica della struttura del  $LiAl$  a partire sem-

## Il sistema Litio-Alluminio

---

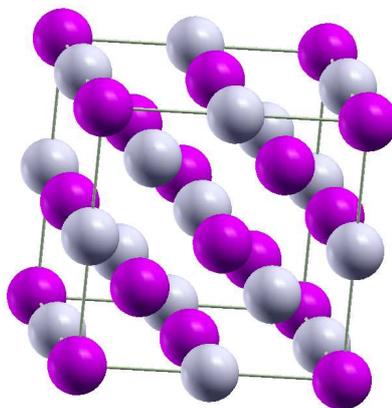


Figura 4.9: Struttura  $B_{32}$  per il sistema LiAl. Rappresentazione della cella convenzionale. Le sfere in fucsia rappresentano atomi di alluminio e quelle in grigio atomi di litio.

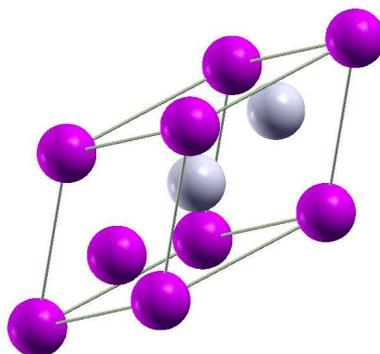


Figura 4.10: Cella minima.

Tabella 4.5: Vettori di base della cella minima e posizioni atomiche. Le componenti sono misurate in unità di cristallo,  $a$ .

	$1/2,$	$0,$	$1/2$
vettori di base	$0,$	$1/2,$	$1/2$
	$1/2,$	$1/2,$	$0$
Al	$0,$	$0,$	$0$
Al	$1/4,$	$1/4,$	$1/4$
Li	$1/2,$	$1/2,$	$1/2$
Li	$3/4,$	$3/4,$	$3/4$

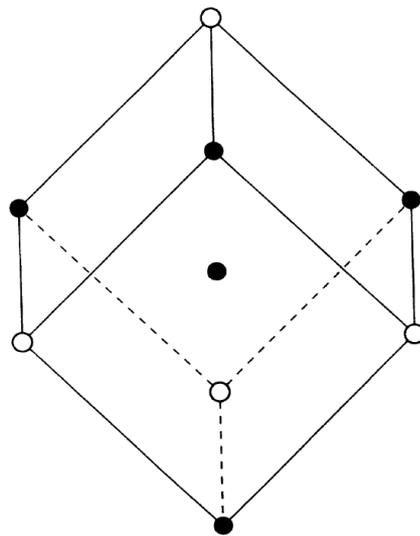


Figura 4.11: La figura mostra la disposizione degli atomi primi vicini. Qui non si è volutamente fatta una distinzione tra gli atomi perchè la situazione è identica sia per l'una che per l'altra specie atomica. Così sfere nere e bianche sono prima Li poi Al a seconda che si voglia vedere l'ambiente chimico del litio o dell'alluminio rispettivamente.

## **Il sistema Litio-Alluminio**

---

plicemente da una constatazione di carattere chimico riguardante la diversa elettro-negatività degli elementi componenti. Secondo tali considerazioni l'alluminio, a causa della sua non troppo più grande elettronegatività, cerca di appropriarsi dell'ultimo elettrone in valenza del litio riuscendoci solo in parte. Così, seguendo il ragionamento di Zintl, il sottoreticolo anionico del nostro sistema (sottoreticolo di alluminio) deve poter essere descritto allo stesso modo del reticolo cristallino formato dall'elemento equielettronico successivo [30, 31], nel nostro caso il silicio. Effettivamente, i due atomi di alluminio occupano, in una cella minima, gli stessi identici posti che i due atomi di silicio occupano nella cella minima fcc dell'elementale semiconduttore. Per simmetria naturalmente i cationi, in questa visione di completa ionizzazione, devono trovarsi in punti equidistanti dalle posizioni degli atomi di alluminio.

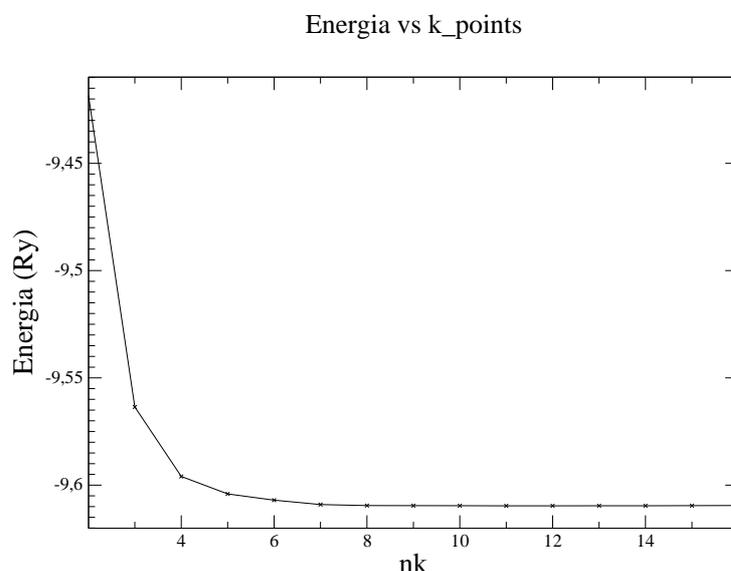


Figura 4.12: Andamento dell'energia totale al variare del numero di punti  $k$ . Per i calcoli è stata usata un'energia di cut-off di 35.0 Ry.

### 4.3.2 Convergenze

Abbiamo studiato la convergenza dell'energia totale e del livello di Fermi del sistema LiAl al variare del numero dei punti  $k$ . Per l'energia di cut-off abbiamo semplicemente scelto la più alta tra quelle già usate per i sistemi separati Al e Li ossia 35.0 Ry. Per l'implementazione dei calcoli abbiamo scelto una funzione di smearing di Marzari-Vanderbilt e uno spreading di 0.002 Ry. Sono stati fatti dei cicli di auto consistenza variando di volta in volta il numero dei punti  $k$  per campionare la zona di Brillouin. Abbiamo analizzato, a tale scopo, sia l'andamento dell'energia totale che l'andamento del livello di Fermi. La convergenza al mRy è stata raggiunta, sia dall'energia totale che dal livello di Fermi, per un campionamento di  $8 \times 8 \times 8$  punti della zona di Brillouin. Una conferma su tale scelta è stato lo studio sui valori del parametro di cella  $a_0$  e del modulo di bulk  $B_0$  verificando la loro convergenza al variare del numero dei punti  $k$ . Nel grafico 4.14 sono stati plottati i tre fit di Murnaghan utilizzando 6, 8 e 16 punti  $k$  per lato nello spazio reciproco. Il risultato è in ottimo accordo con quanto ottenuto sui test dell'energia totale e sul livello di Fermi. Con un campionamento di 8 punti speciali per lato si ottiene un parametro di cella che differisce da quello ottenuto con 16 punti di soli 3 millesimi di Bohr (vedi tabella 4.6). Come ci aspettavamo anche in questo caso si è sottostimato tale valore di 0.275 a.u. rispetto al valore sperimentale commettendo un errore relativo di 2.3 punti percentuali. Per quanto riguarda il valore del parametro di Bulk risulta leggermente più basso rispetto al valore teorico, ottenu-

## Il sistema Litio-Alluminio

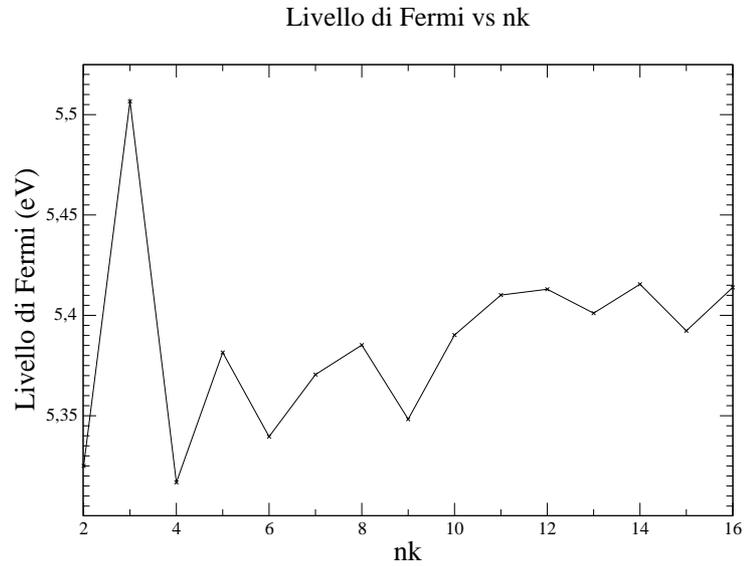


Figura 4.13: Andamento dell'energia di Fermi al variare del numero di punti  $k$ . Per i calcoli è stata usata un'energia di cut-off di 35.0 Ry.

Tabella 4.6: Parametro di cella e modulo di bulk da noi ottenuti per il sistema LiAl scegliendo varie griglie per lo spazio reciproco. L'energia di cut-off usata è di 35. Ry. Vengono riportati anche i dati sperimentali e altri risultati teorici.

	6 pt	8 pt	16 pt	Altri risultati teorici	Valore sperimentale
$a_0$ (in a.u.)	11.7385	11.7447	11.7482	11.821	12.020
$B_0$ (in GPa)	51.71	51.63	51.12	58	–

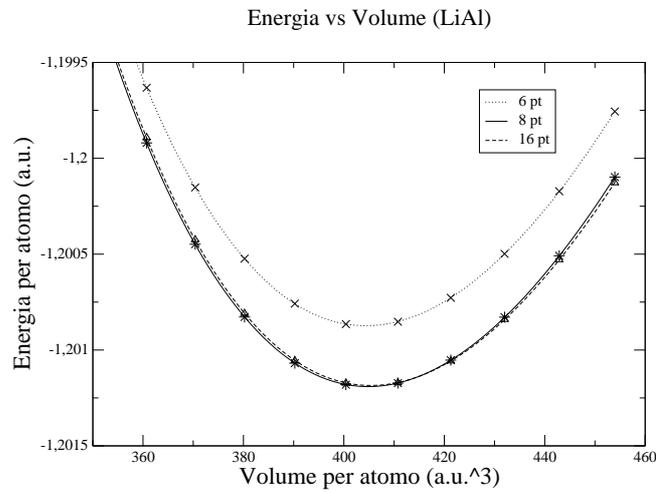


Figura 4.14: Energia totale per atomo vs volume per atomo. Il grafico mostra il fit di Murnaghan per 3 diverse scelte di punti  $k$ : 6 pt, 8 pt, 16 pt. Si può vedere che già con 8 pt si è a convergenza. Per i calcoli è stata utilizzata un'energia di cut-off di 35.0 Ry.

to con altri approcci computazionali, riportato in letteratura (in tabella i risultati teorici si riferiscono al lavoro di *Guo et Al.* [23]). Ottenuti tutti i parametri per la convergenza delle grandezze osservabili siamo passati ad una caratterizzazione elettronica del composto intermetallico. Ricapitolando, i settaggi per effettuare i cicli di autoconsistenza, al fine dei calcoli per la struttura elettronica, sono stati:

Funzione di smearing	Marzari-Vanderbilt
Spreading	0.002 Ry
Campionamento della zona di Brillouin	$8 \times 8 \times 8$
Parametro cella convenzionale	valore teorico 11.7447 a.u.

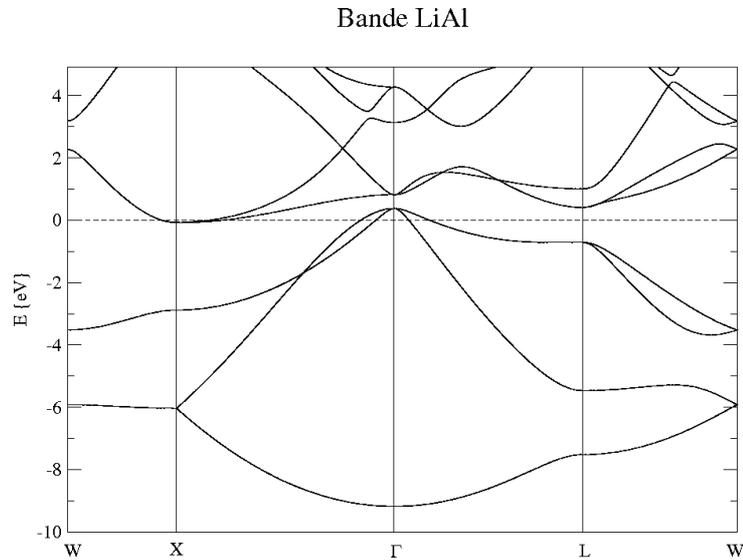


Figura 4.15: Sono riportate le bande per il sistema litio-alluminio riferite al livello di Fermi. Per il percorso di alta simmetria lungo il quale sono stati calcolati gli autovalori abbiamo scelto  $W - X - \Gamma - L - W$ .

