



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SIMULACIONES COMPUTACIONALES PARA GENERAR
CELDA AMORFAS DE BISMUTO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

ZAAHEL MATA PINZÓN

TUTORA:
DRA. RENELA MARÍA VALLADARES MC NELIS

2008



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
Secretaría General
División de Estudios Profesionales

Votos Aprobatorios

Act. Mauricio Aguilar González
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

Simulaciones computacionales para generar celdas amorfas de bismuto

realizado por **Mata Pinzón Zaahel** con número de cuenta **0-9637407-0** quien ha decidido titularse mediante la opción de **tesis** en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

- Propietario Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca
- Propietario Dr. Fernando Álvarez Ramírez
- Propietario Dra. Renela María Valladares Mc Nelis
- Tutora
- Suplente Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente
- Suplente Fís. María Luisa Marquina Fábrega

Se muestran cinco firmas manuscritas en tinta oscura, correspondientes a los propietarios y suplentes mencionados en la lista. Las firmas están escritas de manera legible y fluida.

Atentamente,
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU ”
 Ciudad Universitaria, D. F., a 14 de abril de 2008
 EL COORDINADOR DEL COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

Doy las gracias a todos aquellos que contribuyeron a la realización de esta tesis, sin dar nombres ellos saben como y en que medida.

Zaahel Mata Pinzón
CCpCRR.NIPLSTA

Resumen

Como parte de un programa para extender a otros materiales los procesos de amorfización *ab initio* que se han desarrollado en el grupo para semiconductores, se estudiará el proceso de amorfización de superceldas de bismuto de 64 átomos usando el código Fast Structure, que utiliza funcionales de densidad basada en la funcional de Harris y técnicas de optimización basadas en un generador de fuerza rápido que permite simular estudios de dinámica molecular o de recocido (annealing) con cálculos cuánticos de fuerza. Los resultados obtenidos para las funciones de distribución radial de los modelos desarrollados concuerdan favorablemente con los experimentales.

Índice

| | Pag. |
|---|------|
| Introducción | 1 |
| 1. Sólidos cristalinos, amorfos y las propiedades del bismuto | 3 |
| 1.1 Estado cristalino | 4 |
| 1.1.1 <i>El espacio recíproco y la difracción en sólidos cristalinos</i> | 7 |
| 1.2 Estado amorfo | 10 |
| 1.2.1 <i>Análisis estructural para un sistema no cristalino</i> | 12 |
| 1.2.2 <i>La difracción en sólidos amorfos (método de caracterización)</i> | 13 |
| 1.3 Propiedades y características del bismuto | 15 |
| 2. Fundamento Teórico e implementación computacional | 19 |
| 2.1 Teoría de funcionales de la densidad | 20 |
| 2.1.1 <i>La Ec. de Schrödinger para un sistema de muchos electrones y el problema electrónico</i> | 20 |
| 2.1.2 <i>Principio variacional</i> | 22 |
| 2.1.3 <i>La densidad electrónica como variable principal</i> | 23 |
| 2.1.4 <i>Las ecuaciones de Kohn y Sham</i> | 26 |

| | |
|---|----|
| 2.1.5 <i>Cálculo del potencial vía la Funcional de Harris</i> | 30 |
| 2.2 <i>Implementación computacional</i> | 31 |
| 2.2.1 <i>Dinámica Molecular</i> | 31 |
| 2.2.2 <i>Dinámica Molecular ab-initio</i> | 34 |
| 3. Método | 35 |
| 4. Resultados y discusión | 43 |
| 4.1 <i>Funciones de distribución radial experimentales</i> | 44 |
| 4.1.1 <i>Owen Chamberlain (1950)</i> | 44 |
| 4.1.2 <i>Meiko Takagi (1955)</i> | 45 |
| 4.1.3 <i>Satoru Fujime (1966)</i> | 46 |
| 4.1.4 <i>H. Richter (1969)</i> | 47 |
| 4.2 <i>Resultados de la simulación</i> | 48 |
| 4.2.1 <i>Comparación con Chamberlain (1950)</i> | 56 |
| 4.2.2 <i>Comparación con Takagi (1955)</i> | 57 |
| 4.2.3 <i>Comparación con Fujime (1966)</i> | 59 |
| 4.2.4 <i>Comparación con Richter (1969)</i> | 61 |
| Conclusiones | 63 |
| Apéndice A | 65 |
| Apéndice B | 67 |
| Apéndice C | 69 |
| Referencias | 73 |

Introducción

Es interesante ver que las propiedades de un compuesto pueden ser tan distintas como se quiera dependiendo de la estructura que éste posea. Así, la estructura interna de un sólido puede variar tanto sus propiedades macroscópicas, que la tarea de predecirlas se vuelve muy importante. Los sólidos amorfos se encuentran en un campo del estado sólido poco estudiado. Una de las razones es la complejidad que ofrecen estos materiales para crear una teoría general que describa sus propiedades, debido a la falta de periodicidad y al gran número de entes que los conforman. Las estructuras amorfas han despertado un gran interés a últimas fechas, debido a la aplicación que tienen dadas sus propiedades físicas y químicas. Este es el caso del bismuto, que es un material que tiene propiedades superconductoras en su estado amorfo y no las tiene en su estado cristalino, al menos por encima de $\sim 10^{-2}$ K. Además de ser el metal más diamagnético, con conductividad térmica menor que la de cualquier otro metal, con excepción del mercurio.

Una de las formas más socorridas por los teóricos para determinar las propiedades de los materiales es el uso de las simulaciones. En gran parte se debe a que mediante estos experimentos computacionales se pueden estudiar muestras muy complejas difíciles de evaluar en el laboratorio, y se pueden utilizar para predecir o explicar el comportamiento de muestras reales.

En este trabajo se propone un método computacional basado en técnicas de primeros principios para generar estructuras amorfas de bismuto, con intenciones de estudiar en un futuro las propiedades electrónicas y fonónicas de los modelos obtenidos. Las estructuras se generan a partir de una supercelda cristalina de bismuto con 64 átomos, sometida a dos formas de ciclos de calentamiento y enfriamiento. El primer tipo de proceso consiste en calentar linealmente la supercelda justo por debajo del punto de fusión del bismuto, enfriándola de la misma manera hasta llegar a 0 K. El segundo tipo consiste, al igual que en el primero, en calentar linealmente justo por debajo de la temperatura de fusión, sólo que en este caso, se mantiene dicha temperatura durante un cierto número de pasos y se enfría abruptamente en un solo paso.

Los modelos resultantes de la simulación son comparados con los resultados obtenidos por los experimentales con la finalidad de darles validez. Esto se logra cotejando las funciones de distribución radial obtenidas de las simulaciones con las reportadas por los experimentales. De la misma manera se calcula y se compara el número de coordinación. Los resultados obtenidos de éste análisis son acordes en buena medida con los resultados experimentales dando errores de a lo más 3% para el primer pico de la función de distribución radial, 8% para el segundo y 4% para el tercero. Para el número de coordinación los resultados cayeron entre 4 y 6 átomos, comparándose satisfactoriamente con algunos resultados experimentales. Con esto se desarrolló un método computacional para generar celdas amorfas de bismuto comparables con las muestras experimentales.

Capítulo 1

Sólidos cristalinos, amorfos y las propiedades del bismuto

En la naturaleza rara vez se pueden ver eventos u objetos que se encuentren en un orden perfecto. En realidad hay una inherente tendencia hacia el caos o el azar, cosa que está referida a las incontables variables que pueden afectar a un sistema. Esta aleatoriedad implica en cierta medida algún grado de desorden y los materiales, en general en estado sólido, no se encuentran exentos de dichas características.

La importancia del “desorden” en el estado sólido viene de las observaciones, pues éstas indican que muchos aspectos del comportamiento físico de los materiales, están controlados precisamente por la naturaleza y la concentración de los “defectos” presentes en el sólido. Así pues, en general las principales propiedades que pueden ser atribuidas a un material están estrechamente ligadas con la forma en la que sus componentes básicos, entiéndase los átomos que lo forman, se encuentran dispuestos. Como ejemplo podemos dar el caso del bismuto, que tiene la peculiaridad de ser superconductor en su estado amorfo, pero no en el estado cristalino. Esta es una muestra del poder que tiene la estructura interna de los materiales sobre sus propiedades físicas.

De modo general se puede definir amorfo como “aquello que no tiene forma regular o bien determinada¹”, es decir, en cuestiones estructurales está desordenado. Sin embargo en materia de estado sólido se debe ser más preciso en este concepto, pues existen muchos materiales a los que se les puede asociar algún tipo de “desorden” en el sentido de aleatoriedad. Este último se puede caracterizar de distintas formas, por ejemplo: de acuerdo al arreglo geométrico de los átomos en el material, al espín, al desorden vibracional de los átomos, etcétera. El desorden geométrico puede entenderse mejor al compararlo con la definición de un cristal perfecto, en el cual un grupo de átomos (o grupos de átomos, o elementos en general) se encuentran arreglados como parte de un

¹ Según el Diccionario de la Real Academia Española, Vigésima Segunda Edición

modelo periódico en tres dimensiones y de extensión infinita [ELLIOT, 1990]. Si bien lo anterior es una idealización, el concepto de cristal perfecto es extremadamente útil, dado que, en general los sólidos son imperfectos. Así, la idea de cristal perfecto sirve como el punto de partida natural para las discusiones sobre los sólidos verdaderos, en los cuales el orden es imperfecto [GERSTEN, 2001]. Dicho de otra manera, para que un material sea considerado como un cristal imperfecto le bastaría ser simplemente finito o contar con claros defectos en su estructura geométrica (sitios vacantes, huecos intersticiales o dislocaciones atómicas, entre otros) [ELLIOT, 1990]; estos defectos no son sino faltas en la periodicidad de la red del material. De cualquier modo, la forma de desorden relativo a las estructuras que nos interesan, es más drástica que estas perturbaciones que se producen en la estructura cristalina.

1.1 Estado cristalino

Como se definió anteriormente, un cristal perfecto se construye por la repetición infinita de unidades estructurales idénticas a través del espacio, estas unidades pueden ser átomos, moléculas u otro tipo de arreglos. La estructura de cualquier cristal se puede representar en términos de una red a la cual fijamos en cada punto las unidades estructurales que lo forman. El grupo de átomos de las unidades estructurales es llamado la *base*, y cuando ésta se repite en el espacio forma el cristal.

En un cristal tridimensional, la red está formada por vectores de traslación primitivos \mathbf{a}_i tales que en el punto \mathbf{r} y en el punto \mathbf{r}' el arreglo atómico se ve igual, esto es:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad (1.1)$$

donde n_i son números enteros cualesquiera [KITTEL, 2005]. Este es el rasgo característico de las estructuras cristalinas pues significa que hay invariancia ante operaciones de traslación, lo que nos dice que existe un gran número de éstas [ASHCROFT, 1976]. Lo anterior se muestra en la **Figura 1.1**.

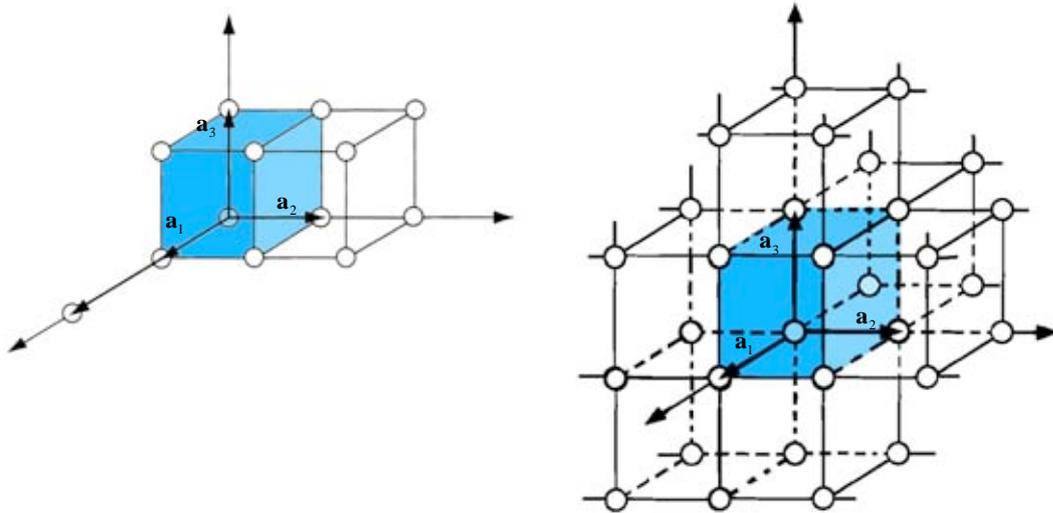


Figura 1.1. Se muestra la construcción de un cristal a partir de la traslación de sus unidades estructurales mediante los vectores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3

Esta operación de traslación de la red se define como:

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad (1.2)$$

donde cualquier par de puntos equivalentes de la red están conectados por un vector de este tipo.

Con esta definición de los vectores de traslación primitivos se afirma que no puede existir una celda de menor volumen que funcione como base para la construcción del cristal. Así mismo, si el volumen del paralelepípedo formado por dichos vectores contiene sólo un punto de red se le denominará celda primitiva. Como es de esperarse los cristales no tienen una forma única, su forma depende de la red que los constituye y por lo tanto sus características también. Con todo lo anterior podemos introducir las *Redes de Bravais*, que en geometría y cristalografía son una disposición infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo traslaciones. En la mayoría de los casos también se da una invariancia bajo ciertas rotaciones. Estas propiedades hacen que desde cada nodo de una red de Bravais se tenga la misma perspectiva de la red. Se dice entonces que los puntos de una red de Bravais son equivalentes. Utilizando teoría de grupos se ha demostrado que solo existe una única red de Bravais unidimensional, 5 redes bidimensionales y 14 modelos distintos de redes tridimensionales. Las 14 redes de Bravais tridimensionales, cada una con su respectiva celda unitaria, usualmente son divididas en 7 *sistemas cristalinos* que se caracterizan por la relación entre los componentes del paralelepípedo formado por la celda primitiva de lados $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ de longitud y de los ángulos α (entre \mathbf{a}_3 y \mathbf{a}_2), β (entre \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_3) y γ (entre \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2) [KITTEL, 2005], ver **Figura 1.2**.

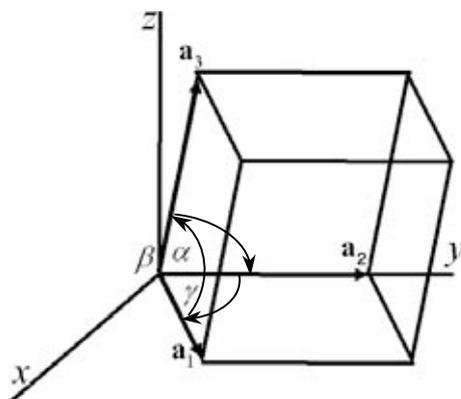


Figura 1.2. Celda unitaria en la cual se muestran todos los elementos que la caracterizan: Las magnitudes de cada lado del paralelepípedo $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ y α, β, γ que son los ángulos formados por los vectores de traslación de la celda.

De esta clasificación se distinguen las siguientes redes: 1) *simples (P)*, en las cuales los puntos de la red se encuentran en los vértices del paralelepípedo; 2) *centradas en las bases (C)*, donde los puntos se encuentran en los vértices y en los centros de un par de caras opuestas; 3) *centradas en el cuerpo (I)*, cuyos puntos se encuentran en los vértices y en el centro del paralelepípedo y 4) *centradas en las caras (F)*, cuyos nodos se hayan en los vértices y en los centros de todas las caras del paralelepípedo. A continuación se presentan las 14 redes de Bravais agrupadas por sistema cristalino.

| Redes de Bravais | |
|---|---|
| Las redes de Bravais se describen mediante la colocación de los átomos en el sistema de la siguiente manera: P simples, C centrados en las bases, I centrados en el cuerpo, F centrados en las caras. Cada grupo cristalino se caracteriza por las siguientes relaciones de las componentes de su celda unitaria: | |
| Cúbico | $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2.$ |
| Tetragonal | $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2.$ |
| Ortorrómbico | $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2.$ |
| Monoclínico | $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \pi/2$ y $\gamma \neq \pi/2.$ |
| Triclínico | $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma.$ |
| Hexagonal | $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = 2\pi/3$ y $\beta = \gamma = \pi/2$ |
| Trigonal (Romboedral) | $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2.$ |

[GERSTEN, 2001]

Es frecuente que la simetría de la celda primitiva no refleje totalmente la simetría de la red de Bravais. Este hecho genera la posibilidad de definir la celda de *Wigner-Seitz*, la cual se construye trazando líneas con origen en un punto R

de la red, que se conectan a los puntos más cercanos de la red. Luego se encajan los planos perpendiculares que bisecan estas líneas y la estructura resultante será un poliedro que rodea al punto R [GERSTEN, 2001]. Esta es una definición equivalente a la de la celda primitiva.

Como consecuencia de todo lo anterior, conforme al ordenamiento de los átomos, se pueden obtener patrones de difracción al hacer incidir rayos X, electrones o neutrones sobre el material ayudando a determinar experimentalmente su estructura. El fenómeno fue estudiado y descrito por dos modelos matemáticos del efecto de la interferencia, el primero por Max von Laue en 1912 y el segundo por W. L. Bragg en 1913. Este último como una interpretación más sencilla del primero (ver Kittel, 2005, capítulo 2).

1.1.1 El espacio recíproco y la difracción en sólidos cristalinos

Para poder caracterizar la estructura de los materiales es necesario introducir el concepto de *espacio recíproco*, principalmente porque ayuda a explicar las posiciones de los picos en el fenómeno de difracción.

Supongamos que tenemos un haz monocromático (monoenergético) y bien colimado (unidireccional) incidente sobre un cristal. El haz puede ser representado por la aproximación de una onda plana de la forma $\psi = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$, donde \mathbf{k} representa al vector de onda, \mathbf{r} a la posición y ω a la frecuencia angular. Para poder describir la difracción tenemos que considerar que ψ debe interferir con otra onda, digamos ψ' , descrita por un vector de onda \mathbf{k}' y con la misma frecuencia ω . La amplitud de la dispersión estará determinada por $\int \psi' * V \psi d\mathbf{r}$, donde V describe alguna propiedad física del cristal que depende de la naturaleza de la muestra. Esto es, puede representar la densidad electrónica en el caso de dispersión de rayos X, el potencial nuclear en el caso de neutrones o el potencial de la red en el caso de electrones [GERSTEN, 2001].

Definiremos entonces el concepto de red recíproca, que esencialmente es una red como la red espacial, pero con la diferencia de que se describe en el espacio de los vectores de onda \mathbf{k} al que denominaremos *espacio recíproco*. Así pues, los vectores primitivos que describen este espacio se definen de la siguiente manera:

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{g}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (1.3)$$

Se puede notar que cada uno de los vectores \mathbf{g}_i es perpendicular a dos vectores primitivos de la red cristalina y también forman una celda primitiva. A esta celda se le llama la primera zona de Brillouin, que es el análogo de la celda de Wigner-

Seitz en el espacio real. Con estas definiciones queda determinado que un vector \mathbf{G} de esta red sea de la forma:

$$\mathbf{G} = \nu_1 \mathbf{g}_1 + \nu_2 \mathbf{g}_2 + \nu_3 \mathbf{g}_3 \quad (1.4)$$

De esta manera todos los cristales tienen dos redes asociadas, la red cristalina y la red recíproca. Así, el espacio recíproco origina redes en el espacio de Fourier asociado al cristal, de manera que se genera un conjunto de vectores \mathbf{G} , los cuales determinan las posibles direcciones en las que una onda incidente puede ser reflejada. Por lo tanto, un patrón de difracción es un mapeo de la red recíproca del cristal (ver Gersten, 2001, sección 3.1 y Kittel, 2005, capítulo 2).

En el proceso de dispersión existe transferencia de momento y energía por parte de la onda incidente en el material. Entonces, una partícula incidente que lleva un momento \mathbf{p} es dispersada a un estado de momento \mathbf{p}' debida a dicha transferencia.

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = \hbar \mathbf{q} \quad (1.5)$$

donde \mathbf{q} es el vector de onda después de la transferencia.

De manera similar, si la partícula incide con una energía E , ésta será cambiada a E' , entonces

$$E' - E = \hbar \omega. \quad (1.6)$$

Ahora, si consideramos que las colisiones son elásticas, entonces habrá conservación de energía y por tanto también de la magnitud del momento, entonces $E' = E$ y $p' = p$, donde la forma de la energía dependerá si el haz incidente está asociado a una partícula (electrones o neutrones) o una onda (rayos X). Cualquiera que sea el caso, la amplitud $F(\mathbf{q})$ de una onda dispersada por una colección de átomos puede ser tomada en términos de la superposición de las ondas dispersadas por átomos individuales y expresada a través de las contribuciones atómicas individuales \mathbf{A} . En el caso de los rayos X esta interacción es debida a los electrones del material los cuales están asociados a las posiciones atómicas; en el proceso de la dispersión de neutrones es el núcleo el que actúa como medio dispersor y para el caso de electrones con altas energías la dispersión es debida a la interacción electrón-ión

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{A}} f_{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}]. \quad (1.7)$$

En la ecuación anterior $f_{\mathbf{A}}(\mathbf{q})$ es el factor de forma atómico para un átomo dado, \mathbf{q} el vector de onda de la onda reflejada y la suma se extiende sobre todos los átomos del cristal. Entonces la intensidad de la dispersión es proporcional al cuadrado del valor absoluto de esta cantidad:

$$I(q) \propto I_0 |F(\mathbf{q})|^2, \quad (1.8)$$

donde I_0 es el flujo incidente. La cantidad $I(q)$ es lo que podemos medir del experimento de donde podemos notar que la información de la fase de la onda dispersada, contenida en F , se pierde al tomar el cuadrado del valor absoluto.

