



**Estudio del sistema Aluminio-Silicio
líquido y amorfo**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. e I. M. Juan Andrés Díaz Celaya

Tutor: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Índice general

Índice general	III
Abreviaturas	VII
Resumen	IX
Agradecimientos	XI
1. Introducción y antecedentes históricos.	1
1.1. Sistemas Desordenados.	2
1.1.1. Líquidos.	3
1.1.2. Amorfos.	4
1.1.3. ¿Cómo generar sólidos amorfos?	4
1.1.4. Función de Distribución Radial (FDR).	5
1.1.5. Distribución de Angulos Planos (DAP).	6
1.2. Sistemas cristalinos.	8
1.3. Propiedades electrónicas.	12
1.3.1. Periodicidad de un sistema y consecuencias del desorden.	13
2. Un poco de teoría.	19
2.1. Dinámica Molecular.	19
2.1.1. Condiciones periódicas a la frontera.	20
2.1.2. Algoritmo de Verlet.	21
2.2. Teoría de las Funcionales de la Densidad.	22
2.2.1. Densidad de carga.	24
2.2.2. Energía total.	25
2.2.3. Aproximación de la energía de intercambio y correlación.	25
2.2.4. Ecuaciones de Kohn-Sham.	26
2.2.5. La Funcional de Harris.	28
2.2.6. El método de Car y Parrinello.	31
2.2.7. Método de Lin y Harris.	34

2.3.	Parámetros de la simulación.	35
3.	Métodos, parámetros y observables.	39
3.1.	Modelo atómico, Supercelda.	39
3.2.	Procesos.	40
3.3.	Densidades.	42
3.4.	Número de coordinación.	50
3.4.1.	Algunos métodos en la literatura para realizar el cálculo del número de coordinación N_c	51
3.4.2.	Método de desconvolución en curvas gaussianas de la FDR-total (FDR-t) y las FDRs-parciales (FDR-p) para el cálculo del N_c	53
3.5.	Coefficiente de difusión D	55
4.	Entrando en materia.	59
4.1.	Densidad de la fase líquida.	60
4.2.	Coefficiente de difusión.	63
4.2.1.	Silicio líquido.	76
4.2.2.	Aluminio líquido.	77
4.2.3.	Aleaciones AlSi líquidos	79
4.3.	Aluminio líquido puro	82
4.3.1.	FDRs de Aluminio líquido.	82
4.3.2.	DAP de Aluminio líquido	87
4.4.	Sistema AlSi-I líquido y amorfo	91
4.4.1.	FDRs de AlSi-I amorfo.	92
4.4.2.	DAP de AlSi-I amorfo.	98
4.4.3.	FDRs de AlSi-I líquido.	101
4.4.4.	DAP de AlSi-I líquido.	109
4.5.	Sistema AlSi-II líquido y amorfo	109
4.5.1.	FDRs de AlSi-II amorfo.	110
4.5.2.	DAP de AlSi-II amorfo.	113
4.5.3.	FDRs de AlSi-II líquido.	116
4.5.4.	DAP de AlSi-II líquido.	124
4.6.	Silicio líquido puro	128
4.6.1.	FDRs de Silicio líquido.	128
4.6.2.	DAP de Silicio líquido.	132
4.7.	Sistemas AlSi-I y AlSi-II amorfos.	135
4.7.1.	FDRs de SiAl-I y SiAl-II amorfos.	135
4.7.2.	DAP de SiAl-I y SiAl-II amorfos.	138

4.8. Sistema SiAl-I líquido	141
4.8.1. FDRs de SiAl-I líquido.	141
4.8.2. DAP de SiAl-I líquido.	147
4.9. Sistema SiAl-II líquido	151
4.9.1. FDRs de SiAl-II líquido.	151
4.9.2. DAP de SiAl-II líquido.	157
5. Estructura electrónica del sistema Al-Si.	163
5.1. sistemas ricos en Aluminio.	164
5.2. sistemas ricos en Silicio.	167
6. Discusión de resultados y conclusiones.	185
6.1. Densidades.	185
6.2. Procesos térmicos y coeficiente de difusión (D)	186
6.3. FDRs, número de coordinación N_c y DAPs.	187
6.4. Propiedades electrónicas.	189
A. Dinámica Molecular.	191
B. Los cristalinos.	195
Bibliografía	199

Abreviaturas

AlSi-I	Aleación Al – Si _{4.8 %}
AlSi-II	Aleación Al – Si _{12 %}
SiAl-I	Aleación Si – Al _{4.8 %}
SiAl-II	Aleación Si – Al _{12 %}
BO	Born-Oppenheimer.
D	Coefficiente de autodifusión.
LCAO	Combinación lineal de orbitales atómicos (<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>).
PBC	Condiciones periódicas de frontera (<i>Periodic Boundary Conditions</i>).
SC	Cúbica simple (<i>Simple Cubic</i>).
FCC	Cúbica centrada en las caras (<i>Face Centered Cubic</i>).
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo (<i>Body Centered Cubic</i>).
LSD	Densidad local de espín (<i>Local Spin Density</i>).
DOS	Densidad de estados electrónicos (<i>Electronic Density of States</i>).
$\langle msd \rangle$	Desplazamiento cuadrático medio (<i>mean square displacement</i>).
DM	Dinámica Molecular.
DAP	Distribución de Angulos Planos.
FDR	Función de Distribución Radial.
N _c	Número de coordinación.
N _{cp}	Número de coordinación parcial.
OAs	Orbitales Atómicos.
OMs	Orbitales Moleculares.
SRO	Orden de corto alcance (<i>Short Range Order</i>).
X _{C_i}	Posición del centro de la <i>i</i> -ésima gaussiana.
r_c	Radio de corte.
SD	San Diego.
SDM	San Diego Modificado.
SDMT	San Diego Modificado Truncado.
MEMS	Sistemas micro-electromecánicos (<i>Micro Electromechanical Systems</i>).
T_{max}	Temperatura de máximo calentamiento.
DFT	Teoría de las funcionales de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>).
$\langle E \rangle$	Valor esperado de la energía.
BMG	Vidrios metálicos en bulto (<i>Bulk Metallic Glasses</i>).

Resumen

La investigación es un estudio del sistema Aluminio-Silicio amorfo y líquido, usando Dinámica Molecular *ab initio* (DM-*ab initio*). En ella generamos y estudiamos las propiedades de sistemas amorfos y líquidos usando códigos computacionales *ab initio*. La DM se realizó usando un modelo atómico que consiste en una supercelda cúbica de 125 átomos con condiciones periódicas a la frontera, a la que fuimos ajustando la cantidad de átomos de Aluminio y de Silicio para obtener los sistemas Aluminio puro, $Al - Si_{4.8\%}$, $Al - Si_{12\%}$, $Si - Al_{12\%}$, $Si - Al_{4.8\%}$ y Silicio puro (los porcentajes a los que nos referimos son atómicos). El proceso térmico para generar los amorfos y los líquidos es el *undermelt-quench*, desarrollado en nuestro grupo, con dos adecuaciones especificadas en la tesis. A los procesos adecuados los llamamos proceso San Diego Modificado (PSDM) y proceso San Diego Modificado Trunco (PSDMT). El nivel de teoría usado en los cálculos fue el de las Funcionales de la Densidad (DFT). El programa puede usar diferentes bases atómicas; sin embargo, después de hacer suficientes pruebas con diversas bases observamos que no había demasiadas variaciones por lo que decidimos usar las bases que requieren menor costo computacional.

Es importante hacer notar que la densidad de los sistemas amorfos es similar a la densidad del sistema cristalino, con una diferencia de no más de 5%, por lo cual los valores de la densidad usados en la DM son los correspondientes a los sistemas en fase cristalina. Sin embargo, la densidad de la fase líquida usada en la DM de los sistemas antes mencionados, en general no se encuentra reportada experimentalmente en la literatura, lo que nos llevó a generar un método que nos permitiera estimar estos valores en la fase líquida en el intervalo de temperatura que estudiamos. Algunos valores experimentales de la densidad concuerdan significativamente con nuestros valores calculados de primeros principios.

Una vez generados los sistemas amorfos y líquidos obtuvimos las funciones de distribución radial (FDR), la distribución de ángulos planos (DAP), densidad de estados electrónicos (DOS) y coeficiente de difusión (D), además obtuvimos el número de coordinación N_c , y en el caso de las aleaciones la forma en que se rodea cada átomo, y analizamos como varían estas propiedades en función de la composición de la aleación y de la temperatura. Propusimos un método para calcular el N_c , alternativo a los existen-

tes en la literatura, el cual está basado en un proceso de desconvolución de la FDR. Todas estas propiedades y valores fueron comparados con resultados reportados en la literatura, cuando existían.

Concluimos que el proceso térmico adecuado para generar amorfos es el PSDM y el proceso que nos permite generar líquidos el PSDMT. Además, el método que propusimos para calcular la densidad de la fase líquida es una muy buena aproximación, dándonos valores de la densidad acordes a los escasos reportados en la literatura. Las FDRs de las simulaciones describen sistemas amorfos o líquidos, según sea el caso que estemos estudiando, y el método de desconvolución nos arroja valores del número de coordinación acordes a los reportados en la literatura. Las DAPs sugieren que la geometría de ordenamiento de corto alcance dominante es de tipo cuasi-icosaedral para los sistemas ricos en Aluminio y del tipo FCC para los sistemas ricos en Silicio; dicho ordenamiento depende de la temperatura del líquido. Las propiedades electrónicas de los sistemas estudiados dependen de la composición de la aleación, de la fase (amorfa o líquida) y no parecen depender de la temperatura del líquido.

Agradecimientos

Eventualmente todo comienzo obtiene un final, quizá el final no sea el que nos planteamos desde el principio, dado que en el transcurso del camino tenemos una infinidad de trayectorias para llegar a la meta. Si bien es cierto que el universo es vasto, el conocimiento que podemos obtener de él es finito, por lo que en algún momento hemos de decidir que la investigación se ha terminado, es aquí donde puedo aplicar la frase que le oí a mi tutor de Doctorado: “Las Tesis Doctorales no se terminan, se abandonan”, por lo tanto, ¡He terminado! la Tesis.

El presente trabajo, que expongo de forma impresa, es el esfuerzo de más de 5 años que he dedicado en aprender y entender las propiedades topológicas y apenas una pequeña parte de las propiedades electrónicas de los materiales desordenados del sistema Al-Si. Es seguro que aún queda mucho por aprender, pero también lo es el hecho de que necesitamos diversificarnos para seguir desarrollando el campo de la Ciencia.

Este trabajo no lo hubiese desarrollado si el Doctor Ariel Valladares no hubiera visto algo en mí que lo llevó a proponerme el tema. Quiero hacer explícito el agradecimiento a mi director de tesis Doctoral por todo lo que me enseñó, el apoyo y confianza que me brindó, y los agarrones que sostuvimos, pero que forjaron mi carácter para defender mi trabajo y mi punto de vista en función de razones y hechos.

A mi comité tutorial, Doctora Renela Valladares y Doctor Juan Carlos Alonso, por el voto de confianza y respaldo académico durante el desarrollo de la investigación doctoral.

Agradezco al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, Dr. Pablo De la Mora y Palomar Askinasy, Dra. Estrella Angélica Ramos Peña y Dr. Romeo de Coss por aceptar revisar este trabajo, por el tiempo que dedicaron para realizar las observaciones y correcciones pertinentes que enriquecieron el contenido del mismo.

Aunque el esfuerzo es propio, este se ha cimentado en los principios y educación

que mi familia me dió. Soy la culminación de los esfuerzos, desvelos, lágrimas, esperanzas y carencias de mis padres, gracias Mamá Cuervo y gracias Viejo Zorro.

A mis hermanas por haberme aguantado tanto tiempo y darme su cariño incondicional, Angelus y Pitita.

A mi Boxita por apoyarme y animarme en aquellos momentos en los que no podía ni con mi alma, literalmente hablando.

De forma especial a mi *Alma Mater* la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales, por la infraestructura para realizar la investigación y por el apoyo económico para poder terminar la misma.

A CONACyT por otorgarme la Beca de manutención durante la investigación Doctoral. Al centro de computo DGSCA-UNAM por el soporte e infraestructura de computo para realizar la Dinámica Molecular.

A DGAPA-UNAM por financiar los proyectos del grupo de investigación: IN101798, IN100500, IN119105 e IN119908.

Al M. en C. Ulises Santiago por facilitarme los programas para el cálculo del $\langle msd \rangle$ y la DAP.

Un agradecimiento especial a las Licenciadas María Teresa Vázquez y Oralia Jiménez, por su valiosa ayuda en la búsqueda y gestión de artículos.

A todos mis amigos por haber estado ahí, conmigo, en las buenas, en las malas y en las peores.

Y finalmente, agradecer al Clan Valladares por esas valiosas charlas donde se aclararon o enturbiaron muchas de las dudas que surgieron a lo largo de este trabajo.

La razón para estar loco es el gusto de seguir la lógica desde otra perspectiva, la locura...

A. Díaz

Capítulo 1

Introducción y antecedentes históricos.

El vidrio existe de forma natural sobre el planeta Tierra; éste se forma por la rápida solidificación de rocas fundidas producidas en erupciones volcánicas, relámpagos o impactos de meteoritos. A lo largo de la historia de la humanidad los materiales vítreos han sido usados como herramientas o como mercancía. Los mercantes fenicios fueron conscientes de su existencia en Siria desde el año 5000 a.C.. En Egipto y el este de Mesopotamia se han encontrado objetos de vidrio, hechos por el hombre, que datan de 2500 años a.C. [1].

Sin embargo los materiales amorfos o los vidrios metálicos son, en comparación con el vidrio, materiales realmente nuevos y de vanguardia en el campo de la ingeniería de materiales. Algunas de las primeras cintas metálicas amorfas fueron fabricadas por deposición de metal sobre sustratos muy fríos a inicios de 1960. Duwez *et al.* y Klement *et al.* reportaron la síntesis de un metal amorfo por enfriamiento rápido (*quenching*) de la aleación Au-Si desde 1,300 °C a temperatura ambiente [2,3]. La tasa de enfriamiento requerida fue de $\sim 10^6$ K/s para evitar la recristalización y el grosor de la muestra apenas de algunos nanómetros. Desde entonces hasta nuestros días se han desarrollado nuevas aleaciones que pueden formar materiales amorfos en bulto, estas aleaciones son ternarias o de orden superior. Por ejemplo, el grupo de Inoue [4] ha descubierto nuevos vidrios metálicos en bulto (*BMG* de sus siglas en inglés *Bulk Metallic Glasses*) en una variedad de sistemas de aleaciones multicomponentes, incluyendo los sistemas basados en tierras raras, que se obtienen con tasas de enfriamiento de 100 K/s y grosores de varios centímetros. Johnson y Piker desarrollaron la aleación metálica vítrea llamada *Vitreloy-1* [5] ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$) con una tasa de enfriamiento crítico de apenas 1 K/s.

Los *BMGs* fueron descubiertos hace casi 50 años y, en la actualidad, son de los materiales más estudiados debido a sus propiedades deseables y únicas, tales como alta resistencia mecánica, alta dureza, alta resistencia a la corrosión y al desgaste. Estos materiales amorfos tienen una gran diversidad de aplicaciones, desde aplicaciones

estructurales hasta microcomponentes, tales como sensores de presión, litografía para motores, núcleos magnéticos de fuentes de poder, y sistemas microelectromecánicos o MEMS (del inglés *Micro Electromechanical Systems*) [6].

1.1. Sistemas Desordenados.

Casi todo el conocimiento desarrollado en física de estado sólido se ha enfocado a la fase cristalina: teoría de bandas, espectro vibracional, defectos en la red y dislocaciones, y propiedades mecánicas entre otras.

En el estado cristalino, todas las posiciones promedio de los átomos son fijas, podemos definir algunos parámetros de posición y distancia para hacer toda la descripción del bulto en términos de una unidad base llama celda unitaria. Entonces podemos definir un cristal perfecto de la siguiente manera:

Un cristal perfecto es aquel en el cual los átomos (o grupos de átomos también llamados motivo) están arreglados en un patrón que se repite periódicamente en tres dimensiones. [7]

Con base en la definición anterior un cristal finito que tenga superficie; es decir, que no sea infinito en extensión, o uno que contenga un defecto, por ejemplo una vacancia o un átomo extraño intersticial o una dislocación, son cristales imperfectos. Aunque el caso de desorden que nos interesa es más drástico que estas pequeñas perturbaciones.

El tipo de material que nos interesa estudiar es aquÉl con desorden, topológico o geométrico, en el cual no existe periodicidad traslacional como en el caso de los cristales. Podemos hablar de desorden de espines en el cual los átomos están en un arreglo periódico, o de desorden sustitucional o de tipo vibracional.

En el desorden topológico no existe periodicidad traslacional de ningún tipo, (Figura 1.1 (a)). Sin embargo, existen “grados” de desorden topológico: ciertos materiales amorfos tienen orden de corto alcance (SRO del inglés *Short Range Order*) o local, pero no orden de largo alcance. Todos los amorfos o sólidos vítreos se distinguen por la pérdida de periodicidad.

Otra aleatoriedad es el desorden de espín o magnético, en la cual se conserva la red cristalina, pero cada sitio atómico posee un espín o momento magnético el cual está orientado aleatoriamente (Figura 1.1 (b)).

El desorden sustitucional también conserva la red cristalina, el material es una aleación (Figura 1.1 (c)), por poner un ejemplo, digamos una aleación binaria A-B en la cual se sustituyen de forma aleatoria átomos del tipo A por átomos de tipo B.

En la categoría final de aleatoriedad consideramos el desorden vibracional de una

red cristalina (Figura 1.1 (d)). El concepto de cristal perfecto solo es válido a temperatura de cero absoluto y tamaño infinito. Para cualquier temperatura finita los átomos se mueven de forma aleatoria alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red cristalina, destruyendo de esta forma el concepto de cristal perfecto. Es importante hacer notar que el desorden vibracional no es otra forma de desorden topológico, aunque los átomos se encuentran vibrando estos se mueven alrededor de las posiciones de equilibrio cristalinas y de acuerdo a esto no existe desorden topológico.

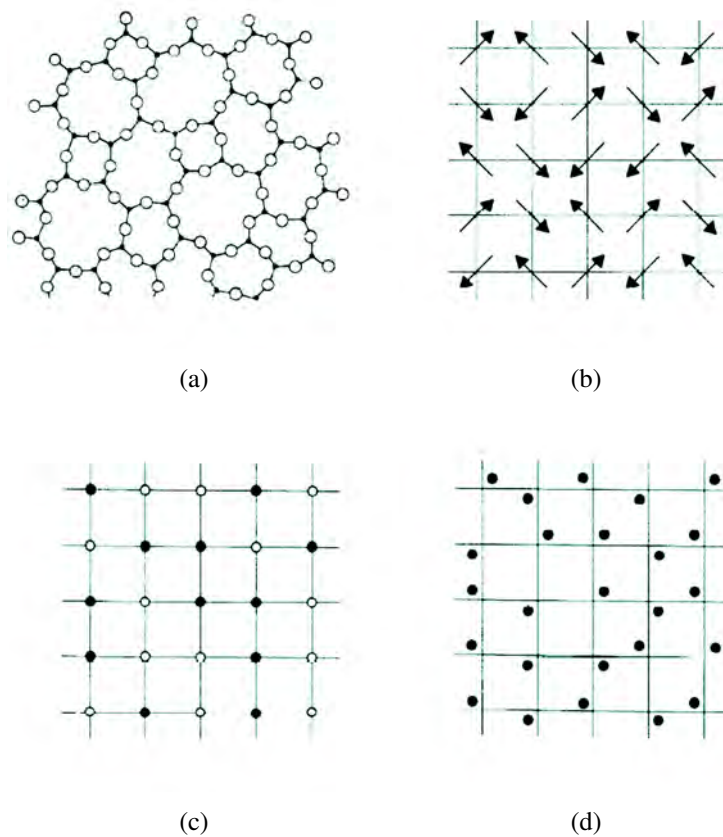


Figura 1.1: Tipos de desorden. (a) Desorden topológico (no hay orden de largo alcance), (b) desorden de espín o momento magnético (existe una red cristalina), (c) desorden sustitucional (existe una red cristalina), (d) desorden vibracional (los átomos están en posiciones alrededor de las posiciones de equilibrio en una red cristalina).

1.1.1. Líquidos.

Los materiales en fase líquida son materiales desordenados en los que existen fluctuaciones de las posiciones atómicas alrededor de una posición promedio que se extienden de dos a tres veces la distancia de primeros vecinos (región de corto y mediano

alcance $\sim 7 \text{ \AA}$) las cuales desaparecen a grandes distancias (distancias mayores a 10 \AA).

1.1.2. Amorfos.

A diferencia de los materiales cristalinos un material amorfo no se puede describir en función de una celda unitaria y a diferencia del líquido los materiales amorfos exhiben marcadas fluctuaciones en la distribución atómica [8] en comparación al líquido. Como definición de amorfo daremos la siguiente:

Un material amorfo no posee orden traslacional de largo alcance (periodicidad) característico de un cristal [7].

Bajo esta definición el término amorfo y no cristalino son sinónimos uno de otro y pueden usarse de manera genérica. El término “*vidrio*” es más restrictivo, por lo que adoptaremos la siguiente definición:

Un vidrio es un sólido amorfo que exhibe una transición vítrea [7].

Esta definición difiere de la comúnmente aceptada, en la cual, el vidrio es producido por un rápido enfriamiento de un fundente. La definición anterior tiene la ventaja de que el término vidrio es utilizado para aquellos materiales que pueden ser obtenidos en un estado reproducible, sin embargo, el material puede estar en un estado de equilibrio interno alrededor de la transición vítrea. Entonces los vidrios sólidos son un subconjunto especial de los materiales amorfos o, expresado de otra manera, todos los vidrios son sólidos amorfos pero no todos los sólidos amorfos son necesariamente vidrios.

La definición del término amorfo no excluye explícitamente a los líquidos, entonces también se debe definir el término “sólido”:

Un sólido es un material cuya viscosidad de corte excede 10^{14} poise (o 10^{13} Nsm^{-2})

1.1.3. ¿Cómo generar sólidos amorfos?

Una de las técnicas experimentales más socorridas para generar amorfos sólidos es el enfriado del fundente (*melt-quenching*), esta técnica permite generar sólidos amorfos en bulto; un parámetro crítico para la formación de un amorfo es la tasa de enfriamiento. Existen materiales que no necesitan una tasa de enfriamiento tan abrupta para alcanzar la fase sólida amorfa, como lo son el vidrio óptico con el que se elabora un espejo de telescopio, sin embargo los sistemas metálicos, puros o aleaciones, necesitan tasas de enfriamiento muy rápidas donde se pueden alcanzar valores de enfriamiento \sim

<i>Técnicas</i>	<i>Tasa de enfriamiento Ks⁻¹</i>
Enfriado lento	
Espejos de grandes telescopios	10 ⁻⁵
Vidrio óptico	3x10 ⁻⁴
Vidrio ordinario	10 ⁻³ a 10 ⁻²
Enfriado en aire	1 a 10
Enfriado en líquido	10 ² a 10 ³
Enfriado en bloque	
Enfriado de golpe	10 ⁵
Enfriado ultrarrápido sobre disco giratorio	10 ⁶ a 10 ⁸
Evaporación. Bombardeo	≥ 10 ⁹

Tabla 1.1: Métodos y tasas de enfriamiento para generar sólidos amorfos.

10⁸Ks⁻¹ [7]. En la Tabla 1.1 se muestran métodos de enfriamiento del fundente y tasas de enfriamiento.

1.1.4. Función de Distribución Radial (FDR).

Una de las funciones más usadas para describir la estructura microscópica de materiales no-cristalinos, particularmente para orden local o de corto alcance (2 Å - 5 Å), es la Función de Distribución Radial (FDR) o $g(r)$, la cual se puede obtener directamente de experimentos de difracción. La función $J(r)$, la cual también es una representación de la FDR, es definida como el número de átomos que se encuentran a distancias entre r y $r+dr$ del centro de un átomo arbitrario tomado como origen. La $J(r)$ se define como:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (1.1)$$

donde $\rho(r)$ es la función de densidad, definida de la siguiente manera:

$$\rho(r) = g(r)\rho_0, \quad (1.2)$$

donde ρ_0 es la densidad atómica promedio del material, $g(r)$ la función de correlación de pares atómicos, la cual es igual a cero a valores de r menores que la separación atómica promedio de primeros vecinos r_1 (donde la correlación átomo-átomo no puede darse, por definición) y es igual a uno a valores grandes de r donde la distribución del material parece homogénea. Entre estos dos límites la $g(r)$, para un material amorfo sólido o líquido, exhibe un comportamiento oscilatorio con picos en la función de distribución de probabilidad, la cual se representa en función de las posiciones atómicas promedio (Figura 1.2). Correspondientemente la función de densidad $\rho(r)$ y la función $J(r)$ exhiben también oscilaciones en las mismas posiciones en los que se exhiben en la

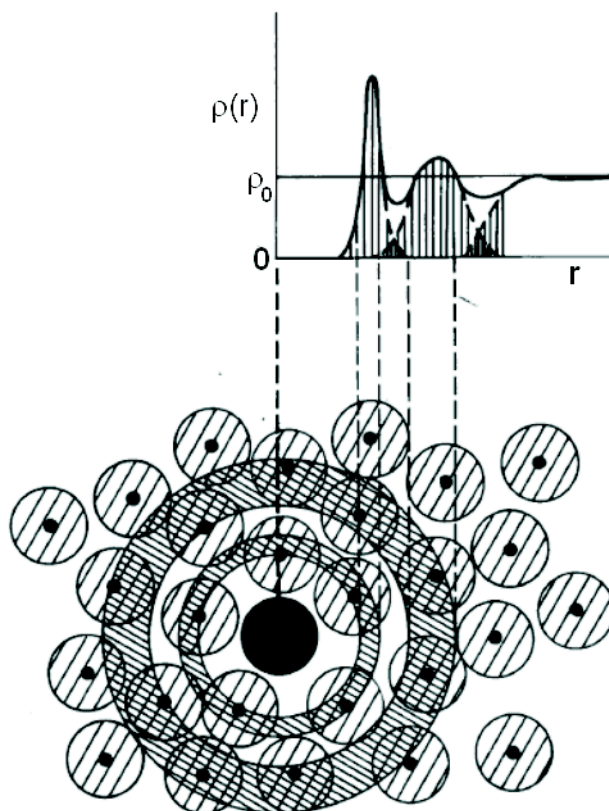


Figura 1.2: Ilustración esquemática de la FDR de un sistema amorfo.

$g(r)$, la función de densidad $\rho(r)$ y $J(r)$ también exhiben el mismo comportamiento que la $g(r)$, excepto que para valores grandes de r , $\rho(r)$ tiende al valor de la densidad atómica promedio ρ_0 y la $J(r)$ exhibe las oscilaciones alrededor de la densidad parabólica promedio dada por la curva $4\pi r^2 \rho_0$, tanto la $\rho(r)$ y la $J(r)$ son igual a cero para valores menores de la posición del primer pico.

La importancia de la FDR, ya sea $g(r)$, $J(r)$ o la $\rho(r)$, radica en el hecho de que el área bajo la curva de un pico dado está relacionado al número de coordinación para una capa (o cáscara) dada de átomos (Figura 1.2), en particular la función de distribución radial $J(r)$ (ecuación 1.1) nos da el número de coordinación para esa capa.

1.1.5. Distribución de Angulos Planos (DAP).

La posición del primer pico en la FDR nos da el valor promedio de la longitud de enlace de primeros vecinos r_1 , y de forma análoga la posición del segundo pico

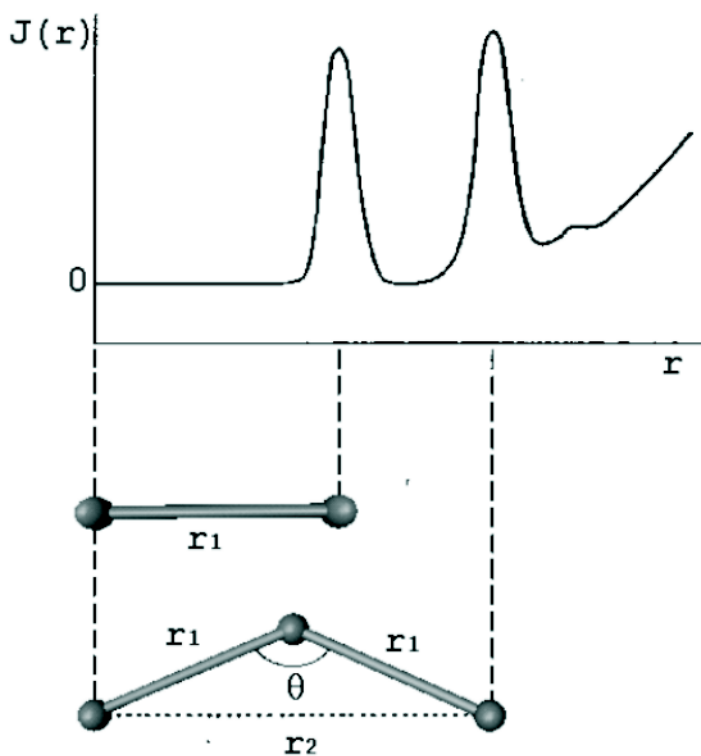


Figura 1.3: Ilustración esquemática de la $J(r)$ y el ángulo plano entre tres átomos, el de origen-primero vecino-segundo vecino, de un sistema amorfo.

nos da la posición promedio de los siguientes vecinos más cercanos r_2 (Figura 1.3). En un sistema poliatómico, el primer pico de la Función de Distribución Radial parcial (FDRp), $g_{ij}(r)$, nos indica la distancia promedio entre primeros vecinos de átomos del tipo i con átomos del tipo j , la posición del segundo pico en la FDRp nos indica la distancia de separación de segundos vecinos de átomos de tipo i con átomos de tipo j . El conocimiento de ambos valores nos da de forma directa el valor del ángulo de enlace o ángulo plano (θ) que forman tres átomos, el cual está dado por:

$$\theta = 2 \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{r_2}{2r_1} \right). \quad (1.3)$$

A diferencia de la FDR de un sistema cristalino, la FDR de un sistema desordenado muestra picos anchos, en particular el segundo pico es mucho más amplio que el primero, debido a la presencia de una variación estática en los ángulos de enlace debido al desorden topológico (Figura 1.3).

Por otro lado, en los cristales no existe distorsión estática en los ángulos de enlace, por lo que las posiciones de los átomos están bien definidas (Figura 1.4), esto implica

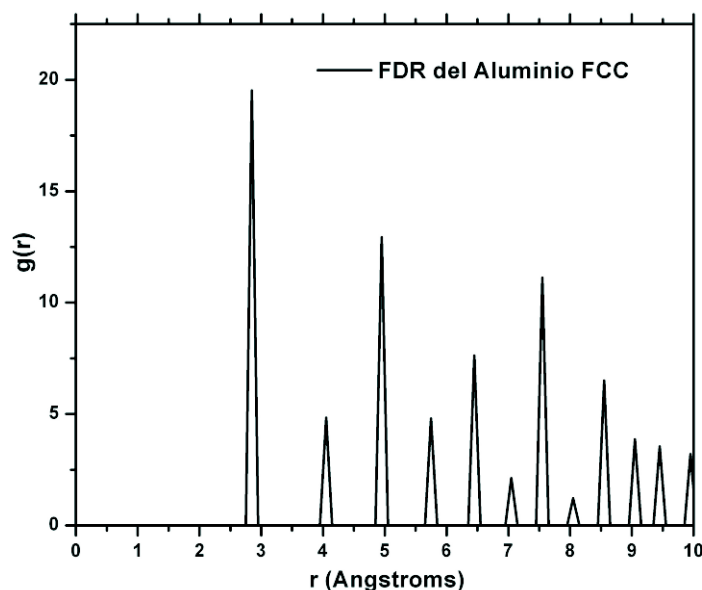


Figura 1.4: FDR de Aluminio cristalino

que el ángulo de enlace está definido según la geometría del cristal: 90° para la celda cúbica simple (SC) (Figura 1.5), 70.5° , 109.5° y 180° para la celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (Figura 1.6), 60° , 90° , 120° y 180° para la celda centrada en las caras (FCC) (Figura 1.7), 109.5° para una geometría tetraedral o celda cúbica diamante (Figura 1.8) y 60° , 62° , 109° , 116° y 180° para una geometría de simetría icosaedral (SC, BCC y FCC del inglés *simple cubic*, *body centered cubic* y *face centered cubic*, respectivamente).

En un sistema desordenado, líquido o sólido, el ordenamiento de corto alcance se puede observar con la DAP. Alvarez *et al.* [9] calculó la DAP para el silicio amorfo y demostró que este tiene ordenamiento de corto alcance tipo tetraedral. Alemany *et al.* [10] calcularon la DAP para el Aluminio líquido y demostraron que el aluminio líquido tiene ordenamiento de corto alcance tipo icosaedral.

Otro parámetro que se puede usar para caracterizar el ordenamiento de corto alcance es el número de coordinación, los números de coordinación cercanos a 4, 6, 8 y 12 los asociamos a geometrías de celdas cristalinas, en particular cúbicas: cúbica diamante, SC, BCC y FCC.

1.2. Sistemas cristalinos.

El estudio de los materiales en bulto se ha centrado en la fase cristalina, si conocemos la estructura base que genera al bulto podemos conocer, prácticamente, todas sus

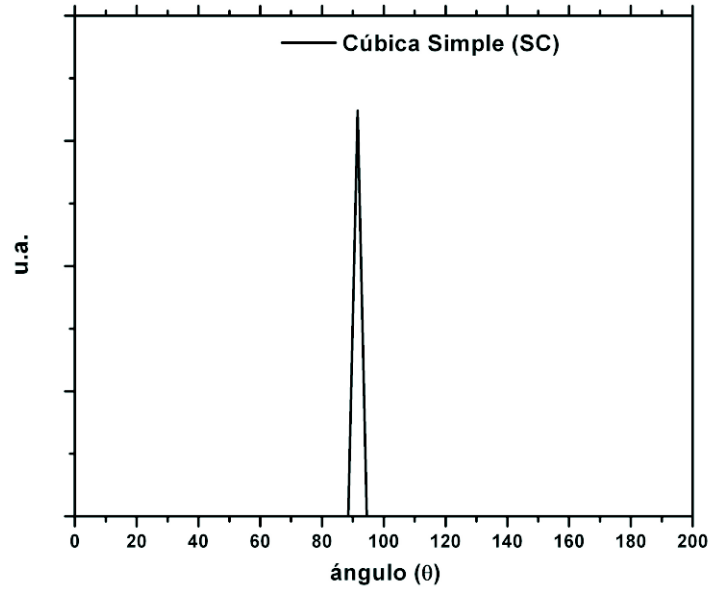


Figura 1.5: DAP asociada a una estructura tipo SC muestra un pico centrado en 90° .

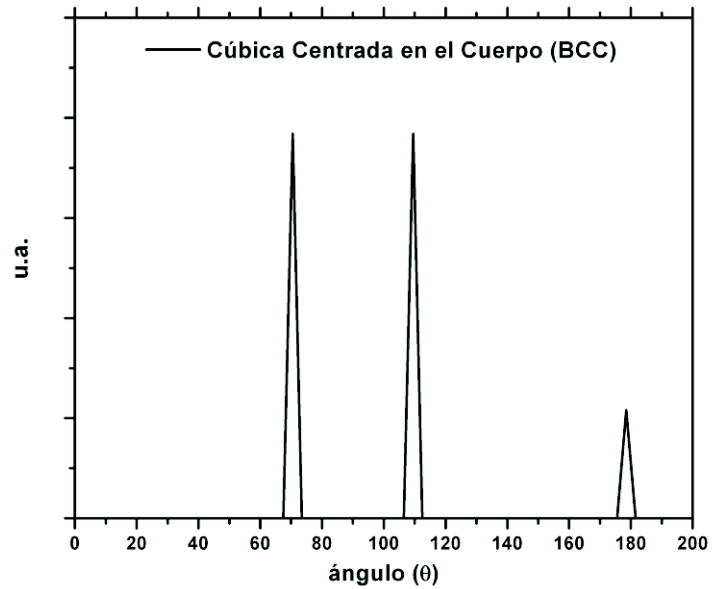


Figura 1.6: DAP asociada a una celda tipo BCC muestra tres picos centrados en 70.5° , 109.5° y 180° .

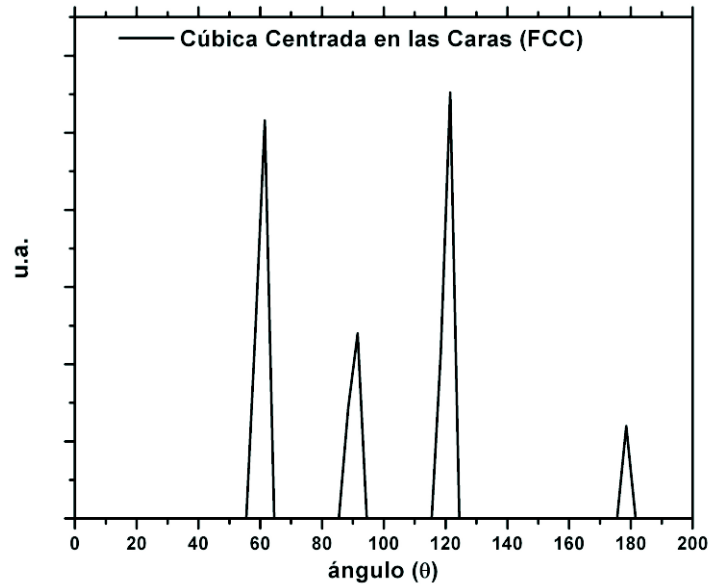


Figura 1.7: DAP asociada a una celda tipo FCC muestra cuatro picos centrados en 60° , 90° , 120° y 180° .

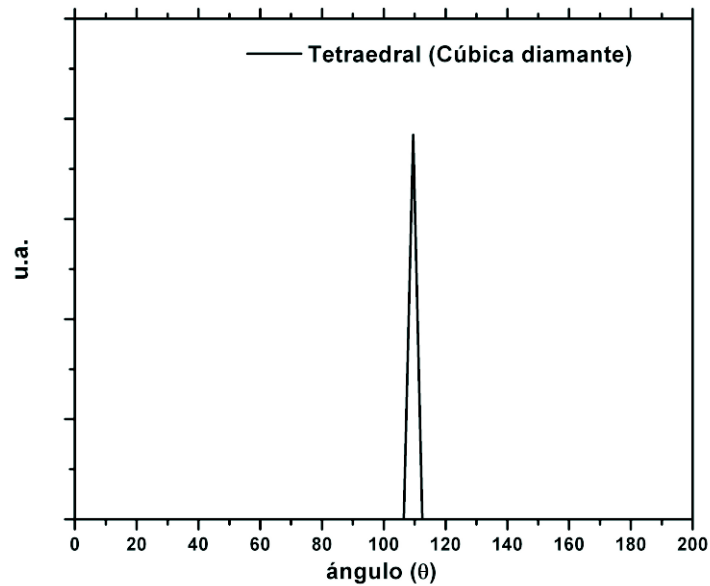


Figura 1.8: DAP asociada a una celda Tetraedral o Cúbica diamante muestra un pico centrado en 109.5° .

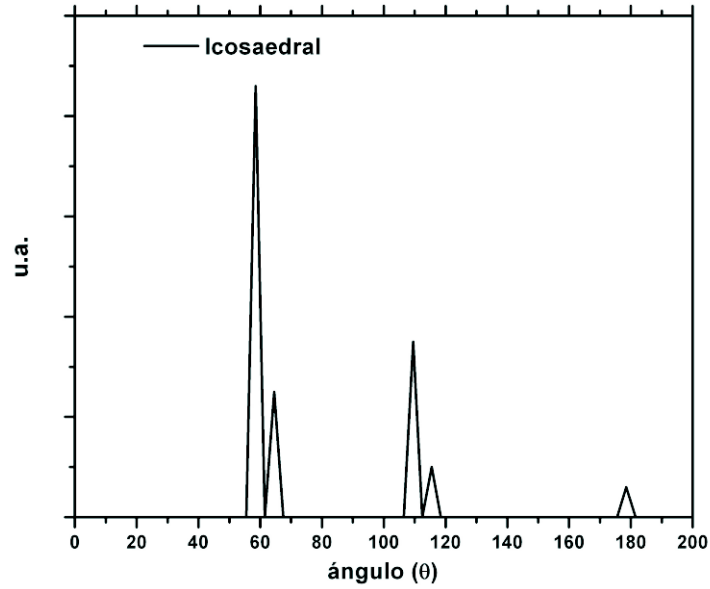


Figura 1.9: DAP asociada a una simetría tipo icosaedral. Muestra picos centrados en 60° , 62° , 109° , 116° y 180° para el poliedro icosaedral.

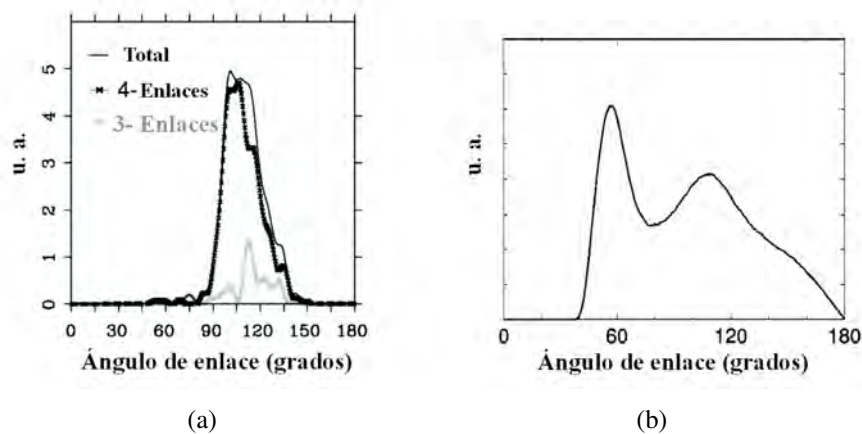


Figura 1.10: Se muestra la DAP obtenidas por Alvarez *et al.* [9], la cual muestra un pico ensanchado con máximo en 105° , correspondiente a orden tetraedral (a). Alemany *et al.* [10] calcula la DAP para aluminio en fase líquida (b), se observan dos picos prominentes centrados en 56° y 110° .

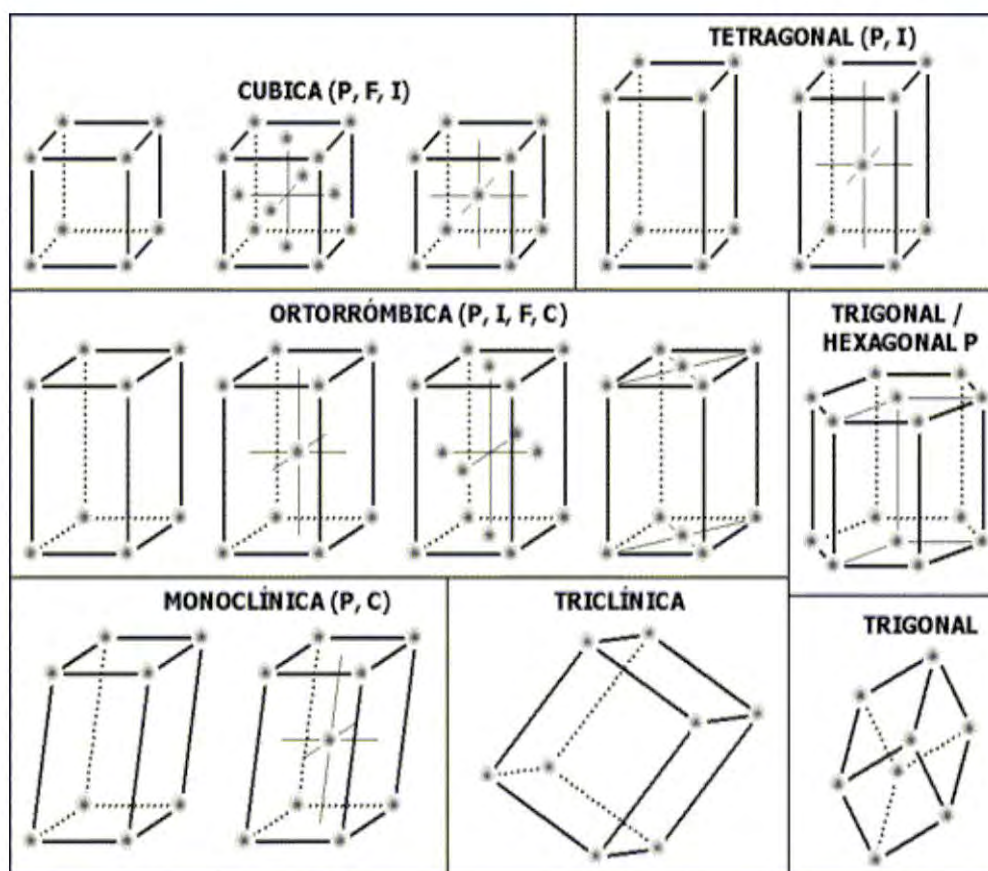


Figura 1.11: Redes de Bravais agrupadas en los siete sistemas cristalinos.

propiedades vibracionales, electrónicas y mecánicas. Para caracterizar un material cristalino debemos conocer la red de la estructura y el motivo que la compone. Un motivo es un átomo o arreglo de átomos o moléculas que están asociados a cada punto de la red. La red más el motivo forman la celda unitaria, la cual es el mínimo arreglo del bulto que conserva todas las características generales de la red. Son siete los sistemas cristalinos y con los distintos arreglos puntuales se forman 14 redes llamadas **redes de Bravais** (ver figura 1.11) [11]. Sin embargo, debido a que en un amorfo no existe simetría alguna, un amorfo en bulto conformaría una celda unitaria con 10^{23} átomos.

1.3. Propiedades electrónicas.

La caracterización del material la podemos complementar haciendo un estudio de las propiedades electrónicas y las propiedades vibracionales (en el presente trabajo solo reportamos las propiedades electrónicas). Entonces, las propiedades electrónicas y vibracionales del bulto quedan definidas por las propiedades de la celda unitaria, a la

cual podemos calcularle la estructura de bandas, la densidad de estados electrónicos (DOS del inglés electron Density of States) y la densidad de estados vibracionales; sin embargo, al no existir una celda unitaria, que por repetición periódica nos represente a un sistema líquido o amorfo se pierde la estructura de bandas, pero la densidad de estados electrónicos y la densidad de estados vibracionales se pueden calcular, por lo que podemos caracterizar a dichos materiales de esta manera, aún careciendo de periodicidad.

1.3.1. Periodicidad de un sistema y consecuencias del desorden.

Como mencionamos antes, la periodicidad de un sistema define las propiedades electrónicas de un material; es decir, la geometría del cristal del material se hereda a la distribución de los iones atómicos, por lo que podemos describir los potenciales como un arreglo periódico con la misma simetría que la del material. Tomemos una celda cúbica primitiva con átomos de un solo tipo separados una distancia $|\mathbf{T}|$, el potencial $V(\mathbf{R})$ de los iones atómicos se encuentra centrado en cada una de las posiciones atómicas (ver figura 1.12). Por otro lado, debido a la atracción coulombiana entre los electrones y la red iónica la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la red; es decir, sea $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ la función de onda de un sistema de qN electrones y $V(\mathbf{r})$ el potencial periódico, el cual debido a la distribución de cargas cumple la siguiente condición $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, donde \mathbf{T} es un vector de traslación de la red cristalina. Entonces la forma en que se distribuyen los electrones en el espacio define las propiedades electrónicas, las cuales son calculadas por la siguiente ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \quad (1.4)$$

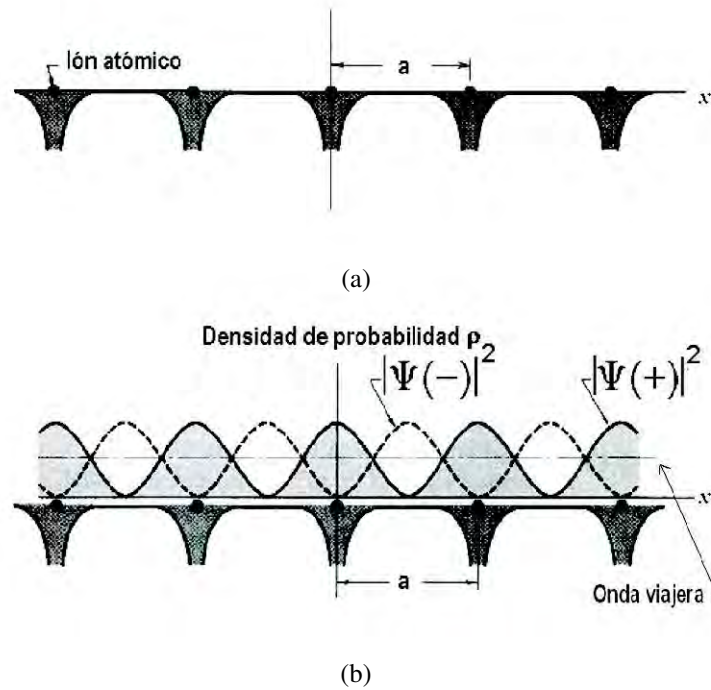


Figura 1.12: Representación unidimensional de un arreglo periódico de átomos de un solo tipo, la distancia interatómica es a . (a) arreglo periódico de potenciales de los iones atómicos. (b) Densidades de probabilidad para dos estados electrónicos (antienlace $\Psi(+)$ y enlace $\Psi(-)$).

La solución a la ecuación no es trivial, por lo que se plantea como primera aproximación una solución de partículas independientes; es decir, la función de onda Ψ puede escribirse de la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (1.5)$$

Al sustituir la ecuación (1.5) en la ecuación (1.4) obtenemos la ecuación de onda:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) - \epsilon_n \right] \psi_n(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.6)$$

donde:

$$U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv(\mathbf{r}') \quad (1.7)$$

y dadas las condiciones de simetría del sistema $U(\mathbf{r})$ también debe de cumplir con la condición $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Para resolver la ecuación (1.6) y encontrar los *eigenvalores* usamos el teorema de Bloch [12], el cual propone que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico son de la forma:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

con

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

en donde $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es el *eigenestado* n -ésimo de la ecuación monoeléctronica (1.6) con valor propio ϵ_n y con \mathbf{k} un vector de la red recíproca. La ecuación (1.8) implica que la función de onda ψ es periódica en el espacio de configuración multiplicada por un factor de fase:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

por ende, la función de onda es periódica en el espacio recíproco, y como consecuencia los valores de energía también son periódicos en este espacio. Es decir, los valores de energía en todo el espacio recíproco se pueden obtener como traslaciones por vectores de la red recíproca de sus valores en la primera zona de Brillouin.

$$\psi_{n(\mathbf{k}+\mathbf{G})}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

y

$$\epsilon_{n(\mathbf{k}+\mathbf{G})} = \epsilon_{n\mathbf{k}}. \quad (1.12)$$

El parámetro \mathbf{k} , de la solución propuesta, es un coeficiente continuo y en un sistema infinito para cada valor de \mathbf{n} tenemos un continuo de soluciones en \mathbf{k} , lo cual implica la presencia de bandas de energía $\epsilon_{n\mathbf{k}} = \epsilon_n(\mathbf{k})$. Es decir, para cada n existe un conjunto continuo de soluciones $\psi_{n\mathbf{k}}$ (ecuación 1.6) cuyos *eigenvalores* propios de la energía depende del vector \mathbf{k} . Los estados cuya energía se encuentre entre $E - dE/2$ y $E + dE/2$, dividido entre dE nos da la densidad de estados electrónicos (DOS) $D(E)$. Por otro lado, destacamos el carácter deslocalizado de la función de onda $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, que describe la probabilidad de encontrar al electrón en cada uno de los puntos de la red cristalina, la cual es la misma para cada uno de los puntos equivalentes de la red. Además la función de onda es coherente; es decir, el conocimiento de la fase en algún punto del cristal, permite su conocimiento en cualquier otra parte de éste.

Consideremos el caso de los materiales amorfos. Dada la definición de amorfo (subsección 1.1.2) no existe periodicidad y por lo tanto no se puede definir el espacio recíproco (o vector \mathbf{k}) y los electrones no pueden ser representados como estados de Bloch (ecuación 1.11); sin embargo, la existencia de las bandas se explicó en función de la representación de las funciones de onda electrónicas en un sistema periódico, entonces cabe preguntarse si en un material amorfo también pueden existir bandas. El

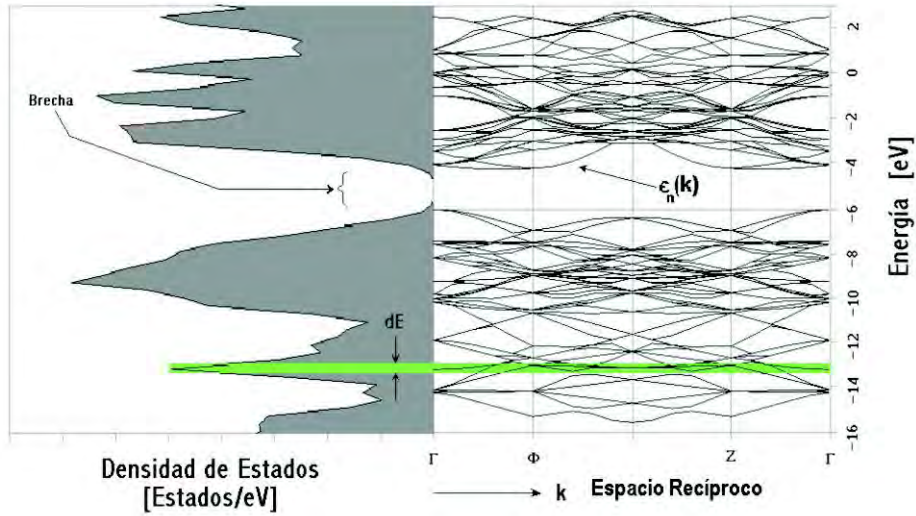


Figura 1.13: Construcción de la densidad de estados electrónicos $D(E)$ a partir de las bandas $\epsilon_n(\mathbf{k})$ para el silicio.

hecho es que una ventana de vidrio (*silica*) es transparente a la luz visible, este material tiene una brecha ~ 10 eV, la física de estado sólido convencional (es decir de sistemas cristalino) no es capaz de explicar este comportamiento, pero podemos usar los conceptos más parecidos en química para resolver este dilema.

Entonces, la ausencia de periodicidad en un sólido amorfo implica que no puede darse una representación de éste en el espacio recíproco, lo que implica que los electrones no pueden ser representados en una estructura de bandas de la forma $E(\mathbf{k})$. Sin embargo, la cantidad que sigue siendo válida tanto en la descripción de sólidos cristalino y amorfos es la densidad de estados, la cual se puede escribir de la siguiente manera:

$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_n \delta(E - E_n) \quad (1.13)$$

donde $g(E)$ es la densidad de estados por unidad de volumen por intervalo de unidad de energía y V es el volumen del sistema. La cantidad más usada comúnmente es la integral de la densidad de estados que nos da el número de estados desde $-\infty$ hasta una energía E :

$$N(E) = \int_{-\infty}^E g(E) dE \quad (1.14)$$

Weaire y Thorpe [13] proponen un modelo en el cual se describe la influencia del orden de corto alcance en el sistema mediante un hamiltoniano de enlace fuerte, dado

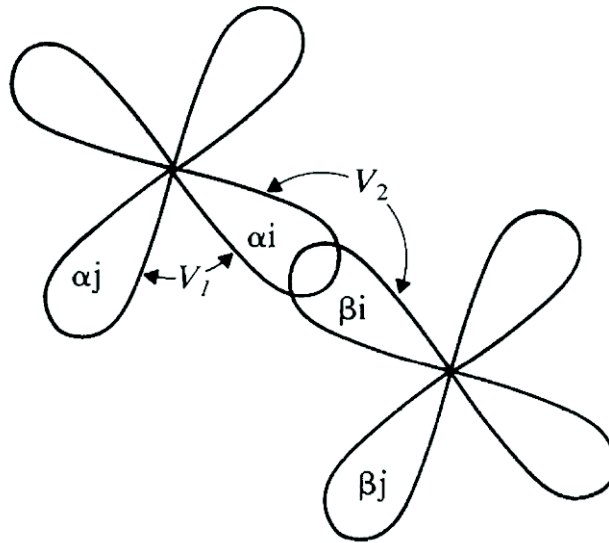


Figura 1.14: Funciones base e interacciones en el Hamiltoniano de Weaire-Thorpe [13].

por la ecuación (1.15), ellos demostraron que si las interacciones a corto alcance son dominantes entre electrones, entonces este orden es el que determina principalmente la densidad de estados electrónicos. Usando un modelo simple del Hamiltoniano de enlace fuerte, para las interacciones de los electrones, demostraron que debería formarse *gap* para un sólido amorfo con coordinación ideal tetraédrica.

La aproximación alternativa al electrón casi libre llamada la aproximación LCAO (del inglés *linear combination of atomic orbitals*) de enlace fuerte es adoptada, en la cual las funciones de la base son funciones atómicas localizadas en cada sitio. Las dos interacciones que se consideran en el modelo son una interacción de “enlace” intrasitio V_1 , la cual es la responsable del ancho de las bandas, y otra intersitio V_2 , responsable de la separación de las bandas de enlace y antienlace (ver figura 1.14), donde las funciones base son tomadas como orbitales híbridos sp^3 localizados en cada sitio atómico. Entonces el hamiltoniano [13] se escribe de la siguiente manera:

$$H = \sum_{\alpha j} V_1 |\alpha i\rangle \langle \alpha j| + \sum_{\alpha \beta i} V_2 |\alpha i\rangle \langle \beta i| \quad (1.15)$$

donde todos los orbitales de sitio son ortogonales, y V_1 y V_2 son negativos e iguales para todos los átomos de la red. En términos de los orbitales atómicos se construyen los orbitales de enlace (**B** del inglés *bonding*) y antienlace (**A** del inglés *antibonding*) asociado con pares de átomos primeros vecinos:

$$\begin{aligned}
|\mathbf{B}, \alpha i\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha i\rangle + |\beta i\rangle) \\
|\mathbf{A}, \alpha i\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha i\rangle - |\beta i\rangle)
\end{aligned} \tag{1.16}$$

Si asumimos que la banda de valencia se construye solamente de orbitales de enlace, *i.e.*, $|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{B}} b_{\alpha i} |\mathbf{B}, \alpha i\rangle$, el valor esperado de la energía para este estado está dado de la forma siguiente:

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum b_{\alpha' i'}^* b_{\alpha i} \frac{\langle \mathbf{B}, \alpha' i' | H | \mathbf{B}, \alpha i \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{1.17}$$

se puede mostrar que los límites de la banda de valencia debe de estar entre $(V_2 - V_1)$ cuando $\sum_i b_{\alpha i} = 0$ y $(V_2 + 3V_1)$ cuando $b_{\alpha i} = b_{\alpha' i'}$. De forma similar se asume que la banda de conducción se construye solamente por estados de antienlace y los límites de la banda se localizan entre $(-V_2 + 3V_1)$ y $(-V_2 + V_1)$. Ahora bien, si $|V_2| > |V_1|$ no existe traslape entre las bandas y se forma una brecha de magnitud:

$$E \geq 2|V_2 - 2V_1| \tag{1.18}$$

Este modelo toma solamente la estructura de orden de corto alcance y los resultados obtenidos son adecuados para sistemas amorfos y cristalinos, sin importar la periodicidad cristalina, solo el ordenamiento de corto alcance. Esto es acorde al punto de vista químico del enlace covalente. El uso de grandes modelos estructurales en los cálculos de densidad de estados electrónicos requiere el uso de sofisticadas técnicas numéricas para hacer frente a la diagonalización de grandes matrices que se involucran en el cálculo.

La densidad de estados electrónicos, en los cálculos computacionales, se ha usado como una prueba de que los modelos estructurales, para materiales amorfos, describen correctamente los materiales bajo estudio.

Capítulo 2

Un poco de teoría.

En el presente capítulo haremos una recopilación de las bases del uso de la Dinámica Molecular (*DM*) y la implementación de la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT del inglés *Density Functional Theory*) en la *DM*.

2.1. Dinámica Molecular.

“La dinámica molecular (*DM*) es la técnica de simulación por computadora donde se sigue la evolución, en el tiempo, de un conjunto de átomos interactuantes integrando sus ecuaciones de movimiento” [14]

En la *DM* las ecuaciones que describen el movimiento son las de la mecánica clásica, es decir:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i, \quad (2.1)$$

para cada átomo i en un sistema de N átomos. Donde m_i es la masa del átomo i -ésimo, $\mathbf{a}_i = d^2 \mathbf{r}_i / dt^2$ es la aceleración y \mathbf{F}_i es la fuerza actuando sobre cada uno de estos debido a las interacciones con los demás átomos. Entonces la *DM* es una técnica determinista; es decir, dado un conjunto inicial de posiciones y velocidades, la evolución subsecuente estaría determinada. En otras palabras, los átomos en el modelo computacional se mueven chocando unos contra otros, oscilando en conjunto con sus vecinos, escapándose del sistema si existiera una superficie libre, en general, de una forma muy similar a la que los átomos en un sustancia real tenderían a hacerlo.

En dicho modelo se debe de calcular una trayectoria de $6N$ -dimensiones ($3N$ variables dimensionales y $3N$ variables de momento), dicha trayectoria no es en particular relevante por si misma. La *DM* es un método de mecánica estadística en el cual se obtiene un conjunto de configuraciones distribuidas de acuerdo a alguna función de distribución estadística, o ensamble estadístico.

De acuerdo a la física estadística, las cantidades físicas son representadas por promedios sobre las configuraciones acordes a ciertos ensambles estadísticos, por lo que una trayectoria obtenida en *DM* está dada como un conjunto de configuraciones; es decir, las medidas de una cantidad física es solo el promedio de varios valores instantáneos que se alcanzan durante la corrida de una *DM*. La física estadística liga el comportamiento microscópico con el termodinámico. Entonces, en el límite cuando el tiempo de la simulación tiende a infinito, esperamos que todo el espacio fase haya sido muestreado dando las propiedades termodinámicas del sistema; sin embargo, el tiempo de las corridas es finito, por lo que el muestreo lo debemos de hacer con sumo cuidado. Entonces, la *DM* la podemos usar para obtener propiedades termodinámicas y estudiar procesos fuera de equilibrio, además de que es una herramienta eficiente para optimizar estructuras relajándolas a un mínimo local de energía (*simulated annealing*).

Es importante el modelo para el sistema físico; en una *DM* equivale a elegir el potencial ($V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$) que represente la energía potencial de un sistema de N átomos cuando están en una configuración específica. Las fuerzas que son ejercidas sobre los átomos en la *DM* están dadas por el gradiente del potencial con respecto a los desplazamientos atómicos, es decir:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

La energía total del sistema es $E = K + V$, donde K es la energía cinética. La forma más simple de representar a V es como una suma de interacciones de pares:

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{i < j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.3)$$

Sin embargo, se ha visto que la aproximación de pares de cuerpos es una descripción pobre de los sistemas metálicos y semiconductores, por lo que la descripción más adecuada del potencial es usando una aproximación de muchos cuerpos. El desarrollo de potenciales interatómicos adecuados no siempre es fácil, además de que no heredan el comportamiento cuando tenemos dos, o más, tipos de átomos en el sistema a estudiar.

2.1.1. Condiciones periódicas a la frontera.

Una limitante de la *DM* es el tamaño del modelo atómico; es decir, el modelo puede constar de algunos cientos de átomos (dinámica molecular *ab initio*) o de algunos miles de átomos (dinámica molecular con parámetros clásicos y/o empíricos). Aunque podamos hacer un modelo atómico grande, este no será lo suficientemente grande para simular un bulto ($\sim 10^{23}$ átomos), una solución a este problema son las condiciones periódicas de frontera ó PBC (del inglés *Periodic Boundary Conditions*). Imaginemos los átomos del modelo encerrados en un cubo, el cual se repite infinitamente en las tres

direcciones espaciales (x, y, z); es decir, si una partícula se encuentra en la posición \mathbf{r} dentro de la caja, asumimos que esta partícula representa a un conjunto real de un infinito de partículas localizadas en:

$$\vec{r}' = \vec{r} + l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c} \quad (2.4)$$

donde l, m, n son enteros y $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ son los vectores correspondientes a los lados de la caja (supercelda). Esto hace que todas esas partículas imagen se muevan juntas, solo que representando una sola partícula en la computadora.

2.1.2. Algoritmo de Verlet.

La *DM* es un algoritmo de integración con respecto del tiempo, el cual necesita las ecuaciones de movimiento de las partículas interactuantes para seguir sus trayectorias. Sin embargo, los algoritmos de integración están basados en métodos de diferencias finitas, con el tiempo discretizado en una malla finita, donde el *tiempo de paso* Δt (o *t.s.* del inglés *time step*) viene a ser la distancia entre puntos consecutivos de la malla (en la sección 2.3 se explica cómo se obtiene el *t.s.*). El algoritmo de Verlet [15,16] es el algoritmo de integración más usado en la *DM*. El algoritmo de Verlet propone que a partir de dos expansiones de Taylor de tercer orden de la posición con respecto del tiempo, podemos describir el movimiento atómico del modelo. Si \mathbf{v} es la velocidad, \mathbf{a} la aceleración y \mathbf{b} la tercera derivada de la posición con respecto del tiempo, podemos escribir las expansiones de Taylor de la siguiente manera:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

sumando y despejando $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ de las ecuaciones 2.5 y 2.6 obtenemos:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{a}\Delta t^2 + O(\Delta t^4); \quad (2.7)$$

la cual es la forma básica del algoritmo de Verlet. Sin embargo, integrando la ecuación de Newton (ecuación 2.2), resulta que $\mathbf{a}(t)$ es justo la fuerza dividida sobre la masa, por lo que la fuerza se vuelve función de $\mathbf{r}(t)$, es decir:

$$\mathbf{a}(t) = \frac{1}{m}\nabla(V(\mathbf{r}(t))). \quad (2.8)$$

De forma inmediata se ve que los errores de truncamiento del algoritmo son de cuarto orden, por lo cual se torna en un algoritmo simple, exacto y estable para ser

implementado en la *DM*. Una desventaja del algoritmo de Verlet es que las velocidades no son generadas de forma directa, sin embargo estas son necesarias para calcular la energía cinética del sistema para obtener la energía total, esto se soluciona de la siguiente manera:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta(t)}, \quad (2.9)$$

pero el error asociado a esta ecuación es de segundo orden en comparación al de cuarto orden de la ecuación 2.6. Para salvar esta dificultad han sido desarrolladas algunas variantes del algoritmo de Verlet, por ejemplo, el algoritmo *leap-frog* [17] es una de las variantes donde la variable de la velocidad se manipula de mejor manera. DMol3 (módulo de *DM ab initio* de la *suite* Materials Studio 3.2 de Accelrys) implementa el algoritmo de Verlet para la integración de las ecuaciones de movimiento [18], y en el cálculo de la energía total en el esquema DFT las fuerzas atómicas son derivadas de resolver los potenciales interatómicos (vía el esquema DFT).