### 4.3.3 Proprietà elettroniche

Il calcolo delle proprietà elettroniche per il sistema è stato eseguito a partire dalla densità di carica ottenuta in un precedente conto self-consistent. Per prima è stata calcolata la struttura a bande del sistema. A tale scopo abbiamo scelto un percorso di alta simmetria nello spazio reciproco campionato con 400 punti  $k$  sui quali è stata diagonalizzata l'hamiltoniana. In figura 4.15 è rappresentata la struttura a bande del sistema LiAl, relativa ai 10 più bassi autovalori, sul percorso di alta simmetria nello spazio reciproco  $W - X - \Gamma - L - W$ . Si nota dalla rappresentazione delle bande (fig. 4.15) che la natura della lega non è totalmente metallica come i componenti costituenti. Il sistema presenta un comportamento semimetallico dato dall'esiguo numero di stati al livello di Fermi. In effetti, esso presenta una piccola conduzione elettronica, come si può vedere dalla rappresentazione delle bande nell'intorno del punto  $X$ , e una conduzione di tipo  $p$  data dalla presenza di buche, che sono il risultato della mancata occupazione della banda di tipo  $p$  in un intorno del punto  $\Gamma$  (vedi fig. 4.15) [22]. Questo risulta in accordo con gli esperimenti in cui si misura una piccola conducibilità metallica [34] e una conduzione di tipo  $p$  [35]. Per un'interpretazione più dettagliata della struttura elettronica abbiamo calcolato la densità degli stati e quella proiettata sugli stati atomici. Abbiamo scelto di fare un calcolo campionando in modo omogeneo la zona di Brillouin con un numero di  $12 \times 12 \times 12$  punti  $k$  per poi effettuare un ciclo non-self-consistent sfruttando sempre la densità calcolata nel precedente conto

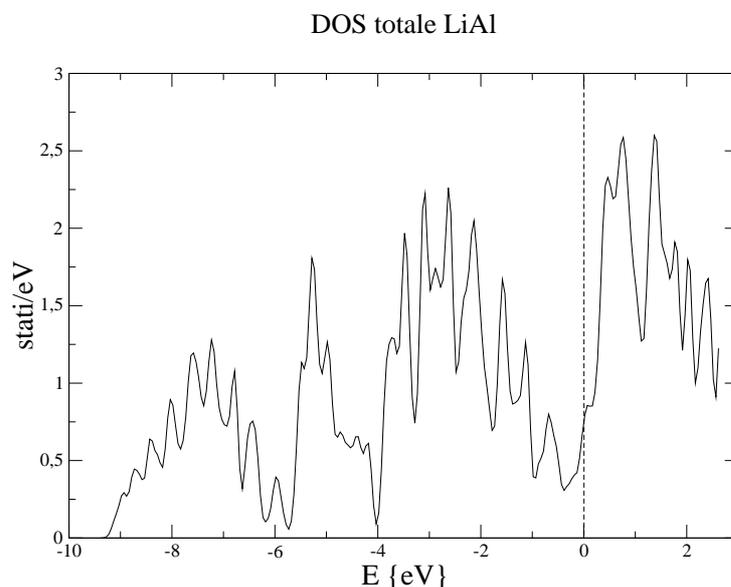


Figura 4.16: Plot della DOS totale del sistema LiAl. Lo zero dell'energia è il livello di Fermi.

self-consistent per la costruzione del potenziale.

Da un'analisi della densità totale degli stati (fig. 4.16) si può vedere un minimo molto prossimo al livello di Fermi che indica un alto grado di ibridizzazione  $sp^3$  sui siti dell'alluminio [29]. Come si può vedere dalla fig. 4.16 troviamo una banda di valenza splittata in modo quasi netto in due parti. Nelle figure 4.17 e 4.18 sono riportate le densità degli stati totale e la rispettiva decomposizione in momento angolare. In particolare in fig. 4.17 si legge la proiezione della densità su stati  $s$  mentre in fig. 4.18 quella su stati  $p$ . Si può notare che il contributo di stati  $s$  da parte dell'Al è dominante rispetto a quello di stati  $s$  del Li nella regione più bassa in energia mentre il contributo di stati  $p$ , sempre dell'Al, caratterizza in modo evidente la banda immediatamente successiva (vedi fig. 4.17 e 4.18). Invece, per quanto riguarda il Li non si può fare una ben precisa distinzione come per l'Al in quanto si osserva un mescolamento dei caratteri angolari in entrambe le strutture. Tutto ciò ci suggerisce che la struttura elettronica è completamente dominata dal più attrattivo potenziale dell'Al. Questo si può anche osservare confrontando la similitudine della struttura a bande, quelle di valenza, per l'alluminio metallico con quelle del sistema LiAl. Il carattere dominante dell'Al, cioè la sua più elettronegatività rispetto al Li, non significa che c'è un totale trasferimento di carica dal Li all'Al.

In figura 4.19 viene rappresentata la densità di carica totale del sistema. Come si può vedere è caratteristica la distribuzione di carica principalmente lungo le direzioni congiungenti gli atomi di Al evidenziando il carattere covalente del legame

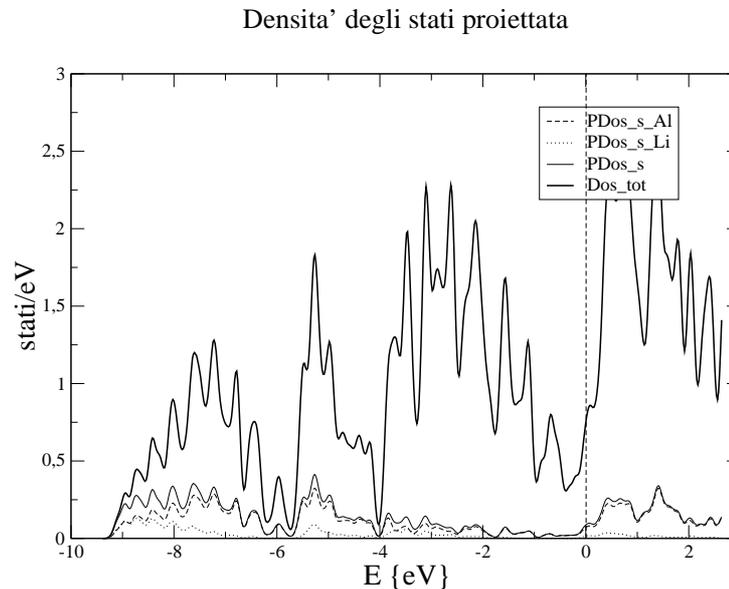


Figura 4.17: Totale e decomposizione in momento angolare della densità degli stati per il LiAl. In questo caso vengono rappresentate le densità degli stati proiettate su stati  $s$ , rispettivamente, dell'Al e del Li. La curva continua in grassetto è la Dos totale, tratteggiata contributo di stati  $s$  dell'Al, a punti contributo di stati  $s$  del Li, infine, quella continua è la somma dei contributi  $s$ .

e una simmetria tetraedrica che fa pensare ad una ibridizzazione di tipo  $sp^3$  degli orbitali. Il nostro studio sulle proprietà elettroniche della lega intermetallica ha riguardato anche un'analisi del carattere di alcuni stati a singola particella. Quest'analisi ci ha permesso di poter osservare il parziale trasferimento di carica dal Li all'Al e di studiare il tipo di legame che caratterizza la lega.

Dapprima abbiamo fatto uno studio della densità di carica degli stati di singola particella in un punto di alta simmetria a bordo zona, cioè il punto  $X$ . Qui abbiamo verificato la continuazione del carattere del manifold relativo alla terza e quarta banda occupata. Infatti, questo risulta degenerare sia a bordo zona, punto  $X$ , sia lungo tutto il percorso nello spazio reciproco che da  $X$  porta a  $\Gamma$ . Per gli stati a  $X$ , corrispondenti agli autovalori primo-secondo e quinto-sesto, abbiamo verificato lo splitting del manifold che avviene non appena ci si allontana dal bordo zona andando verso il centro della zona di Brillouin. Per la rappresentazione del carattere degli stati è stato scelto un valore arbitrario dell'isosuperficie in modo da rendere i grafici quanto più chiari possibili. Per una maggiore chiarezza riportiamo la regione di interesse della struttura a bande del sistema evidenziando gli stati di cui è stato rappresentato il carattere (fig. 4.20).

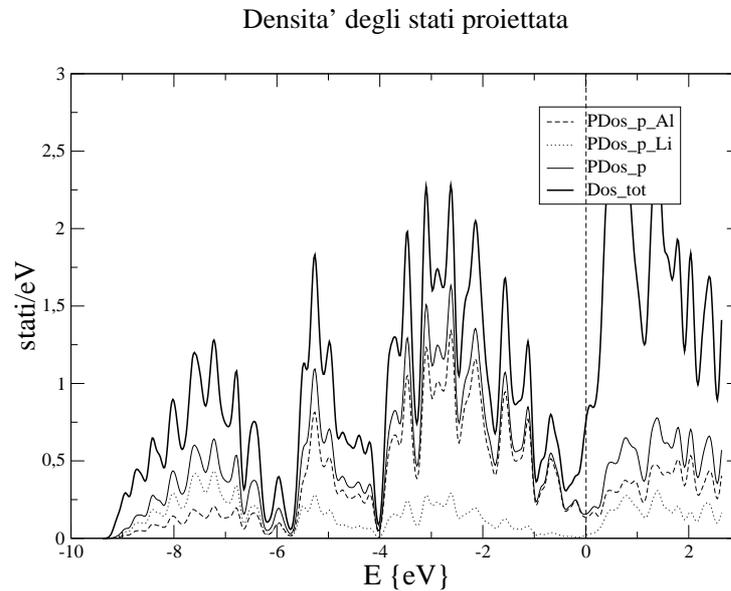


Figura 4.18: Totale e decomposizione in momento angolare della densità degli stati per il LiAl. In questo caso vengono rappresentate le densità degli stati proiettate su stati  $p$ , rispettivamente, dell'Al e del Li. La curva continua in grassetto è la Dos totale, tratteggiata contributo di stati  $p$  dell'Al, a punti contributo di stati  $p$  del Li, infine, quella continua è la somma dei contributi  $p$ .

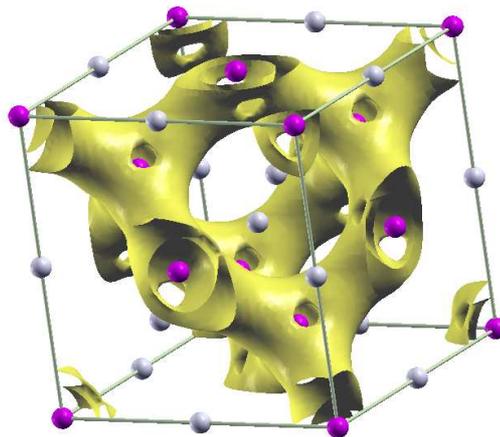


Figura 4.19: Rappresentazione 3D della densità di carica totale.

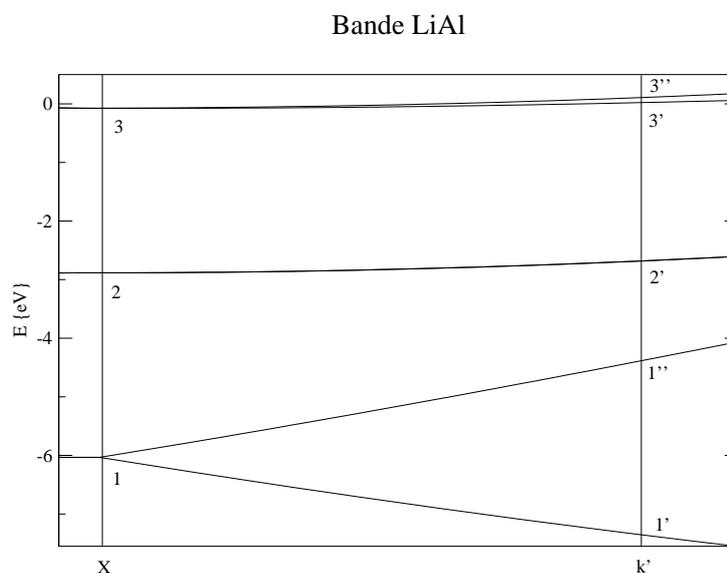


Figura 4.20: Ingrandimento della regione interessata al calcolo della densità di carica degli stati di singola particella (lo zero è il livello di Fermi).

Guardando il carattere degli stati ad energia più bassa (fig. 4.21) si nota una quasi perfetta somiglianza con la densità totale di carica (fig. 4.19) rivelando il forte peso di questi stati per la caratterizzazione elettronica dell'intero sistema. Qui, infatti, si vede una risoluzione della degenerazione a bordo zona andando da  $X$  a  $\Gamma$  ma il carattere del manifold rimane identico. Si ha una localizzazione lungo le direzioni congiungenti gli atomi di Al ai vertici del tetraedro. Salendo in energia abbiamo una rappresentazione degli stati relativi alla terza e quarta banda che risulta degenerare lungo tutto il percorso scelto nello spazio reciproco (fig. 4.22). Qui si vede una distorsione del carattere dello stato con una distribuzione protesa verso le posizioni degli atomi di Li. Infine, gli stati relativi all'ultima banda occupata, a  $X$  e immediatamente dopo, si localizzano lungo direzioni congiungenti atomi delle due diverse specie (fig. 4.23).

Come è ben noto in chimica i primi stati ad essere coinvolti in un processo di reazione o di legame tra diverse componenti sono gli ultimi occupati (HOMO) e i più bassi non occupati (LUMO). Nel caso del sistema LiAl abbiamo, oltre gli elettroni, anche la presenza di portatori di tipo  $p$  [22, 35] che, come abbiamo precedentemente visto, sono stati frutto del mancato riempimento della banda di tipo  $p$  principalmente determinata dalla presenza dell'Al. Così, anche questi portatori sono responsabili delle proprietà chimiche del sistema. Riportiamo di seguito la densità di carica degli stati di singola particella, relativi all'HOMO e al LUMO. Come nel caso precedente anche qui, per chiarezza di lettura, riportiamo la regione della struttura a bande del sistema evidenziando gli stati di interesse (fig. 4.24).

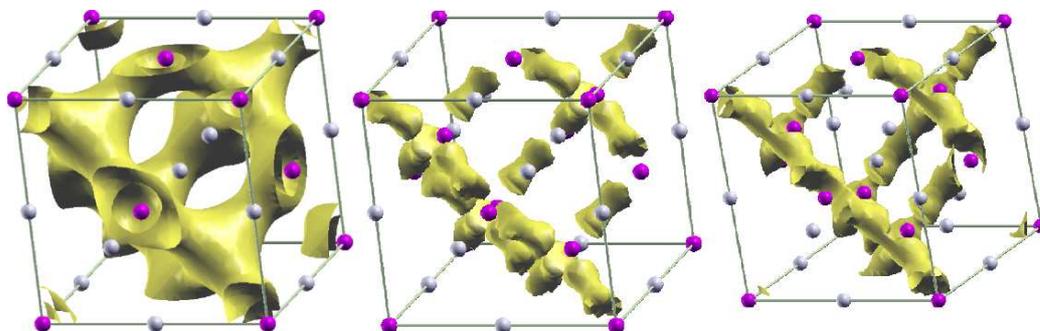


Figura 4.21: Con riferimento alla figura 4.20, da sinistra verso destra, rappresentazione del manifold a  $X$  (1) e risoluzione della degenerazione a  $k'$  rispettivamente (1') e (1'').