En un cristal definido por una red de Bravais y una base, las posiciones de los átomos están dadas por:

$$\mathbf{A}_j(\mathbf{T}) = \mathbf{T} + \mathbf{r}_j, \quad (1.9)$$

donde, como se vio antes, \mathbf{T} es la operación de traslación de la red y \mathbf{r}_j es el vector que relaciona (a través de los vectores primitivos) las posiciones atómicas dentro de una celda primitiva (definidos en las ecuaciones (1.1) y (1.2)). Esta relación la podemos sustituir en la amplitud de dispersión encontrada anteriormente para obtener:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{T}} \sum_j f_j(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{T} + \mathbf{r}_j)] = \Phi(\mathbf{q})L \quad (1.10)$$

en donde a

$$\Phi(\mathbf{q}) = \sum_j f_j(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (1.11)$$

lo denominaremos *factor de estructura* de la base y

$$L = \sum_{\mathbf{T}} \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}] \quad (1.12)$$

la suma sobre toda la red.

En la expresión para L , todos los puntos de la red están incluidos. Si \mathbf{T} fuera reemplazado por $\mathbf{T} + \mathbf{T}'$, toda la red seguiría estando contenida y el valor de L no cambiaría, entonces:

$$L = \sum_{\mathbf{T}} \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}] = \sum_{\mathbf{T}} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{T} + \mathbf{T}')] \quad (1.13)$$

y por lo tanto

$$(1 - \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}'])L = 0 \quad (1.14)$$

lo que significa que $L = 0$ o $\exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}'] = 1$. Para el último caso, \mathbf{q} podría ser un vector cualquiera de la red recíproca, por lo que podría ser definido por la ecuación (1.4). Tomando en cuenta lo anterior, la ecuación (1.10) se reduce a

$$F(\mathbf{q}) = N\Phi(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{G}} \quad (1.15)$$

donde N es el número de celdas unitarias en el cristal. Así, la intensidad de dispersión queda de la siguiente manera:

$$I \sim I_0 N^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{qG}} |\Phi(\mathbf{q})|^2 = I_0 N^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{qG}} |\Phi(\mathbf{G})|^2. \quad (1.16)$$

El espectro consiste en un conjunto de puntos discretos en el espacio \mathbf{q} . Como las direcciones de los vectores \mathbf{G} determinan las direcciones de transferencia de momento, entonces también determinan las direcciones de los picos de difracción en el espacio real (por lo que podemos suponer también que $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ al menos en dirección).

Los factores atómicos $f(\mathbf{q})$, son proporcionales a transformadas de Fourier de la función $V(\mathbf{r})$, por lo que la información estructural y de composición del cristal está contenida en estos factores y depende del tipo de radiación

$$f(\mathbf{q}) \propto \int V(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}. \quad (1.17)$$

Podemos notar que para cristales monoatómicos el factor de estructura $\Phi(\mathbf{q})$ puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Phi(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q})S(\mathbf{q}) \quad (1.18)$$

donde

$$S(\mathbf{q}) = \sum_j \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (1.19)$$

es el denominado *factor de estructura geométrico* [GERSTEN, 2001]. Este último, nos da información acerca de la estructura cristalina y, como se verá en la siguiente sección, nos ayudará a caracterizar la estructura amorfa.

1.2 Estado amorfo

El conocimiento de la estructura y acomodo de los átomos en una sustancia sólida, es un prerrequisito esencial para tener un entendimiento detallado de sus propiedades físicas y químicas. La determinación de la estructura cristalina se reduce a la obtención de la forma de su celda unitaria, sin embargo este procedimiento es imposible para un sólido amorfo, al menos para aquellos en los cuales la falta de periodicidad es estructural. En la sección anterior se manifestaron las características estructurales más representativas de los sólidos cristalinos, mismas que servirán de punto de partida para hacer las discusiones referidas a los sólidos amorfos.

Podemos definir a un sólido amorfo como aquella *estructura que carece de periodicidad*, sin embargo es solo una definición operacional pues únicamente se refiere al sentido topológico (o geométrico) y hace referencia a aquellos materiales en donde ya no se cumple la simetría de traslación de ninguna forma; esto es, cuando se pierde por completo la noción de periodicidad del cristal al no poder hablar de una celda primitiva que se repita. Lo anterior no implica que los átomos puedan ocupar cualquier posición en el espacio, sino que preservan un *orden a corto alcance*.

El estado de orden en un sólido es a menudo especificado en términos del alcance espacial presente. Es apropiado entonces introducir los términos *orden a largo alcance* y *orden a corto alcance*, y una breve explicación de lo que representan.

1. *Orden a largo alcance*: Sólo puede existir en los materiales perfectamente ordenados. Este tipo de orden tiende a extenderse para dimensiones mucho mayores que el tamaño del átomo o molécula que forma el material; así, la separación entre los vecinos más cercanos y las longitudes de enlace deberán mantenerse exactamente iguales entre sí, al igual que los ángulos entre ellos [ZALLEN, 1983] (Ver *Figura 1.3a*).
2. *Orden a corto alcance* : Así como en el orden a largo alcance, en el orden a corto alcance también existe una relación de semejanza entre las distancias de los vecinos más cercanos y sus longitudes de enlace, sin embargo, sólo se extiende como un promedio a lo largo de todo el sólido y tiende a perderse a mayores distancias del origen (Ver *Figura 1.3b*).

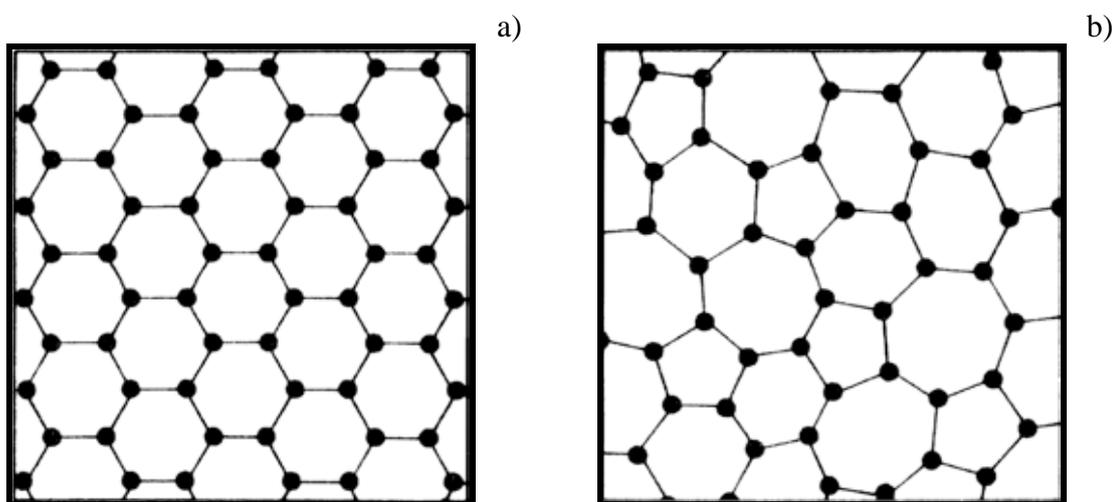


Figura 1.3. Bosquejos para los arreglos atómicos en a) un sólido periódico y b) un sólido amorfo.

Así pues, el aspecto esencial en el cual la estructura de un sólido amorfo cambia respecto a la de un sólido cristalino, es en la ausencia de orden a largo alcance [ZALLEN, 1983].

1.2.1 Análisis estructural para un sistema no cristalino

La descripción de la distribución atómica en un material no cristalino frecuentemente emplea el concepto de función de distribución, en particular la función de distribución de pares $g(r)$, la cual corresponde a la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r de otro que ha sido fijado como origen. Dado que la función de distribución se puede obtener por medio de experimentos de difracción, juega un papel importante en la discusión sobre la estructura de los materiales amorfos.

Supóngase que se tienen N átomos localizados en las posiciones $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$; donde se pueden considerar pares de átomos tales como $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3), \dots, (\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \dots$, etc. Podemos definir una función de densidad numérica para uno ($v^1(\mathbf{r})$) y dos cuerpos ($v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$) de la siguiente manera:

$$v^1(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.20)$$

$$v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j). \quad (1.21)$$

Para un conjunto de átomos contenidos en un volumen V podemos verificar las siguientes propiedades debidas a las funciones delta de Dirac

$$\int_V v^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.22)$$

$$\iint_V v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = N(N-1). \quad (1.23)$$

En lo anterior se consideró sólo un conjunto de posiciones atómicas $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, pero supongamos que estas cantidades pudieran tomar distintos valores. En tal caso, y asumiendo que la energía potencial del sistema tiene la forma $\mathbf{P} = P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, la probabilidad de encontrar las posiciones atómicas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ dentro de pequeños volúmenes $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N$, sería proporcional a la cantidad

$$\exp[-P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_1)/k_B T] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N, \quad (1.24)$$

lo anterior haciendo uso de la mecánica estadística y considerando que el sistema se encuentra a temperatura T . Empleando este factor, podemos pensar que los promedios de las cantidades contenidas en las ecuaciones (1.20) y (1.21) toman las siguientes formas:

$$\langle v^1(\mathbf{r}) \rangle = n^1(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

$$\langle v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle = n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (1.26)$$

y obtendríamos las siguientes relaciones a partir de las ecuaciones (1.22) y (1.23):

$$\int_V \langle v^1(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r} = \int_V n^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.27)$$

$$\iint_V \langle v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \iint_V n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = N(N-1). \quad (1.28)$$

A las cantidades $n^1(\mathbf{r})$ y $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ les llamaremos funciones de densidad numérica promedio para uno y dos cuerpos respectivamente. Combinando las dos últimas ecuaciones, se obtiene como consecuencia la relación:

$$\int_V n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = (N-1)n^1(\mathbf{r}). \quad (1.29)$$

Ahora introduciremos por conveniencia una función a la que denominaremos $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ en la siguiente ecuación:

$$n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^1(\mathbf{r})n^1(\mathbf{r}')g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.30)$$

En el caso de un sistema homogéneo la función de densidad $n^1(\mathbf{r})$ es independiente de \mathbf{r} , por lo que podemos decir que:

$$n^1(\mathbf{r}) = n^1(\mathbf{r}') = \rho_{N_0}. \quad (1.31)$$

Con esta relación podemos decir que $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ solo es función de $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, y por lo tanto podemos reescribirla de la siguiente manera:

$$n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_{N_0}^2 g(r) \quad (1.32)$$

En un sistema con una densidad numérica promedio $\rho_{N_0} = N/V$, la probabilidad de encontrar otro átomo a una distancia r desde un átomo origen corresponde a $\rho_{N_0} g(r)$. La función $g(r)$ es conocida como la *función de distribución de pares* (FDP) y se usa frecuentemente en la discusión de sistemas amorfos. La información dada por $g(r)$ es únicamente unidimensional radial, pero da información cuantitativa de los sistemas no cristalinos [WASEDA, 1980].

1.2.2 Difracción en sólidos amorfos (método de caracterización)

Al igual que como se hizo para un cristal, consideraremos un haz incidente sobre el material amorfo. Supongamos que en el sólido hay N átomos

localizados en la posiciones \mathbf{r}_n , entonces, la intensidad de dispersión para la transferencia de momentum $\hbar\mathbf{q}$ estará dada por:

$$I(\mathbf{q}) \sim \left| \sum_{n=1}^N f_n(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n] \right|^2, \quad (1.33)$$

donde $f_n(\mathbf{q})$ es el factor de forma atómica para el n-ésimo átomo. Escribiéndolo como una doble suma y separando los términos cruzados tenemos:

$$I(\mathbf{q}) \sim \sum_n |f_n(\mathbf{q})|^2 + \sum_{n \neq m} f_n(\mathbf{q}) f_m^*(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)]. \quad (1.34)$$

Si consideramos un sólido monoatómico los factores de forma atómica serán iguales para cada átomo, por lo que podemos decir que $f_n(\mathbf{q}) = f(\mathbf{q})$ para cualquier átomo en el material. Con esta consideración, podemos hacer uso de la función de distribución de pares de la siguiente manera:

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \rho_{N0} (g(\mathbf{r}) - 1) = \frac{1}{N} \sum_{n \neq m} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)). \quad (1.35)$$

Aquí, la cantidad $\rho_N(\mathbf{r})$ es la concentración de átomos a la distancia r desde un átomo dado y ρ_{N0} es el promedio de la densidad atómica. Si además suponemos que el material es isotrópico, entonces no tendrá direcciones preferenciales y por lo tanto $g(\mathbf{r}) = g(r)$. Así, la intensidad de dispersión quedará dada de la siguiente manera:

$$I(\mathbf{q}) = N |f(\mathbf{q})|^2 \left[1 + \rho_{N0} \int d\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \right] \quad (1.36)$$

de esta manera obtendremos la función de distribución de pares en términos de la intensidad dispersada aplicando una transformada inversa de Fourier:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_{N0}} \int_0^\infty [S(q) - 1] \text{sen}(qr) dq, \quad S(q) = \frac{I(q)}{N |f(q)|^2} \quad (1.37)$$

Teniendo la relación entre la FDP y la intensidad dispersada, se puede deducir experimentalmente la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r desde un átomo origen mediante el cálculo del llamado *factor de estructura* $S(q)$ [GERSTEN, 2001].

Ejemplos de FDP se dan a continuación (**Figura 1.4**) para **a**) un sistema cristalino y **b**) un sistema amorfo. En la **Figura 1.4b** se puede notar que la probabilidad de encontrar un átomo más cerca que un radio atómico es extremadamente pequeña debida a la repulsión interatómica, además, se puede

apreciar que para r suficientemente grande, la ausencia de orden a largo alcance obliga a la función $g(r)$ a aproximarse a una constante. Los picos en $g(r)$ indican la población atómica como función de la distancia r .

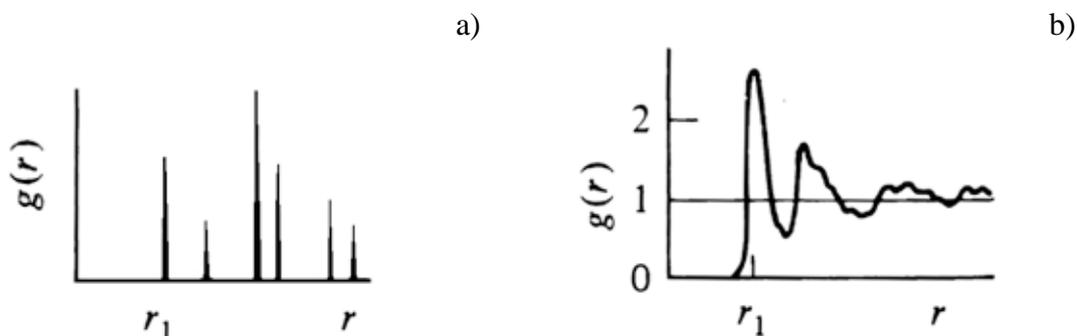


Figura 1.4: Formas características de la FDP para a) un sólido cristalino y b) un sólido amorfo.

En estudios sobre sólidos amorfos, se usa frecuentemente la llamada *función de distribución radial* (FDR) en lugar de la FDP, esta función corresponde al número de átomos en un cascarón esférico entre r y $r+dr$ cuando $dr \rightarrow 0$. Lo anterior se puede expresar como:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho_N(r) = 4\pi r^2 \rho_{N0} g(r). \quad (1.38)$$

Entonces, el promedio de n átomos localizados en la región entre r_1 y r_2 estará dado por [WASEDA, 1980]

$$n = \int_{r_1}^{r_2} J(r) dr = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho_{N0} g(r) dr. \quad (1.39)$$

Así pues, las funciones mencionadas en esta sección reflejan en esencia las propiedades estructurales de los sólidos amorfos y son de gran utilidad para su estudio.

1.3 Propiedades y características del bismuto

El bismuto (Bi) es un elemento del grupo VA de la Tabla Periódica, su número atómico es 83 y su peso atómico es 208.980. Se estima que la corteza terrestre contiene cerca de 0.00002% de Bi . Existe en la naturaleza como metal libre y en minerales; los principales depósitos están en Sudamérica, pero en Estados Unidos se obtiene principalmente como subproducto del refinado de los minerales de cobre y plomo. En años recientes China fue el principal productor de Bi con un 56% de la producción a nivel mundial, seguido por México con un 14% y Bélgica con cerca del 10% [MINERAL YEARBOOK, 2004].

El bismuto y sus sales pueden causar daños en el hígado, aunque el grado de dicho daño es normalmente moderado, por esto, es considerado como uno de los metales pesados menos tóxicos.

Industrialmente el *Bi* se usa en la manufactura de aleaciones de bajo punto de fusión empleadas como soldaduras, partes fundibles y sellos de seguridad para cilindros de gas comprimido, apagadores automáticos de calentadores de agua, eléctricos y de gas. En los últimos años se han desarrollado nuevos usos para el *Bi* como un sustituto no tóxico del plomo; también como componente principal en aleaciones para elaborar cables superconductores de alta temperatura. También, en aplicaciones recientes se toma en su forma líquida como refrigerante para reactores nucleares. Lo anterior lo hace objeto de estudio para objetivos y desarrollos militares, sobretodo en Estados Unidos [MINERAL YEARBOOK, 2004].

En su estado cristalino el *Bi* tiene una estructura romboedral ($R\bar{3}m$, 166), es de color blanco grisáceo, lustroso, duro y quebradizo. Es uno de los pocos metales que se expande al solidificarse y su conductividad térmica es menor que la de cualquier otro metal, con excepción del mercurio. El *Bi* es inerte al aire seco a temperatura ambiente, pero se oxida ligeramente cuando está húmedo. Forma rápidamente una película de óxido a temperaturas superiores a su punto de fusión (544.4 K). El metal se combina en forma directa con los halógenos y con azufre, selenio y telurio, pero no con nitrógeno ni fósforo. También es el elemento que posee el mayor efecto Hall por lo que puede disminuir aun más su conductividad en presencia de campos magnéticos. En casi todos los compuestos el *Bi* está en forma trivalente, aunque en ocasiones puede ser pentavalente o monovalente. Aunque el *Bi* se considera como un metal debido a sus propiedades físicas (i.e. propiedades electrónicas) no tiene la estructura compacta que caracteriza a estos materiales.

En general, los elementos del grupo **VA** de la Tabla Periódica tienen cinco electrones de valencia aunque su número de coordinación es 3 en su estado puro. Todos estos elementos poseen una estructura romboedral donde cada átomo está enlazado con otros tres, creando así capas de hexágonos plegados (estructura de doble capa (*Figura 1.5a*)). Esto se expresa por la elevación o depresión de otros átomos fuera del plano donde se fije un átomo de referencia (*Figura 1.5*).

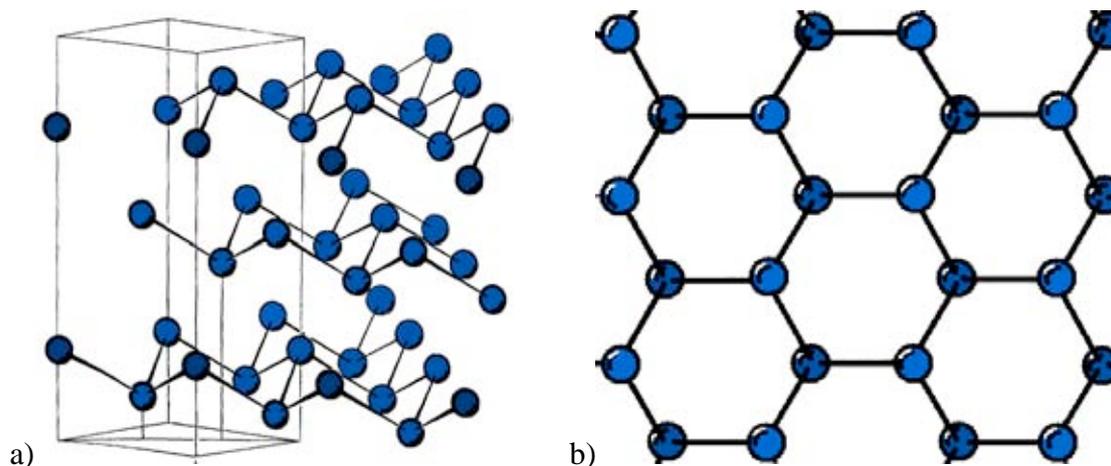


Figura 1.5: Estructura característica de doble capa de los elementos *As*, *Sb* y *Bi*. En a) se muestran los arreglos intercapa y en b) se muestra los enlaces intracapa en una vista perpendicular al plano.

Al menos en el *Bi*, cada átomo se enlaza de manera covalente con sus tres vecinos más próximos (siempre en la misma capa) y el ángulo de enlace es casi 90° , lo que sugiere fuertemente que este enlace es debido a la interacción de orbitales p [BROG, 1992]. Se sabe que la distancia a primeros vecinos en el *Bi* es de $\sim 3.15 \text{ \AA}$, así como la distancia a segundos vecinos es de $\sim 3.45 \text{ \AA}$. Estas longitudes representan respectivamente la distancia de enlace intracapa (entre los átomos dentro de la capa) y el enlace intercapa (entre dos capas). Las distancias a segundos vecinos son considerablemente más pequeñas que el diámetro de van der Waals para el *Bi* ($\sim 4 \text{ \AA}$), lo cual indica que existe un enlace de valencia intercapa muy estrechamente relacionado con el enlace intracapa. Así, y puesto que el llenado de las subcapas de valencia se obtiene al formar el enlace intracapa, algunos electrones en orbitales híbridos, tales como los del tipo sp^3d^3 , serán requeridos para explicar los enlaces débiles intercapa y satisfacer así su disposición octaédrica distorsionada. Además, dado que el *Bi* tiene sólo cinco electrones de valencia, estos orbitales híbridos no se llenarán por completo lo cual le da a este sólido cristalino propiedades metálicas [PEARSON, 1972].