2.2. Teoría de las Funcionales de la Densidad.

Uno de los problemas interesantes en la mecánica cuántica es determinar las propiedades de un sistema en el estado base. La solución directa a este problema es resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \quad (2.10)$$

la cual tiene solución analítica para átomos hidrogenoides. Existe otra forma de plantear el mismo problema en términos variacionales. Sean $E_0, E_1, E_2, \dots, E_N$ los *eigenvalores* de la energía asociados a los *eigenestados* $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$, donde E_0 es la *eigenenergía* del estado base Ψ_0 , por lo que se cumple $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N$, con $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Un estado Ψ de un sistema se puede representar como una combinación lineal de los *eigenestados* del sistema. Entonces tomemos la función de prueba Ψ dada de la siguiente forma:

$$\Psi = \sum_{i=0}^N C_i \Psi_i \quad (2.11)$$

y por las condiciones de ortonormalidad se cumple que $\sum_i^N C_i^2 = 1$. Entonces el valor esperado de la energía $\langle E \rangle$ cumple lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^N C_i \Psi_i \middle| \hat{H} \middle| \sum_{j=0}^N C_j \Psi_j \right\rangle & (2.12) \\
&= \sum_{i,j=0}^N C_i C_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=0}^N |C_i|^2 E_i \\
&\geq E_0 \sum_{i=0}^N |C_i|^2 = E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle
\end{aligned}$$

Esto se cumple debido a que $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N$; es decir, dada cualquier función de prueba el valor esperado de la energía será mayor o igual al valor de la energía del estado base:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (2.13)$$

este resultado es conocido como *el principio variacional de Rayleigh-Ritz*.

Los problemas en estado sólido implican la descripción de sistemas de muchas partículas, las cuales se encuentran en interacción; la solución a tales sistemas en forma exacta no es posible, por lo que se hace necesario encontrar una solución aproximada. Supongamos que deseamos describir un sistema de muchas partículas interactuantes, como pueden ser electrones en una molécula o un sólido, entonces las propiedades físicas del sistema se encuentran a través de la función de onda para varios electrones. El esquema de la DFT nos permite reemplazar una función de onda que depende de las posiciones de N electrones $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$; es decir, una ecuación de $3N$ variables, por una función de onda que depende solo de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ función de la posición dentro del sistema, la cual es una función de 3 variables, y nos permite resolver la ecuación de Schrödinger, con un costo computacional menor:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.14)$$

donde $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. En términos de la densidad electrónica:

$$\hat{H}\Psi(\rho(\mathbf{r})) = E\Psi(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.15)$$

donde el operador Hamiltoniano se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (2.16)$$

en el cual:

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\mathbf{r}_{i\alpha}}$$

es el potencial externo actuando sobre el átomo i debido al potencial del núcleo de carga Z_α , y la energía total E_t es la energía electrónica más la energía de repulsión núcleo-núcleo.

2.2.1. Densidad de carga.

La teoría de las funcionales de la densidad o *DFT* se establece con un teorema de Hohenberg y Kohn [19] (posteriormente Levy lo generaliza [20]) en el cual se establece que todas las propiedades del estado base son funcionales de la densidad de la carga ρ . En particular, la energía total E_t puede escribirse de la siguiente manera:

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.17)$$

donde $T[\rho]$ es la energía de un sistema de partículas no interactuantes de densidad ρ , $U[\rho]$ es la energía potencial electrostática clásica debido a las interacciones de Coulomb y $E_{xc}[\rho]$ incluye todas las interacciones de muchos cuerpos a la energía total, en particular la energía de intercambio y correlación. La densidad de carga ρ se construye a partir de una función de onda Ψ . Y las funciones de onda se eligen de tal forma que el producto de las funciones de onda de una partícula sea antisimétrico; es decir, los orbitales moleculares [21–24]:

$$\Psi = A(n)|\phi_1(1), \phi_2(2), \dots, \phi_n(n)|, \quad (2.18)$$

además los orbitales moleculares cumplen con la condición de ortonormalización:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.19)$$

y la densidad de carga está dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.20)$$

donde la suma es sobre todos los orbitales moleculares (OMs) ocupados. Los OMs pueden ser ocupados por un electrón con espín-arriba (alfa) ó por un electrón con espín-abajo (beta). Se dice que es un cálculo de *espín restringido* si usamos la misma función tanto para un electrón con alfa o beta, o se dice que es un cálculo de *espín no restringido* si se usa una función de OM para electrones alfa y otra para electrones beta. En el caso *no restringido*, es posible formar dos diferentes densidades de carga; una para los OMs alfa y otro para los OMs beta. Esto es análogo al cálculo de Hartree-Fock restringido y no restringido [25].

2.2.2. Energía total.

Para el cálculo de la energía total se usa la ecuación 2.17 con la densidad de carga 2.20, por lo que cada componente de la ecuación 2.16 podemos reescribirlo de la siguiente forma:

$$T = \left\langle \sum_{i=1}^N \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle, \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} U &= \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{-Z}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &\quad + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\ &= - \sum_{\alpha}^N \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_1|} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\ &\equiv \langle -\rho(\mathbf{r}_1) V_N \rangle + \left\langle -\rho(\mathbf{r}_1) \frac{V_e(\mathbf{r}_1)}{2} \right\rangle + V_{NN}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

donde Z_{α} se refiere a la carga del núcleo α en un sistema de N átomos. El término ρV_N representa la atracción electrón-núcleo, el término $\frac{\rho V_e}{2}$ representa la repulsión electrón-electrón y el término V_{NN} la repulsión núcleo-núcleo.

2.2.3. Aproximación de la energía de intercambio y correlación.

El término de la energía de intercambio y correlación (E_{xc}) en la ecuación 2.17 requiere de algunas aproximaciones para poder ser estimada computacionalmente. Una aproximación muy buena y muy simple es la aproximación de densidad local o *LDA* (del inglés *local density approximation*), la cual se basa en el conocimiento de la energía de intercambio-correlación de un gas uniforme de electrones [26–29]. La aproximación de la densidad local asume que el cambio de la densidad varía lentamente a escala atómica; es decir, como si fuese un gas homogéneo de electrones. Además, la energía de intercambio y correlación puede ser obtenida integrando sobre el gas uniforme de electrones resultante:

$$E_{xc}[\rho] \simeq \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

donde $\varepsilon_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula en el gas de electrones y ρ es el número de partículas. La forma más simple del potencial de intercambio y correlación es la forma derivada por Slater [23], la cual es simplemente $E_{xc}[\rho] = \rho^{1/3}$,

en esta aproximación la correlación no está incluida. Existen otras aproximaciones más sofisticadas como la derivada por Vosko *et al.* (1980) conocida como VWN [30], von Barth y Hedin (BH) [28], Janak *et al.* (JMW) [31] y Perdew y Wang (PW) [32]. El modelo de densidad local de spin o LSD (del inglés *local spin-density*) toma en cuenta las inhomogeneidades del gas de electrones que ocurre de forma natural en cualquier sistema molecular.

Entonces, la expresión para la energía total del sistema podemos escribirla explícitamente de la siguiente forma:

$$E_t[\rho] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \left[\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \frac{V_e(\mathbf{r}_1)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN}. \quad (2.24)$$

Para determinar la energía real del sistema, la E_t debe de ser optimizada con respecto de ρ , la cual está sujeta a las restricciones de ortonormalidad de la ecuación 2.18 [33]:

$$\frac{\delta E_t}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.25)$$

donde ε_{ij} son multiplicadores de Lagrange.

2.2.4. Ecuaciones de Kohn-Sham.

Kohn y Sham [33] fueron los primeros en proponer un conjunto de ecuaciones acopladas para obtener una solución al cálculo electrónico de la siguiente forma:

$$\left\{ \frac{-\nabla^2}{2} - V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.26)$$

donde μ_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, el cual resulta de derivar la ε_{xc} con respecto de la densidad de carga. Para la aproximación de la densidad local de espín μ_{xc} es:

$$\mu_{xc} = \frac{\delta}{\delta \rho} (\rho \varepsilon_{xc}) \quad (2.27)$$

usando los eigenvalores de la ecuación 2.26 podemos reescribir la expresión para la energía:

$$E_t = \sum_i \varepsilon_i + \left\langle \rho(r)_1 \left[\varepsilon_{xc}[\rho] - \mu_{xc}[\rho] - \frac{V_e(\mathbf{r}_1)}{2} \right] + V_{NN} \right\rangle \quad (2.28)$$

Los OMs podemos expandirlos en términos de orbitales atómicos (OAs), donde los OAs no necesariamente son ortonormales:

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.29)$$

donde las $C_{i\mu}$ son los coeficientes de expansión de los OMs y las χ_{μ} son la base atómica. Por ello se pueden escoger conjuntos base diferentes para representar los OMs, por ejemplo funciones gaussianas [34], funciones de Slater [35], ondas planas [36,37], orbitales numéricos, etcétera.

Entonces la ecuación 2.26 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$HC = \epsilon SC \quad (2.30)$$

donde:

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left| \frac{-\nabla^2}{2} - V_N + V_e + \mu_{xc}\rho(\mathbf{r}_1) \right| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (2.31)$$

y:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) | \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (2.32)$$

El siguiente proceso para resolver el problema electrónico se denomina un proceso autoconsistente o SCF (del inglés *Self Consistent Field*), también esquematizado en la figura 2.1:

1. Se elige un conjunto de coeficientes $C_{i\mu}$ y a partir de estos se construye un conjunto inicial de OMs.
2. A partir de los OMs se construye la ρ vía la ecuación 2.20 y se construye la $V_e f(\mathbf{r})$ según la fórmula de la Figura 2.1.
3. Usando la ρ se construye V_e y μ_{xc} .
4. Con los valores anteriores construimos los coeficientes $H_{\mu\nu}$.
5. Se resuelve la ecuación 2.30 para un nuevo conjunto de coeficientes $C_{i\mu}$.
6. Con los nuevos coeficientes $C_{i\mu}$ se construye un nuevo conjunto de ϕ_i y ρ .
7. Si $\rho_{nueva} \approx \rho_{vieja}$ entonces se evalúa E_t y se detiene el proceso, si no regresamos al paso 3.

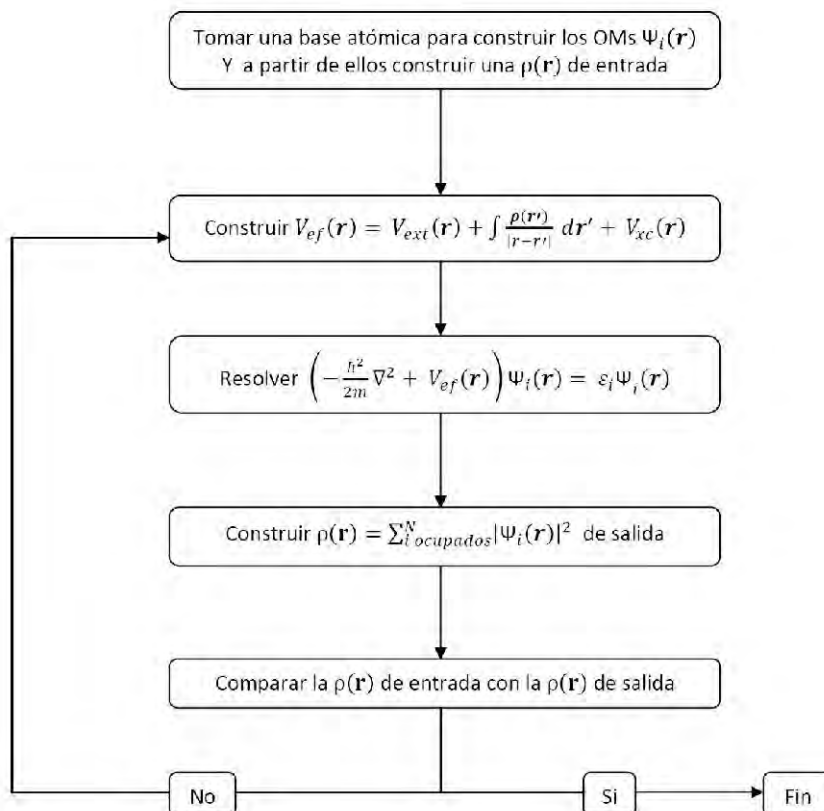


Figura 2.1: Esquematización del proceso autoconsistente para determinar la ρ para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.2.5. La Funcional de Harris.

Harris [38] propone un método para realizar un cálculo aproximado de la energía de acoplamiento de fragmentos débilmente interactuantes. Este método es una versión simplificada del esquema de funcionales de la densidad de Kohn y Sham, y es aplicado cuando la densidad electrónica de los fragmentos acoplados no es muy diferente de la suma de densidades de fragmentos aislados. Ahora bien, la energía de acoplamiento es expresada en términos de las propiedades de los fragmentos aislados y entonces se determinan los *eigenvalores* de la suma para el sistema acoplado con un potencial fijo, por lo que no se necesita ningún ciclo de autoconsistencia para el cálculo de ρ . Este método es particularmente apropiado en el cálculo de funcionales de la densidad para fragmentos aislados, pero difícil para sistemas acoplados. En seguida mostraremos de forma gruesa la deducción de la funcional de Harris.

Consideremos dos fragmentos, F_1 y F_2 (donde los fragmentos pueden considerar-

se como moléculas, átomos o dímeros), cuya energía de acoplamiento sea de nuestro interés. Sean ρ_1 y ρ_2 las densidades correspondientes al mínimo de la energía obtenidas mediante el método autoconsistente de Kohn-Sham ($\rho(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r})$), para cada uno de los fragmentos en forma aislada. La energía para el fragmento F_1 puede ser dada en términos de la densidad $\rho_1(\mathbf{r})$ y los eigenvalores ϵ_n^1 obtenidos en el proceso autoconsistente:

$$E_1 = \sum_n a_n^1 \epsilon_n^1 - \int \rho_1(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi_1(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho_1}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_1(\mathbf{r})] + E_N^1, \quad (2.33)$$

donde los coeficientes a_n^1 son los números de ocupación y E_N^1 la repulsión internuclear para el fragmento F_1 . Una expresión análoga se obtiene para la energía del fragmento F_2 . Ahora supongamos que tomamos ambos fragmentos y los llevamos a una distancia finita de separación \mathbf{R} uno de otro y resolvemos las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham para el sistema compuesto, obteniendo la densidad $\rho(\mathbf{r})$, ocupación y eigenvalores (a_n, ϵ_n) y la energía:

$$E_{\mathbf{R}} = \sum_n a_n \epsilon_n - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_N^{\mathbf{R}} \quad (2.34)$$

La densidad de carga de los fragmentos interactuantes podemos escribirla de la siguiente manera:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_f(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

donde $\rho_f(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r})$ tomando las dos densidades de los fragmentos sin distorsión ubicadas a una distancia \mathbf{R} , y asumimos que $\delta\rho(\mathbf{r})$ sea suficientemente pequeña para que las correcciones cuadráticas sean despreciables. Introducimos un potencial de la siguiente manera:

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = \phi_f(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho_f}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

donde $V_{ext}(\mathbf{r})$ es el potencial entre los iones (potencial externo) para una separación \mathbf{R} y ϕ_f y $\mu_{xc}^{\rho_f}$ son calculados del traslape de las densidades de los fragmentos F_1 y F_2 . Por lo cual la diferencia entre el potencial autoconsistente $V(\mathbf{r})$ y el potencial \tilde{V} es:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \phi_f(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho}(\mathbf{r}) - \mu_{xc}^{\rho_f}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

la cual tendría que ser asumida pequeña. Ahora, si $\tilde{\epsilon}_n$ son los eigenvalores correspondientes a \tilde{V} , podemos expresar el potencial $V(\mathbf{r})$ en términos de los eigenvalores ϵ_n correspondientes al potencial $\tilde{V}(\mathbf{r})$, es decir:

$$\sum_n a_n \epsilon_n = \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n + \int \rho(\mathbf{r}) \Delta V(\mathbf{r}) + O(\delta V^2) \quad (2.38)$$

por lo que sustituyendo en la ecuación 2.34 obtenemos:

$$E_{\mathbf{R}} \simeq \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho_f}(\mathbf{r}) \right] d(\mathbf{r}) + E_{xc}(\rho) + E_N^R, \quad (2.39)$$

en donde

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}[\rho_f] + \int \mu_{xc}^{\rho_f}(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) V \mathbf{r} + O(\delta \rho^2). \quad (2.40)$$

Debido a que ϕ es lineal con respecto a ρ [39], entonces tenemos que:

$$\frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \simeq \int \rho(\mathbf{r}) \phi_f(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int \rho_f(\mathbf{r}) \phi_f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.41)$$

Sustituyendo 2.40 y 2.41 en 2.39, llegamos a la siguiente ecuación:

$$E_{\mathbf{R}} \simeq E_H = \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n - \int \rho_f(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi_f(\mathbf{r}) + \mu_{xc}^{\rho_f}(\mathbf{r}) \right] d(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_f] + E_N^R \quad (2.42)$$

mas correcciones a segundo orden en $\delta \rho(\mathbf{r})$ y $\delta V(\mathbf{r})$. La funcional E_H es la funcional de Harris. Harris [38] hace notar el carácter variacional de esta función debido a la ausencia de términos en $\delta \rho(\mathbf{r})$; además, no se puede considerar esta funcional como una simple sustitución de $\rho_F(\mathbf{r})$ por $\rho(\mathbf{r})$ en las ecuaciones de Kohn-Sham, dado que el potencial $\tilde{V}(\mathbf{r})$ no genera la densidad $\rho(\mathbf{r})$.

Aunque la derivación anterior solo fue para dos fragmentos, la generalización para N fragmentos (átomos) es directa, para ello se expande la densidad $\rho_f(\mathbf{r})$ en términos de densidades centradas en \mathbf{r}_i . Un método muy usado para expandir la densidad $\rho_f(\mathbf{r})$ es hacer la expansión en una o varias bases esféricas, en las cuales la solución de $\phi_r(\mathbf{r})$ puede ser determinada mas fácilmente (ver Figura 2.2). Entonces la densidad para N fragmentos puede expresarse de la siguiente manera:

$$\rho_f(\mathbf{r}) = \sum_{i,v} Z_i^v \rho_i^v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|), \quad (2.43)$$

donde $\rho_i^v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)$ es una densidad esférica centrada en el átomo i y Z_i^v es un parámetro ajustable. La suma sobre i es sobre los sitios y la suma sobre v permite la existencia de una o más bases por sitio. El potencial de Coulomb $\phi_f(\mathbf{r})$ obtenido del ajuste de $\rho_f(\mathbf{r})$ se emplea en la determinación del potencial efectivo $\tilde{V}(\mathbf{r})$ y en la evaluación de la funcional de la energía.

Para resolver la ecuación de onda, cada orbital $\psi_n(\mathbf{r})$ se expande en una base de orbitales atómicos $\chi_i(\mathbf{r})$ y entonces la resolución de la ecuación diferencial se traslada al problema de calcular los *eigenvalores* de la ecuación secular en la cual se involucra la matriz hamiltoniana y de traslape. En la Figura 2.2 se esquematiza la forma en que se evalúa la funcional de Harris.

- A diferencia de la $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ la funcional $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ se define en el espacio de las funciones; además que puede ser evaluada para cualquier densidad de prueba arbitraria $\rho_f(\mathbf{r})$ la cual no necesariamente es la resultante de la ecuación de onda 2.26. Es decir, la $\rho(\mathbf{r})$ no es generada a partir del potencial $V(\mathbf{r})$, por lo que no se trata de un método autoconsistente.
- La curvatura de $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ alrededor de un punto estacionario es menor que la curvatura de $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$; es decir, la evaluación de $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ para una densidad de prueba $\rho_f(\mathbf{r})$ da resultados suficientemente buenos evaluando costo computacional vs exactitud, en comparación al proceso autoconsistente.
- $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ es igual a $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ para la densidad del estado base.
- $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ es correcta a segundo orden en $\delta\rho(\mathbf{r})$ y $\delta V(\mathbf{r})$ con respecto a $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$.

2.2.6. El método de Car y Parrinello.

El hecho de poder calcular la fuerza entre elementos de un sistema (moléculas o átomos de un sólido) con funcionales de la densidad [39], permite que se incluya el esquema de DFT en la DM. Al inicio los trabajos en DM usaron potenciales clásicos para determinar las fuerzas interatómicas [40,41] para modelar el movimiento atómico, con la consecuente falta de extrapolación de un sistema a otro; por otro lado, el empleo del esquema de las funcionales de la densidad hace viable tal extrapolación, pero es muy demandante computacionalmente y restringe el cálculo a sistemas de algunos cientos de átomos. Los primeros en desarrollar un método *ab initio* que maneje algunos cientos de átomos son Car y Parrinello [42]. En este método la funcional de la energía se considera en función de los grados de libertad de las coordenadas de los iones atómicos \mathbf{R}_I como de los grados de libertad de las funciones monoeléctricas $\{\psi_i\}$ (ecuación 2.26), es decir:

$$E[\{\psi_i\}\{\mathbf{R}_I\}] = \sum_i \langle \psi_i(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) \left[V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) \right] dr + (2.44) \\ + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

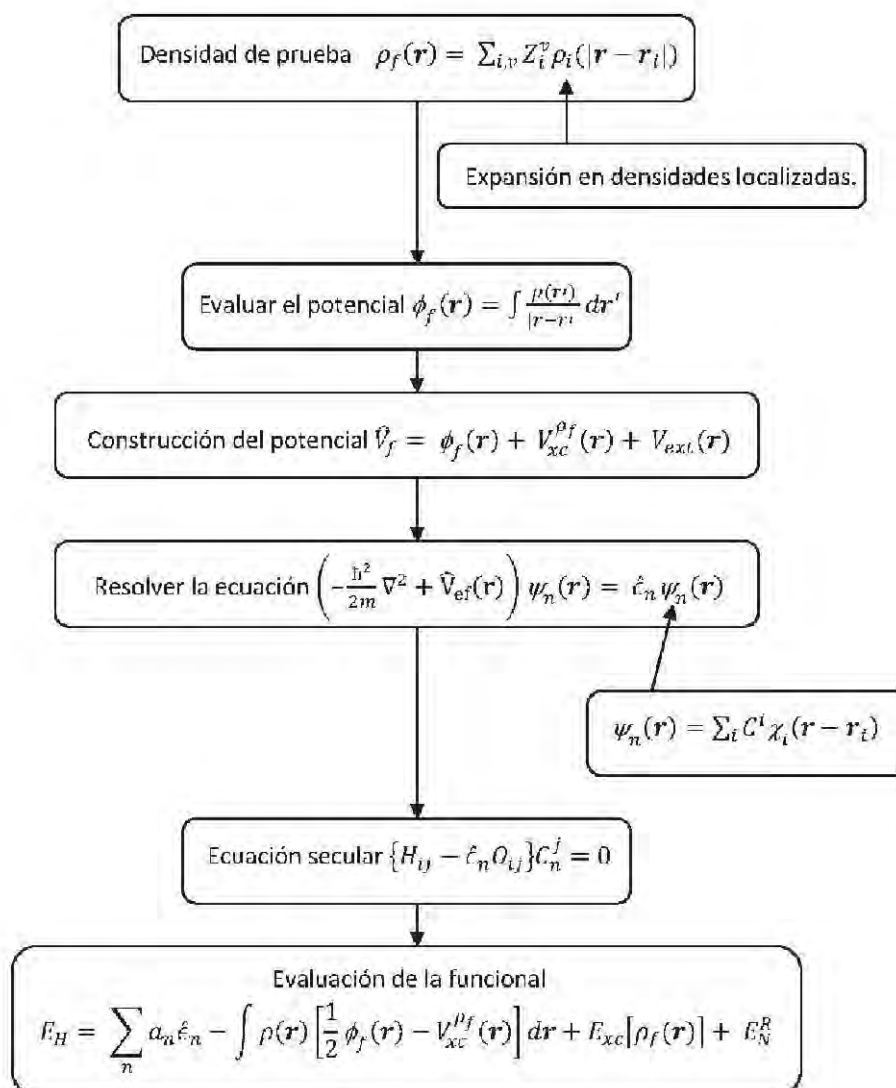


Figura 2.2: Método no autoconsistente para resolver la ecuación de onda vía la Funcional de Harris

donde $E[\{\psi_i\}\{\mathbf{R}_I\}]$ se considera como la función de Kohn-Sham.

Entonces, el problema de determinar la estructura más estable implica dos minimizaciones distintas, en la primera se requiere del principio variacional en la densidad de carga para determinar la energía mínima para una topología atómica dada y la segunda determina la estructura atómica de mínima energía local. Para minimizar la ecuación 2.44, Car y Parrinello emplearon una técnica de DM para seguir las trayectorias de las variables $\{\psi_i\}$ y $\{\mathbf{R}_I\}$ dadas por el lagrangiano:

$$\mathcal{L} = \sum_i \mu_i \int_{\Omega} |\dot{\psi}_i^* \dot{\psi}_i| d\mathbf{r} + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\{\psi_i\}\{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int_{\Omega} \psi_i \psi_j^* d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \quad (2.45)$$

y al resolver la ecuación 2.45 se obtienen las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned} \mu_i \ddot{\psi}_i &= -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I &= -\nabla_{\mathbf{R}_I} E \end{aligned} \quad (2.46)$$

donde M_I denota las masas de los iones atómicos y μ_i son masas *ficticias* asociadas a los grados de libertad electrónicos, los puntos denotan las derivadas con respecto del tiempo y los coeficientes Λ_{ij} son multiplicadores de Lagrange, que se introducen para que la condición de ortogonalidad entre las $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ se satisfaga. A partir de estos orbitales y la densidad $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$ es posible evaluar el lagrangiano dado por la ecuación 2.45. En las simulaciones, Car y Parrinello, asumen que el movimiento de los iones atómicos se encuentra descrito por la mecánica clásica, además presuponen la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer (BO) para separar los grados de libertad cuánticos (coordenadas electrónicas) de los grados de libertad clásicos (coordenadas de los núcleos iónicos). Para evitar la transferencia de la energía de los grados de libertad clásicos a los cuánticos en periodos de simulación prolongados, la masa ficticia electrónica se escoge mucho menor que las masas iónicas, $\mu_i \ll M_I$.

Los primeros sistemas a los cuales se aplicó este método son las fases líquida y amorfa del silicio [43,44], usando superceldas de 64 átomos con condiciones periódicas de frontera, los orbitales monoeléctricos $\psi_i(\mathbf{r})$ expandidos en ondas planas con un radio de corte de 5.5 Ry y los potenciales atómicos son modelados con pseudopotenciales locales [45]. La estructura electrónica se evalúa en el punto Γ de la zona de Brillouin, lo cual se hace por considerar que la celda real es lo suficientemente grande para que la celda en el espacio recíproco se pueda aproximar a ese punto. Además, asociaron la temperatura del sistema al promedio de la energía cinética de los iones atómicos, lo cual permite desarrollar procesos de DM a temperatura constante, procesos de recocido (*annealing*), de fundido (*melting*) y/o procesos de enfriamiento (*quenching*).

2.2.7. Método de Lin y Harris.

Lin y Harris desarrollaron un método alternativo para expandir los orbitales atómicos en orbitales localizados [46]. A diferencia del método de Car y Parrinello donde se considera que la funcional $E[\{\psi_i\}\{\mathbf{R}_I\}]$, que determina el movimiento atómico, es la funcional de Kohn-Sham, se emplea la funcional no autoconsistente desarrollada por Harris [38], la cual puede ser evaluada con cualquier densidad de prueba $\rho_f(\mathbf{r})$, en particular con aquella construida como la combinación lineal de las densidades esféricas centradas en los sitios atómicos. Al igual que en el método de Car y Parrinello la dinámica en el sistema se introduce a través de un lagrangiano que depende de los estados de libertad electrónicos y de los estados de libertad de los iones atómicos (ecuación 2.47). Tomemos una expansión de la densidad electrónica dada por la ecuación 2.43 y denotemos por λ_i el conjunto de parámetros de la densidad pertenecientes al sitio i (i.e Z_i^1, Z_i^2, \dots en 2.43) y α_i denota los grados de libertad electrónicos. Ahora la funcional de Harris tendrá la siguiente forma $E_H(\lambda_i, \mathbf{R}_i)$. El lagrangiano que determina la dinámica del sistema está dado por:

$$\mathcal{L}[\mathbf{R}_i, \dot{\mathbf{R}}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \alpha_i, \dot{\alpha}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\alpha}_i^2] - E_H(\lambda_i, \mathbf{R}_i, \alpha_i) \quad (2.47)$$

El carácter adiabático en una DM se obtiene al tratar a λ_i y α_i como variables dinámicas, a las cuales se le asocian las masas $-M_{\lambda_i}$ y M_{α_i} para asegurar que el movimiento electrónico es mucho más rápido que el movimiento nuclear. Este lagrangiano conduce a las siguientes ecuaciones de movimiento, tanto para las coordenadas de los iones \mathbf{R}_i como para los grados de libertad electrónicos α_i y la densidad λ_i [46]:

$$\begin{aligned} M_i \ddot{\mathbf{R}}_i &= -\nabla_{\mathbf{R}_i} E_H \\ M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i &= \frac{\partial E_H}{\partial \lambda_i} \\ M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i &= -\frac{\partial E_H}{\partial \alpha_i} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Este esquema, al igual que el empleado por Car y Parrinello, permite relajar, de forma simultánea, todos los grados de libertad involucrados en el sistema al conocer tanto las fuerzas que actúan sobre los iones \mathbf{R}_i como las que actúan sobre los electrones. En el marco de la DM es posible seguir la evolución de las fuerzas sobre los iones atómicos, dadas las posiciones de estos, en cada paso. El proceso seguido en la DM, usando la funcional de Harris, podemos resumirla de la siguiente forma:

- Se dan las coordenadas iniciales de los iones atómicos.

- Posteriormente se evalúa la funcional de Harris siguiendo la descripción de la Figura 2.2.
- Construida la funcional de Harris se calculan las fuerzas que actúan sobre los iones (ecuación 2.49).
- Los iones se mueven en la dirección de las fuerzas durante un tiempo Δt (ver apéndice A) hasta llegar a sus nuevas coordenadas y se reinicia el proceso.

Establecidas las bases teóricas de la DM *ab initio* se expone la metodología, en el siguiente capítulo, y en capítulos posteriores los resultados obtenidos.

2.3. Parámetros de la simulación.

Ya que se tiene el sistema construido es necesario ajustar los parámetros de la simulación. Para determinar las fuerzas interatómicas en el sistema necesitamos conocer el potencial que actúa sobre los núcleos, por lo que necesitamos conocer el valor esperado de la energía $\langle E \rangle$. Para el cálculo de $\langle E \rangle$ en la DFT es necesario usar una funcional de intercambio y correlación, por lo que usaremos la parametrización de Vosko, Wilks y Nusair (VWN) [30]. El costo computacional de los cálculos de la DM *ab initio* es muy alto, lo cual nos restringe a manejar apenas unos cientos de átomos. Para el cálculo de la $\langle E \rangle$ también debemos de tomar en cuenta la base atómica para la solución en el esquema DFT, por lo que debemos sopesar exactitud contra costo computacional. Elegiremos un conjunto de bases mínimas (*minimal*), que consiste de orbitales atómicos ocupados en el átomo neutro, en nuestro caso átomos de aluminio (s,p) y silicio (s,p). Ya que a los electrones de la coraza se les da el mismo *status* que a los electrones de valencia, se dice entonces que la coraza está llena (*full core approximation*).

El llenado de los orbitales se realiza partiendo del orbital de mínima energía, llenando cada uno con dos electrones hasta completar el número total de electrones que se involucran en el cálculo. En particular el programa puede usar diferentes bases, sin embargo, después de hacer suficientes pruebas, observamos que la variación en los resultados era despreciable, por lo que decidimos usar las bases que requieren menor costo computacional.

A continuación se listan los parámetros electrónicos que se usarán en las simulaciones de aleaciones amorfas y líquidas basadas en aluminio.

Método	Recocido Simulado (<i>simulated annealing</i>)
Opciones del Método	Función de intercambio y correlación VWN Malla de integración Fina Ocupación de los orbitales, mínima energía
Bases	Coraza llena Base Orbital, minimal con radio de corte de 5 Å Base Densidad, minimal con radio de corte de 5 Å

El radio de corte es un parámetro importante que se asigna a las funciones de onda de la base atómica, y es un valor a partir del cual el orbital se hace cero. Tomamos el radio de corte de 5 Å, lo cual es una distancia ligeramente mayor a la distancia de terceros vecinos, así tomamos en cuenta la interacción de segundos vecinos y parte de la interacción de terceros vecinos. Con esto esperamos reproducir de la mejor manera el entorno atómico en el material amorfo.

Al igual que la temperatura, el tiempo de paso de la simulación y el proceso son parámetros que debemos ajustar para llevar a cabo la DM. El proceso estándar usado en la simulación de DM es comenzar con una estructura cristalina simple la cual se lleva hasta una temperatura máxima de calentamiento T_m y de ahí se enfría rápidamente para formar un sólido amorfo. En nuestro caso, para la parte de sólidos amorfos, estudiaremos como se ve afectada la estructura obtenida de haber simulado un líquido y enfriarlo rápidamente, y la estructura de un sólido amorfo obtenido de haber simulado un proceso de calentamiento por debajo de la temperatura de fusión del material (temperatura experimental).

Las simulaciones se hacen a volumen constante y suponemos que la densidad de la fase sólida cristalina no cambia significativamente de la densidad de la fase sólida amorfa.

El otro parámetro importante en la DM es el tiempo de paso en la simulación, para lo cual suponemos que las ecuaciones de movimiento de los iones atómicos siguen la dinámica Newtoniana. Dado que computacionalmente el tiempo no se puede tomar como un continuo tenemos que discretizarlo; este intervalo de tiempo se define como tiempo de paso de la simulación, este valor junto con el intervalo de calentamiento conduce a las razones de calentamiento o enfriamiento del sistema, este tiempo de paso (t.s. del inglés *time step*) el programa lo toma por default de la siguiente ecuación [48]:

$$t.s. = \sqrt{\frac{m_{min}}{5}} \text{ [femtosegundos (fs)]} \quad (2.49)$$

donde m_{min} es la masa del átomo más pequeño de los elementos del sistema. En nuestro caso es el aluminio y el t.s.= 2.32 fs; sin embargo, para el caso de semiconductores

se ha encontrado que para generar estructuras amorfas razonables en el menor tiempo posible es conveniente escoger el tiempo de paso como 4 veces el t.s. por default [9]. Comenzaremos a realizar las simulaciones con el criterio anterior para el t.s. y veremos si también este criterio es óptimo para generar estructuras amorfas y líquidas de aleaciones metálicas.

Capítulo 3

Métodos, parámetros y observables.

La Dinámica Molecular es una herramienta poderosa para estudiar sistemas atómicos, moleculares o en bulto; sin embargo, para realizar la DM debemos definir primero el modelo atómico y el proceso térmico al cual se someterá el modelo, así como los parámetros que debemos ajustar para realizar la DM y qué tipo de observables podemos obtener.

3.1. Modelo atómico, Supercelda.

El modelo atómico, al cual llamaremos de ahora en adelante *supercelda*, se construye a partir de un celda cristalina la cual no es la celda de mínima energía, esto debido a que en el proceso de la DM buscamos obtener una estructura de mínima energía local que nos represente de forma adecuada a un material desordenado. Si partimos de la celda de mínima energía la estructura final es la misma, en cambio si construimos la supercelda a partir de cualquier otra celda cristalina, al someterla a la DM los átomos tienden a salir fácilmente de sus posiciones y de esta forma podemos generar materiales desordenados que representen a un material amorfo o líquido.

Elegimos una celda SC para construir, por repetición de cinco veces en cada dirección, una supercelda con 125 átomos, la cual se amorfiza o funde, dependiendo del sistema que queremos estudiar. Para estudiar aleaciones ricas en aluminio la supercelda generada es de 125 átomos de aluminio y se reemplaza una cantidad definida de átomos de aluminio por silicios, de forma sustitucional y aleatoria, para obtener las concentraciones atómicas deseadas, por ejemplo: para obtener la concentración atómica 95.2 % Aluminio - 4.8 % Silicio ($Al - Si_{4.8\%}$ todos los porcentajes que se manejan en las aleaciones son atómicos a menos que se haga la aclaración) de forma aleatoria se substituyen seis átomos de aluminio por silicio, para generar la supercelda con concentración 88 % Aluminio - 12 % Silicio ($Al - Si_{12\%}$) se reemplazan de forma aleatoria quince átomos de aluminio por silicio. Para estudiar aleaciones ricas en silicio, la su-

percella que se crea contiene 125 átomos de silicio y se reemplazan átomos de silicio por aluminio, de forma sustitucional y aleatoria, para obtener la concentración atómica deseada; es decir, en la aleación $Si-Al_{12\%}$ se reemplazan quince silicios por aluminios y en la concentración atómica $Si-Al_{4.8\%}$ se reemplazan seis silicios por aluminios. Para estudiar el aluminio y el silicio líquido puros usamos las superceldas con 125 átomos del elemento correspondiente.

3.2. Procesos.

Los procesos térmicos que usamos para amorfizar la supercelda cristalina están basados en el proceso San Diego (SD) (*undermelt quench approach*), usado por Valladares y su grupo de investigación [8,9,48–61,110], el cual consta de calentar en 100 pasos computacionales la supercelda cristalina hasta justo por debajo del punto de fusión (entre 10 y 3 K abajo del punto de fusión) y posteriormente enfriarla, con una tasa de enfriamiento equivalente a la tasa de calentamiento, hasta 0 K computacional. La estructura desordenada generada se le somete a un proceso de recocido de siete ciclos, con el fin de permitir que los átomos se sigan moviendo para minimizar los esfuerzos residuales debido al abrupto proceso. Después de este proceso térmico a la estructura final se le somete a una optimización de geometría, lo cual le permite alcanzar un punto de mínima energía local, garantizando de esta forma que la estructura obtenida es representativa de un material amorfo (Figura 3.2). Aunque el proceso SD ha probado generar estructuras amorfas de sistemas amorfos de semiconductores en buen acuerdo con los creados experimentalmente, no funciona para sistemas metálicos, ya que los ciclos de recocido permiten una alta movilidad a los átomos del sistema metálico desordenado, permitiendo que recrystalice el sistema a su estructura de mínima energía; en el caso del aluminio a una estructura tipo FCC. Valladares [60] propone usar una variante del método SD para generar superceldas amorfas, en el cual se suprimen los ciclos de recocido, y la estructura final se somete a una optimización de geometría para obtener una estructura de mínima energía representativa de un material amorfo (Figura 3.2). Díaz-Celaya *et al.* [8] proponen una modificación más al proceso usado por Valladares [60], el cual consiste en calentar en 100 pasos computacionales al sistema hasta la temperatura de estudio (T_{max}), la cual puede estar por debajo del punto de fusión o por encima del punto de fusión, luego mantener al modelo atómico a temperatura constante durante cien pasos computacionales, permitiendo de esta manera que el material se desordene por completo y, posteriormente se enfría, con una tasa equivalente a la tasa de calentamiento, hasta el 0 K computacional. La estructura desordenada se somete a una optimización de geometría para permitir que la conformación atómica alcance una estructura de mínima energía local (Figura 3.3). A este proceso térmico, en

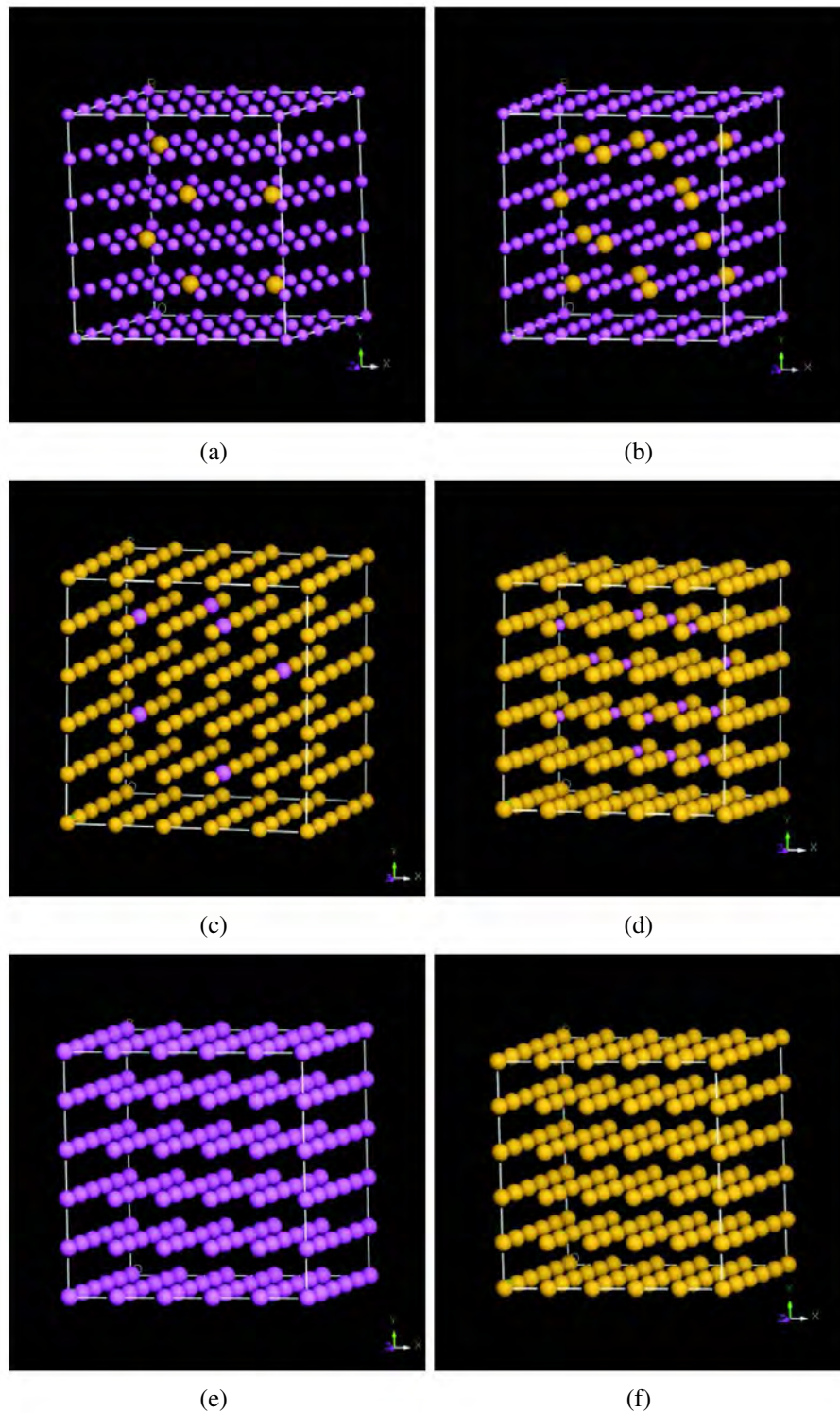


Figura 3.1: Superceldas cristalinas usadas para generar los modelos atómicos de las concentraciones estudiadas, todas con 125 átomos. Las esferas grandes color amarillo son átomos de silicio y las esferas pequeñas color morado son átomos de aluminio. (a) $Al - Si_{4.8\%}$, (b) $Al - Si_{12\%}$, (c) $Si - Al_{4.8\%}$, (d) $Si - Al_{12\%}$, (e) Aluminio y (f) Silicio.

el grupo de trabajo, le llamamos proceso San Diego Modificado (SDM). Este proceso mostró generar FDRs de sistemas metálicos amorfos [8] acordes a los reportados en la literatura [60,110].

Para estudiar sistemas metálicos puros y aleaciones en fase líquida usamos como base el trabajo de Valladares [60]; en este trabajo se estudia aluminio sólido desordenado con propiedades de líquido. Para generar esta estructura se calienta una supercelda desde temperatura ambiente, en 100 pasos computacionales, hasta una T_{max} por encima del punto de fusión y, de forma abrupta, enfría en 1 paso hasta 0 K computacional. A la estructura obtenida se le aplica la optimización de geometría (Figura 3.2).

Para simular aleaciones metálicas puras y aleaciones en fase líquida modificamos el proceso antes descrito, de la siguiente manera. Calentamos, desde temperatura ambiente, en 100 pasos computacionales hasta una T_{max} por encima de la temperatura del *liquidus*, mantenemos a temperatura constante durante 200 pasos computacionales (*plateau*) y enfriamos abruptamente en 2 pasos hasta 0 K (Figura 3.4). A este proceso térmico lo llamamos Proceso San Diego Modificado Truncado (SDMT). El cálculo de la FDR del sistema líquido Al o Si o las FDRs total y parciales de la aleación metálica líquida, al igual que las propiedades electrónicas, lo hacemos sobre las estructuras del paso 185 al paso 200 de la DM, para garantizar que las propiedades obtenidas corresponden a un líquido. Otra propiedad que podemos obtener es el coeficiente de difusión D , el cual es proporcional al desplazamiento cuadrático medio del sistema a temperatura constante $\langle msd \rangle$ (del inglés *mean square displacement*), el cual lo calculamos en el *plateau* de la DM.

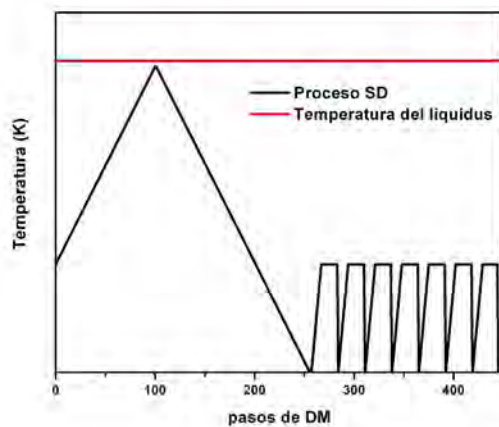
Cabe mencionar que el proceso térmico con el que generamos sistemas amorfos o líquidos no intenta simular un proceso experimental real, sin embargo, las estructuras generadas sí.

Un parámetro importante, en el modelo atómico, es el valor de la densidad del material, lo cual, muchas veces, dificulta realizar la DM, ya que los valores experimentales son poco confiables o no existen.

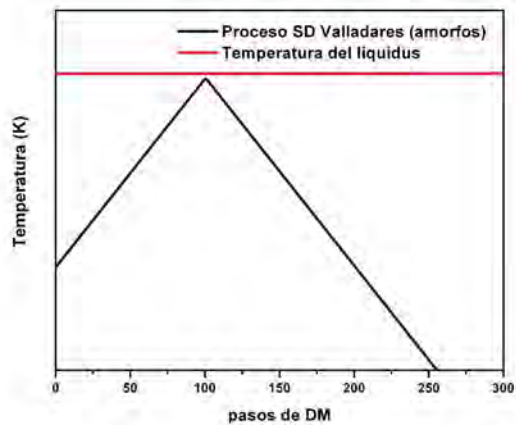
3.3. Densidades.

La densidad de la supercelda juega un papel importante en la DM ya que las propiedades electrónicas y vibracionales se ven afectadas por este valor. La densidad usada para estudiar las estructuras sólidas amorfas es la del cristalino, el valor de la densidad de un amorfo varía alrededor del 2 % con respecto del valor del cristalino para semiconductores [57]. Los valores de la densidad usados se reportan en la tabla 3.1.

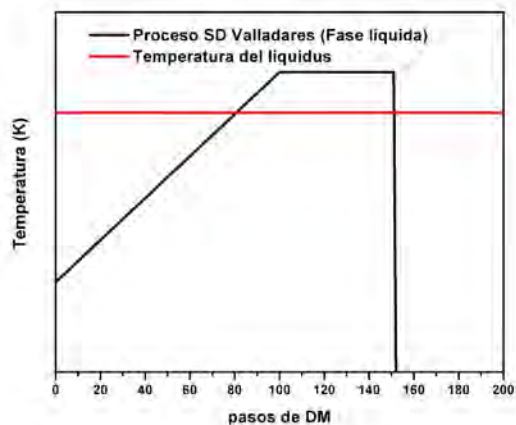
Los valores de las densidades usadas para generar celdas sólidas desordenadas de aleaciones ricas en silicio fueron estimadas a partir de un ajuste lineal y otro cuadrático



(a)

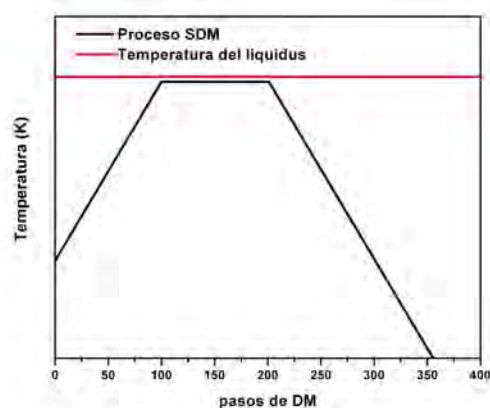


(b)

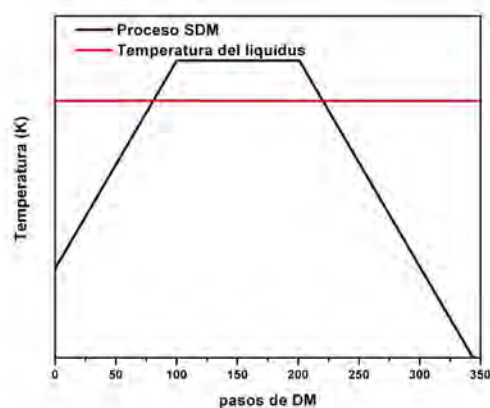


(c)

Figura 3.2: Descrição gráfica de los proceso térmicos usados en la DM para generar estructuras desordenadas, sólidas y líquidas, usados por Valladares y grupo de investigación [9,48–50,60]. (a) Proceso térmico para generar superceldas amorfas de semicondutores, (b) Proceso térmico para generar superceldas amorfas de metales y (c) Proceso térmico para generar superceldas de metales líquidos.



(a)



(b)

Figura 3.3: Descripción del proceso térmico utilizado en la dinámica molecular usada para generar estructuras sólidas desordenadas, en el sistema Al-Si, Díaz-Celaya *et al.* [8].

Sistema	Valor de la densidad (gcm^{-3})
Aluminio	2.70
Al – Si _{4.8%}	2.69
Al – Si _{12%}	2.66
Si – Al _{12%}	2.35 \boxtimes
Si – Al _{4.8%}	2.38 \boxtimes
Silicio	2.33

Tabla 3.1: Valores de la densidad usados para generar superceldas amorfas, los valores de las aleaciones ricas en aluminio fueron tomadas del *Metals Handbook: Properties and selection of metals (ASM)* [67], sin embargo, los valores de las aleaciones ricas en silicio (\boxtimes) fueron tomados de una extrapolación lineal. Los valores de Aluminio y Silicio fueron tomados del *CRC Handbook of Metal Echants* [68]

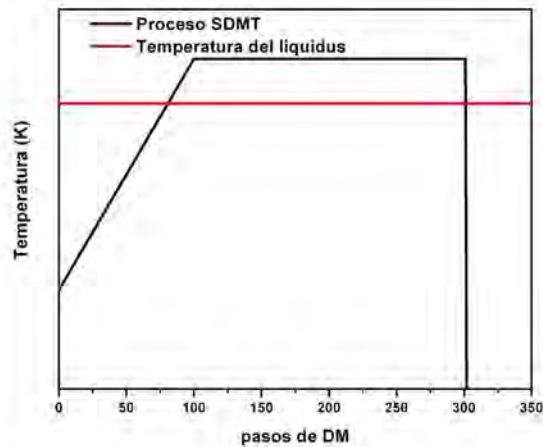


Figura 3.4: Descripción del proceso térmico para modelar la fase líquida de la aleación metálica Al-Si, Díaz-Celaya *et al.* [61]

usando cuatro valores experimentales, reportados en la literatura: del aluminio puro [64,68], de la aleación $Al - Si_{14.8\%}$ [67], de la aleación $Al - Si_{12\%}$ [67] y la densidad del silicio cristalino [50,68] (ver Figura 3.5). Del ajuste realizado se observa que, para las concentraciones que se estudiaron, los valores de la densidad son prácticamente los mismos para el ajuste lineal que para el cuadrático, por lo que se decidió usar valores de la densidad del sólido obtenidos del ajuste lineal.

Medir la densidad de las aleaciones metálicas líquidas, desde el punto de vista experimental, no es una tarea sencilla como lo muestran los trabajos de Xiufang *et al.* [62,63], los cuales varían alrededor de 15 % entre los reportados en el 2000 [62] y el 2006 [63]. Desde el punto de vista teórico podemos estimar la variación del volumen de la celda en función de la temperatura y, de esta manera, obtener una estimación de la densidad del sistema en fase líquida.

Parrinello y Rahman [69] demuestran que se puede realizar DM de un sistema periódico en el cual varían tanto la forma como el tamaño de la celda de estudio a temperatura constante, Andersen [70] mostró cómo la DM puede ser modificada para el estudio de sistemas bajo presión constante. En la suite de Materials Studio V. 3.2 se encuentra implementada la DM *ab initio* Parrinello-Rahman en el módulo llamado CASTEP, sin embargo CASTEP realiza una DM autoconsistente la cual computacionalmente es muy costosa.

Usando como base la idea de Parrinello-Rahman, realizamos la estimación de la densidad de la aleación metálica, en fase líquida, a diferentes temperaturas, esto lo llevamos a cabo con un proceso al que llamamos “Optimización de volumen”, el cual lo describimos de la siguiente manera. Iniciamos la supercelda con la densidad del sólido cristalino y realizamos la DM con el proceso SDMT (ver Figura 3.4) con las

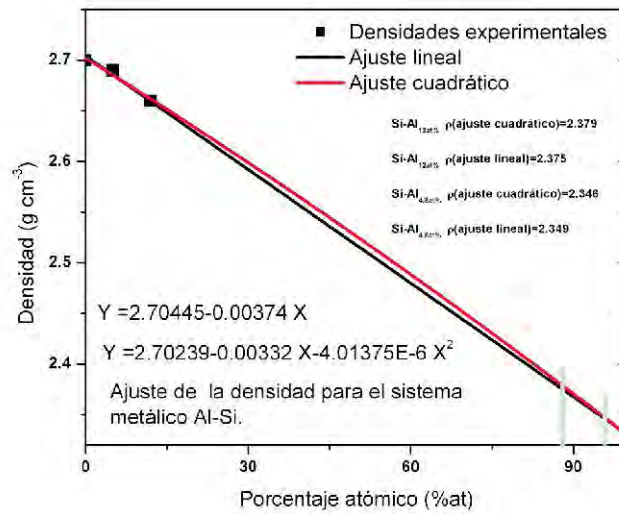


Figura 3.5: Densidad vs porcentaje atómico de la aleación Al-Si. Los valores experimentales (cuadros negros) fueron medidos a 25 °C [67,68]. Nuestros ajustes lineal y cuadrático son las curvas negra y roja, respectivamente. Las dos barras muestran la concentración de las aleaciones ricas en Silicio.

T_{max} que se muestran en la Tabla 3.2, las cuales se localizan en la región líquida del diagrama de fase Aluminio-Silicio [66] (ver Figura 4.1).

De la región del *plateau*, región de la DM a temperatura constante T_{max} , tomamos la estructura generada en el último paso, dicha estructura es una de las posibles configuraciones que pueden darse en el sistema a esa temperatura, la energía de este sistema fluctúa muy poco y al realizar un ajuste lineal al *plateau* se observa que el valor de la pendiente de la recta es muy pequeño (Figura 3.6), por lo que asumimos que la energía fluctúa alrededor de un valor constante, de hecho escogimos el peor de los ajustes para ilustrar lo pequeño de la pendiente. Conservando las posiciones fraccionales de los átomos en la supercelda expandimos y contraemos la misma, de forma simétrica en las tres direcciones, y obtenemos la energía de la estructura atómica, con el volumen ajustado, la cual varía en forma parabólica (Figura 3.7). El volumen de la supercelda que minimiza la energía está asociado al valor de la arista de la supercelda en la cual se alcanza el mínimo de la parábola, el volumen de la supercelda está dado de la siguiente manera:

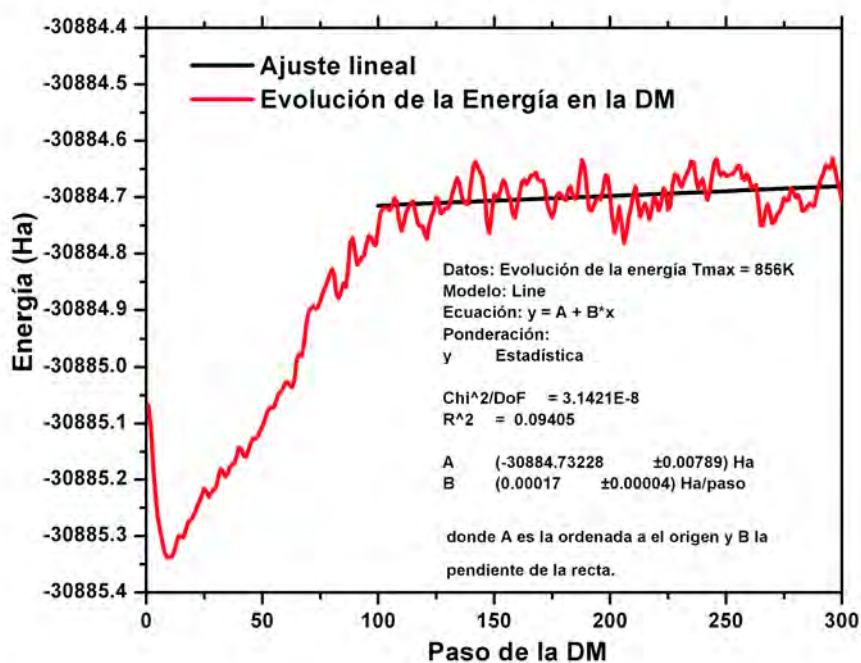
$$V = L^3 \quad (3.1)$$

donde L es la arista de la supercelda.

Realizando este proceso para todas las temperaturas, estimamos la densidad, en primera aproximación, del líquido. El valor de la densidad de cada supercelda a las di-

Aluminio	$Al - Si_{4.8at\%}$	$Al - Si_{12at\%}$	$Si - Al_{12at\%}$	$Si - Al_{4.8at\%}$	Silicio
–	–	856K	1630K	–	–
–	920K	893K	1680K	1680K	–
943K	948K	948K	1700K	1700K	1713K
–	978K	978K	1750K	1750K	1733K
1023K	1048K	1048K	1800K	1800K	1793K
–	1148K	1148K	1850K	1850K	1850K
–	1178K	1178K	1900K	1900K	1900K
–	1270K	1270K	2000K	2000K	2000K
–	1298K	1298K			
1323K	1348K	1348K			
–	1373K	1373K			
–	1523K	1523K			

Tabla 3.2: Temperaturas de estudio del sistema Aluminio-Silicio

Figura 3.6: Evolución de la energía en la dinámica molecular a $T_{max} = 856K$,

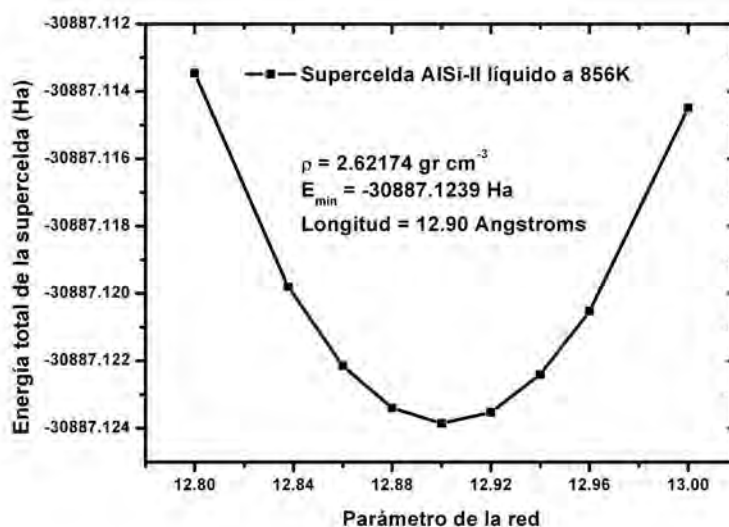


Figura 3.7: Evolución de la energía total del sistema en función del volumen de la supercelda, las posiciones fraccionales de los átomos quedan fijas.

ferentes T_{max} es ajustado a los valores obtenidos en el primer proceso de optimización de volumen y rehacemos nuevamente el proceso antes descrito para realizar un segundo proceso de optimizado de volumen, este proceso lo hacemos seis veces más para comparar la energía total de cada supercelda optimizada como función del número del proceso de optimización de volumen (Figura 3.8).

La energía total de cada supercelda, a cada T_{max} , varía con la densidad respectiva dependiendo del número de optimizaciones realizadas. Si este proceso lo seguimos realizando, eventualmente obtendremos un valor para la densidad que sea el mínimo para cada una de las temperaturas de estudio. Para poder definir cuál es el mejor valor estimado de la densidad, tomamos como referencia la energía total de las superceldas con la densidad del sólido cristalino a cada T_{max} , de la región del líquido, y observamos que los valores de la energía de la primera optimización de volumen son mucho menores a los valores de la energía antes de ser optimizado el volumen (Figura 3.9), por lo que los valores de la densidad del sistema líquido, asociados a la optimización de volumen, que reportamos son los valores de la primera optimización de volumen. Los valores de la densidad del sistema líquido en el intervalo de temperatura de estudio se reportan en las Tablas 4.1 y 4.2.

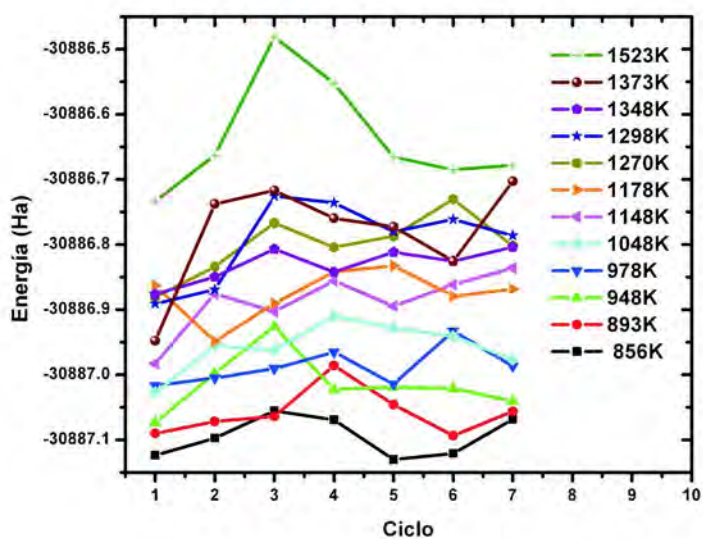


Figura 3.8: Evolución de la energía de la supercelda, con el valor de la densidad obtenido en cada optimización de volumen.

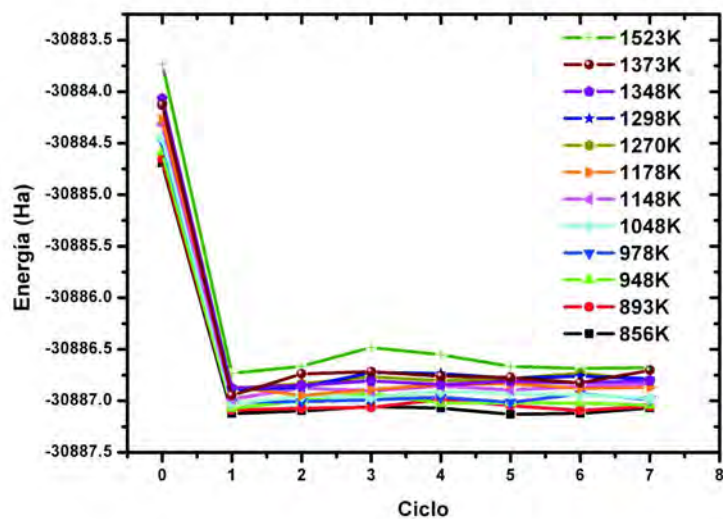


Figura 3.9: Evolución de la energía de la supercelda en el proceso de optimización de volumen. La energía de la supercelda, en el intervalo de temperatura de 856K a 1523K, antes de optimizar el volumen se muestra en el ciclo cero. El ciclo 1 al 7 corresponde al número de optimizaciones de volumen que se realizó para las superceldas líquidas para cada temperatura en el intervalo de 856K a 1523K.

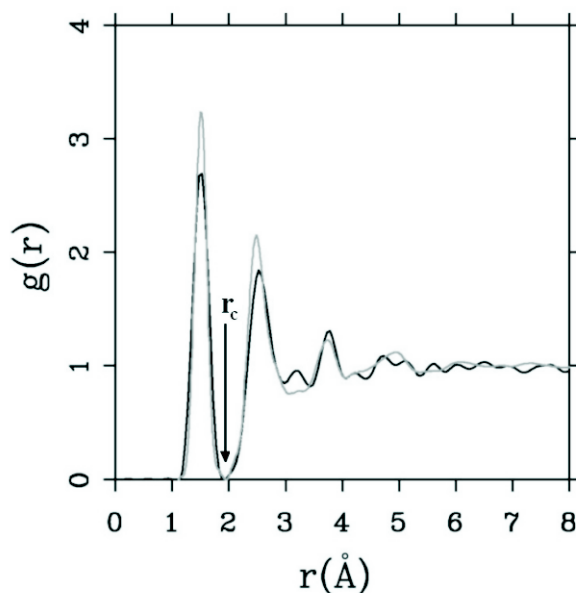


Figura 3.10: El radio de corte r_c se encuentra bien definido en la FDR del carbón amorfo. La curva gris corresponde a la FDR experimental del carbón y la curva sólida a la FDR teórica obtenida por Alvares *et al.* [9].