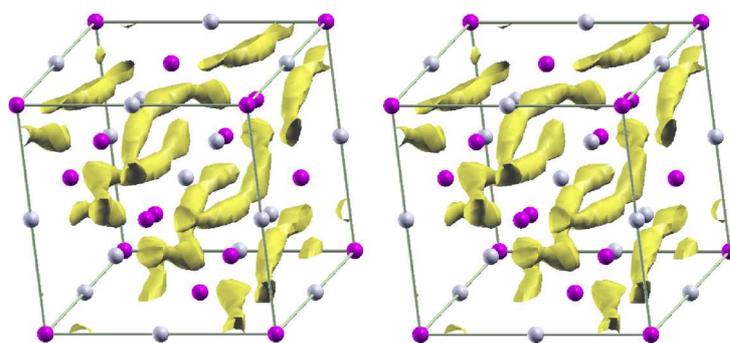


Figura 4.22: Con riferimento alla figura 4.20, da sinistra verso destra, rappresentazione del manifold a  $X$  (2) e a  $k'$  (2').

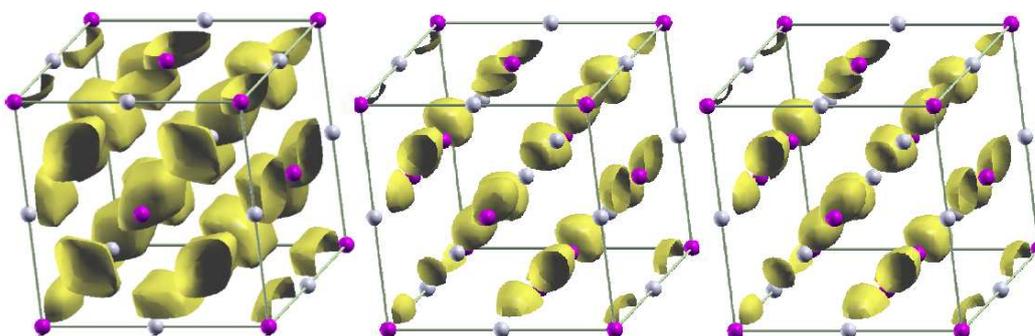


Figura 4.23: Con riferimento alla figura 4.20, da sinistra verso destra, rappresentazione del manifold a  $X$  (3) e risoluzione della degenerazione a  $k'$  rispettivamente (3') e (3'').

## Il sistema Litio-Alluminio

---

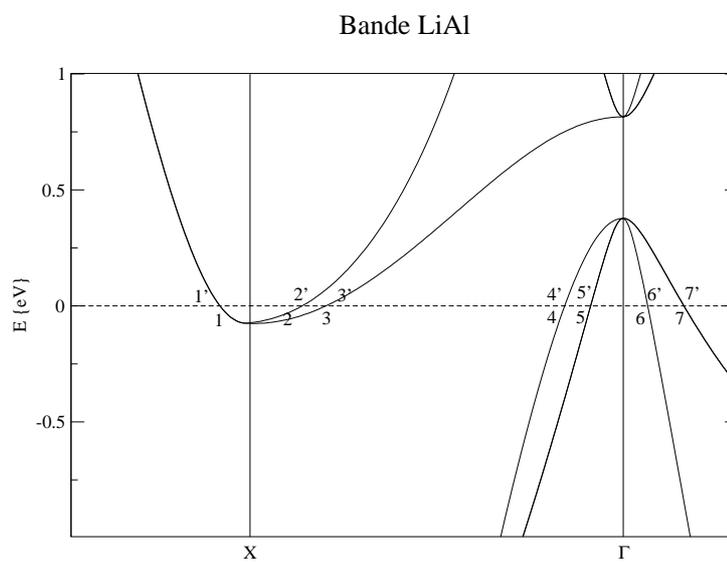


Figura 4.24: Ingrandimento della regione interessata alla rappresentazione degli stati HOMO e LUMO.

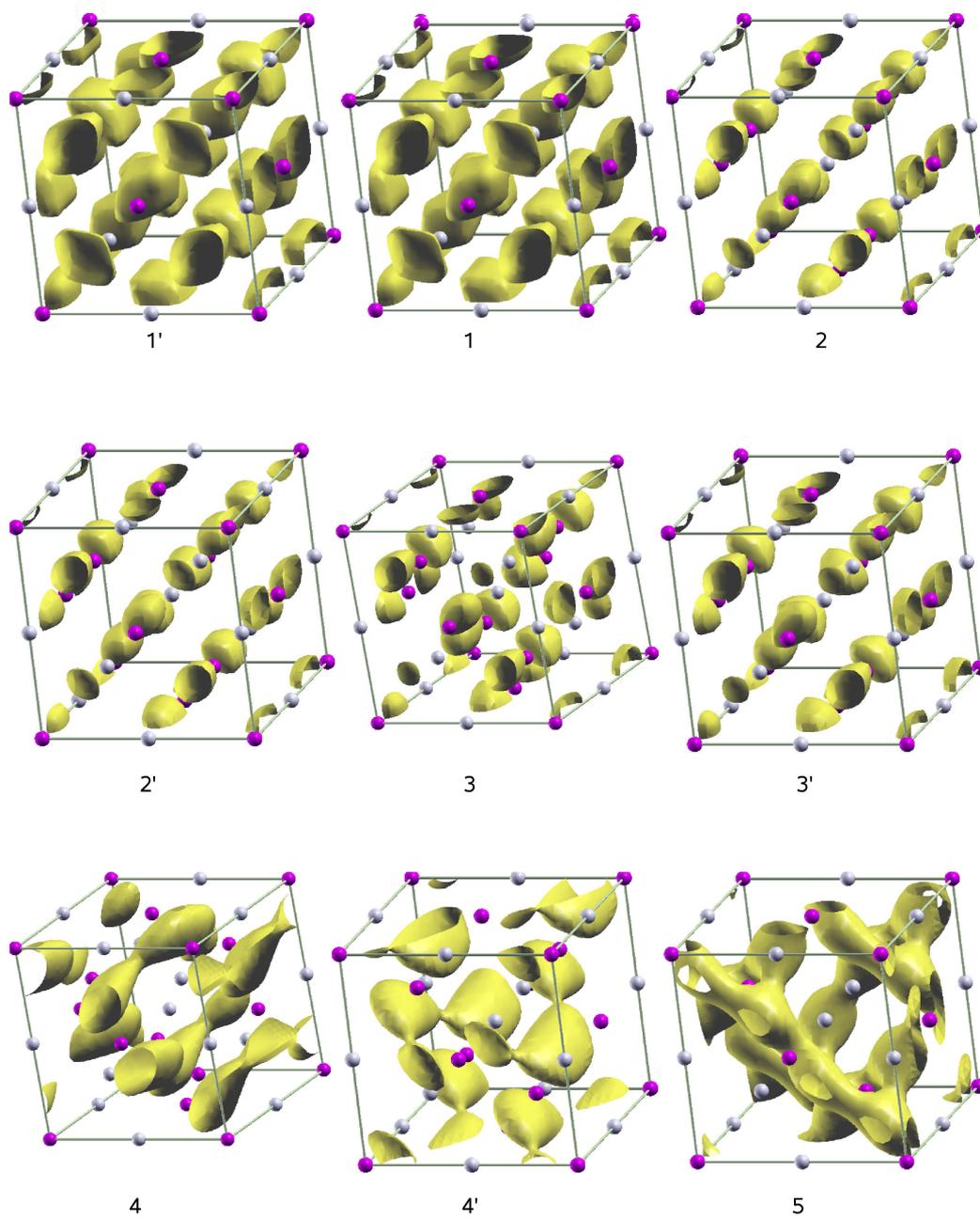


Figura 4.25: Con riferimento alla figura 4.24 riportiamo la densità di carica degli stati di singola particella relativi all'HOMO e LUMO.

## Il sistema Litio-Alluminio

---

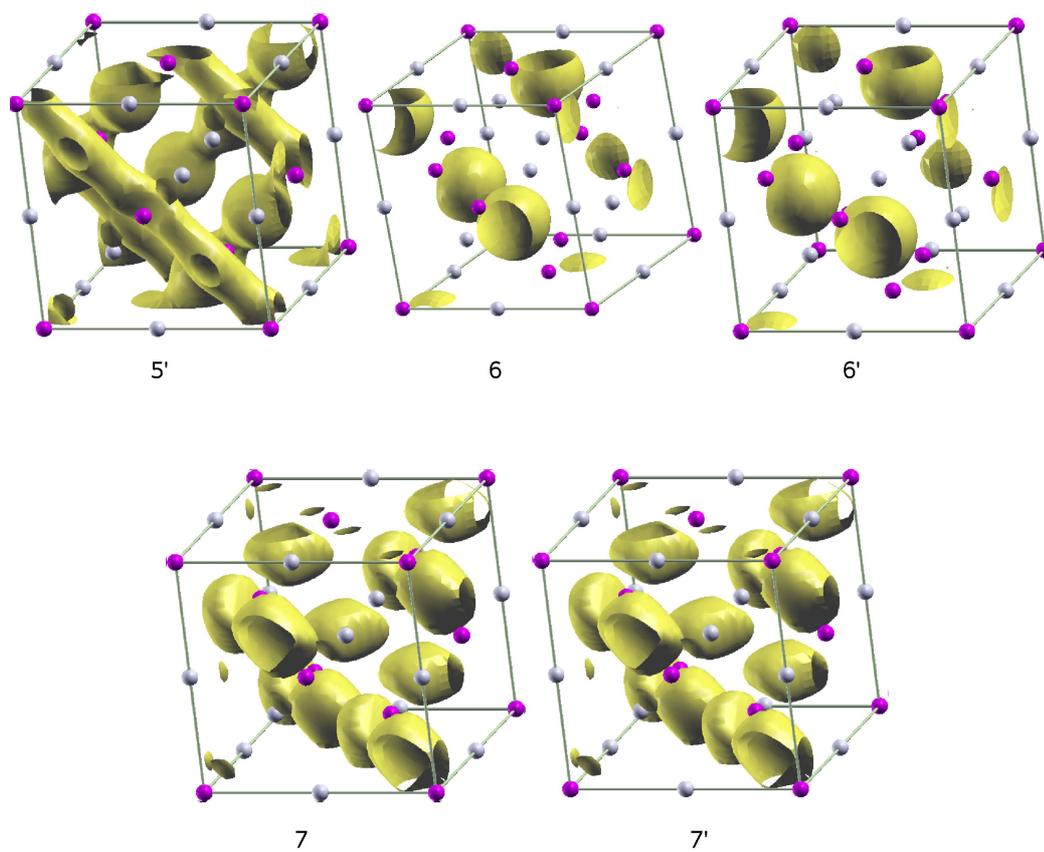


Figura 4.26: Con riferimento alla figura 4.24 riportiamo la densità di carica degli stati di singola particella relativi all'HOMO e LUMO.

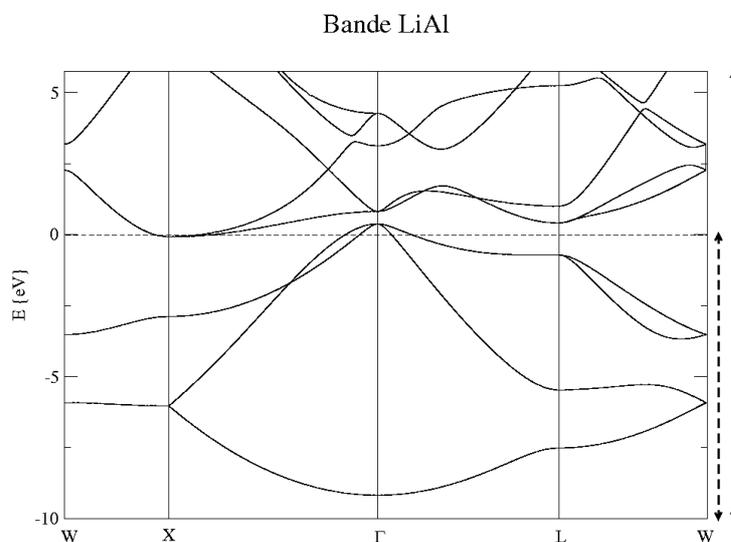


Figura 4.27: A bordo la linea continua con doppie frecce indica la finestra energetica usata per il calcolo quella tratteggiata indica la scelta della finestra interna.

#### 4.3.4 Centri di Wannier

Per avere una certezza della localizzazione della carica lungo le direzioni tetraedriche che congiungono i siti degli atomi di alluminio abbiamo calcolato le funzioni di Wannier relative al sistema. Per il calcolo delle proprietà elettroniche il formalismo di Wannier, con il metodo di Marzari-Vanderbilt [3, 4], è stato implementato usando il codice WanT [36].