Por lo anterior, las propiedades metálicas del *Bi* dependen de los enlaces intercapa, ya que por sí solos, los estados de valencia que describen el enlace intracapa satisficaría las condiciones para un material semiconductor. Por lo tanto, sería razonable pensar que al romper el enlace intercapa el *Bi* debería volverse semiconductor (como sucede con el arsénico y el antimonio amorfos), sin embargo, esto no pasa debido a su alto número atómico². Experimentalmente no existe una forma correspondiente a un sólido amorfo para el *Bi* a temperatura ambiente y la estructura amorfa que se conoce tiene propiedades

² En general, las propiedades de los elementos de la Tabla Periódica tienden a ir de semiconductoras a metálicas conforme aumenta el número atómico [PEARSON, 1972].

superconductoras, pero ésta sólo es estable a bajas temperaturas [PEARSON, 1972]. El *Bi* cristalino no es superconductor al menos a temperaturas por encima de 10^{-2} K en estado de bulto (bulk state). Por otro lado, si se prepara por condensación a 4.2 K desde su fase de vapor muestra superconductividad a una temperatura relativamente alta (~ 6 K). Entonces, en estado amorfo, el *Bi* se encuentra en una fase metaestable, la cual se relaciona con la aparición de su fase superconductoras [FUJIME, 1966]. Por lo anterior, resulta muy interesante reproducir computacionalmente las características del bismuto amorfo (*a-Bi*) pues de esta manera se podría dar una aproximación a la respuesta del porqué éste es superconductor en su estado amorfo y no lo es en forma cristalina, aunque esto se dejará para estudios posteriores.

Capítulo 2

Fundamento teórico e implementación computacional

Se ha dicho que la mayoría de las propiedades macroscópicas de los materiales depende en algún grado de los fenómenos microscópicos, lo que involucra en cierta manera a la mecánica cuántica para su correcta descripción. En las últimas cuatro décadas, la habilidad para tratar las propiedades cuánticas fundamentales de los materiales ha tenido grandes mejoras. Lo anterior se debe en gran medida al avance y desarrollo del supercómputo, pues así se han podido hacer aproximaciones que generan datos comparables con los resultados experimentales.

La gran dificultad para describir teóricamente a los sólidos, es debida a que están compuestos por una enorme cantidad de átomos. Por esto, se hace extraordinariamente difícil calcular la interacción entre los componentes de dichos cuerpos. Y no sólo eso, dichas interacciones son de muchos tipos lo que dificulta aún más su estudio, incluyendo los problemas de correlación entre los electrones.

A partir de la década de los años veinte, se comenzó a tratar de resolver el problema de una manera alternativa, esto es, tratando a la parte más correlacionada del sistema (los electrones) como una densidad de carga. Así nace la idea detrás de la teoría de las funcionales de la densidad, cuyo objetivo principal es reemplazar una función de onda electrónica de muchos cuerpos (la cual depende de $3N$ variables) por una densidad electrónica $\rho(r)$ como cantidad fundamental, que sólo depende de tres variables. En 1927 Thomas y Fermi [THOMAS, 1927] [FERMI, 1928] resolvieron el problema de una densidad uniforme de electrones $\rho(r)$ no correlacionados vía un tratamiento estadístico. No obstante la importancia histórica del modelo de Thomas-Fermi, éste se ha considerado como un modelo simplificado sin mucha importancia real para predicciones cuantitativas, ya que no considera la correlación electrónica. Un avance muy significativo lo dieron Hohenberg y Kohn en 1964 [HOHENBERG, 1964], pues fueron los primeros en establecer la teoría de una manera más rigurosa.

El método más usado en la Teoría de las Funcionales de la Densidad es el propuesto por Kohn y Sham en 1965 [KOHN, 1965]. Ante la dificultad de tratar el problema de muchos electrones que interactúan en un potencial externo y estático, Kohn y Sham redujeron el problema tratando a los electrones como cuasipartículas que se mueven en un potencial efectivo. Este potencial incluye el potencial externo (debido a los núcleos) y los efectos de interacción coulombiana entre los electrones.

Siguiendo las ideas anteriores, en 1985 John Harris [HARRIS, 1985] propuso una funcional con la cual es posible calcular en forma aproximada la energía de acoplamiento entre fragmentos poco interactuantes. Esto fue logrado por medio de una linealización de las ecuaciones de Kohn-Sham, permitiendo así tener un cálculo más eficiente para la energía de intercambio.

2.1 Teoría de Funcionales de la densidad

Desde finales de los años sesenta el estudio de las interacciones electrónicas a través de la sustitución de la función de onda de muchos cuerpos por una función de la densidad electrónica más simple, encontró un sustento formal en la *Teoría de las Funcionales de la Densidad* (DFT por sus siglas en inglés), permitiendo llevar a cabo simulaciones computacionales en sólidos moléculas complejas a un menor costo computacional.

2.1.1 La Ec. de Schrödinger para un sistema de muchos electrones y el problema electrónico

Cualquier problema relacionado con la estructura electrónica de la materia se puede intentar resolver mediante la ecuación de Schrödinger. En la mayoría de los casos se puede solucionar dicha ecuación sin dependencia temporal entre interacciones, por lo que nos enfocaremos en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de N electrones, la cual está dada por

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

donde E es la energía electrónica, $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)$ es la función de onda para un sistema de N electrones y M núcleos, y \hat{H} es el hamiltoniano. La distancia entre el i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo está dada por $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$; la distancia entre el i -ésimo electrón y el j -ésimo electrón estará dada por $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$; y la distancia entre el A -ésimo y el B -ésimo

núcleo estará dada por $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. En unidades atómicas, el hamiltoniano para N electrones y M núcleos está dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

En la ecuación anterior m_A es la relación entre la masa del núcleo A y la masa de un electrón, y Z_A es el número atómico de dicho núcleo. Los laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 involucran derivadas respecto a las coordenadas del i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo.

El primer término en la ecuación (2.2) es el operador de energía cinética de los electrones; el segundo es el operador de energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos; el cuarto representa la repulsión entre los electrones y el quinto entre los núcleos respectivamente [SZABO, 1996].

Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven más lentamente, por lo tanto, se puede considerar que los electrones en el sistema se mueven en un campo de núcleos fijos lo que en esencia representa a la aproximación Born-Oppenheimer. Así, el segundo término de la ecuación (2.2), que corresponde a la energía cinética de los núcleos, puede ser despreciado. De la misma manera, el último término, que corresponde a la repulsión entre los núcleos, se puede considerar constante. Así, cualquier constante sumada a un operador es añadida a los valores propios de éste y no tiene efecto alguno sobre sus funciones propias. Los términos restantes en (2.2) son llamados el hamiltoniano electrónico, el cual describe el movimiento de los N electrones en el campo de las M cargas puntuales,

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + V_{ee}. \quad (2.3)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger que involucra el hamiltoniano electrónico se puede escribir como,

$$H_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.4)$$

donde, $\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$ es la función de onda electrónica que describe el movimiento de los electrones. Ésta depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, pero depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, al igual que la energía electrónica $E_{elec} = E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\})$.

Por dependencia paramétrica se puede entender que para diferentes disposiciones de los núcleos, Ψ_{elec} es una función diferente para las coordenadas electrónicas. Las coordenadas de los núcleos no aparecen explícitamente en Ψ_{elec} .

La energía total para los núcleos fijos debe también incluir la constante nuclear de repulsión de tal forma que,

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.3) a (2.5) constituyen en sí, el problema electrónico y una manera de solucionarlo es a través de la DFT, la cual utiliza al principio variacional como herramienta [SZABO, 1996].

2.1.2 El Principio variacional

En física, un principio variacional podría verse como una manera alternativa para determinar el estado dinámico de un sistema dado. Esto se logra identificando el sistema en alguno de sus estados extremos, ya sea un máximo o un mínimo, a partir de la función (o funcional) que lo caracteriza. En nuestro caso, lo que se necesita para resolver la ecuación de Schrödinger (2.4) para moléculas o átomos multielectrónicos es primero construir un hamiltoniano específico para el sistema en cuestión. Si se ha logrado esto, de la mecánica cuántica sabemos que para dicho operador (y en general para cualquier operador), existe un conjunto infinito de soluciones exactas a esta ecuación y las podemos expresar de la siguiente manera:

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots \quad (2.6)$$

donde $|\Psi_\alpha\rangle$ satisface $\langle\Psi_\alpha|\Psi_\alpha\rangle = 1$, entonces los valores esperados de la energía estarán dados por

$$\langle\Psi_\alpha|\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha \quad (2.7)$$

Se puede demostrar que, si se cumplen dichas propiedades entonces,

$$E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle \leq \langle\Psi_\alpha|\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha, \quad (2.8)$$

en donde E_0 es la energía del estado base. Se puede ver que igualdad se da cuando $|\Psi\rangle$ es idénticamente $|\Psi_0\rangle$ y por lo tanto

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_\alpha \leq \dots \quad (2.9)$$

Así, el principio variacional afirma que la energía calculada por medio de la ecuación (2.7) como el valor esperado del hamiltoniano \hat{H} a partir de una Ψ supuesta, será una cota superior a la verdadera energía del estado base (ecuación

(2.8)) [KOCH, 2001] [SZABO, 1996]. La demostración de la ecuación (2.8) es directa y puede encontrarse en el Apéndice A.

Con este método, la estrategia para encontrar la energía y la función de onda del estado base, consiste en minimizar una funcional de energía $E[\Psi]$ buscando a través de todas las N funciones electrónicas aceptables; es decir, las funciones prueba deben ser continuas y finitas en todo punto para asegurar que tengan sentido físico. Así, la función que proporcione la energía menor será $|\Psi_0\rangle$, y para ésta E_0 será la energía del estado base. Lo anterior podemos expresarlo como

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

donde $\Psi \rightarrow N$ indica que Ψ es alguna de las N funciones de onda permitida. Dado que una inspección sobre todas las funciones elegibles no es posible, se puede aplicar también el principio variacional a un subconjunto de todas las posibles funciones. Es importante darse cuenta que al restringir la búsqueda a un subconjunto, la función de onda exacta en sí puede no ser identificada a menos que esté incluida en el subconjunto, lo cual es bastante improbable.

2.1.3 La densidad electrónica como variable principal

En general, los estudios teóricos sobre las propiedades de los materiales requieren información que puede ser proveída mediante una descripción detallada de sus propiedades electrónicas. A través de este conocimiento, se puede obtener información valiosa sobre propiedades estructurales, mecánicas, eléctricas, ópticas, y térmicas. En principio, si consideramos propiedades estáticas e independientes del tiempo se podrían obtener mediante la resolución de la ecuación de Schrodinger en el marco de la aproximación Born-Oppenheimer. La forma tradicional de resolver problemas en física cuántica, refiere a Ψ como una cantidad central. La razón es que al conocer Ψ o una buena aproximación de ella, se tiene acceso a toda la información del sistema bajo estudio. Una manera para lograrlo fue propuesta por Hartree y Fock, sin embargo el método está basado en complicadas funciones de onda de muchos electrones. En esencia, la aproximación de Hartree-Fock intenta reemplazar el complicado problema de muchos electrones por un problema de un solo electrón en el cual la repulsión electrón-electrón es tratada de manera promedio. En este sentido existen varias dificultades dentro de las cuales sobresalen las dos siguientes:

- La función de onda tiene una forma muy complicada y depende de $4N$ variables, tres espaciales y una de espín por cada electrón.

- Los sistemas que se estudian en estado sólido están conformados por muchos átomos, y por tanto, por muchos más electrones. Así, cualquier tratamiento al problema que esté basado en encontrar la función de onda tendrá un tamaño gigantesco.

Lo último hará que sea muy difícil resolver el problema por este método, haciendo también la interpretación costosa e inaccesible a la intuición. Aquí entra la *densidad electrónica* $\rho(\mathbf{r})$, una variable que considera a todas las partículas al mismo tiempo, independientemente del tamaño del sistema.

La interpretación probabilística que da la mecánica cuántica a la función de onda, da lugar a tomar directamente a la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como variable. Se puede definir $\rho(\mathbf{r})$ como la siguiente integral sobre todas las coordenadas de espín y sobre todas (excepto una) de las coordenadas espaciales

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (2.11)$$

En la ecuación anterior, $\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ pero con una dirección de espín arbitraria. Esto es, cada dx_i es un elemento que contiene tanto las direcciones de espín ds_i como su volumen espacial asociado $d\mathbf{r}_i$, por lo tanto $dx_i = ds_i d\mathbf{r}_i$. Si tomamos en cuenta que los electrones son indistinguibles (no hay diferencia alguna entre ellos), entonces la probabilidad de encontrar a un electrón cualquiera dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$ estará dada por N veces la probabilidad para un solo electrón. Los restantes $N-1$ electrones tienen posiciones arbitrarias y un estado de espín representadas por Ψ . Hablando estrictamente, $\rho(\mathbf{r})$ es una densidad de probabilidad, pero se le llama sólo densidad electrónica por comodidad. Por esta razón $\rho(\mathbf{r})$ es una función no negativa que depende de tres variables espaciales, y al ser integrada sobre todo el espacio arroja el número total de electrones.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.12)$$

A diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es una observable y puede ser medida experimentalmente. Una de las características más importantes de $\rho(\mathbf{r})$ es que para cualquier posición atómica exhibe un máximo con un valor finito debido a la carga positiva del núcleo. Aquí, el gradiente de la densidad electrónica tiene una discontinuidad de lo que resulta una cúspide, consecuencia de la singularidad en la parte coulombiana del hamiltoniano.

El concepto de densidad electrónica da una respuesta a la pregunta, “qué tan factible es encontrar a un electrón con espín cualquiera, en un elemento de

volumen dado sin importar dónde están los demás” [KOCH, 2001]. Lo anterior se puede extender a encontrar un par de electrones simultáneamente (cada uno con diferente espín) en dos elementos de volumen, digamos $d\mathbf{r}_1$ y $d\mathbf{r}_2$, mientras los $N - 2$ electrones restantes pueden tener una posición arbitraria. Esto da lugar a la densidad electrónica de pares, la cual es de gran importancia pues contiene información correspondiente a la correlación electrónica del sistema y con las mismas propiedades de la densidad para una partícula. Esta se define de la siguiente manera:

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N - 1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (2.13)$$

Los primeros pasos fueron dados por Thomas y Fermi (ver [SZABO, 1996]), tratando el problema de la densidad electrónica de manera aproximada y enfocándose en calcular todas las propiedades a partir de $\rho(\mathbf{r})$. De esta manera se puede usar un tratamiento estadístico para asumir que el número de electrones, así como la densidad, son cantidades exactas debido a la gran cantidad de partículas.

J. C. Slater [SLATER, 1951] se concentró en transformar todo el problema de N cuerpos de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en N problemas de un solo cuerpo. A las formulaciones de este tipo se les llamó *Métodos X_α* y están basados en la aproximación de Hartree-Fock, pero aproximan las partes de intercambio del hamiltoniano a través de funciones simples de la densidad electrónica [SPRINGBORG, 1999].

Mientras estas propuestas son construidas de manera aproximada, es decir, a partir de cálculos para $\rho(\mathbf{r})$ o de funciones de onda de muchos electrones $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, Hohenberg y Kohn probaron en su trabajo seminal que la densidad electrónica del estado base determina unívocamente el potencial externo V_{ext} . Esto significa que la densidad electrónica en el espacio tridimensional de posiciones es suficiente para construir todo el hamiltoniano de una ecuación tipo Schrödinger independiente del tiempo, y una vez que éste se conoce, se puede resolver la ecuación para así obtener cualquier propiedad del estado base. Dicho de otra forma, cualquier propiedad del estado base es una funcional de $\rho(\mathbf{r})$. La demostración es muy elegante y está basada en el principio variacional (ver [HOHENBERG, 1964] o [PARR, 1989]), sin embargo no la escribiremos en esta tesis y solo se hará referencia a dos cosas que son importantes de resaltar. Primero, se crean bases teóricas firmes para la aproximación de Thomas-Fermi y métodos basados en ella, demostrando que pueden ser muy precisos. Segundo, el teorema Hohenberg-Kohn sólo prueba la existencia, mas no describe como obtener la energía.

La energía electrónica total E es una propiedad del estado base y de acuerdo con el teorema, E es una funcional de la densidad electrónica

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.14)$$

Hohenberg y Kohn demostraron también que cualquier densidad $\rho(\mathbf{r})$ obedece la ecuación

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

es decir, existe un principio variacional para la funcional de energía. La gran importancia de los teoremas de Hohenberg-Kohn radica en el hecho de que muestran que no es necesario calcular la función completa de N cuerpos, sino que es suficiente conocer la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ para obtener todas las propiedades del estado base [SPRINGBORG, 1997].

2.1.4 Las ecuaciones de Kohn y Sham

A principio de la década de los sesenta el problema electrónico fue retomado por W. Kohn y L. J. Sham, reformulando el cálculo de la energía electrónica total como una funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, y resolviendo un conjunto de ecuaciones similares a la de Schrödinger. Esta aproximación formó las bases para casi todas las aplicaciones prácticas del formalismo de las funcionales de la densidad.

La energía cinética total para un sistema, es una propiedad del estado base y puede ser determinada a partir del momentum de la densidad, por lo que resulta ser una funcional de la densidad electrónica

$$T = T[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.16)$$

Más aún, la energía relacionada al potencial externo se puede escribir como una funcional de $\rho(\mathbf{r})$ de la siguiente manera:

$$\int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

De la misma manera, se puede escribir la energía electrostática clásica en términos de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int V_C \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

Así, podemos escribir $E[\rho]$ como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \xi_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

donde $\xi_{xc}[\rho]$ es cualquier cosa no contenida en los otros términos. Éste es conocido como el término o funcional de energía de intercambio y correlación.

Aplicando el principio variacional expuesto por Hohenberg y Kohn e incluyendo la restricción para el número de electrones (ecuación (2.12)) vía multiplicadores de Lagrange tendremos:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.20)$$

en la que al sustituir la funcional de energía (ecuación (2.19)) obtendremos

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta\xi_{xc}}{\delta\rho} = \mu, \quad (2.21)$$

donde el multiplicador de Lagrange μ es, por construcción, el potencial químico.

Kohn y Sham comparan este resultado con el obtenido para N partículas no interactuantes (fermiones) moviéndose en un potencial externo V_{ef} , el cual es construido de tal manera que la densidad total del sistema sea la misma que para el sistema real. Entonces el equivalente de la ecuación (2.21) para este caso queda de la siguiente manera,

$$\frac{\delta\tilde{T}}{\delta\rho} + V_{ef}(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.22)$$

en donde $\tilde{T}[\rho]$ es la energía cinética para las partículas no interactuantes, o cuasielectrones, sin pensar que es la misma para el sistema físico.

La ventaja de plantear a los electrones de esta manera es que la ecuación de Kohn-Sham (que es una ecuación tipo Schrödinger), se puede separar en N ecuaciones de una sola partícula de la forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

El estado base para este sistema se caracteriza por ocupar los N orbitales de mínima energía para cada partícula y la densidad total está dada a través de la ecuación

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.24)$$

Debe notarse que, por construcción, la densidad $\rho(\mathbf{r})$ iguala a la densidad electrónica para el sistema real de interés, pero los orbitales para cada partícula y las energías ε_i no son las energías ni los orbitales de los electrones, aunque en muchos casos constituyen una buena aproximación.

Igualando las ecuaciones (2.21) y (2.22), vemos que

$$\begin{aligned}
V_{ef}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} + \left(\frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta \tilde{T}}{\delta \rho} \right) \\
&= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \\
&= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Aquí se ha introducido el potencial de intercambio y correlación, el cual se puede escribir como

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \tag{2.26}$$

donde la energía de intercambio y correlación tiene la forma

$$E_{xc} = \xi_{xc} + (T - \tilde{T}). \tag{2.27}$$

Aunque la densidad electrónica del sistema real iguala a la de los cuasielectrones, no sucede lo mismo con su energía total, pues ésta última es simplemente la suma de las energías ε_i de los orbitales ocupados, mientras que la energía total para el sistema electrónico se puede escribir de la siguiente manera,

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} | \psi_i \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]. \tag{2.28}$$

Esta ecuación se puede escribir utilizando las ecuaciones (2.23) y (2.25) de la siguiente forma:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) [\frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho], \tag{2.29}$$

es decir, la suma de las energías de cada partícula es modificada debido a varias contribuciones como por ejemplo, las interacciones debidas a los demás electrones (interacciones electrón-electrón).

Si se compara lo anterior con el método de Hartree-Fock, se puede encontrar una relación directa entre cada uno de los términos de la energía en la ecuación de Hartree-Fock (E_{HF}) y el formalismo de las funcionales de la densidad de Kohn-Sham (ecuación 2.27), exceptuando el término de correlación. Entonces, V_{xc} y E_{xc} son funcionales de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y están relacionadas a través de la ecuación (2.26). De esta manera, V_{xc} es una función de las coordenadas tridimensionales de posición, pero depende del comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$ en todo el espacio y por tanto su forma precisa es desconocida. Hay que hacer notar que esta función se encuentra de manera autoconsistente, al igual

que en el esquema de Hartree-Fock. La forma de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham se muestra en el esquema del Apéndice B.

La experiencia ha mostrado que la llamada Aproximación Local de la Densidad (*LDA*) es con frecuencia una buena aproximación, aunque se basa en la hipótesis de un gas uniforme de electrones. En dicho sistema los electrones se mueven en una distribución de carga positiva tal que el ensamble total es eléctricamente neutro. El número de electrones N_e así como el volumen Vol del gas se consideran que tienden a infinito, mientras que la densidad electrónica homogénea $N_e / Vol = \rho_{\text{hom}}$ permanece finita y tiene un valor constante en cualquier lugar. Este modelo de un gas homogéneo, está muy lejano de cualquier situación real en átomos y moléculas, los cuales usualmente están caracterizados por fuertes variaciones de la densidad. Sin embargo, la razón por la cual el gas uniforme de electrones ocupa un lugar importante en la teoría de las funcionales de la densidad es que es el único sistema para el cual se pueden conocer los funcionales de la energía de intercambio y correlación de forma exacta, o al menos con muy buena aproximación.

Suponiendo entonces que la densidad es constante, la dependencia de V_{xc} y E_{xc} con la densidad está completamente determinada a través de la dependencia con el número ρ_{hom} (la densidad en el marco de la *LDA*). Más aún, el gas homogéneo de electrones constituye un sistema simple tal que se pueden llevar a cabo cálculos teóricos altamente precisos, donde la energía cinética y la energía coulombiana pueden calcularse. Así es posible obtener por comparación $E_{xc}[\rho_{\text{hom}}]$ y subsecuentemente $V_{xc}[\rho_{\text{hom}}]$ (véase ecuación (2.19)). De esta manera se obtienen dos curvas, una para E_{xc} y otra para V_{xc} (relacionadas a través de la ecuación (2.26)) y finalmente cada una puede ajustarse por una función analítica simple, satisfaciéndose aún la ecuación (2.26). Existen varios métodos para aproximar el potencial de correlación, entre los cuales destaca por su precisión el dado por Vosko, Wilk y Nusair [VOSKO, 1980].