3.4. Número de coordinación.

El concepto de número de coordinación se usa frecuentemente en el estudio estructural de materiales no-cristalinos. Debido al movimiento atómico inherente, este concepto es algo ambiguo en los líquidos, comparándolo con los cristales. Sin embargo, el número de coordinación obtenido como un promedio en el tiempo da una buena idea del ambiente atómico de primeros vecinos en la estructura líquida. La función $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ se usa en la discusión de la estructura de sistemas no cristalinos, donde ρ_0 es la densidad numérica promedio atómica. Esta función corresponde al número de átomos en una cáscara esférica entre r_1 y r_2 :

$$N_{r_1-r_2} = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr. \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 nos da el número N de átomos localizados en la región entre r_1 y r_2 . Si el valor de la FDR para el radio de corte r_c (Figura 3.10) es igual a cero entonces el área bajo el primer pico de la FDR es el número de coordinación.

En el caso de las FDRs de sistemas líquidos o metálicos amorfos [8,61] el valor de r_c no se encuentra bien definido, por lo que el número de coordinación no se puede estimar de manera directa. Waseda [71] describe cuatro criterios para estimar el número de coordinación cuando en la FDR no se pueda definir el valor de r_c . Estos criterios son

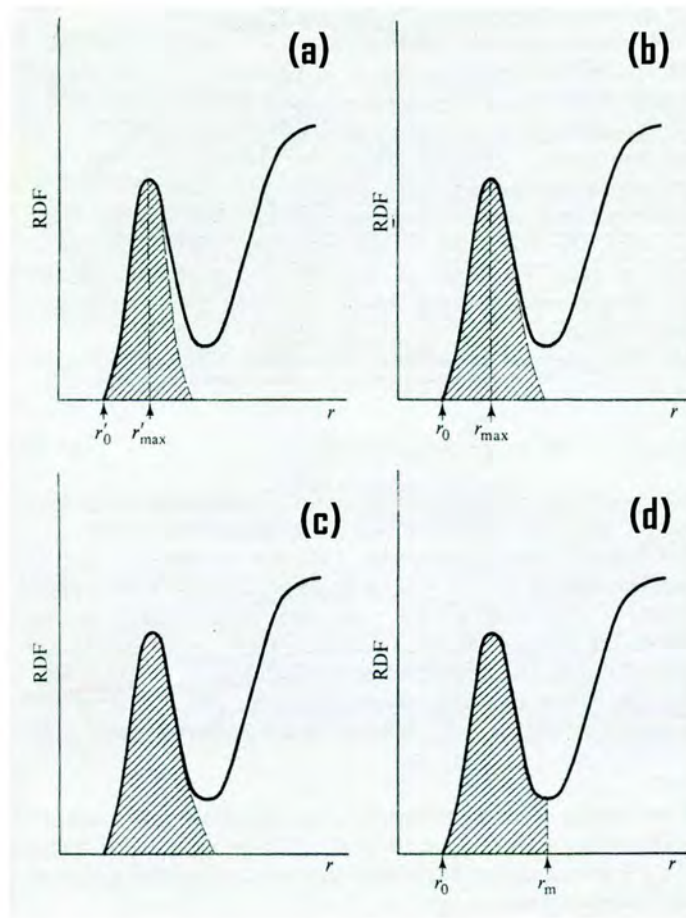


Figura 3.11: Descripción gráfica de criterios para estimar el número de coordinación descritos por Waseda [71] (Ver la sección 3.4.1).

descritos en la siguiente sección.

3.4.1. Algunos métodos en la literatura para realizar el cálculo del número de coordinación N_c .

En la Figura 3.11 se representan cuatro criterios propuestos por Waseda [71] que se describen a continuación.

1. Criterio $rg(r)$ simétrica (Figura 3.11 (a)). Si la cantidad $rg(r)$ fuera simétrica para una cáscara de coordinación alrededor de una posición promedio, el número de coordinación n_1 puede ser estimado de la integral:

$$n_1 = 2 \int_{r'_0}^{r'_{max}} 4\pi\rho_0 r [rg(r)]_{sim} dr \quad (3.3)$$

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

2. Criterio $r^2g(r)$ simétrica (Figura 3.11 (b)). Este método es uno de los más populares en la literatura y está basado en el concepto de que la cáscara de coordinación es simétrica alrededor de un radio en el cual se define el máximo en la curva $r^2g(r)$; es decir, el lado derecho del primer pico es simétrico con el del lado izquierdo del mismo. Entonces, el área se obtiene de la integral:

$$n_2 = 2 \int_{r_0}^{r_{max}} 4\pi\rho_0 [r^2g(r)]_{sim} dr \quad (3.4)$$

donde r_0 es el límite del lado izquierdo del pico y r_{max} es el valor de la posición del máximo en el primer pico en la curva $r^2g(r)$. Aunque este método ha sido frecuentemente usado, la función obtenida, experimentalmente, $r^2g(r)$ no es realmente simétrica. El valor de r_{max} en este criterio difiere del de la r'_{max} del primer criterio.

3. Criterio extrapolación de la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$ (Figura 3.11 (c)). En el estado líquido la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$, experimentalmente obtenida, muestra asimetría en el primer pico. El área es tomada como aquella que está debajo del primer pico cuando el lado derecho del primer pico es extrapolado hasta cero. Aunque este método es físicamente razonable, una desventaja está en la incertidumbre del proceso de evaluación numérica de la aproximación de la curva debido a la ambigüedad de la extrapolación. Con el incremento de la temperatura, el primer pico en la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$ generalmente se aplana. En este caso necesitamos una descomposición artificial de la cascara de coordinación para realizar la extrapolación.
4. Criterio de integración hasta el primer mínimo en la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$ (Figura 3.11 (d)). El valor de n está dado por la ecuación:

$$n_4 = \int_{r_0}^{r_m} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (3.5)$$

donde r_0 es el límite izquierdo del primer pico y r_m corresponde al primer mínimo del lado derecho del primer pico. Aunque los límites r_0 y r_m están claramente definidos, la validez de este método es dudoso, cuando las perturbaciones, debido a los errores experimentales aparecen. De los cuatro criterios este método generalmente arroja valores numéricos más grandes de n . Cuando la temperatura aumenta, el contorno de la curva $4\pi\rho_0r^2g(r)$ se ensancha y tenemos dificultades para determinar el valor de r_m .

	Temperatura °C	Criterio			
		n_1	n_2	n_3	n_4
Cu	1150	9.9	10.3	10.9	11.3
Ag	1000	9.7	10.5	10.8	11.3
Au	1150	9.5	10.3	10.6	10.9

Tabla 3.3: Número de coordinación de átomos primeros vecinos para líquidos de metales nobles, usando los cuatro criterios propuestos por Waseda [71].

Debido a que las curvas $rg(r)$ y $r^2g(r)$, para los líquidos metálicos, no son simétricas la estimación de n tiende a subestimarse. En el caso del criterio 4, *Integración hasta el primer mínimo en la curva* $4\pi\rho_0r^2g(r)$, el valor de n tiende a sobrestimarse ya que se toman en cuenta interacciones atómicas en la cáscara de segundos vecinos y, probablemente, de orden superior. La desventaja del criterio 3, como se menciona, es la extrapolación que se le hace al primer pico, para obtener solo la contribución de la cáscara atómica de primeros vecinos. En la tabla 3.3 se muestran los valores de N_c usando los cuatro criterios para líquidos de metales nobles a temperaturas cercanas al punto de fusión.

3.4.2. Método de desconvolución en curvas gaussianas de la FDR-total (FDR-t) y las FDRs-parciales (FDR-p) para el cálculo del N_c .

En el presente trabajo proponemos un método alternativo, para estimar el número de coordinación, debido a que la FDR ($g(r)$) es una función de distribución de pares, asumimos que las posiciones de los átomos siguen una distribución gaussiana, entonces podemos realizar la desconvolución de la FDR en curvas gaussianas, por lo cual podemos definir la contribución atómica de corto alcance al igual que las posiciones promedio de los átomos. La desconvolución es:

$$g(r) = \sum_{i=1}^8 \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left[-2 \left(\frac{r_i - r}{w_i} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

donde r_i es la posición de la i -ésima curva gaussiana, w_i está relacionada con el ancho a la mitad de la altura y A_i es un parámetro del ajuste de la altura de la curva gaussiana; la altura de la curva queda definida por el cociente $\frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}}$. El número óptimo de curvas gaussianas usadas para la desconvolución queda definido bajo el siguiente criterio: “El máximo número de curvas gaussianas usadas en la desconvolución de las FDRs de un sistema líquido metálico puro o aleado, es el menor número de curvas gaussianas

que mejor describan el conjunto de FDRs-t, en el intervalo de temperatura de estudio”, el cual está basado en reducir el error en el ajuste realizado de la envolvente de las curvas gaussianas usando el método de minimización de la χ^2 . El número de gaussianas usadas, en este trabajo, para la desconvolución de las FDR-t y FDR-p es 8.

Dado que el parámetro w_i está relacionado con el ancho de la curvatura a la mitad de la altura, tenemos que entre más angosta sea la curva, la distribución atómica asociada a esa curva será más localizada; es decir, podemos obtener información topológica de las posiciones atómicas promedio en el rango de corto alcance de las FDR -t y -p.

Al integrar la ecuación 3.6 hasta el radio de corte r_c obtenemos el número de coordinación. El número de coordinación está dado por:

$$Nc = \int 4\pi r^2 \rho_0 \left[\sum_{i=1}^8 \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left[-2 \left(\frac{r_i - r}{w_i} \right)^2 \right] \tau(r_i) \right] dr \quad (3.7)$$

donde

$$\tau(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_i \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_i > r_c \end{cases}.$$

La $g(r)$, para un sistema de dos componentes, la podemos expresar en términos de sus parciales de la siguiente manera [58]:

$$g(r) = c_\alpha^2 g_{\alpha\alpha}(r) + 2c_\alpha c_\beta g_{\alpha\beta}(r) + c_\beta^2 g_{\beta\beta}(r), \quad (3.8)$$

donde c_α y c_β son las concentraciones atómicas del elemento tipo α y del elemento tipo β , respectivamente, y las $g_{ij}(r)$, con $i, j = \alpha, \beta$, son las FDR-p. Podemos introducir la función de densidad numérica ($\rho_{\alpha\beta}$) correspondiente al número de átomos tipo β que se encuentran a una distancia radial r de un átomo tipo α (el origen). La definición es la siguiente [71]:

$$\rho_{\alpha\beta} = c_\beta \rho_0 g_{\alpha\beta}(r), \quad (3.9)$$

donde ρ_0 es la densidad atómica promedio. Entonces el número de átomos de tipo β que rodean a un átomo tipo α queda determinado por la siguiente ecuación:

$$N_{\alpha\beta} = \int_0^{r_c} 4\pi r^2 c_\beta \rho_0 g_{\alpha\beta}(r) dr. \quad (3.10)$$

Con la ecuación 3.10 podemos conocer el número de átomos del tipo α que rodean a un átomo de tipo α ($N_{\alpha\alpha}$) y los átomos tipo β que rodean a un átomo tipo α ($N_{\alpha\beta}$), al sumar estos valores tenemos el número de coordinación para el átomo α , es decir:

$$Nc_\alpha = N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta}. \quad (3.11)$$

No solo podemos estimar el valor de N_c , también podemos estimar la cantidad de átomos que se encuentran a las diferentes distancias a corto alcance, solo necesitamos integrar sobre la curva gaussiana de nuestro interés. Del método de desconvolución de la FDR en curvas gaussianas obtenemos las posiciones atómicas promedio a corto alcance, el número de coordinación del sistema metálico líquido o amorfo, minimizando la contribución de segundos vecinos o de orden superior. En el caso de las aleaciones nos permite conocer la contribución de cada FRD-p al N_c total, minimizando la contribución de segundos vecinos, o de orden superior, de los pares A-B (elemento A y elemento B de forma genérica), además de conocer el ambiente atómico alrededor de cada elemento y el N_c por elemento.

3.5. Coeficiente de difusión D .

Cuando existe transferencia de masa, energía o momento a través de un sistema, el transporte se describe, a primer orden, por una relación fenomenológica de la forma:

$$\text{Flujo} = -\text{coeficiente de transporte} * \text{gradiente} \quad (3.12)$$

El flujo mide la transferencia por unidad de área por unidad de tiempo, el gradiente describe la fuerza de empuje sobre el flujo, y el coeficiente de transporte caracteriza la resistencia al flujo. El flujo no existe solo en situaciones de no equilibrio, también existe en fluctuaciones microscópicas que ocurren en un sistema en equilibrio; por lo cual el coeficiente de transporte puede ser obtenido de una simulación de dinámica molecular en equilibrio [72].

Consideremos la difusión en una dimensión descrita por la ley de Fick:

$$N\dot{x} = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (3.13)$$

donde $N = N(x, t)$ es el número de átomos por unidad de volumen (i.e. longitud en este caso) localizado en la posición x al tiempo t , \dot{x} es la velocidad local a (x, t) , y D es el coeficiente de difusión. Entonces $(N\dot{x})$ es el flujo y la ecuación de continuidad de la masa es:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (N\dot{x})}{\partial x} = 0 \quad (3.14)$$

si combinamos la ecuación (3.13) y la ecuación (3.14) y suponiendo D constante e independiente de la posición, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (3.15)$$

Dado un conjunto de condiciones iniciales, *i. e.*, si N_0 átomos se encuentran en el origen $x = 0$ a $t = 0$, la solución a la ecuación de difusión es de la forma:

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]. \quad (3.16)$$

Entonces para cualquier tiempo $t > 0$ los átomos están espacialmente distribuidos en una Gaussiana alrededor del origen, y como involucra al tiempo, los átomos se difunden dentro de la celda.

Para cualquier tiempo $t > 0$, el segundo momento estadístico de la distribución da el desplazamiento cuadrático medio de átomos ($\langle msd \rangle$ por sus siglas en inglés *mean square displacement*):

$$\langle msd \rangle = \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{1}{N_0} \int x^2 N(x, t) dx. \quad (3.17)$$

Sustituyendo la ecuación (3.16) en la ecuación (3.17) obtenemos que el $\langle msd \rangle$ está relacionado al coeficiente de difusión de la siguiente manera:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle}{2t} = D. \quad (3.18)$$

Este resultado se aplica cuando el tiempo t es grande, en comparación al tiempo promedio entre colisiones de átomos. Generalizando el resultado a tres dimensiones, de forma análoga a la ecuación (3.18), es:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(\vec{t}) - r(\vec{0})]^2 \rangle}{6t} = D. \quad (3.19)$$

La ecuación (3.18) también es llamada la relación generalizada de Einstein [73] y es una de una familia de ecuaciones de fluctuación-disipación que relacionan las propiedades de transporte con el tiempo o un ensamble promedio propuesto sobre sistemas en equilibrio. La validez de dicha ecuación descansa sobre la propuesta de Onsager [74,75] llamada la *hipótesis fluctuación-regresión*. Consideremos un sistema inicialmente aislado de densidad $\rho = N/V$ y energía total E . De estas condiciones iniciales, las ecuaciones microscópicas de movimiento, sobre el tiempo, llevan el estado macroscópico al equilibrio. Esta convergencia al equilibrio ocurre sin tener en cuenta las posiciones y las velocidades asignadas inicialmente a los átomos. Ahora bien, el equilibrio es dinámico en el sentido de que el sistema fluctúa alrededor de un punto de equilibrio.

Consideremos el caso particular de la difusión. Aunque un sistema esté en equilibrio, los átomos (o moléculas) localmente se agregan o dispersan, creando localmente fluctuaciones de densidad. De acuerdo a la hipótesis de fluctuación-regresión, estas fluctuaciones espontáneas tienden a ser proporcionales a los gradientes locales, estas se

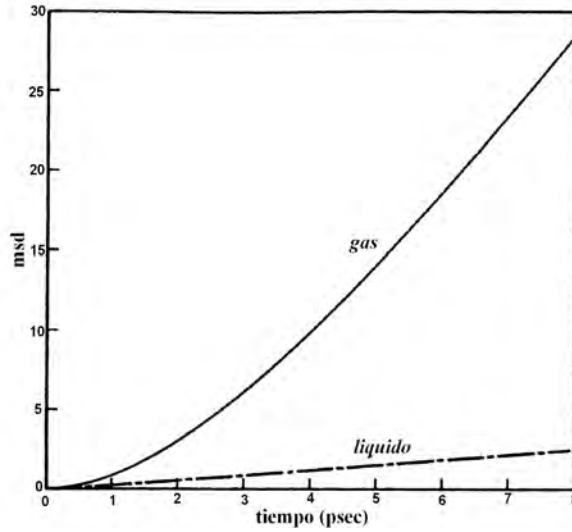


Figura 3.12: Ejemplos de $\langle msd \rangle$ para fluidos Lennard-Jones. La línea sólida es para un estado gaseoso, $N = 32$, $\rho^* = 0.1$, $T^* = 1.475$, muestra un comportamiento cuadrático pronunciado a valores de tiempo pequeños y, para tiempos grandes, un comportamiento lineal. La línea punteada es para un estado líquido, $N = 108$, $\rho^* = 0.75$, $T^* = 1.37$. El desplazamiento cuadrático medio graficado aquí está en unidades de σ^2 . N es el número de átomos en el sistema, $\rho^* = N\sigma^3/V$: σ es la distancia interatómica y V es el volumen del sistema, $T^* = kT/\epsilon$: k es la constante de Boltzmann, T temperatura y ϵ energía [72].

disipan de acuerdo a la ley de Fick, y por lo tanto, como ya lo mencionamos, podemos obtener el coeficiente de difusión a partir de una dinámica molecular en equilibrio.

La pendiente del $\langle msd \rangle$ nos da información del tipo de sistema que tenemos; es decir, si se trata de un líquido o de un gas. Tomemos como ejemplo la figura 3.12 en la cual se muestra el $\langle msd \rangle$ de las posiciones atómicas para un fluido tipo Lennard-Jones a dos densidades diferentes. A densidades bajas $\rho^* = 0.1$ (línea sólida) el $\langle msd \rangle$ muestra comportamiento cuadrático y el coeficiente de difusión (la pendiente) es grande, característica de los gases. A densidades mayores $\rho^* = 0.75$, la región lineal se desarrolla rápidamente, oscureciendo el comportamiento cuadrático para tiempos muy pequeños, y el coeficiente de difusión es pequeño, característico de los líquidos.

El coeficiente de difusión puede ser evaluado de diferentes formas. La relación de Einstein (ecuación 3.19) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_i^N [r_i(\vec{r}(t)) - r_i(\vec{r}(0))]^2 \right\rangle; \quad (3.20)$$

es decir, el coeficiente de D es proporcional a la pendiente del desplazamiento cuadrático medio para t 's grandes.

Capítulo 4

Entrando en materia: Propiedades topológicas del sistema líquido y amorfo Aluminio-Silicio.

El presente capítulo está dedicado a los resultados del cálculo de la densidad de la fase líquida, coeficiente de difusión D de la fase líquida, características topológicas y número de coordinación tanto de la fase líquido como de la amorfa (el cual fue obtenido de la desconvolución de las FDR-t y FDR-p Si-Si, Al-Al y Al-Si, usando la ecuación 3.7 descrita en la sección 3.4.2 del capítulo 3, y del orden de corto alcance en amorfos y líquidos) del sistema Aluminio-Silicio a diferentes concentraciones, tanto líquidas como amorfas (Ver diagrama de fase Figura 4.1, Murray y McAlister [66]). Las concentraciones de estudio son: Aluminio puro, aleación rica en aluminio I, AlSi-I ($Al - Si_{4.8\%}$), aleación rica en aluminio II, AlSi-II ($Al - Si_{12\%}$), aleación rica en silicio II, SiAl-II ($Si - Al_{12\%}$), aleación rica en silicio I, SiAl-I ($Si - Al_{4.8\%}$) y Silicio puro. Las aleaciones AlSi-I y AlSi-II fueron escogidas debido a la existencia de valores experimentales de la densidad [67] en fase sólida cristalina.

Las aleaciones ricas en silicio SiAl-I y SiAl-II fueron tomadas de manera simétrica en la concentración Si-Al con su correspondiente concentración Al-Si y el valor de la densidad, para estudiar la fase sólida amorfa, la obtuvimos a partir de un ajuste lineal (Figura 3.5). Los valores para la densidad en fase líquida se estimaron usando el método de optimización de volumen; es decir, para estimar la densidad del líquido seguimos un proceso alterno a una dinámica Parrinello-Rahman [69]: iniciamos con

una supercelda con la densidad del sólido cristalino la cual es sometida a una DM con el proceso SDMT; de la región del *plateau* tomamos la última estructura y, conservando las posiciones fraccionales de los átomos en la supercelda, expandimos y contraemos en las tres direcciones, manteniendo la forma cúbica de la supercelda, para obtener el valor de la energía total de la misma (ver capítulo 3). Este proceso se realizó 7 veces para cada sistema estudiado en el intervalo de temperaturas mostrado en la figura 4.1 (El proceso de optimización de volumen se describe a detalle en el capítulo 3 sección 3.3). En la figura 4.1 los valores de la densidad del aluminio líquido, en el intervalo de 943K a 1323K, se muestran con cuadros verde claro; el valor de la densidad del líquido de la aleación AlSi-I, en el intervalo de 920K a 1523K, con cuadros color azul marino; la densidad del sistema AlSi-II en estado líquido, en el intervalo de temperatura de 856K a 1523K, en cuadros azul claro; para el sistema líquido SiAl-II, en el intervalo de 1630K a 2000K, con cuadros color rosa; para el sistema SiAl-I líquido, en el intervalo de 1680K a 2000K, en cuadros color naranja y, finalmente, los valores para el Silicio líquido, en el intervalo de temperaturas de 1713K a 2000K, son los cuadros color verde olivo.

4.1. Densidad de la fase líquida.

La densidad es una propiedad inherente al sistema en estudio; sin embargo, esta propiedad se ve afectada por la temperatura, aunque existen modelos que describen la variación del valor de la densidad en función de la temperatura, estos solo son válidos en fase sólida cristalina. Medir el valor de la densidad del líquido de aleaciones metálicas no es una tarea sencilla, por lo cual son escasos los valores reportados en la literatura y algunas veces poco confiables [62,71].

Usando el método de optimización de volumen (ver 3.3 y usado en Díaz-Celaya *et al.* [8]) calculamos las densidades para Aluminio puro, AlSi-I, AlSi-II, SiAl-II, SiAl-I y Silicio puro en fase líquida. Los valores obtenidos se muestran en las tablas 4.1 y 4.2. En la columna de Aluminio y AlSi-II, para algunas temperaturas, se reportan dos valores: el del lado izquierdo es el obtenido usando la optimización de volumen y el del lado derecho el valor experimental reportado en la literatura, cuando existe.

De la tabla 4.1 se observa que los valores de la densidad, obtenidos por el método de optimización de volumen, del Aluminio líquido no difieren más de 11 % respecto al

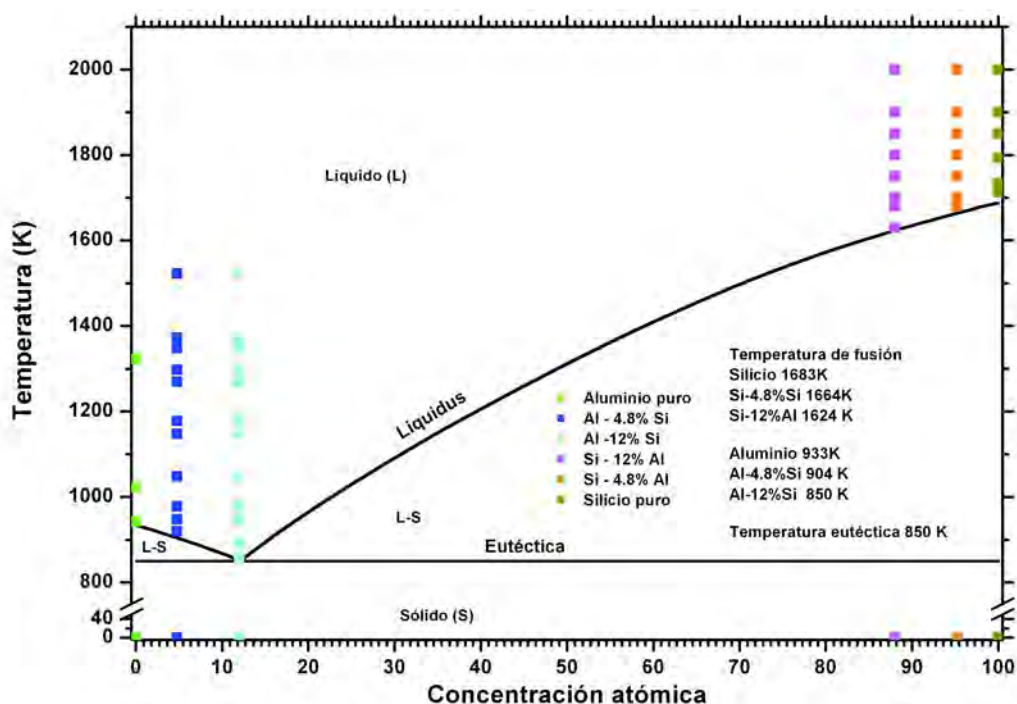


Figura 4.1: Diagrama de fase del sistema Aluminio-Silicio, Murray y McAlister [66]. En el diagrama de fase se muestran los sistemas estudiados en fase líquida. Cada punto representa el valor de la temperatura usada en el estudio de la fase líquida de los sistemas Aluminio puro (cuadro verde), AlSi-I (cuadro azul marino), AlSi-II (cuadro verde agua), SiAl-II (cuadro morado), SiAl-I (cuadro naranja) y Silicio puro (cuadro verde olivo).

Temperatura K	Densidad gcm^{-3}		
	Aluminio puro	AlSi-I	AlSi-II
856			2.62 2.68 ☒
898			2.61 2.32 ☒
920		2.59	
937	2.38 **		
943	2.56 2.37*		
948		2.58	2.58 2.33 ☒☒
978		2.58	2.58 2.61 ☒
1023	2.56 2.35*		
1048		2.57	2.57 2.11 ☒☒
1178		2.55	2.57 2.57☒
1270		2.53	2.56 2.55 ☒
1290		2.55	2.56 2.08 ☒☒
1323	2.53 2.27*		
1348		2.54	2.55
1373		2.52	2.58 2.47 ☒
1523		2.52	2.51
* valores tomados de la base de datos de la Universidad de Tohoku, Japón [76] y Sverdlin [77]. ** valores reportados por Smith <i>et al.</i> [78] ☒ valores reportados por Bian <i>et al.</i> [63] ☒☒ valores reportados por Bian y Wang [62]			

Tabla 4.1: Valores calculados y determinados experimentalmente de la densidad del líquido para Aluminio puro, AlSi-I y AlSi-II.

valor experimental reportado, cabe hacer la observación que la estimación experimental la realizan a partir del modelo de expansión lineal [81]. Para la aleación eutéctica observamos que los valores obtenidos a lo más difieren en 4.5 % con respecto a los reportados por Bian *et al.* 2006 [63]; sin embargo, entre los valores reportados por Bian y Wang en 2000 [62] y Bian *et al.* 2006 [63] existe una gran discrepancia, hasta del 20 %. Los valores para el Silicio puro (tabla 4.2) difieren entre un 2.5 % y 6.6 %. Los valores que estimamos son los que tomaremos para realizar las DMs y la obtención de las propiedades.

Los valores estimados de la densidad de la fase líquida del Aluminio puro, AlSi-II

Temperatura K	Densidad gcm^{-3}		
	SiAl-II	SiAl-I	Silicio puro
1630	2.71 –		
1680	2.70 –	2.70 –	
1700	2.73 –	2.71 –	
1713			2.67 2.60 \boxtimes
1733			2.74 2.59 \boxtimes
1750	2.73 –	2.70 –	
1793			2.74 2.57 \boxtimes
1800	2.73 –	2.68 –	2.59 $\boxtimes\boxtimes$
1850	2.71 –	2.68 –	2.69
1900	2.60 –	2.74 –	2.69
2000	2.69 –	2.71 –	2.75

\boxtimes valores tomados de Waseda *et al.* [80].
 $\boxtimes\boxtimes$ valores tomados de Stich *et al.* [79].

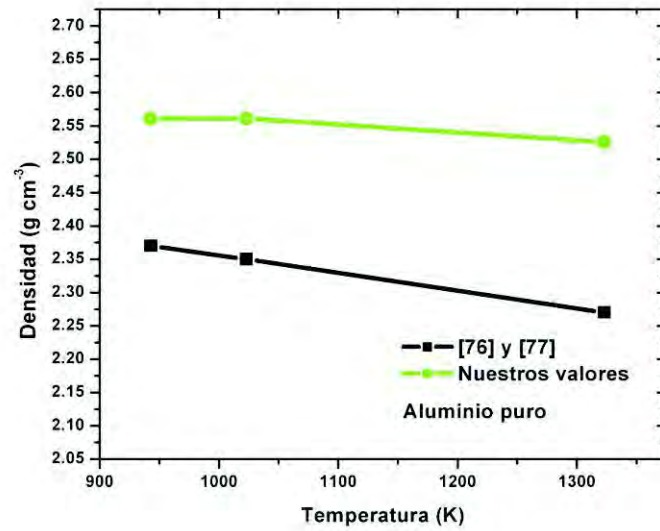
Tabla 4.2: Valores calculados y determinados experimentalmente de la densidad del líquido para Silicio puro, SiAl-I y SiAl-II.

y Silicio puro siguen una tendencia muy parecida a la descrita por los valores experimentales reportados en la literatura [63,76,77,80] (ver Figuras 4.2, 4.3 y 4.4).

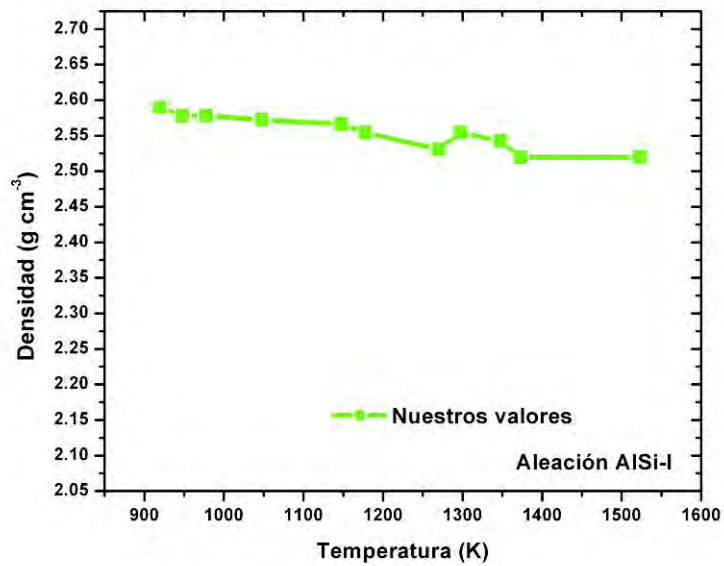
4.2. Coeficiente de difusión.

Una de las ventajas de hacer DM, es que tenemos acceso a las posibles configuraciones atómicas que describen al sistema en estudio. Registrando las posiciones atómicas en casa paso de la DM a temperatura constante, región del *plateau*, podemos obtener el $\langle msd \rangle$ y con la relación (3.20), el coeficiente de difusión en un líquido en equilibrio termodinámico a una temperatura dada.

La caracterización del sistema líquido la proponemos en función de la evolución de la energía vs el número de pasos de la DM y el $\langle msd \rangle$ vs paso de la DM, los cuales no están desligados dado que el coeficiente de difusión D (ecuación 3.20) lo obtenemos del $\langle msd \rangle$ que se obtiene del planteamiento de una DM a temperatura constante, en nuestro caso a temperatura del líquido, y la evolución de la energía vs tiempo nos ayuda a garantizar que las fluctuaciones de la estructura del modelo, descrito por la DM, son

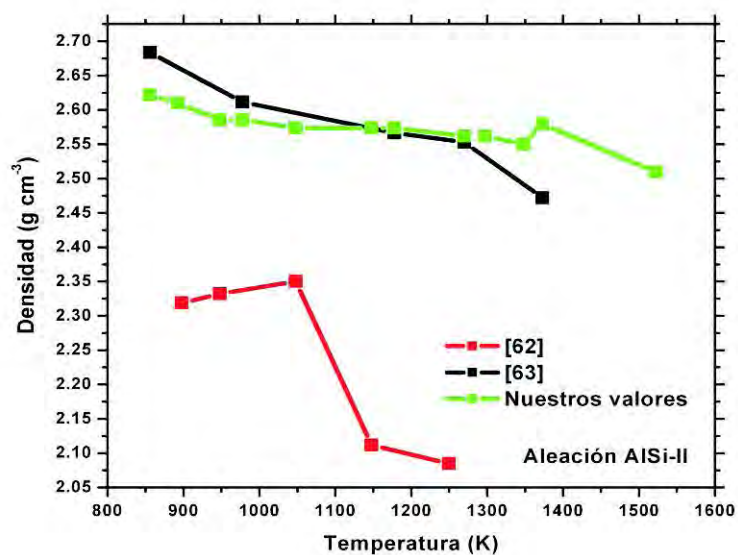


(a)

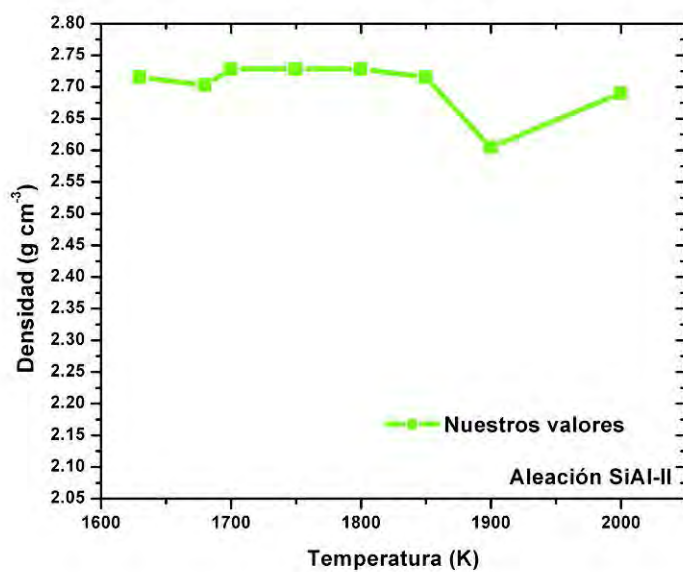


(b)

Figura 4.2: Densidad como función de la temperatura para la fase líquida. (a) Aluminio puro líquido, valores teóricos (línea verde) y valores experimentales (línea negra) [76, 77], (b) aleación AlSi-I valores teóricos, línea verde.

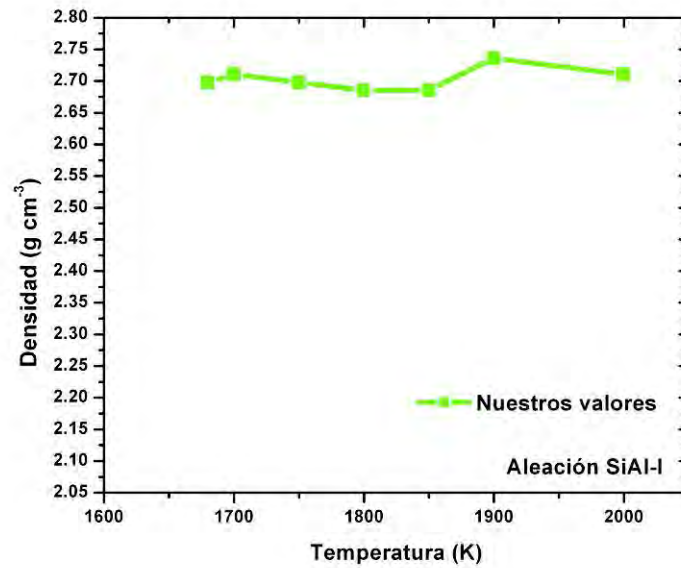


(a)

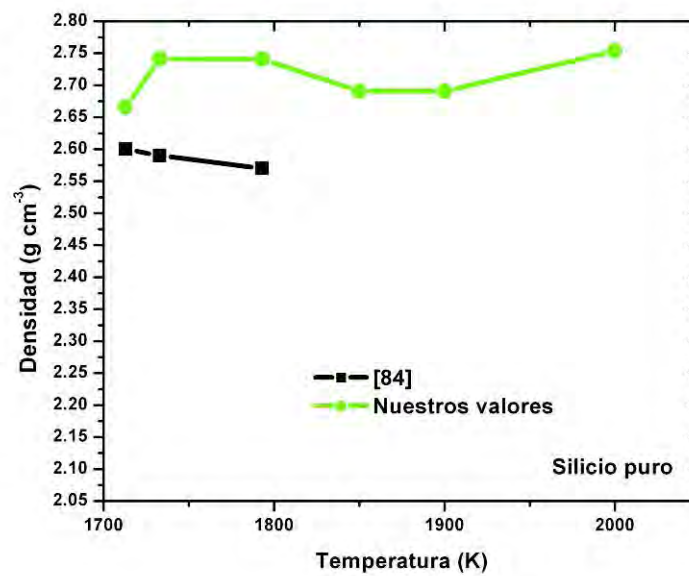


(b)

Figura 4.3: Densidad como función de la temperatura del líquido Al-Si. (a) Aleación AlSi-II, valores teóricos (línea verde) y valores experimentales (línea roja y negra) [62, 63], (b) Aleación SiAl-II valores teóricos, línea verde.



(a)



(b)

Figura 4.4: Densidad como función de la temperatura para la fase líquida. (a) Aleación SiAl-I valores teóricos, línea verde, (b) Silicio puro líquido, valores teóricos (línea verde) y valores experimentales (línea negra) [80].

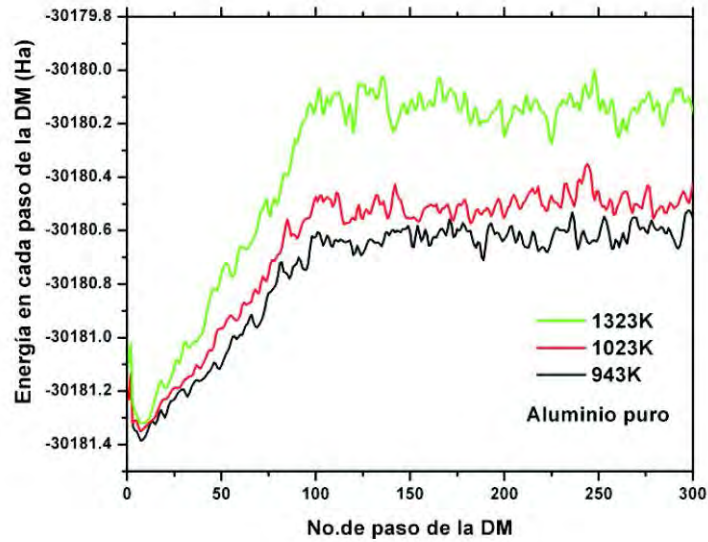
Temp. K	Aluminio puro	AlSi-I	AlSi-II
Energía promedio (Ha)			
856			-30884.73228
893			-30884.66969
920		-30462.29125	
943	-30180.66082		
948		-30462.24323	-30884.59508
978		-30462.19569	-30884.59151
1023	-30180.54497		
1048		-30462.0745	-30884.50905
1148		-30461.93952	-30884.35011
1178		-30461.89556	-30884.27544
1270		-30461.76785	-30884.07859
1298		-30461.7203	-30884.12249
1323	-30180.11397		
1348		-30461.66057	-30884.13891
1373		-30461.68201	-30884.03033
1523		-30461.52389	-30883.89869

Tabla 4.3: Energía promedio de la supercelda del sistema Al-Si rico en aluminio en el intervalo de temperatura de 856K a 1523K.

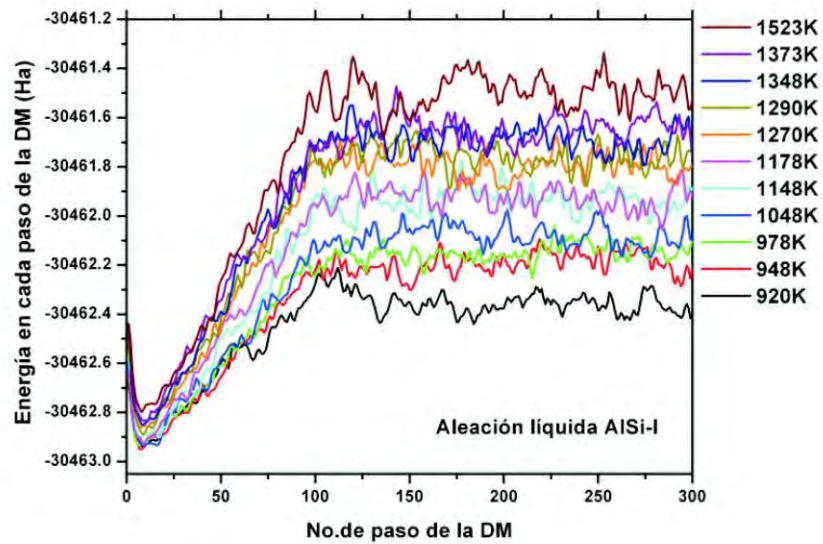
representativas de un líquido, es decir, la energía total del sistema oscila alrededor de un valor constante a lo largo de *plateau*. En las figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se observa que a partir del paso 100 hasta el paso 300 de la DM la energía del sistema oscila alrededor de un valor constante, el cual es diferente para cada temperatura y sistema de estudio.

En la región del *plateau* de la DM (figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8), la región donde la DM se realiza a temperatura constante T_{max} , los valores de la pendiente de la recta, ajustada a la energía, oscilan entre 3×10^{-5} a 4.2×10^{-4} Hartrees/ No. paso, es decir, la pendiente de la recta es muy cercana a cero figura 4.9, por lo cual podemos ignorar el valor de la pendiente y decir que la energía de la supercelda, a los diferentes valores de T_{max} , oscila alrededor de un valor constante (ver Tablas 4.3 y 4.4), por lo cual las configuraciones atómicas que el modelo pueda tomar son representativas de un sistema en equilibrio a esa temperatura y con ese volumen.

Como se mencionó en la sección 3.5 los coeficientes de transporte pueden ser calculados a partir de DMs en equilibrio, para lo cual usaremos el $\langle msd \rangle$ para obtener el

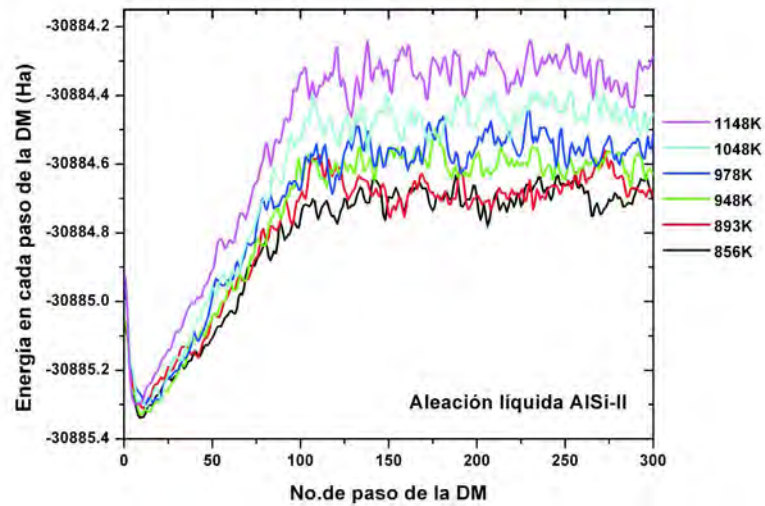


(a)

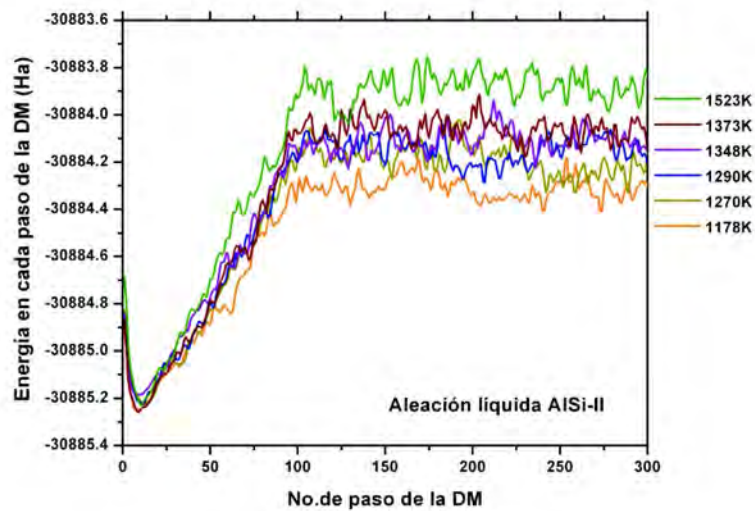


(b)

Figura 4.5: Evolución de la energía total de la supercelda en función del número de paso de la DM. (a) Sistema Aluminio puro líquido y (b) aleación líquida AlSi-I.

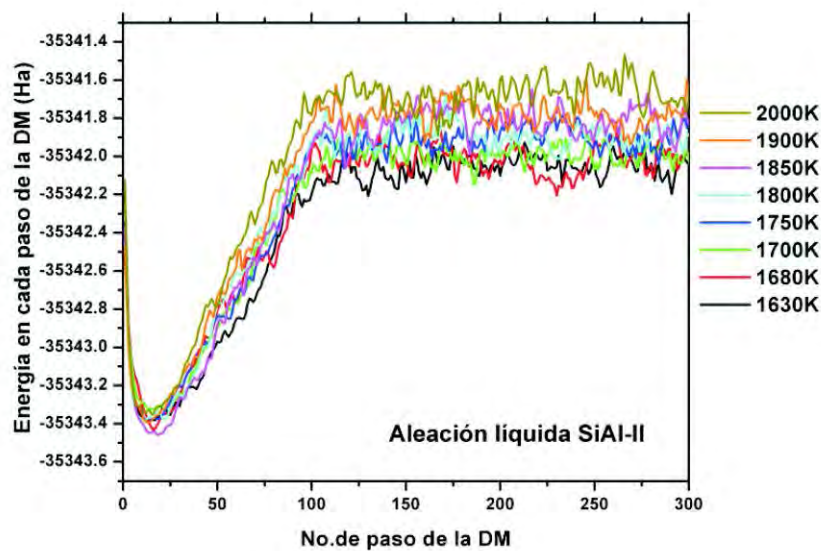


(a)

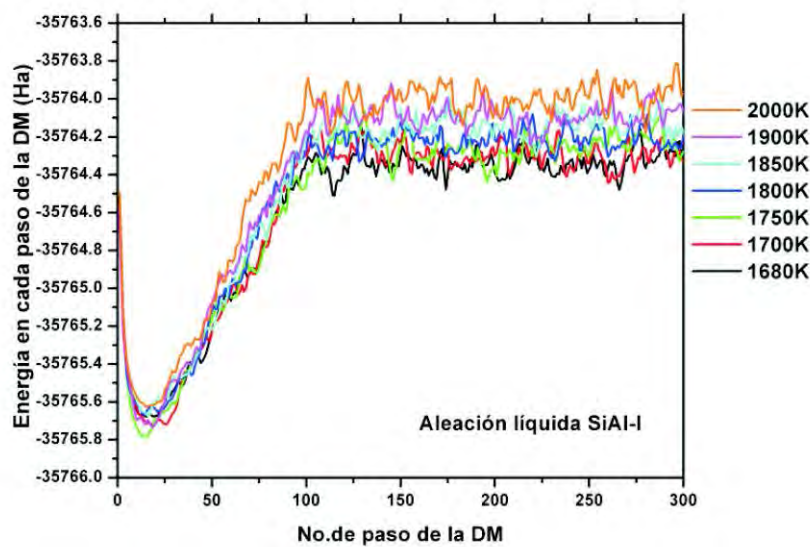


(b)

Figura 4.6: Evolución de la energía total de la supercelda en función del número de paso de la DM del sistema AlSi-II. (a) Líquido en el intervalo de temperatura de 856K a 1148K y (b) líquido en el intervalo de temperatura de 1178K a 1523K.



(a)



(b)

Figura 4.7: Evolución de la energía total de la supercelda en función del número de pasos de la DM. (a) Sistema líquido SiAl-II y (b) sistema líquido SiAl-I.

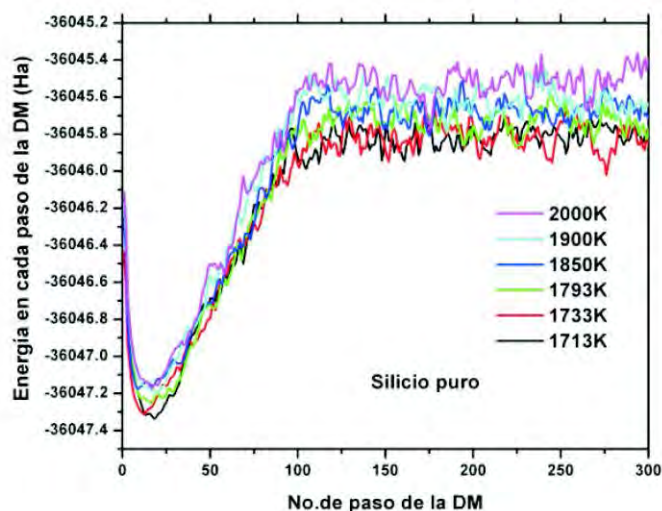


Figura 4.8: Evolución de la energía total de la supercelda en función del número de pasos de la DM del sistema Silicio puro líquido.

Temp. K	<i>SiAl-II</i>	<i>SiAl-I</i>	<i>Silicio puro</i>
Energía promedio (Ha)			
1630	-35342.12351		
1680	-35342.01262	-35764.38378	
1700	-35341.98697	-35764.24559	
1713			-36045.9061
1733			-36045.82863
1793			-36045.7193
1750	-35341.94102	-35764.30151	
1800	-35341.85241	-35764.23627	
1850	-35341.86705	-35764.19228	-36045.67497
1900	-35341.74293	-35764.10207	-36045.56206
2000	-35341.72381	-35764.04959	-36045.5704

Tabla 4.4: Energía promedio de la supercelda del sistema Al-Si rico en silicio en el intervalo de temperatura de 1630K a 2000K.

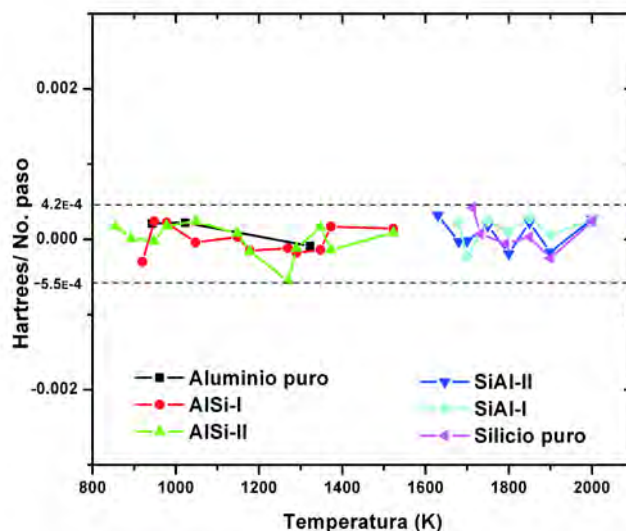
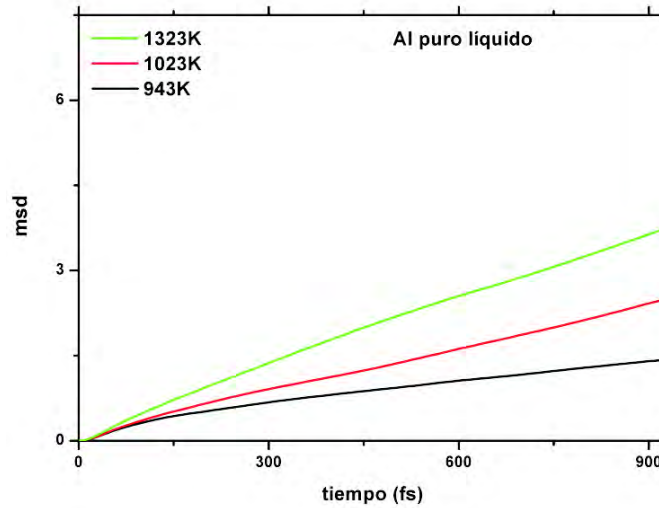


Figura 4.9: Valor numérico de las pendientes del ajuste lineal realizado a cada DM. Oscila entre -5.5×10^{-4} a 4.2×10^{-4} Hartrees No.depaso $^{-1}$, en la región del *plateau*, para las diferentes concentraciones del sistema Aluminio-Silicio.

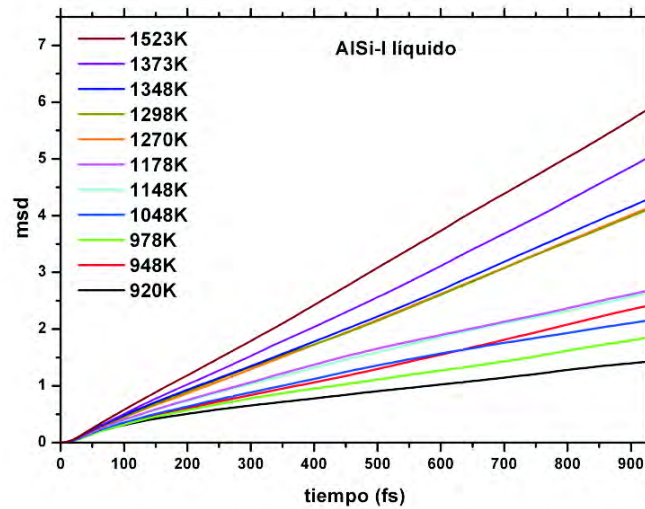
coeficiente de difusión D (ecuación 3.20). El $\langle msd \rangle$ realiza una estadística sobre las configuraciones atómicas alcanzadas en cada paso de la DM, a temperatura constante, conforme el tiempo aumenta algunas configuraciones atómicas dejan de tomarse en cuenta para el cálculo de D . El intervalo de tiempo donde se toman en cuenta todas las configuraciones atómicas de la DM, para obtener el coeficiente D , es de $0 < t < \frac{t_{total}}{2}$, donde t_{total} es el intervalo de tiempo en el que la DM se realiza a temperatura constante, es decir la región del *plateau*.

El $\langle msd \rangle$ obtenido en los sistemas estudiados, muestra un comportamiento lineal cuando el tiempo t tiende a infinito (figuras 4.10, 4.11 y 4.12), lo cual se espera de una simulación de un líquido [72]. Otra característica observada es que la movilidad de las átomos es mayor cuando la temperatura incrementa, es decir, al aumentar la temperatura la pendiente del $\langle msd \rangle$ aumenta, por lo tanto aumenta la difusión en el material, ya que este valor es directamente proporcional a la pendiente del $\langle msd \rangle$, permitiéndonos caracterizar propiedades de transporte en función de la temperatura.

Los valores numéricos estimados para el coeficiente de difusión D son reportados

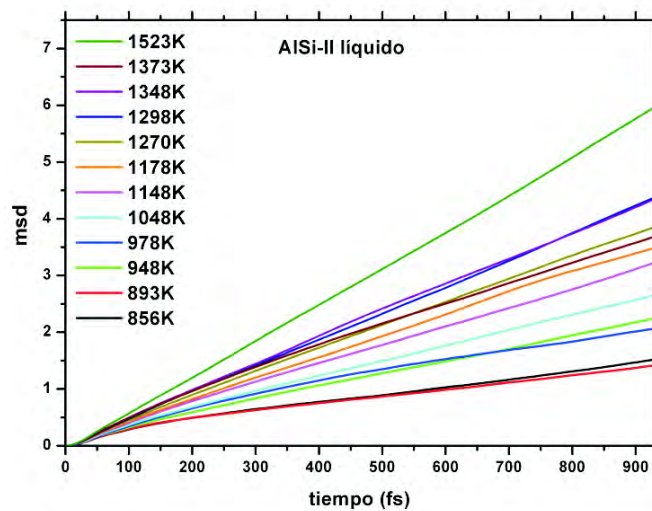


(a)

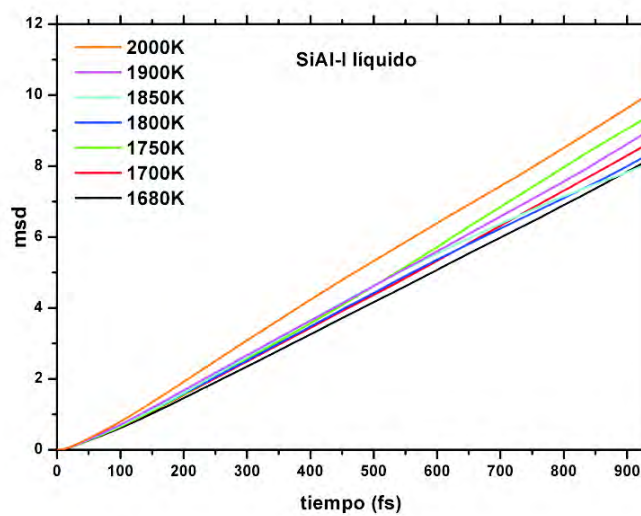


(b)

Figura 4.10: $\langle msd \rangle$ como función del tiempo para los sistemas Aluminio puro y la aleación *AlSi-I*. Podemos observar el incremento de la movilidad de los átomos en función de la temperatura. (a) Aluminio puro líquido, (b) sistema *AlSi-I* líquido.

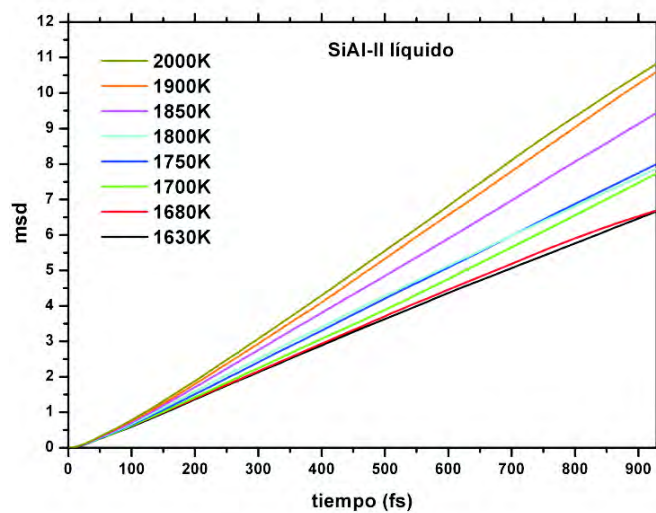


(a)

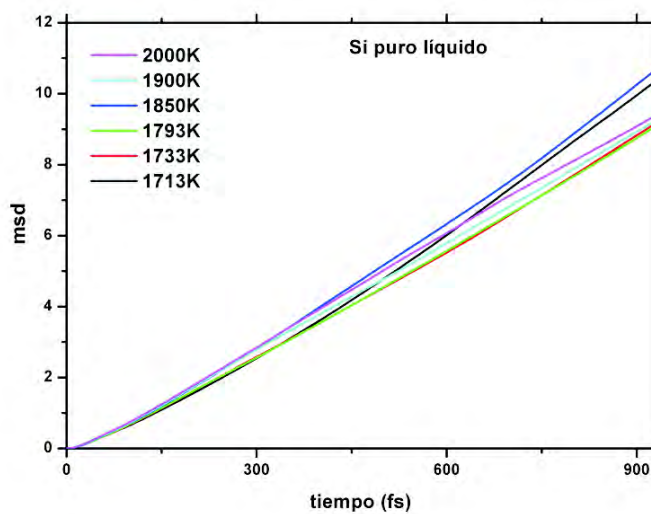


(b)

Figura 4.11: $\langle msd \rangle$ como función del tiempo para los sistemas AISi-II y SiAl-II. Se puede observar el incremento de la movilidad de los átomos en función de la temperatura. (a) Sistema AISi-II líquido, b) sistema SiAl-II líquido.



(a)



(b)

Figura 4.12: $\langle msd \rangle$ como función del tiempo para los sistemas (a) SiAl-I y (b) Silicio puro líquido. Se observa un aumento en la movilidad de los átomos con el aumento en la temperatura.

Temp.	Al	AlSi-I	AlSi-II	Temp.	SiAl-II	SiAl-I	Si
K	$D (10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1})$			K	$D (10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1})$		
856			2.28	1630	11.98		
893			2.05	1680	12.18	15.23	
920		2.07		1700	14.57	16.15	
943	1.98			1713			20.92
948		4.23	3.68	1733			17.38
978		2.80	2.92	1750	14.83	18.25	
1023	4.22			1793			17.25
1048		3.73	4.48	1800	14.18	15.12	
1148		4.20	5.47	1850	17.73	14.38	20.52
1178		4.18	6.22	1900	20.47	16.47	17.07
1270		7.60	6.73	2000	20.82	17.98	17.32
1298		7.47	7.85				
1323	6.15						
1348		7.88	9.30				
1373		9.30	6.02				
1523		10.85	10.87				

Tabla 4.5: Coeficiente de Difusión D para la aleación líquida Al-Si, a diferentes concentraciones, el cual fue obtenido de la pendiente de la curva de $\langle msd \rangle$.

en la tabla 4.5.

4.2.1. Silicio líquido.

En el caso del Silicio líquido encontramos que Allen y Broughton [82], ajustando la densidad del líquido a $\rho = 2.53 \text{ gcm}^{-3}$, obtuvieron el valor del coeficiente de difusión igual a $0.98 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para una temperatura de 2010K, y Broughton y Li [83] calcularon que el coeficiente de difusión es de $6.94 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a una temperatura de 1691K, 14 K por encima del valor experimental de la temperatura de fusión del Silicio (1687K). Dichos valores fueron obtenidos de realizar DM con potenciales interatómicos Stillinger-Weber [84] (cuadros lila y azul cielo en la figura 4.13). En simulaciones de DM usando el esquema de *tight-binding* (enlace fuerte) Servalli y Colombo [85] y Virkkunen *et al.* [86] obtuvieron valores para D iguales a $1.67 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 1780K y 1740K respectivamente (cuadros amarillo y morado,

respectivamente, de la figura 4.13). Stich *et al.* [79] realizaron simulaciones de DM *ab initio*, usando la aproximación LDA, y usando la ecuación 3.20 obtuvieron el valor para D , a 1800K, de $2.26 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (cuadros azul marino en la figura 4.13). Chelikowsky *et al.* [87] reporta el valor para D igual a $1.9 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ para simulaciones de DM, usando pseudopotenciales *ab initio*, estabilizándolas a 1800K durante 0.8 ps (cuadros verdes en la Figura 4.13). Jakse y Pasturel [88] reportan el valor para D igual a $2.73 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ a $T = 1750\text{K}$, cuadro color negro en la figura 4.13, este valor se obtuvo de una DM *ab initio* con la aproximación GGA, el valor de la densidad de la supercelda de Silicio fue ajustada a 2.565gcm^{-3} . Lu *et al.* [89] reporta el valor de D $2.52 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, el cual se obtuvo de experimentos de tensión superficial a la temperatura de fusión (cuadro color rojo en la Figura 4.13). Cherne y Deymier [90] reporta valores para D en el intervalo de temperatura de 935K a 1183K y compara con trabajos de Alfe y Gillan [91], en el que usa dos densidades diferentes para el líquido (Ver gráfica 4.13). Jakse y Pasturel [92] realizan DM *ab initio* para estudiar posible evidencia de transformación de fase líquido-líquido, y reportan el valor de D para silicio líquido de baja densidad ($\rho = 2.332 \text{gcm}^{-3}$) igual a $4.8 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y para silicio líquido de alta densidad ($\rho = 2.429 \text{gcm}^{-3}$) igual a $9.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, a temperaturas de 1070K y 1050K respectivamente. Como se puede apreciar en la figura 4.13 nuestros resultados (línea-cuadro negro) están en acuerdo con los resultados obtenidos con DM y experimentalmente [89].

4.2.2. Aluminio líquido.

Alfè y Gillan [91] determinaron el coeficiente de difusión para aluminio líquido a 1000K utilizando cálculos *ab initio*, cuadro negro figura 4.14, usando la ecuación 3.19, el valor que reportan para el coeficiente D es $5.2 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ con una densidad de 2.470gcm^{-3} y $6.8 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ usando el valor de la densidad experimental del sólido cristalino $\rho = 2.350 \text{gcm}^{-3}$. Alemany *et al.* [94] usan potenciales semiempíricos de muchos cuerpos y, con la ecuación de Green-Kubo y Einstein [95,96], obtienen constantes de difusión y viscosidad del Al en fase líquida, dador por $4.68 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ y $4.70 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ a $T = 943\text{K}$ y con $\rho = 2.365 \text{gcm}^{-3}$, círculo rojo figura 4.14. Cherne III y Deymier [90] hacen el cálculo de propiedades de transporte de aluminio líquido con DM en equilibrio y no en equilibrio, los valores reportados para el coeficiente de difusión lo hacen para la DM en equilibrio del en el intervalo de temperatura de

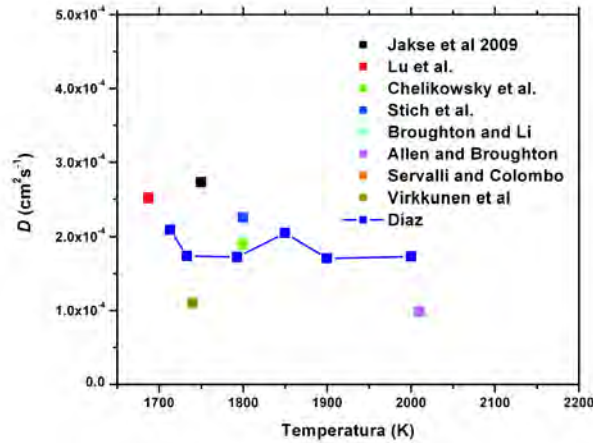


Figura 4.13: Coeficiente de difusión como función de la temperatura para Silicio puro líquido. Comparación de valores reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo de tesis doctoral (valores con línea-cuadro azul.)