Come abbiamo visto il LiAl è un semimetallo per cui non è possibile poter distinguere delle regioni in energia in cui è possibile trovare una banda o un gruppo di bande che siano isolate. Questo potrebbe essere un problema perchè gli autovalori che verranno usati per il calcolo delle funzioni di Wannier non sono relativi esclusivamente a stati di valenza ma tra questi verranno presi in considerazione anche stati vuoti. Il risultato è quello di avere delle funzioni di Wannier che non sono una rappresentazione localizzata dei soli stati occupati. Questo tipo di problema è molto più generale e riguarda tutti i metalli. A tale scopo abbiamo diviso il nostro calcolo in due step successivi. Come prima cosa abbiamo selezionato la regione in energia d'interesse, ossia quella riguardante le bande di valenza. In realtà per una corretta descrizione la finestra d'interesse si estende fino all'estremo superiore dell'ultima banda occupata. Naturalmente così facendo abbiamo incluso nel nostro calcolo stati non occupati. Nella figura 4.27 si può vedere la finestra energetica scelta per il nostro calcolo. Il sottospazio di Wannier che abbiamo scelto ha dimensione 6. La dimensione del sottospazio di Wannier deve essere sempre minore, o al più uguale, alla dimensione dello spazio tenuto in considerazione,

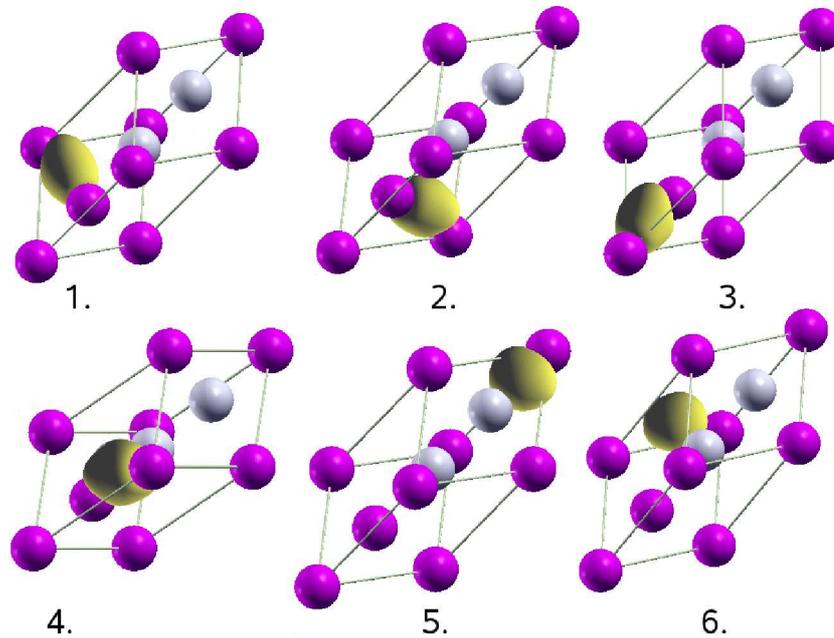


Figura 4.28: Rappresentazione delle funzioni di Wannier massimamente localizzate per il sistema LiAl.

cioè, al numero di autovalori per ogni punto  $k$ . Per prima cosa è stata eseguita una procedura di disentangle [4] la quale ci ha permesso di individuare il miglior sottospazio di Hilbert di dimensione 6. Per questa parte del calcolo è stato necessario fissare anche una finestra energetica interna che ci ha permesso di congelare gli stati fino al livello di Fermi (vedi 4.27) per evitare una modifica dello spazio relativo agli stati occupati durante la procedura di disentangle. La seconda parte del calcolo è la vera e propria ricerca delle funzioni di Wannier. Le funzioni di guess che abbiamo usato per la ricerca delle funzioni di Wannier massimamente localizzate sono state rappresentate da gaussiane centrate sulle posizioni atomiche con diverso momento angolare. Come si può vedere dalla figura 4.28, in particolare 1. 2. 3. 4., la carica viene localizzata lungo le direzioni congiungenti atomi di alluminio con una configurazione tetraedrica. Abbiamo avuto conferma del carattere covalente del legame con una caratteristica ibridizzazione  $sp^3$  degli orbitali. Sempre in figura 4.28 le altre due funzioni, 5. 6., molto probabilmente sono una rappresentazione degli stati non occupati che sono stati tenuti in considerazione per il calcolo. Queste ultime si trovano localizzate lungo le direzioni Al-Li anche se si ha un decentramento a favore degli atomi di alluminio ad evidenziare la più alta elettronegatività dell'atomo e la cattura dell'elettrone appartenente al Li.

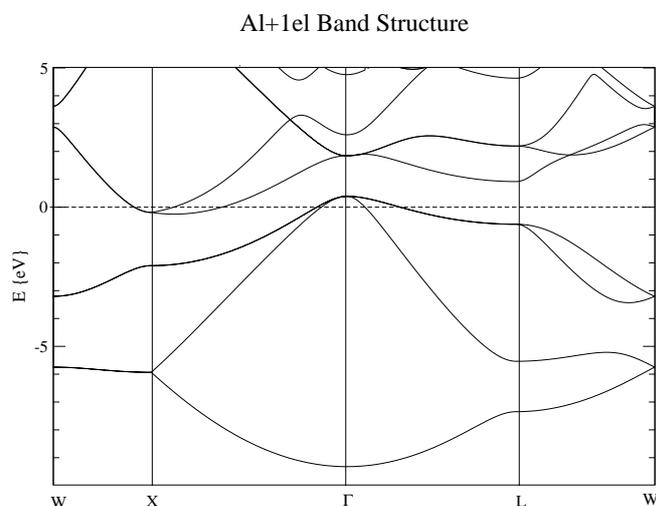


Figura 4.29: Bande del sistema Al+elettrone con background di carica positiva.

### 4.3.5 Il sottoreticolo anionico

Un'ultima analisi della distribuzione di carica del sistema LiAl ha riguardato lo studio del trasferimento di carica effettiva dall'atomo di Li a quello di Al. Come abbiamo già visto il trasferimento non è netto ma una parziale carica residua rimane dalla parte degli atomi di Li impedendo una qualsiasi visione totalmente ionica del sistema. Però, pensando la lega LiAl come un sistema totalmente ionico in cui l'elettrone più esterno del Li venga totalmente ceduto all'Al, potremmo dare una descrizione chimica di ordine zero.

Questo ci ha suggerito di studiare un sistema fittizio, un sottoreticolo anionico, per cercare di simulare il comportamento ideale, ionico, dell'alluminio per poi confrontarlo con la situazione reale della lega intermetallica. Abbiamo considerato un sistema il quale differisce dal nostro per l'assenza degli ioni Li ma con lo stesso numero di elettroni. Quindi abbiamo costruito un reticolo di ioni di alluminio (alluminio + un elettrone) i quali occupano la stessa posizione degli atomi di alluminio del sistema reale nella stessa identica cella e per la neutralità della carica lo abbiamo messo in un background di carica positiva. Per avere un confronto diretto e coerente delle proprietà ottenute abbiamo fissato il set di parametri identico a quello dei precedenti calcoli. Una rappresentazione delle bande di questo sistema fittizio ci dà una prima idea sul reale comportamento della lega (vedi fig. 4.29). La struttura elettronica ottenuta ha notevoli somiglianze con quella del sistema LiAl confermando l'idea che un'approssimazione di ordine zero è quella di considerare la lega totalmente ionica. Per avere un'idea di quanto il sistema reale LiAl si discosta dall'essere un perfetto sistema ionico abbiamo calcolato la differenza della densità di carica relativa al LiAl e quella del sistema fittizio di io-

## **Il sistema Litio-Alluminio**

---

ni di alluminio. Nelle figure 4.30, 4.31 e 4.32 sono rappresentati rispettivamente la densità totale di carica del sistema LiAl, la densità di carica totale del sistema fittizio di alluminio con un elettrone in più e background di carica positiva e infine la loro differenza tutte sul piano (110). Come vediamo la distribuzione di carica del sistema fittizio coincide a quella del sistema di LiAl a meno di una parziale mancanza di carica nelle posizioni degli atomi di Li. Così, come si vede dalla figura 4.32, si ha per il sistema fittizio un eccesso di carica negativa nelle direzioni tetraedriche che congiungono atomi di Al e uno di carica positiva nelle posizioni che occuperebbero gli atomi di Li.

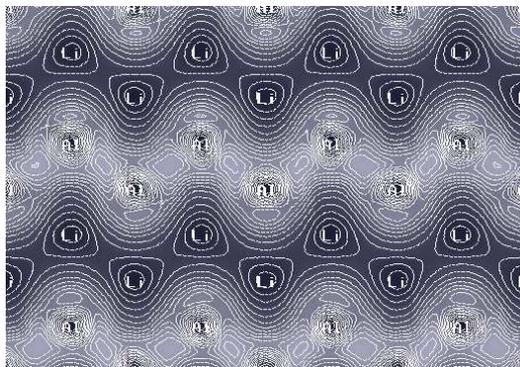


Figura 4.30: Rappresentazione 2D della densità di carica totale del sistema LiAl.

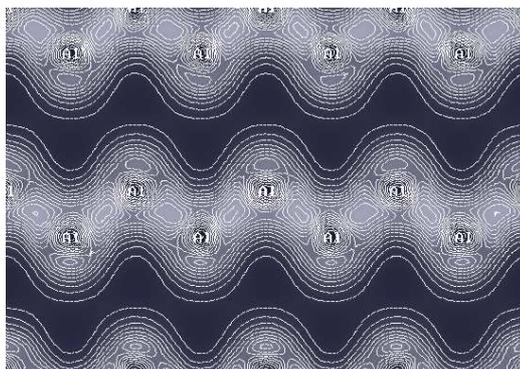


Figura 4.31: Rappresentazione 2D della densità di carica totale del sistema fittizio Al + elettrone con background di carica positiva.

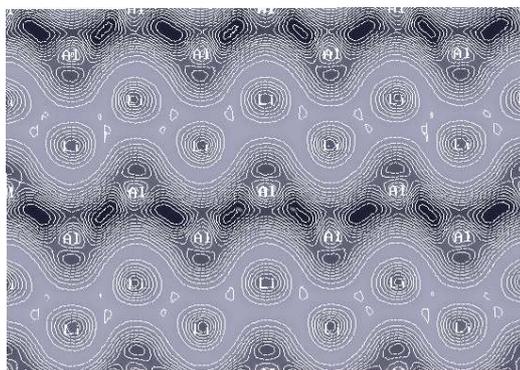


Figura 4.32: Rappresentazione della differenza della densità di carica tra i due sistemi LiAl e Al + elettrone.



# Capitolo 5

## Il LiAl in presenza di vacanze

Un' importante caratteristica delle leghe Zintl ed in particolare della lega LiAl è che questi composti sperimentalmente sono formati con una deficienza elettronica rispetto al sistema ideale [29]. Questo, in corrispondenza, porta alla presenza di difetti reticolari dovuti a vacanze di atomi. Recenti studi sul sistema LiAl dimostrano che la fase Zintl rimane stabile in un range di concentrazione di atomi di Li da 48% a 55% [33]. Anche se è possibile avere una struttura di tipo B32 con una lega più ricca di Li quella più ricca di Al ha maggiore interesse scientifico e tecnologico [23]. L'alta concentrazione di vacanze per questo sistema favorisce una diffusione degli atomi di Li molto alta rendendolo un ottimo conduttore superionico [37]. La figura 5.1 mostra l'andamento del coefficiente di diffusione, relativo a misure sperimentali [37], nel range di concentrazione 46.8 - 55% di Li e nell'intervallo di temperatura tra 415 - 600 °C. Si può notare che già a 415 °C il coefficiente di diffusione raggiunge un valore di circa  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec per una concentrazione di Li del 49%. Per studiare il LiAl in presenza di vacanze abbiamo modellizzato il sistema usando una supercella con 127 atomi di cui 64 di Al e 63 di Li corrispondente ad una percentuale di Li del 49.6%.

Anche in vista di future applicazioni di Dinamica Molecolare abbiamo studiato il sistema a  $\Gamma$ . In particolare, abbiamo studiato la convergenza, al variare delle dimensioni della cella, dei parametri strutturali (parametro reticolare e modulo di bulk) usando per riferimento i valori a convergenza calcolati utilizzando una cella minima e un campionamento della zona di Brillouin con  $8 \times 8 \times 8$  punti  $k$ . Inoltre abbiamo confrontato la densità di carica totale, lo spettro energetico e gli stati di Wannier del sistema in esame con quello di riferimento. Successivamente siamo passati alla caratterizzazione del sistema in presenza di vacanza facendo studi strutturali ed elettronici per poi passare al calcolo della barriera di diffusione della vacanza di Li usando un approccio Nudged Elastic Band (NEB).