Como vimos, V_{xc} es función de la posición, lo que permite calcular su valor en un punto \mathbf{r}' distinto mediante la densidad del gas de electrones en ese punto $\rho_{\text{hom}} = \rho(\mathbf{r}')$, y utilizando el método antes mencionado. Excepto por el ajuste final, estas aproximaciones son, en principio, exactas debido a la homogeneidad del gas de electrones y por esto todos los efectos debidos a las variaciones en $\rho(\mathbf{r})$ son despreciados. Más aún, como todas las cantidades relevantes involucradas en la aproximación dependen de integrales sobre todo el espacio, algunos de los errores en el ajuste son, en promedio, ignorados

[SPRINGBORG, 1997]. Cabe mencionar que este tipo de aproximaciones no hace uso de parámetros y por lo tanto el método se vuelve *ab initio*³ o de primeros principios.

En el marco de lo dicho hasta ahora, podemos escribir la forma aproximada de V_{xc} tomando en cuenta a la energía como sigue

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.30)$$

por la cual

$$V_{xc} = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc} = \varepsilon_{xc} + \rho \cdot \frac{\delta}{\delta\rho} \varepsilon_{xc}. \quad (2.31)$$

Con todo esto podemos decir que, en el marco de la LDA, ε_{xc} y V_{xc} son funciones y no funcionales; además, no obstante su simplicidad, la LDA ha sido sumamente exitosa para predecir, describir y entender las propiedades de los materiales aunque para muchos casos no sea suficiente.

La gran ventaja de la DFT es que las ecuaciones resultantes son computacionalmente mas simples de resolver que su equivalente en Hartree-Fock, lo que hace posible resolver sistemas mucho mas complicados (en cuanto a tamaño, estructura o cualquier otra medida) [SPRINGBORG, 1997].

2.1.5 Cálculo del potencial vía la Funcional de Harris

Otra forma mas eficiente de calcular la energía y la fuerza, evitando cálculos pesados por la autoconsistencia, es vía la llamada funcional de Harris [HARRIS, 1985],

$$E^H[\rho^{in}(\mathbf{r})] = \sum_i^{occ} \varepsilon_i^{out} \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{in}(\mathbf{r})\rho^{in}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho^{in}(\mathbf{r})\mu_{xc}(\rho^{in}(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

$$+ \int \rho^{in}(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho^{in}(\mathbf{r}))d\mathbf{r} + E_{ion}$$

en esta ecuación μ_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, ε_{xc} es la energía para la LDA y E_{ion} es la interacción repulsiva entre los núcleos. Asimismo, ε_i^{out} son los valores propios de la energía provenientes del potencial

³ La expresión latina *ab initio* significa desde el principio y se puede usar en diferentes contextos. En ciencias, especialmente física y química, se dice que un cálculo es “*ab initio*” (o “a partir de primeros principios”) cuando sólo asume leyes básicas bien establecidas, excluyendo por ejemplo tablas de parámetros externos.

efectivo de Kohn-Sham, el cual se calcula usando la densidad de prueba $\rho^{in}(\mathbf{r})$ para el potencial coulombiano y de intercambio y correlación. Si la densidad electrónica introducida en la ecuación (2.32) es la densidad autoconsistente de Kohn-Sham, la energía total producida por esta ecuación será acertada (tomando en cuenta la LDA) y la funcional de Harris será estacionaria para esa densidad. La idea detrás de la funcional de Harris es que solamente se necesita la densidad de entrada para obtener una energía total aproximada, y así las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas una sola vez de manera autoconsistente, esto es, sólo es necesario un ciclo de autoconsistencia para obtener la energía [SPRINGBORG, 1997].

A continuación se hace mención de algunas de las características más notables del trabajo de Harris.

- A diferencia de la energía de Kohn-Sham, la funcional de Harris se define en el espacio de las funciones y se puede evaluar para cualquier densidad de referencia, y además, como la densidad no es generada por el potencial efectivo entonces éste no es un método autoconsistente.
- La energía de Harris, E_H , es una aproximación a la energía de Kohn-Sham E_{KS} , ya que $E_H[\rho_0(\mathbf{r})] = E_{KS}[\rho_0(\mathbf{r})]$ para la densidad del estado base.
- Como E_H es correcta a segundo orden en las perturbaciones de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ y en el potencial efectivo V_{ef} en comparación con E_{KS} , la primera arroja resultados más precisos para una densidad mayor a la densidad del estado base [ALVAREZ, 2001].

2.2 Implementación computacional

El objetivo principal de este trabajo es reproducir la estructura amorfa del bismuto (a-Bi) mediante la implementación computacional de la Teoría de las Funcionales de la Densidad. Para lograrlo se utilizaron las herramientas proporcionadas por el módulo FastStructure contenido en Cerius², un paquete de simulación hecho para el sistema UNIX. El módulo FastStructure realiza cálculos cuánticos *ab-initio* utilizando el esquema de orbitales localizados propuesto por Lin y Harris [LIN, 1992], el cual se usa para determinar la estructura de colecciones de átomos mediante el cálculo de la energía y las fuerzas que actúan sobre los núcleos. De esta manera se determina la disposición que corresponde a la estructura de mínima energía.

2.2.1 Dinámica molecular

La dinámica molecular es una forma de simulación computacional en la que se permite que átomos y moléculas evolucionen por un periodo de tiempo bajo las leyes de la física clásica, aunque las fuerzas utilizadas pueden provenir de métodos cuánticos como se verá más adelante. Este método representa un punto intermedio entre los experimentos y la teoría pues se usa para extraer características o propiedades de sistemas imaginarios o virtuales, por tal razón puede ser pensado como un experimento en la computadora. El resultado de una simulación de dinámica molecular son las posiciones X y velocidades V de cada átomo del sistema, para cada instante en el tiempo.

Debido a que en este método se siguen las leyes de la física clásica, la descripción del movimiento de los cuerpos se ve regido por las ecuaciones de Newton, por lo tanto, para cada átomo en un sistema de N átomos se cumple que

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i, \quad (2.33)$$

donde m_i es la masa del átomo, $\mathbf{a}_i = d^2 \mathbf{r}_i / dt^2$ es la aceleración y \mathbf{F}_i es la fuerza que actúa sobre el átomo debida a los demás componentes del sistema. La dinámica molecular es un método determinista, pues al saber el conjunto de posiciones y velocidades iniciales, la evolución temporal del sistema está completamente determinada por la integración de las ecuaciones de movimiento. En términos más pictóricos, los átomos se moverán en la computadora topándose unos contra otros y vagando a su alrededor, todo esto gobernado por las fuerzas resultantes [PANG, 1997]. En este sentido, las simulaciones de dinámica molecular se pueden usar para determinar propiedades termodinámicas y es una herramienta eficiente para optimización y cálculo de estructuras (recocido simulado o simulated annealing).

El elemento principal que se debe considerar para una simulación, es el esquema conceptual en que se basa el sistema físico. Para una simulación de dinámica molecular equivale a la elección del potencial, es decir, una función de las posiciones de los núcleos, representando la energía potencial del sistema cuando los átomos están ordenados en esa configuración específica. Esta función es de invariancia traslacional y rotacional, y es usualmente construida de acuerdo a las posiciones relativas de los átomos con respecto del uno con el otro.

Las fuerzas son entonces originadas como el gradiente del potencial con respecto a los desplazamientos atómicos

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.34)$$

Esta forma contiene la presencia de una ley de conservación de la energía total $E = K + V$, donde K es la energía cinética instantánea.

Existen principalmente tres formas de obtener las fuerzas interatómicas a partir de dichas superficies de energía:

- i. Utilizando aproximaciones analíticas a la forma de $V(\mathbf{r})$ basados en formas de funcionales clásicas *ad hoc*⁴.
- ii. Utilizando aproximaciones analíticas de $V(\mathbf{r})$ derivadas de la mecánica cuántica que contienen parámetros empíricos por determinar.
- iii. Fuerzas obtenidas directamente de cálculos mecánico-cuánticos de la estructura electrónica que no requiere la determinación de parámetros empíricos.

El procedimiento más comúnmente usado en i. y ii. es el de elegir alguna forma funcional y ajustar los parámetros con base en algunas propiedades del sistema o con base en cálculos *ab initio*. Por su parte iii. elimina la necesidad de elegir una forma funcional, pero generalmente requiere de más recursos computacionales además de tener que elegir algunos otros parámetros atómicos.

Una vez determinadas las fuerzas interatómicas en el sistema, el problema principal es transformar la ecuación diferencial (2.34), en una ecuación de diferencias finitas que pueda ser resuelta iterativamente. Para esto, el tiempo es discretizado en una red finita en la que a la distancia entre puntos consecutivos se le conoce como tiempo por paso de simulación Δt . A continuación, se expande $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ en series de Taylor alrededor de un Δt muy pequeño

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \sum_n \frac{1}{n!} \frac{\partial^{(n)}}{\partial t^{(n)}} (\Delta t)^{(n)} \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3} \mathbf{a}(t) + [O(\Delta t)]^3 \quad (2.35)$$

después, se despeja la aceleración de la ecuación anterior y se sustituye en la ecuación (2.34) quedando la fuerza como sigue:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}(t) = \frac{3m}{(\Delta t)^2} \left[\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) - \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) \right] \quad (2.36)$$

Reacomodando términos se tiene,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3m} \mathbf{F} \quad (2.37)$$

y así, dada la fuerza \mathbf{F} , la velocidad y la posición al tiempo t es posible determinar la posición al tiempo $t + \Delta t$.

Teniendo este esquema, es razonable pensar en el tipo de restricciones que tendrán los átomos para moverse, es decir, las condiciones a la frontera del

⁴ *Ad hoc* es una expresión latina que significa literalmente “para esto”. Por ejemplo, un instrumento *ad hoc* es una herramienta elaborada específicamente para una determinada ocasión o situación.

sistema. Si se quieren evitar los efectos de superficie, se puede pensar en un sistema periódico o en el cual no existen, o son despreciables, las fronteras. Cuando se utilizan condiciones a la frontera periódicas, las partículas se encierran en una caja, y se puede imaginar que la caja se replica al infinito por traslaciones rígidas en las tres direcciones cartesianas, llenando completamente el espacio. En otras palabras, si una de las partículas se localiza en una posición \mathbf{r} en la caja, se supone que ésta realmente representa un conjunto de partículas localizadas en las posiciones

$$\mathbf{r} + \delta_1 \mathbf{a}_1 + \delta_2 \mathbf{a}_2 + \delta_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.38)$$

donde $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ son números enteros, y $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ son los vectores correspondientes a las aristas de la caja. Toda las partículas imagen se mueven juntas, y sólo una de ellas está representada en el programa computacional. Así, cada partícula de la caja se tendrá que pensar como que interacciona no sólo con las otras, sino también con sus imágenes en las cajas próximas. Así, las interacciones no ven las fronteras de la caja y de esta manera se han eliminado los efectos de superficie del sistema y la posición de las fronteras de la caja no tiene efectos.

2.2.2 Dinámica molecular *ab-initio*

Un esquema de simulación muy interesante, desarrollado a partir de la combinación del cálculo de la estructura electrónica (vía DFT) y la dinámica molecular, fue propuesto por Carr y Parrinello [CARR, 1984]. El método introduce explícitamente los grados de libertad electrónicos como variables dinámicas (ficticias), escribiendo un lagrangiano extendido para el sistema, lo que conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para el movimiento de los iones en la aproximación Born-Oppenheimer.

Para el caso de FastStructure, la combinación de la dinámica molecular y la teoría de funcionales de la densidad se da en la aproximación de Lin y Harris [LIN, 1992], la cual toma como punto de partida la funcional de densidad de Harris E_H . Esta funcional tiene algunas ventajas si la base que se usa para resolver la ecuación Kohn-Sham consiste de orbitales localizados. En dicho caso E_H es estacionaria para la misma densidad del estado base que E_{KS} (la funcional de Kohn-Sham). A diferencia de E_{KS} , a E_H se le puede asignar una densidad construida como la suma de las densidades de sitio centradas en los átomos y con simetría esférica.

Una vez sentadas las bases para los cálculos, se procederá a describir el método y las condiciones usadas en el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 3

Método

La simulación numérica de un material específico comienza con la determinación del potencial de interacción en el sistema. La exactitud de dicho potencial determinará la validez de los resultados de la simulación. En la sección anterior se discutieron maneras alternativas para tratar el problema de muchos cuerpos de forma *ab-initio* donde el potencial de interacción es calculado a partir de la estructura electrónica del sistema para cada configuración particular. Cerius² implementa esto de tal forma que realiza la simulación en el esquema de Lin y Harris.

Así, es necesario dar condiciones para la simulación, esto es, se debe fijar el tamaño y la fineza del cálculo dependiendo de los recursos de cómputo y la calidad del cálculo requerida para evaluar las variables del sistema.

Como primer paso se construyó una supercelda cristalina de *Bi* con 64 átomos y una densidad de masa de 9.8 g/cm^3 , la cual es la densidad del cristal de *Bi* (ver **Figura 3.1**). Es necesario aclarar que no se construyó la supercelda con la simetría natural del *Bi* (grupo espacial 166, $R\bar{3}m$), sino que se recurrió a una del tipo diamante, esto tomando en cuenta el funcionamiento del programa, lo cual se discutirá más adelante.

Para lograr la densidad deseada se ajustaron los parámetros de la supercelda de la siguiente manera: $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3 = 13.1352 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, con lo que se obtiene un volumen de 2266.2618 \AA^3 el cual se mantendrá constante durante todo el proceso.

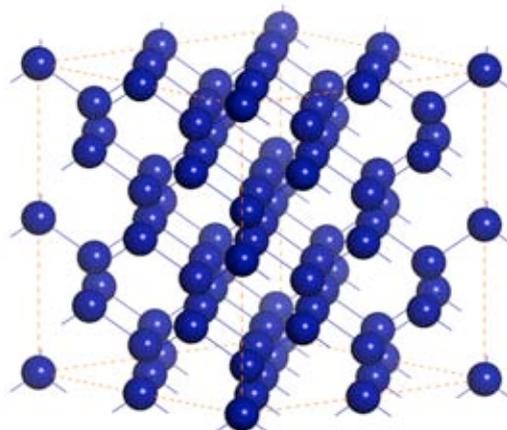


Figura 3.1: Supercelda tipo diamante de 64 átomos de bismuto con la cuál se inician los cálculos en este trabajo.

FastStructure es un código especialmente diseñado para determinar la estructura de colecciones de átomos. Esto es, para calcular la energía y las fuerzas que actúan sobre los núcleos y determinar así las posiciones espaciales correspondientes a la de mínima energía. El cálculo de las fuerzas se lleva a cabo mediante la determinación de la energía proveniente de cálculos basados en una dinámica molecular *ab-initio*, por lo que la interacción electrónica es tomada en cuenta como parte principal del modelo. Las fuerzas son calculadas con base en el formalismo riguroso expuesto por Lin y Harris [LIN, 1992] de forma tal que las bases de los orbitales atómicos son generados al resolver la funcional de Harris [HARRIS, 1985]. Los orbitales atómicos tienen un rango finito, decayendo a cero continuamente para un radio de corte dado. Los radios de corte se fijan para asegurar una pérdida mínima en la exactitud del cálculo [FastStructure, 1996].

Para el caso del *Bi*, el radio de corte usado fue de 5Å , pues es una distancia suficiente para incluir la interacción al menos con los segundos vecinos, 3.45Å .

En FastStructure los orbitales se llenan con electrones comenzando por el orbital de energía mas baja y siguiendo hacia arriba hasta que el sistema alcanza una carga total neutra. Para cada átomo, se usa una función para representar la parte de densidad de la coraza y otra para representar la densidad de valencia. Pueden elegirse tres tipos de bases dependiendo de las condiciones del sistema bajo estudio. A continuación se presentan las opciones que representan la densidad electrónica para ambos casos, es decir, para la valencia y la coraza:

- **Conjuntos de bases Mínimas (*Minimal*):** Se generan orbitales atómicos con una configuración neutra. Hay un orbital atómico por cada orbital ocupado en el átomo neutro.
- **Conjunto de bases Estándar (*Standard*):** Se generan orbitales atómicos adicionales de tal forma que se incluyen estados de valencia desocupados. Esto es, se toma en cuenta un orbital desocupado extra, por cada orbital ocupado, lo que equivale a doblar la precisión numérica del sistema.
- **Conjunto de bases aumentado (*Enhanced*):** Se agregan funciones de polarización de la densidad a las funciones de la base.

El incluir un conjunto de bases estándar o aumentado incrementa notablemente el tiempo de cómputo, haciendo el proceso impráctico. Por esta razón las bases mínimas fueron las empleadas en este trabajo, para obtener así mejores resultados con las bases más simples.

La coraza de cada átomo también es modelada según los requerimientos y se puede elegir el número de electrones tomados en cuenta con las siguientes opciones:

- **Coraza llena (*Full core*):** Todos los electrones de la coraza son tomados en cuenta en el cálculo. Esto es, se realiza un cálculo electrónico completo con todos los orbitales.
- **Coraza relajada (*Relaxed core*):** Se incluyen algunos electrones de la coraza y los de valencia. De esta manera la matriz hamiltoniana decrece en tamaño.
- **Coraza rígida (*Frozen core*):** Los electrones de la coraza sirven como una pantalla para el núcleo y solo los electrones de valencia se dejan interactuar libremente en el sistema.

En el mismo sentido que la elección de las bases para la densidad electrónica de valencia, y dado que el *Bi* es un elemento con 84 electrones interactuando (5 de valencia y 79 en la coraza), se tomó una coraza rígida para así disminuir el tiempo de cómputo. Lo anterior tomando en cuenta que el *Bi* puede ser considerado como un metal, y así, los electrones de valencia son los que tiene la contribución más importante.

Dejando que las fuerzas generadas por este método actúen sobre el sistema durante un tiempo determinado se obtienen las posiciones de los átomos correspondientes al siguiente paso de simulación. Este tiempo físico es el tiempo por paso, o “*time step*”, del que se habló en el capítulo anterior y es una variable que puede ser modificada a conveniencia. El tiempo por paso es de gran importancia ya que se debe escoger de tal modo que el tiempo sea suficientemente grande para que el sistema evolucione y el tiempo sea suficientemente pequeño para que las integrales de movimiento converjan. En FastStructure el *time step* por omisión (*default*) es proporcional a $(m_{\min}/5)^{1/2}$, en donde m_{\min} es el valor de la masa más pequeña en el sistema [ÁLVAREZ, 2003], es decir, 6.667 fs para el *Bi*.

Sin embargo, con la intención de mejorar el proceso dinámico que ocurre en la amortización con un tiempo de computo razonable, en este trabajo se usan tiempos de paso de 26.668 fs.

Para reducir costos computacionales en la aplicación de la Teoría de las Funcionales de la Densidad se emplean técnicas de enrejado para calcular las funciones de base atómicas, las densidades atómicas, y los potenciales coulombiano y de intercambio y correlación. Estos se incluyen al integrar numéricamente los elementos de la matriz hamiltoniana en puntos tales que forman una malla. Para las integrales puede elegirse la fineza de la malla de integración como fina (*fine*), media (*medium*) o burda (*coarse*).

En este caso y debido a que el *Bi* es un elemento muy pesado, se eligió una malla de integración burda para optimizar el tiempo de cómputo.

Para determinar el valor esperado de la energía en el proceso de Lin y Harris, y en general para los procesos basados en la Teoría de las Funcionales de la Densidad, es necesario seleccionar una funcional para aproximar la energía de intercambio y otra para la de correlación.

Para el caso de la funcional de correlación se puede elegir entre una gran variedad, sin embargo, para este trabajo se eligió la funcional propuesta por Vosko, Wilk y Nusair, la cual ha dado buenos resultados para calcular propiedades de sólidos [SPRINGBORG, 1997].

Debido a que la energía del sistema y las fuerzas que actúan en todos los átomos se calculan para un sistema dado de coordenadas nucleares, la información estructural y la geometría del sistema se pueden obtener usando técnicas de recocido simulado o “*simulated annealing*”. El protocolo típico para esta clase de procesos consiste en una serie de segmentos de “tiempo” caracterizados por un cierto número de pasos a una temperatura dada o con variaciones lineales. Si la temperatura se fija en algún valor, se asignan velocidades aleatorias a los átomos de tal forma que éstas cumplan con una distribución de Maxwell-Boltzmann para esa temperatura (la cual se mide a través de la energía cinética del sistema) y se deja evolucionar al sistema de acuerdo a las leyes de Newton. Así, se aplica una dinámica molecular con las fuerzas y energías calculadas vía Funcionales de la Densidad [CARR, 1984].

La forma de los ciclos de recocido simulado aquí empleados son una variación de los empleados por el grupo de trabajo. El procedimiento térmico desarrollado para amorfizar estructuras de algunos elementos semiconductores, consiste en calentar las muestras hasta justo por debajo de su temperatura de fusión [ÁLVAREZ, 2002a], [ÁLVAREZ, 2002b],[[VALLADARES, 2001]. En nuestro caso, se realiza un calentamiento lineal de la supercelda cristalina desde una temperatura de 300 K hasta 540 K en 100 pasos de simulación. A partir de este punto se probaron dos tipos de procesos térmicos diferentes para comparar con los resultados experimentales.

1. Se mantiene a esta temperatura de 540 K durante (a) 100 (ver *Figura 3.2*), (b) 200, o (c) 300 pasos de simulación para dar oportunidad a que la estructura se relaje a esa temperatura. Finalmente se enfría rápidamente hasta 0 K para que los efectos del enfriamiento sean mínimos al momento de hacer el análisis. Este proceso ha sido probado con éxito por el grupo de trabajo en simulaciones hechas con aluminio y para otras aleaciones metálicas [VALLADARES, 2004].
2. Se enfría el sistema variando linealmente la temperatura hasta 0 K en 225 pasos (ver *Figura 3.3*). Esta es una forma truncada del proceso que se ha puesto en práctica por el grupo de trabajo para semiconductores con buenos resultados.