935K a 1183K usando la densidad del líquido, $\rho = 2.268 \text{gcm}^{-3}$ a $T=1000\text{K}$ (línea-triángulo verde Figura 4.14), y compara estos con los obtenidos de los modelos Stokes-Einstein (línea-triángulo azul), Sutherland-Einstein [97] (línea-diamante azul aguamarina) y la ley de escalamiento de Dzugutov [98] (línea-triángulo rosa). Bedoya-Martínez *et al.* [99] reporta el valor de $D = 4.0 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ para cálculos de DM, en el punto de fusión, usando potenciales empíricos, mientras que Alemany *et al.* [10], usando DM *ab initio*, reporta el valor de $D = 4.0 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ para una temperatura cercana a la temperatura de fusión. Comparamos nuestros resultados (línea-triángulo amarillo figura 4.14) con los trabajos arriba mencionados y observamos que, aunque siguen la misma tendencia, son más acordes a los obtenidos con la ley de escalamiento de Dzugutov. Sin embargo al no encontrar datos experimentales reportados en la literatura, para aluminio líquido, deberíamos calcular alguna otra propiedad, como el número de coordinación o las funciones de distribución radial y comparar nuestros resultados teóricos con los experimentales, si es que existen.

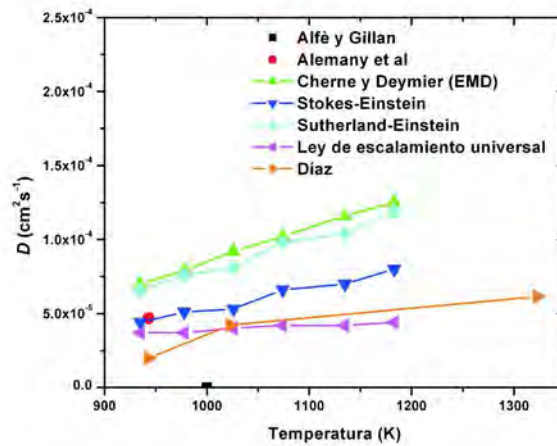


Figura 4.14: Coeficiente de difusión D como función de la temperatura para *Aluminio* puro líquido en el intervalo de temperatura de 935K a 1323K.

4.2.3. Aleaciones AlSi líquidos

A partir de las simulaciones de DM *ab initio* obtuvimos $\langle msd \rangle$ y aplicando la ecuación 3.20 calculamos el coeficiente de difusión (Figura 4.15) para el sistema AlSi-I y AlSi-II. Del comportamiento del coeficiente de difusión vs temperatura, Figura 4.15, pareciera que es independiente de la concentración de la aleación rica en Aluminio, lo cual se ha observado en experimentos de aleaciones metálicas binarias líquidas Al-Cu [100], pero que sí depende de la temperatura del líquido [101–109].

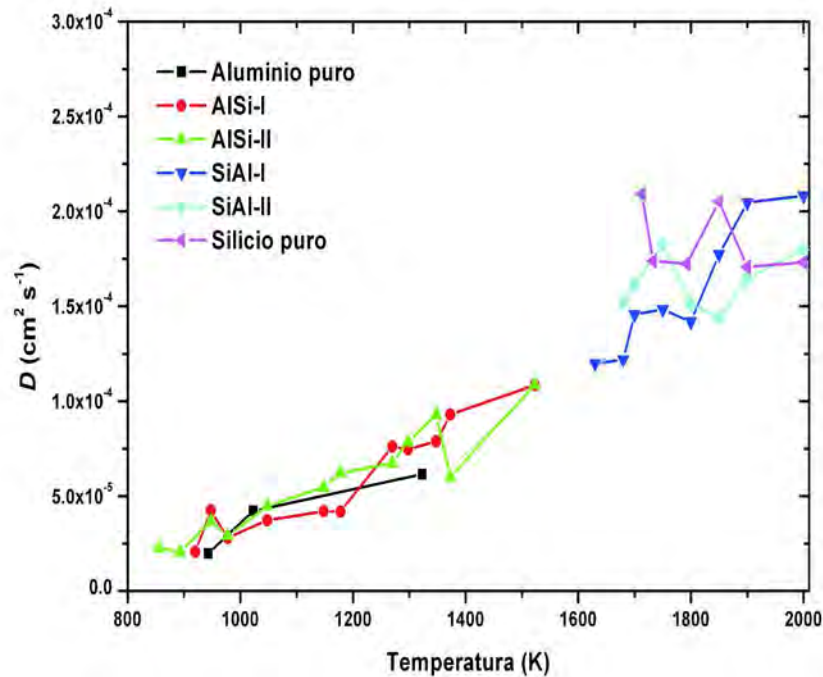


Figura 4.15: Coeficiente de difusión D como función de la temperatura, obtenido a partir de DM *ab initio*, para el sistema Aluminio, AlSi-I, AlSi-II, SiAl-I, SiAl-II y Silicio en el intervalo de temperatura de 856K a 2000K.

El comportamiento del coeficiente de difusión del Aluminio en los sistemas AlSi-I y AlSi-II tiende a aumentar con el incremento de la temperatura y pareciera que este comportamiento es lineal, además el comportamiento es similar al Aluminio puro; sin embargo, en los sistemas SiAl-I y SiAl-II no sigue un comportamiento lineal (ver figura 4.16). Por otro lado, el coeficiente de difusión del Silicio en el sistema Al-Si líquido muestra un comportamiento similar al del aluminio, excepto que el sistema Silicio puro pareciera que el coeficiente de difusión no dependiera de la temperatura, si no que sigue una tendencia constante; además, conforme decrece la concentración del Aluminio el comportamiento del coeficiente de difusión tiende a ser más plano (ver Figura 4.17).

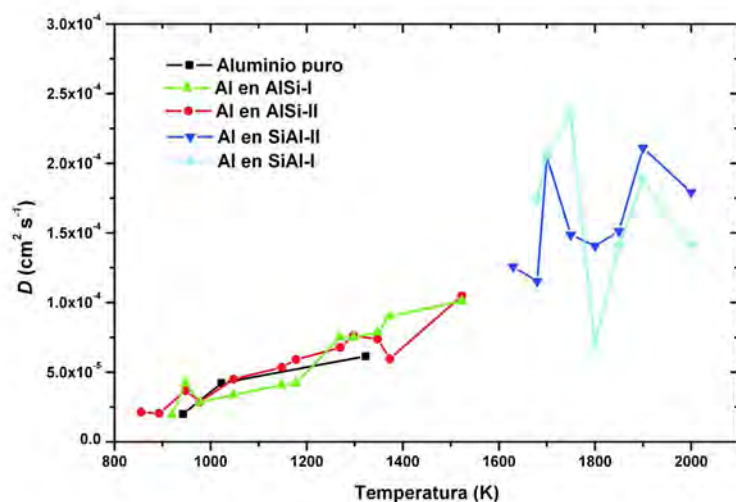


Figura 4.16: Coeficiente de difusión D de Aluminio puro, Aluminio en AlSi-I y AlSi-II y Aluminio en SiAl-I y SiAl-II, en el intervalo de temperatura de 856K a 2000K.

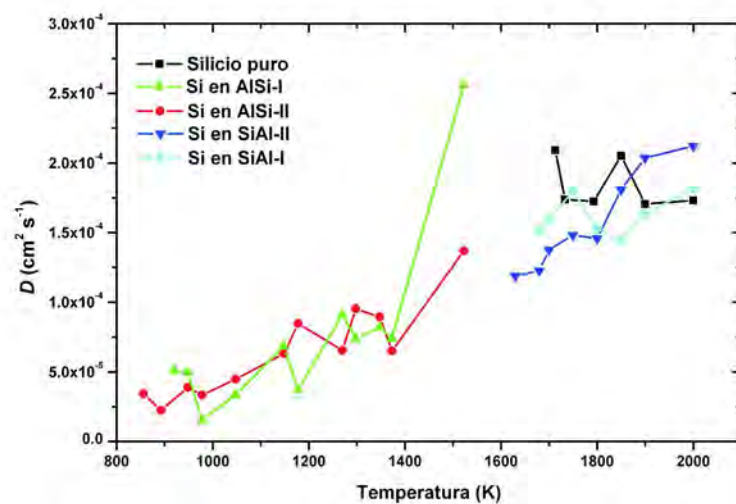


Figura 4.17: Coeficiente de difusión D de Silicio puro, Silicio en AlSi-I y AlSi-II y Silicio en SiAl-I y SiAl-II, en el intervalo de temperatura de 856K a 2000K.

Pareciera que el coeficiente de difusión D en el sistema Al-Si solo depende de la temperatura y no de la concentración, tanto para aleaciones ricas en aluminio o en

silicio, de tal forma que el valor del coeficiente D aumenta conforme aumenta la temperatura, excepto para Silicio puro.

Como podemos observar en las Figuras 4.16 y 4.17 el coeficiente de difusión para el Aluminio o el Silicio, en las aleaciones ricas en Aluminio, incrementa su valor conforme aumenta la temperatura; esto podría deberse a que el ambiente de enlace dominante es de tipo metálico, sin ninguna dirección preferencial, y al aumentar la temperatura el movimiento atómico es isotrópico y homogéneo. Sin embargo el coeficiente de difusión tanto de Aluminio como de Silicio, en las aleaciones ricas en Silicio, puede deberse a que el Silicio favorece el enlace tipo covalente, y el movimiento atómico no es isotrópico y homogéneo, limitando la movilidad de estos en la fase líquida. Es por esto que la temperatura influye más en las aleaciones ricas en Aluminio que en las aleaciones ricas en Silicio.

4.3. Propiedades topológicas del Aluminio líquido puro.

Las propiedades topológicas de sistemas desordenados, amorfos o líquidos, podemos caracterizarlas a través de la FDR, particularmente para estudiar el orden local o de corto alcance, como se explicó en la sección 1.1.4 del capítulo 1. Las FDR's de materiales de los sistemas líquidos metálicos muestran un *shoulder* (protuberancia en forma de hombro) a la derecha del primer pico de la $g(r)$, típico de estos materiales, el que podría deberse a una reestructuración de primeros vecinos tipo icosaedro. En esta sección analizaremos las FDRs para el Aluminio líquido en el intervalo de temperatura de 943K a 1323K.

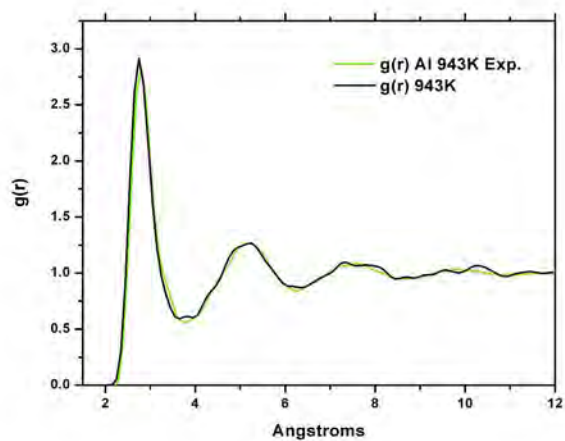
4.3.1. FDRs de Aluminio líquido.

A partir de DM-*ab initio* e implementando el proceso SDMT, capítulo 3, generamos tres superceldas líquidas a $T_{max} = 943K$, $1023K$ y $1323K$ y comparamos sus FDRs con datos experimentales para aluminio líquido (Figura 4.18), obtenidos de la base de datos de la Universidad de Tohoku, Japón [76], Sverdlin [77] y Smith *et al.* [78]. Observamos muy buen acuerdo de nuestros resultados, los cuales fueron modelados con las densidades obtenidas del proceso de optimización de volumen, con los resultados

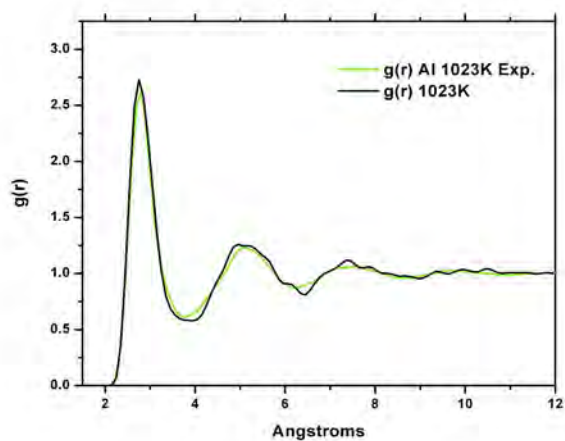
experimentales (ver Figura 4.18).

Las FDRs experimentales (Figura 4.19 (a)) exhiben el máximo del primer pico en la posición de 2.8 \AA , una característica es que la altura del primer pico disminuye conforme aumenta la temperatura del líquido, el *shoulder* se encuentra centrado en 3.4 \AA y este tiende a desvanecerse con el aumento de la temperatura, el *minimum minimorum* de la FDR se localiza en 3.8 \AA para los líquidos a $T = 943\text{K}$ y 1023K y 3.7\AA para el líquido a 1323K , sin embargo este tiende a desaparecer con el aumento de la temperatura. Otra característica notable la observamos en el segundo pico de la FDR, el cual se centra en la posición de 5.25 \AA , tiende a disminuir su altura y a aplanarse cuando se incrementa la temperatura. De forma análoga, las FDRs obtenidas de la DM (Figura 4.19 (b)) muestran un primer pico con máximo en 2.75 \AA el cual disminuye conforme aumenta la temperatura de la simulación; el *shoulder* se localiza centrado en 3.35 \AA , el *minimum minimorum* se localiza en el intervalo de 3.65 \AA a 3.85 \AA y el segundo pico se muestra centrado en el intervalo de 5.10 \AA a 5.20 \AA y tiende a ensancharse conforme la T_{max} aumenta.

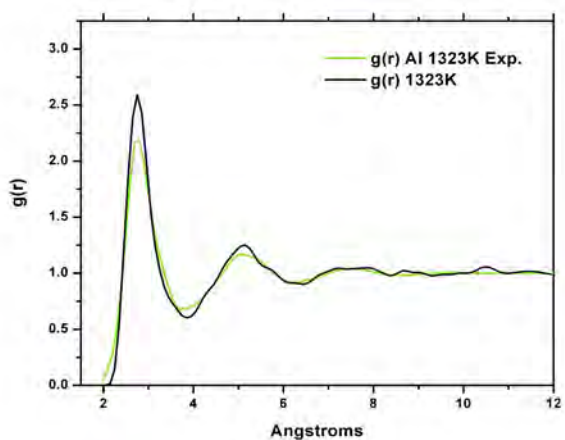
Para calcular el número de coordinación llevamos a cabo el proceso de desconvolución de cada FDR (Figura 4.20), de la simulación del Aluminio líquido, en curvas gaussianas. El número total de curvas gaussianas usadas en la desconvolución es ocho, en función del criterio mencionado en la sección 3.4.2. Tomando en cuenta las curvas gaussianas cuya posición del máximo sea menor o igual al *minimum minimorum*, es decir el radio de corte r_c , separamos la contribución de vecinos de orden superior, vecinos en la segunda, tercera,..., cáscara de coordinación de la contribución de los primeros vecinos, e integrando la ecuación 3.7 obtenemos el N_c para el aluminio líquido, Tabla 4.6. Los N_c reportados en la tabla debidos a Alemany *et al.* [10] y a Valladares [110] se obtuvieron de integrar la $J(r)$ desde cero hasta el primer *minimum minimorum* de la $g(r)$



(a)

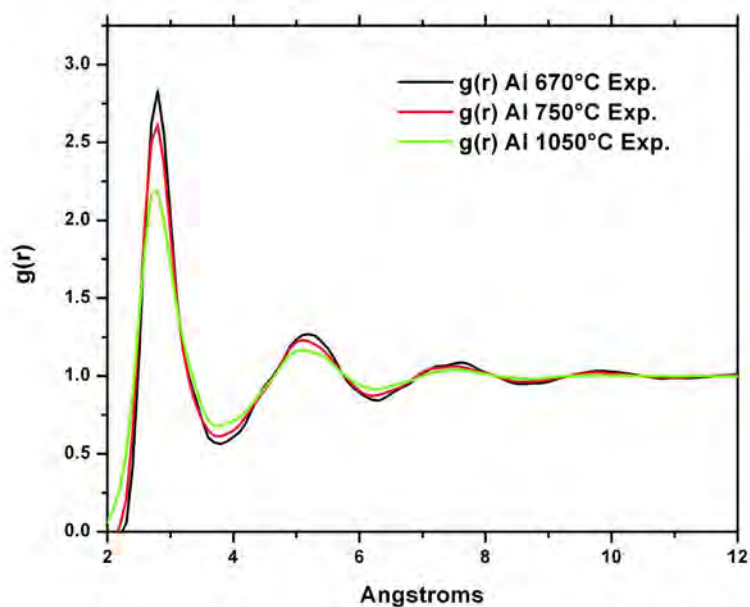


(b)

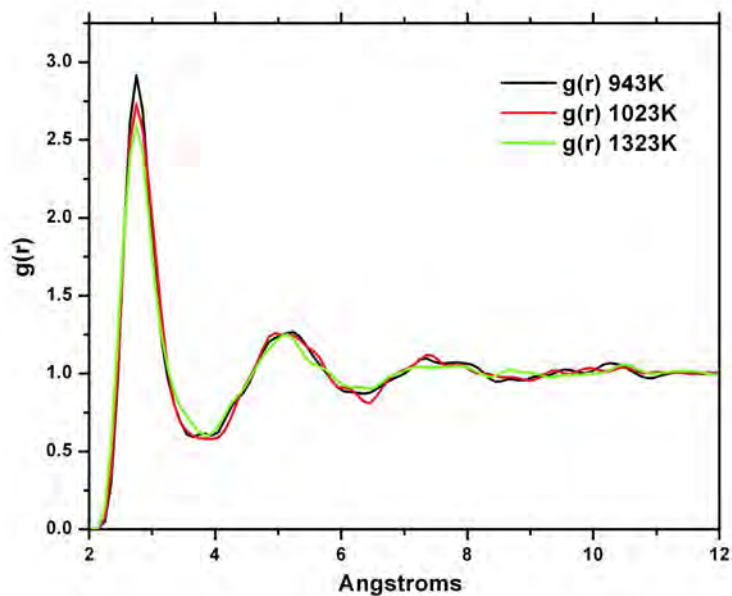


(c)

Figura 4.18: FDRs para aluminio líquido en el intervalo de temperatura de 943K a 1323K. Las curvas experimentales, línea verde, fueron extraídas de la base de datos de la Universidad de Tohoku, Japón [76]. Las curvas teóricas, línea negra, fueron generadas con MD *ab initio* implementando el proceso SDMT.

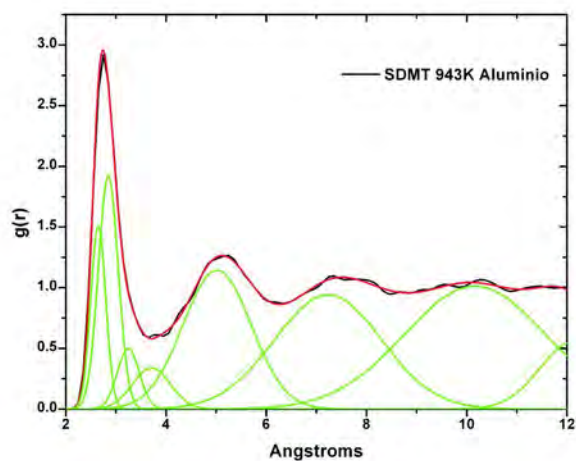


(a)

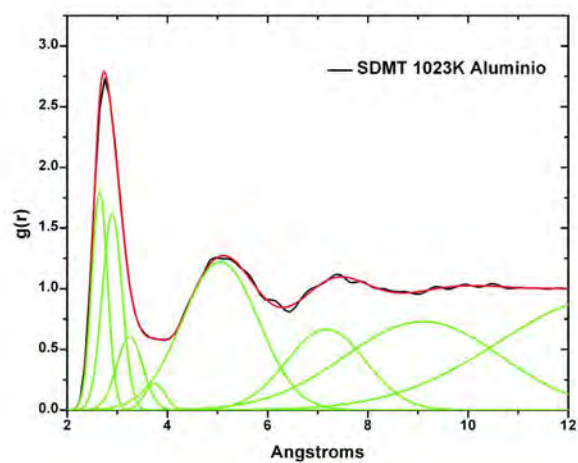


(b)

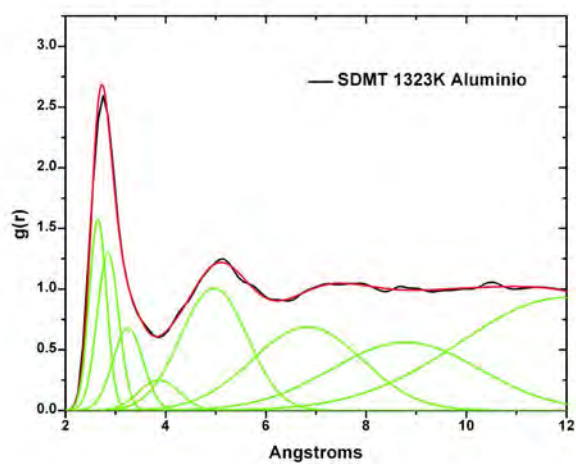
Figura 4.19: FDRs del Aluminio líquido en el intervalo de temperatura de 943K a 1323K. a) FDRs experimentales obtenidas de la base de datos de la Universidad de Tohoku, Japón [76], el máximo del primer pico se localiza en 2.8 Å y el máximo del segundo pico se localiza en el intervalo de 5.10 Å a 5.20 Å. b) FDRs obtenidas con DM *ab initio* implementando el proceso SDMT, el máximo del primer pico se localiza en 2.75 Å y el máximo del segundo pico se localiza en el intervalo de 5.10 Å a 5.20 Å.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.20: Se muestra un gran acuerdo de las FDRs simulacionales (línea negra) del sistema Aluminio puro líquido con la FDR ajustada (línea roja) obtenida de la desconvolución de la FDR en picos gaussianos (línea verde). a) 943K, b) 1023K y c) 1323K.

Temperatura	N_c nuestro	N_c literatura
0943K	10.57	11.4 [10], 12.04 [110]
1000K		
1023K	11.44	
1323K	11.33	

Tabla 4.6: Número de coordinación obtenido con el proceso de desconvolución de la FDR en curvas gaussianas y número de coordinación reportados por Alemany *et al.* [10] y Valladares [110] para un líquido a 1000K.

Tian *et al.* [112] obtienen difracción de rayos X para metales líquidos, verifican que en la fase líquida de metales y aleaciones metálicas existe ordenamiento de corto alcance (SRO del inglés *short-range order*) y proponen que la microestructura del aluminio cambia de una estructura *fcc* a una *bcc*, cambiando su número de coordinación de 12 a 8. Si bien se espera que el número de coordinación disminuya en fase líquida, comparada al número de coordinación de un metal en fase sólida [71], no esperamos que sea demasiado, quizá se esperaría que el número de coordinación en fase líquida [113] fuese parecido al número de coordinación en fase cristalina ~ 12 [110] o menor [10], que es lo que nosotros encontramos al realizar la desconvolución de cada $g(r)$ en curvas gaussianas, es decir, podemos separar la contribución de cáscaras de átomos que no contribuyen a ser primeros vecinos y tomar solo aquellos que si lo son, ya sea por la cercanía o por la tolerancia en el enlace para definirlo como primer vecino próximo la cual se toma como $1.15(r_{Al} + r_{Al})$, donde r_{Al} es el radio atómico del aluminio.

4.3.2. DAP de Aluminio líquido

La FDR $g(r)$ nos proporciona información estructural del sistema en estudio, en particular la existencia de ordenamiento de corto alcance. Una vez definido el radio de corte, para el cálculo del número de coordinación, usamos este mismo valor para obtener la distribución de ángulos planos (DAP) y conocer los valores del ángulo o ángulos predominantes en la configuración atómica a corto alcance.

En el caso del Aluminio puro líquido encontramos que la DAP muestra dos picos bien definidos para valores de ángulos en 55.5° y 106.5° , con un mínimo entre estos dos picos centrado en 79.5° y un *shoulder* para ángulos de 142.5° (Figura 4.21). Los

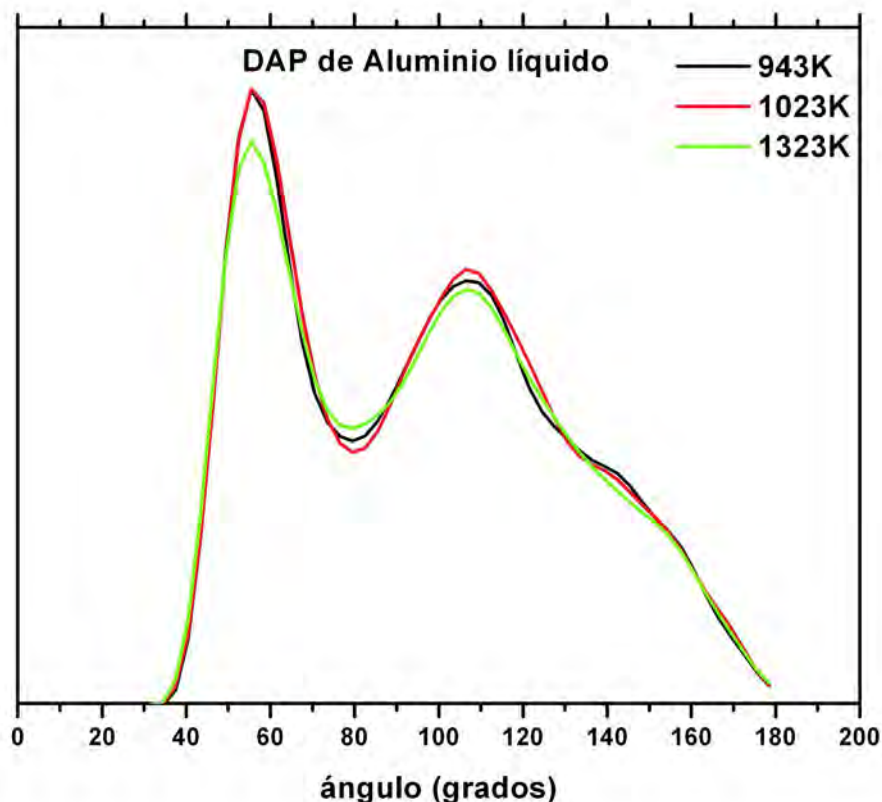


Figura 4.21: DAP del Aluminio puro líquido a diferentes temperaturas: 943K, 1023K y 1323K. Las alturas de los picos decrecen y el valor de mínimo crece cuando aumenta la temperatura.

picos prominentes son amplios, debido al desorden en el modelo atómico, y son característicos de estructuras tipo cuasicosaedral, la cual muestra una distribución de ángulos centrados en los siguientes valores 60° , 63.5° , 108° y 116° (Figura 1.10).

Hay que notar que conforme aumenta la temperatura del líquido las alturas de los picos decrecen, mientras que la altura del mínimo aumenta, es decir, la distribución de ángulos pareciera que se haría homogénea para un líquido muy caliente; por lo que podríamos decir que el ordenamiento de corto alcance en el líquido depende de la temperatura.

Usando los picos gaussianos de la desconvolución de la $g(r)$, observamos que las

posiciones permanecen constantes a pesar del cambio de la temperatura (Figura 4.22 (a)), además se observa que los primeros cuatro picos se encuentran en las siguientes posiciones: primer pico gaussiano en 2.65 \AA , segundo pico gaussiano en el intervalo de 2.85 \AA a 2.9 \AA , tercer pico gaussiano en 3.25 \AA y el cuarto pico gaussiano en el intervalo de 3.7 \AA a 3.87 \AA , estos cuatro primeros picos gaussianos están altamente localizados (Figura 4.22 (b)) al reportar valores de w menores a uno, implica que a estos picos podemos asociarles una realidad física, es decir, las posiciones más probables donde los átomos se localizan, la altura del pico (Figura 4.22 (c)) nos ayuda a estimar la cantidad de átomos que se encuentran bajo la curva gaussiana. Usando la ecuación 3.7 encontramos que el área bajo la curva gaussiana 1 (P1) es equivalente a 3 átomos en promedio, el área bajo la curva gaussiana 2 (P2) es equivalente de 4 a 5 átomos, la curva gaussiana 3 (P3) encontramos que se le asocian de 2 a 4 átomos y la curva gaussiana 4 (P4) corresponde de 1 a 3 átomos (Figura 4.23). Las tres primeras curvas gaussianas nos dan el número de coordinación de 10.57 a 11.44 lo cual es próximo al número de coordinación de un icosaedro el cual tiene (12 primeros vecinos como la estructura tipo FCC (Figura 1.7), la posición de la cuarta curva gaussiana es mayor al radio de corte r_c por lo mismo no la tomamos en cuenta para la estimación del N_c . En resumen, todos los resultados sugieren que el orden de corto alcance existente en el líquido es de tipo icosaedral.

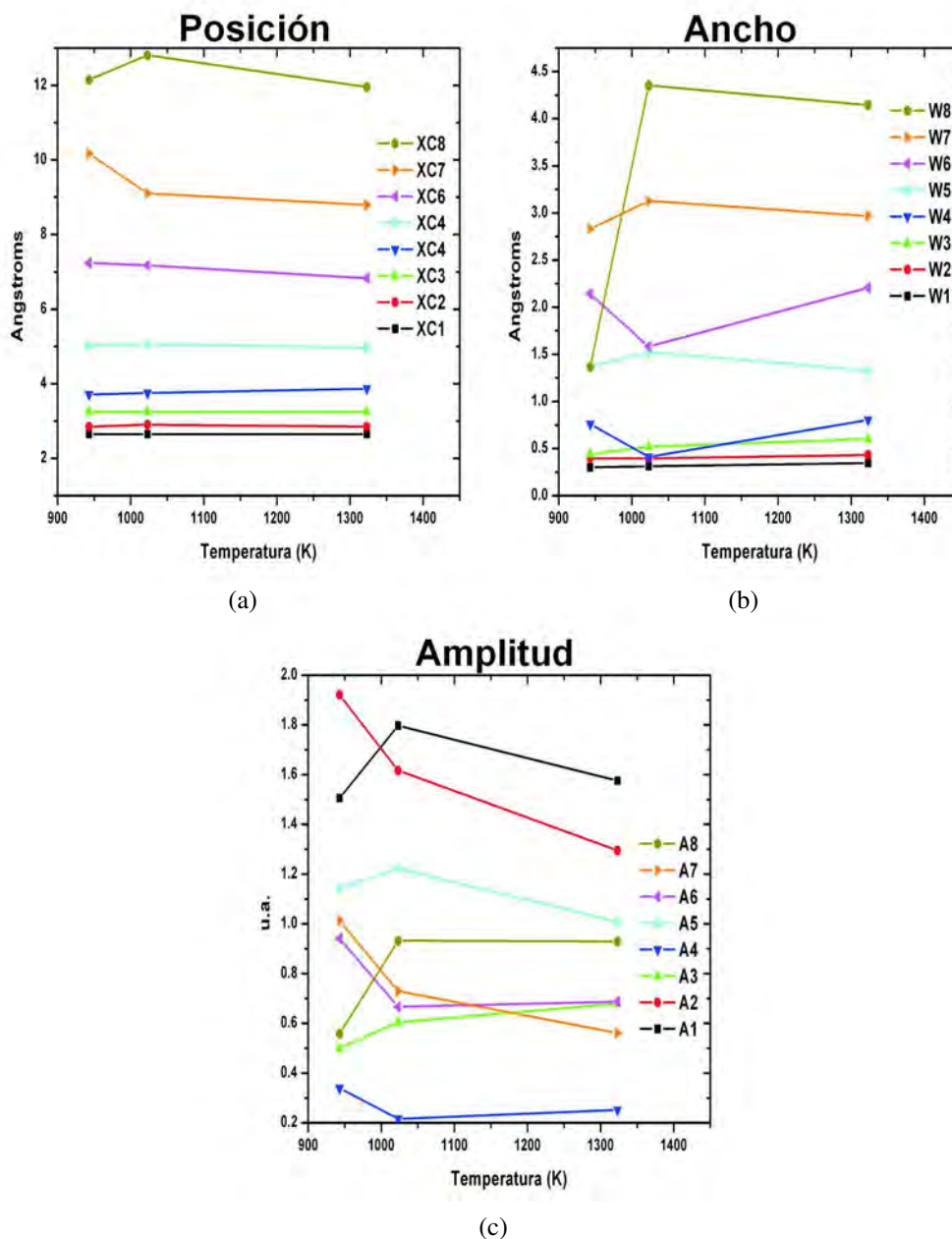


Figura 4.22: Parámetros de las curvas gaussianas obtenidos de la desconvolución de las FDRs del Aluminio puro líquido en el intervalo de 943K a 1323K. (a) Posiciones de las curvas gaussianas donde: XC1 posición de la primera curva, XC2 posición de la segunda curva, hasta XC8 que corresponde a la posición de la octava curva. (b) Ancho máximo a la mitad de la altura de las curvas gaussianas done: W1 ancho máximo a la mitad de la altura de la primera curva, W2 ancho máximo a la mitad de la altura de la segunda curva, hasta W8 el ancho máximo a la mitad de la altura de la octava y (c) Altura de de las curvas gaussianas donde: A1 altura máxima de la primera curva, A2 altura máxima de la segunda curva, hasta A8 altura de máxima de la octava curva.

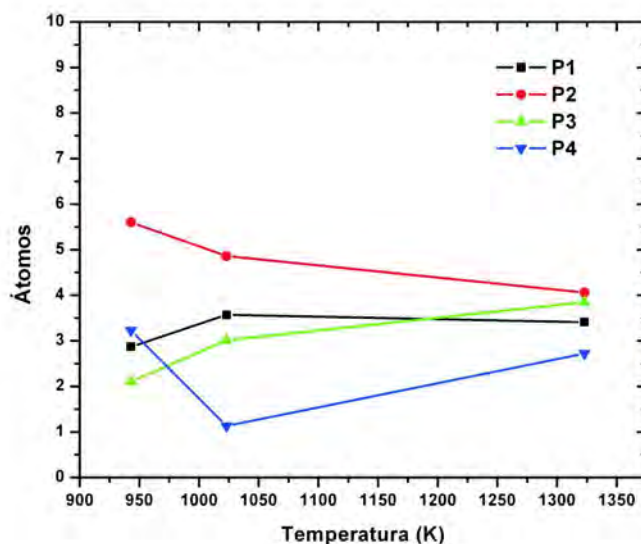


Figura 4.23: Distribución de átomos asociados a las cuatro primeras curvas gaussianas de la desconvolución en el intervalo de temperatura de 943K a 1323K. P1 número de átomos asociados a la primera curva (línea-cuadro negro), P2 número de átomos asociados a la segunda curva (línea-círculo rojo), P3 número de átomos asociados a la tercera curva (línea-triángulo verde), P4 número de átomos asociados a la cuarta curva (línea-triángulo azul)

4.4. Propiedades topológicas del sistema líquido y amorfo AlSi-I.

A diferencia de la composición AlSi-II que muestra una temperatura eutéctica, para la concentración AlSi-I existe una región de coexistencia líquido-sólido entre la temperatura del eutéctico y la temperatura del *liquidus* (Ver Figura 4.1). Estudiar la estructura sólida desordenada del sistema AlSi-I generada en la región de coexistencia de fases nos ayuda a entender las propiedades de un líquido subenfriado (un sólido desordenado generado a partir de la fase líquida) y un amorfo (estructura sólida desordenada generada por abajo de la línea del *liquidus*). En fase líquida también hacemos un estudio de la aleación metálica, con el fin de tratar de entender el comportamiento del líquido en función de la temperatura, esto con el fin de entender las propiedades topológicas de la

aleación líquida metálica.

4.4.1. FDRs de AlSi-I amorfo.

Generamos cuatro estructuras desordenadas con DM *ab initio* usando el proceso SDM (ver figura 3.4) con $T_{max} = 840\text{K}$, 875K , 890K y 920K , la temperatura de fusión la estimamos en 905K a partir del diagrama de fase [66]. Observamos que en el modelo generado a $T_{max} = 840\text{K}$ pareciera que los átomos se reordenan en planos paralelos (Figura 4.24 (a)) mientras que para los modelos generados a $T_{max} = 875\text{K}$, 890K y 920K parecieran estar completamente desordenados (Figura 4.24 (b), (c) y (d)); sin embargo, no podemos dar más información de solo ver las superceldas atómicas, para esto obtuvimos las FDRs total y parciales (-t y -p) para cada celda desordenada a las cuatro diferentes T_{max} y, al aplicar el método de desconvolución de las FDR-t y FDR-p, estimamos el número de coordinación para cada estructura desordenada.

Observamos que las FDR-t, excepto la curva correspondiente a la $T_{max} = 840\text{K}$, muestran un comportamiento similar (Figura 4.25). La FDR-t para la supercelda desordenada a 840K , esto es 10 K por debajo de la temperatura eutéctica, muestra un alto ordenamiento de estructura tipo FCC (Figura 4.26 (a)), pareciera que la energía necesaria para desordenar la supercelda no es suficiente a 840K , pero sí para permitirle que se reordene a una estructura de mínima energía, celda FCC.

Las superceldas sólidas desordenadas, generadas en la región de coexistencia sólido-líquido y región de líquido (Figura 4.1), muestran FDR-t características de un vidrio metálico [71], es decir un material sólido amorfo, mostrando el primer pico con dos máximos prominentes [8,60] ubicados en 2.75 y 2.85 \AA y un *shoulder*, a la derecha del primer pico, en la posición de 3.15 \AA . Como es característico de los materiales amorfos metálicos el *minimum minimorum* de la FDR nunca llega a cero [8,60,71], lo cual nos dice que las esferas de coordinación de primeros vecinos se traslapan, perdiendo la estructura cristalina; otra característica de los materiales amorfos metálicos es el comportamiento bimodal del segundo pico de la FDR, el cual también exhiben nuestras FDR-t (para las estructuras generadas en el intervalo de temperatura de 875K a 920K) en las posiciones 4.85 \AA y 5.45 \AA , este comportamiento pareciera deberse a que el ordenamiento de corto alcance es tipo icosaedral. La FDR-t para una $T_{max} = 875\text{K}$ muestra un *shoulder* a la izquierda del primer pico, ubicado en la posición de 4.05 \AA , el cual corresponde a la posición de segundos vecinos de Aluminio cristalino, lo que pode-

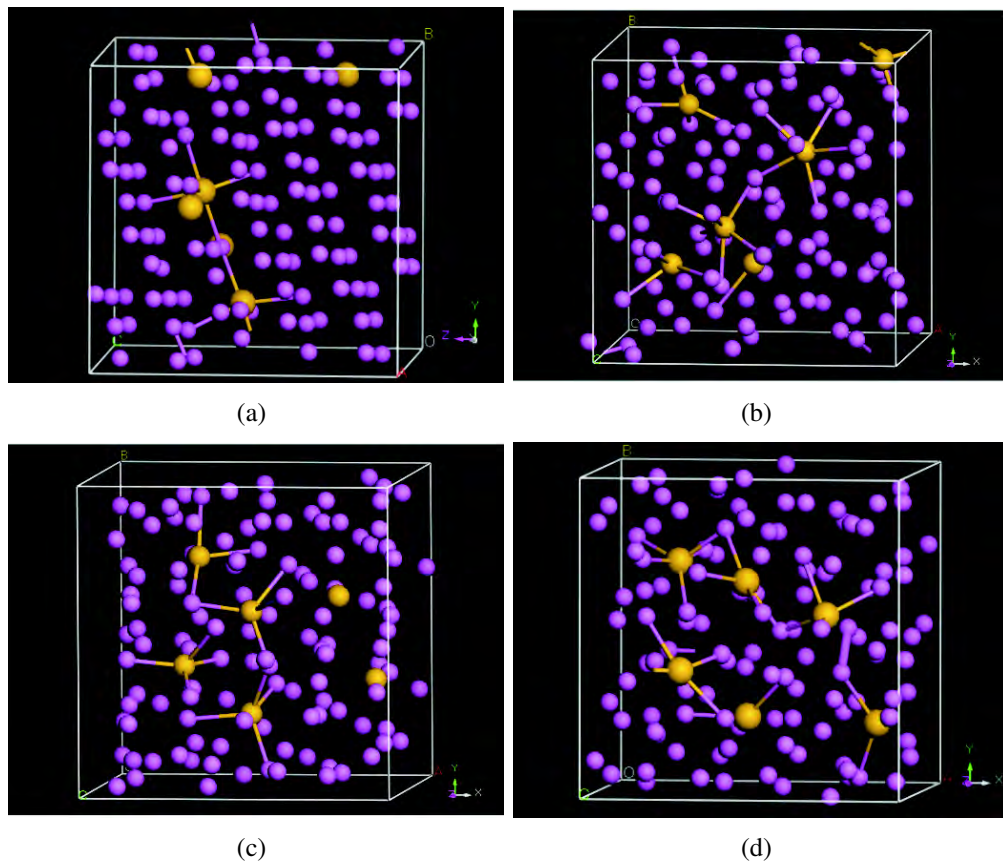


Figura 4.24: Superceldas desordenadas obtenidas de la DM aplicando el proceso térmico SDM, los átomos de Aluminio se representan con esferas de color morado y los átomos de Silicio con esferas de color amarillo y ligeramente más grandes. Los enlaces que se muestran son aquellos que cumplen la distancia de separación $\leq 1.5(r_{Al} + r_{Si}) = 2.67 \text{ \AA}$. (a) Supercelda atómica generada a una $T_{max} = 840\text{K}$, observamos que los átomos parecieran ordenarse en planos paralelos entre sí. (b) Supercelda atómica generada a una $T_{max} = 875\text{K}$. (c) Supercelda atómica generada a una $T_{max} = 890\text{K}$ y (d) Supercelda atómica generada a una $T_{max} = 920\text{K}$.

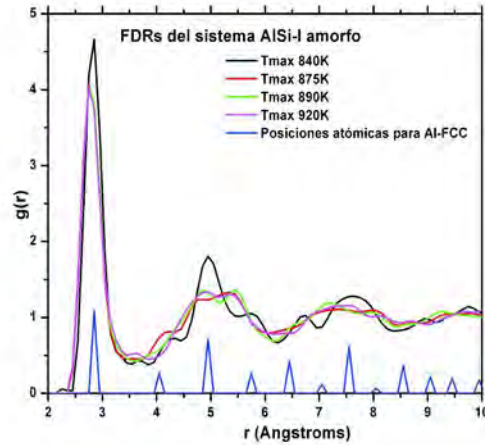


Figura 4.25: FDR-t del sistema amorfo AlSi-I obtenidas para cuatro superceldas desordenadas con el proceso térmico SDM a la siguientes temperaturas $T_{max} = 840, 875, 890$ y 920K .

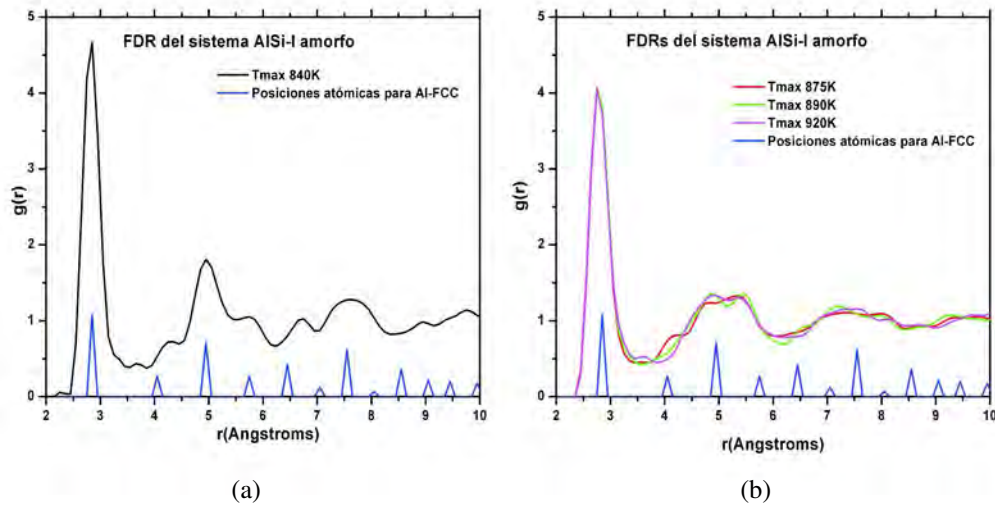


Figura 4.26: FDR-t del sistema amorfo AlSi-I comparada con la FDR del Aluminio FCC (línea azul). (a) Observamos que existe un alto ordenamiento en la supercelda generada a $T_{max} = 840\text{K}$, que corresponde a un ordenamiento tipo FCC. (b) FDRs-t de las superceldas generadas en la región de coexistencia sólido-líquido y región líquida.

mos asociar con la existencia de estructura remanente de una celda FCC, es decir, para las aleaciones con concentraciones menores al 12 % de Silicio en Aluminio, sistema AlSi-II, debemos tener cuidado con la T_{max} , pues probablemente podríamos obtener una supercelda no del todo desordenada por lo que las propiedades electrónicas no serían las de un material completamente amorfo pero tampoco completamente cristalino.

En complemento a la FRD-t obtuvimos las FDR-p Si-Si, Al-Si y Al-Al (Figura 4.27). La FDR-p Si-Si no muestra evidencia de que exista Si como primeros vecinos, probablemente esto es debido al número limitado de átomos que tomamos para la DM (125 átomos en la supercelda, de los cuales son 6 Si). La FDR-p Al-Si muestra un primer pico altamente localizado en 2.65 Å y el mínimo, a la derecha del primer pico, muy marcado; es decir, el enlace Al-Si podría tener carácter covalente, aunque para confirmarlo deberíamos hacer estudios de distribución de densidad de carga; sin embargo, esto lo apoyamos en la distancia de separación entre núcleos atómicos. Las FDRs-p Al-Al muestran las mismas características de las FDRs-t, esto debido a que el elemento predominante en la supercelda es el aluminio a estas concentraciones.

El número de coordinación lo obtuvimos de realizar la desconvolución de la FDR-t y de las FDR-p Al-Al, Al-Si y Si-Si (Figura 4.28). Adicionalmente obtuvimos el número de coordinación promedio por átomo y el tipo de átomo del que se rodea (ecuación 3.10). De las FDR-t del sistema AlSi-I encontramos que el número de coordinación varía de 11.62 a 12.96, y los números de coordinación mayores corresponden a las superceldas generadas a $T_{max} = 840K$ y $875K$, mientras que obteniendo el N_c de las FDR-p Al-Al, Al-Si y Si-Si el valor varía entre 11.64 a 12.89 y nuevamente los números de coordinación más altos corresponden a la superceldas generadas a $T_{max} = 840K$ y $875K$ (Ver tabla 4.7)

T_{max} Kelvin	N_c total	N_{cp} Al-Al	N_{cp} Al-Si	N_{cp} Si-Si	N_c Suma	Átomos α alrededor del átomo β				N_c por átomo	
						N_{Al-Al}	N_{Al-Si}	N_{Si-Al}	N_{Si-Si}	N_{Al}	N_{Si}
840	12.96	11.12	1.04	0	12.16	11.68	0.55	10.86	0	12.23	10.86
875	12.36	11.63	0.86	0.4	12.89	12.21	0.43	8.45	0.81	12.64	9.26
890	11.62	11.07	0.78	0	11.85	11.63	0.41	8.13	0	12.04	8.13
920	11.81	10.84	0.81	0	11.65	11.39	0.42	8.43	0	11.81	8.43

Tabla 4.7: Número de coordinación obtenido para cada una de las cuatro superceldas generadas, $N_{\beta-\alpha}$ es cantidad de átomos α alrededor de átomo del tipo β , donde $\alpha, \beta = Al, Si$.

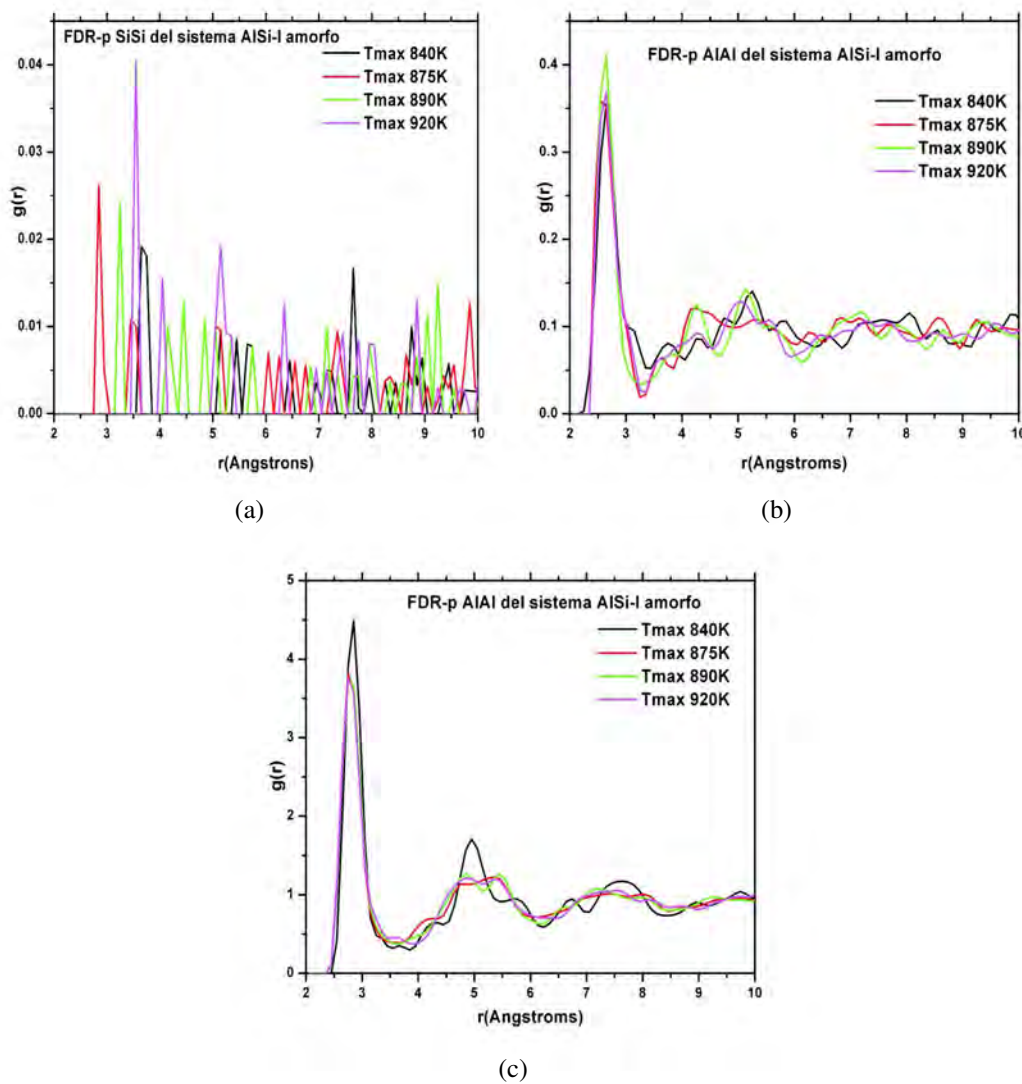


Figura 4.27: FDRs-p del sistema AISi-I (a) Si-Si, (b) Al-Si y (c) Al-Al.

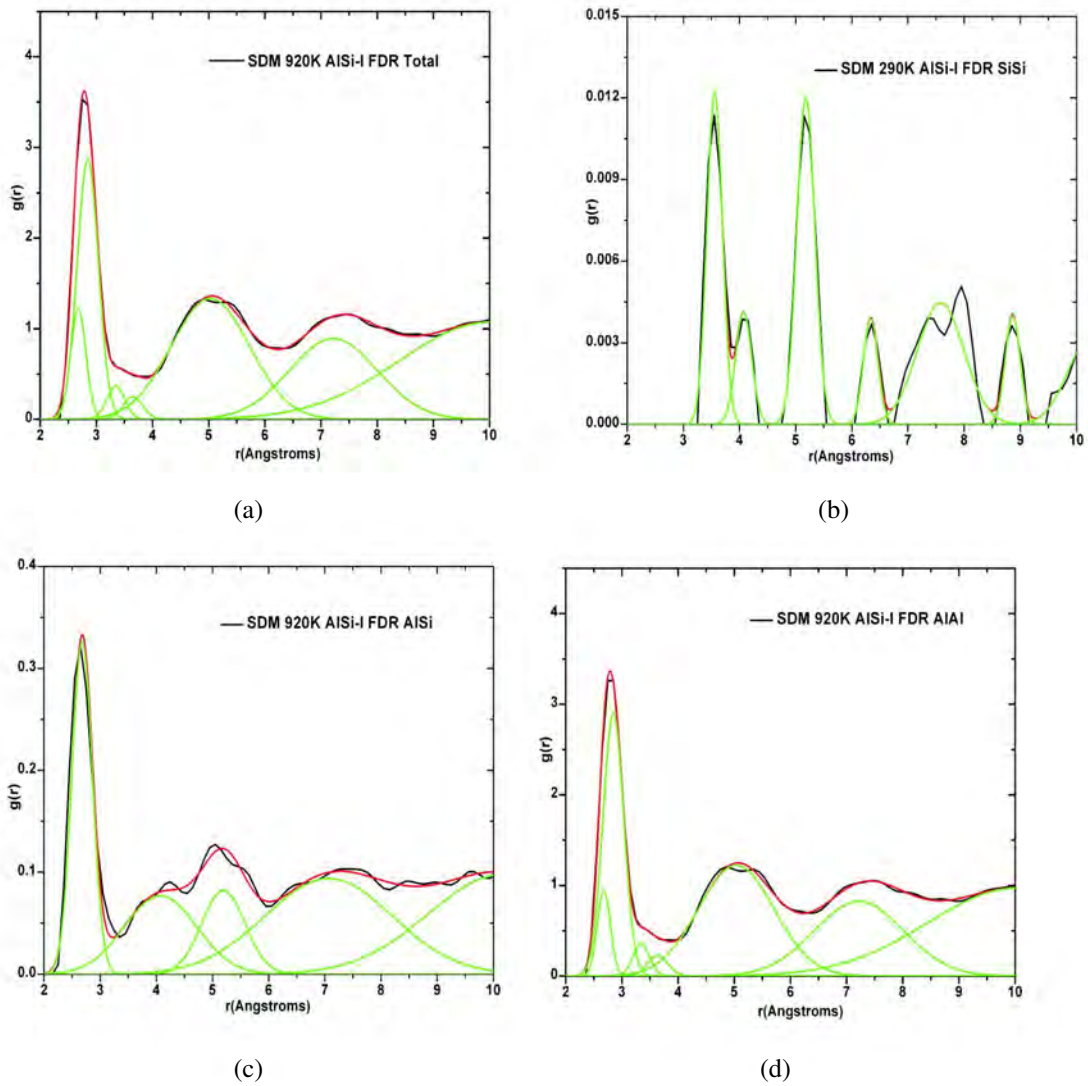


Figura 4.28: Desconvolución de las FDR-t y -p del sistema AlSi-I a $T_{max} = 920\text{K}$, la suma de las curvas gaussianas (línea verde) forman la envolvente de la desconvolución (línea roja) la cual es acorde a la FDR simulacional obtenida para la supercelda atómica (línea negra). (a) FDR-t, (b) FDR-p Si-Si, (c) FDR-p Al-Si y (d) FDR-p Al-Al.

De la desconvolución de las FDR-t y FDR-p encontramos que las curvas gaussianas tienden a ocupar posiciones bien definidas, independientemente de la variación de la temperatura T_{max} de la simulación (Figura 4.29).

Cuando realizamos la desconvolución y dejamos los parámetros libres para hacer el ajuste de las curvas gaussianas, estas tienden a ubicarse en posiciones que nos hacen pensar que tienen un significado de ordenamiento, por lo que en los modelos amorfos generados a una $T_{max} = 875\text{K}$ y 920K los cuatro primeros picos sugieren un ordenamiento de corto alcance tipo icosaedral. En el caso de la desconvolución de la FDR-p Si-Si no existen posiciones de picos gaussianos a distancia de primeros vecinos, pareciera como si existiera secuestro del silicio por el aluminio.

Las superceldas generadas a una $T_{max} = 840\text{K}$ y 875K no son representativas de un sistema amorfo, debido a las particularidades que muestran sus FDRs y debido a valores de primeros vecinos que se obtienen por el método de desconvolución, dando una coordinación mayor a 12 para el aluminio y una coordinación mayor a 9 para silicio.

Las superceldas desordenadas, generadas a $T_{max} = 890\text{K}$ y 920K son más de un material amorfo. Como se mencionó antes las FDRs-t son características de sistemas sólidos desordenados [71] y el número de coordinación obtenido por la desconvolución de las FDRs-t son cercanos a 12, número de coordinación del aluminio cristalino, pero ligeramente menores, esto debido al desorden existente en el amorfo. Los números de coordinación obtenidos de la desconvolución de las FDRs-p Al-Al, Al-Si y Si-Si, también son cercanos a 12 pero ligeramente menor. La diferencia entre el número de coordinación obtenida usando la FDR-t o las FDRs-p es relativamente pequeña, esto es debido al proceso de desconvolución realizado a las FDR-p Al-Al, Al-Si y Si-Si, por lo que en el caso de las muestras amorfas la estimación del N_c a partir de la desconvolución de la FDR-t es una muy buena aproximación.

4.4.2. DAP de AlSi-I amorfo.

La DAP para cada supercelda, a las cuatro T_{max} , se muestra en la figura 4.30, además graficamos la DAP de una celda FCC, en la cual los valores de los ángulos planos son 60° , 90° , 120° y 180° . La estructura generada a 840K muestra un alto ordenamiento en su FDR-t además se observa que la DAP corresponde a una estructura tipo FCC. Para la estructura generada a 875K encontramos que el segundo pico de la DAP muestra un *shoulder* a la izquierda en el valor de 90° , lo que nos sugiere que existe una estructura

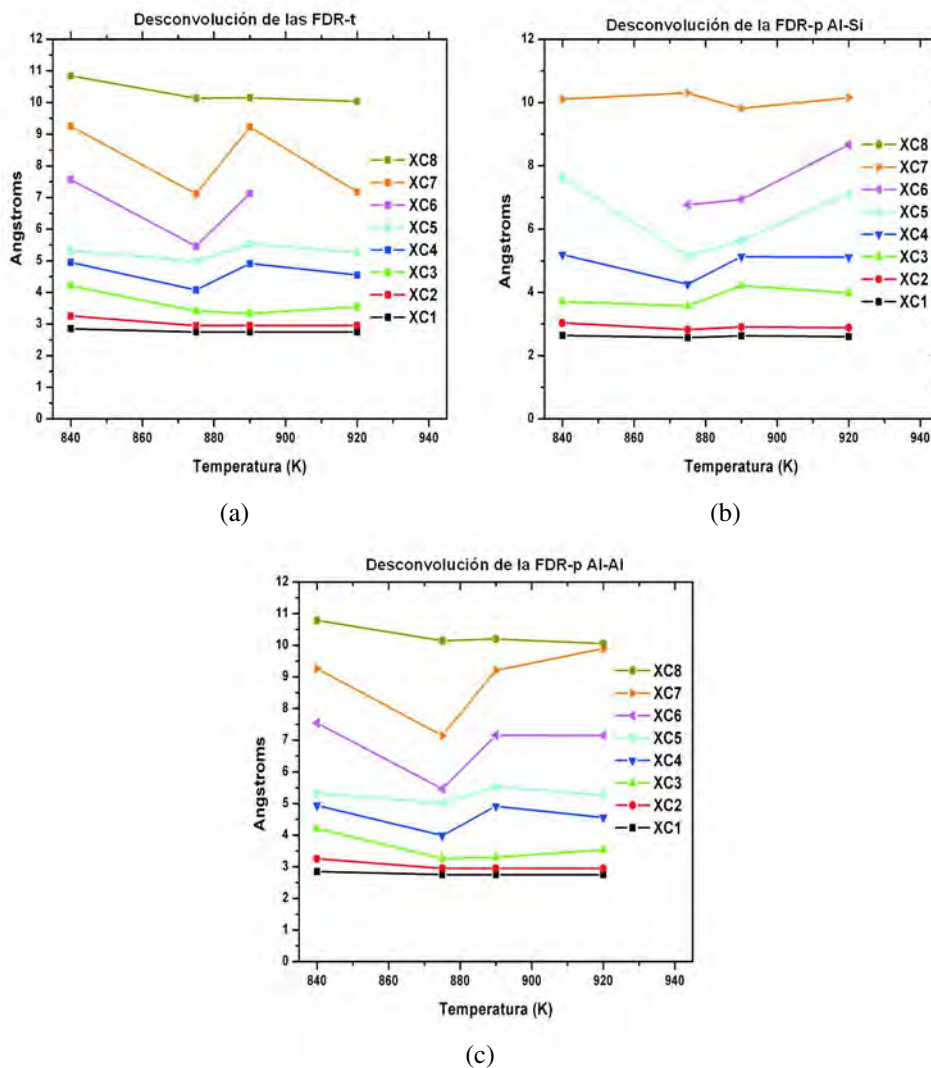


Figura 4.29: Posiciones de los picos de las curvas gaussianas usadas en la desconvolución de las FDRs totales y parciales del sistema amorfo AlSi-I. Donde: XC1 posición de la primera curva, XC2 posición de la segunda curva, hasta XC8 posición de la octava curva. (a) Desconvolución de las FDR-t, (b) Desconvolución de las FDR-p Al-Si y (c) Desconvolución de las FDR-p Al-Al.

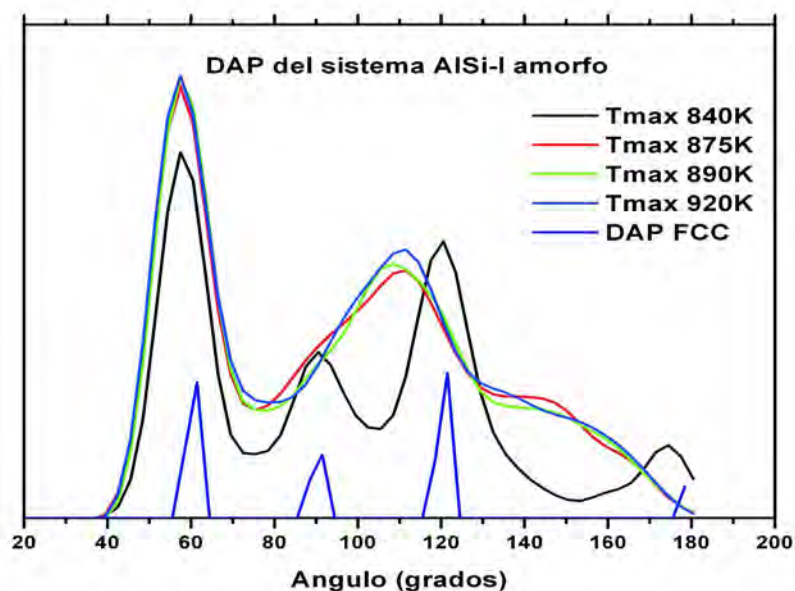


Figura 4.30: Distribución de ángulos planos (DAP) del sistema AlSi-I para las cuatro superceldas amorfas generadas a $T_{max} = 840\text{K}$ (línea negra), 875K (línea roja), 890K (línea verde) y 920K (línea azul) y para una celda con periodicidad FCC (línea azul rey).

tipo FCC dentro de la celda amorfa, esto ya lo habíamos mencionado al hacer énfasis que la FDR-t mostraba una prominencia en la posición de 4.05 \AA , posición para segundos vecinos en el aluminio cristalino. Las DAPs para las celdas generadas a 890K y 920K son muy parecidas entre sí, tanto en comportamiento como en alturas, los picos prominentes que muestran están centrados en 57.5° y 108.5° (para la celda generada a 890K) y 57.5° y 111.5° (para la celda generada a 920K) los cuales son característicos de una geometría icosaedral [10]. Esa ligera diferencia en el máximo del segundo pico de la DAP quizá sea señal de que la celda generada a 920K guarda memoria del estado líquido en el que se encontraba en algún momento durante la DM, mientras que la celda que se generó a 890K nos representa una estructura amorfa. Otra característica en la que hacemos énfasis es que la DAP muestra un *shoulder* en el intervalo de 147° a 156° , el cual se suaviza conforme aumenta la T_{max} que se usó para generar el sólido amorfo.

4.4.3. FDRs de AlSi-I líquido.

El sistema AlSi-I lo estudiamos en fase líquida en el intervalo de temperatura de 920K a 1523K, para lo cual usamos el proceso SDMT (ver capítulo 3) para generar las superceldas líquidas a las que les calculamos las FDRs-t y -p Al-Al, Al-Si y Si-Si. Una característica que observamos de los sistemas líquidos es que el primer pico de la FDR-t es asimétrico; mostrando un *shoulder*, a la derecha, que se ubica en 3.25 Å y el cual va desvaneciéndose conforme aumenta la temperatura del líquido (Figura 4.31). También observamos que la altura del primer pico disminuye conforme la temperatura incrementa y, a diferencia de los sólidos amorfos, la altura del *minimum minimorum* de la FDR, prácticamente, mantiene su altura aunque la temperatura varíe, este comportamiento deberían reflejarse en el número de coordinación del sistema, el cual tendería a disminuir. El segundo pico de la FDR pierde la bimodalidad en fase líquida, sin embargo, la supercelda del líquido a $T_{max} = 920K$ muestra un segundo pico ligeramente más localizado en comparación al resto de la muestra (ver Figura 4.31 (a)).

Las FDRs-t muestran un pico con dos máximos prominentes en el intervalo de 2.65 Å a 2.85 Å y el segundo pico muestra un máximo en 5.25 Å, excepto la FDR-t a $T_{max} = 920K$ donde la posición del segundo pico se encuentra en 5.05 Å. Algunas de las FDR-p Si-Si muestran un primer pico con máximo en el intervalo de 2.45 Å a 2.65 Å, aunque parecieran no existir primeros vecinos Si-Si en fase líquida (Figuras 4.32 (a) y (b)), el silicio tiende a rodearse de aluminio principalmente. El primer pico en las FDRs-p Al-Si muestra un máximo en el intervalo de 2.55 Å a 2.65 Å (ver Figuras 4.33 (a) y (b)), dichas posiciones corresponden a la distancia de primeros vecinos Al-Si. Las FDRs-p Al-Al (ver Figuras 4.34 (a) y (b)) muestran un comportamiento muy similar a las FDRs-t, esto debido a la alta concentración de Aluminio en el sistema.