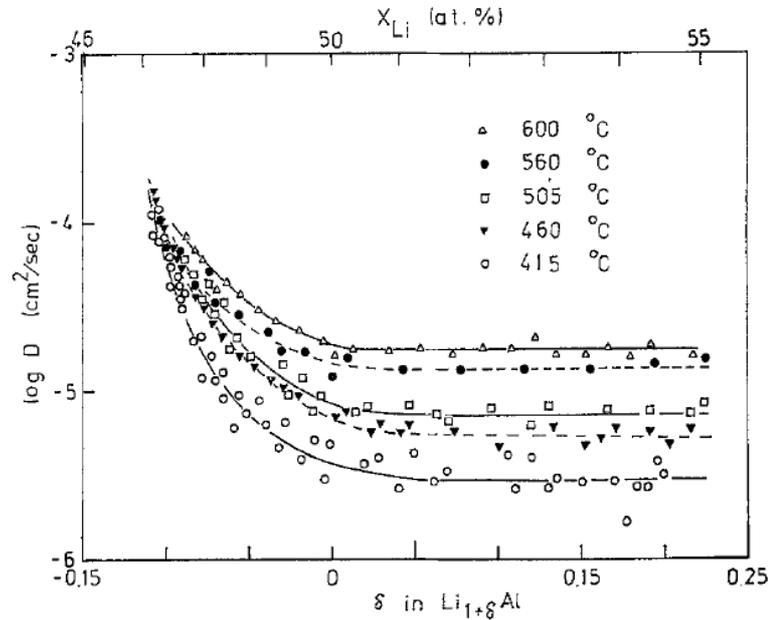


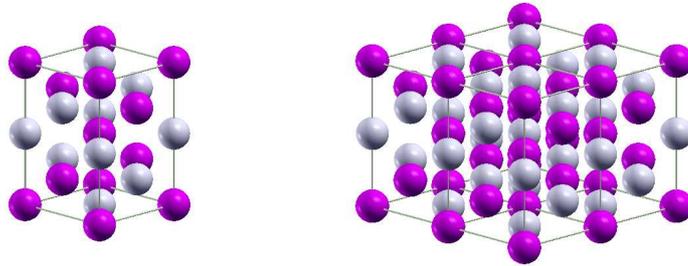
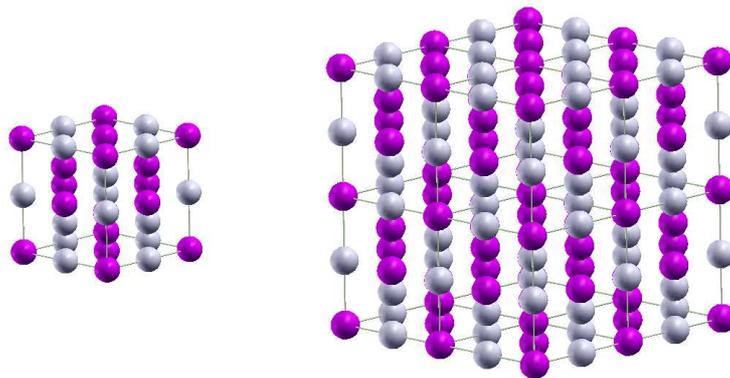
Figura 5.1: Coefficiente di diffusione del Li per diverse concentrazioni e a differenti temperature nella lega LiAl [37]

## 5.1 Sistema a $\Gamma$

### 5.1.1 Ottimizzazione strutturale

Il primo problema da risolvere è stato quello di determinare la dimensione del sistema da simulare senza avere l'ausilio dei punti  $k$ . Per ottenere una precisione sul calcolo dell'energia totale identica a quella ottenuta per il sistema di riferimento avremmo dovuto simulare un sistema di 2048 atomi ossia 4096 elettroni (tenendo in considerazione solo quelli per la costruzione degli pseudo-potenziali in uso). Tuttavia, trattare sistemi di tali dimensioni richiederebbe un eccessivo sforzo computazionale. Così il nostro obiettivo è stato di trovare un buon compromesso tra l'accuratezza dei risultati e lo sforzo computazionale. Per i conti autoconsistenti riguardanti l'ottimizzazione strutturale abbiamo usato un'energia di cut-off di 35.0 Ry. Lo spreading della funzione di smearing (in questo caso di tipo Marzari-Vanderbilt) usato è di  $10^{-5}$  Ry per rendere minimi gli errori dovuti alla sua presenza.

La più piccola cella ortorombica del LiAl contiene 8 atomi ed ha dimensioni  $(\sqrt{2}a/2, \sqrt{2}a/2, a)$ , dove  $a$  è il parametro della cella cubica convenzionale. Riplicando quest'ultima nelle direzioni  $x$  e  $y$  si ottiene una supercella di  $(2 \times 2)$  celle

Figura 5.2: Cella ortorombica e sistema con  $2 \times 2$  celle ortorombiche.Figura 5.3: Cella convenzionale e sistema con  $2 \times 2 \times 2$  celle convenzionali.

ortorombiche contenente 32 atomi e avente dimensioni  $(\sqrt{2}a, \sqrt{2}a, a)$ , dove, ancora una volta,  $a$  è il parametro della cella cubica convenzionale (vedi fig. 5.2). Una tale scelta sarebbe stata ottimale dal punto di vista computazionale viste le esigue dimensioni del sistema ma il problema è stato la precisione dei risultati. In effetti, come è possibile notare dalla tabella 5.1, con una tale scelta avremmo commesso, rispetto al sistema di riferimento, un errore relativo di circa lo 0.57% per il parametro di cella e uno dell'1.9% per il modulo di bulk. Per migliorare la precisione dei calcoli abbiamo pensato così di scegliere un sistema più grande che sarebbe comunque rientrato, come numero di atomi, nelle possibilità computazionali. Duplicando la cella convenzionale lungo le tre direzioni degli assi si ottiene una cella cubica con  $2 \times 2 \times 2$  celle convenzionali con un parametro uguale a  $2a$  e contenente 128 atomi (vedi fig. 5.3). Per l'implementazione dei calcoli, viste le grandi dimensioni del sistema, abbiamo deciso di usare un super calcolatore

## Il LiAl in presenza di vacanze

---

Tabella 5.1: Parametro di cella e del modulo di bulk ottenuti per i sistemi con 32 atomi e 128 atomi. In parentesi sono riportati gli errori relativi commessi rispetto al sistema di riferimento con 4 atomi e 8 pt.

	32 atomi	128 atomi	4 atomi e 8 pt
$a_0$ (in a.u.)	11.678 (0.57%)	11.790 (0.38%)	11.745
$B_0$ (in GPa)	50.65 (1.9%)	52.14 (0.99%)	51.63

(IBM SP5) sul quale far girare la versione parallela di PWscf. Innanzitutto abbiamo testato la scalabilità del codice al variare del numero di processori (4, 8, 16) lanciando un conto single point verificando un andamento quasi lineare del tempo di calcolo in funzione del numero di processori.

Sia per il sistema a 32 atomi che per quello con 128 atomi è stata fatta un'analisi energia vs volume, usando l'equazione di stato di Murnaghan e calcolato il parametro reticolare e il modulo di bulk ad energia minima. Nella tabella 5.1 riportiamo i valori del parametro reticolare e del modulo di bulk ottenuti per la cella cubica di dimensioni  $2a$  e per quella ortorombica di dimensioni  $(\sqrt{2}a, \sqrt{2}a, a)$ . Per un diretto confronto sono inoltre riportati i dati degli stessi parametri relativi al sistema di riferimento studiato usando i punti  $k$ . Come si può vedere dalla tabella 5.1, usando una supercella contenente 128 atomi, abbiamo sovrastimato il parametro di cella convenzionale di circa 0.4% e il modulo di bulk di circa 1% rispetto al valore ottenuto con tutti i parametri a convergenza. Da un diretto confronto (tabella 5.1) otteniamo una descrizione molto più accurata del sistema LiAl mediante l'utilizzo della cella cubica di dimensione  $2a$ . In questo caso sia il parametro reticolare che il modulo di bulk sono più a convergenza rispetto l'impiego di una cella ortorombica contenente 32 atomi. Il costo computazionale per la simulazione del sistema con 128 atomi era accettabile così abbiamo considerato questa scelta un buon compromesso tra l'errore commesso e lo sforzo computazionale.

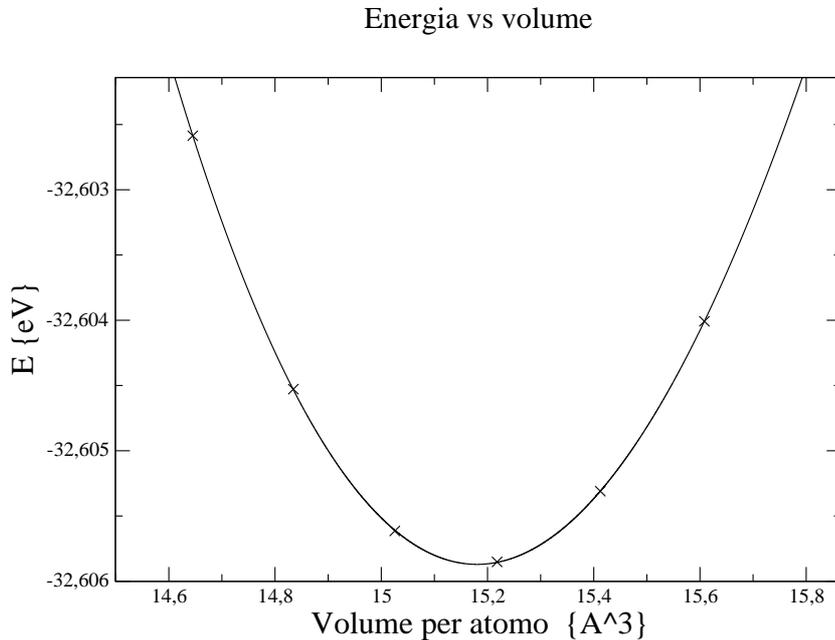


Figura 5.4: Energia per atomo - volume per atomo per il sistema cubico 128 atomi della lega LiAl. Il fit è stato fatto usando l'equazione di stato di Murnaghan.

### 5.1.2 Proprietà elettroniche

Lo studio delle proprietà elettroniche ottenute a  $\Gamma$  per il sistema è partito con l'analisi spettrale relativo ai più bassi autovalori. Come si può vedere dal grafico di figura 5.5 il comportamento del sistema a gamma è di tipo semiconduttore. Si ha un gap tra l'ultimo stato occupato e il primo non occupato di circa 0.4 eV e il livello di Fermi cade all'interno del gap. Abbiamo notato che l'ultimo stato occupato è 6 volte degenerare con soli 3 elettroni ad occuparlo. Questa semioccupazione dello stato ci ha suggerito di guardare il carattere dell'intero manifold. L'analisi è servita in particolar modo per il fatto che l'ultimo stato potrebbe essere quello relativo all'elettrone mancante qualora venisse posta una vacanza di Li all'interno del sistema. Nella figura 5.6 è rappresentato, sul piano (110), il carattere dell'intero manifold relativo all'ultimo stato occupato. Da qui si può notare che la densità di carica elettronica è localizzata principalmente su atomi di Li. Il fatto di avere un sistema che a gamma sembra avere un comportamento tipo semiconduttore è molto interessante per il calcolo delle funzioni di Wannier. In effetti, come abbiamo già visto per il sistema LiAl usando i punti  $k$ , non è possibile per un metallo avere una rappresentazione in termini di funzioni di Wannier dei soli stati occupati per avere una pittura tipo "orbitale molecolare" della densità di carica a  $T=0$  del sistema. In quel caso siamo stati obbligati a scegliere una finestra

## Il LiAl in presenza di vacanze

---

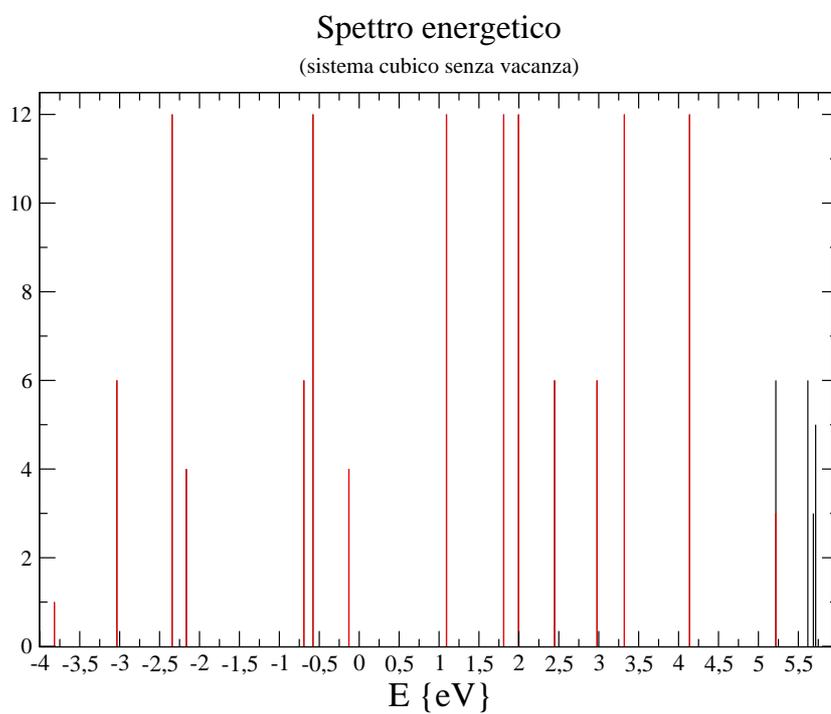


Figura 5.5: Spettro energetico del sistema a gamma. L'altezza delle righe è proporzionale al numero di stati.

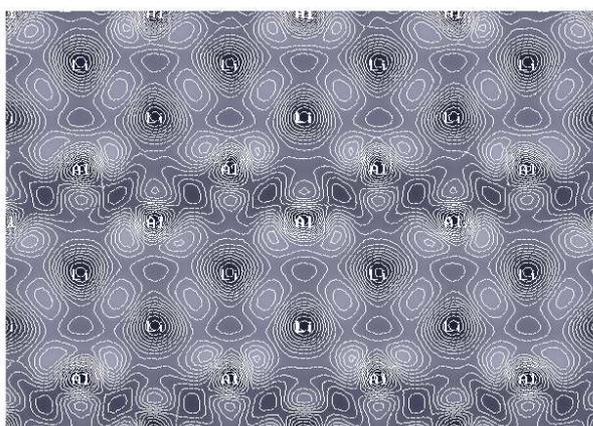


Figura 5.6: Rappresentazione 2D sul piano (110) dell'intero manifold dell'ultimo stato occupato.