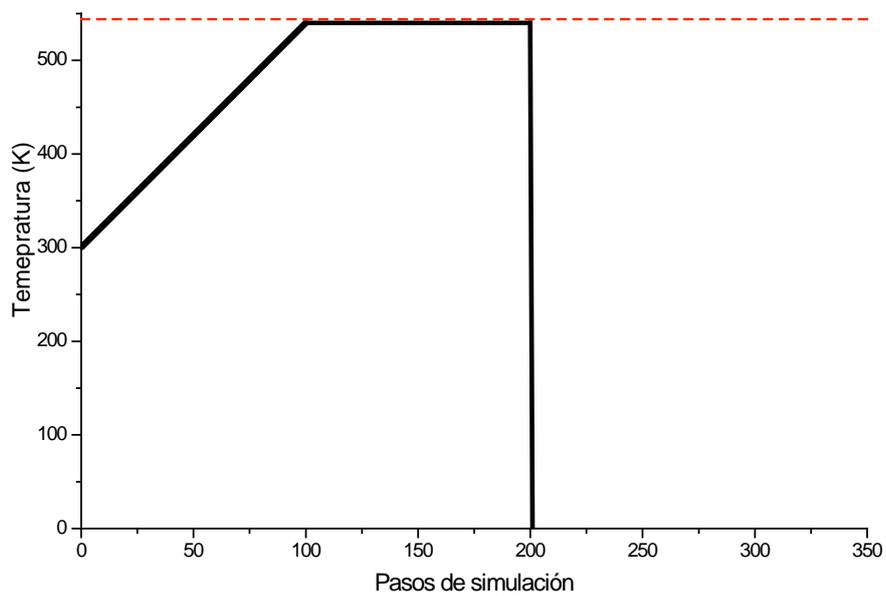


Figura 3.2: Gráfica representativa del proceso térmico tipo 1 que se lleva a cabo para amorfizar la supercelda de bismuto. Se muestra a manera de ejemplo la forma para el proceso en el cual se hicieron 100 pasos a temperatura constante. La línea roja punteada representa la temperatura de fusión del *Bi*

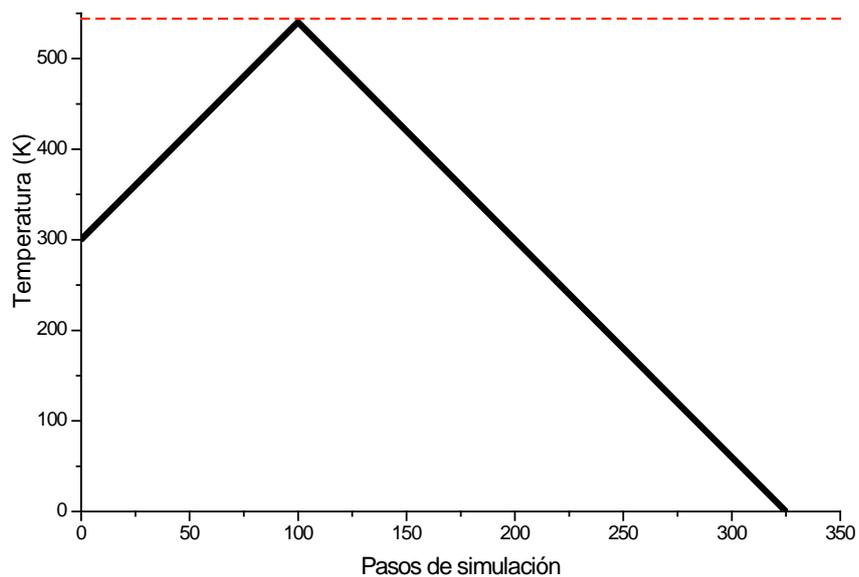


Figura 3.3: Gráfica representativa del proceso térmico tipo 2 que se lleva a cabo para amorfizar la supercelda de bismuto. La línea roja punteada representa la temperatura de fusión del *Bi*

De aquí en adelante se denotará de la siguiente manera a los procesos empleados para este trabajo:

| Notación | Descripción del proceso | Forma cualitativa del proceso | Proceso tipo: |
|---------------------|--|-------------------------------|---------------|
| 100m100nvt1q | Se calienta en 100 pasos, se mantiene en temperatura constante durante 100 pasos y se enfría en un paso. | <i>Figura 3.2</i> | <i>1.a</i> |
| 100m200nvt1q | Se calienta en 100 pasos, se mantiene en temperatura constante durante 200 pasos y se enfría en un paso. | <i>Figura 3.2</i> | <i>1.b</i> |
| 100m300nvt1q | Se calienta en 100 pasos, se mantiene en temperatura constante durante 300 pasos y se enfría en un paso. | <i>Figura 3.2</i> | <i>1.c</i> |
| 100m225q | Se calienta en 100 pasos y se enfría en 225 pasos. | <i>Figura 3.3</i> | <i>2</i> |

Tabla 3.1: Se presenta la notación que se usará, y la correspondencia con lo descrito anteriormente

Finalmente se optimiza la geometría del modelo con los mismos parámetros, es decir, se busca un estado de mínima energía relativa para tener una mayor seguridad de que la estructura obtenida es la más estable posible. Un mínimo local en la superficie de energía corresponde a una configuración geométrica más estable para los átomos del sólido. Debido a que en la superficie de energía (que representa a la estructura inicial) existen invariablemente muchos mínimos locales, no hay manera de saber cual es el mínimo que el optimizador (basado en el algoritmo BFGS⁵ de minimización) encontró. Lo único que se sabe es que éste será el mínimo más próximo al punto correspondiente a la geometría inicial [FastStructure, 1996]. Razón por la cual en este trabajo se inicia con una estructura tipo diamante pues no es una disposición estable para el bismuto y por lo tanto es más factible llegar a un mínimo local razonable más rápidamente.

Habiendo hecho todo lo anterior, se calculan las funciones de distribución radial para las muestras obtenidas y se comparan con los resultados experimentales para comprobar las estructuras generadas mediante las simulaciones realizadas.

⁵ En matemáticas, el método BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) es una técnica cuasi-Newtoniana para resolver un problema no restringido de optimización no lineal. Este se deriva del método de optimización de Newton, el cual hace una búsqueda del punto estacionario de una función (donde el gradiente sea igual a cero), asumiendo que la función puede ser aproximada localmente por su serie de Taylor a segundo orden alrededor del punto de optimización. Los Métodos cuasi-Newtonianos son una generalización del método de la secante para varias dimensiones.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Se han dado ya las bases teóricas y de instrumentación computacional con las cuales se llevan a cabo los procesos de simulación para la amorfización del bismuto en esta tesis. Antes de empezar con la disertación sobre los resultados obtenidos, debemos de precisar que no se realizó una simulación del proceso experimental, sino una simulación que pretende obtener una estructura de bismuto amorfo a partir de primeros principios. Una forma de verificar que la estructura obtenida es la adecuada, es comparar la función de distribución radial extraída de la simulación con los trabajos experimentales. En este último punto debemos decir que dentro de los trabajos experimentales que publican funciones de distribución radial para estructuras no cristalinas de bismuto, las muestras son obtenidas mediante la evaporación de una muestra sólida y depositadas por condensación en un sustrato a diferentes temperaturas. En este sentido hay un discurso en el momento de precisar si la muestra se trata de una estructura de un amorfo o de un líquido sobreenfriado, por lo que algunos caracterizan sus muestras alrededor del punto de fusión.

En este trabajo, se proponen métodos teóricos para la obtención de superceldas amorfas de *Bi* a las que se les aplica un análisis de distribución radial. A partir de los datos que arroja, se hace un estudio de la posición de los picos principales y más cualitativamente de la forma de las curvas para así validar la simulación. También se analiza el número de coordinación, que para este caso se considera como el área debajo del primer pico de la función de distribución radial $J(r)$ que se expresa como $J(r) = 4\pi\rho_{N0}r^2g(r)$.

Hay que recalcar que los trabajos experimentales con los que se comparan son de la década de los cincuenta y sesenta, siendo el más reciente de los ochenta. Sin embargo, este último se descartó por no contener información suficiente para comparar. La elección de trabajos tan poco recientes no fue premeditada, sino que se debe a que en la búsqueda bibliográfica no se encontraron trabajos más contemporáneos. Es preciso decir, que tampoco se encontraron trabajos teóricos sobre el tema, por lo que al parecer los resultados aquí obtenidos son los primeros de este tipo.

4.1 Funciones de distribución radial experimental

Como ya se ha indicado, se escoge una serie de artículos en los que se encuentran funciones de distribución radial de bismuto amorfo para comparar con los resultados de este trabajo. Los artículos encontrados hacen referencia tanto a la fase sólida como a la líquida de películas delgadas de *Bi* y toman muestras a distintas temperaturas. Algunos autores enfrían sus muestras por debajo del punto de fusión manteniendo la fase líquida. A este estado se le denomina sobreenfriado⁶ (*supercooled* en inglés).

4.1.1 Owen Chamberlain (1950)

El trabajo de Chamberlain [CHAMBERLAIN, 1950] se enfoca más al desarrollo de la parte experimental para la caracterización de líquidos, sin embargo el autor hace notar que la forma de la FDR para la estructura que analiza es similar a la de un sólido. El método de caracterización que usa está basado en la difracción de neutrones sobre una muestra de bismuto a una temperatura de 583 K.

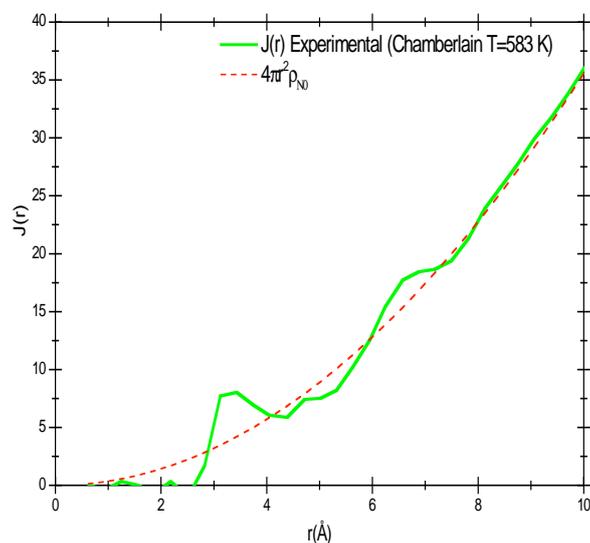


Figura 4.1: FDR experimental obtenida por Chamberlain [CHAMBERLAIN, 1950] a una temperatura de 583 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base ρ_{N0} .

⁶ Un líquido que esté por debajo de su punto de fusión se cristalizará en presencia de un cristal semilla o núcleo, alrededor del cual se pueda formar una estructura cristalina. Sin embargo, a falta de núcleos se puede mantener el mismo estado hasta llegar a la temperatura en la que se produce nucleación homogénea del cristal. La nucleación homogénea se puede producir por encima de la transición vítrea cuando el sistema es un sólido amorfo.

Chamberlain concluye que en el bismuto es difícil contar los vecinos más cercanos porque éstos no se distinguen fácilmente de los átomos que se encuentran a mayores distancias. Calcula que a 4Å hay ocho átomos y que los picos significativos se encuentran en 3.2Å y 6.7Å , y las deficiencias en 5.3Å y 7.7Å . También menciona que la estructura líquida del bismuto muestra semejanza con el bismuto sólido amorfo. Se muestra la FDR obtenida por Chamberlain en la **Figura 4.1** y los datos correspondientes en la **Tabla 4.1** al final de la sección.

4.1.2 Meiko Takagi (1955)

El trabajo de Takagi [TAKAGI, 1955] está enfocado a mostrar la dependencia de la forma en las FDRs con la temperatura. Takagi usa difracción de electrones sobre películas delgadas de *Bi* en estado sobreenfriado preparadas por evaporación, para caracterizar la muestra a temperaturas de 383 K, 403 K y 544 K (punto de fusión). El método consiste en depositar una película de bismuto en un sustrato a 673 K al cual se le hace disminuir la temperatura para cristalizar la muestra. Después se vuelve a calentar a 673 K para enfriar muy gradualmente y así obtener las muestras en su estado sobreenfriado.

Takagi reporta que para una temperatura de 383 K se observan cuatro picos en 3.3Å , 4.5Å , 5.5Å y 6.5Å (**Figura 4.2a**). El número de átomos bajo el primer pico (número de coordinación) es 6. Asimismo, reporta que a esta temperatura las posiciones y el número de átomos bajo cada pico casi son iguales que para la estructura del bismuto amorfo sólido.

El autor obtiene que para una temperatura de 403 K (**Figura 4.2b**) las posiciones de los picos son las siguientes: 3.3Å , 4.4Å , 5.2Å y 6.5Å , mientras que el número de coordinación es 6. También menciona que para esta temperatura, los picos segundo y tercero son más cercanos al origen que para una temperatura de 383 K. Las curvas para 383 K y 403 K muestran que la claridad y agudeza de los picos es más evidente a temperaturas más bajas.

Para una temperatura de 544 K (**Figura 4.2c**) obtiene que las posiciones de los picos son 3.3Å , 4.8Å (un poco desvanecido) y 6.5Å . Takagi señala que la curva que obtiene a esta temperatura es muy similar a la de Chamberlain, la cual está por arriba del punto de fusión.

Takagi menciona que el hecho de que el número de átomos bajo el primer pico sea 6 en el estado sobreenfriado (por debajo del punto de solidificación), indica que la estructura en este estado es prácticamente la misma que para la del sólido amorfo. Las gráficas obtenidas por Takagi se muestran en la **Figura 4.2**.

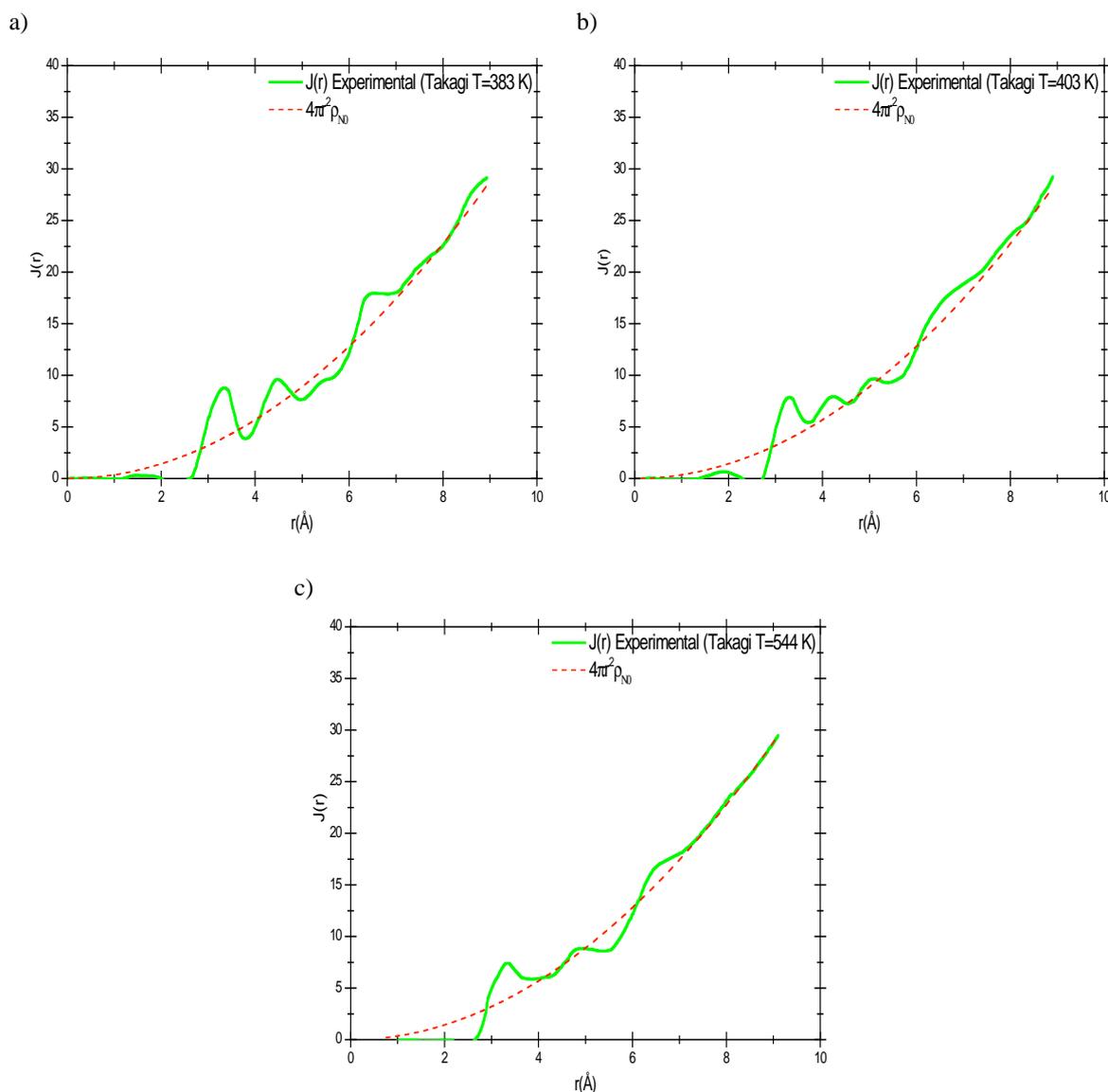


Figura 4.2: FDRs experimentales obtenida por Takagi [TAKAGI, 1955] para una temperatura de sobreenfriado de a) 383 K, b) 403 K y c) en el punto de fusión del Bi, 544 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base.

4.1.3 Satoru Fujime (1966)

En su trabajo, el autor [FUJIME, 1966] hace un estudio de caracterización por difracción de electrones de películas delgadas de bismuto preparadas por condensación a baja temperatura (*low temperature condensation*). El método consiste en evaporar bismuto y condensarlo en un sustrato a una temperatura de 4.2 K, donde se hace incidir un haz de electrones para caracterizar la película.

Fujime encuentra que las posiciones de los picos principales se localizan en 3.28\AA , 4.5\AA y 6.5\AA donde la silueta de la FDR obtenida es muy similar a la de

un líquido, como se concluye en la mayoría de los trabajos ya mencionados. Ajustando una función gaussiana al primer pico y determinando el área bajo ésta, obtiene un número de coordinación de 5.0. También utiliza otro método, el cual consiste en prolongar con una recta el primer pico hasta que corte el eje de las abscisas para así poder calcular el área debajo de la curva ajustada. Haciendo lo anterior, el número de coordinación varía hasta 5.6. Fujime utiliza dicho argumento, entre otros, para concluir que la muestra bajo estudio es un sólido amorfo, aunque la FDR obtenida tenga la silueta de una producida por un líquido, pues el número de coordinación es menor que el obtenido por los experimentos que utilizan muestras sobreenfriadas. Para este fin, el autor toma en cuenta también la desviación media de la distancia a los primeros vecinos, dada por el ancho de la gaussiana ajustada. En resumen, los resultados obtenidos por Fujime se muestran en la **Tabla 4.1** y la **Figura 4.3**.

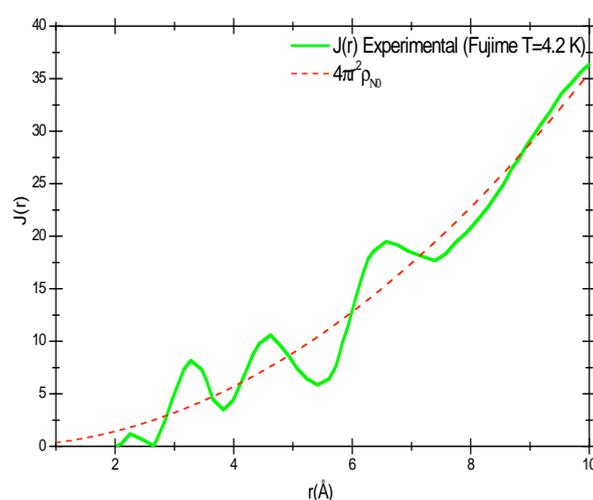


Figura 4.3: FDR experimental obtenida por Fujime. [FUJIME, 1966] para una temperatura de 4.2 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base.

4.1.4 H. Richter (1969)

Richter [RICHTER, 1969] determina la FDR reducida $G(r)$ para una muestra de *a-Bi* sólido basándose en los datos obtenidos en el trabajo de Buckel [BUCKEL, 1954]. Por su parte, Buckel obtiene el patrón de difracción depositando una película de bismuto en un sustrato a 4.2 K en la que hace incidir electrones para caracterizarla. En su análisis, Richter argumenta que la estructura del sólido amorfo tiene una doble estructura, al igual que la del líquido, con una periodicidad dada en términos de la distancia del primer pico [RICHTER, 1969]. Con esto argumenta que el análisis de distribución radial que hace este autor junto con Steeb [RICHTER, 1958], sugiere que el estado de agregación atómica en la fase metaestable (amorfa) muestra un halo muy similar al de la fase líquida. En su

análisis obtienen que el pico principal en la FDR se encuentra en 3.32\AA y el número de coordinación estimado es de 6.7.

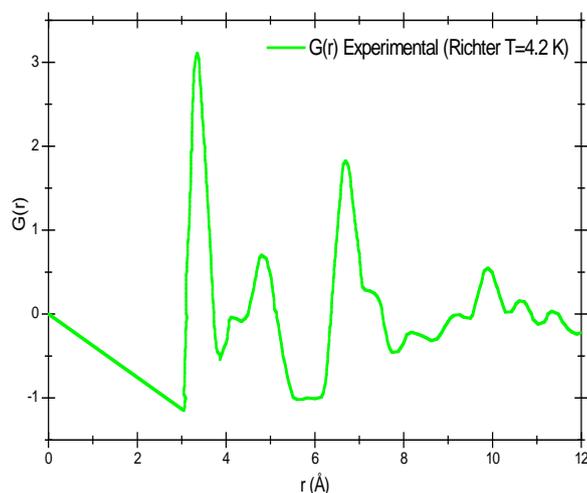


Figura 4.4: FDR experimental obtenida por Richter [RICHTER, 1969] a partir del trabajo experimental de Buckel. [BUCKEL, 1955] para una temperatura de 4.2 K.