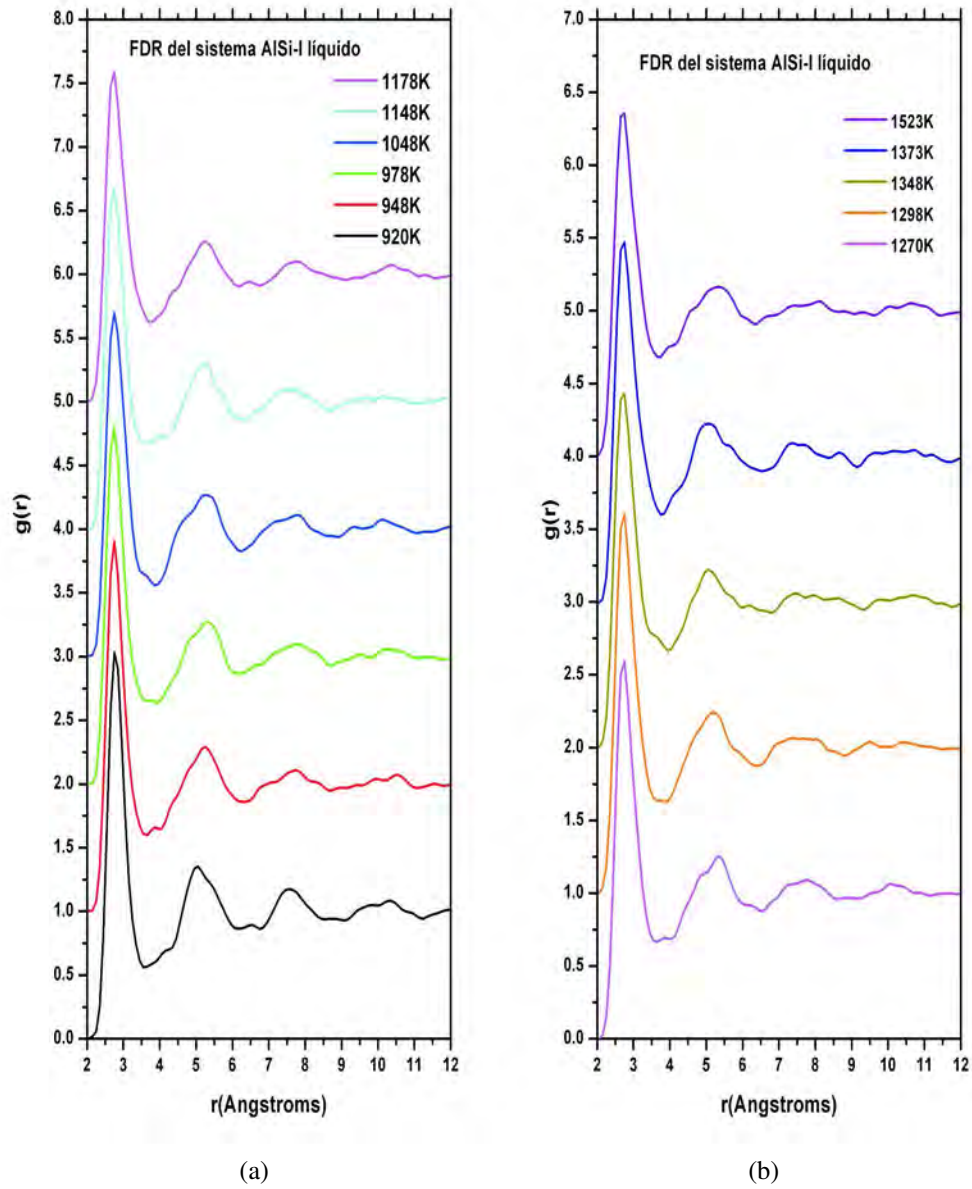


Figura 4.31: FDR-t del sistema líquido AlSi-I. (a) Intervalo de temperatura de 920K a 1178K y (b) intervalo de temperatura de 1270K a 1523K.

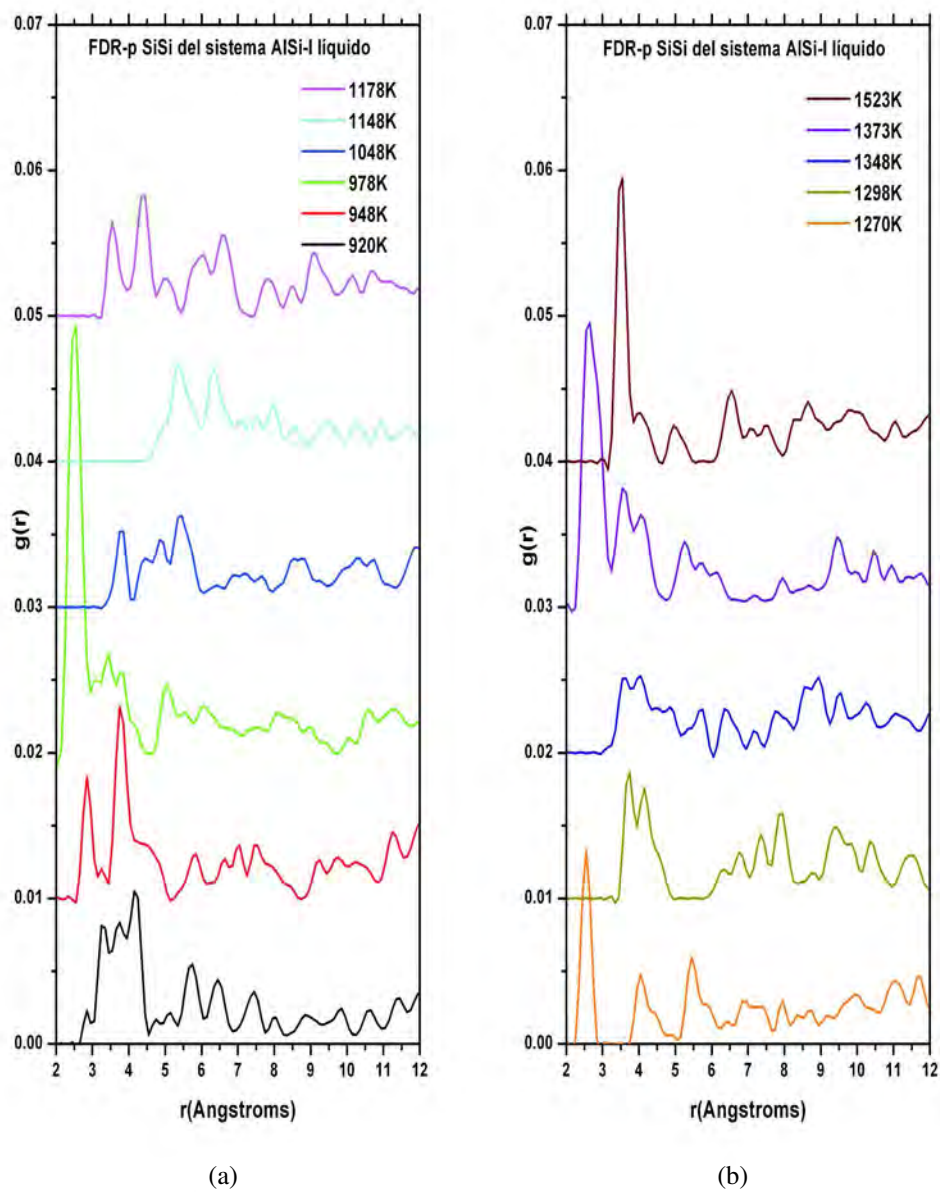


Figura 4.32: FDRs-p líquidas Si-Si del sistema líquido AlSi-I en el intervalo de temperatura de (a) 920K a 1178K y (b) de 1270K a 1523K.

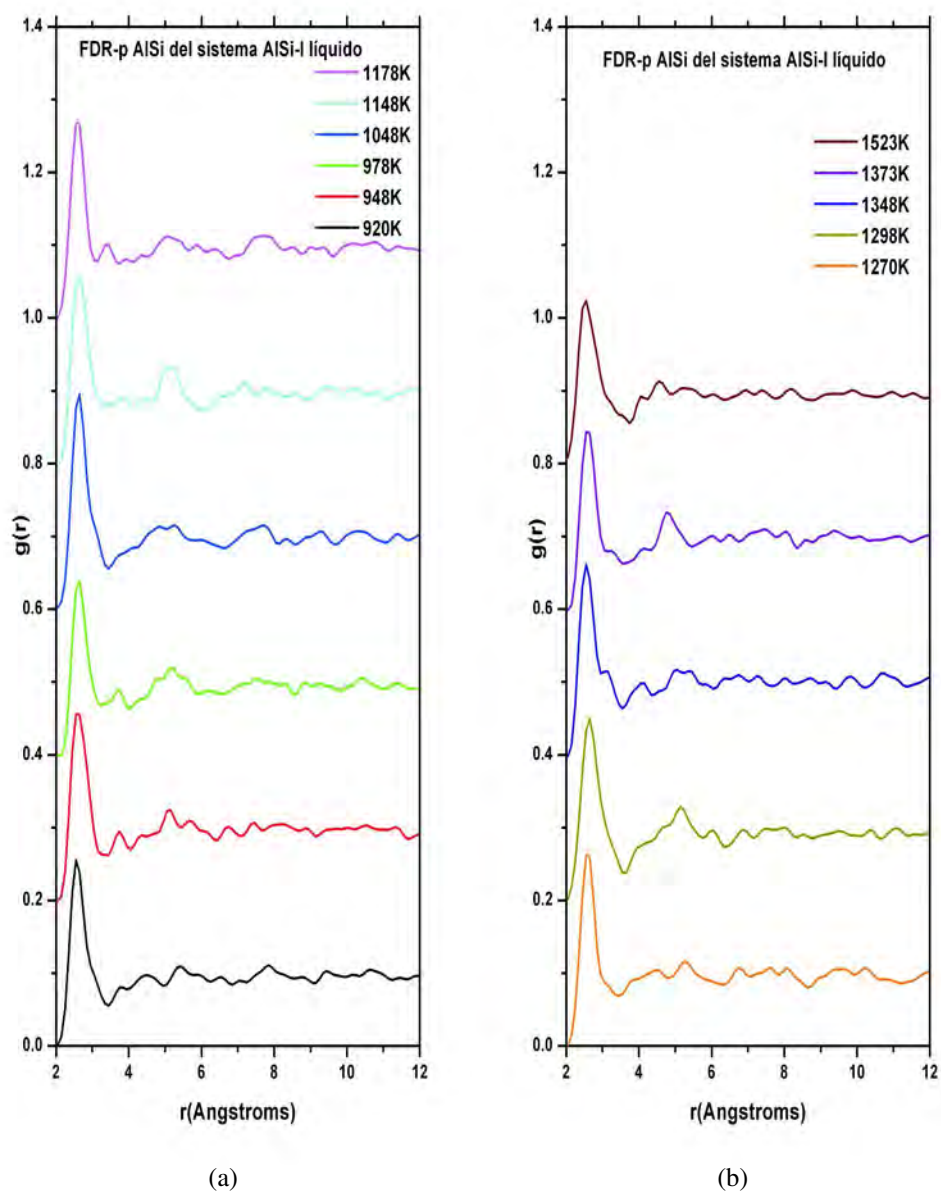


Figura 4.33: FDRs-p líquidas Al-Si del sistema líquido en el intervalo de temperatura de (a) 920K a 1178K y (b) de 1270K a 1523K.

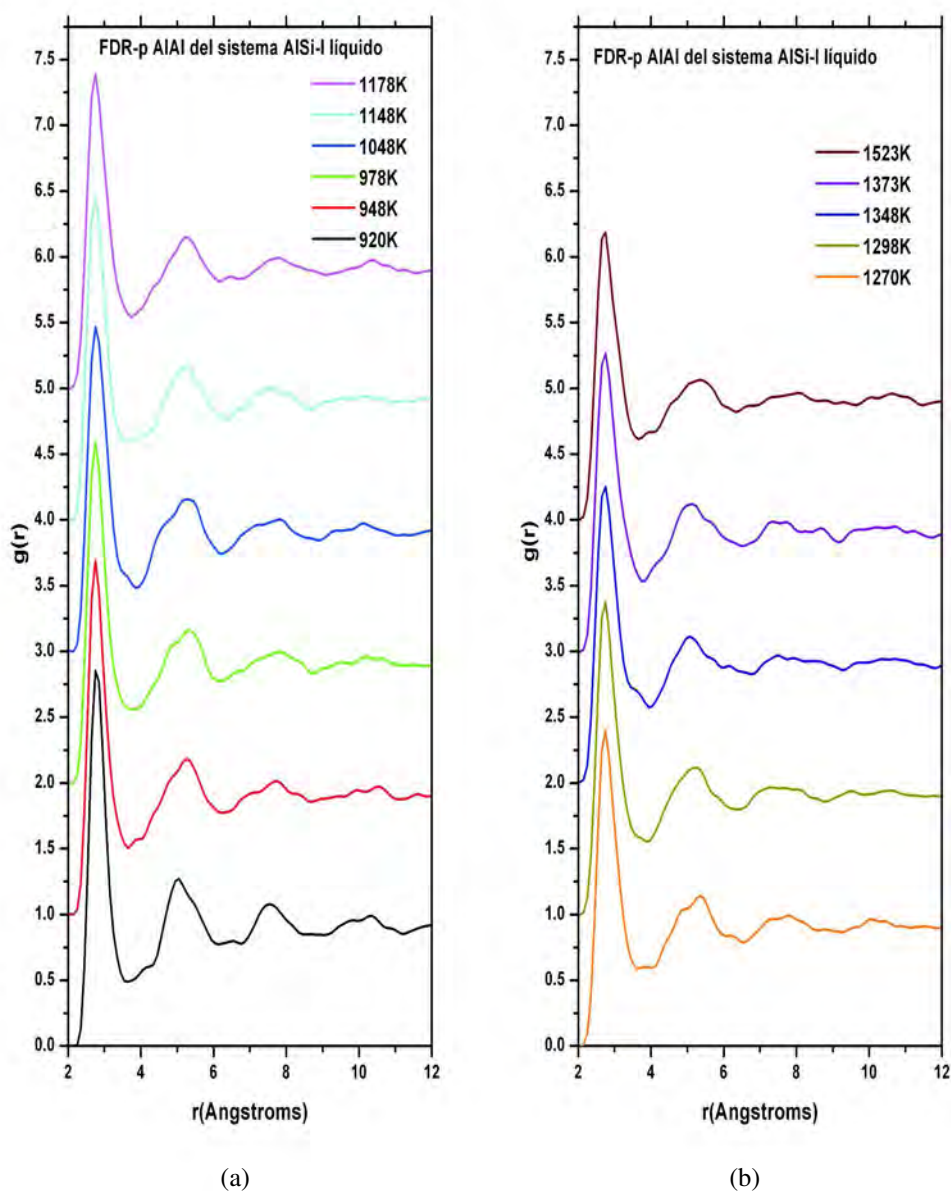


Figura 4.34: FDRs-p líquidas Al-Al del sistema líquido AlSi-I en el intervalo de temperatura de (a) 920K a 1178K y (b) de 1270K a 1523K.

Observando la desconvolución de las FDRs -t y -p encontramos que las posiciones de las curvas gaussianas tienden a ocupar posiciones definidas sin importar la variación

de la temperatura del líquido. Las posiciones de las curvas gaussianas de la desconvolución de las FDRs-t y -p Al-Al son similares, debido a la cantidad de aluminio en el sistema, el primer pico se descompone en tres gaussianas, la primera centrada en la posición de 2.65 Å, la segunda centrada en la posición de 2.85 Å y una tercera centrada en la posición de 3.20 Å, las dos primeras curvas gaussianas son las responsables de los dos máximos en el primer pico, 2.65 Å y 2.75 Å, y la tercera curva gaussiana describe el *shoulder* observado a la derecha del primer pico de la FDR-t y -p Al-Al (Figura 4.35 (a) y (d)). Podemos observar un cuarto pico gaussiano cuya posición es 3.85 Å; este corresponde a una curva gaussiana con un átomo en promedio, este es el responsable de que el mínimo entre el primer y segundo pico no llegue a cero, es decir, ocupa una posición no definida como segundo vecino pero tampoco es un primer vecino debido a la distancia a la que se encuentra; el resto de las curvas gaussianas tienen efecto solo para ajuste de la desconvolución. La posición del primer pico de las FDRs-p Si-Si dice que si existen primeros vecinos de átomos de Si alrededor de un Si, sin embargo, pareciera que solo a tres temperaturas existe Si como primer vecino de otro Si, estas temperaturas son 978K, 1270K y 1373K, la distancia entre Si-Si es de 2.52 Å, 2.55 Å y 2.6 Å respectivamente. El primer pico de las FDRs-p Al-Si se descompone en una gaussiana centrada en la posición de 2.6 Å, mientras que la segunda gaussiana se encuentra en el intervalo de 2.9 Å a 3.2 Å, las gaussianas restantes son solo con fines de un ajuste geométrico más que una interpretación física.

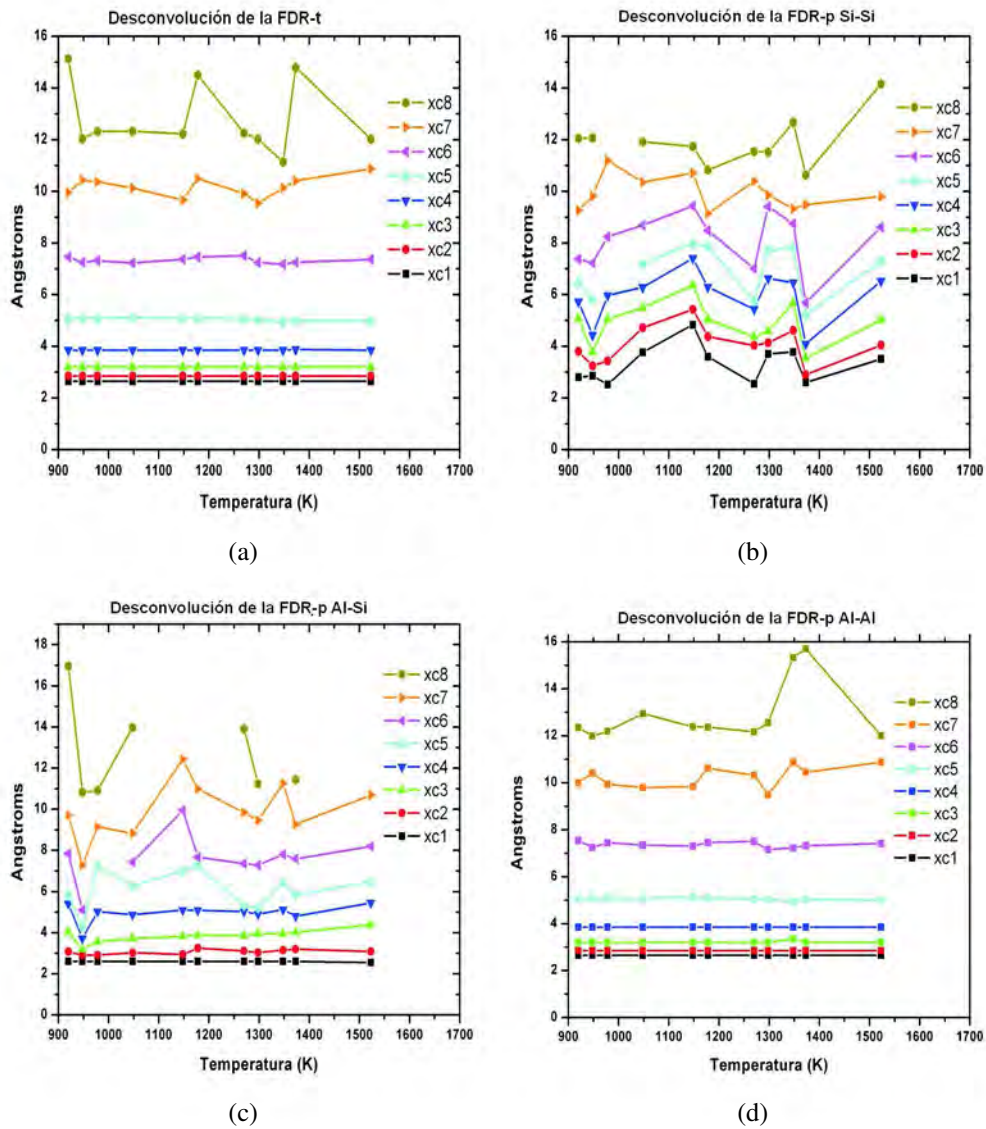


Figura 4.35: Posición de las curvas gaussianas usadas en la desconvolución de las FDRs -t y -p Si-Si, Al-Si y Al-Al del sistema líquido AlSi-I, donde: XC1 posición de la primera curva, XC2 posición de la segunda curva, hasta XC8 posición de la octava curva. (a) FDR-t, (b) FDR-p Si-Si, (c) FDR-p Al-Si y (c) FDR-p Al-Al.

El número de coordinación lo obtuvimos de la desconvolución de las FDR-t y FDR-p Al-Al, Al-Si y Si-Si, y de forma adicional obtuvimos el número de coordinación por

elemento (ver Tabla 4.8). El número de coordinación obtenido de las FDR-t varía entre los valores de 10.48 a 12.76 átomos, sin embargo el número de coordinación obtenido de la desconvolución de las FDR-p Si-Si, Al-Si y Al-Al varía entre 10.40 a 11.94 átomos, aunque el valor mínimo es similar en ambos casos, el valor máximo es menor cuando se calcula de la desconvolución de las FDRs parciales. En la desconvolución de las FDR-t se toman en cuenta la contribución de segundos vecinos de Si-Si, Al-Si y Al-Al y esto es debido a que en la desconvolución de la FDR-t no se hace una discriminación de las curvas gaussianas de segundos vecinos de la desconvolución de las FDR-p Si-Si, Al-Si y Al-Al, por lo cual el número de coordinación tiende a sobreestimarse ligeramente. Con respecto al número de coordinación de cada elemento, el aluminio se rodea entre 10.60 a 12.27 átomos en general de la siguiente forma: cada aluminio se rodea de al menos 10.15 y a lo más de 11.94 átomos de aluminio y de al menos 0.31 y a lo más de 0.50 átomos de silicio. El silicio se rodea entre 5.92 y 9.90 átomos totales de la siguiente manera: cada átomo de silicio se rodea de al menos 5.92 y a lo más de 9.52 átomos de aluminio y a lo más de 1.12 átomos de silicio.

T_{max} Kelvin	N_c total	N_{cp} Al-Al	N_{cp} Al-Si	N_{cp} Si-Si	N_c Suma	Átomos α alrededor del átomo β				N_c por átomo	
						N_{Al-Si}	N_{Al-Al}	N_{Si-Al}	N_{Si-Si}	N_{Al}	N_{Si}
920	11.59	10.65	0.74	0.002	11.39	0.39	11.20	7.44	0.03	11.60	7.47
948	10.75	9.84	0.91	0.015	10.77	0.48	10.36	9.13	0.29	10.84	9.42
978	10.86	9.87	0.65	0.056	10.57	0.34	10.35	6.47	1.12	10.69	7.58
1048	11.21	10.23	0.95	0.000	11.18	0.50	10.76	9.52	0.00	11.26	9.52
1148	10.95	9.92	0.82	0.000	10.74	0.43	10.44	8.21	0.00	10.87	8.21
1178	10.76	9.81	0.59	0.000	10.41	0.31	10.33	5.92	0.00	10.64	5.92
1270	10.93	10.22	0.77	0.019	11.01	0.41	10.75	7.72	0.38	11.16	8.10
1290	10.90	10.03	0.95	0.000	10.97	0.50	10.56	9.46	0.00	11.05	9.46
1348	12.76	11.31	0.63	0.000	11.94	0.33	11.94	6.27	0.00	12.27	6.27
1373	11.24	10.15	0.93	0.030	11.11	0.47	10.69	9.31	0.59	11.15	9.90
1523	10.48	9.64	0.91	0.000	10.55	0.46	10.15	9.13	0.00	10.60	9.13

Tabla 4.8: Número de coordinación obtenido para cada supercelda líquida generada en el intervalo de 920K a 1523K. $N_{\beta-\alpha}$ es cantidad de átomos α alrededor de átomo del tipo β , donde $\alpha, \beta = \text{Al, Si}$.

4.4.4. DAP de AlSi-I líquido.

La DAP del sistema AlSi-I en fase líquida, en el intervalo de temperatura de 920K a 1523K, muestra una evolución de la estructura de corto alcance en función de la temperatura (Figura 4.36). La DAP del sistema AlSi-I líquido a $T_{max} = 920K$ es más parecida a la DAP correspondiente a una estructura tipo FCC, lo cual puede deberse a que la temperatura del líquido es más cercana a la temperatura del *liquidus*, que por debajo de esta temperatura existe la coexistencia entre la fase sólida y líquida, sin embargo, conforme la temperatura aumenta la DAP evoluciona hacia una distribución tipo icosaedral. La DAP del sistema a 920K sugiere que el ordenamiento del sistema es de, quizá, mediano alcance, mientras que a temperaturas mayores el ordenamiento del sistema es de corto alcance. Otra característica de la DAP es que pareciera existir un *shoulder* centrado en 142.5° , lo cual se observó también en la DAP de *aluminio* puro en fase líquida (ver sección 4.3.2). Otra característica de la DAP es que la altura de los picos y de las posiciones de los ángulos, disminuye con el incremento de la temperatura, al igual que los dos picos principales (centrados en valores de 56° y 106°) se ensanchan, es decir, con el incremento de la temperatura el ordenamiento de mediano alcance tiende a desaparecer siendo la dominante el ordenamiento de corto alcance.

El ordenamiento de corto alcance que exhiben la fase líquida del sistema AlSi-I sigue una descripción de carácter icosaédrico con número de coordinación de 10 a 12 átomos, lo cual corresponde al número de coordinación obtenido de las desconvoluciones de las FDRs parciales (Ver tabla 4.8).

4.5. Propiedades topológicas del sistema líquido y amorfo AlSi-II.

Generamos modelos amorfos y líquidos de la aleación AlSi-II, $T_{max} = 840K$ y $920K$ para los amorfos (la temperatura de fusión para esta aleación es $850K$), esto con el fin de estudiar las diferencias para una T_{max} por debajo de la temperatura de fusión y para una T_{max} por encima de la temperatura de fusión [8]. El sistema líquido lo estudiamos en el intervalo de temperatura de $856K$ a $1523K$, para analizar la evolución del líquido en función de la temperatura.

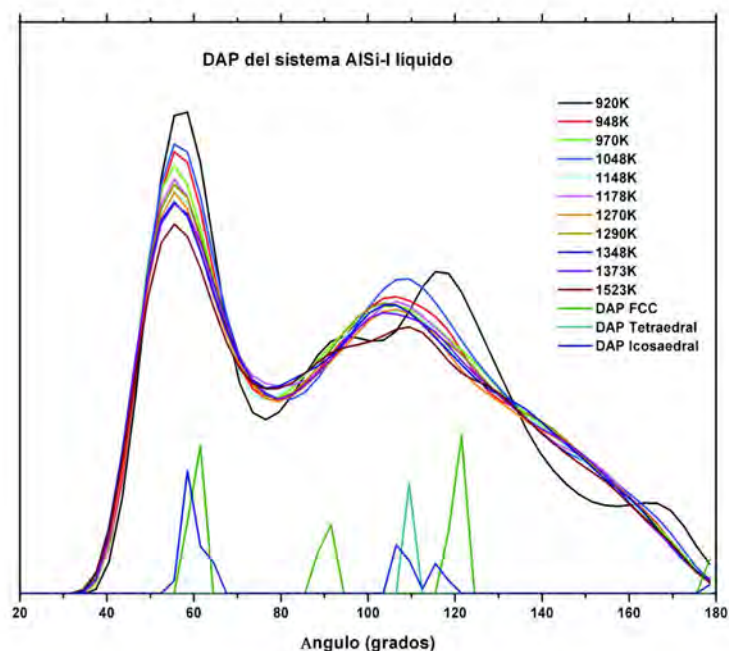


Figura 4.36: DAP del sistema AlSi-I líquido en el intervalo de temperatura de 920K a 1523K.

4.5.1. FDRs de AlSi-II amorfo.

Estudiamos el sistema AlSi-II amorfo, generado en fase sólida ($T_{max} = 840\text{K}$) y a partir de una fase líquida ($T_{max} = 920\text{K}$). A los modelos generados les calculamos las FDR-t y FDR-p Si-Si, Al-Si y Al-Al (Figura 4.37). Las FDR-t y FDR-p Al-Al muestran características similares, debido a la concentración de aluminio en el sistema, tres picos bien definidos. El primer pico, en las FDRs, muestra dos máximos en 2.65 \AA y 2.75 \AA , la muestra generada a $T_{max} = 840\text{K}$ muestra una protuberancia en 3.45 \AA la cual se desvanece en el amorfo generado a $T_{max} = 920\text{K}$, el *minimum minimorum* es más marcado en el modelo desordenado generado a 840K en comparación al amorfo generado a 920K , el segundo pico de ambas FDRs se centra en 5.35 \AA , aunque la FDR del amorfo generado a 920K muestra un comportamiento más bimodal en comparación a la FDR del amorfo generado a 840K , cabe observar que la FDR del amorfo generado a 840K muestra una protuberancia en la posición de 4.05 \AA la cual corresponde a la posición de segundos vecinos de una celda FCC. En las FDRs-p Al-Al el segundo

pico muestra un mayor comportamiento bimodal con máximos en 4.35 Å y 5.35 Å, la protuberancia es más marcada en la FDR-p Al-Al que en la FDR-t del amorfo generado a $T_{max} = 840\text{K}$. Las FDRs-p Al-Si muestran un primer pico con máximo en 2.65 Å, este valor también lo reportamos en el sistema ALSi-I amorfo y líquido, esta distancia podría corresponder a un enlace con carácter altamente covalente entre Si y Al. El *minimum minimorum* de la FDR se ubica en 3.05 Å y 3.25 Å para cada T_{max} , 840K y 920K respectivamente; para valores de radio mayores a 3.65 Å la distribución atómica Al-Si se torna más homogénea. Para las temperaturas de simulación 840K y 920K las FDRs-p Si-Si muestran un primer pico en la posición de 2.45 Å y 2.55 Å, respectivamente, correspondiente a primeros vecinos, el *minimum minimorum* de esta parcial llega a cero y muestra un segundo pico prominente en posición de 3.95 Å y 3.65 Å, respectivamente, que corresponde a segundos vecinos Si-Si.

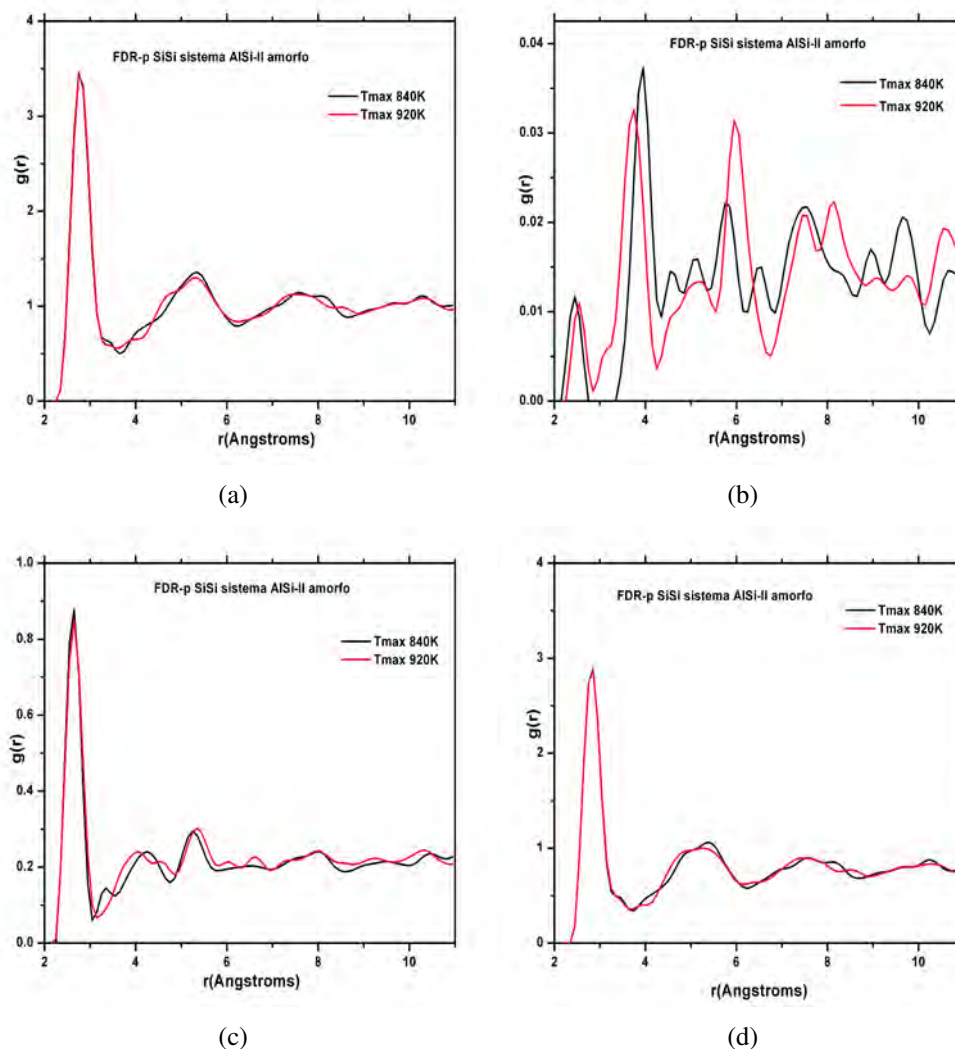


Figura 4.37: Funciones de Distribución Radial del amorfo AlSi-II. (a) FDR-t, (b) FDR-p Si-Si, (c) FDR-p Al-Si y (d) FDR-p Al-Al.

De la desconvolución de las FDR-t y FDR-p Si-Si, Al-Si y Al-Al (Figura 4.38) obtuvimos el número de coordinación y la forma en que se rodean los átomos de cada elemento (Tabla 4.9). El número de coordinación obtenido de la desconvolución de las FDRs-t es de 11.29 y de 11.13 átomos para las superceldas amorfas generadas a 840K y 920K, respectivamente. El N_c obtenido de la desconvolución de las FDRs-p es 11.48

T_{max} Kelvin	N_c total	N_{cp} Al-Al	N_{cp} Al-Si	N_{cp} Si-Si	N_c Suma	Átomos α alrededor del átomo β				N_c por átomo	
						N_{Al-Si}	N_{Al-Al}	N_{Si-Al}	N_{Si-Si}	N_{Al}	N_{Si}
840	11.29	9.59	1.88	0.017	11.48	1.07	10.90	7.82	0.14	11.96	7.96
920	11.13	8.68	1.86	0.018	10.56	1.06	9.86	2.76	0.15	10.92	7.92

Tabla 4.9: Número de coordinación obtenido para cada supercelda amorfa generada.

y 10.56 átomos para las respectivas superceldas amorfas. Como podemos observar la diferencia, en el primer caso, es prácticamente nula, sin embargo, en el segundo caso la diferencia en el N_c es de 5.1 %, lo cual ya es notable. Para la supercelda amorfa generada a 840K cada átomo de aluminio se rodea, en promedio, de 10.90 átomos de aluminio y 1.07 átomos de silicio dando un N_c de 11.96 átomos, y cada silicio se rodea de 7.82 átomos de Al y 0.15 átomos de Si dando un promedio de 7.96 átomos alrededor de cada Si, la sobrecoordinación del silicio sugiere un comportamiento metálico.

4.5.2. DAP de AlSi-II amorfo.

En las superceldas amorfas del sistema AlSi-II, generadas a $T_{max} = 840K$ y $920K$, parece existir ordenamiento de corto alcance, encontramos que las curvas gaussianas se localizan en posiciones definidas (ver Figura 4.38). En la FDR-t como en la FDR-p Al-Al, para ambas temperaturas, los cuatro primeros picos gaussianos de la desconvolución se localizan en posiciones muy parecidas. Para la supercelda amorfa generada a $T_{max} = 840K$ las posiciones de las cuatro primeras curvas gaussianas de la FDR-t son: 2.7 Å, 2.9 Å, 3.31 Å y 4.10 Å, mientras que para la FDR-p Al-Al son: 2.65 Å, 2.85 Å, 3.26 Å y 3.96 Å. Para la supercelda amorfa generada a $T_{max} = 920K$ las posiciones de las cuatro primeras gaussianas en la FDR-t son: 2.65 Å, 2.8 Å, 3.18 Å y 3.74 Å, en el caso de la FDR-p Al-Al las posiciones son: 2.65 Å, 2.85 Å, 3.20 Å y 3.61 Å. En las FDRs-p Al-Si el primer pico se representa por una gaussiana en 2.64 Å y 2.65 Å para las temperaturas $T_{max} = 840K$, $920K$, respectivamente, para valores mayores a 3.25 Å la distribución de átomos de Al-Si se comporta de manera muy homogénea. En el caso de las FDRs-p Si-Si nos muestra que existen átomos de Si primeros vecinos de Si, la distancia a la que se encuentran es de 2.45 Å y 2.55 Å para cada T_{max} respectiva, el segundo pico prominente en la FDR-p Si-Si se modela por una gaussiana que se localiza en 3.90 Å y 3.72 Å, respectivamente.

Obtuvimos la distribución de ángulos planos para ambas superceldas amorfas (Fi-

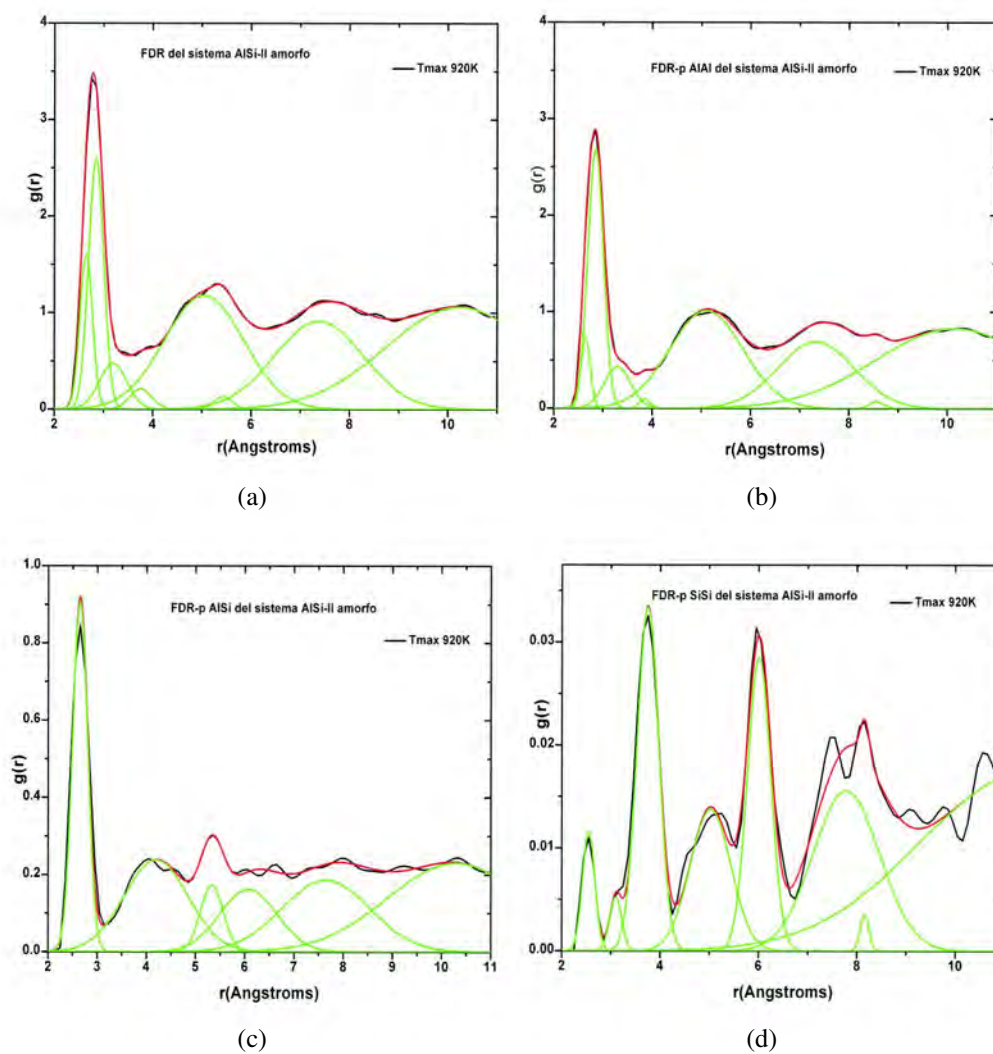


Figura 4.38: Desconvolución en gaussianas las FDRs -t y -p del sistema amorfo AlSi-II generado a $T_{max} = 920K$, la desconvolución del sistema amorfo AlSi-II a $T_{max} = 840K$ es de forma similar. (a) FDR-t, (b) FDR-p Al-Al, (c) FDR-p Al-Si y (d) FDR-p Si-Si.

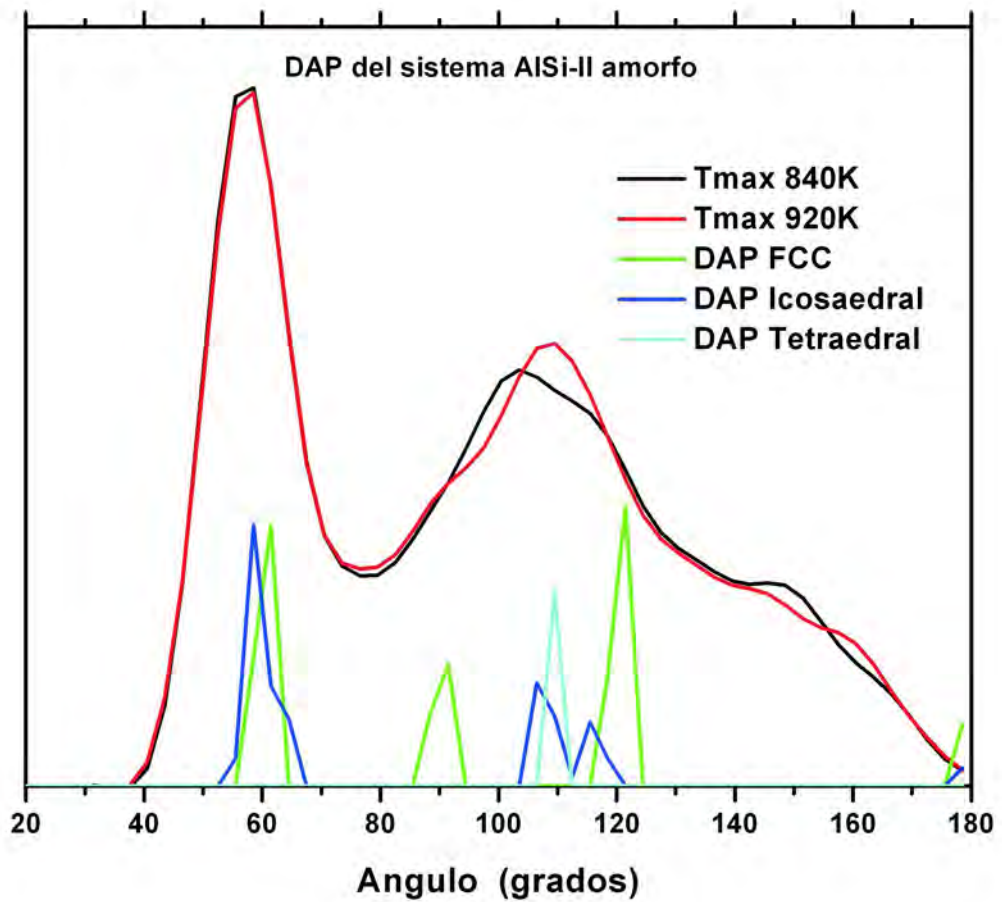


Figura 4.39: DAP de las superceldas amorfas del sistema AlSi-II generadas a $T_{max} = 840\text{K}$ (línea negra) y 920K (línea roja) y DAP de estructuras tetraedrales (celda cúbica diamante), estructura tipo FCC y estructura icosaedral.

gura 4.39), generada a $T_{max} = 840\text{K}$ y 920K , y observamos que para ambas DAPs el máximo del primer pico se localiza en 58.5° , el segundo pico en la DAP correspondiente a la supercelda amorfa de $T_{max} = 840\text{K}$ se encuentra en el valor de 103.5° y muestra un *shoulder* a la derecha en el valor de 115.5° , los cuales son característicos de una distribución tipo icosaedral, al igual que una protuberancia en 148.5° , la cual se muestra en las DAPs de los sistemas amorfos AlSi-I, mientras que en caso de la DAP correspondiente a la supercelda amorfa generada a $T_{max} = 920\text{K}$ el máximo del segundo pico se recorre a valores mayores, 109.5° , correspondiendo a una distribución tipo icosaedral, también muestra un *shoulder* a 105° , lo cual podría corresponder a un ordenamiento tipo FCC, aunque en menor medida, además que el *shoulder* en la posición de 148.5° se desvanece, este *shoulder* es debido a la distorsión de átomos terceros vecinos, del arreglo icosaedral, pasando de ser terceros vecinos a casi segundos vecinos, por decirlo de alguna manera.

4.5.3. FDRs de AlSi-II líquido.

Las FDRs de líquido (Ver figura 4.40) son suaves en comparación a las FDRs de los modelos amorfos (figura 4.37). Las FDRs-t muestran un primer pico con dos máximos, uno en 2.65 \AA y otro en 2.75 \AA y un *shoulder* localizado del lado derecho del primer pico de las FDRs-t, en la posición de 3.25 \AA a 3.35 \AA (ver Figura 4.40), este comportamiento lo hemos observado en los sistemas metálicos líquidos previos Aluminio puro y AlSi-I (ver secciones 4.3.1 y 4.4.3 del presente capítulo). El *minimum minimorum* de las FDRs-t se localiza en el intervalo de 3.65 \AA a 3.85 \AA . El segundo pico de las FDRs-t es suave, en comparación al amorfo, con máximo en 5.15 \AA a 5.25 \AA , además que el comportamiento bimodal, característico de un amorfo metálico [71], desaparece en el líquido. También se observa que el valor máximo del primer pico disminuye conforme se incrementa la temperatura, ver Figura 4.41, mientras que la altura del *minimum minimorum* de la FDR-t, aumenta con el incremento de la temperatura. Esto nos sugiere que a mayor temperatura la estructura del líquido es más homogénea.

Debido a la concentración de aluminio en el sistema líquido el comportamiento de las FDRs-t es dominado por el comportamiento de las FDRs-p Al-Al, es decir, las FDRs-p Al-Al también muestran el máximo del primer pico en la posición de 2.65 \AA y 2.75 \AA , además de que el primer pico no es simétrico (Ver Figura 4.42), al igual que en el caso de las FDRs-t, mostrando un *shoulder* en el intervalo de 3.15 \AA a 3.25 \AA .

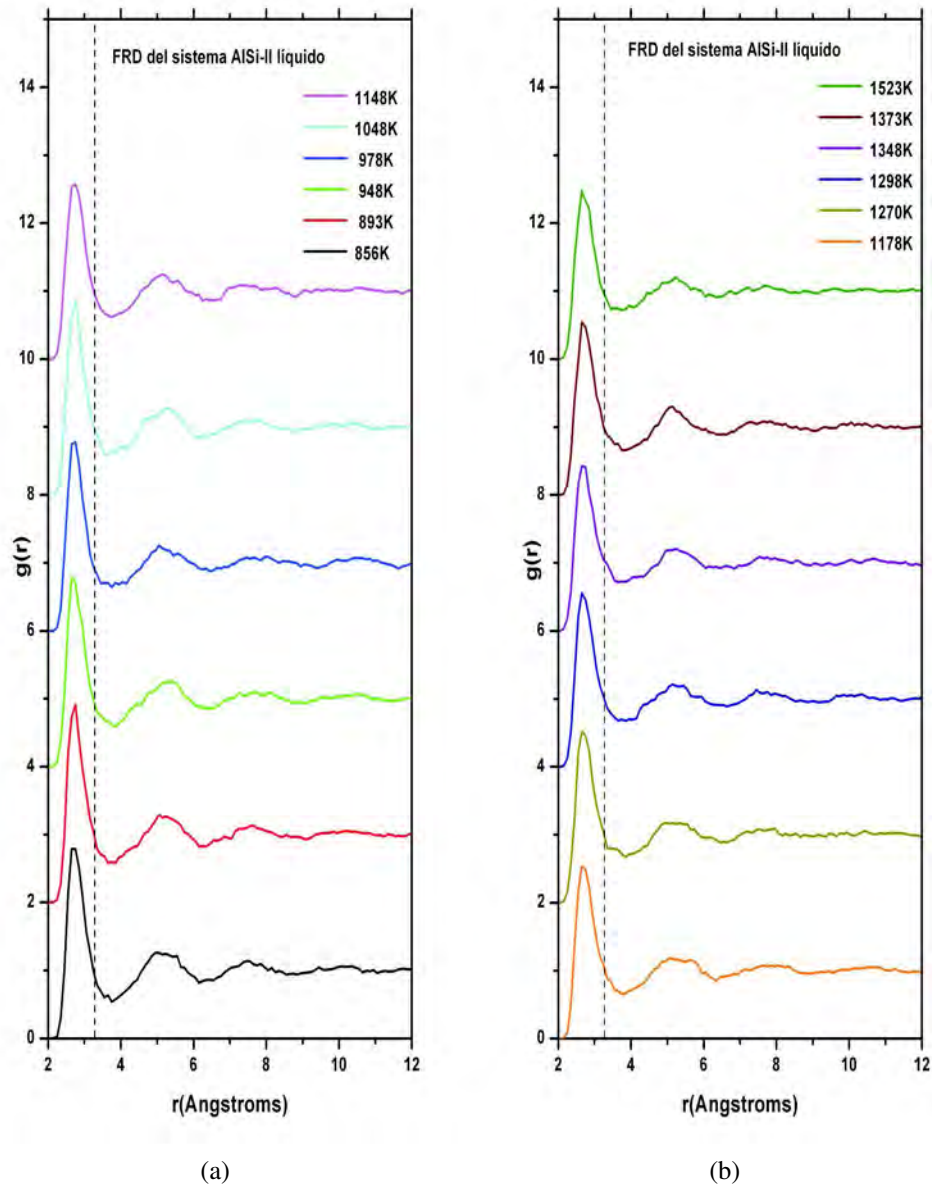


Figura 4.40: FDR-t obtenida del sistema ALSi-II líquido en el intervalo de temperatura (a) 856K a 1148K y (b) 1178K a 1523K.

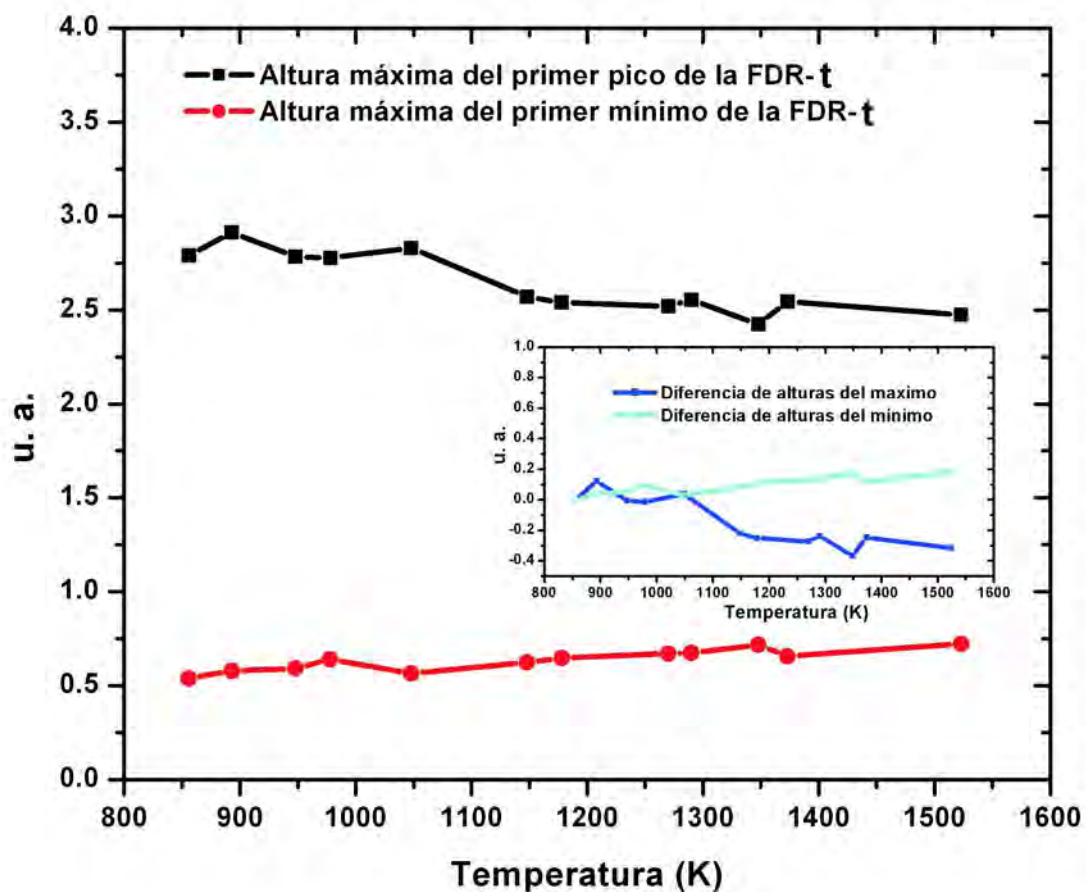


Figura 4.41: Altura máxima del primer pico (línea negra), altura del primer mínimo (línea roja). Recuadro interior muestra la diferencia de las alturas máximas con referencia al valor máximo del pico de la FDR-t a 856K (línea azul rey), diferencia de las alturas de los mínimos con referencia al valor del mínimo de la FDR-t a 856K (línea azul aguamarina), en función de la temperatura.

El mínimo, posterior al primer pico, se localiza en el intervalo de posición de 3.65 Å a 3.75 Å; además el segundo pico de las FDRs-p Al-Al es suave y el máximo se localiza alrededor de 5.25 Å. También se observa que el máximo del primer pico disminuye (ver Figura 4.43), en contraparte a la altura del mínimo, el cual aumenta y el *shoulder* tiende a desvanecerse conforme la temperatura de la DM aumenta.

De las FDRs-p Al-Si (Figura 4.44) observamos que la distancia Al-Si es de 2.55 Å a 2.65 Å y el *minimum minimorum* se localiza en el intervalo de 3.35 Å a 3.65 Å. Observamos que la distribución de átomos de Si alrededor del Al parece homogénea para radios mayores a 4.00 Å.

El silicio, en el líquido, tiende a rodearse preferentemente de aluminios en la aleación AlSi-II, esto lo observamos de las FDRs-p Si-Si, aunque algunas FDRs-p muestran un pico en posiciones de 2.45 Å a 2.55 Å (ver Figura 4.45), la cantidad de silicios que rodean cada silicio es muy pequeña (ver Tabla 4.10), a lo más de 0.372 átomos de silicio alrededor de cada silicio. Tomando en cuenta que en el sistema líquido de la aleación metálica AlSi-I las FDRs-p Si-Si no muestran un pico a distancia de primeros vecinos Si-Si, una posible explicación es que el Silicio sufre secuestro debido al aluminio, el cual lo rodea completamente.

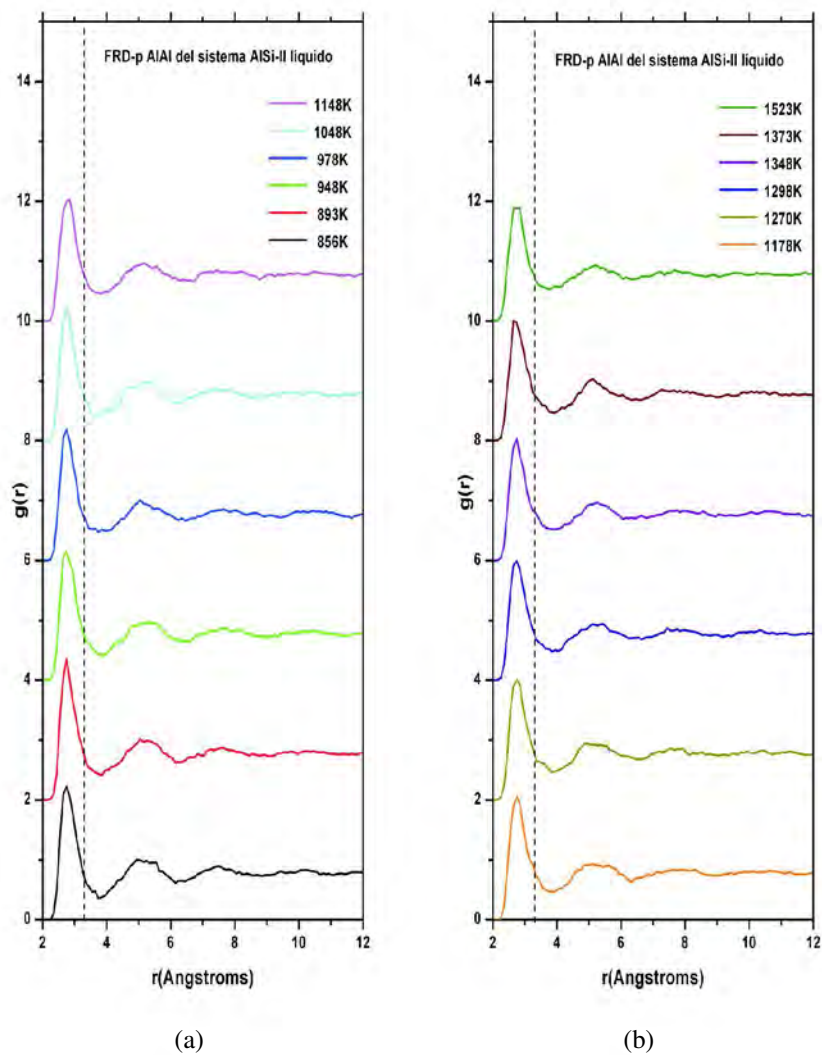


Figura 4.42: FDRs-p Al-Al de la aleación metálica líquida AlSi-II en el intervalo de temperatura (a) 856K a 1148K y (b) 1178K a 1523K.

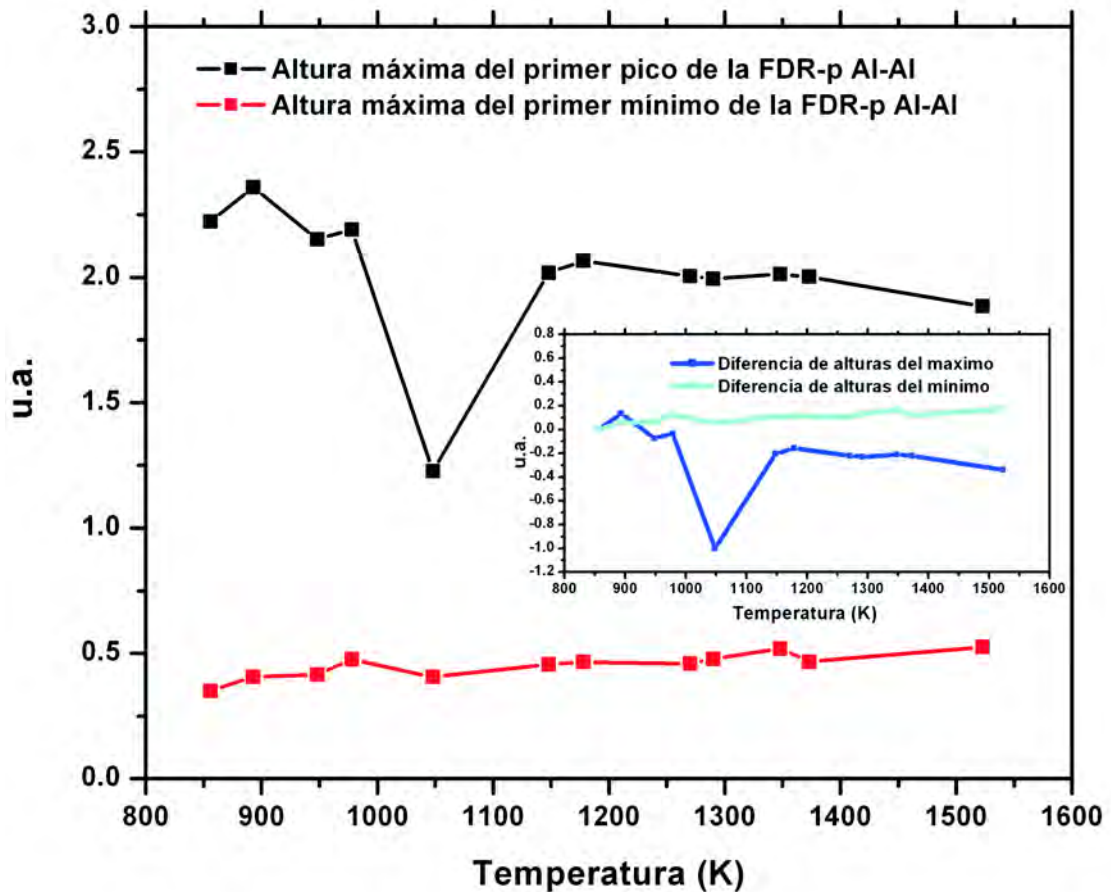


Figura 4.43: Altura máxima del primer pico de las FDRs-p Al-Al del sistema líquido AlSi-II (línea negra), altura máxima del mínimo, posterior al primer pico, de las FDRs-p Al-Al del sistema líquido AlSi-II (línea roja). En el recuadro interior se muestra la diferencia de alturas de la altura máxima del primer pico respecto a la altura del primer pico de la FDR-p Al-Al a 856K (línea azul rey), diferencia de altura máxima del mínimo, posterior al primer pico, de cada FDR-p Al-Al con respecto a la altura del mínimo de la FDR-p Al-Al a 856K (línea azul aguamarina), en función de la temperatura.

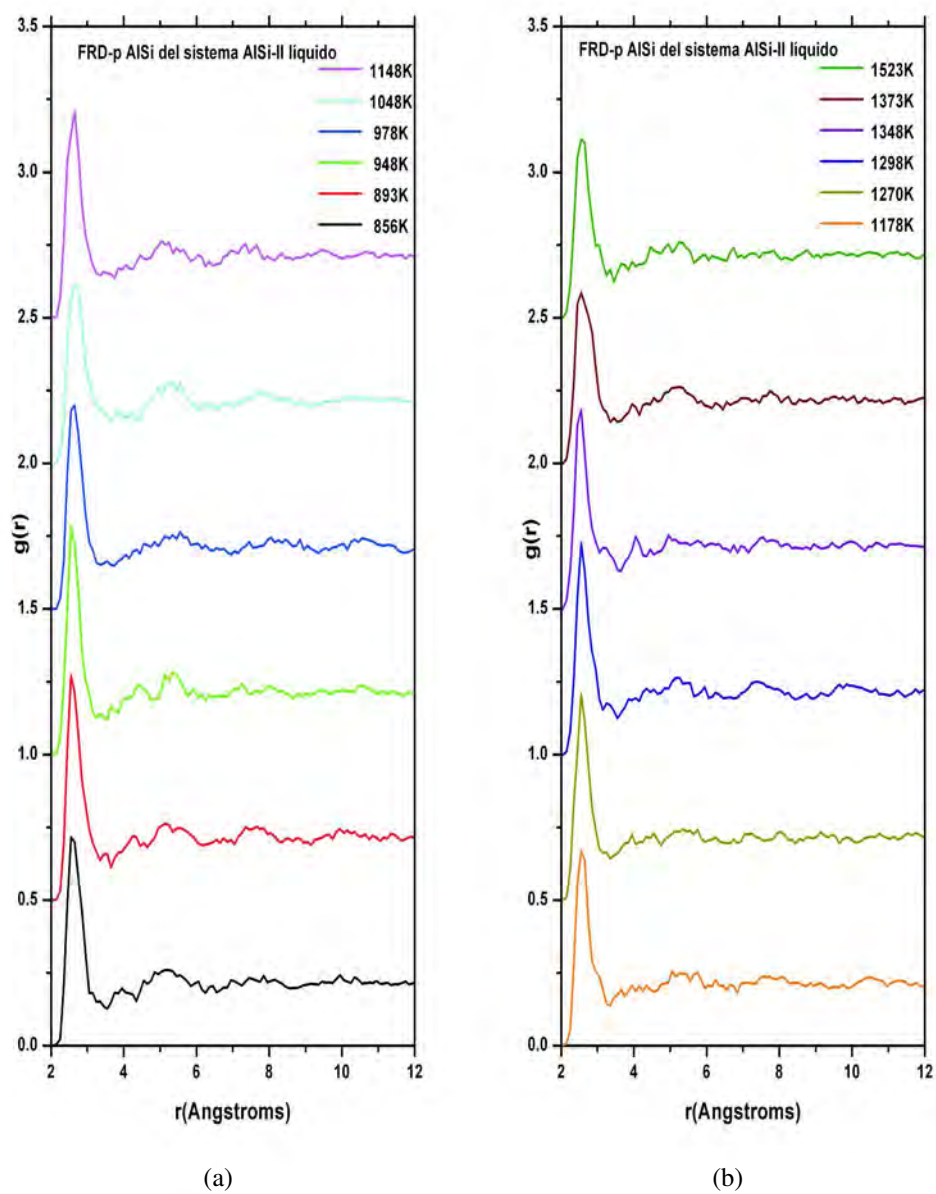


Figura 4.44: FDRs-p Al-Si del sistema líquido AISi-II (a) en el intervalo de 856K a 1148K y (b) en el intervalo de 1178K a 1523K.