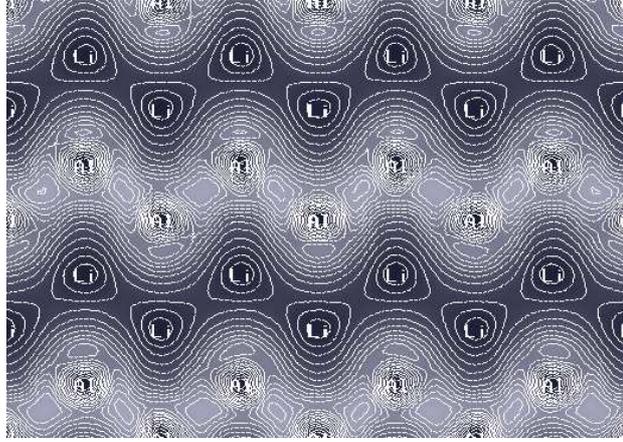


Figura 5.7: Rappresentazione della densità di carica totale calcolata per il sistema LiAl a gamma.

energetica che conteneva parte della banda relativa agli elettroni di conduzione includendo così stati non occupati. Nel presente caso, invece, tutti gli stati sotto il livello di Fermi sono occupati e tutti gli stati sopra vuoti. La scelta di una finestra energetica che arrivi fino al livello di Fermi in linea di principio permette di calcolare funzioni di Wannier relative ai soli stati occupati. L'ultimo stato sei volte degenero e con occupazione  $1/2$  viene pesato esattamente come tutti gli altri stati con occupazione 1. Facendo riferimento alla struttura a bande ottenuta per il sistema simulato usando una zona di Brillouin non degenera, abbiamo pensato di scegliere un sottospazio di Wannier di dimensione 6, in accordo a quanto fatto in precedenza. Le funzioni fittizie che abbiamo fornito al codice come punto di partenza sono rappresentate da gaussiane. Per ottimizzare la loro distribuzione nello spazio sono state centrate sui vertici di due triangoli paralleli in posizioni riflesse l'uno rispetto all'altro interamente contenuti nel volume della cella cubica (nella tabella 5.2 vengono riportate le coordinate dei vertici dei triangoli in unità di cristallo). Il primo step per la determinazione delle funzioni di Wannier è il processo di disentangle il secondo riguarda il vero e proprio calcolo delle funzioni di Wannier massimamente localizzate. Come si vede dalla figura 5.8 sono riportate solo 4 delle funzioni rispetto a 6 che era la dimensione del sottospazio scelta perchè le altre due erano esattamente la replica di due di esse. Notiamo così che le due funzioni di Wannier centrate lungo le direzioni Al - Li, trovate per il caso del sistema con risoluzione in punti  $k$ , erano espressione degli stati vuoti entrati nel calcolo per una corretta descrizione dell'ultima banda occupata da elettroni di conduzione. Inoltre un'altra osservazione è la quasi perfetta simmetria cilindrica delle funzioni con asse di simmetria l'asse congiungente gli atomi Al - Al cosa che mancava nel caso precedente. Anche questa distorsione degli orbitali di Wan-

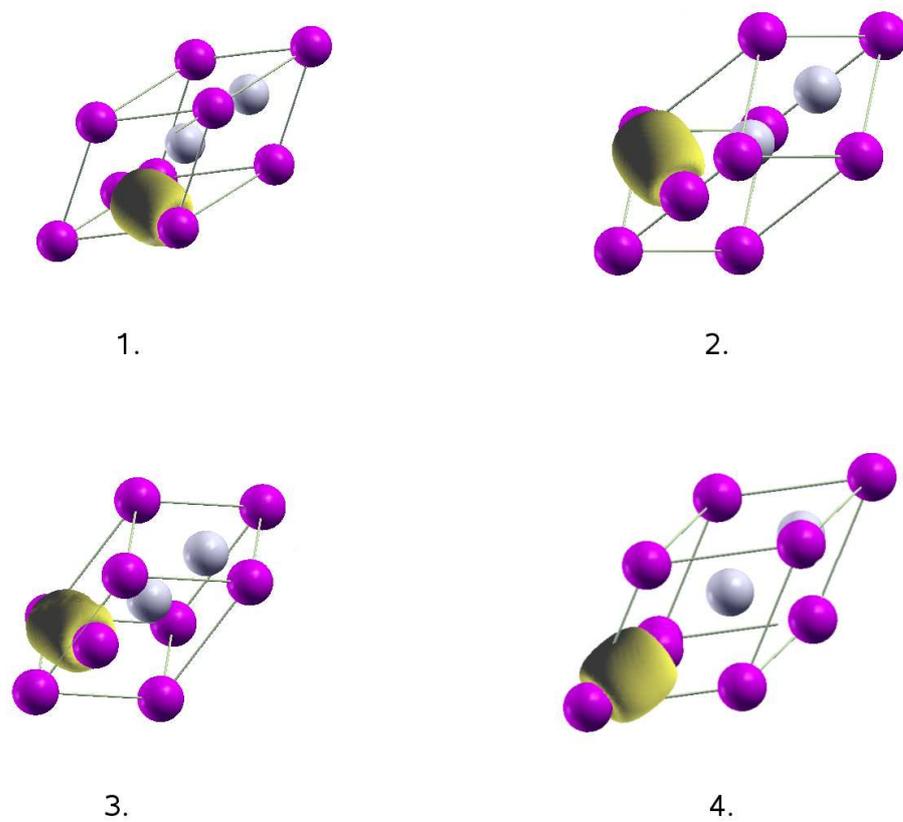


Figura 5.8: Funzioni di Wannier per il sistema LiAl al punto gamma.

Tabella 5.2: Centri di Wannier iniziali scelti per il calcolo delle funzioni di Wannier massimamente localizzate (le coordinate dei punti sono espresse in unità di cristallo,  $2a$ ).

x	y	z
2/5	1/5	1/3
1/5	2/5	1/3
3/4	3/4	1/3
4/5	3/5	2/3
3/5	4/5	2/3
1/4	1/4	2/3

nier sarebbe da imputare ad un mescolamento degli stati vuoti a quelli occupati. In definitiva, anche qui osserviamo un carattere covalente del legame Al - Al con simmetria tetraedrica, chiara manifestazione di un'ibridizzazione di tipo  $sp^3$ .

### 5.2 Sistema con vacanza

Una volta ottenuti i parametri strutturali e studiate le proprietà elettroniche del sistema cubico contenente 128 atomi a  $\Gamma$  abbiamo introdotto una vacanza di Li. Il sistema ottenuto è composto da 127 atomi di cui 63 di Li e 64 di Al. Tali dimensioni per il sistema permettono di descrivere una concentrazione di vacanze che rientra nel range sperimentale di stabilità della struttura Zintl. Infatti, in percentuale abbiamo 49,6% di Li dove il range di stabilità della struttura B32 per la nostra lega intermetallica è (48 - 55)% di Li [33]. Le proprietà strutturali ed elettroniche sono state studiate usando l'approssimazione Local Spin Density Approximation (LSDA). Questo è stato necessario in quanto una vacanza di Li ha provocato una rimozione di un elettrone nel nostro sistema che adesso presenta un numero dispari di elettroni dei quali uno spaiato. Per quanto riguarda la diffusione della vacanza abbiamo calcolato la barriera di diffusione a  $T=0$  usando un approccio Nudged Elastic Band (NEB).

#### 5.2.1 Ottimizzazione strutturale

La presenza di una vacanza di Li nel sistema ideale provoca uno squilibrio delle forze agenti sugli ioni. Così, la struttura in cui gli atomi occupano posizioni identiche a quelle del sistema puro con la sola eccezione del Li mancante deve essere rilassata per trovare la configurazione più stabile. La rimozione di un atomo di Li, oltre a provocare uno sbilancio delle forze agenti sugli ioni, riduce di un'unità il numero totale di elettroni<sup>1</sup>, facendo sì che uno rimanga spaiato. Per descrivere l'eventuale polarizzazione di spin abbiamo dunque adottato per i nostri calcoli un approccio LSDA. Per valutare la molteplicità di spin per il sistema sono state confrontate le energie del sistema con vacanza, prima e dopo il rilassamento dei gradi di libertà ionici, a molteplicità fissata. Come si può vedere dalla tabella 5.3 si ha una variazione dell'energia totale inferiore all'errore da noi commesso per il sistema in studio. Dunque, abbiamo modellato il sistema scegliendo una molteplicità uguale a due lasciando un solo elettrone spaiato.

L'ottimizzazione strutturale è stata eseguita usando il metodo di Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) per la ricerca dei minimi di una funzione. Il sistema potrebbe rilassare in strutture differenti a seconda della simmetria strutturale di partenza per cui potrebbe verificarsi un effetto Jahn-Teller. Per verificare se prende luogo un tale effetto abbiamo rilassato il sistema a partire da due configurazioni differenti. Per la prima abbiamo scelto una configurazione per la quale le posizioni atomiche erano identiche a quelle per il LiAl puro con l'eccezione del sito in cui

---

<sup>1</sup>solamente quello più esterno unico ad essere tenuto in considerazione per la creazione dello pseudo-potenziale.

Tabella 5.3: Valori dell'energia totale del sistema LiAl con vacanza di Li per diverse molteplicità prima e dopo il relax.

	<b>SCF</b>	<b>RELAX</b>
Molteplicità = 2	$E_{\text{tot}} = -306.25406 \text{ Ry}$	$E_{\text{tot}} = -306.28192 \text{ Ry}$
Molteplicità = 4	$E_{\text{tot}} = -306.25536 \text{ Ry}$	$E_{\text{tot}} = -306.28292 \text{ Ry}$
Molteplicità = 6	$E_{\text{tot}} = -306.25755 \text{ Ry}$	$E_{\text{tot}} = -306.2748498 \text{ Ry}$

manca l'atomo di Li. Per la seconda è stata fatta una distorsione della geometria degli atomi di litio primi vicini alla vacanza rompendo parte della simmetria iniziale. Nelle figure 5.9 e 5.10 è stato rappresentato il sistema rilassato a partire dalle configurazioni suddette. La prima cosa che si può vedere è che dopo il relax la configurazione del sottoreticolo anionico rimane quasi imperturbata conservando la sua natura tetraedrica del legame covalente. Al contrario la struttura degli atomi di Li subisce una modifica più evidente, in particolare, gli atomi primi vicini alla vacanza ai vertici della piramide (vedi fig. 5.9 e 5.10) si avvicinano tra loro andando verso il centro della vacanza. Nella tabella 5.4 abbiamo riportato le distanze interatomiche e gli angoli formati dalle direzioni delle congiungenti gli atomi di Li maggiormente coinvolti nel processo di relax. Si può osservare che, sebbene con differenze che rientrano nell'errore teorico, la struttura finale è identica sia partendo da una struttura distorta che da una non distorta. Questa è una conferma del fatto che non si presenta un fenomeno di tipo Jahn-Teller. Gli stessi calcoli sono stati fatti usando un'approssimazione LDA per il potenziale di scambio e correlazione e la descrizione appare quantitativamente consistente con quella ottenuta usando una LSDA con molteplicità 2.

## Il LiAl in presenza di vacanze

---

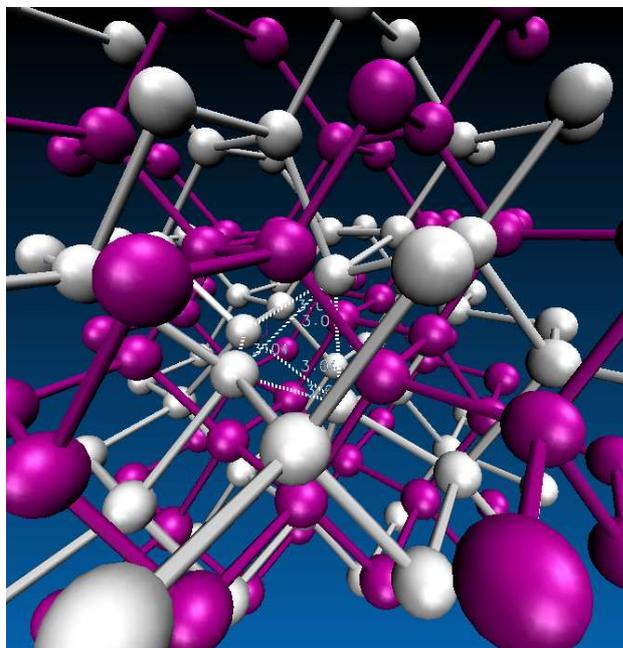


Figura 5.9: Sistema rilassato partendo da una configurazione iniziale identica a quella per il LiAl puro senza un atomo di Li.

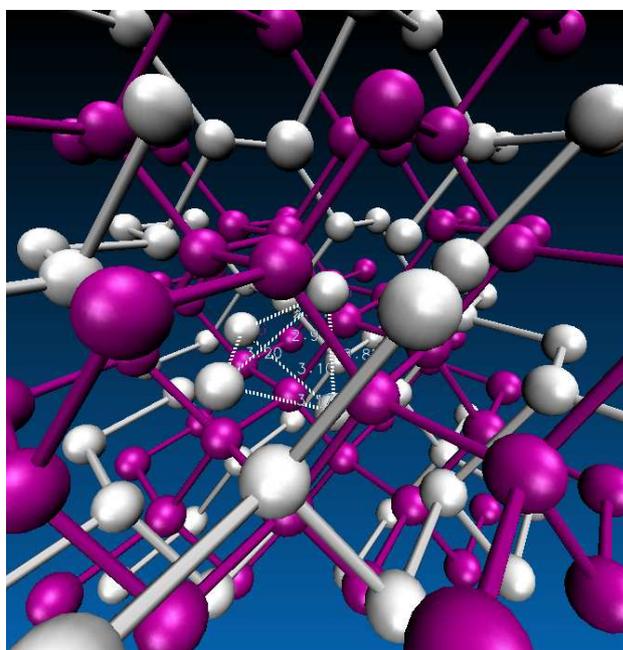


Figura 5.10: Sistema rilassato partendo da una configurazione distorta per gli atomi di Li primi vicini la vacanza.

Tabella 5.4: Distanze interatomiche tra i quattro atomi di Li primi vicini alla vacanza dopo il relax a partire dalla geometria non distorta (fig. 5.9) e distorta (fig. 5.10) rispettivamente. Sono inoltre riportati gli angoli tra le direzioni dei segmenti congiungenti gli atomi in entrambi i casi. I punti A, B, C, D si riferiscono ai vertici della piramide e sono stati scelti in modo consistente sia per l'uno che per l'altro caso.