Todos los resultados anteriores se resumen en la siguiente tabla.

| Autor | Estado de la muestra | Temperatura (K) | Primer pico | | Distancia segundo pico (Å) | Distancia Tercer pico (Å) | Radiación |
|-------------|-----------------------|-----------------|---------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------|
| | | | Distancia (Å) | Número de coordinación n | | | |
| Chamberlain | Líquido | 583 | 3.2 | 8 | --- | 6.7 | N |
| Takagi | Líquido sobreenfriado | 383 | 3.3 | 6 | 4.5 | 5.5 (6.5) | E |
| | | 403 | 3.3 | 6 | 4.4 | 5.2 (6.7) | |
| | | 544 | 3.3 | 8 | 4.8 | 6.5 (6.5) | |
| Fujime | Sólido amorfo | 4.2 | 3.28 | 5.1-5.6 | 4.5 | 6.5 | E |
| Richter | Sólido amorfo | 4.2 | 3.32 | 6.7 | 4.7 | 6.7 | E |

Tabla 4.1: Se muestra en resumen los resultados obtenidos por cada experimental, así como el método utilizado para la caracterización (N = neutrones, E = electrones). Entre paréntesis se encuentran las posiciones que Takagi reporta como cuartos picos, sin embargo en este trabajo se usan para comparar nuestros terceros picos.

4.2 Resultados de la simulación

A continuación se presentan las figuras y gráficas de los resultados obtenidos al aplicar el método descrito en la última sección del Capítulo 3. La notación usada fue presentada anteriormente en la **Tabla 3.1**.

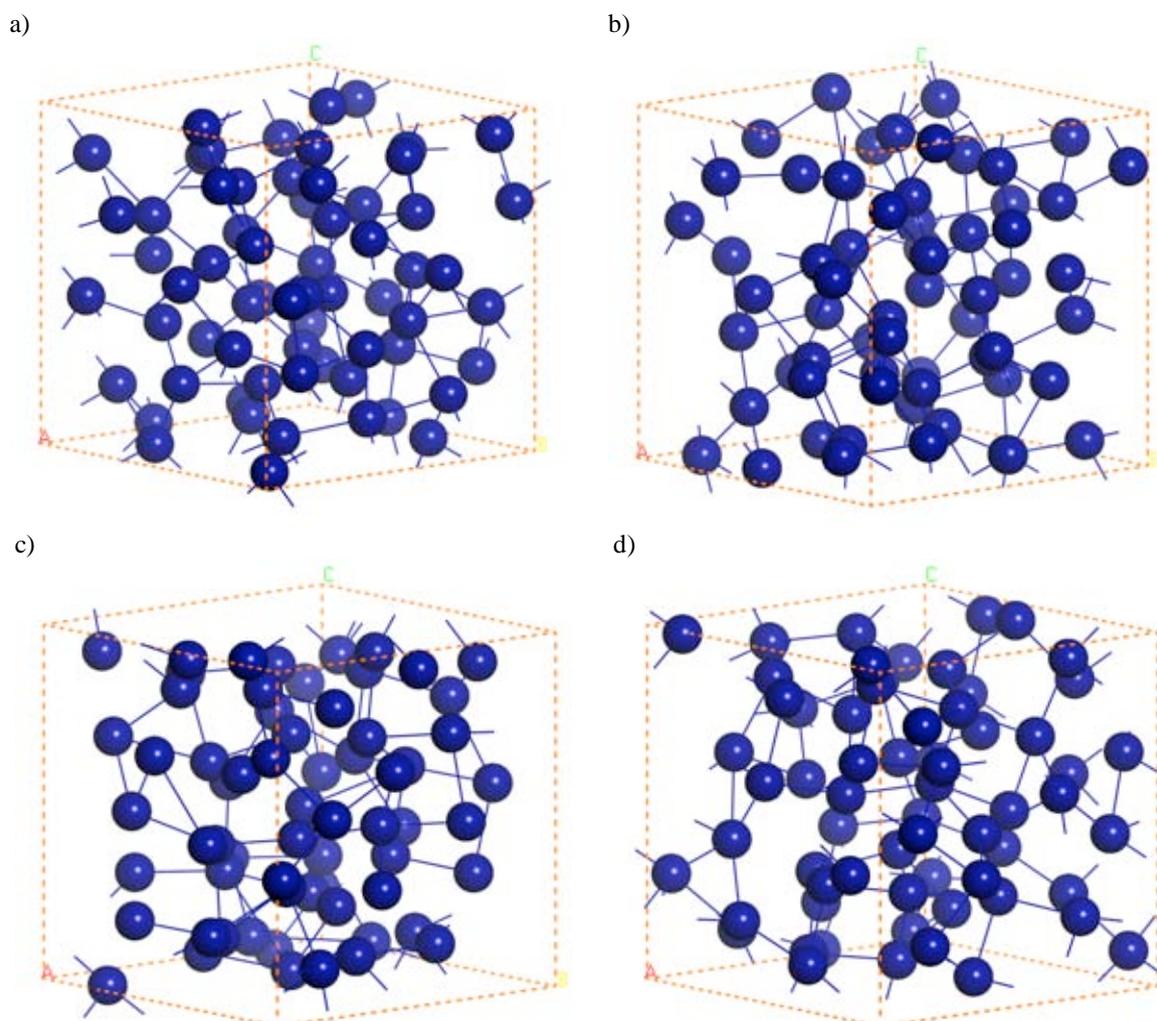


Figura 4.5. Superceldas amorfas de 64 átomos de bismuto al finalizar el proceso: a)100m100nvt1q, b)100m200nvt1q, c)100m300nvt1q, d)100m225q

De las celdas amorfas representadas en la **Figura 4.5** se obtienen las FDRs que se muestran en la **Figura 4.6**. A los datos de la FDR derivados de la simulación se les realiza un suavizado mediante una Transformada Rápida de Fourier a 3 puntos (3pFFT) en Origin Lab 7.1, un software para análisis de datos. Lo anterior para que el efecto de tener pocos átomos sea minimizado, esto es, para simular superceldas con un número muy grande de átomos.

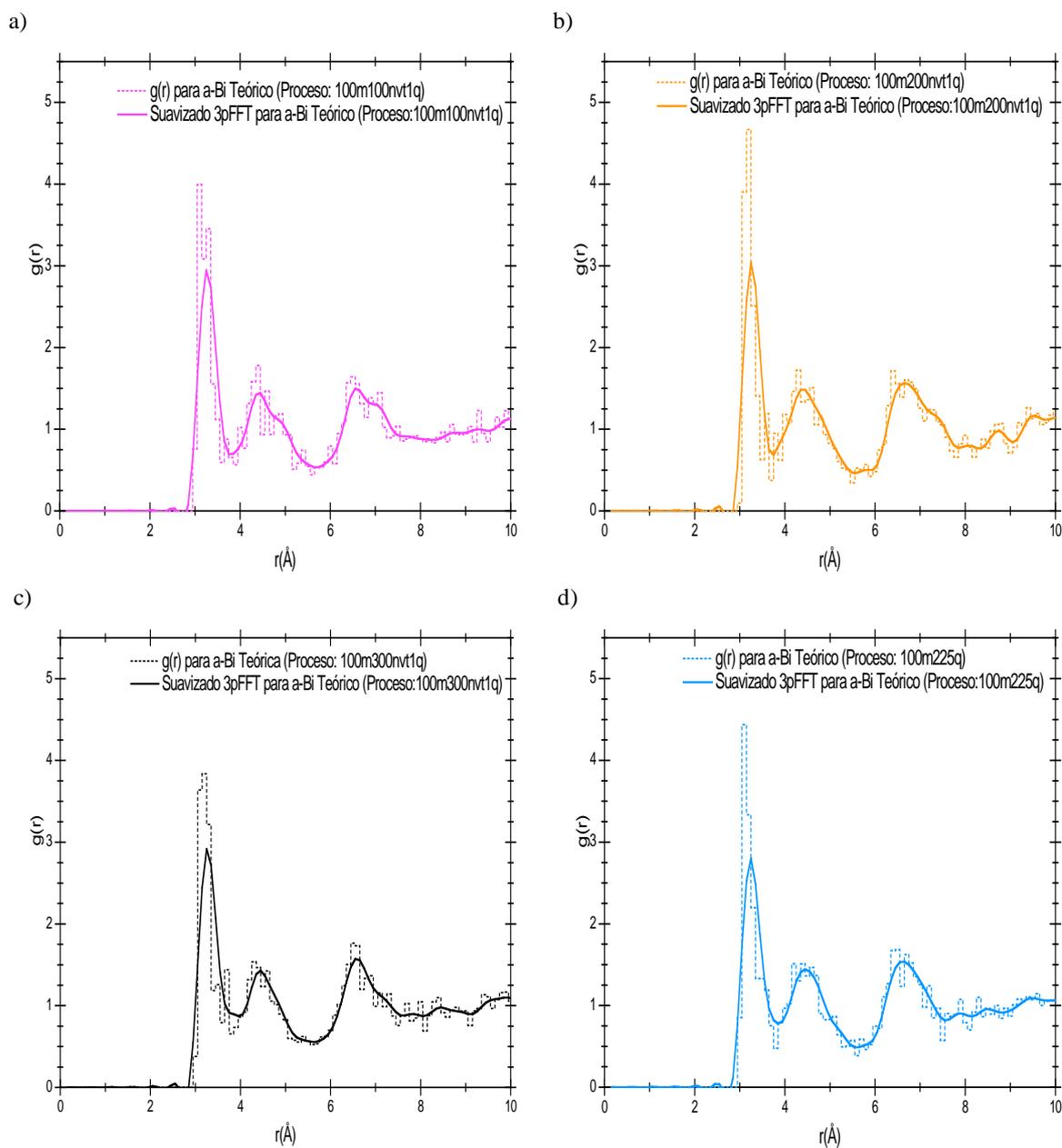


Figura 4.6: FDRs Teóricas obtenidas en este trabajo para los procesos: a) 100m100nvt1q, b) 100m200nvt1q, c) 100m300nvt1q, d) 100m225q. Las líneas punteadas se refieren a los datos obtenidos directamente del cálculo computacional. La línea continua se refiere al suavizado mediante una Transformada Rápida de Fourier a 3 puntos.

La comparación entre las curvas suavizadas de las FDRs en los distintos procesos se muestra en la **Figura 4.7**.

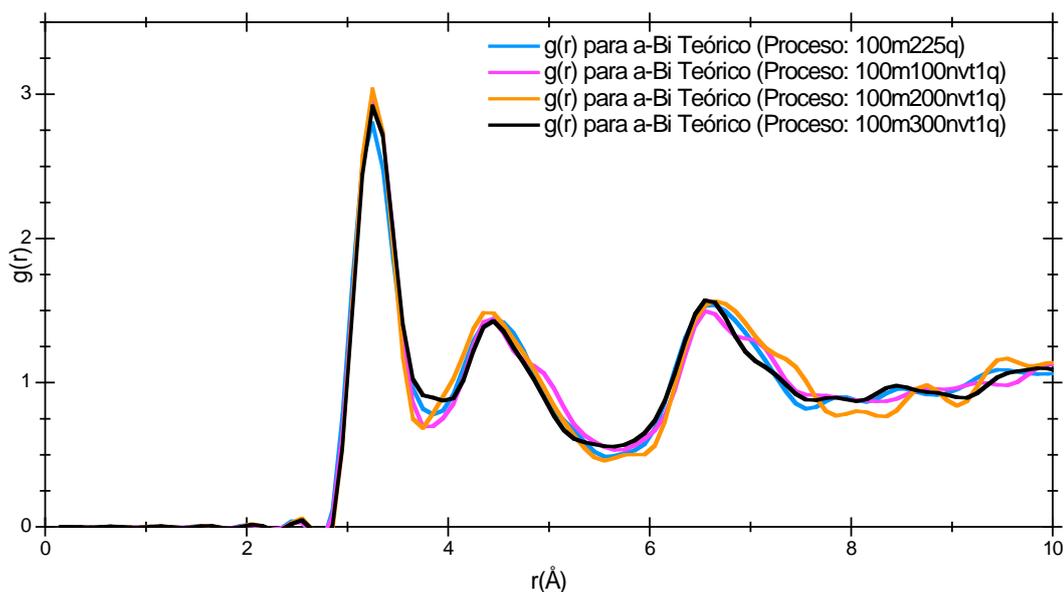


Figura 4.7: Comparación de FDRs teóricas obtenidas en este trabajo para todos los procesos.

Como se puede observar en la figura anterior los cuatro procesos presentan un comportamiento muy similar. En la **Tabla 4.2** se describen las posiciones de los picos para cada proceso.

| Proceso $g(r)$ | Posición del pico (Å) | | |
|-------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| | Primer pico | Segundo pico | Tercer pico |
| 100m100nvt1q | 3.25 | 4.45 | 6.55 |
| 100m200nvt1q | 3.25 | 4.35 | 6.65 |
| 100m300nvt1q | 3.25 | 4.45 | 6.55 |
| 100m225q | 3.25 | 4.45 | 6.65 |

Tabla 4.2: Se presenta la comparación entre los picos para las FDRs teóricas obtenidas para cada tipo de proceso descrito en este trabajo. Las posiciones de los picos se tomaron para el valor más alto del intervalo, pues para algunas gráficas existen protuberancias cercanas.

Sin embargo algunas cantidades proporcionadas en los textos de los autores son referidas a las gráficas $J(r)$. Por esta razón también se convirtieron las gráficas de las simulaciones a esta forma, de donde se obtuvieron los datos para comparar con Takagi y Chamberlain y a partir de las cuales se determinará el número de coordinación. En la **Figura 4.8** se muestran dichas gráficas.

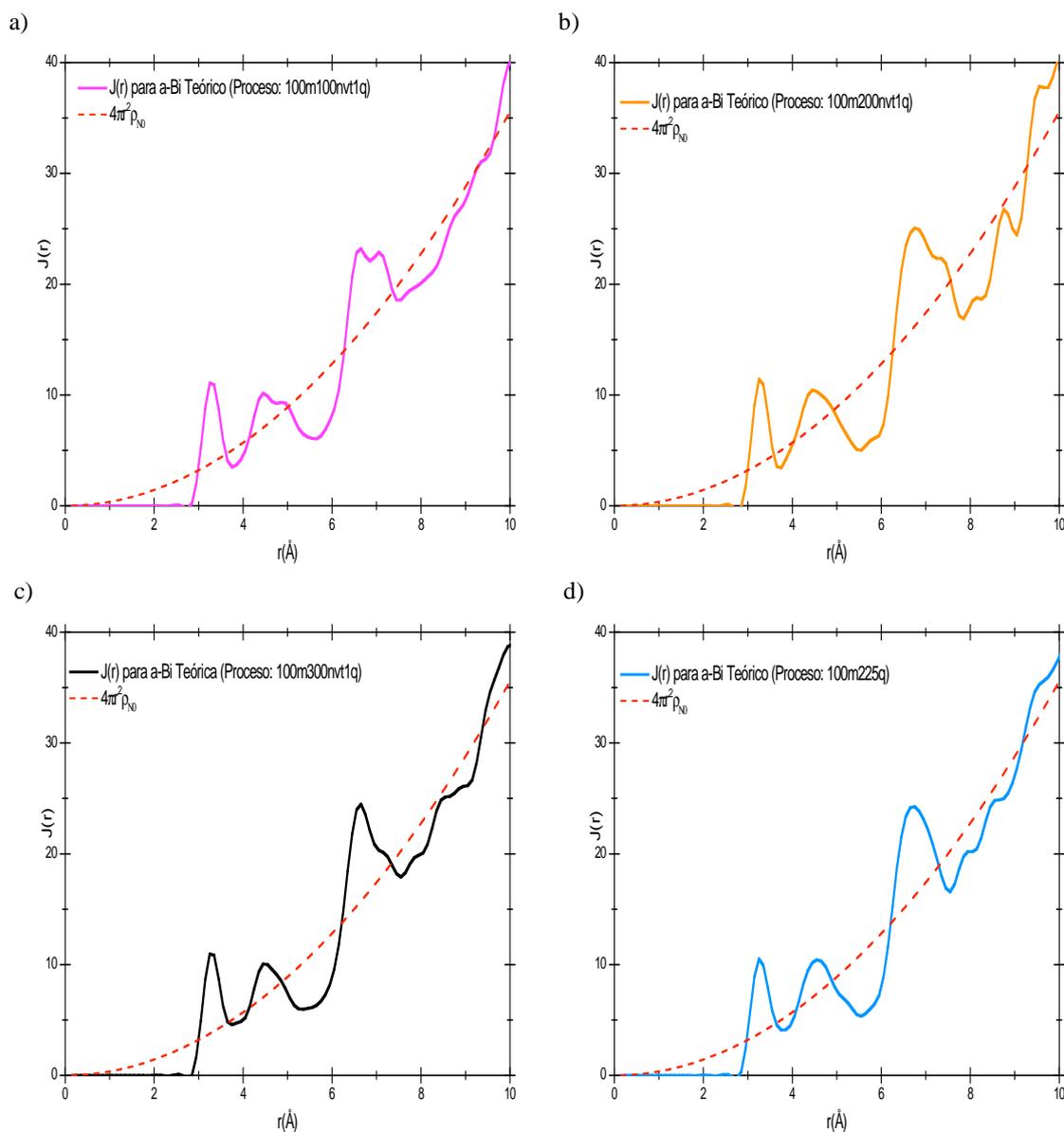


Figura 4.8: $J(r)$ teóricas obtenidas en este trabajo para los procesos: a) 100m100nvt1q, b) 100m200nvt1q, c) 100m300nvt1q, d) 100m225q. Las líneas punteadas se refieren a la densidad base.

| Proceso $J(r)$ | Posición del pico (Å) | | |
|-------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| | Primer pico | Segundo pico | Tercer pico |
| 100m100nvt1q | 3.25 | 4.45 | 6.65 |
| 100m200nvt1q | 3.25 | 4.45 | 6.75 |
| 100m300nvt1q | 3.25 | 4.45 | 6.65 |
| 100m225q | 3.25 | 4.55 | 6.75 |

Tabla 4.3: Se presenta la comparación en los picos para las $J(r)$ teóricas obtenidas para cada tipo de proceso descrito en este trabajo. Las posiciones de los picos se tomaron para el valor más alto del intervalo, pues para algunas gráficas existen protuberancias cercanas.

Teniendo en esta forma las FDRs es factible computar el número de coordinación a través del cálculo del área bajo el primer pico de la función $J(r)$ y tomando como límite superior de integración el primer mínimo de dichas gráficas. En la **Tabla 4.4** se presentan los resultados del cálculo para el número de coordinación de todas las muestras obtenidas en este trabajo.

| Proceso | Número de coordinación |
|--------------|------------------------|
| 100m100nvt1q | 5.9 |
| 100m200nvt1q | 5.8 |
| 100m300nvt1q | 5.9 |
| 100m225q | 5.8 |

Tabla 4.4: Se presenta el número de coordinación calculado a partir de las $J(r)$'s teóricas obtenidas en este trabajo.

Como primer paso analizaremos los procesos 100m100nvt1q, 100m200nvt1q y 100m300nvt1q. En el primer caso podemos notar que para el segundo y tercer pico existen protuberancias (ver **Figura 4.8 a**)), quizá relacionadas con el tiempo que se dejó relajar (100 pasos a temperatura constante en 540 K). Debido a que estos máximos nos muestran las posiciones de los segundos y terceros vecinos, no parece haber razón para un protuberancia a una distancia tan cercana, lo que nos deja ver que la estructura no está lo suficientemente amorfa; esas “anomalías” podrían ser reminiscencias de la estructura cristalina. Una manera de comprobarlo es verificar que las posiciones de éstas corresponden a picos en la muestra cristalina real. A continuación se coteja esta aseveración tomando las posiciones de los picos del cristal de bismuto en su forma natural (grupo espacial $R\bar{3}m$ [WYCKOFF, 1963]) y las gráficas para los procesos 100m100nvt1q y 100m200nvt1q.

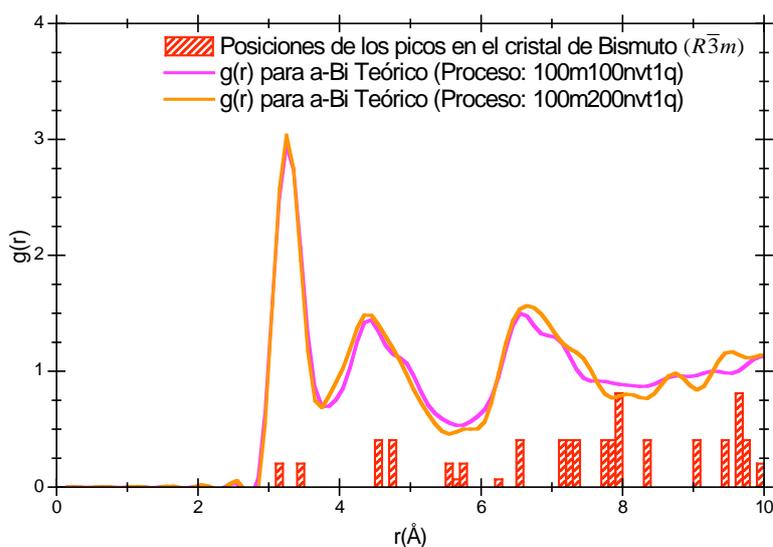


Figura 4.9: Comparación de FDRs teóricas obtenidas en este trabajo para los procesos 100m100nvt1q y 100m200nvt1q con las posiciones de los picos cristalinos.

En la **Figura 4.9** se puede apreciar que alrededor de 4.5\AA existen dos picos para la muestra cristalina, mismos que corresponden al segundo pico de las FDRs. Esto indica que es factible que las protuberancias tengan su origen en remanentes cristalinos en la estructura amorfa para dichos procesos. Sin embargo no existe una clara relación entre el tercer pico y los picos cristalinos alrededor de él. Por tal razón se decide dejar que el modelo evolucione por un periodo más prolongado a temperatura constante, lo que da lugar al proceso 100m200nvt1q. Aunque así la protuberancia del segundo pico desaparece, éste se desplaza hacia la izquierda dando como resultado una diferencia de 2.2% con respecto a la posición del segundo pico para 100m100nvt1q y persistiendo una protuberancia en el tercer pico, aunque menos visible (ver **Figuras 4.10 a) y b)**).