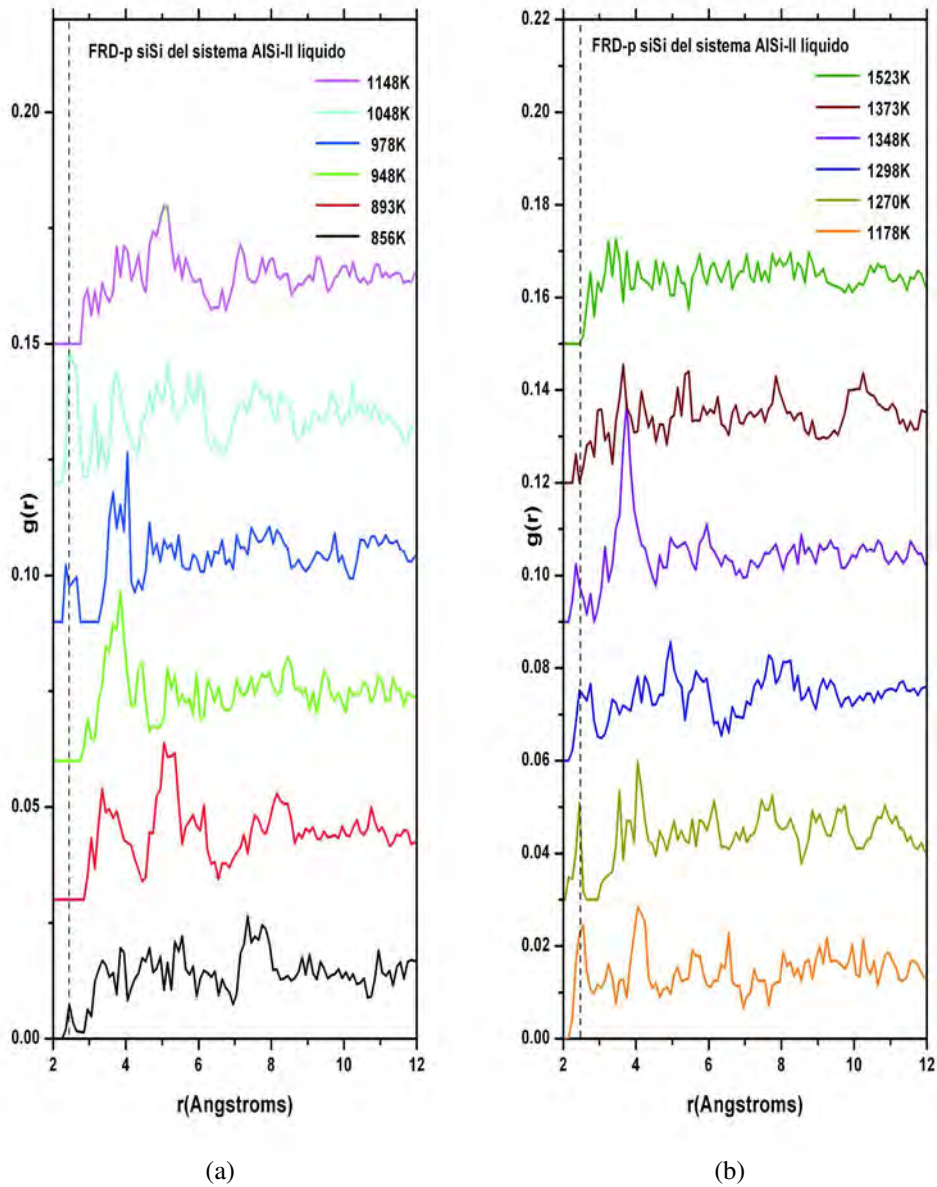


Figura 4.45: FDRs-p Si-Si del sistema líquido AlSi-II (a) en el intervalo de 856K a 1148K y (b) en el intervalo de 1178K a 1523K. Algunas FDRs-p Si-Si exhiben un primer pico asociado a primeros vecinos, sin embargo, la cantidad de átomos de Si que tienen algún otro Si vecino es muy pequeña, a lo más de 0.372 átomos de silicio; línea negra punteada.

En la siguiente tabla hacemos un concentrado de los valores para el N_c , del sistema AlSi-II, obtenido de la desconvolución de la FDR-t y -p Si-Si, Al-Si y Al-Al, obteniendo el número y tipo de átomos de los que se rodea cada aluminio y cada silicio.

T_{max} Kelvin	N_c total	N_{cp} Al-Al	N_{cp} Al-Si	N_{cp} Si-Si	N_c Suma	Átomos α alrededor del átomo β				N_c por átomo	
						N_{Al-Si}	N_{Al-Al}	N_{Si-Al}	N_{Si-Si}	N_{Al}	N_{Si}
856	12.35	9.90	1.78	0.005	11.69	1.01	11.25	7.43	0.043	12.26	7.47
893	12.62	9.54	1.83	0.000	11.37	1.04	10.84	7.11	0.000	11.88	7.11
948	13.02	9.88	1.65	0.000	11.53	0.94	11.23	6.87	0.000	12.17	6.87
978	11.63	9.38	1.74	0.017	11.14	0.99	10.66	7.24	0.145	11.65	7.38
1048	11.66	8.99	1.47	0.045	10.51	0.84	10.22	6.13	0.372	11.05	6.50
1148	11.43	9.31	1.80	0.000	11.10	1.02	10.58	7.48	0.000	11.60	7.48
1178	12.00	8.59	1.49	0.033	10.12	0.85	9.73	6.22	0.277	10.58	6.50
1270	11.57	9.01	1.54	0.017	10.57	0.88	10.24	6.42	0.140	11.11	6.56
1290	12.40	9.70	1.75	0.000	11.45	1.00	11.02	7.31	0.000	12.01	7.31
1348	12.25	9.65	1.39	0.014	11.05	1.00	10.96	5.79	0.120	11.96	5.91
1373	12.47	9.91	1.65	0.000	11.56	0.94	11.26	6.87	0.000	12.20	6.87
1523	11.04	9.05	1.38	0.000	10.44	0.79	10.29	5.76	0.000	11.07	5.76

Tabla 4.10: Número de coordinación obtenido para cada supercelda líquida generada en el intervalo de temperatura de 856K a 1523K.

4.5.4. DAP de AlSi-II líquido.

Las FDRs obtenidas son características de un líquido, sin embargo, de la desconvolución encontramos que parece existir ordenamiento característico para esta aleación.

Las curvas gaussianas usadas en la desconvolución de las FDRs- t y -p tienden a ubicarse en posiciones determinadas, sin importar la variación de la temperatura. La FDR-t y -p Al-Al muestran características muy similares, las tres primeras gaussianas se localizan en 2.65 Å, 2.9 Å y 3.35 Å (Figura 4.46), las dos primeras curvas gaussianas describen el primer pico de la FDR-t y -p Al-Al con los dos máximos que exhiben, en 2.75 Å y 2.85 Å (ver Figuras 4.40 y 4.42), y la tercera curva gaussiana describe el *shoulder* del primer pico. La cuarta y quinta curva se localizan en promedio entre 4.00 Å y 5.00 Å los cuales corresponden a las posiciones de segundos y terceros vecinos en el Aluminio cristalino (4.05 Å y 4.95 Å), la cuarta curva gaussiana corresponde a 2 átomos en la FDR-t y de 1 a 1.5 átomos de Al en la FDR-p Al-Al (la cantidad de átomos en cada gaussiana se calcula con la ecuación 3.7). De la quinta a la octava curva gaussiana usadas en la desconvolución son para un ajuste geométrico de la curva FDR. La curvas

gaussianas usadas en la desconvolución de la FDR-p Al-Si se localizan de la siguiente manera: las tres primeras curvas se ubican, en promedio, en las posiciones de 2.52 Å, 2.76 Å y 3.20 Å. Interpretando cada curva gaussiana como la posición promedio de una cáscara de átomos, la primera y la segunda gaussianas nos darían información acerca del carácter del enlace predominante, si es de tipo covalente o metálico; sin embargo, para investigarlo, tendríamos que hacer un estudio de distribución de carga entre pares de átomos Al-Si. La tercera curva describe el *shoulder* que se observa del lado derecho del primer pico. La cuarta y quinta curva gaussiana se localizan, de forma general, en 4.03 Å y 5.02 Å, respectivamente; dichas posiciones corresponden a segundos y terceros vecinos en el Aluminio cristalino, es decir, el líquido muestra estructura de corto alcance que podría ser tipo FCC; mientras que en la FDR-p Si-Si, no todas las FDRs muestran un pico que se pueda asociar a la distancia entre primeros vecinos, como en el caso de las temperaturas 893K, 948K, 1148K, 1290K, 1373K y 1523K, y a las temperaturas donde se forma el primer pico de Si-Si primeros vecinos. El número de átomos de Si que rodean a otro silicio es despreciable (Figura 4.46).

La DAP del sistema líquido AlSi-II muestra un comportamiento característico de una distribución tipo icosaedral, con picos centrados en 55.5° y 106.5°, la cual evoluciona en función de la temperatura de la simulación (Figura 4.47). Los picos de la DAP son marcados para bajas temperaturas del líquido, conforme la temperatura aumenta, las alturas de los picos de la DAP tienden a disminuir y el mínimo, de la DAP, tiende a mantener su altura (Figura 4.47), este comportamiento de la DAP nos sugiere que el desorden estructural aumenta en el líquido en función de la temperatura, perdiendo el orden de mediano alcance y haciendo que el líquido sea más homogéneo.

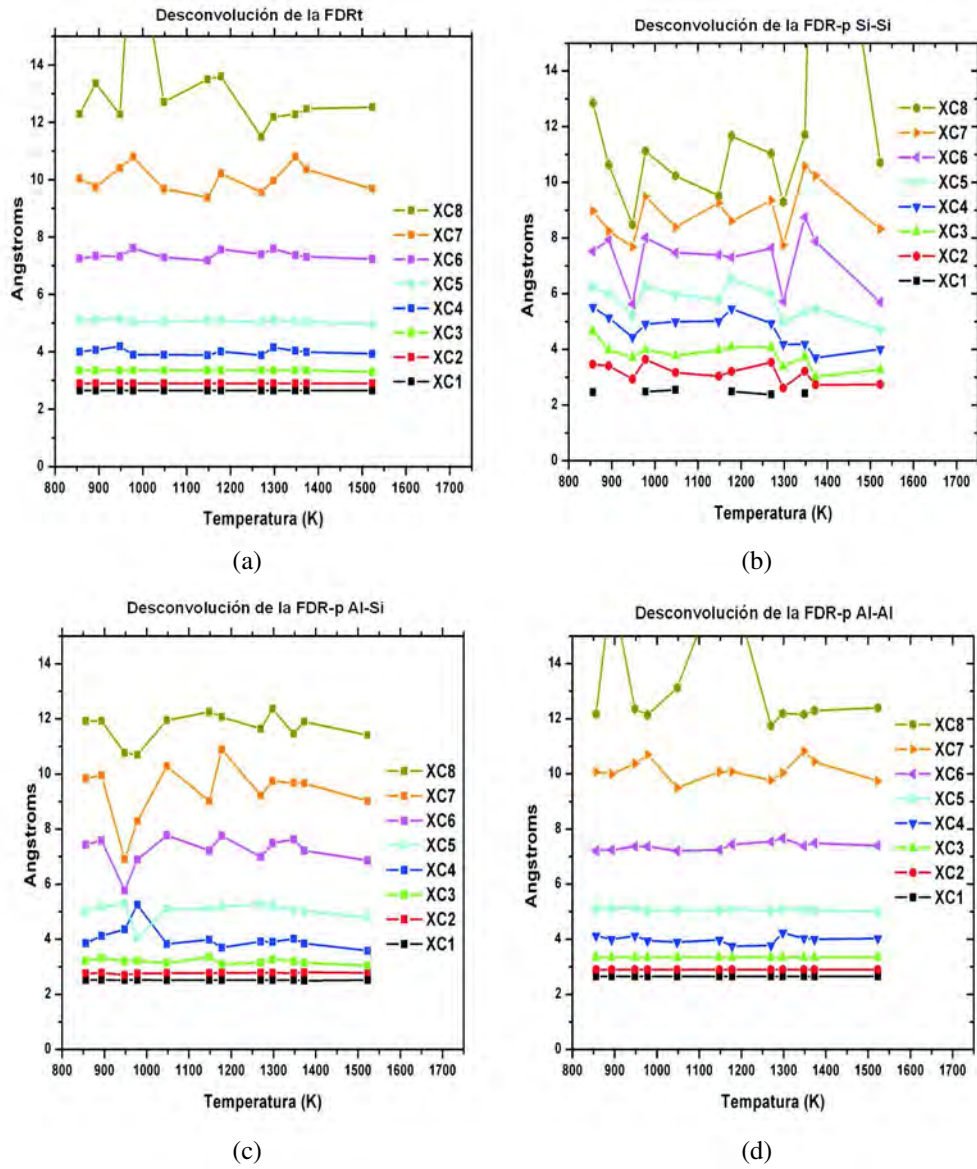
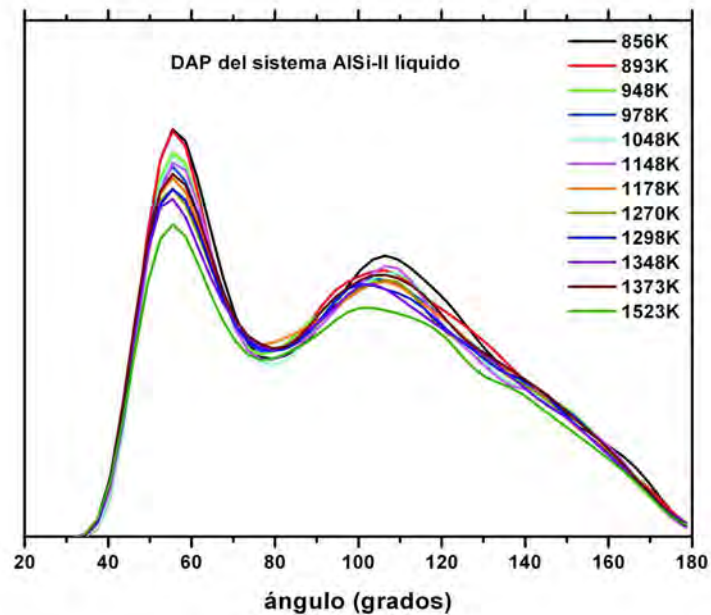
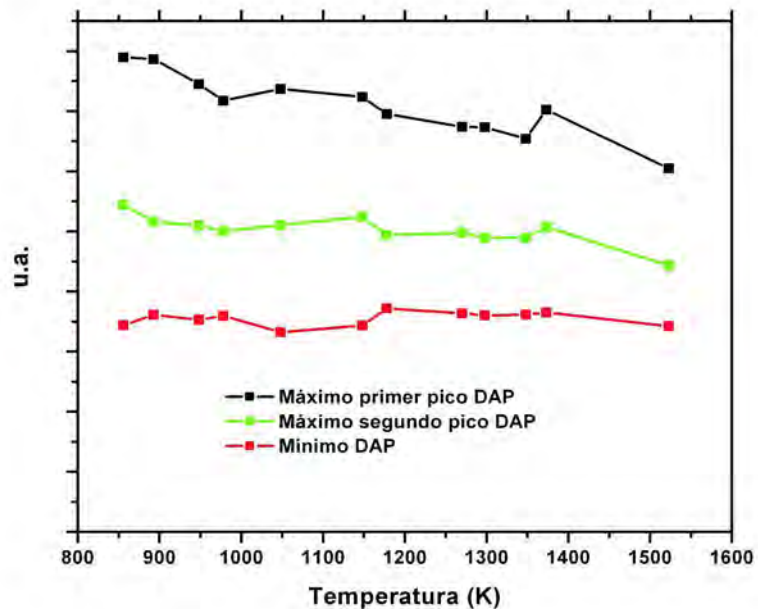


Figura 4.46: Posiciones de las curvas gaussianas usadas en la desconvolución del sistema metálico líquido AlSi-II donde: XC1 posición de la primera curva, XC2 posición de la segunda curva, hasta XC8 posición de la octava curva. (a) FDR-t, (b) FDR-p Si-Si, (c) FDR-p Al-Si y (d) FDR-p Al-Al.



(a)



(b)

Figura 4.47: DAP del sistema líquido ALSi-II. (a) Evolución de la DAP en función de la temperatura de simulación de la DM y (b) evolución de la altura de los picos y el mínimo de la DAP.

4.6. Propiedades topológicas del Silicio líquido puro.

4.6.1. FDRs de Silicio líquido.

Realizamos la DM para el *Silicio* líquido a diferentes temperaturas en el intervalo de 1713K a 2000K; ya que la temperatura de fusión es de 1683K, y obtuvimos las FDRs para cada temperatura. Las FDRs son suaves y no muestran un mínimo que defina el primer pico (Figura 4.48) en comparación a las FDRs de sistemas sólidos desordenados de semiconductores [9,48,49,51], por lo cual el primer pico y segundo pico de la FDR están traslapados, para realizar el cálculo del número de coordinación debemos determinar el radio de corte para cuantificar los átomos que corresponden a primeros vecinos.

Comparando nuestros resultados con los datos experimentales existentes para el Silicio puro líquido, en el intervalo de temperatura de 1713K a 1793K [76], observamos que el acuerdo entre las FDRs experimentales y teóricas no es lo mejor (ver Figuras 4.49 (a) y (b)). Las FDRs experimentales muestran el máximo del primer pico en 2.45 Å [76,80] y la posición del primer mínimo en 3.15 Å; además, muestran dos oscilaciones bien marcadas con un máximo entre 3.5 Å y 3.65 Å y con otro máximo en 5.5 Å [76,80], posteriormente se vuelve uniforme (ver figura 4.49 (a)). Una característica que llama nuestra atención es que la altura del primer pico no cambia conforme incrementa la temperatura, a diferencia del aluminio líquido [76]. Las FDRs teóricas muestran el máximo del primer pico de las FDRs en 2.55 Å y un *shoulder* con máximo en 3.65 Å (ver Figura 4.48), la posición del mínimo entre el primer pico y el *shoulder* 3.45 Å, el máximo del segundo pico de las FDRs se encuentra en promedio en 5.45 Å y el mínimo entre el *shoulder* y el segundo pico se localiza en 5.25 Å. También se observa que las alturas del primer pico de las FDRs no cambian con el incremento de la temperatura.

Los números de coordinación lo obtuvimos para dos radios de corte $r_1 = 2.6$ Å y $r_2 = 3.15$ Å debido a que la desconvolución del primer pico de las FDR está dada por tres picos gaussianos. Para el radio de corte r_1 el silicio líquido tiende a rodearse de 4 átomos, sin embargo, usando el radio de corte r_2 el número de coordinación varía entre 6.65 y 8.2 átomos (Tabla 4.11). Un número de coordinación grande nos sugiere que el silicio líquido exhibiría comportamiento metálico.

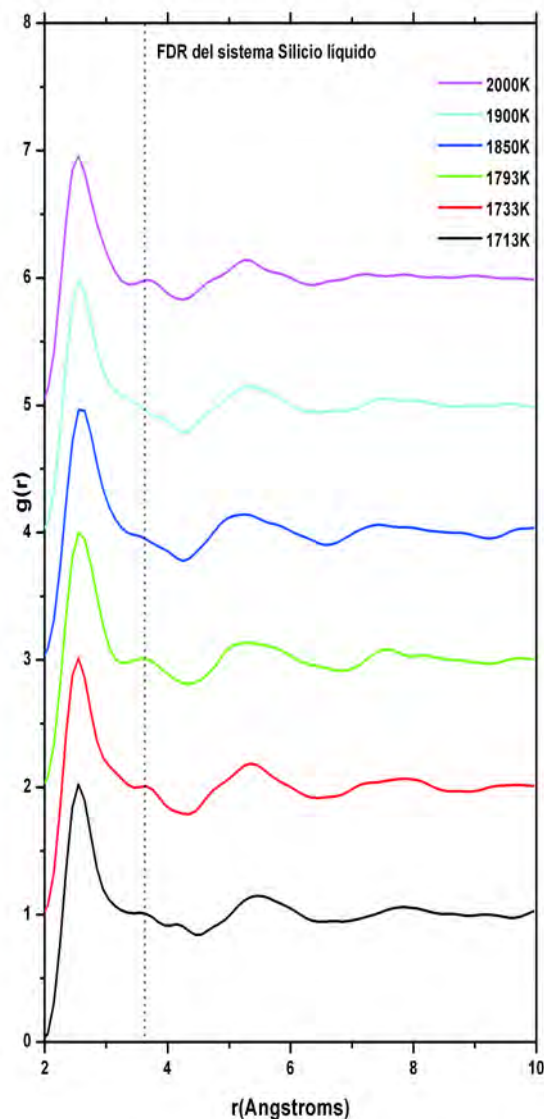


Figura 4.48: FDRs del Silicio líquido. Podemos observar que las curvas son suaves y que el *minimum minimorum*, localizado a la derecha del primer pico, no llega nunca a cero como es el caso de las FDRs del sistema sólido Silicio amorfo [9,48,49,51]. La línea vertical punteada muestra la posición de la formación del *shoulder* en el intervalo de 3.50 Å a 3.65 Å.

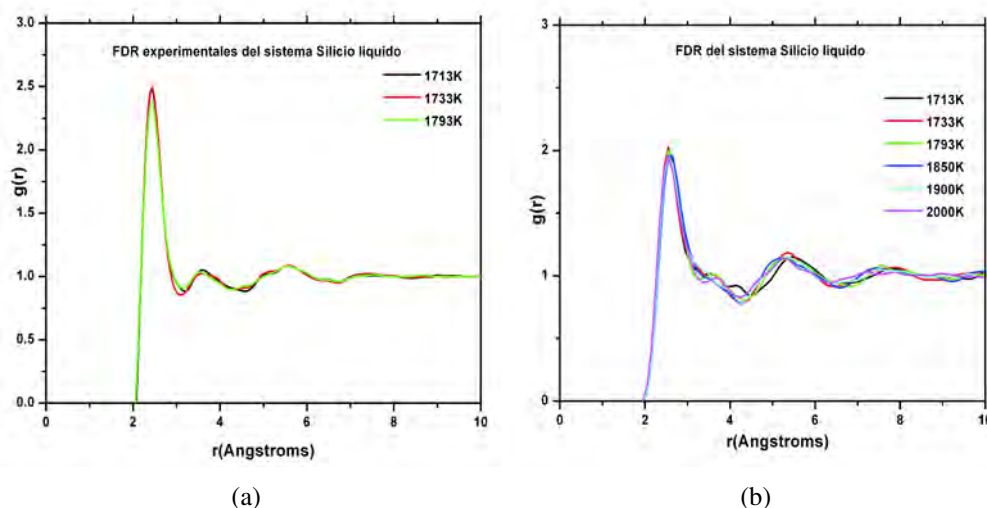


Figura 4.49: FDRs para el sistema líquido Silicio puro (a) curvas experimentales [76] y (b) curvas teóricas.

Picos	1713K	1733K	1793	1850K	1900K	2000K
2 PG	4.02	3.96	3.94	4.09	4.29	4.41
3 PG	7.44	7.03	6.66	8.20	8.06	6.93

Tabla 4.11: Número de coordinación del sistema líquido Silicio puro. Primera fila corresponde al N_c con dos curvas gaussianas (donde PG es picos gaussianos). Segunda fila corresponde al N_c con tres curvas gaussianas.

El número de coordinación, usando dos curvas gaussianas, es muy cercano al del sistema cristalino ($N_c = 4$) [115] y es similar al del amorfo [9,116], mientras que el valor usando tres curvas gaussianas es similar a los N_c reportados por otros autores [79,85–87,115–117,119] para Silicio. La mayoría de los metales líquidos son de empaquetamiento compacto, es decir, el $N_c \sim 12$, sin embargo existen estructuras metálicas con un N_c menor, a partir de 8. El N_c de Silicio líquido es cercano a 8, lo que implicaría que este muestra características metálicas; esto podríamos apoyarlo analizando la densidad de estados electrónicos del sistema. El hecho de que el N_c sea menor a 8, sugiere que existe remanencia de enlaces con carácter covalente en el líquido que es lo que propone Stich *et al.* [79,120].

El comportamiento de las FDRs que obtuvimos son similares a las del líquido [76],

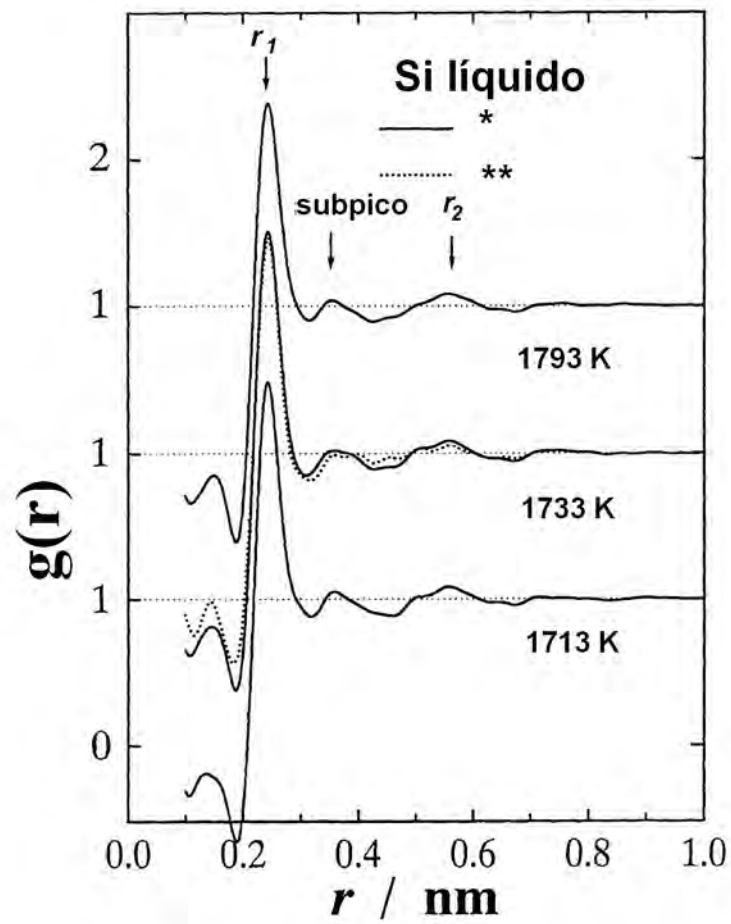


Figura 4.50: FDRs experimentales obtenidas por Waseda *et al.* [80] (línea sólida *) comparado con el trabajo de Takeda [114] (línea punteada **).

muestran un comportamiento oscilatorio suave y los picos son anchos, además de que el *minimum minimorum* no llega a cero como el caso de los sistemas de semiconductores amorfos [9]. Las curvas gaussianas usadas en la desconvolución mantienen constante su posición sin importar la variación de la temperatura. El primer pico se descompone en tres gaussianas ubicadas en 2.35 Å, 2.6 Å y de 2.85 Å a 3.0 Å (ver figura 4.51), la primera y segunda gaussiana podemos asociarlas a la posición de átomos primeros vecinos con enlace covalente [79,120]; los átomos de la tercera gaussiana no se encuentran enlazados covalentemente con el átomo central, pero si con los átomos primeros vecinos, sin embargo debido al desorden estructural se encuentran lo suficientemente cercanos como para considerarse dentro del radio de corte de primeros vecinos; quizá estos átomos son los responsables del carácter metálico que exhibe el silicio líquido. El número de átomos correspondiente a las primera gaussiana es entre 1.5 y 2 átomos, la segunda gaussiana es entre 2.4 y 3.2 átomos y la tercera gaussiana oscila el valor entre 2.5 y 4.1 átomos (ver tabla 4.11). Existe una cuarta gaussiana que es la responsable del *shoulder* que se define con el aumento de la temperatura (ver figura 4.48) la cual se ubica en promedio en 3.7 Å; esto corresponde a la posición de segundos vecinos en el cristalino.

4.6.2. DAP de Silicio líquido.

Obtuvimos la DAP con los radios de corte r_1 y r_2 usados en el cálculo del N_c del sistema líquido *Silicio* puro en el intervalo de temperatura de 1713K a 2000K. La DAP, usando el radio de corte r_1 nos muestra una distribución con máximo centrado en 97.5°, lo cual podría corresponder a una estructura tipo cúbica simple (ver figura 1.5), y la distribución se vuelve más localizada con el incremento de la temperatura. Una característica notable es que con el incremento de la temperatura se hace más notorio un par de picos localizados en 67° y 119° (figura 4.52) los cuales corresponden a una estructura tipo FCC (ver figura 1.7). Usando el radio de corte $r_2 = 3.1\text{Å}$ obtenemos una distribución de ángulos planos con dos picos dominantes en 59° y de 83° a 92° [79,117,118,120] y dos *shoulders* en 116° a 119° y 137°, lo cual podría describir una estructura tipo FCC deformada, aunque el *shoulder* no es muy claro a que tipo de estructura podemos asociarlo. Es sorprendente ver que las DAP de los sistemas líquidos ricos en Aluminio y Aluminio puro también lo exhiben.

Tanto el número de coordinación como la DAP (con un radio de corte r_2) y las FDRs están en acuerdo con los reportados en la literatura [9,48–51,76,79,85,86,115–

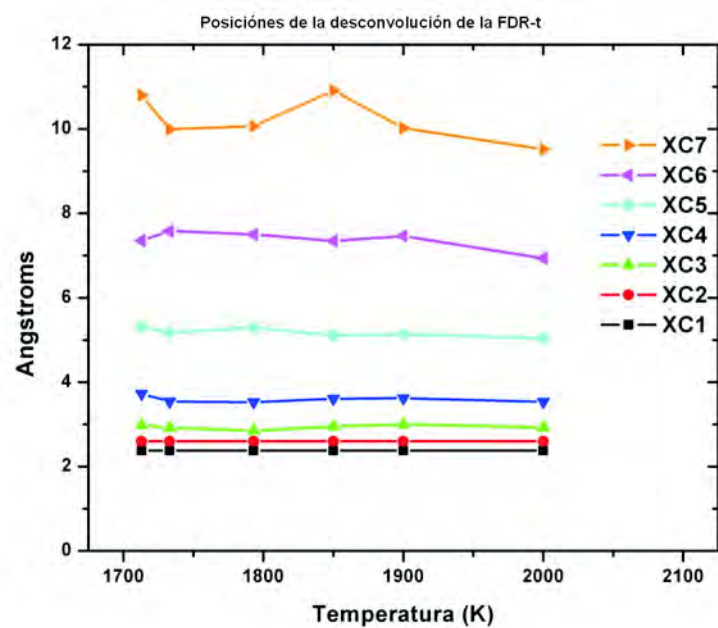
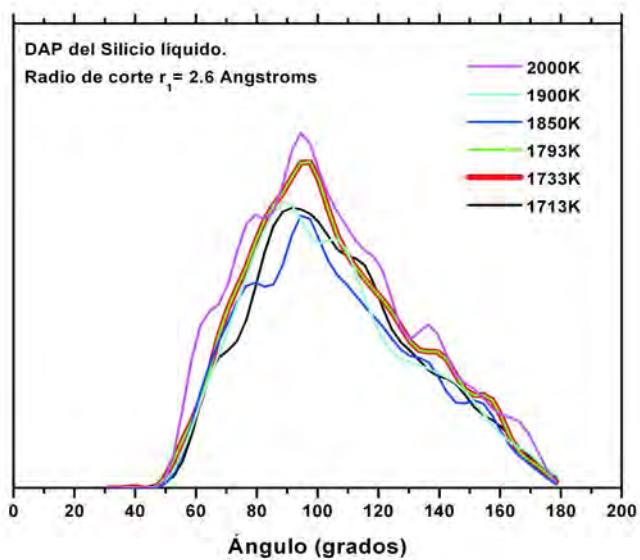
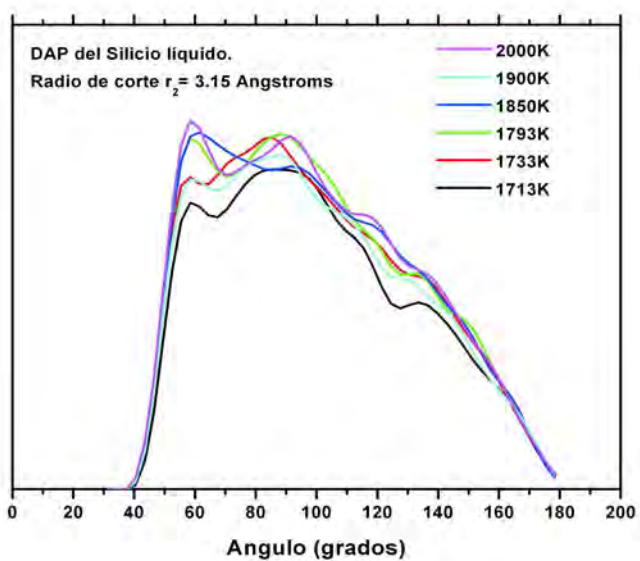


Figura 4.51: Posiciones de las curvas gaussianas usadas en la desconvolución de las FDRs del sistema Silicio líquido en función de la temperatura donde: XC1 posición de la primera curva, XC2 posición de la segunda curva, hasta XC8 posición de la octava curva.



(a)



(b)

Figura 4.52: DAP obtenida para el sistema líquido Silicio puro en el intervalo de temperatura de 1713K a 2000K. (a) DAP obtenida usando un radio de corte de 2.6 Å. (b) DAP obtenida usando un radio de corte de 3.15 Å.

118,120], sin embargo el N_c obtenido con el radio de corte r_1 también concuerda con el reportado en la literatura [79,116,120], pero la DAP obtenida con un radio de corte r_1 muestra el máximo en un punto medio entre 90° y 104.9° , máximo alrededor de 97.5° , podríamos decir que la DAP es similar a la DAP de una distribución tetraedral (tipo cúbico diamante) [79,120] pero también concuerda con una distribución tipo BCC (ver Figura 1.5).

4.7. Propiedades topológicas de los sistemas amorfos SiAl-I y SiAl-II.

4.7.1. FDRs de SiAl-I y SiAl-II amorfos.

Los sistemas sólidos desordenados SiAl-I y SiAl-II fueron generados a partir del proceso SDM usando una temperatura máxima de calentamiento de 1650K y 1610K respectivamente; la temperatura del *liquidus* es 1664K y 1624K para cada concentración (ver Figura 4.1). Ambas superceldas y sus funciones de distribución radial son similares (ver figuras 4.53 y 4.54). El primer pico en las FDRs-t se encuentra bien definido con máximo en 2.45 \AA y 2.35 \AA para cada concentración, y el segundo pico muestra bimodalidad entre los intervalos $3.65 \text{ \AA} - 3.85 \text{ \AA}$ y $3.55 \text{ \AA} - 3.95 \text{ \AA}$, para las concentraciones respectivas. Las FDRs parciales Al-Al no muestran la existencia de átomos de Aluminios primeros vecinos; con respecto a las parciales Al-Si se observa un primer pico localizado en 2.55 \AA y 2.45 \AA , para cada concentración, el cual corresponde a la distancia de enlace aluminio-silicio, las FDRs parciales Si-Si son muy similares a cada FDR total, aunque en la FDR-t del sistema SiAl-I el *minimum minorum* llega a cero, lo cual es característico del silicio puro amorfo [9,48–51], y el segundo pico es mas plano para la concentración SiAl-II lo cual es característico de los vidrios metálicos [71] (ver figuras 4.54).

El N_c obtenido de las FDRs-t, para el amorfo, es prácticamente de 4 átomos lo cual también se mantiene con la desconvolución de las FDRs-p (ver tabla 4.12), un resultado interesante que observamos es que el aluminio se rodea de casi cuatro átomos de silicio en promedio, como lo hace un elemento covalente.

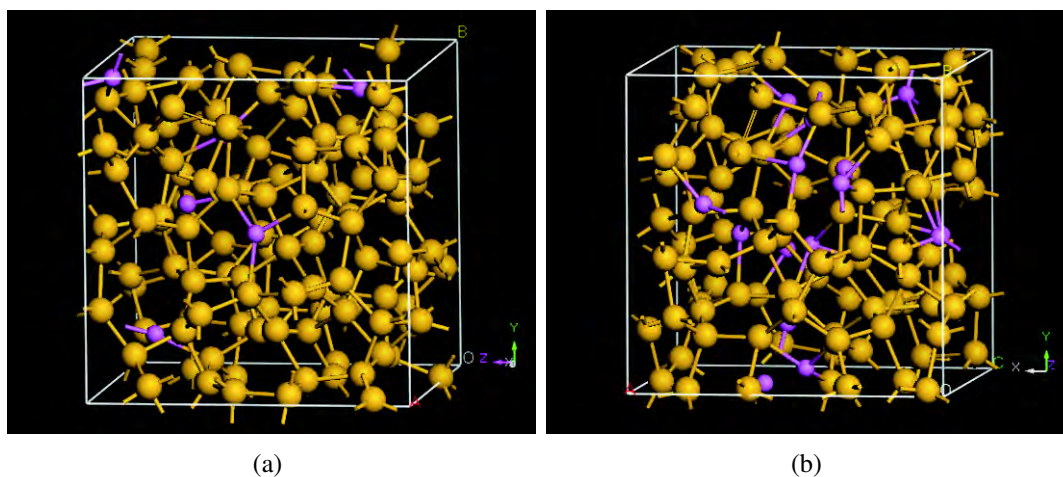


Figura 4.53: Superceldas desordenadas obtenidas de la DM aplicando el proceso térmico SD, los átomos de Aluminio se representan con esferas de color morado y los átomos de Silicio con esferas de color amarillo y ligeramente más grandes. Los enlaces que se muestran son aquellos que cumplen la distancia de separación $\leq 1.5(r_{Al} + r_{Si}) = 2.67\text{\AA}$. (a) SiAl-I y (b) SiAl-II.

Sistema	Nc total	Ncp Al-Al	Ncp Al-Si	Ncp Si-Si	Nc Suma	Átomos α alrededor del átomo β				Nc por átomo	
						N_{Al-Si}	N_{Al-Al}	N_{Si-Al}	N_{Si-Si}	N_{Al}	N_{Si}
SiAl-I	4.01	0	0.18	3.54	3.90	3.69	0	0.19	3.72	3.69	3.91
SiAl-II	3.99	0	0.41	3.19	4.01	3.44	0	0.47	3.62	3.44	4.09

Tabla 4.12: Nc obtenidos del proceso de desconvolución para las concentraciones SiAl-I y SiAl-II. Observamos que no existen aluminios como primeros vecinos de aluminio, además que el número de coordinación total es muy cercano al Nc del silicio cristalino. $Nc \text{ Suma} = (Ncp \text{ Al-Al}) + 2(Ncp \text{ Al-Si}) + (Ncp \text{ Si-Si})$.

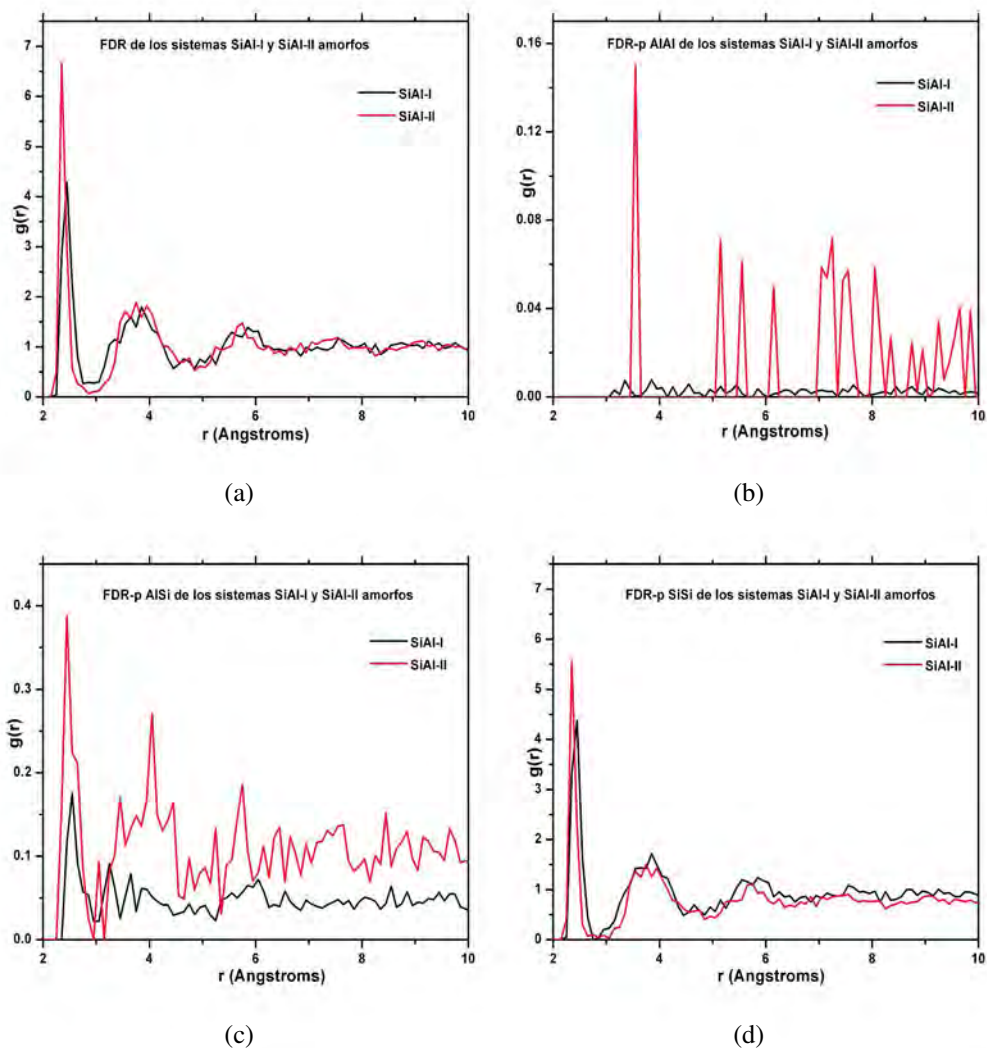


Figura 4.54: FDRs total (a) y parciales (b) Al-Al, (c) Al-Si y (d) Si-Si. La línea negra denota las FDR-t y FDR-p Al-Al, Al-Si y Si-Si para el sistema amorfo SiAl-I, la línea roja denota las FDRs-t y -p Al-Al, Al-Si y Si-Si del sistema amorfo SiAl-II. Podemos observar ligeras diferencias entre las muestras amorfas de nuestro trabajo: la posición del primer pico en las FDRs-t y el *minimum minimorum* de la parcial Si-Si.

4.7.2. DAP de SiAl-I y SiAl-II amorfos.

Los sistemas amorfos Al-Si ricos en silicio muestran una DAP característica de un sistema covalente con ordenamiento tetraedral, característico del silicio amorfo puro [9,48–51]. El Sistema SiAl-I muestra una DAP correspondiente a una estructura predominantemente tetraedral con máximo centrado en 103.5° , el ángulo de enlace en una geometría tetraedral es de 109.4° (ver figure 4.55), el pico de la DAP no es simétrico, muestra un abultamiento centrado en 112.5° y un *shoulder* en 136.5° lo cual es debido a una distorsión del ángulo de enlace entre primeros vecinos. La DAP de la estructura del sistema SiAl-II muestra una distribución predominantemente tetraedral, sin embargo, son notorios dos picos localizados en 91.5° y 121.5° lo cual puede deberse a que existe un arreglo tipo FCC embebido dentro del arreglo tipo tetraedral, esto produce que el segundo pico de la FDR-t y FDR-p Si-Si muestre un comportamiento bimodal (ver figura 4.54) el cual es característico de los amorfos metálicos [71].

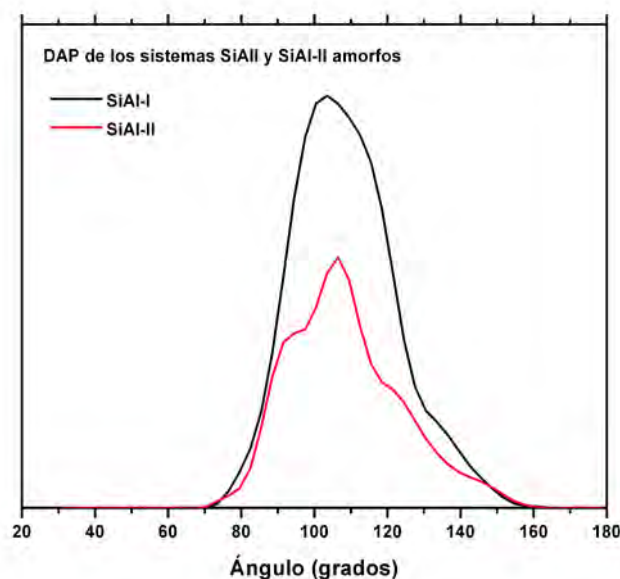


Figura 4.55: DAP de los sistemas SiAl-I (línea negra) y SiAl-II (línea roja). Es marcada la tendencia a una geometría tetraedral, aunque en el caso de la DAP correspondiente a la concentración SiAl-II aparecen dos abultamientos que podemos asociarlos a un par de picos correspondientes a una estructura tipo FCC.

Es notorio que a diferencia de los sistemas en fase líquida, las FDRs de los amorfos exhiben un primer pico simétrico (ver figura 4.56), lo cual se refleja en la desconvolución del primer pico en el cual solo es necesaria una curva gaussiana, dándonos de esta manera una mejor aproximación al número de coordinación del sistema amorfo; esto es una ventaja para estudiar sistemas amorfos que muestren una región de coexistencia de líquido-sólido, como es el caso de esta aleación binaria Aluminio-Silicio (ver Figura 4.1), y poder aplicar el método *undermelt-quench*, tan socorrido en la dinámica molecular [9,48–51] para estudiar amorfos de elementos covalentes. Las posiciones de curvas gaussianas mantienen relación directa con la posición atómica promedio. El primer pico gaussiano en las FDR-t y FDR-p Si-Si se localiza en 2.45 Å para la concentración SiAl-I y 2.38 Å para la concentración SiAl-II, la cuales son acordes a 2.38 Å distancia de primeros vecinos en el Silicio amorfo reportado por Valladares *et al.* [48], el segundo pico de la FDR-t se descompone en dos gaussianas localizadas en 3.68 Å y 4.07 Å para la concentración SiAl-I, siendo el primer pico gaussiano más alto que el segundo, y para la concentración SiAl-II las posiciones de las gaussianas son 3.51 Å y 3.89 Å siendo la segunda curva gaussiana más alta que la primera. En las FDRs-p Si-Si el segundo pico que exhiben es muy parecido al de las FDR-t, debido a la gran concentración de Silicio en el sistema, por lo que las posiciones de las gaussianas usadas en la desconvolución de la FDR-p Si-Si son muy cercanos a los valores descritos para la FDR-t.

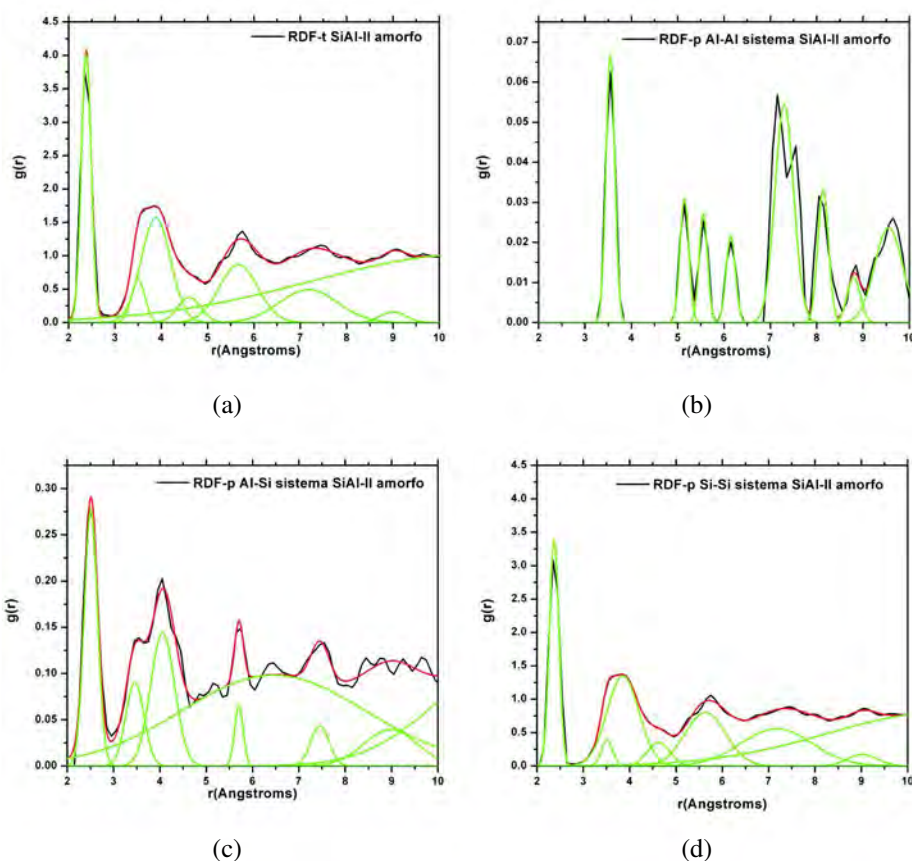


Figura 4.56: Desconvolución de las FDR-t y FDR-p Al-Al, Al-Si y Si-Si del sistema SiAl-II amorfo. El comportamiento de las FDR-t (a) y FDR-p Si-Si (d) son muy similares. La distancia interatómica entre aluminios es de 3.55 Å, es decir, el aluminio no muestra primeros vecinos del mismo tipo (b). La distancia de enlace entre Al-Si es 2.51 Å como podemos observar de la FDR-p Al-Si (c).

Observamos que el aluminio no muestra primeros vecinos de aluminio, sugiriéndonos que debido a la forma en que se produce el sistema amorfo, el aluminio se difunde a través del silicio de forma homogénea, mostrando los primeros aluminios vecinos a una distancia de 3.34 Å y 3.35 Å para cada concentración respectiva. La distancia interatómica entre cada aluminio y silicio es de 2.57 Å y 2.51 Å respectivamente (ver figura 4.57), es decir, pareciera que el aluminio toma el lugar de algún silicio para integrarse a la topología.

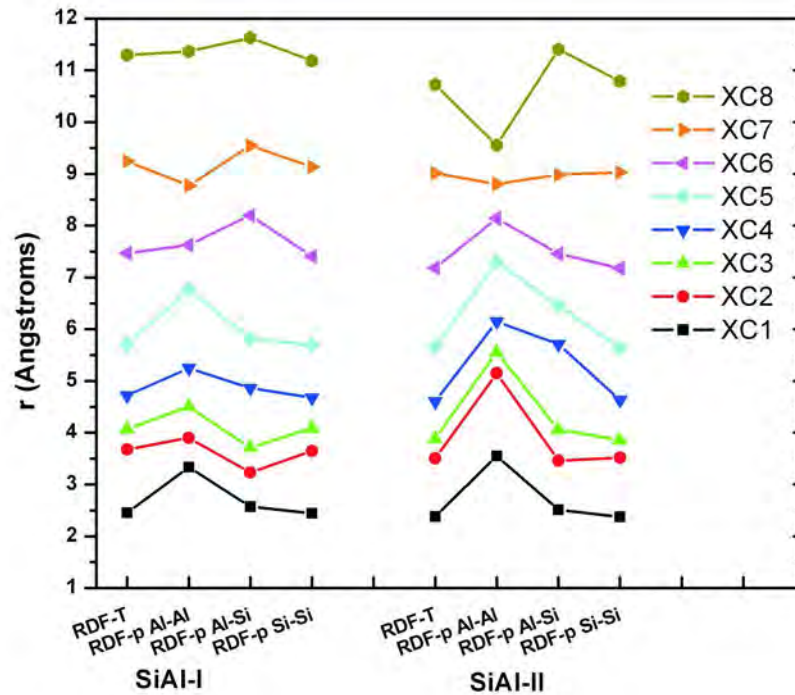


Figura 4.57: Posiciones de las curvas gaussianas utilizadas, en la desconvolución de las FDRs de los sistemas SiAl-I y SiAl-II, donde: XC1 posición de la primera curva, XC2 posición de la segunda curva, hasta XC8 posición de la octava curva.

La estructura observada en las superceldas amorfas con el proceso SD, generadas en la región de coexistencia líquido-sólido del diagrama de fase correspondiente (ver Figura 4.1), muestran un comportamiento acorde a la estructura amorfa de silicio puro.

4.8. Propiedades topológicas del sistema SiAl-I líquido.

4.8.1. FDRs de SiAl-I líquido.

Estudiamos el sistema líquido SiAl-I en el intervalo de temperatura de 1680K a 2000K; la temperatura del *liquidus* es 1664K. Observamos que la FDRs-t son suaves, una característica de los sistemas líquidos [71], y el *minimum minimorum* no llega a

cero. El máximo del primer pico de las FDRs-t se localiza en 2.55 \AA y muestra un *shoulder* en la posición de 3.75 \AA , el cual se va acentuando hasta definirse como una segunda oscilación cuando incrementa la temperatura del líquido, el mínimo se localiza en promedio en 4.25 \AA y el segundo pico de las FDRs-t se localiza en 5.35 \AA (ver Figura 4.58 (a)). La altura del primer pico tiende a decrecer cuando la temperatura incrementa, contrario a lo que describe el sistema líquido del silicio puro; sin embargo, la profundidad del valle del *minimum minimorum* tiende a permanecer constante al igual que la altura del segundo pico (ver Figura 4.59). Las FDRs-p Si-Si muestran un comportamiento muy parecido al exhibido por las FDRs-t, esto es debido a la baja concentración de aluminio en silicio. La distancia más probable entre silicios es de 2.55 \AA , la FDR-p Si-Si también muestra un *shoulder* en 3.55 \AA , el cual se acentúa con el incremento de la temperatura, este pico que se define con la temperatura corresponde a posiciones de segundos vecinos en el cristalino, por lo que el radio de corte para el cálculo del número de coordinación no se define en el *minimum minimorum* que se localiza alrededor de 3.75 \AA , sino que debemos realizar la desconvolución de las FDRs-p Si-Si para cuantificar la contribución del pico de segundos vecinos al primer pico que define la cantidad de átomos primeros vecinos que existen en el líquido. Otra peculiaridad es que el máximo del segundo pico se localiza en 5.45 \AA lo cual es acorde a posiciones de cuartos vecinos en un cristal (5.45 \AA) (ver figura 4.58 (b)). La distancia más probable entre átomos de aluminio y silicio es 2.65 \AA , lo cual se observa en las FDRs-p Al-Si de los sistemas AlSi-I y AlSi-II; al igual que la posición del máximo del primer pico de las curvas y el *shoulder* en el intervalo de posiciones de 3.25 \AA a 3.65 \AA , el *minimum minimorum* en 3.45 \AA a 4.05 \AA (ver figura 4.60 (a)). De las FDRs-p Al-Al (ver figura 4.60 (b)) observamos que existen átomos de aluminio como primeros vecinos a otros átomos de aluminio, lo cual podría sugerir *clustering* de aluminio en el sistema líquido.

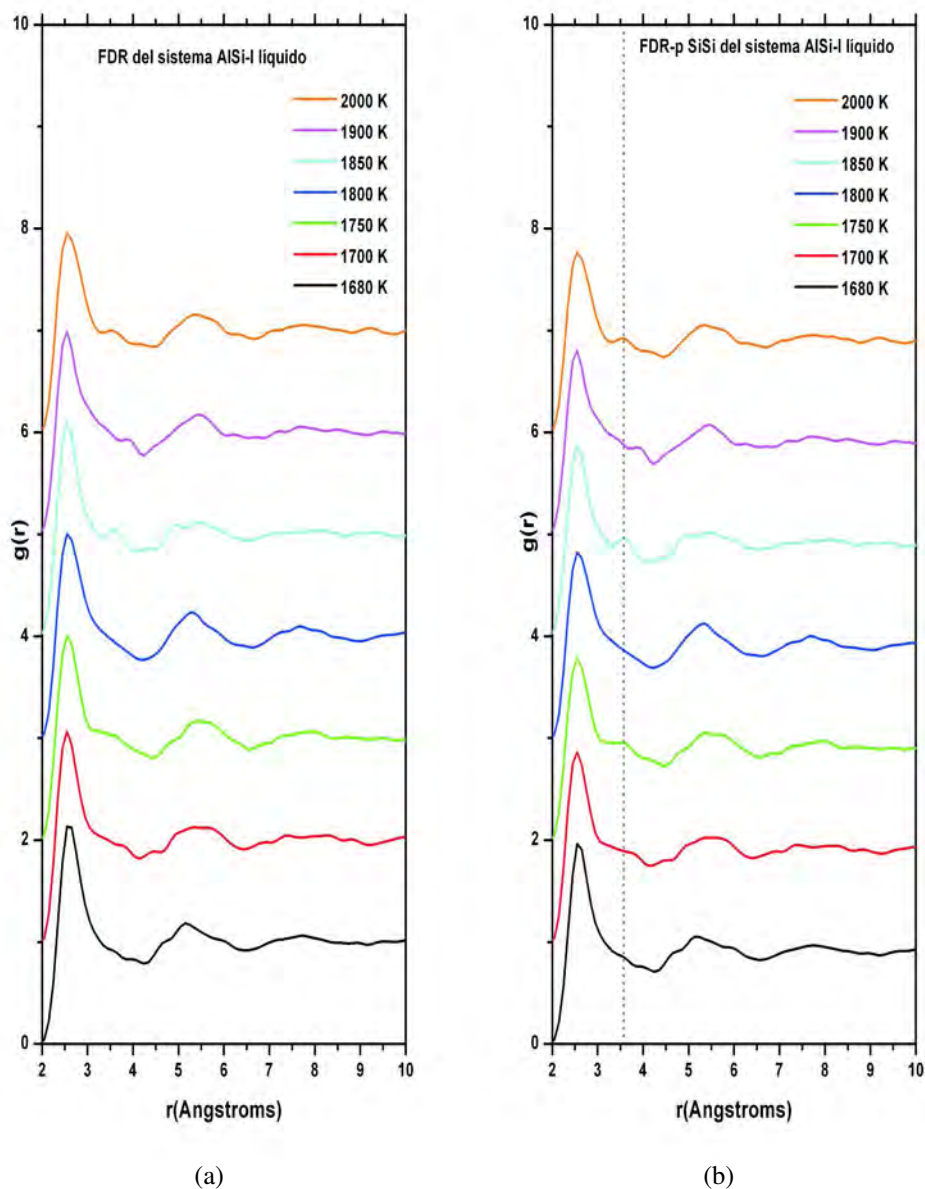


Figura 4.58: Funciones de distribución radial del sistema líquido SiAl-I en el intervalo de temperatura de 1680K a 2000K, totales y parciales Si-Si. Las FDRs- totales y parciales Si-Si, (inciso (a) y (b) respectivamente). La línea vertical punteada muestra la posición del *shoulder* el intervalo de 3.50 Å a 3.65 Å.

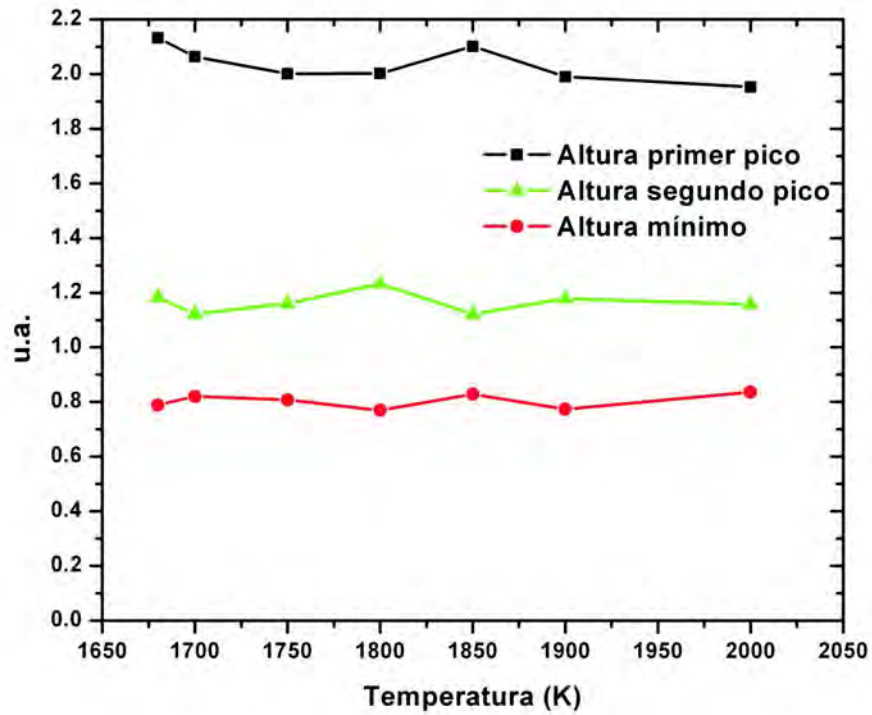


Figura 4.59: Variación de las alturas del primer pico, del segundo pico y del mínimo de la FDR-t del sistema AlSi-I líquido en función de la temperatura.

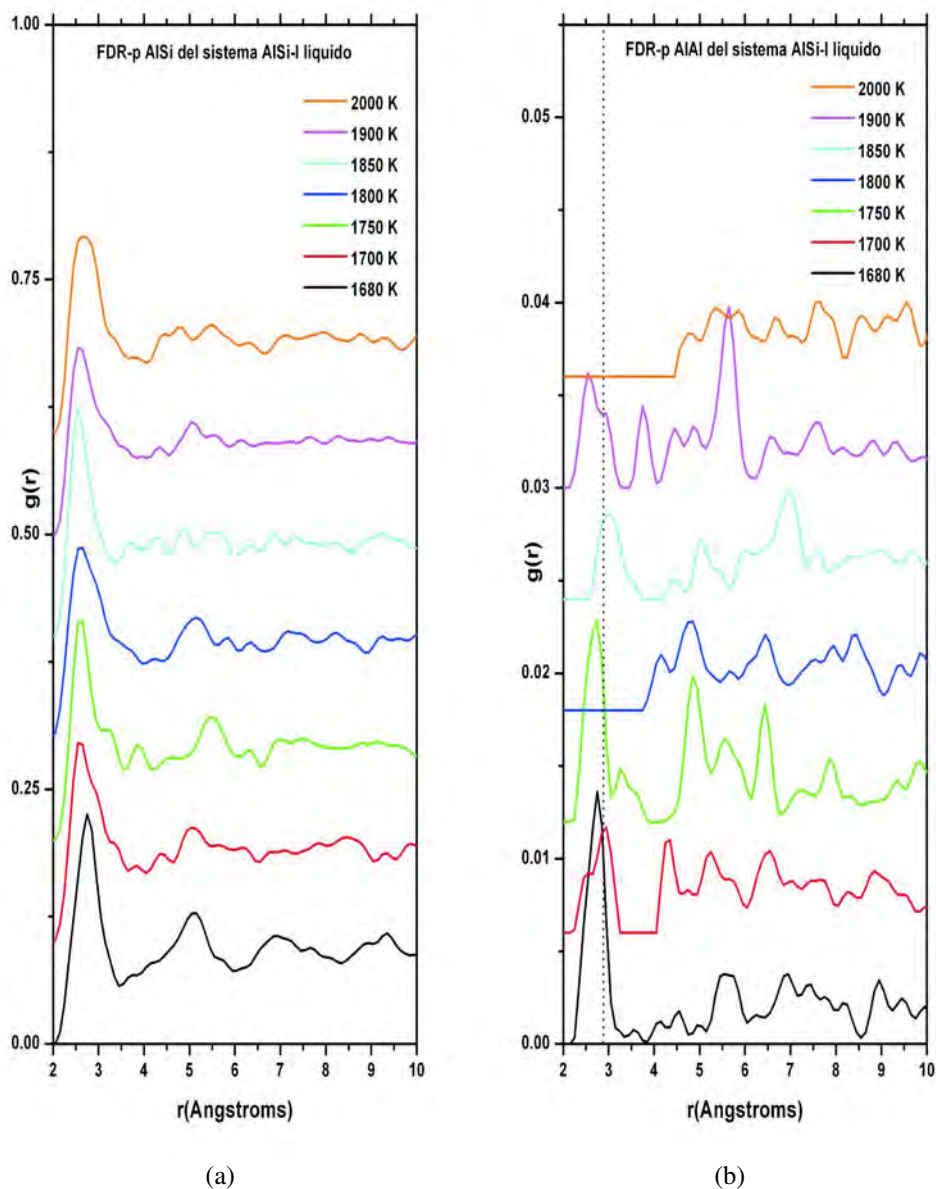


Figura 4.60: Funciones de distribución radial del sistema líquido SiAl-I en el intervalo de temperatura de 1680K a 2000K. (a) parciales Al-Si y (b) parciales Al-Al. La línea vertical punteada marca la distancia interatómica Al-Al 2.86 Å.

De la desconvolución de las FDRs en curvas gaussianas obtenemos la siguiente

información: El número de coordinación total del sistema líquido SiAl-I, usando las dos primeras curvas gaussianas de la desconvolución de las FDRs, oscila entre 3.5 y 4.3 átomos, el número de coordinación del silicio amorfo es cercano al cristalino (4 átomos) [9,48–51,79,115,116,120], mientras que si usamos las tres primeras gaussianas de la desconvolución el valor del número de coordinación total varía entre 6.6 y 8.5 átomos, el número de coordinación del silicio líquido reportado en la literatura va de 6.5 a 8 átomos [79,86,115–117,120]. De la desconvolución de las FDRs parciales el número de coordinación, asociado con los dos primeros picos gaussianos, toma valores entre 4.0 y 4.6 átomos, el cual es acorde a los reportados para el amorfo y el cristalino (4 átomos), mientras que el N_c asociado con los tres primeros picos gaussianos, usados en la desconvolución de las FDRs-p Si-Si, varía entre 6.0 y 7.7 átomos, los cuales son menores que los valores encontrados de la desconvolución de las FDRs-t (ver tabla 4.13). El líquido tiende a mantenerse homogéneo, el aluminio tiende a rodearse, de forma general, entre 9.7 a 16 átomos de los cuales entre 9.2 a 15.5 átomos son de silicio, mientras que la cantidad de aluminios de los que se rodea cada aluminio va de 0.4 a 0.7 átomos, mientras que el silicio se rodea entre 6.7 y 8.6 átomos de forma general, de los cuales de 0.5 a 0.8 átomos son de Al y de 6.3 a 8.7 son de Silicio.