	Distanze (Å)	Angoli (gradi)
Distorta	$AB = 3.2006$	$\widehat{ABC} = 57.9518$
	$AC = 2.9707$	$\widehat{ABD} = 60.4329$
	$AD = 3.1729$	$\widehat{ACD} = 65.6113$
	$BC = 2.9089$	$\widehat{BCD} = 65.6113$
	$BD = 3.1017$	
	$CD = 2.8841$	
Non-Distorta	$AB = 3.0145$	$\widehat{ABC} = 59.7423$
	$AC = 3.0145$	$\widehat{ABD} = 59.7423$
	$AD = 3.0145$	$\widehat{ACD} = 59.7423$
	$BC = 3.0379$	$\widehat{BCD} = 60.0000$
	$BD = 3.0379$	
	$CD = 3.0379$	

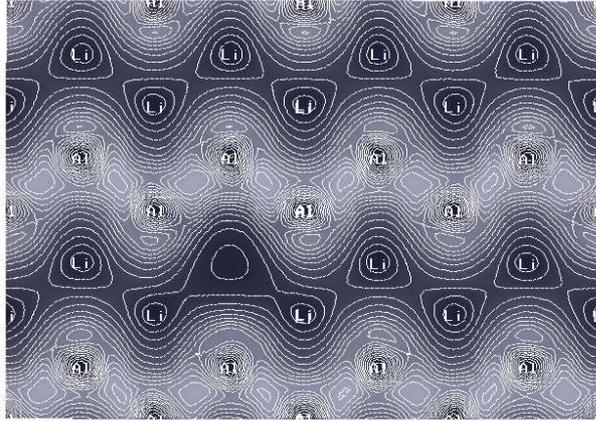


Figura 5.11: Densità di carica totale del sistema con vacanza senza relax rappresentata sul piano (110)

### 5.2.2 Proprietà elettroniche

Prima di tutto abbiamo cercato di capire come si distribuisse la densità elettronica in presenza di vacanza. A tale scopo sono stati fatti dei calcoli self-consistent in approssimazione LDA del sistema con vacanza senza rilassare la struttura in modo da poter calcolare la distribuzione della carica per questo sistema. Così facendo tutti gli atomi sarebbero rimasti nelle loro originarie posizioni, cioè identiche a quelle del sistema senza vacanza, a meno del sito privato di un atomo di Li. E' stata calcolata la differenza tra la densità di carica totale del sistema senza vacanza e quella del sistema con vacanza prima del rilassamento. Nelle figure 5.11 e 5.12 sono riportate rispettivamente la densità di carica del sistema con vacanza senza relax e la differenza tra quest'ultima e la densità di carica totale del sistema LiAl (sono plottate sul piano (110) in cui, ovviamente, si trova anche la posizione della vacanza). Dalla figura 5.12 si può vedere il carattere della distribuzione di carica attorno all'atomo di Li che è molto simile a quello del manifold relativo all'ultimo stato occupato per il sistema senza vacanza (vedi fig. 5.6 a pag. 82). Quindi, si può dire che tale distribuzione rappresenta il carattere dello stato relativo all'elettrone mancante dopo la rimozione dell'atomo di Li.

Per quanto riguarda il sistema rilassato abbiamo calcolato lo spettro degli autovalori dell'energia. L'introduzione della vacanza e la rottura di simmetria dovuta al rilassamento della struttura risolvono totalmente la degenerazione dell'ultimo

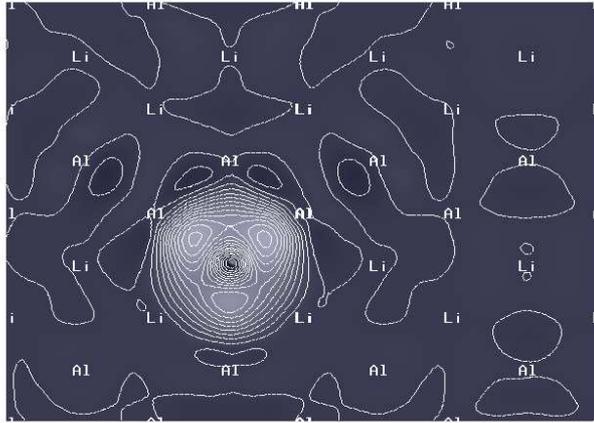


Figura 5.12: Rappresentazione 2D sul piano (110) della differenza tra la densità di carica totale del sistema senza vacanza e quella del sistema con vacanza senza relax.

stato evidenziando il comportamento tipo semiconduttore per il sistema. In figura 5.13 abbiamo riportato lo spettro degli autovalori energetici sia per elettroni up che per elettroni down dopo aver allineato il livello di Fermi. Dalla figura 5.14, che è un ingrandimento di 5.13 in un intorno del livello di Fermi, si può vedere la completa risoluzione della degenerazione dell'ultimo stato occupato.

Un'analisi delle proprietà elettroniche è stata fatta anche a diverse molteplicità per avere una maggior certezza sulla precedente scelta di modellizzazione con molteplicità 2. Così, vengono riportati in tabella 5.5 i valori del livello di Fermi e le energie di Homo-Lumo relativi ad elettroni up e down per diverse molteplicità. Come abbiamo già visto per l'energia totale anche per un'analisi delle proprietà elettroniche i valori delle energie rispettivamente di Fermi, Homo e Lumo hanno variazioni inferiori all'errore da noi commesso per il sistema in studio. Ciò conferma la nostra scelta di molteplicità uguale a 2.

## Il LiAl in presenza di vacanze

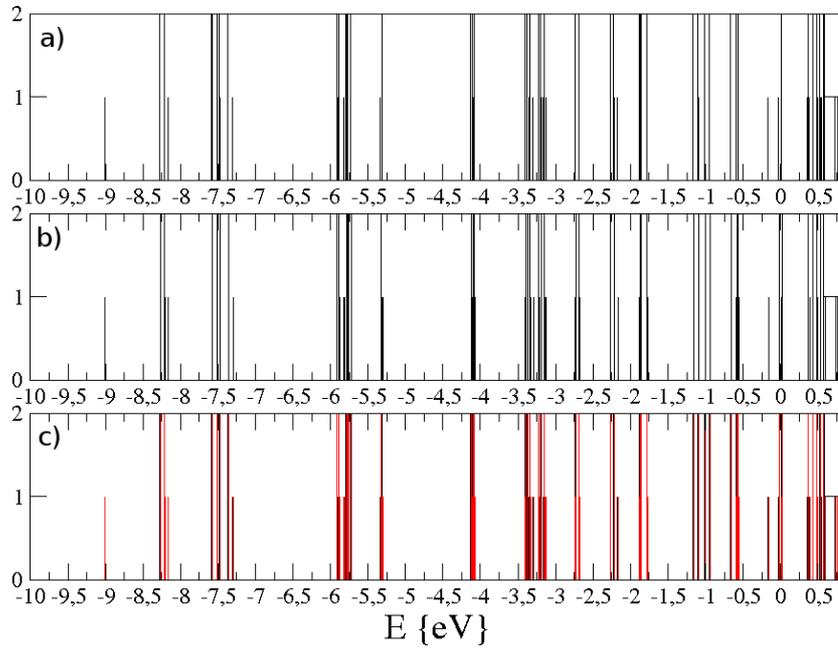


Figura 5.13: Spettro energetico del sistema con vacanza rilassato. Viene riportato lo spettro per elettroni up (a), down (b) ed infine entrambi sovrapposti dopo aver allineato il livello di Fermi tra elettroni up e down (c).

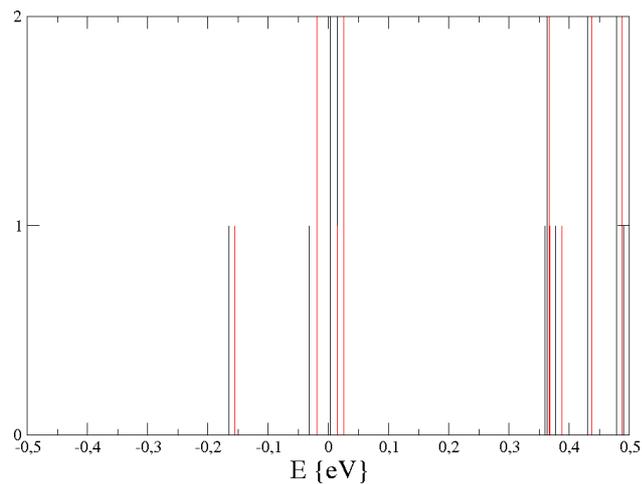


Figura 5.14: Ingrandimento dello spettro in un intorno dello zero dell'energia (livello di Fermi).

Tabella 5.5: Energia di Fermi per elettroni up, energia di Fermi per elettroni down, energia di stati HOMO - LUMO up e down relativi a simulazioni in ambito LSDA per il sistema con vacanza senza e con relax.

	SCF	RELAX
Molteplicità = 2 up ( $\uparrow$ ) = 128 down ( $\downarrow$ ) = 127	$E_{\uparrow\text{Fermi}} = 5.1883 \text{ eV}$ $E_{\downarrow\text{Fermi}} = 5.1976 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\uparrow} = 5.1893 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\uparrow} = 5.1895 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\downarrow} = 5.2002 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\downarrow} = 5.2009 \text{ eV}$	$E_{\uparrow\text{Fermi}} = 5.1467 \text{ eV}$ $E_{\downarrow\text{Fermi}} = 5.1574 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\uparrow} = 5.1434 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\uparrow} = 5.1815 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\downarrow} = 5.1600 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\downarrow} = 5.1623 \text{ eV}$
Molteplicità = 4 up ( $\uparrow$ ) = 129 down ( $\downarrow$ ) = 126	$E_{\uparrow\text{Fermi}} = 5.1801 \text{ eV}$ $E_{\downarrow\text{Fermi}} = 5.2059 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\uparrow} = 5.1750 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\uparrow} = 5.1950 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\downarrow} = 5.2128 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\downarrow} = 5.2152 \text{ eV}$	$E_{\uparrow\text{Fermi}} = 5.1506 \text{ eV}$ $E_{\downarrow\text{Fermi}} = 5.1048 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\uparrow} = 5.1261 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\uparrow} = 5.1758 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\downarrow} = 5.0035 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\downarrow} = 5.1825 \text{ eV}$
Molteplicità = 6 up ( $\uparrow$ ) = 130 down ( $\downarrow$ ) = 125	$E_{\uparrow\text{Fermi}} = 5.1771 \text{ eV}$ $E_{\downarrow\text{Fermi}} = 4.8742 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\uparrow} = 5.1624 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\uparrow} = 5.1854 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\downarrow} = 4.6146 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\downarrow} = 5.2239 \text{ eV}$	$E_{\uparrow\text{Fermi}} = 5.1567 \text{ eV}$ $E_{\downarrow\text{Fermi}} = 4.7953 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\uparrow} = 5.1567 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\uparrow} = 5.5115 \text{ eV}$ $\text{HOMO}_{\downarrow} = 4.6104 \text{ eV}$ $\text{LUMO}_{\downarrow} = 5.0893 \text{ eV}$

### 5.3 Barriera di diffusione della vacanza

Il calcolo della barriera di diffusione della vacanza a  $T = 0$  è stato realizzato usando il metodo NEB. Questo metodo permette di calcolare il percorso di minima energia, a partire da una iniziale e arbitraria scelta dello stesso, tra i due stati configurazionali iniziale e finale. Abbiamo scelto come stato iniziale quello ottenuto precedentemente dal relax del sistema in presenza di vacanza. Per lo stato finale si è considerato quello ottenuto da una nuova simulazione rilassando il sistema con una vacanza in una diversa posizione. Il percorso è stato costruito mediante un'interpolazione lineare delle coordinate configurazionali tra gli stati iniziale e quello finale, usando 10 immagini in modo che le distanze interimmagini fosse di 0.7 Bohr avendo così una lunghezza totale di 7 Bohr. La soglia di convergenza per il calcolo della forza ortogonale al percorso è stata fissata a 0.03 eV/Å. Lo step per l'ottimizzazione della stringa è stato inizialmente 0.5 Bohr e successivamente ridotto a 0.3 Bohr. Il valore della costante elastica della molla, che limita l'effetto di addensamento delle immagini, è stato fatto variare da 1.925 a 5.0355 a.u. ed inoltre posto identico per tutte le molle congiungenti le immagini. Le figure 5.15, 5.16, 5.17 rappresentano la configurazione iniziale, il Transition State (TS) e lo stato finale. Si può notare che il TS corrisponde ad una geometria quasi identica delle due strutture (simmetriche rispetto ad un piano di atomi di Al) formate dagli atomi di Li maggiormente interessati al processo di diffusione. In effetti si può notare che il TS coincide con il momento in cui due degli atomi di Li, appartenenti alle due strutture piramidali, stanno attraversando identici piani di Al.

Infine riportiamo in figura 5.18 il profilo di energia potenziale come funzione del percorso di reazione ottenuto dopo il conto NEB. La barriera di attivazione per la diffusione della vacanza è stimata come differenza tra lo stato iniziale e il TS e misura poco meno di 0.04 eV manifestando che il processo è cineticamente favorito anche a temperature non troppo elevate. Usando il metodo NEB è possibile trovare anche minimi assoluti previsti lungo il percorso guess di reazione. Nel nostro caso si può vedere che è stato trovato il minimo di una configurazione leggermente più stabile in energia rispetto a quella di partenza.

### 5.3 Barriera di diffusione della vacanza

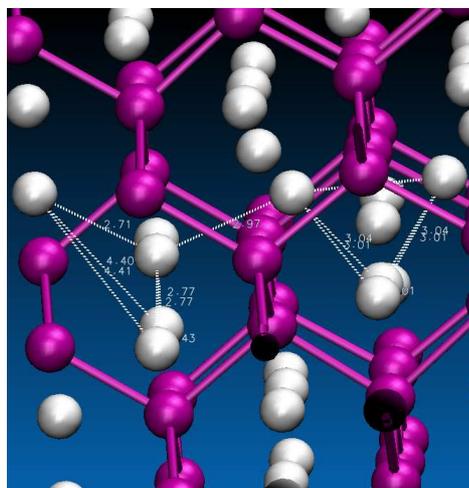


Figura 5.15: Configurazione iniziale.