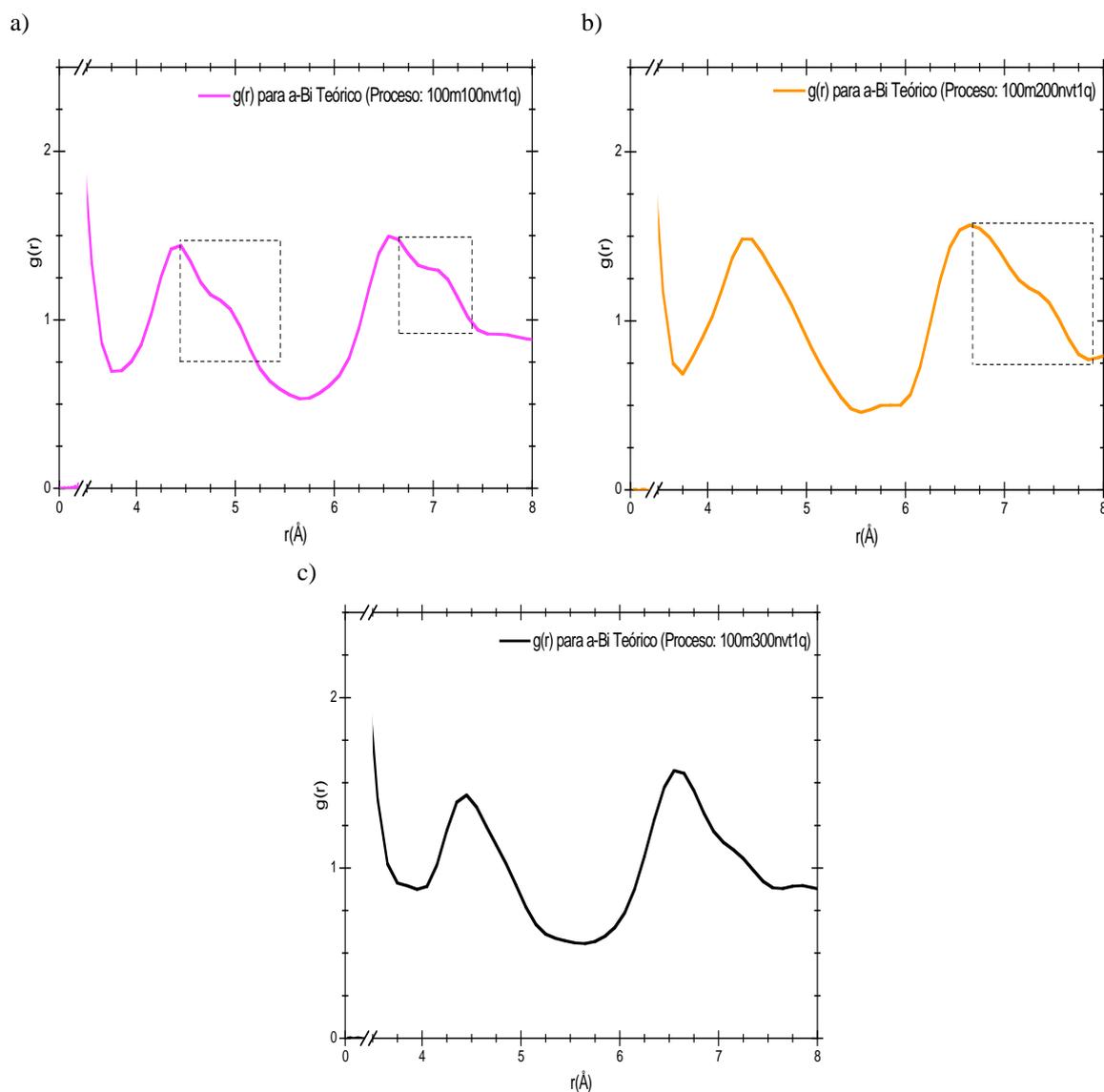


Figura 4.10: Segundo y tercer pico en la FDR para los procesos **a)** 100m100nvt1q, **b)** 100m200nvt1q, **c)** 100m300nvt1q. Se muestran las protuberancias encerradas por líneas punteadas

Para tratar de eliminar dicha protuberancia se aumentó una vez más el número de pasos en temperatura constante llegando así al proceso 100m300nvt1q. En la **Figura 4.10 c** se puede ver que las protuberancias se han desvanecido casi del todo, además la posición del segundo pico regresó a la posición que tenía en el proceso 100m100nvt1q. Así, podría decirse que la muestra que se obtuvo con el último proceso tiene menos características de un cristal que las de los procesos 100m100nvt1q y 100m200nvt1q; por tanto se tomará 100m300nvt1q como representativo de esta forma de procesos.

Por otra parte, si comparamos el proceso 100m225q con el 100m300nvt1q (**Figura 4.11**) podemos notar que las diferencias en la forma son mínimas en el primero y segundo pico, sin embargo presentan una discrepancia de 1.5% en la posición del máximo del tercer pico. Estos dos procesos son los que se tomarán para comparar con los experimentos.

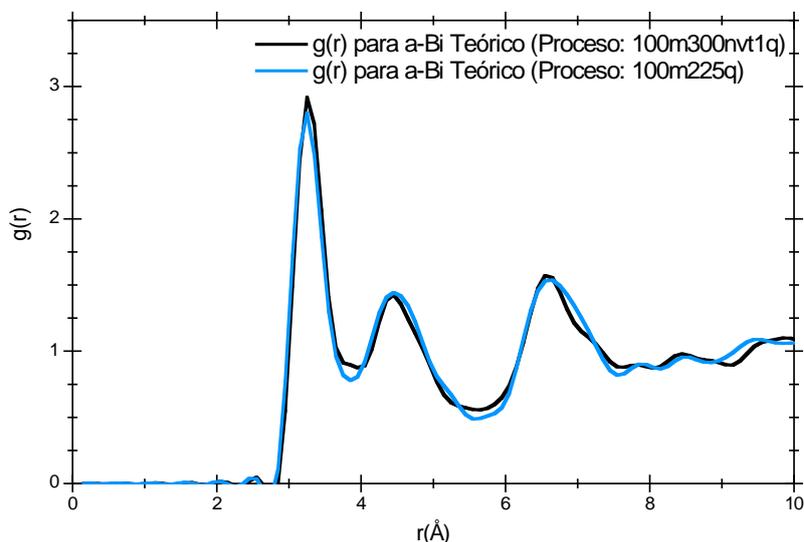


Figura 4.11: Comparación de FDRs teóricas obtenidas en este trabajo para los procesos los procesos 100m300nvt1q y 100m225q.

Para poder comparar las gráficas $g(r)$ anteriores con las experimentales, las cuales se pueden encontrar en la forma $g(r)$, $G(r)$ o $J(r)$, es necesario transformarlas a la misma representación. Se elige la forma $g(r)$ pues así es mucho más evidente la posición de los picos y, por lo tanto, más fácil la comparación.

Para transformar los datos experimentales se utilizaron las siguientes relaciones:

- Para los experimentos de Chamberlain, Takagi y Fujime se usó la expresión

$$J(r) = 4\pi\rho_{N_0}r^2g(r). \quad (4.1)$$

- Para el caso de Richter se utilizó

$$\begin{aligned}
 G(r) &= 4\pi r [\rho_{N_0} g(r) - \rho_{N_0}] \\
 &= \frac{1}{r} [J(r) - 4\pi r \rho_{N_0}]
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

En las ecuaciones anteriores, ρ_{N_0} es la densidad numérica promedio descrita en la ecuación (1.34) y en este caso fue tomada como la densidad del cristal dando un valor de 0.0283 \AA^{-3} . La suposición de que la densidad es la misma que la del cristal puede afectar seriamente la estimación experimental del número de coordinación [FUJIME, 1966]. Sin embargo, gracias a que en la simulación es posible estimar la densidad numérica ρ_{N_0} dicho cálculo es mas confiable ya que para este caso la densidad no cambia pues se tiene un número fijo de átomos en un volumen constante.

Al transformar las gráficas experimentales podemos hacer las comparaciones como se muestra a continuación.

4.2.1 Comparación con Chamberlain (1950)

Aunque el trabajo de Chamberlain está enfocado a la caracterización de líquidos, tomaremos sus resultados para comparar con las muestras obtenidas, con el fin de descartar que los modelos presentados en esta tesis representen líquidos.

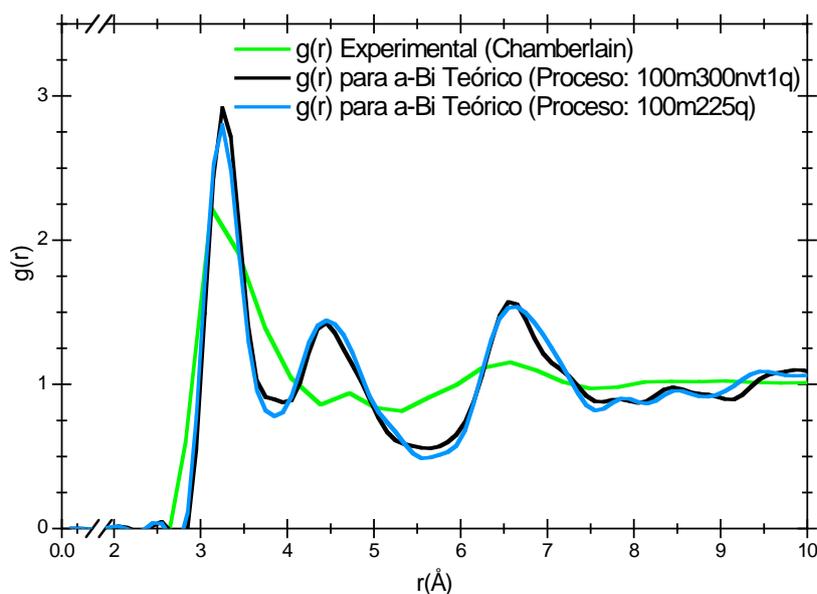


Figura 4.12: Comparación de FDRs para el experimento de Chamberlain y los procesos 100m300nvt1q y 100m225q.

En la **Figura 4.12** es evidente la falta de estructura para la muestra experimental obtenida por Chamberlain, que es una característica propia de los líquidos. Esto se nota en la poca definición de los picos para los segundos y terceros vecinos, en comparación con las gráficas para esta simulación. No obstante, las posiciones en los picos son muy similares como se muestra en la **Tabla 4.5**. Lo anterior será discutido en los comentarios finales para precisar detalles.

| | Discrepancia en la posición del primer pico | | Discrepancia en la posición del segundo pico | | Discrepancia en la posición del tercer pico | |
|--------------|---|--------------|--|--------------|---|--------------|
| | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia |
| Chamberlain | 3.2 Å | --- | 4.7 Å | --- | 6.7 Å | --- |
| 100m300nvt1q | 3.25 Å | (1.5%) | 4.45 Å | (5.6%) | 6.55 Å | (2.3%) |
| 100m225q | 3.25 Å | (1.5%) | 4.45 Å | (5.6%) | 6.65 Å | (0.8%) |

Tabla 4.5: Se presenta la discrepancia en los tres picos principales para las FDRs teóricas respecto a los datos experimentales obtenidos por Chamberlain.

4.2.2 Comparación con Takagi (1955)

Dado que Takagi reporta varias temperaturas para sus muestras sobreenfriadas, se eligieron aquellas donde la temperatura fuera mas baja y/o cercana al punto de fusión (544 K). En la serie de gráficas mostradas en la **Figura 4.13** se puede notar que al acercarse la temperatura al punto de fusión, la silueta de la FDR experimental va perdiendo definición en cuanto a los picos se refiere.

Además, hay que destacar que para la temperatura de 383 K (ver **Figura 4.13 a**)) las formas de las FDRs experimental y simulacionales son muy similares por lo menos en lo que se refiere al primer y segundo pico, asimismo se observa una discrepancia de a lo más 1.1% en la posición para estos picos. Según Fujime, el tercer pico que reporta Takagi es característico de la fase sobreenfriada del bismuto y se localiza a una distancia aproximada de 5.5 Å. Este no será tomado en cuenta para la comparación pues no es significativo, así, las comparaciones se harán tomando en cuenta la posición del cuarto pico que es mucho más significativo. La discrepancia en la posición del tercer pico aumenta hasta un 3.7% para el proceso 100m225q y tiene un mejor acuerdo con el proceso 100m300nvt1q, con una discrepancia de 2.3%. Cabe mencionar que para la temperatura experimental de 403 K (**Figura 4.13 b**)), alrededor de la posición del segundo pico, aparecen dos picos suplentes por lo que se toma la distancia al primero de éstos para comparar.

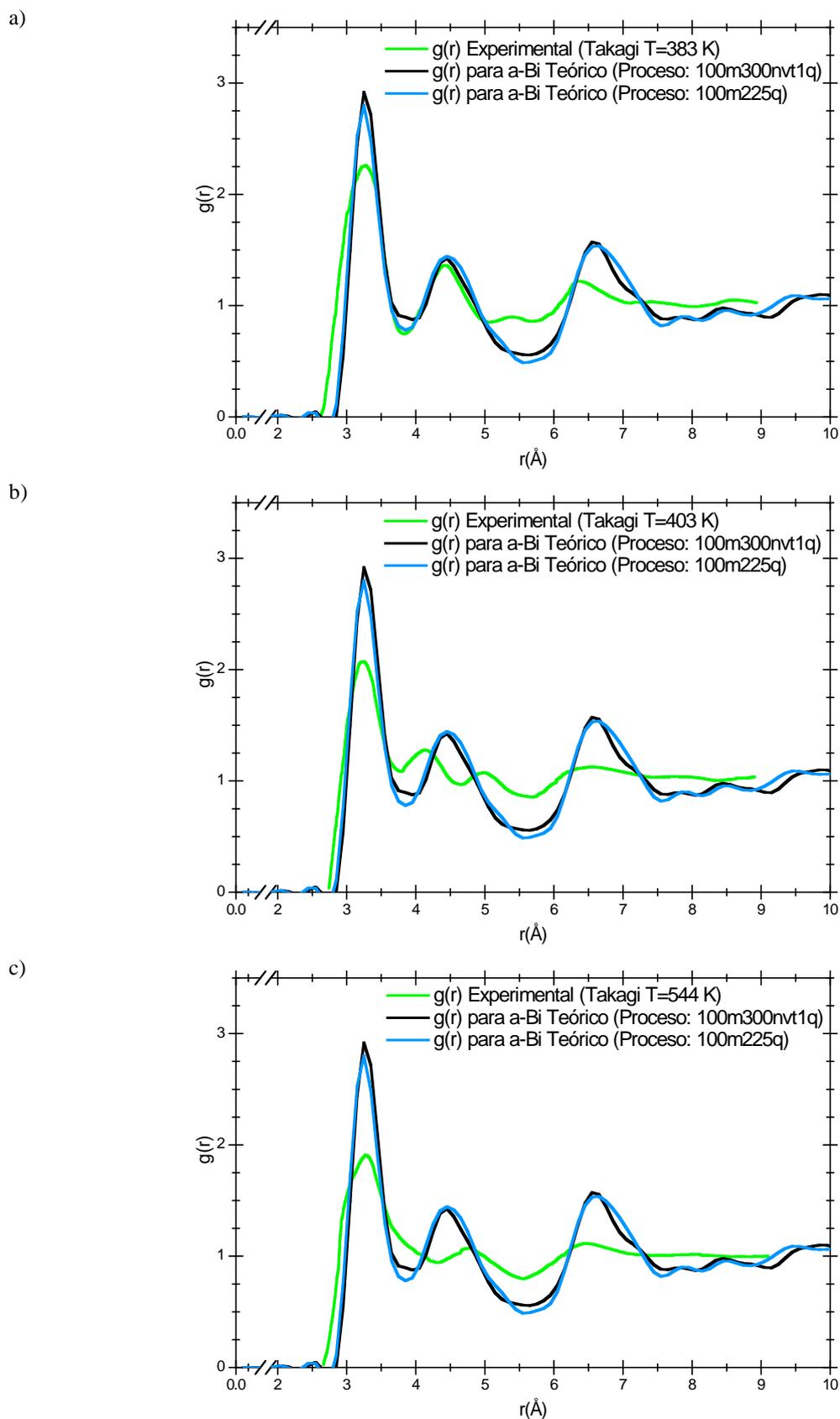


Figura 4.13: Comparación de las FDRs para el experimento de Takagi y los procesos 100m300nvt1q y 100m225q, para distintas temperaturas de sobreenfriado, a) 383 K, b) 403 K y c) 544 K.

Para la temperatura más alta (ver *Figura 4.13 c*) se puede apreciar la pérdida de estructura en la gráfica experimental, asegurando más aún que las simulaciones encajan mejor para el comportamiento de un material que se encuentra por debajo de su temperatura de fusión. Las discrepancias se resumen en la *Tabla 4.6*.

| | Discrepancia en la posición del primer pico | | Discrepancia en la posición del segundo pico | | Discrepancia en la posición del tercer pico | |
|----------------|---|--------------|--|--------------|---|--------------|
| | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia |
| Takagi T=383 K | 3.3 | | 4.5 | | 6.5 | |
| 100m300nvt1q | 3.25 | (1.5%) | 4.45 | (1.1%) | 6.65 | (2.3%) |
| 100m225q | 3.25 | (1.5%) | 4.55 | (1.1%) | 6.75 | (3.7%) |
| Takagi T=403 K | 3.3 | | 4.4 | | 6.7 | |
| 100m300nvt1q | 3.25 | (1.5%) | 4.45 | (1.1%) | 6.65 | (0.8%) |
| 100m225q | 3.25 | (1.5%) | 4.55 | (3.3%) | 6.75 | (0.7%) |
| Takagi T=544 K | 3.3 | | 4.8 | | 6.5 | |
| 100m300nvt1q | 3.25 | (1.5%) | 4.45 | (7.9%) | 6.65 | (2.3%) |
| 100m225q | 3.25 | (1.5%) | 4.55 | (5.5%) | 6.75 | (3.7%) |

Tabla 4.6: Se presentan las posiciones y las discrepancias en los tres picos principales para las FDRs teóricas respecto a los datos experimentales obtenidos por Takagi a diferentes temperaturas. En el caso de los segundos picos experimentales, en los que se presenta más de una protuberancia, el primero es el que se tomará como el pico de referencia.

4.2.3 Comparación con Fujime (1966)

En general la comparación con Fujime resulta ser la menos dispar. Esto se debe a que Fujime es el único que comprueba que su muestra se trata de *a-Bi* sólido, y como en las simulaciones nunca se llega al punto de fusión del *Bi* se puede asegurar que nuestra supercelda representa una muestra de *a-Bi* sólido.

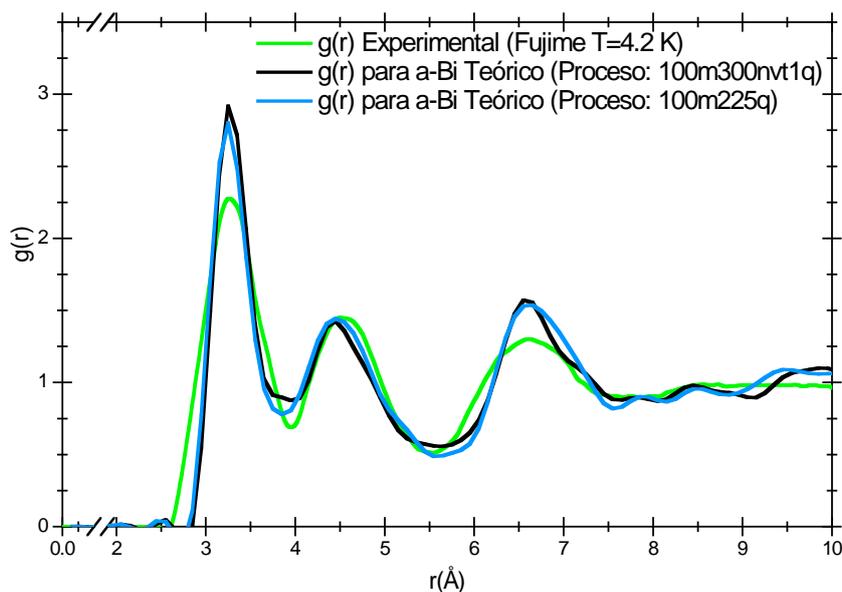


Figura 4.14: Comparación de FDRs teóricas obtenidas en este trabajo para los procesos 100m300nvt1q y 100m225q y el experimento de Fujime.

Si bien todos los autores mencionan que las FDRs para el *Bi* sobreenfriado son muy similares a las del amorfo, la comparación con los resultados de Fujime encaja mejor con las simulaciones teniendo discrepancias alrededor del 1% para el primero y segundo pico y a lo más del 2.3% para el tercer pico. Se puede observar que, a diferencia de la gráfica de Takagi para una temperatura de 383 K (**Figura 4.13a**), el tercer pico para el experimento de Fujime se encuentra mejor definido. Esto concuerda bien con la simulación y da un buen argumento para asegurar que las muestras de Fujime son bismuto amorfo sólido.

Las posiciones de los picos y las discrepancias de las simulaciones con el experimento de Fujime se presentan en la **Tabla 4.7**.

| | Discrepancia en la posición del primer pico | | Discrepancia en la posición del segundo pico | | Discrepancia en la posición del tercer pico | |
|------------------|---|--------------|--|--------------|---|--------------|
| | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia |
| Fujime (T=4.2 K) | 3.28 | | 4.5 | | 6.5 | |
| 100m300nvt1q | 3.25 | (0.9%) | 4.45 | (1.1%) | 6.55 | (0.8%) |
| 100m225q | 3.25 | (0.9%) | 4.45 | (1.1%) | 6.65 | (2.3%) |

Tabla 4.7: Se presentan las posiciones y las discrepancias en los tres picos principales para las FDRs teóricas respecto a los datos experimentales obtenidos por Fujime.