Temp. K	Ncp Al-Al	Ncp Al-Si	Ncp Si-Si 2G	Ncp Si-Si 3G	Nc Total 2G	Nc Suma 2G	Nc Total 3G	Nc Suma 3G
1680	0.03	0.53	3.44	7.69	3.95	4.00	8.45	5.25
1700	0.02	0.63	3.74	6.23	3.74	4.39	7.26	6.93
1750	0.03	0.44	3.64	5.98	3.97	4.10	6.91	6.44
1800	—	0.66	3.83	7.08	3.63	4.49	6.83	7.74
1850	0.02	0.75	3.85	6.10	4.31	4.62	6.65	6.87
1900	0.02	0.71	3.52	6.96	4.32	4.63	7.50	7.68
2000	—	0.64	3.66	6.09	4.18	4.30	6.88	6.72

Tabla 4.13: N_c parcial y total. El número de coordinación total obtenido de la FDR-t o de la suma de las parciales fue obtenido tomando dos y tres curvas gaussianas de la desconvolución de la FDR-t y de la FDR-p Si-Si.

El ambiente atómico es diferente entre el líquido y el amorfo. A diferencia del amorfo, donde el aluminio se rodeaba de poco menos de 4 átomos de silicio y ningún aluminio, en fase líquida el aluminio se sobrecoordina de silicio y algunos aluminios tienen un aluminio como primer vecino; el aluminio se rodea entre 9 y 15.5 átomos de silicio y entre cero y 0.75 átomos de aluminio dando un N_c promedio para el aluminio

entre 9.70 y 15.90 átomos. En la desconvolución de la FDR-p Si-Si el primer pico se descompone en 3 curvas gaussianas por lo que podemos hablar de primeros vecinos que se encuentran a distancia de enlace tipo covalente y distancias que probablemente sean de carácter metálico. El silicio se rodea entre 0.45 y 0.8 átomos de aluminio y de 3.60 a 4.00 átomos de silicio obteniendo un N_c total, a un radio de corte de 2.6 Å, de 4.17 a 4.72 átomos primeros vecinos; usando el radio de corte igual a 2.92 Å, tomamos en cuenta las tres curvas gaussianas de la desconvolución, el silicio se rodea de la cantidad antes mencionada de aluminio y de 6.28 a 8.08 átomos de silicio, obteniendo un N_c de 7.06 a 8.63 átomos, lo cual es acorde con el número de coordinación del silicio puro líquido [79,85–87,115–117,119].

4.8.2. DAP de SiAl-I líquido.

De la desconvolución de la FDR-t o FDR-p Si-Si (hacemos énfasis en la parcial debido a que es el elemento cuya cantidad es mayor en la aleación) la cantidad de átomos a distancia de 2.45 Å, posición de la primera gaussiana, es alrededor de 1 átomo, mientras que la segunda gaussiana, que se localiza a 2.6 Å, envuelve de 2.02 a 3.20 átomos, la tercera gaussiana envuelve de 3.34 a 4.53 átomos a una distancia entre 2.90 Å y 2.96 Å. Las primeras tres gaussianas describen la primera y la segunda cáscara de átomos primeros vecinos, los cuales se localizan en un punto intermedio entre primeros y segundos vecinos de un cristalino covalente de silicio, son los responsables del carácter metálico del sistema en fase líquida, desde el punto de vista topológico (ver figura 4.61).

Las posiciones de las curvas gaussianas de la desconvolución, las primeras cuatro curvas que son las que nos dan información acerca de la cantidad de átomos circundantes y sus posiciones más probable, no cambian de forma significativa con el incremento de la temperatura (ver figura 4.61). Pareciera como si existiera ordenamiento, debido tal vez a una distribución tipo SC (ver figura 1.5) embebida dentro de una geometría tipo FCC (ver figura 1.6). Esta información es obtenida de la DAP del sistema, sin embargo, debido a que la FDR-p Si-Si no define donde termina y donde comienza la contribución del primero y del segundo pico, calculamos la DAP usando dos radios de corte.

La DAP obtenida usando el radio de corte de 2.62 Å que toma en cuenta solo las dos primeras curvas gaussianas de la desconvolución muestra un pico máximo para ángulos alrededor de 91.5°, correspondiente a un geometría tipo SC, la cual se hace más plana

Temp. K	Ncp Al-Si	Ncp Al-Al	Ncp Si-Al	Ncp Si-Si 2G	Ncp Si-Si 3G	Nc Al	Nc Si 2G	Nc Si 3G	FDR-t átomos en			FDR-p Al-Al átomos en		FDR-p Al-Si átomos en			FDR-p Si-Si átomos en		
									G1	G2	G3	G1	G2	G1	G2	G3	G1	G2	G3
1680	10.97	0.74	0.55	3.61	8.08	11.71	4.17	8.63	0.76	3.20	4.53	0.04	---	0.07	1.00	0.46	0.82	2.62	4.25
1700	13.12	0.40	0.66	3.93	6.59	13.52	4.59	7.25	1.14	2.82	3.30	0.00	0.02	0.27	0.36	---	1.14	2.60	2.53
1750	9.16	0.55	0.46	3.82	6.28	9.70	4.28	6.74	1.01	2.96	2.94	0.03	---	0.44	---	---	0.95	2.69	2.34
1800	13.84	---	0.70	4.02	7.43	13.84	4.72	8.13	0.98	2.65	3.20	---	---	0.22	0.45	---	0.92	2.91	3.25
1850	15.54	0.37	0.78	4.05	6.41	15.91	4.83	7.19	1.40	2.91	2.34	0.02	---	0.33	0.41	---	1.29	2.56	2.25
1900	14.74	0.40	0.74	3.69	7.31	15.14	4.44	8.05	1.49	2.02	3.98	0.01	0.01	0.30	0.40	---	1.36	2.16	3.44
2000	13.28	---	0.67	3.85	6.39	13.28	4.52	7.06	1.63	3.16	2.69	---	---	0.15	0.49	---	1.03	2.63	2.42

Tabla 4.14: Ambiente atómico promedio alrededor de cada átomo y cantidad promedio de átomos correspondientes a cada curva gaussiana, de la desconvolución, tomada en cuenta para el cálculo del número de coordinación de la aleación AlSi-I líquido.

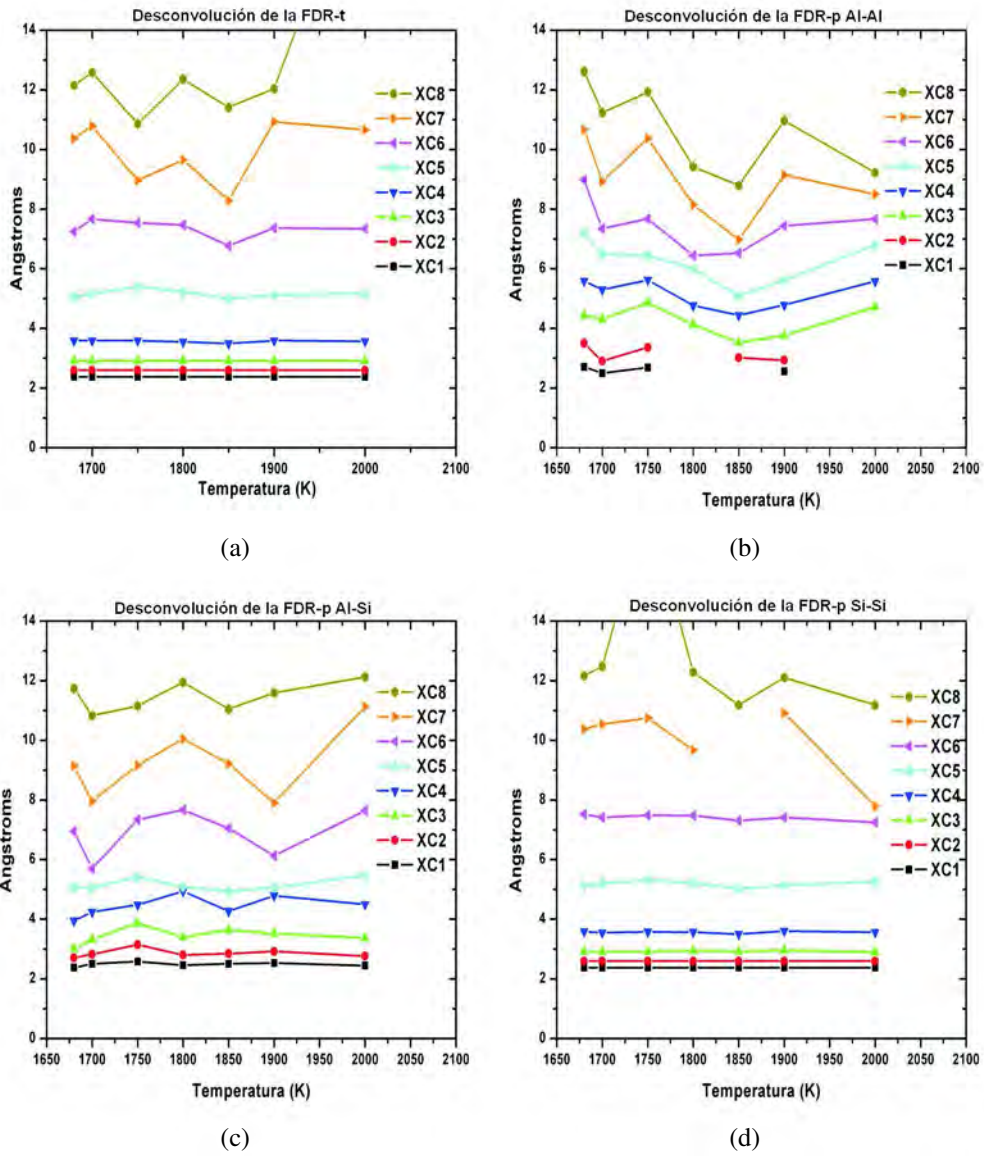


Figura 4.61: Posiciones de las curvas gaussianas usadas en la desconvolución de cada FDR de la aleación líquida SiAl-I en el intervalo de temperatura de 1630K a 2000K donde: XC1 posición de la primera, XC2 posición de la segunda, hasta XC8 posición de la octava. (a) FDR-t, (b) FDR-p Al-Al, (c) FDR-p Al-Si y (d) FDR-p Si-Si.

y disminuye su altura cuando incrementa la temperatura (ver figura 4.62). La DAP calculada usando el radio de corte de 3.15 \AA muestra dos picos prominentes en los valores de 58.5° y de 85.5° a 91.5° y un *shoulder* particular en la posición de 136.5° , este tipo de distribución de ángulos es la que exhibiría una geometría tipo FCC distorsionada, donde el pico localizado entre 88.5° y 91.5° debería ser menos prominente, pero dada la DAP para un radio de corte menor, donde la distribución es tipo SC, este pico se ve aumentado como si coexistieran dos arreglos geométricos: el tipo BCC embebido dentro de un tipo FCC; además la DAP tiende a ser más plana conforme aumenta la temperatura.

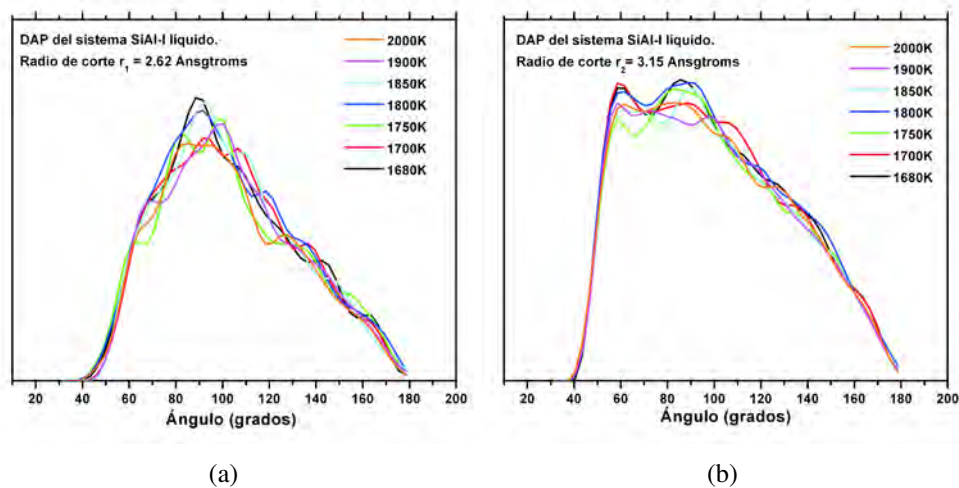


Figura 4.62: DAP de la aleación líquida SiAl-I, en el intervalo de temperatura de 1680K a 2000K. (a) DAP con una radio de corte $r_{c1} = 2.62 \text{ \AA}$ y (b) DAP con un radio de corte $r_{c2} = 3.15 \text{ \AA}$.

El hecho de que la DAP se vuelva más plana con el incremento de la temperatura, es debido a que el ordenamiento de corto alcance es dependiente de la misma, y este va en decremento cuando la temperatura incrementa; en los líquidos es más claro debido a la alta movilidad de los átomos.

4.9. Propiedades topológicas del sistema SiAl-II líquido.

4.9.1. FDRs de SiAl-II líquido.

El sistema líquido SiAl-II se estudió en el intervalo de temperatura de 1630K a 2000K por completitud del análisis de la aleación binaria Al-Si. Las FDRs-t de la aleación líquida binaria SiAl-II son suaves y tampoco muestran que el segundo pico, prominente, de la FDR sea bimodal, contrario a su contraparte amorfa. El primer pico muestra un máximo en la posición de 2.55 Å y un *shoulder* ubicado en la posición, en promedio, de 3.75 Å [71], la cual corresponde a la posición de segundos vecinos en el silicio cristalino, y el segundo pico muestra un máximo que se localiza en el intervalo de 5.15 Å a 5.45 Å. En su mayor parte, el máximo del segundo pico de las FDRs-t, son observados en 5.35 Å la cual es muy cercana a la posición de 5.45 Å que corresponde a cuartos vecinos en el silicio cristalino. Al ser el silicio el elemento predominante en la aleación, las FDRs-p Si-Si muestran el mismo comportamiento que las FDRs-t antes descrito (ver Figura 4.63). Un comportamiento que hemos visto que se repite en las FDRs de los líquidos es que la altura del primer pico de la FDR-t tiende a decrecer conforme aumenta la temperatura (ver Figura 4.65), lo que no pasa en los amorfos en los cuales la altura del primer pico prácticamente permanece invariable; mientras que la altura del tercer pico y la del *minimum minimorum* no muestran cambio significativo en función de la temperatura. Este comportamiento se refleja en el N_c del sistema, el cual también disminuye conforme incrementa la temperatura del líquido (ver Tablas 4.13 y 4.14), es decir, el orden de corto alcance en el líquido depende de la temperatura.

Las FDRs-p Al-Al comienzan a contribuir a partir de 2.15 Å y muestran un máximo en el intervalo de 2.55 Å a 3.05 Å. Para la mayoría de las temperaturas el pico se observa en la posición de 2.75 Å. El primer pico observado en las FDRs-p Al-Si se localiza en 2.55 Å en 1630K y en 2.65 Å a partir de 1680K hasta 2000K, la distancia de enlace entre Al-Si es la que correspondería a un enlace de carácter covalente; sin embargo, la distancia de enlace tan corta pudiera ser consecuencia del desorden existente en el líquido, el cual disminuye con el aumento de la temperatura (ver Figura 4.64). Otra característica importante que se observa en las FDRs-p Si-Si es la existencia de un *shoulder*, a la derecha del primer pico de las FDRs-p en 3.15 Å (ver Figura 4.63 (b)), el cual decrece con el incremento de la temperatura, esto es reflejo de que el ordenamiento

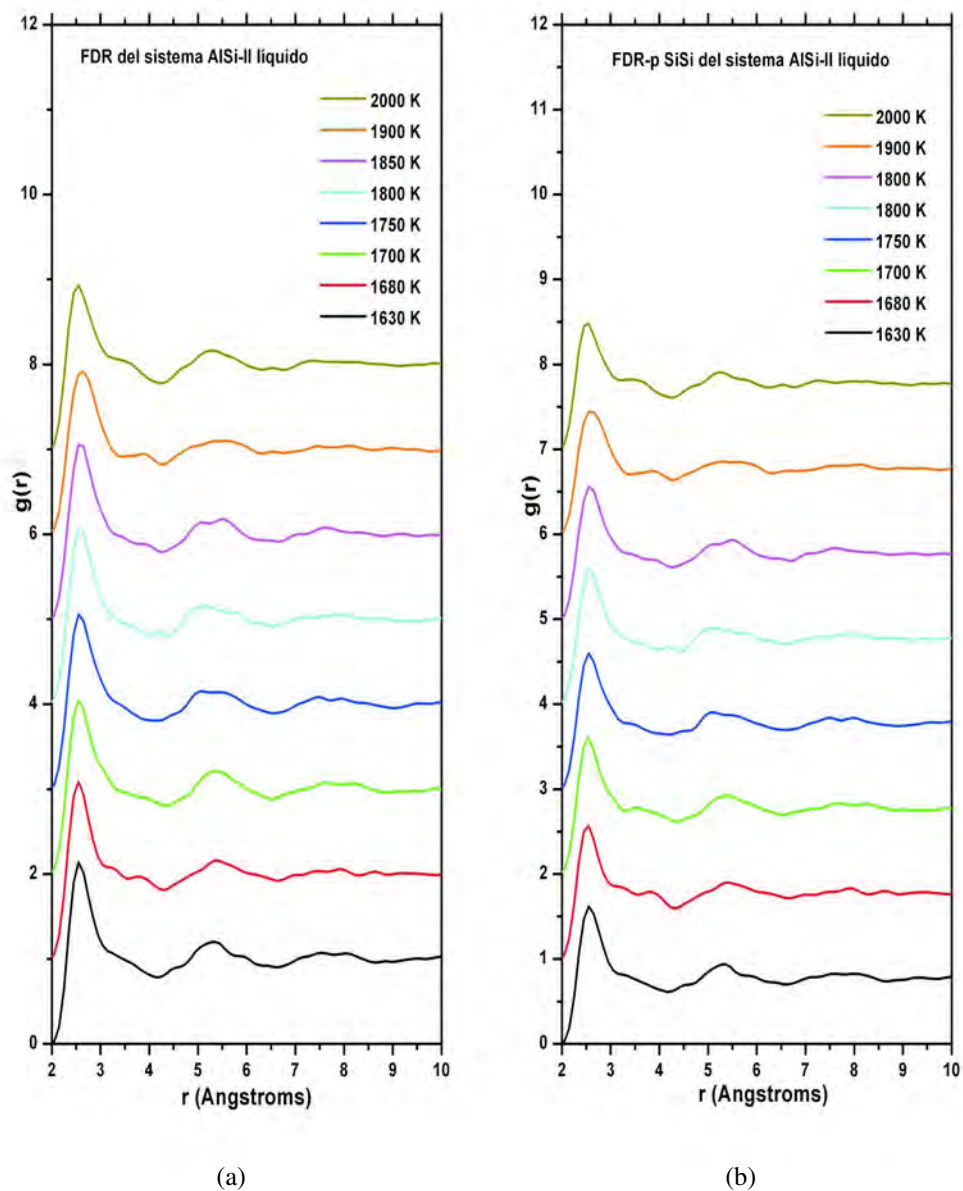


Figura 4.63: FDRs del sistema líquido SiAl-II. (a) FDRs -t (a) y (b) FDRs-p Si-Si. Notese la semejanza debido a la gran cantidad de átomos de Silicio en esta aleación líquida.

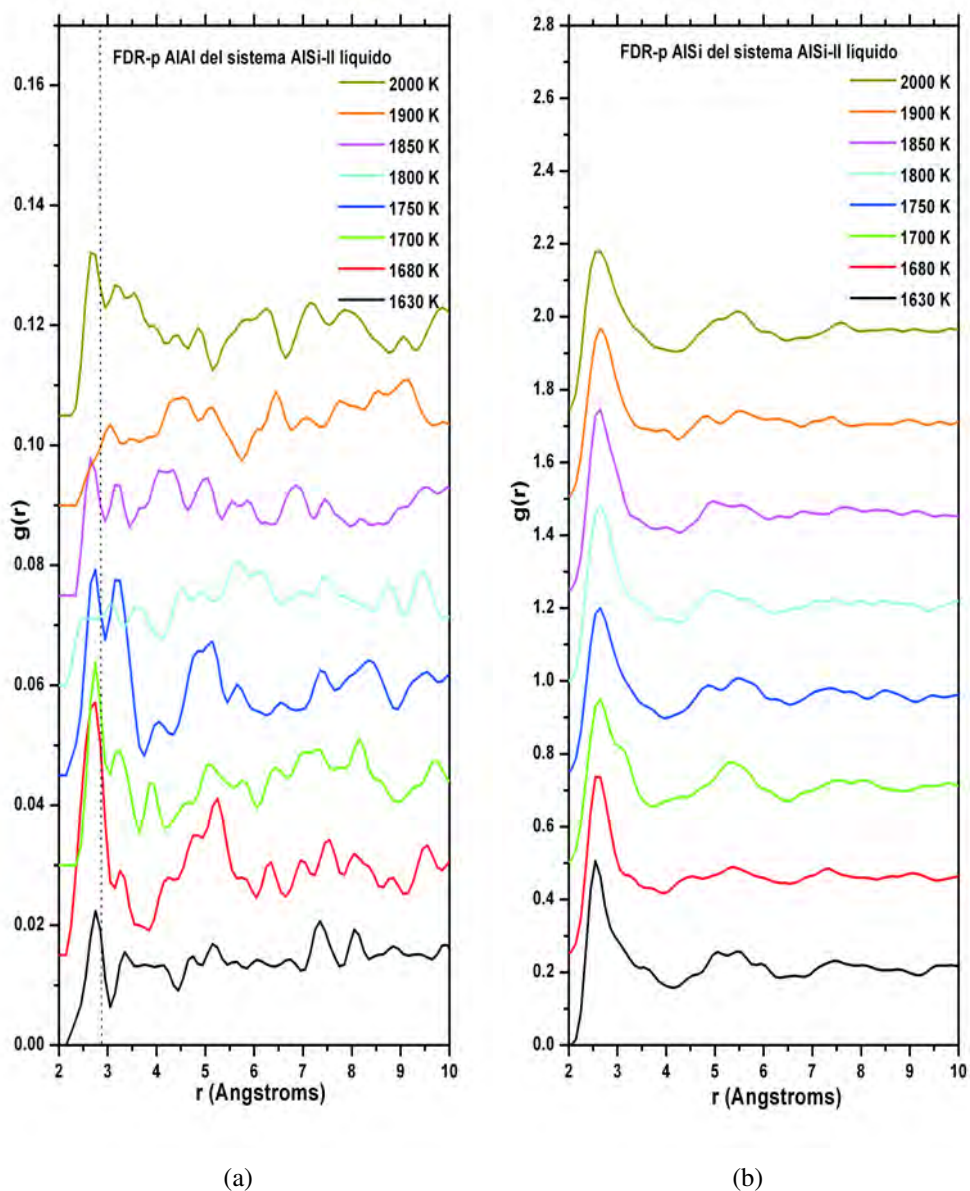


Figura 4.64: FDRs-p (a) Al-Al y (b) Al-Si del sistema líquido AlSi-II . De la FDR-p Al-Al del sistema líquido SiAl-II. Podemos observar que existe aluminio como primer vecino de aluminios y apoyándonos con la FDR-p Al-Si pareciera que la distancia de enlace existente entre Al-Al y Al-Si podría corresponder a un enlace con carácter covalente.

Temp. K	N_{cp} Al-Al	N_{cp} Al-Si	N_{cp} Si-Si 2G	N_{cp} Si-Si 3G	N_c Total 2G	N_c Suma 2G	N_c Total 3G	N_c Suma 3G
1630	0.03	1.54	3.06	6.01	4.12	6.87	4.63	7.58
1680	0.16	1.20	2.48	7.00	4.53	8.19	3.84	8.37
1700	0.14	1.49	3.21	5.27	3.87	7.47	4.84	6.90
1750	0.20	1.42	3.06	6.14	4.51	8.25	4.68	7.76
1800	0.09	0.79	3.07	6.03	3.84	8.31	3.95	6.94
1850	0.10	1.76	3.11	5.69	3.89	8.11	4.96	7.55
1900	0.06	1.68	3.03	5.38	3.80	7.39	4.77	7.12
2000	0.18	0.90	2.94	5.98	3.13	5.36	4.01	7.05

Tabla 4.15: N_c parcial y total para el sistema líquido AlSi-II. El número de coordinación total obtenido de la FDR-t o de la suma de las parciales fue obtenido tomando dos y tres curvas gaussianas de la desconvolución de la FDR-t y de la FDR-p Si-Si.

de corto alcance se pierde con el aumento de la temperatura del líquido.

Al igual que en el sistema SiAl-I, de la desconvolución de las FDR-t y FDR-p Al-Al, Al-Si y Si-Si, obtenemos el número de coordinación total, calculado de la FDR-t y lo comparamos con el obtenido de la suma de las FDRs-p, para lograr información acerca del ambiente atómico de corto alcance. Aunque el criterio, que hemos estado usando, para calcular el número de coordinación es el número de gaussianas cuya posición sea menor o igual a la posición del *minimum minimorum*, como se mencionó antes en la sección 3.4.2, haremos la distinción entre la cantidad de átomos que se localizan a un radio de corte menor a 2.62 \AA (r_{c1}) y la cantidad de átomos que se localizan a un radio menor a 3.15 \AA (r_{c2}). El N_c obtenido de la FDR-t, usando r_{c1} , toma valores de 3.13 a 4.53 átomos mostrando un comportamiento decreciente con el incremento de temperatura y de la suma de las FDRs-p obtenemos que el N_c varía entre 3.95 y 4.96 átomos; usando r_{c2} obtenemos que el número de N_c de la FDR-t varía entre 5.36 y 8.31 átomos mientras que el N_c obtenido de la suma de las FDRs-p varía de 6.90 a 8.37 (ver tabla 4.15), además, exhibe un comportamiento decreciente conforme aumenta la temperatura (ver figura 4.66). El N_c asociado al radio de corte r_{c2} es acorde al N_c asociado al silicio líquido (ver sección 4.6) y el N_c asociado al radio de corte r_{c1} es muy cercano al del silicio cristalino, por lo que podrían existir reminiscencias del enlace covalente en el líquido.

Para el ambiente atómico de corto alcance obtuvimos la siguiente información. El

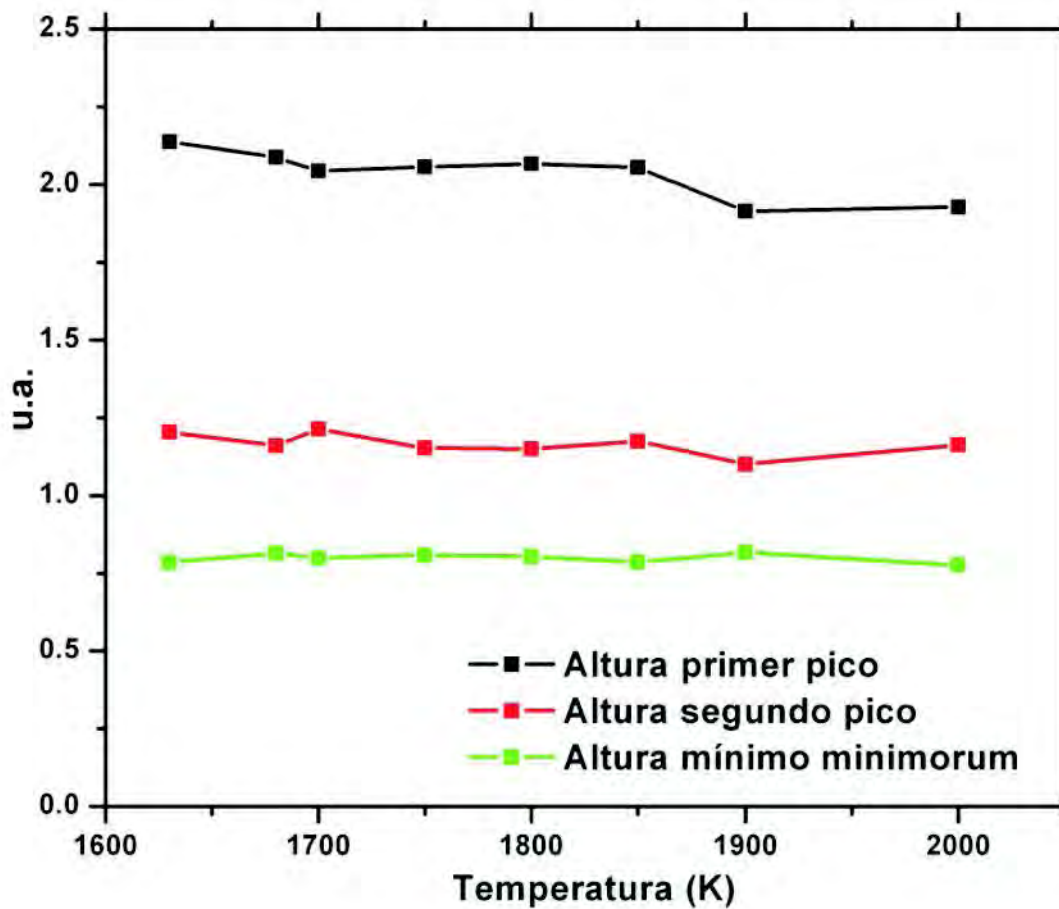


Figura 4.65: Altura del primer y segundo pico de la FDR-t y del *minimum minimorum* del sistema SiAl-II. La altura del primer pico (línea negra) disminuye con el incremento de la temperatura, mientras que la altura del *minimum minimorum* y segundo pico permanecen constantes independientemente de la variación de la temperatura.

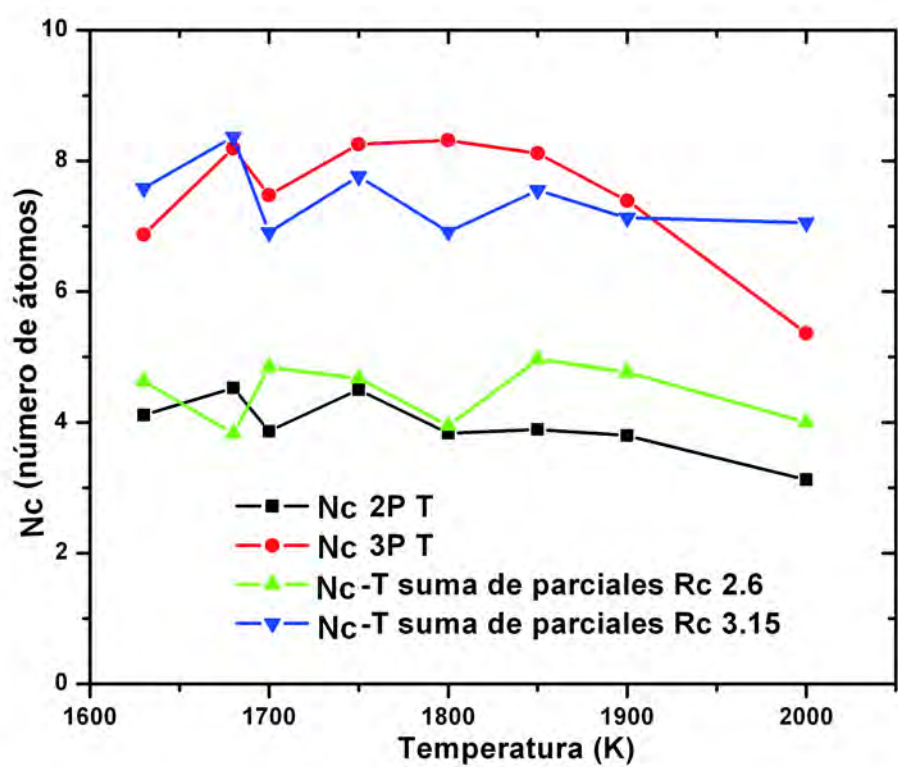


Figura 4.66: N_c con dos picos gaussianos y tres picos gaussianos en función de la temperatura para el sistema líquido SiAl-II.

aluminio se rodea con otros aluminios, aunque dependiendo de la temperatura es la cantidad de aluminios que lo rodean. La cantidad de aluminio varía en al menos 0.24 átomos y a lo más en 1.49 átomos; además se rodea de al menos 3.28 átomos y a lo más de 7.34 átomos de silicio, dando un N_c para el aluminio entre 4.05 a 8.14 átomos alrededor de cada aluminio; el silicio se rodea de al menos 0.45 átomos y a lo más de 1.00 átomos de aluminio y al usar el radio de corte r_{c1} el número de silicios que lo rodean varía entre 2.81 y 3.65 átomos o usando el radio de corte r_{c2} el número de silicios, que rodean a cada silicio, varía entre 6.00 y 6.96 átomos; es decir, el número de coordinación del silicio en el líquido es en promedio es 4.17 átomos (usando r_{c1}), el cual es similar al del silicio cristalino, y de 7.51 átomos (usando r_{c2}) lo cual es acorde al número de coordinación del silicio líquido (ver sección 4.6) (ver tabla 4.16).

De la desconvolución de las FDRs-t y -p Si-Si observamos que la primera gaussiana envuelve en promedio un átomo a una distancia de 2.38 Å, la segunda gaussiana envuelve en promedio 2.45 átomos a una distancia de 2.6 Å y la tercera gaussiana envuelve de 2.80 a 3.50 átomos y la posición de la tercera curva gaussiana se localiza entre 2.92 Å a 3.10 Å. Las posiciones de las cuatro primeras gaussianas, en las FDRs, se mantienen constantes en el intervalo de temperatura de 1630K a 2000K (ver Figura 4.67).

4.9.2. DAP de SiAl-II líquido.

Las FDRs -t y -p Si-Si son similares, debido a la predominancia del silicio sobre el aluminio en esta aleación, los valores de la posición de las curvas gaussianas y de la cantidad de átomos que existen debajo de cada gaussiana también lo son. La primera gaussiana (localizada en la posición de 2.38 Å) envuelve alrededor de 1.19 átomos, la segunda gaussiana (localizada en la posición de 2.60 Å) envuelve aproximadamente 2.70 átomos y la tercera gaussiana (localizada entre 2.92 Å y 3.02 Å) equivale de 2.23 a 4.47 átomos (valores del N_c en Tabla 4.16 y posiciones de gaussianas en Figura 4.67). De la desconvolución de las FDRs-p Al-Si obtenemos que la primera gaussiana (localizada entre 2.40 Å y 2.56 Å) contribuye en promedio con 0.5 átomos, la segunda gaussiana (localizada entre 2.63 Å y 3.03 Å) encierra en promedio un átomo y la tercera gaussiana equivale a 1.5 átomos aproximadamente. El método de desconvolución nos permite estimar la cantidad de átomos correspondientes al orden de corto alcance.

Al igual que en las FDRs -t y -p Si-Si se usaron dos radios de corte ($r_{c1} = 2.6$ Å y $r_{c2} = 3.15$ Å) para calcular el N_c , también se usaron los mismos radios de corte para obtener

Temp. K	N_{cp} Al-Si	N_{cp} Al-Al	N_{cp} Si-Al	N_{cp} Si-Si 2G	N_{cp} Si-Si 3G	N_c Al 2G	N_c Si 3G	N_c Si 3G	FDR-t átomos en			FDR-p-Al-Al átomos en			FDR-p-Al-Si átomos en			FDR-p-Si-Si átomos en		
									G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
1630	6.41	0.24	0.87	3.48	6.83	6.65	4.36	7.71	0.99	3.13	2.75	0.03	—	0.71	0.83	1.26	0.77	2.30	2.95	
1680	5.02	1.32	0.68	2.81	7.96	6.33	3.50	8.64	1.14	3.39	3.66	0.13	0.03	0.45	0.75	1.49	1.04	2.43	3.53	
1700	6.20	1.18	0.85	3.65	5.99	7.39	4.50	6.84	1.34	2.53	3.61	0.06	0.08	0.08	1.41	—	1.17	2.04	2.06	
1750	5.92	1.69	0.81	3.47	6.97	7.61	4.28	7.78	1.23	3.27	3.75	0.08	0.12	0.55	0.87	1.20	0.89	2.16	3.08	
1800	3.28	0.77	0.45	3.49	6.85	4.05	3.94	7.30	1.09	2.75	4.47	0.07	0.03	0.16	0.62	0.84	0.86	2.21	2.96	
1850	7.34	0.80	1.00	3.52	6.47	8.14	4.53	7.47	1.25	2.64	4.22	0.04	0.05	0.64	1.12	—	0.84	2.27	2.59	
1900	7.00	0.49	0.95	3.44	6.12	7.49	4.40	7.07	0.86	2.94	3.59	0.06	—	0.68	1.00	1.84	0.74	2.29	2.36	
2000	3.73	1.46	0.51	3.34	6.80	5.19	3.85	7.31	1.67	1.46	2.23	0.04	0.14	0.24	0.66	0.81	1.07	1.86	3.05	

Tabla 4.16: Ambiente atómico promedio alrededor de cada átomo y cantidad promedio de átomos correspondientes a cada curva gaussiana, tomada en cuenta para el cálculo del número de coordinación del sistema líquido AlSi-II. Estas curvas son resultado de la desconvolución.

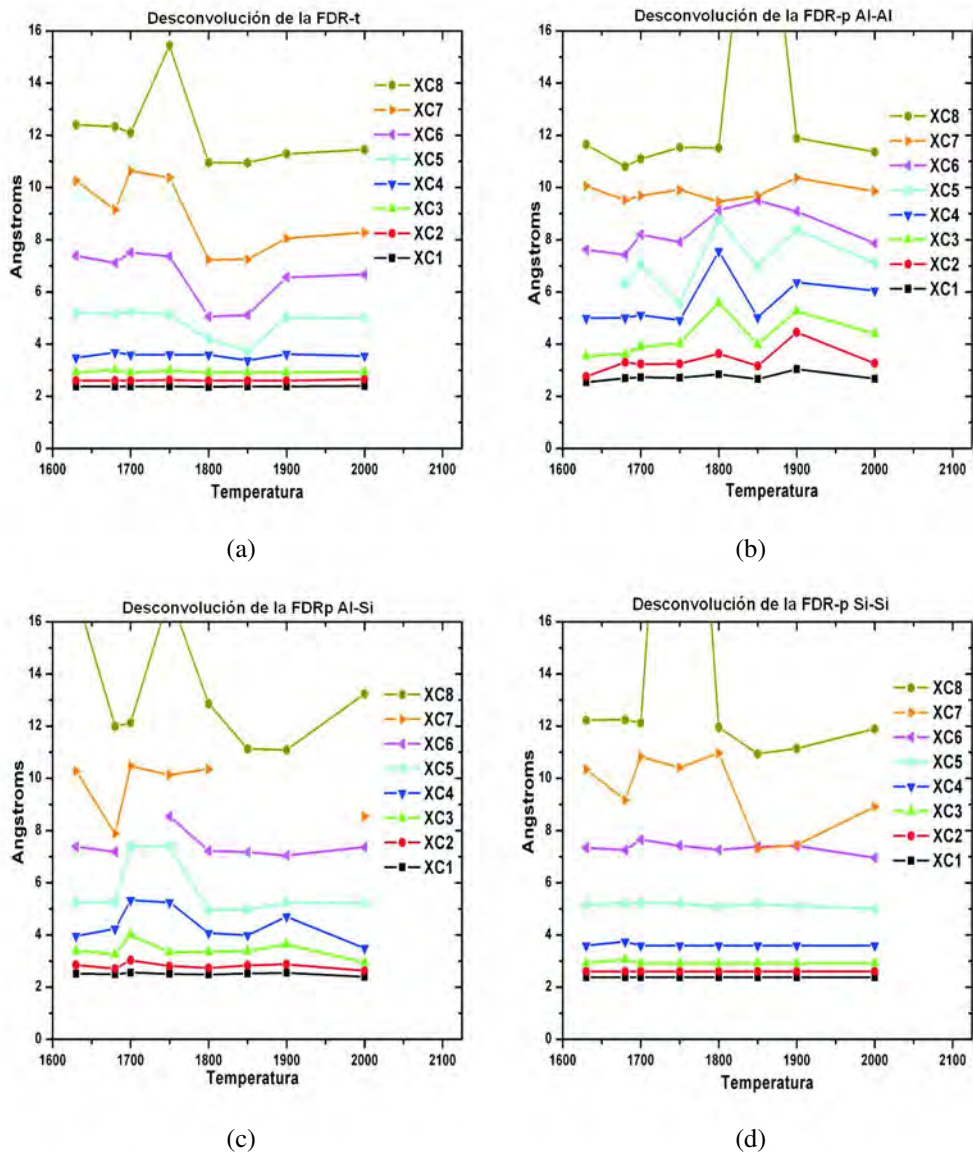
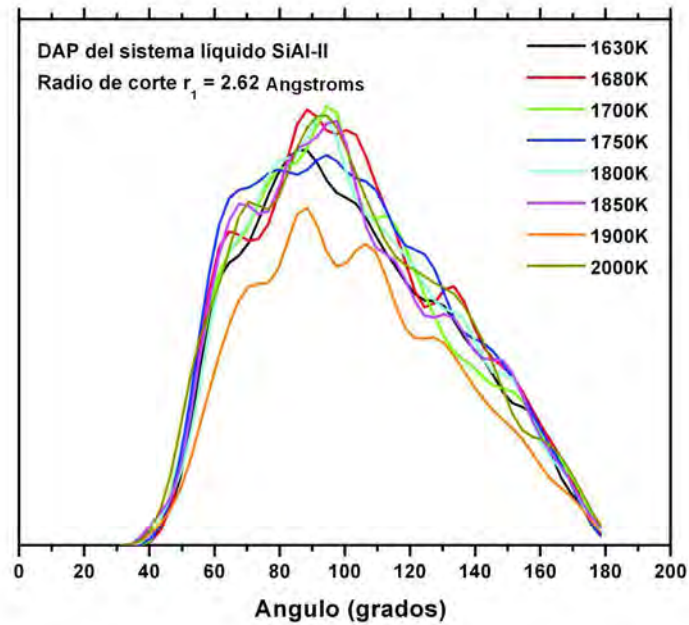


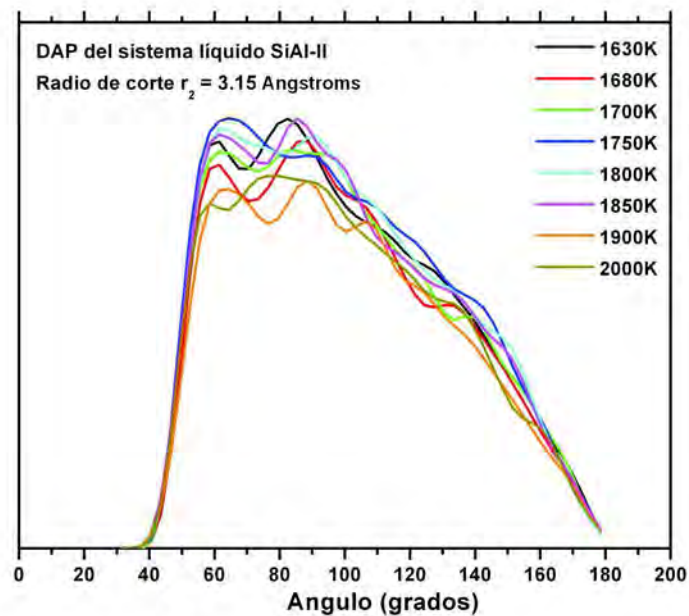
Figura 4.67: Posición de las curvas gaussianas utilizadas en la desconvolución del sistema líquido SiAl-II, donde: XC1 posición de la primera, XC2 posición de la segunda, hasta XC8 posición de la octava. (a) FDR total y las FDR-p (b) Al-Al, (c) Al-Si y (d) Si-Si. Algunas líneas, como en el caso de XC6 en el inciso (c), son discontinuas, debido a que la curva gaussiana que ocupa esa posición no es necesaria en el ajuste de la FDR.

la DAP del sistema líquido SiAl-II. Usando r_{c1} la DAP obtenida muestra un máximo en el intervalo de 88.5° a 94.5° y dos picos marcados el primero a la izquierda del máximo en el intervalo de 64.5° a 70.5° y el segundo a la derecha del máximo en el intervalo de 130.5° a 133° , además de que la DAP del sistema líquido también muestra un *shoulder* entre 144.5° y 151.5° (ver figura 4.68) (observado en las DAPs de la aleación SiAl-II y de las amorfos en el mismo intervalo). Los tres primeros picos definen que el sistema tiene una geometría tipo FCC (ver figura 1.7), sin embargo, en una distribución tipo FCC el pico central (con máximo entre 88.5° y 94.5°) debería ser menos prominente, lo cual nos sugiere que existe contribución de una distribución tipo SC (ver figura 1.5) a la distribución tipo FCC, es decir, a un $r_c = 2.6 \text{ \AA}$ el ambiente atómico es dominado por dos estructuras embebidas, una FCC con una SC. Es importante notar que la DAP se ensancha conforme la temperatura aumenta, es decir, la contribución de la estructura cúbica simple se desvanece conforme la temperatura del líquido aumenta.

La DAP obtenida con r_{c2} es una distribución que muestra dos máximos, el primer máximo en el intervalo de 58.5° a 64.5° y el segundo máximo en el intervalo de 82.5° a 94.5° , y dos *shoulders*, el primer *shoulder* en el intervalo de 109.5° a 121.5° y el segundo *shoulder* en el intervalo de 133.5° a 160° . Los dos primeros picos junto con el primer *shoulder* definen una estructura tipo FCC, aunque el pico central se muestra igualmente dominante que el primer pico de la estructura tipo FCC (ver Figura 1.7), esto nos sugiere la existencia de una geometría tipo SC (ver Figura 1.5) que contribuye de forma significativa a la geometría tipo FCC, quizá no sea tan dominante como el observado en la DAP con r_{c1} pero no podemos desechar la idea que la contribución es notoria; es decir, pareciera que el desordenamiento observado en la DAP es debido a la coexistencia de dos estructuras que podrían ser de mínima energía en la fase líquida. El segundo *shoulder* se encuentra menos localizado, es notorio el hecho de que aparece en la DAP con un radio de corte mayor y también es un comportamiento observado para los sistemas amorfos y líquidos de Al-Si rico en aluminio. Esta característica observada en la DAP podría tomarse como parámetro de un sistema que muestra un comportamiento metálico.



(a)



(b)

Figura 4.68: Distribución de ángulos planos de la aleación líquida SiAl-II. (a) DAP obtenida con un radio de corte $r_{c1} = 2.62 \text{ \AA}$ y (b) DAP calculada con un radio de corte $r_{c2} = 3.15 \text{ \AA}$.

Capítulo 5

Estructura electrónica del sistema Al-Si.

Las propiedades electrónicas quedan definidas por la estructura atómica del material, por la composición y la configuración electrónica de los elementos. El cálculo de las propiedades electrónicas de materiales cristalinos es relativamente simple debido a la periodicidad del sistema; es decir, el espectro de dispersión de energía se calcula a partir de expresar la función de onda en términos de funciones de Bloch [12], como consecuencia podemos calcular el espectro de bandas del material. Sin embargo, los materiales amorfos carecen del ordenamiento de largo alcance [71] por lo cual no existe una estructura de bandas como tal, pero sí podemos calcular la densidad de estados electrónicos dada por $\frac{d(E)}{dN}$ lo cual nos da información acerca del sistema, si tiene características metálicas o no.

Los metales se distinguen por su alta conducción eléctrica en comparación con los semiconductores, los cuales exhiben valores de conducción muy pequeños a temperatura ambiente. La conductividad de un metal decrece cuando incrementa la temperatura, lo contrario pasa para el semiconductor; los semiconductores en fase líquida, como el silicio líquido, presentan un comportamiento tipo metálico. La definición de un metal para un material cristalino es la siguiente: **“Un metal puede ser definido como un material que exhibe una superficie de Fermi”** [12], es decir, una condición suficiente y necesaria es que la densidad de estados es diferente de cero en la energía de Fermi [121].

En el presente capítulo presentamos el cálculo de la densidad de estados electrónicos (DOS del inglés *Density of States*) de las estructuras desordenadas, amorfas y líquidas.

das, del sistema Al-Si.

Cabe mencionar que las DOS de los sistemas desordenados fueron calculados para el punto Γ . Esta aproximación está soportada en el trabajo de Makov *et al.* [122].

5.1. Densidad de estados electrónicos para sistemas ricos en Aluminio: Aluminio puro, AlSi-I y AlSi-II.

La densidad de estados electrónicos (DOS) fue calculada con DMol3 para el sistema Aluminio líquido, AlSi-I y AlSi-II amorfos y líquidos. La DOS del aluminio líquido no muestra una brecha en el nivel de Fermi, lo cual es observado en trabajos de otros autores [123–127]. Además, de forma característica, se observa que la DOS muestra estructura la cual se ve modificada con la temperatura, sin embargo, la cantidad de estados en el nivel de Fermi permanece constante (Figura 5.1).

En el sistema AlSi-I y AlSi-II amorfos en el nivel de Fermi existen estados electrónicos, pero debido a la concentración de silicio en la aleación, se observa que se forma una pseudobrecha (ver figura 5.2) [147], la cual es más marcada en el sistema AlSi-II, el cual contiene mayor concentración de silicio de los dos sistemas. La pseudobrecha se pronuncia más para el amorfo generado a 920K en comparación al amorfo generado a 840K del sistema AlSi-II. Por otro lado la DOS correspondiente al sistema AlSi-I amorfo, muestra más estructura en el amorfo generado a una $T_{max} = 840K$ que las estructuras amorfas de los sistemas generados a las T_{max} de 870K, 890K y 920K. Comparando los amorfos del sistema AlSi-II, observamos que la pseudobrecha es más pronunciada en el amorfo generado a 920K en comparación al amorfo generado a 840K, pareciera que las propiedades electrónicas del amorfo se ven modificadas por la temperatura de máximo calentamiento, donde el sistema AlSi-II a $T_{max} = 920K$ está en la región líquida del diagrama de fase (ver figura 4.1).

Entonces la DOS es susceptible al ordenamiento del sistema y a la cantidad de Silicio en Aluminio como podemos observar de los resultados anteriores (ver Figura 5.3). El sistema AlSi-I generado a una $T_{max} = 840K$ muestra un alto ordenamiento topológico (ver sección 4.4) y AlSi-II generado a la misma T_{max} muestra un comportamiento completamente diferente, la DOS del sistema amorfo AlSi-II muestra un comportamiento más suave en comparación al sistema desordenado AlSi-I. Sin embargo, las estructuras amorfas de los sistemas AlSi-I y AlSi-II generados a una $T_{max} = 920K$ muestran

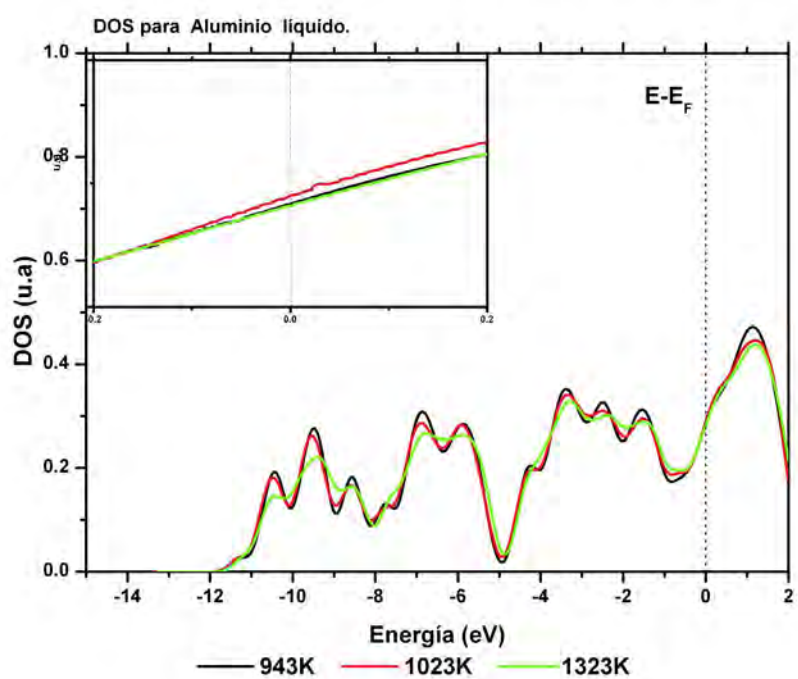
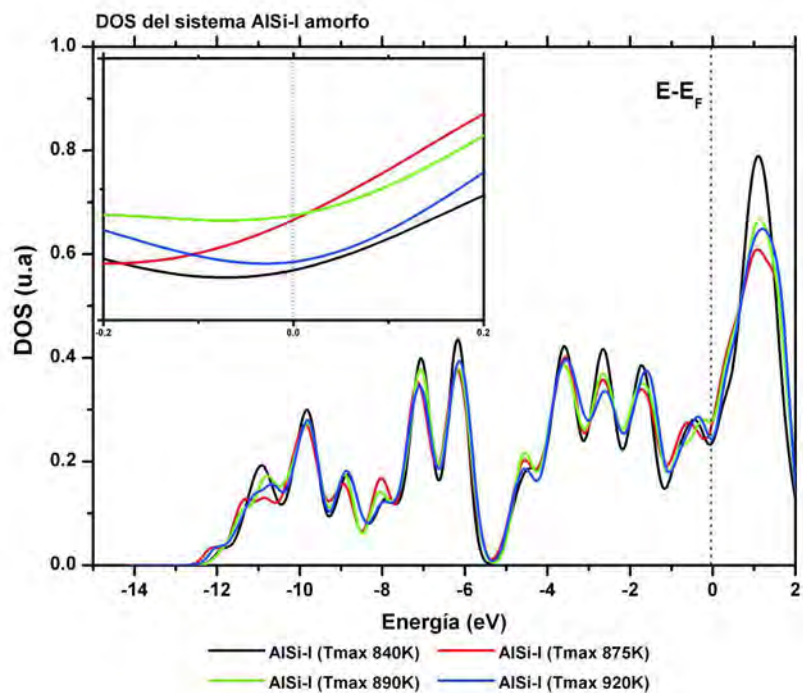
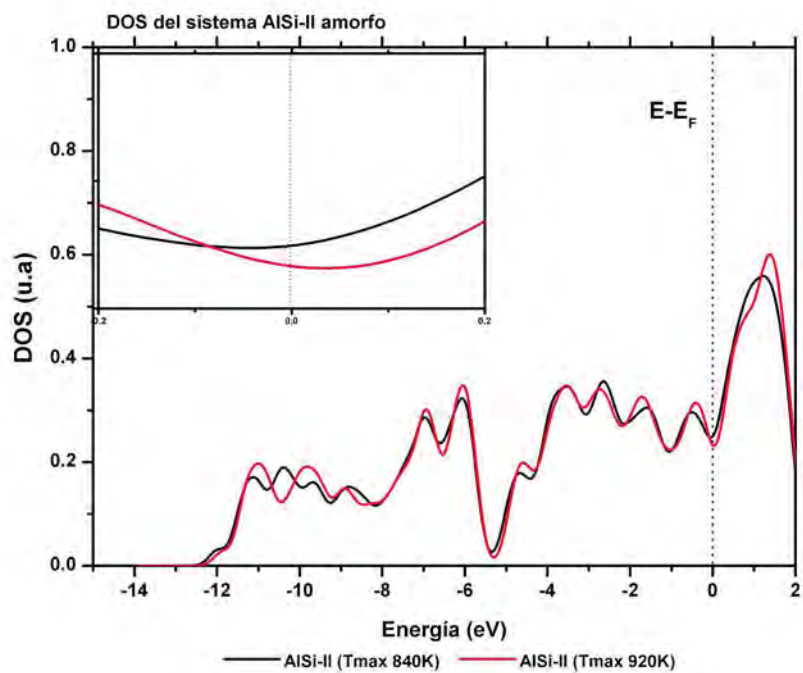


Figura 5.1: DOS del Aluminio líquido. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.



(a)



(b)

Figura 5.2: DOS de los sistemas amorfos (a) AlSi-I y (b) AlSi-II. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.

una DOS más suave y se puede observar que la pseudobrecha en el nivel de Fermi es ligeramente más pronunciada cuando la concentración de Silicio es mayor, Figura 5.3

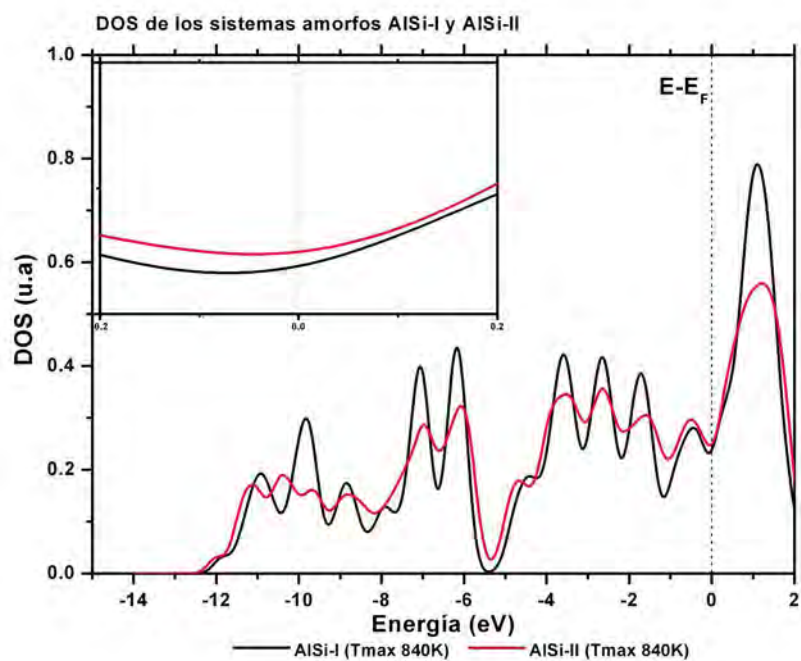
Las DOS de los sistemas AlSi-I y AlSi-II, en fase líquida, muestran un comportamiento suave y homogéneo (ver Figura 5.4), sin embargo, en el nivel de Fermi la pseudobrecha que se observa en los sistemas amorfos tiende a desaparecer conforme la temperatura del líquido incrementa (ver Figura 5.5).

Otra característica en la DOS de los líquidos ricos en aluminio, es que en el Aluminio puro la DOS, correspondiente a energías por debajo del nivel de Fermi, muestra un mayor grado de estructura el que disminuye con el incremento del Silicio en el sistema. Además, cuando la temperatura del sistema líquido es cercana a la temperatura del *líquidus*, la cantidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi, de los sistemas AlSi-I y AlSi-II, es igual, sin embargo, cuando aumenta la temperatura pareciera que la cantidad de estados electrónicos aumenta; es decir, pareciera que en la fase líquida la cantidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi depende de la temperatura (ver Figuras 5.7 y 5.8).

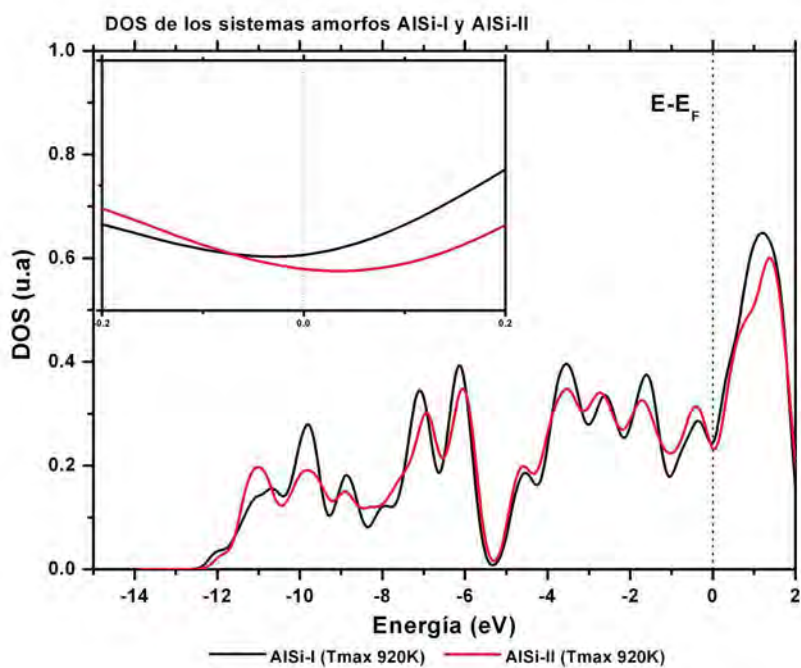
5.2. Densidad de estados electrónicos para sistemas ricos en Silicio (Silicio puro, SiAl-I y SiAl-II).

Durante las últimas tres décadas se han realizado esfuerzos, tanto en el campo experimental como en el computacional, para comprender como se ve afectada la estructura electrónica del Silicio dependiendo del estado en el que se encuentre, cristalino, amorfo, poroso, líquido [9,48–58,82,87,118,128–136], lo cual nos permite comparar nuestros resultados.

Usando una supercelda cristalina, construida a partir de la celda unitaria cúbica diamante, con 64 átomos, calculamos la DOS del Silicio cristalino en DMol3 [18] utilizando un conjunto de puntos k de $9 \times 9 \times 9$ y para los orbitales atómicos una base dn o doble numérica, la cual toma un orbital atómico para cada orbital ocupado más un segundo conjunto de orbitales atómicos para los de valencia. La DOS del Silicio cristalino (Figura 5.9) la representamos en un histograma de barras, contando el número de estados existentes en cada intervalo de 0.2 eV. En el nivel de Fermi existe una brecha (LUMO-HOMO) con valor de 1.09 eV, el cual es comparable con el valor 1.17 eV a 0K y 1.11 eV a 300K reportados en Kittel [12]. Al realizar el suavizado del histograma

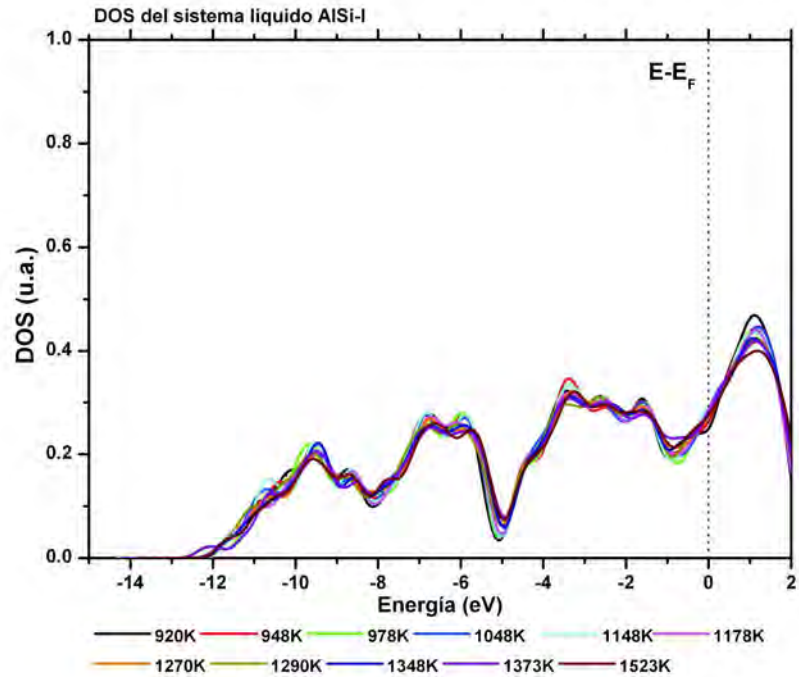


(a)

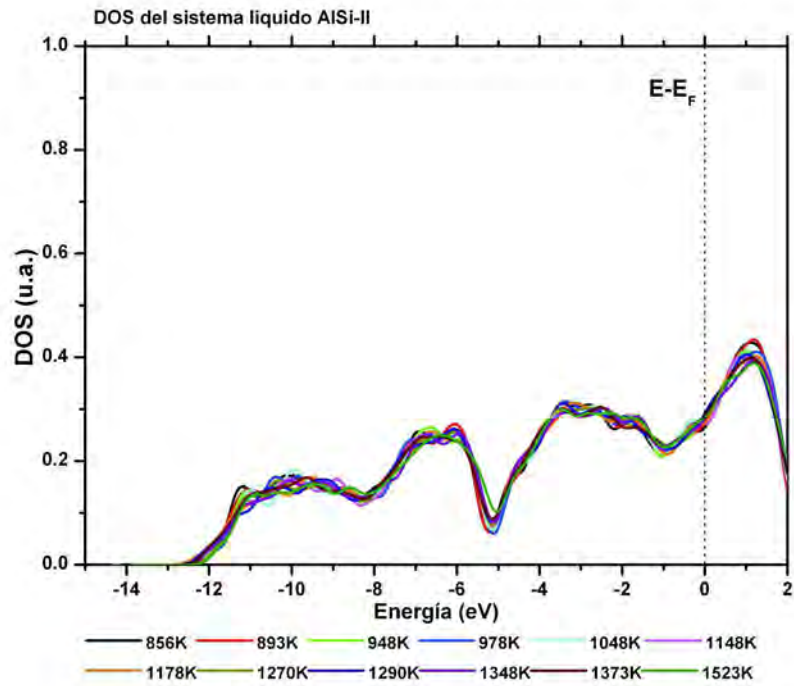


(b)

Figura 5.3: Comparación de la DOS de los sistemas amorfos AISi-I y AISi-II generados a (a) 840K y (b) 920K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.



(a)



(b)

Figura 5.4: DOS para los sistemas líquidos (a) AlSi-I y (b) AlSi-II.