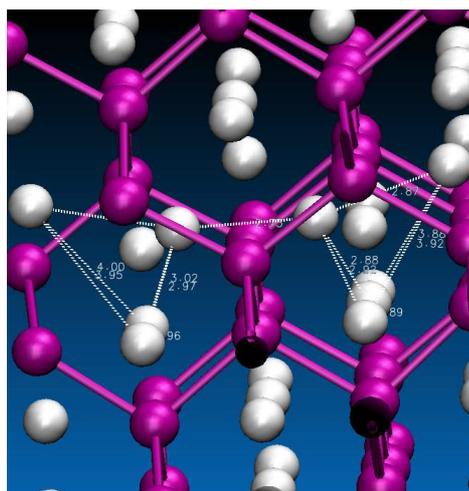


Figura 5.16: Configurazione intermedia (Transition State, TS).

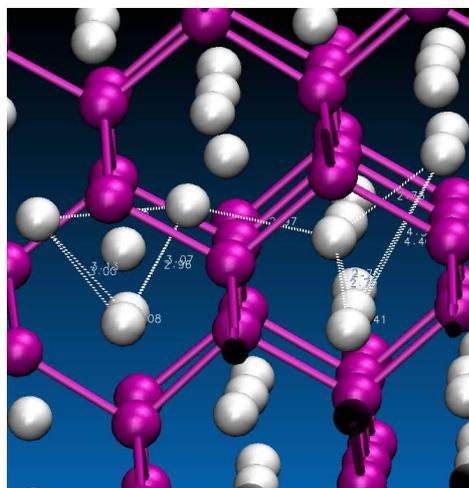


Figura 5.17: Configurazione finale.

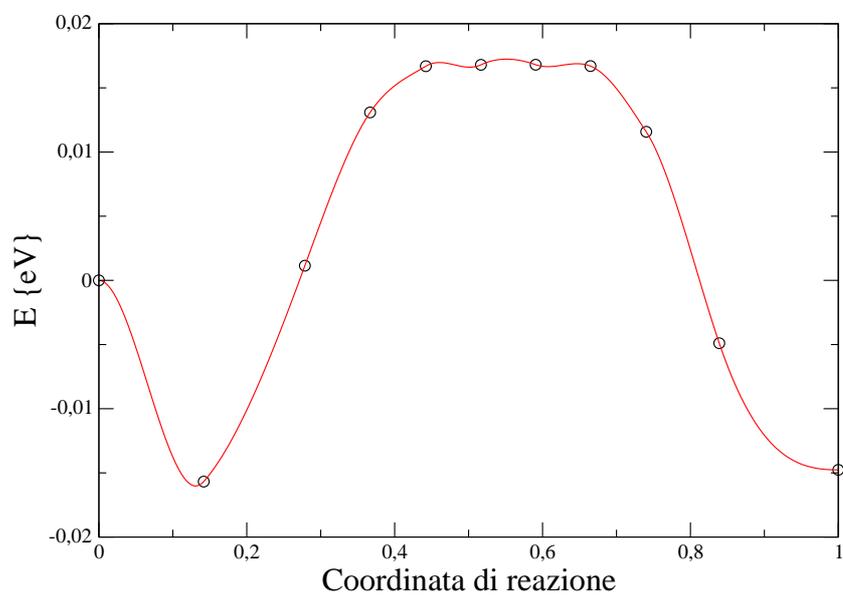


Figura 5.18: Andamento dell'energia al variare delle configurazioni del sistema. Il fit delle immagini è stato fatto usando un polinomio di terzo grado.

# Conclusioni

Riassumiamo in breve i principali risultati ottenuti.

Abbiamo studiato, a partire da principi primi, le proprietà elettroniche e strutturali del composto binario LiAl nella sua fase stabile  $B32$ , detta anche fase Zintl. Abbiamo trattato il problema elettronico nello schema della DFT-LDA usando pseudopotenziali a norma conservata e una base di onde piane per la rappresentazioni degli stati. Grazie a ciò, abbiamo anche potuto approfondire lo studio delle proprietà elettroniche a partire dall'analisi del carattere dei singoli stati.

I nostri risultati sono in perfetto accordo con i dati sperimentali. Il sistema presenta una debole conducibilità metallica, dovuta all'esiguo numero di stati al livello di Fermi, ed una presenza di conduzione di buche posizionate attorno al punto  $\Gamma$ . Abbiamo ritrovato la caratteristica distribuzione a simmetria tetraedrica della densità di carica lungo le direzioni Al-Al. A conferma di ciò, abbiamo fatto un'analisi a partire dal calcolo delle localizzate funzioni di Wannier i cui centri cadevano esattamente lungo le direzioni congiungenti atomi di Al. Una descrizione chimica di ordine zero farebbe intuire una completa cessione dell'elettrone da parte del Li a favore dell'Al, trattando questo sottoreticolo anionico alla stessa stregua dell'elementale semiconduttore isoelettronico. Abbiamo verificato che la perdita dell'elettrone da parte del Li è solo parziale evidenziando così che il legame risulta più debole rispetto quello a diamante anche se presenta la stessa geometria.

Abbiamo fatto uno studio ab-initio anche sul sistema in presenza di vacanze di Li (per il sistema da noi modellato abbiamo 49.6% di Li che rientra nel range di stabilità della struttura  $B32$  del composto). In questo caso, vista la rottura della simmetria traslazionale, abbiamo adottato una approssimazione di supercella accuratamente scelta in modo da evitare interazioni della vacanza con le sue repliche periodiche. Abbiamo fatto un rilassamento del sistema osservando una immutata geometria del sottoreticolo di Al ed un riassetamento degli atomi di Li riguardante, in particolare, i 4 atomi primi vicini alla vacanza. Siamo passati così ad un calcolo della barriera di diffusione della vacanza a  $T = 0$  usando un approccio Nudged Elastic Band. Il valore della barriera di diffusione misurava circa 0.04 eV evidenziando che il processo è cinematicamente favorito anche a temperature non

## Conclusioni

---

troppo elevate.

Sviluppi futuri riguardano, in particolar modo, studi di Dinamica Molecolare per la diffusione della vacanza. A tal proposito, i nostri risultati costituiscono lo studio preliminare per intraprendere nuovi studi di dinamica ab-initio mediante l'impiego di nuovi algoritmi per l'implementazione dei calcoli. Infatti, ci si sta già muovendo in questa direzione usando un nuovo codice, *CP2K/Quickstep* [38], ideato e sviluppato all'interno del gruppo di ricerca del Prof. Parrinello, basato su un efficiente ed accurato metodo di dinamica ab-initio "Car-Parrinello-like" [39].

# Ringraziamenti

Il mio primo pensiero va alla mia famiglia. Sebbene non bastano poche righe per farlo vorrei ringraziare mia Madre. Da sola ha sempre operato per il bene dei suoi figli non senza notevoli sacrifici e gravosi oneri da sopportare. I suoi consigli e il suo sostegno, soprattutto nei momenti più difficili, mi sono stati di grande aiuto; è solo grazie a lei che io abbia potuto raggiungere questo importante traguardo. Un grazie anche al mio fratellino Roberto il quale mi è stato sempre vicino dimostrandomi grande affetto e, nonostante i sette anni di età che ci separano, si è rivelato un ottimo amico e confidente al pari dei miei coetanei. Guardo in cielo e il mio pensiero va anche a lui, mio Padre; sono sicuro che sarebbe stato immensamente felice e orgoglioso di me. Grazie.

Un grazie ad Elsa con la quale ho condiviso momenti tristi e di gioia. Mi è stata sempre vicina con grande affetto riservando per me le sue attenzioni.

Vorrei ringraziare tutti i miei amici di Pisa e non, con i quali ho trascorso parte degli anni più belli della mia vita. Davide, mio primo coinquilino e amico a Pisa, per le avventure pisane e le serate di festa passate in allegria, Silvia, la mia vicina di stanza dopo il mio arrivo alla Fascetti, con la quale ho condiviso “gioie e dolori” dovuti allo stare nella residenza. Marco e Daniele che mi hanno ospitato a casa loro nel periodo estivo pisano. Al mio collega di laboratorio di Ottica Quantistica nonché grande amico Michele per le gioiose avventure condivise in ambito accademico e non. Assieme a lui un grazie anche a Rachele, sono stati per me dei veri amici su cui poter contare. Grazie ancora a tutti.

Mi sento onorato di poter ringraziare il mio relatore Prof. Michele Parrinello. Lo ringrazio per la fiducia che ha riposto in me permettendomi di lavorare sotto la sua guida all'interno del suo gruppo di ricerca di Lugano. Ringrazio tutti i ragazzi del gruppo che mi hanno accolto con affetto e simpatia. In particolare, un ringraziamento va a Tilde che ha messo a disposizione le sue esperienze nel campo aiutandomi ad impostare e intraprendere gli studi teorici che hanno portato alla realizzazione del nostro lavoro e alla stesura della tesi. Paolo Elvati, il “chimico”, perché sempre disponibile ad aiutarmi non appena avessi problemi informatici (soprattutto per la compilazione dei codici e le spiegazioni sulle code delle macchine in parallelo) e per le piacevoli discussioni di Scienza. Fabien per

---

i suoi consigli su un migliore ed efficiente modo di affrontare studi ab-initio sui metalli e per le interessanti discussioni di Dinamica Molecolare e più in generale di Fisica.

# Bibliografia

- [1] L. Schlapbach and A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, **414**:353, 2001.
- [2] P. Chen X. Wu J. Lin and K. L. Tan. High H<sub>2</sub> Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures. *Science*, **285**:91, 1999.
- [3] N. Marzari and D. Vanderbilt. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, **56**:12847, 1997.
- [4] N. Marzari I. Souza and D. Vanderbilt. Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands. *Phys. Rev. B*, **65**:035109, 2001.
- [5] Pubblicazioni ENEA. IDROGENO ENERGIA DEL FUTURO. <http://www.enea.it/>.
- [6] G. Grosso and G. Pastori Parravicini. *Solid State Physics*. Academic Press, London, UK, 2000.
- [7] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry-Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGRAW-HILL, New York, 1989.
- [8] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136**:864, 1964.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140**:1133, 1965.
- [11] G. H. Wannier. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Phys. Rev.*, **52**:191, 1937.

## BIBLIOGRAFIA

---

- [12] G. Henkelman B. P. Uberuaga and H. Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, **113**:9901, 2000.
- [13] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College, USA, 1976.
- [14] P. Ballone. *An Introduction to the Car-Parrinello Method*.
- [15] D. R. Hamann M. Schlüter and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, **43**:1494, 1979.
- [16] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, **48**:1425, 1982.
- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, **13**:5188, 1976.
- [18] N. Marzari and D. Vanderbilt. Thermal Contraction and Disorder of the Al(110) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:3296, 1999.
- [19] G. H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *J. Phys. Chem. Solids*, **3**:121, 1957.
- [20] G. Henkelman and H. Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.*, **113**:9978, 2000.
- [21] S. de Gironcoli S. Baroni, A. Dal Corso and P. Giannozzi. *PWscf*. <http://www.pwscf.org>, 2001.
- [22] T. Jarlborg T. Asada and A. J. Freeman. Self-consistent electronic structure of the intermetallic compound LiAl. *Phys. Rev. B*, **24**:510, 1981.
- [23] R. Podloucky X.-Q. Guo and A. J. Freeman. Structural and electronic structural properties of ordered LiAl compounds. *Phys. Rev. B*, **40**:2793, 1989.
- [24] R. Podloucky X.-Q. Guo and A. J. Freeman. Cohesive, electronic, and structural properties of Al<sub>3</sub>Li: An important metastable phase. *Phys. Rev. B*, **41**:12432, 1990.
- [25] R. Podloucky X.-Q. Guo and A. J. Freeman. Phase stability and bonding characteristics of Li-rich Al-Li intermetallic compounds: Al<sub>2</sub>Li<sub>3</sub> and Al<sub>4</sub>Li<sub>9</sub>. *Phys. Rev. B*, **42**:10912, 1990.

- [26] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, **40**:3616, 1989.
- [27] H. G. Salunke A. Arya, G. P. Das and S. Banerjee. Cohesive and electronic properties of ordered Li-Al intermetallic compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**:3389, 1994.
- [28] E. A. Brandes. *Smithells Metals Reference Book (6th edn)*. Butterworths, Boston, 1983.
- [29] J. Hafner and W. Jank. Structural and electronic properties of crystalline and molten Zintl phases: The Li-Ga system. *Phys. Rev. B*, **44**:11662, 1991.
- [30] J. Goubeau E. Zintl and W. Dullenkopf. *Z. Phys. Chem. A*, **154**:1, 1931.
- [31] E. Zintl and H. Kaiser. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **211**:113, 1933.
- [32] W. Klemm and E. Bussmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **319**:297, 1963.
- [33] M. Knapp J. Gröbner H. Ehrenberg, H. Pauly and D. Mirkovic. Tetragonal low-temperature structure of LiAl. *J. Solid State Chem.*, **177**:227, 2004.
- [34] K. Kishio and J. O. Brittain. *J. Phys. Chem. Solids*, **40**:933, 1979.
- [35] T. Kamijoh K. Kuriyama and T. Nozaki. Transport properties of LiAl. *Phys. Rev. B*, **21**:4887, 1980.
- [36] C. Cavazzoni N. Marzari A. Calzolari, A. Ferretti and M. Buongiorno Nardelli. *WanT code*. <http://www.wannier-transport.org>, 2005.
- [37] B. A. Boukamp C. J. Wen and R. A. Huggins. Thermodynamic and Mass Transport Properties of “LiAl”. *J. Electrochem. Soc.*, **126**:2258, 1979.
- [38] J. Vande Vondele M. Krack F. Mohamed M. Parrinello T. Chassaing and J. Hutter. QUICKSTEP: fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach. *Comp. Phys. Comm.*, **167**:103, 2005.
- [39] T. D. Kühne M. Krack F. Mohamed and M. Parrinello. An Efficient and Accurate Car-Parrinello-like Approach to Born-Oppenheimer Molecular Dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:066401, 2007.