4.2.4 Comparación con Richter (1969)

Richter argumenta que la muestra de Buckel a la cual hace su análisis es sólida amorfa y tiene características de líquido sobreenfriado. Al observar la comparación (**Figura 4.15**) podemos notar que, a diferencia de Fujime, la semejanza no es tan buena. Para este experimento los picos muestran fuertes signos de estructura cristalina, que pueden ser observados en los picos secundarios alrededor de la distancia al segundo y tercer pico. Así, aunque los resultados de Richter parecen tener una cierta reminiscencia de la estructura cristalina, las gráficas obtenidas de la simulación son coherentes con el experimento, al menos dentro de un rango aceptable para las posiciones de los picos.

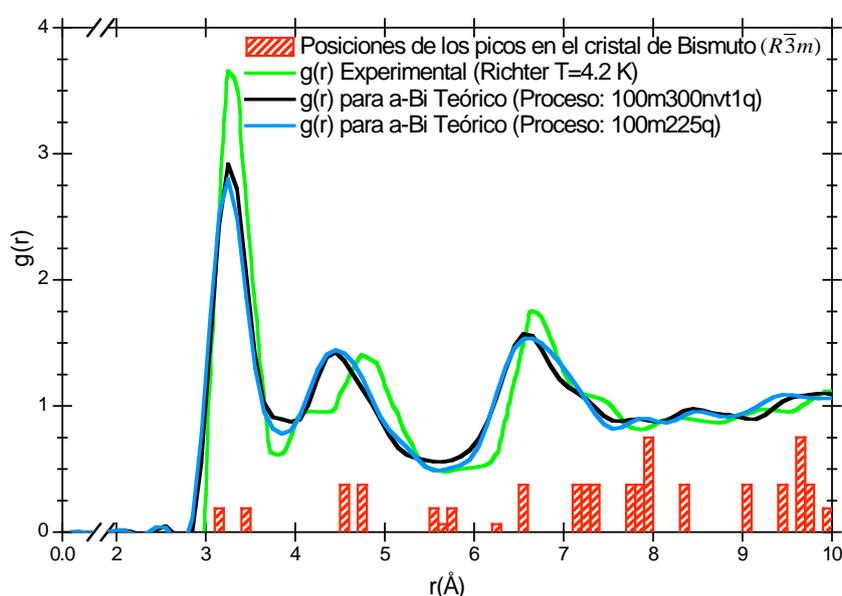


Figura 4.15: Comparación de FDRs teóricas obtenidas en este trabajo para los procesos 100m300nvt1q y 100m225q y el experimento de Richter. Se presenta también la comparación con los picos en la muestra cristalina.

Las posiciones de los picos y las discrepancias de las simulaciones con el experimento de Richter se presentan en la **Tabla 4.8**.

| | Discrepancia en la posición del primer pico | | Discrepancia en la posición del segundo pico | | Discrepancia en la posición del tercer pico | |
|-------------------|---|--------------|--|--------------|---|--------------|
| | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia | Posición | Discrepancia |
| Richter (T=4.2 K) | 3.32 | | 4.7 | | 6.7 | |
| 100m300nvt1q | 3.25 | (2.2%) | 4.45 | (5.6%) | 6.55 | (2.3%) |
| 100m225q | 3.25 | (2.2%) | 4.45 | (5.6%) | 6.65 | (0.8%) |

Tabla 4.8 Se presentan las posiciones y las discrepancias en los tres picos principales para las FDRs teóricas respecto a los datos experimentales obtenidos por Richter.

Como se habrá notado, la comparación tanto con líquidos, líquidos sobreenfriados y sólidos amorfos arroja resultados próximos en cuanto a la posición de los picos se refiere. Las discrepancias no van más allá de 2.5% para el primer pico y menores al 8% y 4% para el segundo y tercer pico respectivamente. En este sentido hay que tener cuidado en el significado de los resultados, pues como se obtuvieron al comparar directamente con fases distintas sólo refuerza el hecho de que las tres FDR son similares. Sin embargo, es claro que la forma de las FDR para cada fase tiene sus propias distinciones. Para la fase líquida y líquida sobreenfriada, los picos tienden a perderse a partir de la distancia a segundos vecinos, lo que hace notoria la falta de estructura a segundos y terceros vecinos. Para el caso de la fase sólida (amorfa) los picos son notorios hasta una distancia de terceros vecinos, es decir, existen tres picos muy bien definidos tendiendo a perderse a partir de este punto. Lo anterior es concluyente si tomamos en cuenta que en nuestras simulaciones nunca se sobrepasa el punto de fusión, reforzando la validez del experimento de Fujime y asegurando que su experimento y las simulaciones hechas en este trabajo son sólidas amorfas. En el caso de Richter podemos suponer que la estructura que propone no es completamente amorfa pues posee muchas protuberancias y muy marcadas alrededor de los primeros picos, además de otros picos a distancias mayores que los terceros vecinos.

También es concluyente que el número de coordinación es menor que 6 para el caso de las simulaciones, pues para el caso del bismuto cristalino ($R\bar{3}m$) hay una distancia de tan solo 0.3 Å entre las posiciones de los picos de los primeros y segundos vecinos, lo que propicia que en la fase amorfa los dos primeros picos (tres átomos por cada uno) de la estructura cristalina contribuyan al primer pico de la FDR de la estructura amorfa. Esto da lugar a que el número de coordinación de la fase amorfa aumente de 3 a 6. Esto coincide con casi todos los experimentos, validando la simulación y reafirmando que no importa de qué estructura se parta para obtener el amorfo, las características finales no se verán afectadas [ROMERO, 2004].

El número de coordinación también fue calculado por otros métodos (ver Apéndice C) para tener un análisis más completo y aminorar la ambigüedad del cálculo. Lo más relevante de los resultados es que el número de coordinación calculado por todos los métodos está entre 4 y 6 para todas nuestras muestras. Cabe mencionar que el cálculo del número de coordinación hecho por Fujime es muy cercano a los valores que se tienen para las simulación tomando en cuenta el método descrito en éste apéndice (integración hasta el primer mínimo).

Conclusiones

Se propusieron métodos para la amorfización de superceldas de bismuto de 64 átomos por medio de simulación computacional *ab initio*. Los métodos consisten en hacer variaciones de la temperatura a un arreglo inicial de átomos ocasionando el desordenamiento de la estructura. El análisis estructural de los modelos obtenidos es comparable con las estructuras reales tomando en cuenta lo siguiente:

- ▼ La comparación tanto con líquidos, líquidos sobreenfriados y sólidos amorfos tiene un buen acuerdo en la posición de los picos, pues las discrepancias no van más allá de 3% para el primer pico y menores al 8% y 4% para el segundo y tercer pico respectivamente. Esto refuerza el hecho de que las FDR para cada fase son similares en las posiciones de los picos; sin embargo, la forma cambia notablemente para cada fase. Tomando en cuenta esto, y debido a que en nuestras simulaciones nunca se sobrepasa el punto de fusión, se puede validar este trabajo con experimento de Fujime y decir que las estructuras obtenidas representan sólidos amorfos. En el caso de Richter podemos suponer que la estructura que propone no es completamente amorfa pues posee muchas protuberancias y muy marcadas alrededor de los primeros picos. Además presenta otros picos a distancias mayores que los terceros vecinos, lo que indica fuertes vestigios de estructura cristalina en la muestra. Las formas de las FDR's de las simulaciones tienen tres picos bien definidos, característicos de los sólidos amorfos.
- ▼ Para los modelos obtenidos el número de coordinación calculado es menor que 6, esto valida aún más la simulación pues para el caso del bismuto cristalino ($R\bar{3}m$) las distancias a los primeros y segundos vecinos (seis átomos en total) son muy similares, lo que favorece que para la fase amorfa éstas se unan para formar el primer pico de la FDR.
- ▼ El número de coordinación también fue calculado por varios métodos, y se encontró que este número está entre 4 y 6 átomos para todas las muestras. Esto indica que el modelo es válido, pues en promedio los átomos en la simulación cumplen con la coordinación natural del *Bi*.

Cabe mencionar que el cálculo del número de coordinación hecho por Fujime es muy cercano a los valores que se tienen para las simulación tomando en cuenta el método descrito en esta sección (integración hasta el primer mínimo).

- ▼ En lo que respecta al proceso 100m225q, las diferencias con la FDR experimental son a lo más de 2.3% para los tres picos principales, tomando en cuenta el trabajo experimental de Fujime. Además, para este caso no aparecen protuberancias en ninguno de los picos lo que garantiza una posición más certera de cada máximo. De lo anterior podemos concluir que este modelo fue el que mejor se aproximó a una muestra real de *a-Bi*.
- ▼ Así pues, se obtuvo un modelo computacional de *a-Bi* confiable del cual se pueden obtener propiedades que se puedan comparar razonablemente con el experimento. Una de estas propiedades de interés para el grupo es la superconductividad que se presenta en el bismuto amorfo y está ausente en el bismuto cristalino.

Apéndice A

Demostración del principio variacional

Dado un operador \hat{H} , existe un conjunto infinito de soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger de tal forma que el subíndice α etiqueta a cada una de éstas. Así la forma en general de la ecuaciones queda como sigue:

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha |\Psi_\alpha\rangle, \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{A.1})$$

donde $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_\alpha \leq \dots$

Debido a que \hat{H} es un operador hermitiano sus funciones propias cumplen con las siguientes propiedades:

- ✦ Ortonormalidad: $\langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$; $\langle \Psi_p | \Psi_p \rangle = 1$
- ✦ Completez: $|\Psi_p\rangle = \sum_\alpha |\Psi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_\alpha |\Psi_\alpha\rangle \langle \Psi_\alpha | \Psi_p \rangle$
- ✦ $\langle \Psi_p | = \sum_\alpha c_\alpha^* \langle \Psi_\alpha | = \sum_\alpha \langle \Psi_p | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha |$

Con estas condiciones, si se concluye que $\langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle \geq E_0$, el principio variacional quedará demostrado. La igualdad se mantiene sólo cuando $|\Psi_p\rangle = |\Psi_0\rangle$.

Demostración:

De las condiciones de ortonormalidad y completez tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_p | \Psi_p \rangle &= 1 \\ &= \sum_{\alpha\beta} \langle \Psi_p | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle \langle \Psi_\beta | \Psi_p \rangle \\ &= \sum_{\alpha\beta} \langle \Psi_p | \Psi_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \langle \Psi_\beta | \Psi_p \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\langle \Psi_p | \Psi_p \rangle = \sum_{\alpha} \langle \Psi_p | \Psi_{\alpha} \rangle \langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle = \sum_{\alpha} |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \quad (\text{A.3})$$

De la misma forma que en (A.2) y (A.3)

$$\langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \Psi_p | \Psi_{\alpha} \rangle \langle \Psi_{\alpha} | H | \Psi_{\beta} \rangle \langle \Psi_{\beta} | \Psi_p \rangle = \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2. \quad (\text{A.4})$$

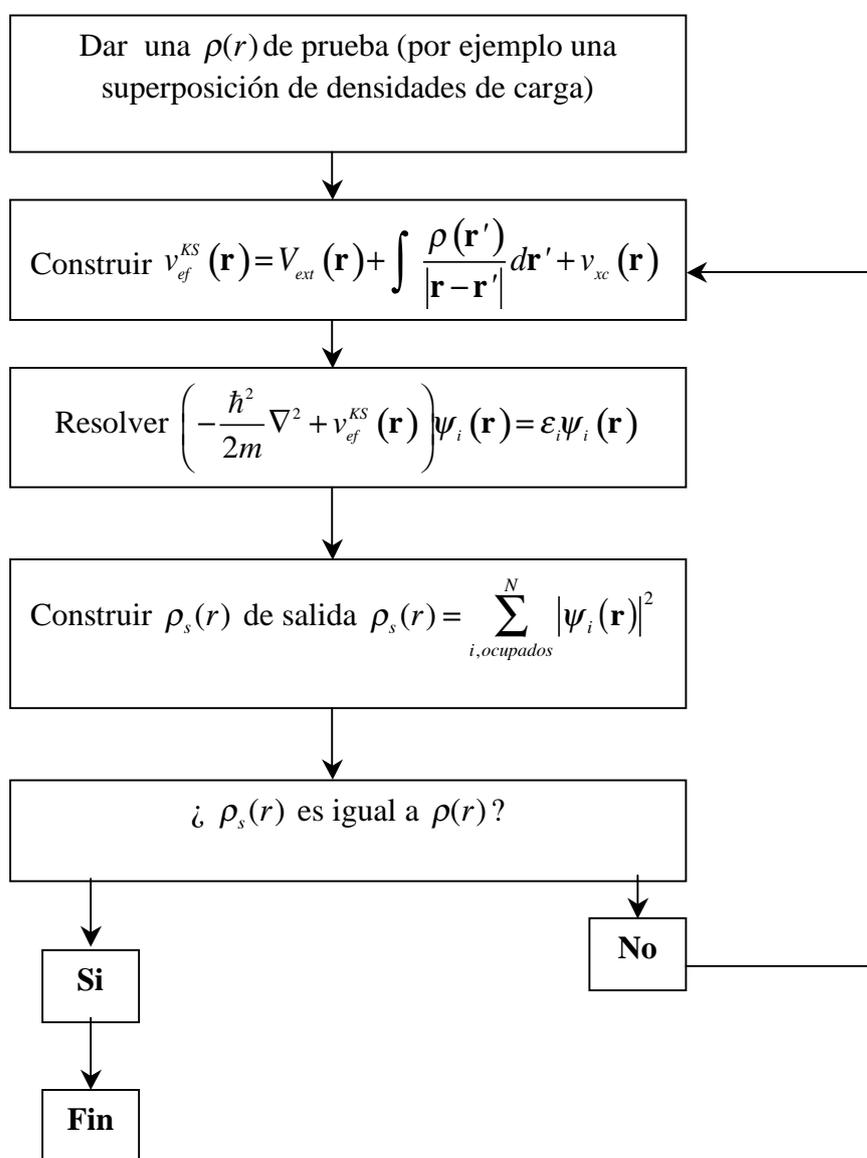
Pero como $E_{\alpha} \geq E_0$ para toda α ,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle &= \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \geq \sum_{\alpha} E_0 |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \\ &\geq \sum_{\alpha} E_0 |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \\ &\geq E_0 \sum_{\alpha} |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \\ \langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle &\geq E_0 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

con lo cual queda demostrado el principio variacional.

Apéndice B

Diagrama de la solución autoconsistente para las ecuaciones de Kohn-Sham



[ÁLVAREZ, 2002]

Apéndice C

Estimación del número de coordinación

El concepto del número de coordinación, particularmente el número de coordinación de primeros vecinos, se usa frecuentemente en el estudio de materiales no cristalinos. Debido a la inherente vibración atómica, este concepto es de alguna manera ambiguo en los líquidos en comparación con los sólidos. Sin embargo, el número de coordinación da un esbozo favorable de los átomos de vecinos más cercanos en la estructura líquida. Hasta este momento no hay un método único para evaluar el número de coordinación. En la literatura, se proponen cuatro métodos. Las características principales y algunos comentarios relevantes se dan a continuación.

1.- $rg(r)$ simétrica.

Este método fue sugerido por Couloson y Rushbrooke (1939) y se dedujo usando el modelo cuasicristalino. Mostraron que la cantidad $rg(r)$, y no $r^2g(r)$, era simétrica para un cascarón de coordinación alrededor de su posición promedio. El valor n_1 se puede evaluar de la integración de

$$n_1 = 2 \int_{r'_0}^{r'_{\max}} 4\pi\rho_0 r [rg(r)]_{sim} dr \quad (C.1)$$

donde r'_0 y r'_{\max} son el límite izquierdo del primer pico y la posición del primer pico en la curva $rg(r)$, respectivamente.

2.- $r^2g(r)$ simétrica.

Este método es uno de los más populares en la literatura y está basado en el concepto de que el cascarón de coordinación es simétrico alrededor de un radio el cual define un máximo en la curva $r^2g(r)$ esto es, el lado derecho del primer pico se hace simétrico con el del lado izquierdo del mismo. Así, el área se determina de la integración de

$$n_1 = 2 \int_{r_0}^{r_{\max}} 4\pi\rho_0[r^2g(r)]_{sim} dr \quad (C.2)$$

donde r_0 es el límite izquierdo del primer pico y r_{\max} es el valor de r en el primer pico en la curva $r^2g(r)$. Los límites de r_0 y r_{\max} se pueden determinar fácilmente, y esto es útil al comparar los resultados de n_1 reportados por diferentes autores. Aunque este método se ha usado frecuentemente, la función $r^2g(r)$ experimentalmente obtenida realmente no muestra una forma simétrica. El valor de r_{\max} en este segundo método difiere de r'_{\max} en el primer método.

3.- Extrapolación de la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$.

Los átomos están tremendamente limitados en su movimiento debido a que el término de repulsión es grande en el potencial de pares. Consecuentemente, es razonable esperar un primer pico asimétrico en la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$ observada experimentalmente. Desde este punto de vista, el área se toma como aquella bajo el primer pico cuando el lado derecho del primer pico se extrapola en la abscisa. Aunque este método es físicamente razonable, las desventajas son las incertidumbres en el proceso de evaluación numérica por la extrapolación ambigua. Con el incremento de la temperatura, el primer pico en la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$ generalmente se aplanan. En tal caso, se necesita una descomposición artificial de los cascarones de coordinación para efectuar la extrapolación.

4. Integración hasta el primer mínimo en la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$.

El valor de n_1 está dado por la ecuación

$$n_1 = \int_{r_0}^{r_m} 4\pi\rho_0r^2g(r)dr \quad (C.3)$$

donde r_0 es el límite izquierdo del primer pico y r_m corresponde al primer mínimo del lado derecho del primer pico. La ventaja de este método es la rápida y precisa localización de los límites r_0 y r_m , aunque en cierto sentido es igual de arbitrario que todo los métodos.

A continuación se presentan los valores en la estimación del número de coordinación para las simulaciones realizadas en esta tesis.

| Proceso: | Cálculo para el número de coordinación por el método: | | | |
|--------------|---|----------|----------|----------|
| | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> | <i>4</i> |
| 100m100nvt1q | 4.3 | 4.5 | 5.9 | 5.6 |
| 100m200nvt1q | 4.3 | 4.5 | 5.8 | 5.4 |
| 100m300nvt1q | 4.1 | 4.3 | 5.9 | 5.5 |
| 100m225q | 4.5 | 4.7 | 5.8 | 5.3 |

Tabla C1: Se presenta el número de coordinación obtenido por los métodos descritos en esta sección.

Referencias

ADLER, David, SCHWARTZ, Brian B. & STEELE, Martin C. (1985); *Physical Properties of Amorphous Materials*, New York: Plenum.

ÁLVAREZ, F., VALLADARES, Ariel A. (2003); *Phys. Rev. B*, **68**, 205.

ÁLVAREZ, F. & VALLADARES, Ariel A. (2002); *J. Non-Crystalline Solids* **229**, 259.

ÁLVAREZ, F. *et al.* (2002); *Diamond and Related Materials* **11**, 1015.

ÁLVAREZ, Fernando (2002); Tesis doctoral, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM.

ASHCROFT, Neil W. & MERMIN N. David (1976).; *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunders College.

BROG, R.J. & DIENES, G.J. (1992); *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press.

BUCKEL, W. (1954); *Z. Physik* **138**, 136.

CHAMBERLAIN, Owen (1950); *Phys. Rev.* **77**, 305.

DELLEY, B. (1990); *J. Chem. Phys.*, **92**, 508.

ELLIOT, Stephen Richard (1990); *Physics of amorphous materials*, London, Longman Scientific & Technical.

FastStructure (1996); User Guide, Release 4.0.0, San Diego, Molecular Simulations, Inc.

FERMI, E. (1928); *Z. Phys.* **48**, 73.

FUJIME, Satoru (1966); *Japan. J. Appl. Phys.* **5**, 764.

GERSTEN, Joel I. & SMITH, Frederick W. (2001); *The physics and chemistry of materials*, New York, John Wiley & Sons

- HARRIS, J. (1985); *Phys. Rev. B* **31**, 1770.
- HOHENBERG, P. & KOHN, W. (1964); *Phys. Rev.* **136**, B864.
- KITTEL, Charles (1996); *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, New York, John Wiley & Sons.
- KOCH, Wolfram & HOLTHAUSEN, Max C. (2001); *A Chemist Guide to Density Functional Theory*, 2nd edition, Wiley Verlag.
- KOHN, W. & SHAM, L. J. (1965); *Phys. Rev.* **140**, A1133.
- LIN, Z. & HARRIS, J. (1992); *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1055.
- MINERAL YEARBOOK (2004); U.S. Geological Survey
- PANG, Tao (1997); *An Introduction to Computational Physics*; Cambridge University Press.
- PARR, Robert G. & YANG, Weitao (1989); *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; New York; Oxford University Press.
- PEARSON, W. B. (1972); *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*, E.U.A., Wiley-Interscience.
- R. CAR & M. PARRINELLO (1985); *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471.
- RICHTER, H. (1969); *J. Vacuum Sci. and Tech.* **6**, 855
- RICHTER, H., BREITLING, C. (1958); *Z. Naturforsch.* **13a**, 998.
- ROMERO, C. *et al.* (2004); *J. Non-Crystalline Solids* **513**, 338.
- SLATER, J. C. (1951); *Phys. Rev.* **81**, 385.
- SPRINGBORG, Michael (1997); *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science*; New York; John Wiley & Sons.
- SPRINGBORG, Michael (1999); *Density Functional Theory: A Bridge Between Chemistry and Physics* by P. Geerlings (Editor), Frank De Proft (Editor), Wilfried Lngenaeker (Editor); Vub Brussels University Presss (2001).
- SZABO, Attila & OSTLUND, Neil S. (1996); *Modern Quantum Chemistry*; New York; Dover Publications Inc.
- TAKAGI, Meiko (1955); *J. Phys. Soc. Jpn.* **11**, 396.
- THOMAS, L. H. (1927); *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542.

VALLADARES, Ariel A. *et al.* (2001); *Eur. Phys. J. B.* **22**, 443.

VOSKO, S. H. & WILK, L. & NUSAIR, M. (1980); *Can. J. Phys.* **58**, 1200.

WASEDA, Yoshio (1980); *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and amorphous solids*, McGraw-Hill.

WYCKOFF, R. W. G. (1963); *Crystal Structures* **1**, 7, Second edition; Interscience Publishers, New York, New York.

ZALLEN, Richard (1983); *The Physics of Amorphous Solids*; John Wiley & Sons.