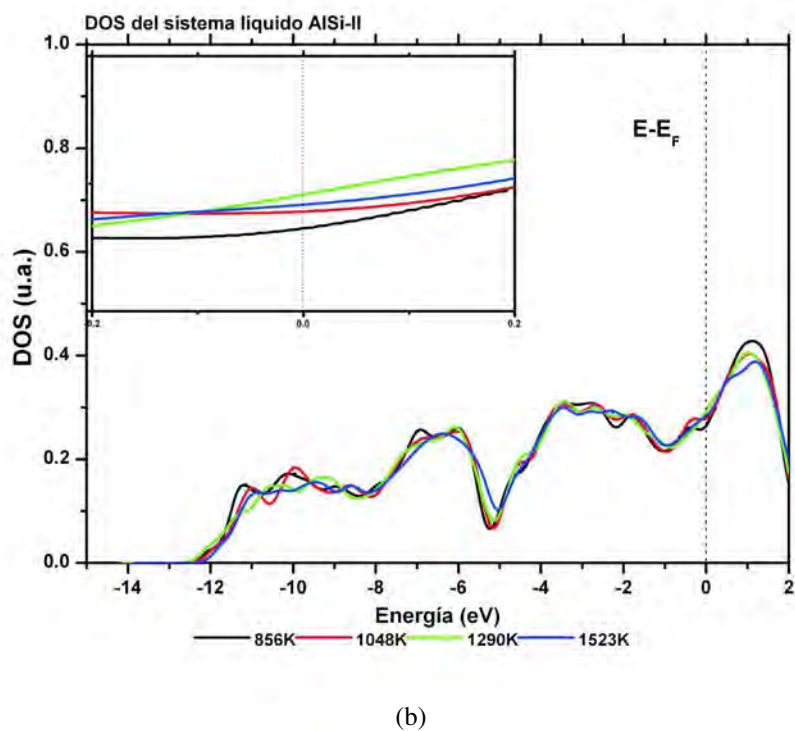
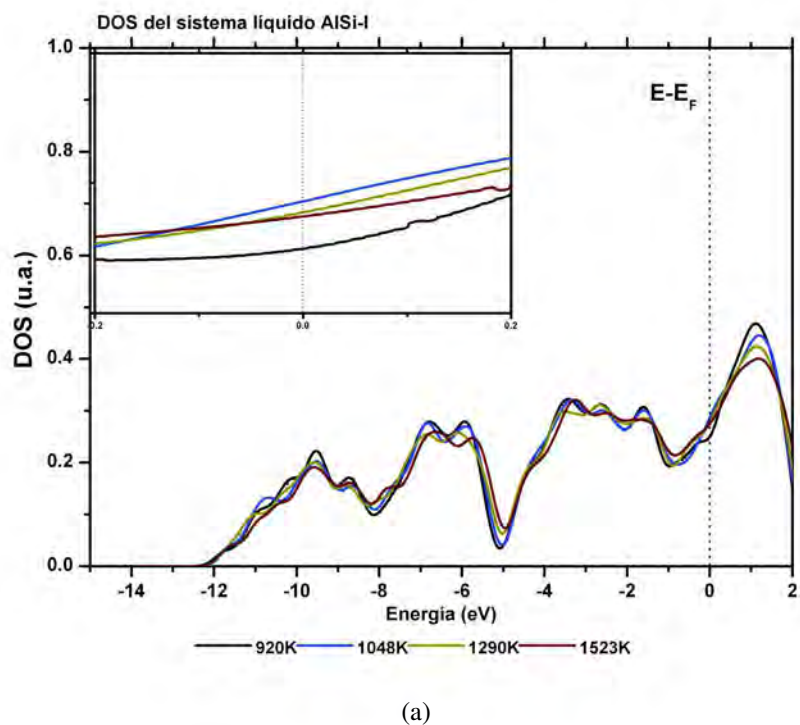
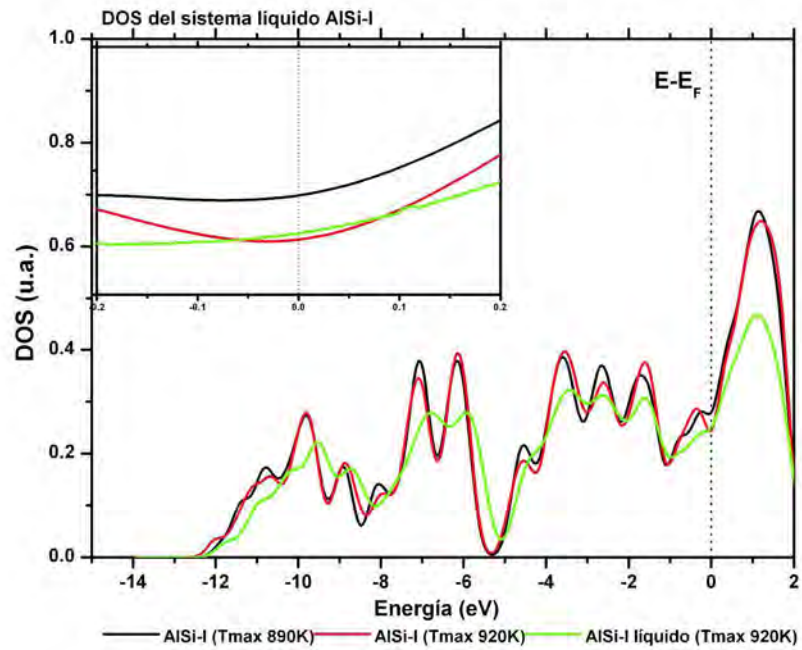
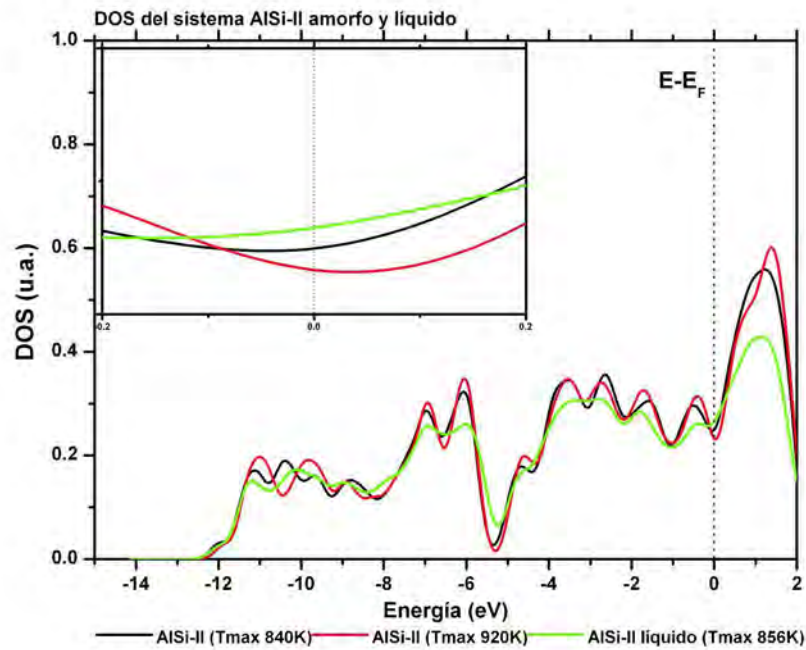


Figura 5.5: DOS del sistema líquido (a) AlSi-I en fase líquida a cuatro temperaturas en el intervalo de 920K a 1523K y (b) AlSi-II en fase líquida a cuatro temperaturas en el intervalo de 856K a 1523K. El recuadro muestra la DOS alrededor del Fermi.

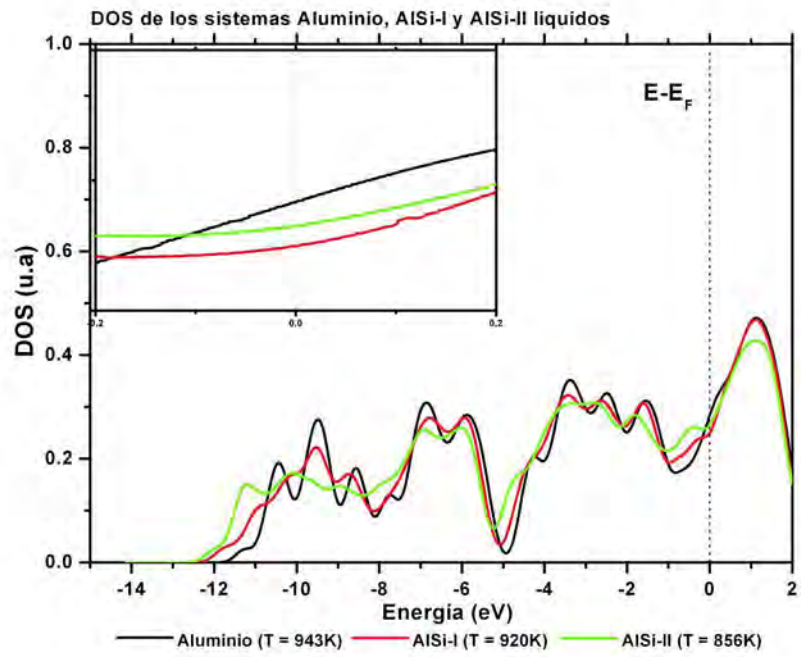


(a)

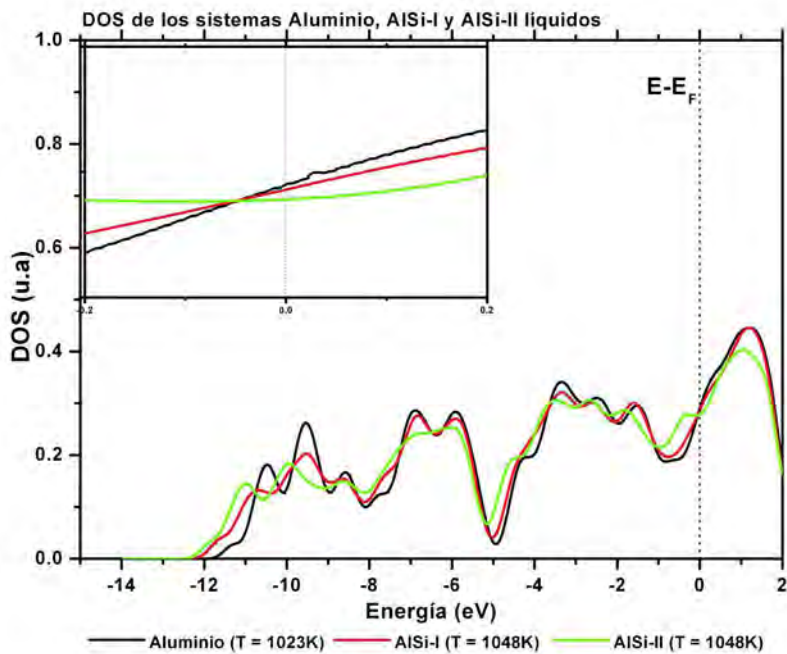


(b)

Figura 5.6: Comparación de DOS del estado amorfo vs líquido del sistema (a) AISi-I y (b) AISi-II. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel Fermi.

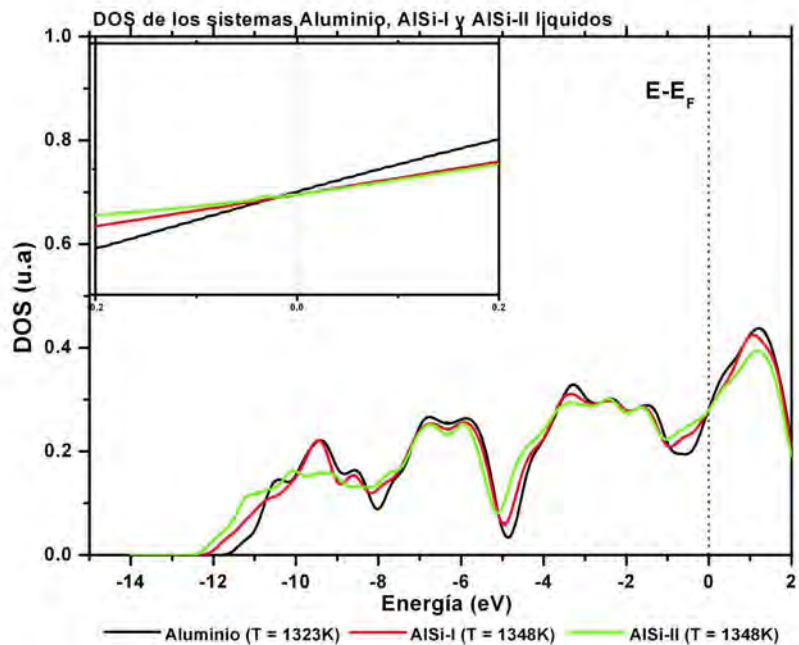


(a)

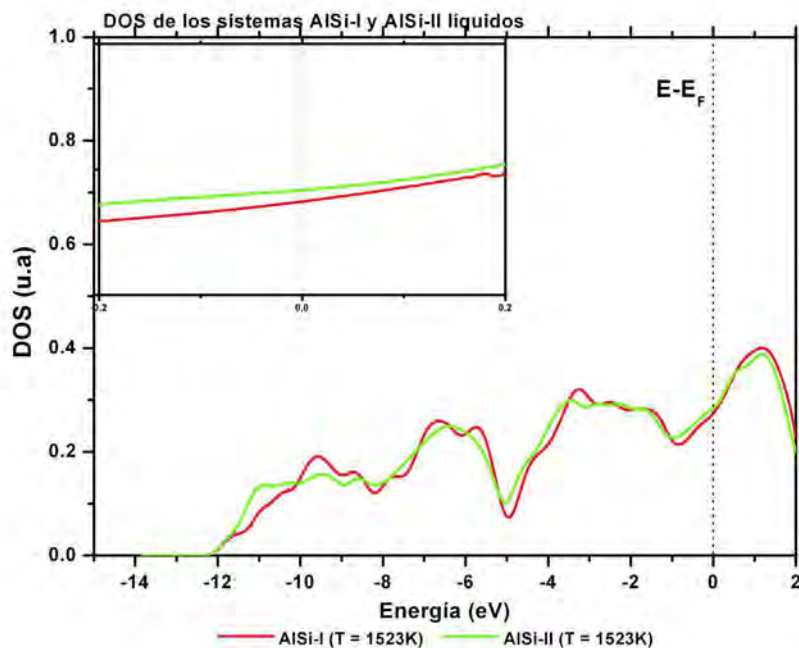


(b)

Figura 5.7: Dos de los sistemas líquidos Aluminio puro, AlSi-I y AlSi-II. (a) temperatura del líquido por encima de la temperatura de *liquidus* de cada sistema y (b) temperatura de líquido de 1048K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.



(a)



(b)

Figura 5.8: DOS de los sistemas líquidos Aluminio puro, AlSi-I y AlSi-II. (a) Temperatura del líquido de 1348K y (b) temperatura del líquido de 1523K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.

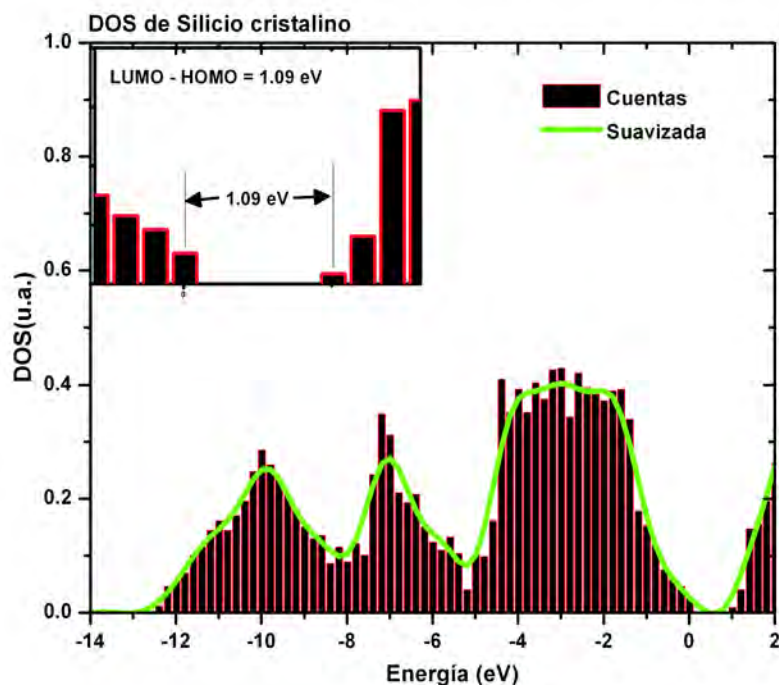


Figura 5.9: DOS del Silicio cristalino. En el recuadro se muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.

pareciera que la curva continua (línea verde) de la DOS muestra estados electrónicos en el nivel de Fermi, sin embargo esto sólo se debe a la aproximación realizada para construir una curva continua de la DOS para poder comparar con la de los sistemas amorfos y líquidos de las aleaciones ricas en Silicio.

En este trabajo el Silicio lo estudiamos en fase líquida en el intervalo de temperatura de 1713K a 2000K. La DOS del sistema Silicio líquido no muestra, de forma marcada, la contribución de los estados electrónicos s, sp y p, como es el caso del Silicio cristalino en la banda de valencia; además, en el nivel de Fermi la DOS del Silicio líquido no exhibe brecha electrónica como aparece en el silicio cristalino, la cual le da la propiedad de semiconductor, pero empieza a manifestarse (ver Figura 5.10). Los estados electrónicos disponibles en el nivel de Fermi, en el Silicio líquido, es debido al mayor número de vecinos próximos que producen la distorsión topológica de la estructura, lo cual podría indicar un carácter metálico.

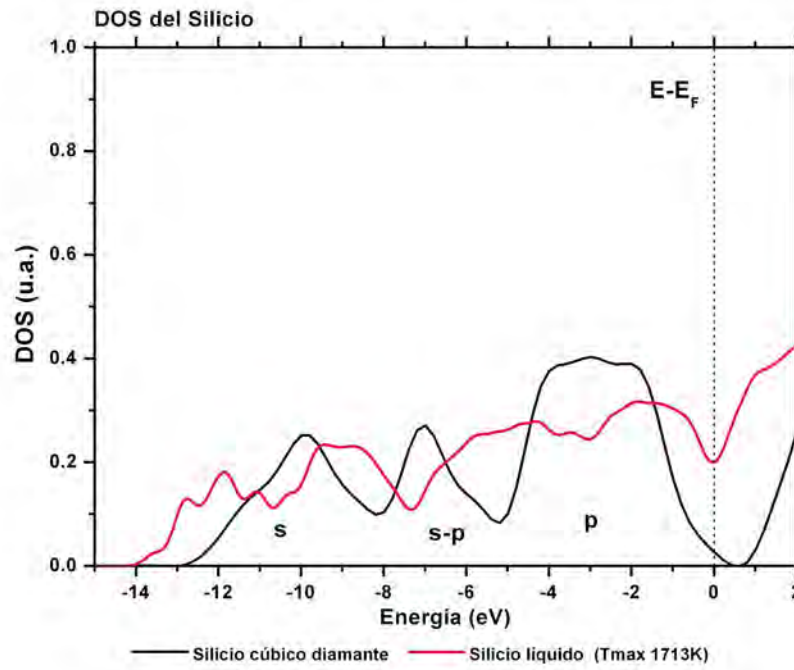


Figura 5.10: DOS de Silicio líquido a 1713K comparado con la fase cristalina.

En el intervalo de temperatura del estado líquido del Silicio parecen no existir cambios en la DOS y, en el nivel de Fermi, no hay un cambio en la profundidad de la pseudobrecha cuando la temperatura varía (ver Figura 5.11). En la fase amorfa de los sistemas SiAl-I y SiAl-II, generados a una T_{max} de 1660K y 1620K respectivamente, la DOS tampoco muestra la estructura de los estados electrónicos s, sp, y p del cristalino. Aún cuando en el nivel de Fermi se observan estados electrónicos, se nota una tendencia a la formación de una brecha (ver Figura 5.12).

En los sistemas desordenados SiAl-I y SiAl-II, líquidos y amorfos, los estados electrónicos en el nivel de Fermi se deben a la distorsión de la topología [9,48–53, 55–59], aunque también podríamos argumentar que es debido a la presencia de Aluminio en el Silicio. Aunque hay que remarcar que la DOS de los sistemas amorfos SiAl-I y SiAl-II son muy parecidas y en el nivel de Fermi parece no existir diferencia en la cantidad de estados electrónicos para ambas estructuras amorfas; es decir, en la fase amorfa la estructura electrónica pareciera ser que no se ve afectada por la concentra-

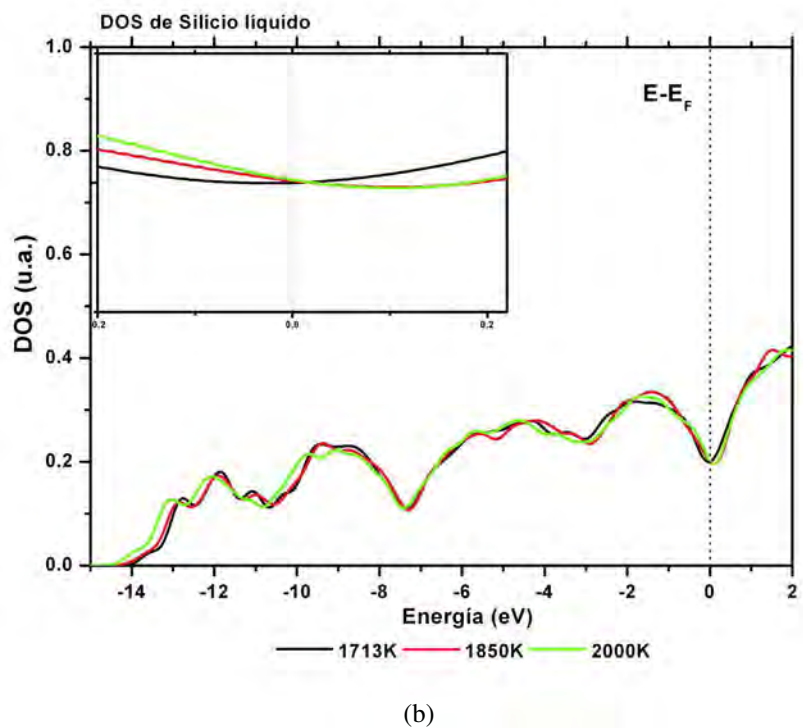
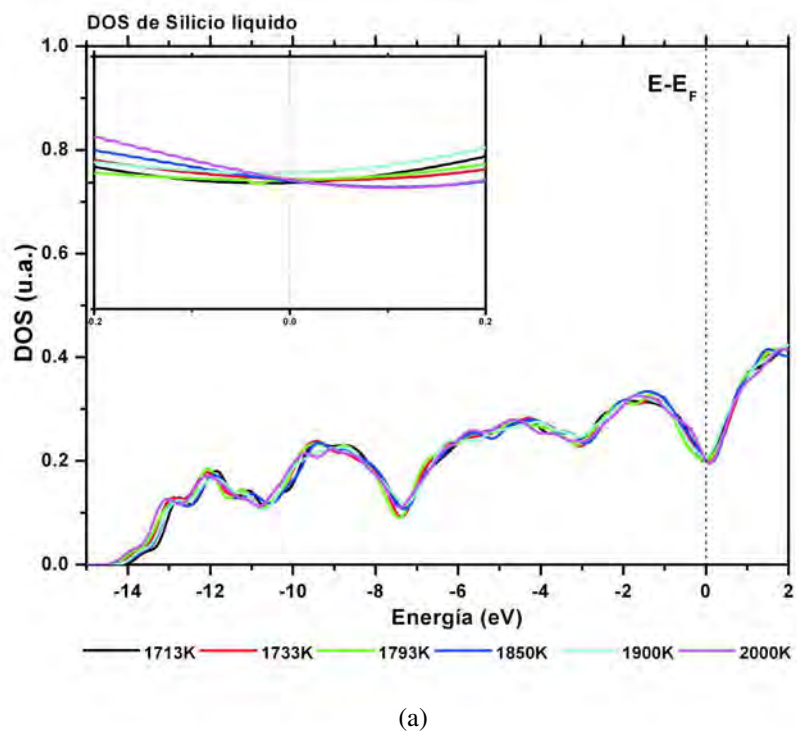
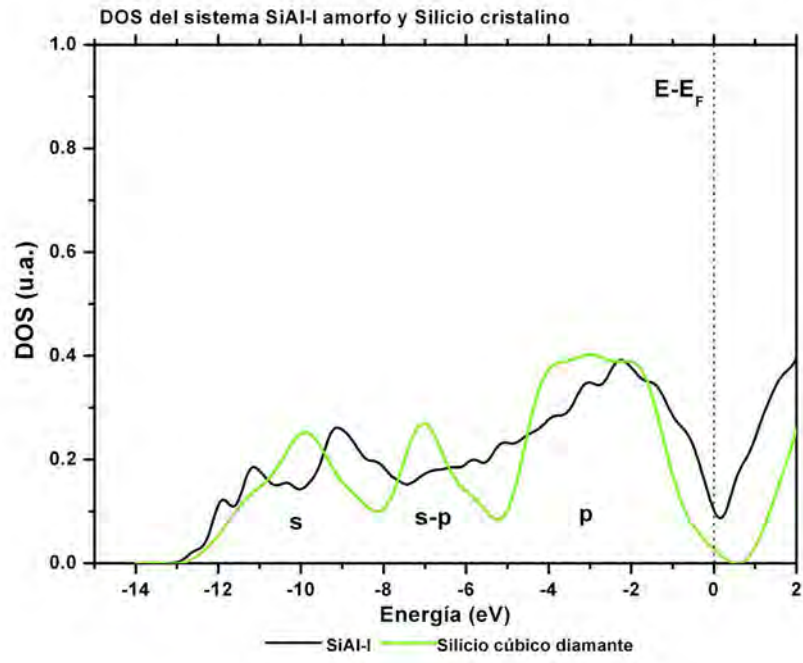
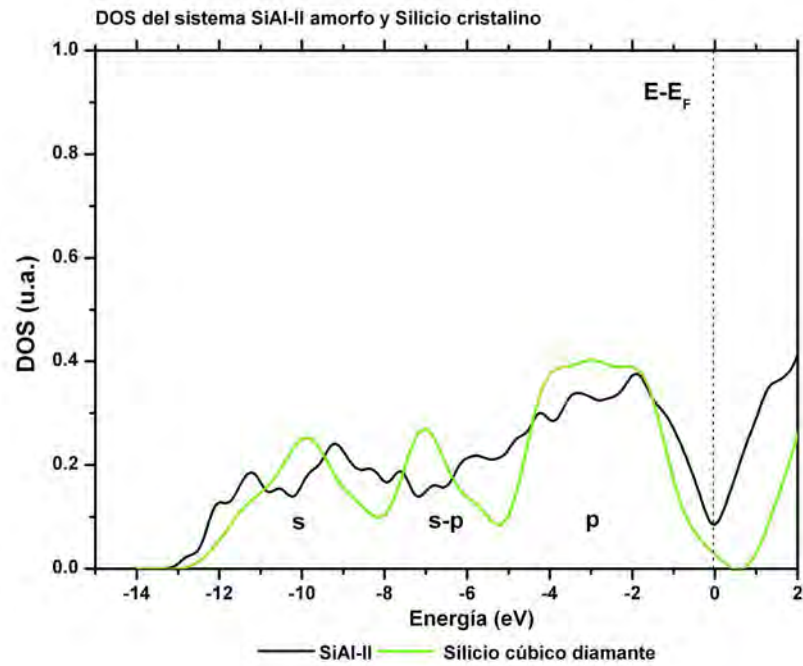


Figura 5.11: DOS de Silicio líquido (a) en el intervalo de temperatura 1713K a 2000K y (b) 1713K, 1850K y 2000K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.



(a)



(b)

Figura 5.12: DOS de los sistemas amorfos (a) SiAl-I generado a T_{max} de 1660K y (b) SiAl-II generado a T_{max} de 1620K, comparada con la del Silicio cristalino (ver Figura 5.9).

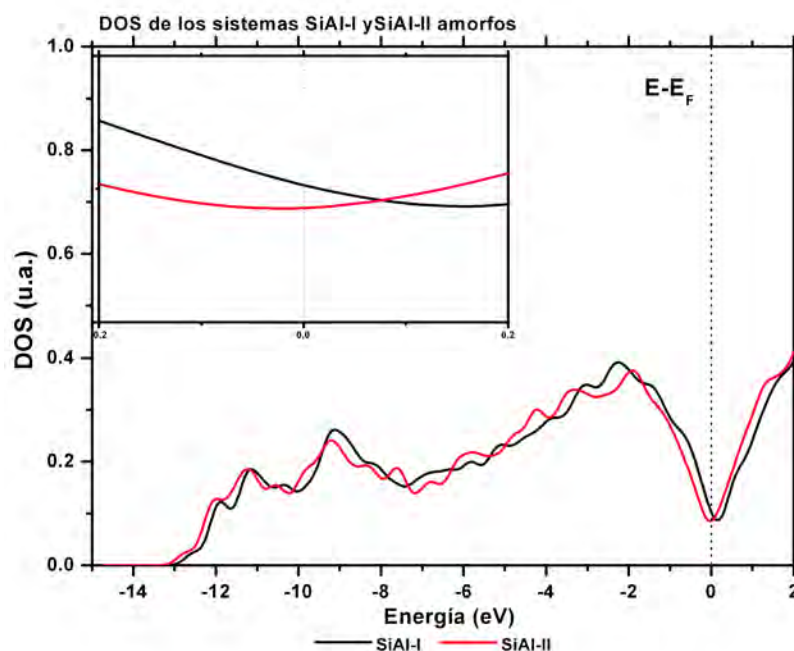
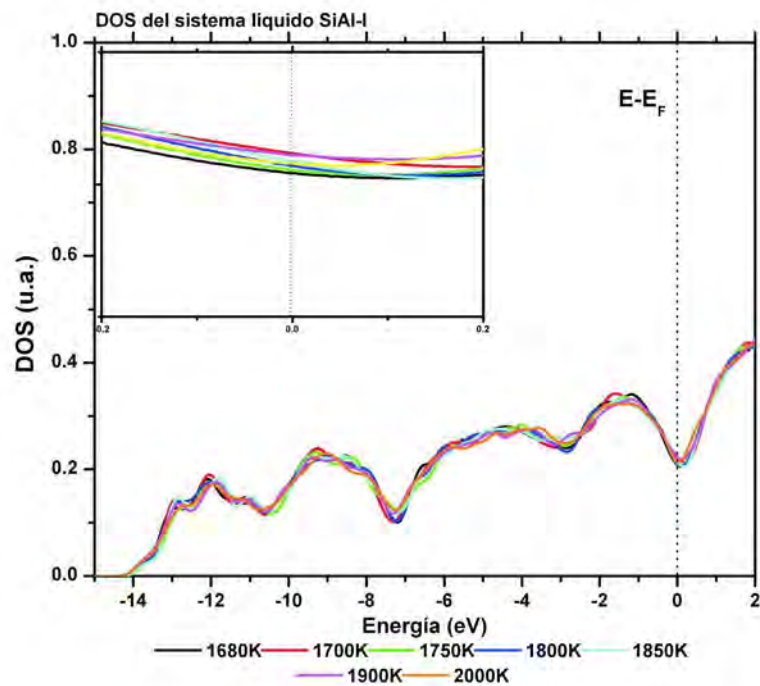


Figura 5.13: Comparación de las DOS de los sistemas amorfos SiAl-I y SiAl-II, generados a una T_{max} de 1660K y 1620K respectivamente. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi donde se puede observar la formación de una pseudo-brecha.

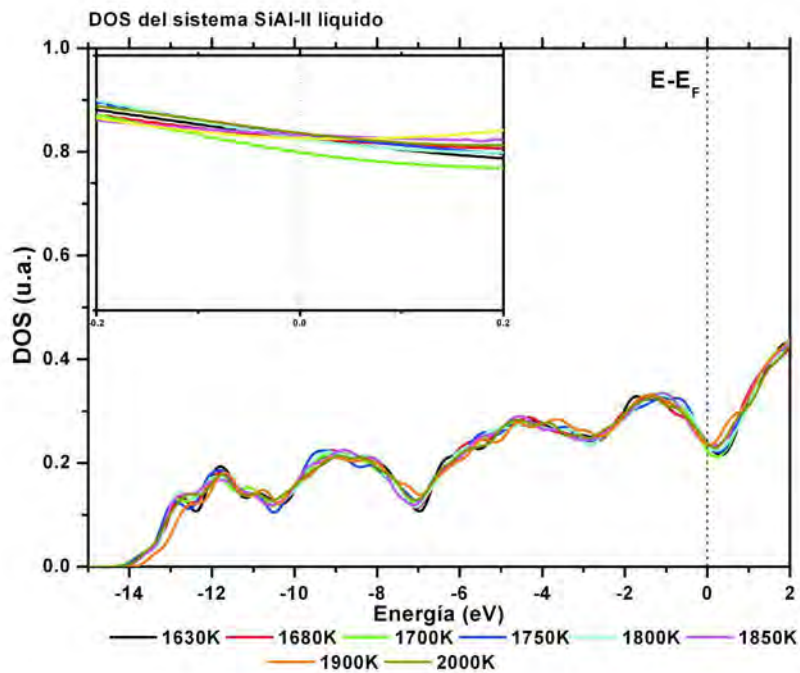
ción de Aluminio en el Silicio, siempre que el Silicio sea el elemento dominante en la aleación (ver Figura 5.13).

En la fase líquida la DOS de los sistemas SiAl-I y SiAl-II, al igual que la DOS de los sistemas líquidos AlSi-I y AlSi-II, muestran un comportamiento suave y en el nivel de Fermi podemos observar una pseudobrecha electrónica (ver figura 5.14), además la DOS muestra menos estructura conforme la temperatura del líquido aumenta y en el nivel de Fermi parece que aumentan los estados electrónicos con el incremento de la misma (ver recuadro interior en la Figura 5.15).

Es importante notar que los sistemas líquidos muestran un comportamiento más característico de un metal que de un semiconductor, ya que en la fase líquida la cantidad de estados electrónicos, en el nivel de Fermi, es mayor que en el amorfo (ver Figura 5.16).

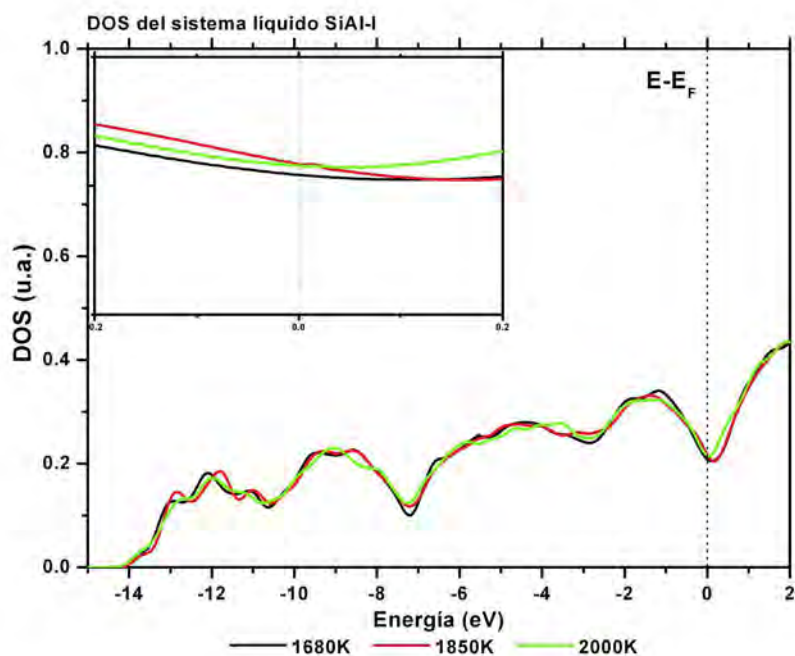


(a)

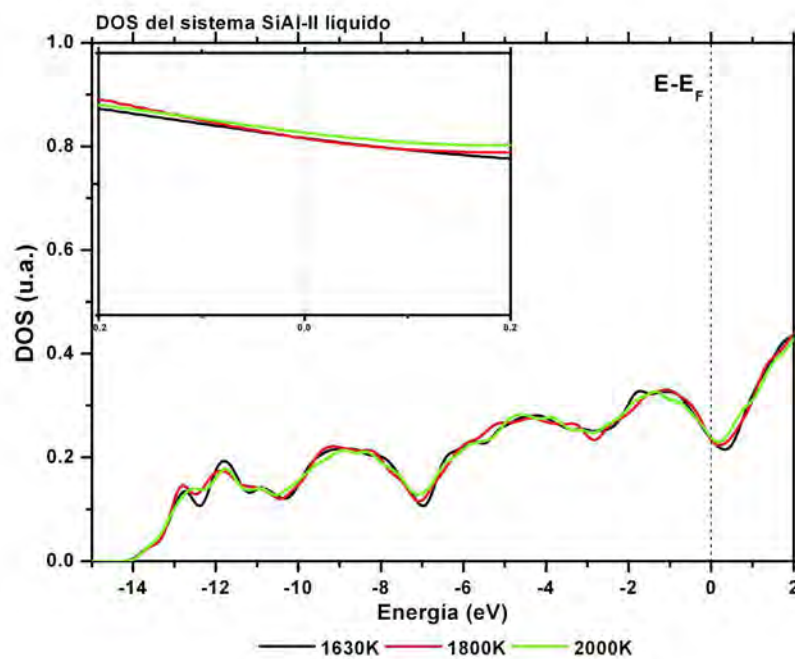


(b)

Figura 5.14: DOS de los sistemas líquidos (a) SiAl-I en el intervalo de temperatura de 1680K a 2000K y (b) SiAl-II en el intervalo de temperatura de 1630K a 2000K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.



(a)

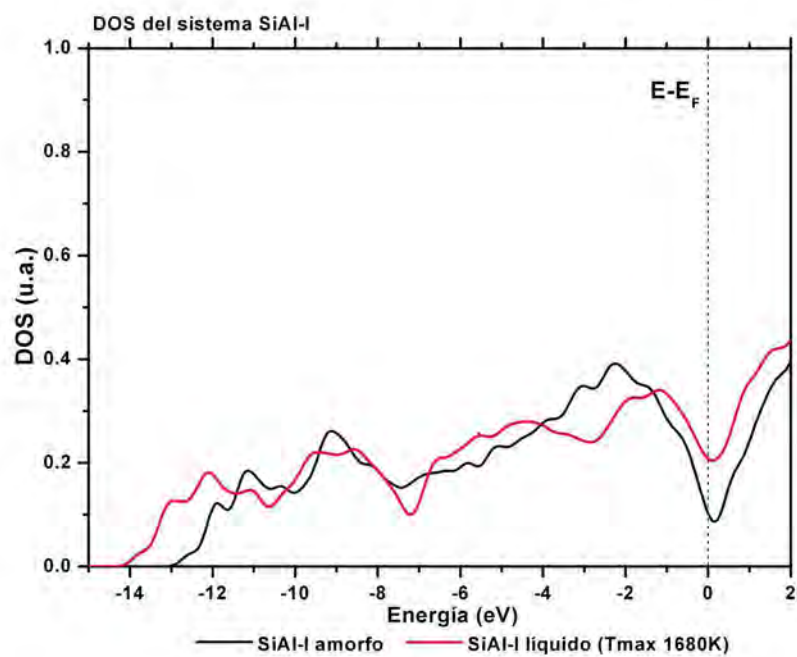


(b)

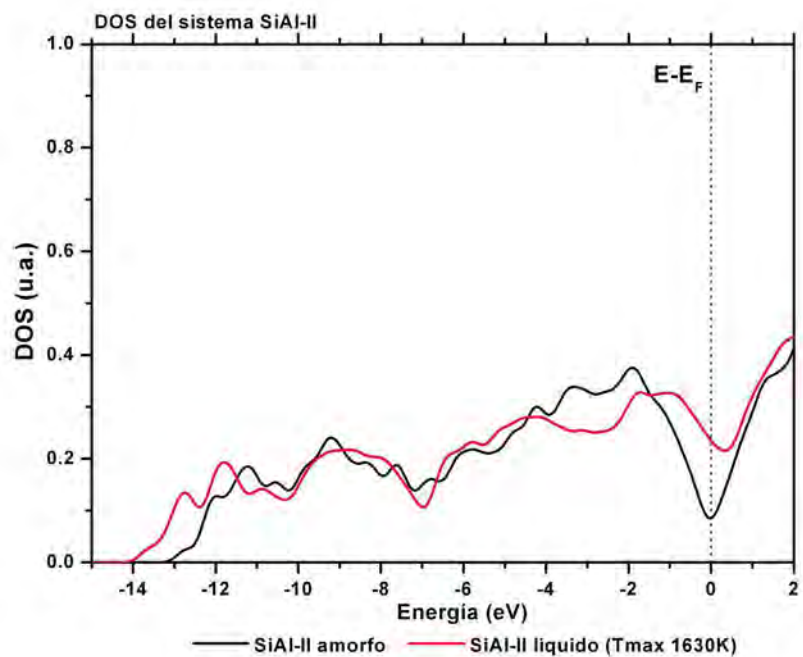
Figura 5.15: DOS de los sistemas (a) SiAl-I para las temperaturas de 1680K, 1850K y 2000K y (b) SiAl-II para las temperaturas de 1630K, 1850K y 2000K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.

A diferencia de los sistemas líquidos Aluminio puro, AlSi-I y AlSi-II, donde se observa estructura en DOS para energías por debajo del nivel de Fermi, en los sistemas líquidos Silicio puro, SiAl-I y SiAl-II, no se observan diferencias importantes aún cuando la temperatura varía (ver Figuras 5.17 y 5.18)

Sin embargo, en el nivel de Fermi existen comportamientos importantes, la cantidad de estados electrónicos disponibles aumenta conforme aumenta la cantidad de Aluminio en Silicio. Comparando con la DOS de los sistemas amorfos SiAl-I y SiAl-II, esto nos sugiere que el Aluminio provee el carácter metálico de la aleación en fase amorfa y líquida.

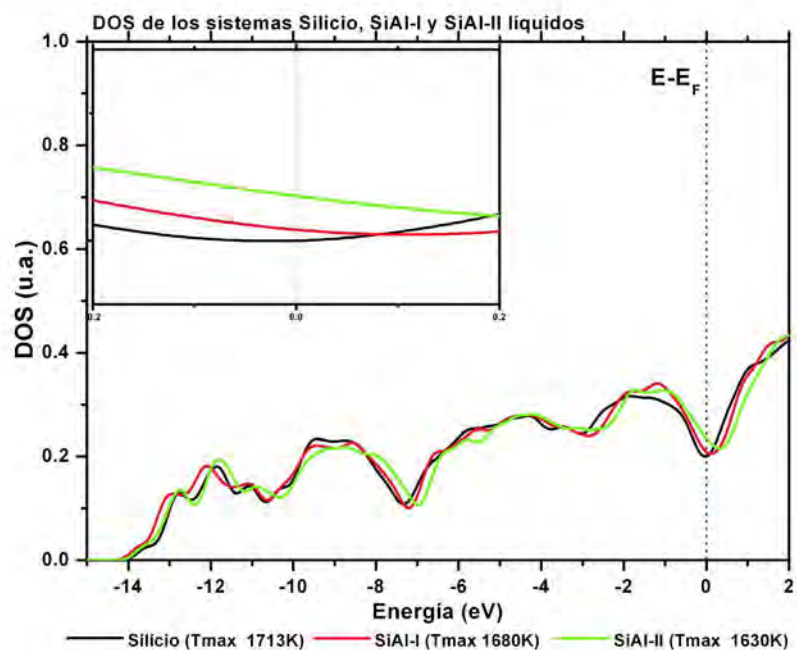


(a)

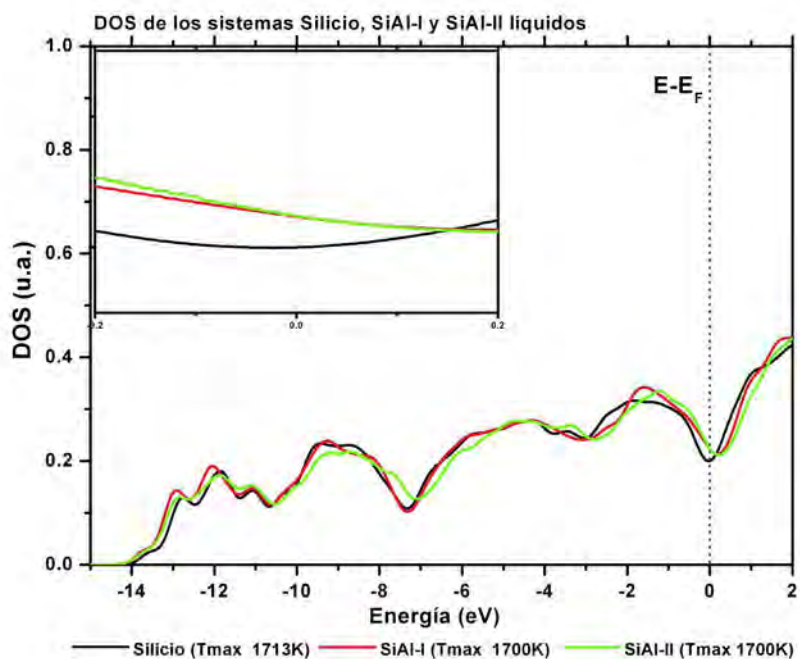


(b)

Figura 5.16: Comparación de la DOS de la fase amorfa vs fase líquida de (a) SiAl-I y (b) SiAl-II.

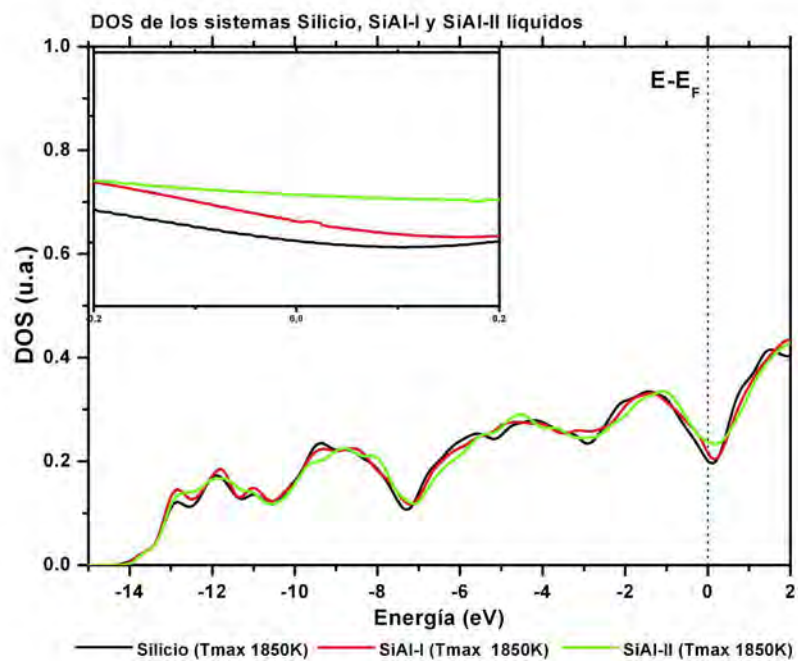


(a)

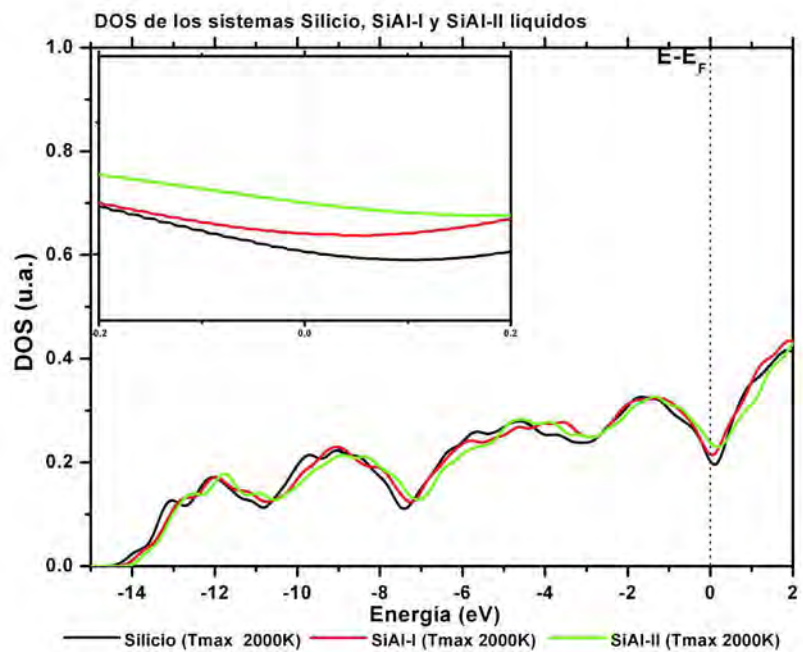


(b)

Figura 5.17: DOS del líquido de Silicio puro, SiAl-I y SiAl-II (a) a temperatura por encima de la temperatura de *liquidus* de cada sistema y (b) a temperatura de 1700K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.



(a)



(b)

Figura 5.18: DOS del líquido de Silicio puro, SiAl-I y SiAl-II (a) a temperatura de 1850K y (b) a temperatura de 2000K. El recuadro muestra la DOS alrededor del nivel de Fermi.

Capítulo 6

Discusión de resultados y conclusiones.

El presente capítulo está dedicado al compendio de los resultados obtenidos, a la discusión y el esbozo de las conclusiones de los mismos para los sistemas basados en Aluminio-Silicio desordenados, amorfos y líquidos, estudiados en este trabajo. Se ordenaron los resultados conforme aparece el tema en la tesis.

6.1. Densidades.

Como se mencionó en la sección 3.3 la densidad de la supercelda es un factor importante para el estudio de sistemas desordenados, amorfos o líquidos, desde el punto de vista computacional. En el caso de los sistemas amorfos la densidad varía alrededor del 2% con respecto al valor cristalino del sistema [57]. Por ello decidimos usar el valor del cristalino para generar las superceldas amorfas. En el caso de los sistemas amorfos SiAl-I y SiAl-II no existen valores experimentales reportados en la literatura, por lo cual estimamos su densidad usando un ajuste lineal y un ajuste cuadrático, tomando como puntos de ajuste los valores experimentales de la densidad de masa de los sistemas cristalinos Aluminio puro, AlSi-I, AlSi-II y Silicio puro. Optamos por el ajuste lineal para la densidad de los sistemas amorfos SiAl-I y SiAl-II debido a que la diferencia entre un ajuste lineal y un ajuste cuadrático es mínimo, como se puede ver en la Figura 3.5.

Sin embargo, en los sistemas líquidos la densidad no es cercana a la del cristalino; por ejemplo, el Aluminio cristalino puro tiene una densidad de 2.70 gcm^{-3} y en el líquido varía de 2.27 gcm^{-3} a 2.38 gcm^{-3} en el intervalo de 937K a 1323K [76–78];

en el Silicio cúbico diamante la densidad toma un valor de 2.33 gcm^{-3} [146] y en el líquido varía de 2.57 gcm^{-3} a 2.60 gcm^{-3} [79,80]; para la aleación correspondiente al punto eutéctico AlSi-II se reportan valores de la densidad que varían de 2.08 gcm^{-3} a 2.68 gcm^{-3} en el intervalo de temperatura de 856K a 1373K [62,63], los valores experimentales se reportan en las Tablas 4.1 y 4.2, las fluctuaciones de los valores reportados en el líquido pueden deberse a limitantes de la técnica experimental, como se puede ver en los valores de la aleación líquida AlSi-II. Debido a este inconveniente buscamos una forma alterna para estimar la densidad del líquido, una forma que se exploró fue realizar una DM Parrinello-Ralman [69], la cual no funcionó debido al tamaño de la supercelda y a la limitante de *Hardware* al que tenemos acceso. Este inconveniente lo superamos con el proceso de optimización de volumen que propusimos en este trabajo doctoral; para mayor referencia ver la sección 3.3. Este método se realiza usando una DM que implementa la aproximación de Harris [38] así como el proceso SDMT, en el que llevamos a cabo una optimización de volumen, este proceso se realizó de forma repetitiva obteniendo que la densidad atómica estimada tiende más al valor experimental en cada repetición del proceso de optimización de volumen, pero el realizar este proceso repetitivo tiende a ser costoso computacionalmente. Sin embargo, los valores de la densidad obtenidos de la primera optimización son comparables con los resultados experimentales existentes [61] para los sistemas líquidos AlSi-II, Aluminio puro y Silicio puro (ver Tablas 4.1 y 4.2). Para los sistemas que estudiamos los valores obtenidos también son comparables con los valores experimentales reportados en la literatura [63,67,68,76,77,79,117,129]. Por ello decidimos usar los valores obtenidos de la primera optimización de volumen para ajustar la densidad de las superceldas sometidas a la DM para generar la fase líquida.

6.2. Procesos térmicos y coeficiente de difusión (D)

El proceso térmico SD demostró generar buenas estructuras amorfas de sistemas semiconductores [9,48–53,55–58], aunque para los sistemas metálicos desordenados, generados con este proceso, se observan remanentes del cristalino [60]. Utilizando este proceso como base realizamos modificaciones obteniendo el proceso SDM con el cual pudimos generar estructuras desordenadas de los sistemas metálicos ricos en Aluminio [8] y para generar sistemas en la fase líquida propusimos un método al que deno-

minamos SDMT; dichos procesos térmicos se explican en el capítulo 3 sección 3.2.

Uno de los inconvenientes de estudiar líquidos es que no existe una estructura rígida como tal que se les pueda asociar. Aunque son sistemas desordenados la topología cambia constantemente y por llamarlo de alguna forma nos referiremos a la estructura dinámica del líquido. Esa es la razón por la cual en el proceso SDMT se deja al sistema a temperatura constante durante 200 pasos computacionales y tomamos un conjunto de posibles computacionales estructuras obtenidas al final de la DM, a las que se les calculan diferentes propiedades dinámicas para poder caracterizarlas como líquidos. La medida física que usamos para apoyar la conclusión de que el sistema que generamos está en la fase líquida es el coeficiente de autodifusión D , el cual se obtuvo de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio o msd (por sus siglas en inglés) (ver sección 3.5).

Las curvas msd obtenidas para nuestras DMs, usando el proceso SMDT, muestran un comportamiento lineal, lo cual caracteriza a un líquido [72] (ver Figura 3.12); además los valores del coeficiente D obtenidos son comparables con los valores reportados en la literatura [10,73,83–92,94,99,120] y la autodifusión del sistema en la fase líquida depende de la temperatura del líquido, aumentando con la temperatura (ver Figura 4.15).

6.3. FDRs, número de coordinación N_C y DAPs.

Algunas de las FDRs de los sistemas líquidos obtenidas de nuestras DMs son comparadas con las FDRS experimentales tomadas de la base de datos de la Universidad de Tohoku, Japón [76], Takeda [114] y Waseda *et al.* [129]. El acuerdo de nuestros resultados con el experimento es realmente excepcional (ver Figura 4.18), implicando que las FDRs de los sistemas de los cuales no existe la contraparte experimental describen de forma correcta un sistema desordenado.

Las FDRs de nuestros sistemas desordenados ricos en Aluminio reproducen la característica de vidrios metálicos [60,71], mostrando dos máximos en el primer pico y el comportamiento bimodal del segundo pico en la FDR [60] (ver secciones 4.4 y 4.5). Además la existencia de un abultamiento, al cual llamamos *shoulder*, a la derecha del primer pico es característico de estos sistemas. Los máximos del primer pico se localizan en 2.75 Å y 2.85 Å, el *shoulder* en 3.35 Å y la bimodalidad del segundo pico

en 4.85 Å y 5.45 Å y, a diferencia de la FDR del Silicio amorfo [146], el *minimum minimorum* de la FDR-t no toma el valor de cero, lo que hace que el cálculo del N_c no se pueda realizar de forma directa como en el caso del Silicio amorfo.

Las FDRs de nuestros sistemas amorfos ricos en Silicio reproducen las características de un semiconductor amorfo, el cual muestra que el primer pico de la FDR-t es bastante simétrico [146] y el *minimum minimorum* alcanza el valor de cero, definiendo de forma directa el número de átomos existentes como primeros vecinos. El primer pico de la FDR-t, muestra un máximo localizado en 2.35 Å en el sistema AlSi-II (posición correspondiente al Silicio amorfo [146]) y 2.45 Å en el sistema AlSi-II, (esto quizá debido a que la existencia de Aluminio comienza a ser importante). Sin embargo el segundo pico de la FDR-t solo muestra un máximo como en el Silicio amorfo, lo cual implica que la topología del sistema es dominada por la topología del Silicio amorfo (ver sección 4.7).

Las FDRs de los sistemas líquidos, debido a la forma en que se construyen, son muy suaves en comparación con las de los amorfos (ver capítulo 4). En el caso de los líquidos de Aluminio puro y aleaciones ricas en Aluminio, el primer pico de la FDR total tiene un máximo en 2.75 Å, un *shoulder* en 3.35 Å y el segundo pico pierde la bimodalidad observada en el amorfo. En los líquidos de Silicio puro y aleaciones ricas en Silicio el máximo del primer pico se localiza en 2.55 Å y el segundo pico, al igual que en el amorfo, tampoco muestra la bimodalidad de los amorfos ricos en aluminio; es decir, la bimodalidad del segundo pico es propia de los sistemas amorfos. Las FDRs líquidas de los sistemas ricos en Silicio muestran un *shoulder* en la posición de 3.35 Å el cual evoluciona con la temperatura.

El hecho de que los picos de la FDR-t del líquido sean mas anchos y su altura sea menor comparada con el amorfo, es debido al desorden estructural inducido por la temperatura en el líquido dando una estructura dinámica que se encuentra en evolución constante. Esto implica que el cálculo del N_c sea ambiguo.

El ordenamiento de corto alcance en los sistemas ricos en Aluminio, amorfos y líquidos, es de tipo icosaedral y este es más marcado en el amorfo y disminuye en el líquido (los resultados de la DAP se muestran en las secciones 4.3, 4.4 y 4.5). La FDR-t y la FDR-p AlAl presentan bimodalidad en las aleaciones amorfas ricas en Aluminio (esta bimodalidad es característica de la mayoría de los metales amorfos [7]). Las FDRs de la fase líquida son suaves y el segundo pico no exhibe bimodalidad, por lo cual se sugiere que la distribución atómica es más homogénea; en la DAP esta tiende a

“aplanaerse” conforme la temperatura incrementa.

Pero en el caso de los sistemas ricos en Silicio, en el amorfo el ordenamiento dominante es el tetraedral y cambia en el líquido con dos estructuras que coexisten, una tipo cuboctaedral (o FCC) y una tipo hexaedral (o SC) lo cual permite que el número de coordinación aumente y esto se refleja en las propiedades electrónicas de un sistema conductor. Otra característica remarcable es que cuando se incrementa la temperatura pareciera que el ordenamiento a corto alcance es dominado por el ordenamiento de los líquidos ricos en Silicio (ver secciones 4.6, 4.8 y 4.9).

El método que proponemos para realizar el cálculo del N_c , un proceso de desconvolución de la FDR explicado en el capítulo 3, ha probado ser una herramienta importante para estudiar el ambiente atómico promedio a corto alcance, reportando que el número de coordinación de los amorfos ricos en aluminio varía entre 11 y 12 átomos (12 primeros vecinos es el número de coordinación del aluminio cristalino), mientras que para el silicio es entre 3 y 4 átomos (4 primeros vecinos es el número de coordinación del silicio cristalino tipo diamante), sin embargo, en la fase líquida el número de coordinación de los sistemas ricos en aluminio disminuye ligeramente, ~ 10 , y el número de coordinación de los ricos en silicio aumenta drásticamente, de 6 a 8 primeros vecinos; además, muestra una brecha incipiente que significa que el material es un semiconductor en ciernes.

6.4. Propiedades electrónicas.

Los amorfos ricos en Aluminio son sistemas metálicos, donde el Silicio juega un papel importante, ya que conforme aumenta la concentración de Silicio los estados electrónicos en el nivel de Fermi disminuyen, formando una pseudobrecha electrónica (ver sección 5.1).

Los sistemas amorfos ricos en Silicio muestran características de un material tipo semiconductor [146] y al haber aluminio en el Silicio se generan estados electrónicos en la brecha, permitiendo que a altas concentraciones de aluminio el sistema exhiba características de un material metálico [142–144].

En los líquidos ricos en Aluminio, observamos que si bien afecta el Silicio la densidad de estados electrónicos (ver Figuras 5.7 y 5.8) la variación de la temperatura es más determinante (ver Figuras 5.4 y 5.5).

En los sistemas líquidos ricos en Silicio no existe brecha en el nivel de Fermi, lo cual se debe a la pérdida de direccionalidad del enlace, es decir, el ordenamiento de corto alcance en el líquido no es de tipo tetraedral (una explicación plausible la esbozamos en el apéndice B). Aunque la temperatura modifica el ordenamiento de corto alcance, en el líquido su estructura no permanece estática, sino que evoluciona continuamente y aunque pudiera darse el enlace covalente (debido a la proximidad entre átomos) este se rompe por las fluctuaciones térmicas en el líquido. Por lo anterior la variación de la temperatura de la fase líquida no afecta notoriamente la estructura electrónica de los sistemas líquidos ricos en Silicio(ver Figuras 5.14 y 5.15).

Apéndice A

Dinámica Molecular.

La Dinámica Molecular (DM) es el proceso de simulación numérica que describe la evolución temporal y espacial de un conjunto de partículas mediante la integración de las ecuaciones de movimiento que los rigen. En la DM se usan varias aproximaciones:

1. **Aproximación de Born-Oppenheimer.** En esta aproximación se separan los grados de libertad electrónicos y nucleares, con base en el argumento de que la masa de los electrones es mucho más pequeña que la masa de los núcleos atómicos y los electrones responden casi instantáneamente a los cambios de las posiciones de los núcleos atómicos [121]. Esta es una buena aproximación para sistemas donde no existe un fuerte acoplamiento electrón-fonón (electrón-red), por lo que podemos decir que los electrones siempre están en su estado base, aún cuando los átomos del sólido estén vibrando térmicamente. Esto significa que las posiciones de los núcleos atómicos son parámetros que aparecen en el potencial de la ecuación de Schrödinger definiendo la función de onda de los electrones. Es decir, que la función de onda total de sistema $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ puede escribirse como el producto de una función de onda que solo depende de la contribución electrónica $\Psi^e(\mathbf{r},\mathbf{R})$ y otra función de onda que depende solo de la contribución de los núcleos $\Psi^n(\mathbf{R})$.

$$\Psi(\mathbf{R}) = \Psi^e(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi^n(\mathbf{R}) \quad (\text{A.1})$$

Así, para cada conjunto de posiciones nucleares se puede resolver la ecuación de Schrödinger determinando la contribución energética electrónica y la contribución nuclear por separado, determinando así la energía del sistema. Por lo tanto,

tenemos una superficie de energía $V(\mathbf{R})$ para cada configuración de los núcleos atómicos, a partir de la cual se pueden determinar las fuerzas que actúan sobre los mismos.

2. **Se considera al núcleo como una partícula clásica en una superficie energética.** En la interpretación Newtoniana la dinámica del movimiento translacional de una partícula esférica i es causada por una fuerza \mathbf{F}_i ejercida por algún agente externo; es decir, que el movimiento y la fuerza aplicada están explícitamente relacionadas a través de la segunda ley de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m\ddot{\mathbf{R}}_i, \quad (\text{A.2})$$

donde m es la masa de la partícula y se asume independiente de la posición, velocidad y tiempo. La aceleración está dada por:

$$\ddot{\mathbf{R}}_i = \frac{d^2\mathbf{R}_i}{dt^2}, \quad (\text{A.3})$$

donde R_i es el vector de posición de la partícula.

Considerando el núcleo como una partícula clásica, se reemplaza la ecuación de Schrödinger por la ecuación de Newton para determinar las posiciones de los núcleos:

$$\mathbf{F} = m\frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{R}), \quad (\text{A.4})$$

donde \mathbf{F} se obtiene de la superficie energética. Esta ecuación diferencial se puede resolver numéricamente para determinar las trayectorias de los núcleos en la superficie energética.

3. **Obtención de las fuerzas interatómicas.** Existen principalmente tres formas de obtener las fuerzas interatómicas a partir de superficies energéticas $V(\mathbf{R})$:

a) Utilizando $V(\mathbf{R})$ analíticos basados en formas funcionales clásicas *ad hoc* y ciertas suposiciones.

- b) Utilizando $V(R)$ analíticos con formas derivadas de la mecánica cuántica que proporcionan parámetros que se incorporan a los potenciales empíricos.
- c) Fuerzas obtenidas directamente de cálculos mecánico-cuánticos de la estructura electrónica que no requieren el uso de parámetros empíricos.

El procedimiento más comúnmente usado en *a)* y *b)* es 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 *c)* elimina la necesidad de elegir una forma funcional, pero generalmente requiere de más recursos computacionales además de tener que elegir algunos otros parámetros atómicos, como el tipo de bases a usar, el radio de corte (r_c), etc. En general el escoger uno u otro tipo de potencial interatómico depende de una serie de factores, como el enlace a modelar (metálico, covalente, iónico, etc.), el grado de exactitud (química vs mecánico-estadística), la transferibilidad (habilidad para describir muchas situaciones de enlace), los requerimientos en tamaño (100 vs 1000 átomos) y tiempo (100 fs vs 100 ns).

Una vez que han sido determinadas las fuerzas interatómicas en el sistema, el problema principal es transformar una ecuación diferencial (ecuación A.4) en una ecuación de diferencias finitas que pueda ser resuelta iterativamente. Para esto existen una serie de algoritmos que permiten integrar las ecuaciones de movimiento de los átomos interactuantes y seguir su trayectoria. Estos métodos se basan en diferencias finitas en donde el tiempo es discretizado en una red finita, en la cual la distancia entre puntos consecutivos de la red se conoce como tiempo de paso de la simulación Δt . Grosso modo se describen algunos pasos para resolver la ecuación A.4:

- a) Se expande $\mathbf{R}(t + \Delta t)$ en series de Taylor

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{3} \mathbf{a}(t) + \dots \quad (\text{A.5})$$

donde $\mathbf{v}(t)$ es la velocidad y $\mathbf{a}(t)$ es la aceleración.

- b) Se despeja $\mathbf{a}(t)$ de la ecuación A.5 y se substituye en la ecuación de Newton (ecuación A.4)

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}(t) = \frac{3m}{\Delta t^2} \left[\mathbf{R}(t + \Delta t) - \mathbf{R}(t) - \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) \right] \quad (\text{A.6})$$

c) La ecuación A.6 se rearrregla de la siguiente forma

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{3m} \mathbf{F}. \quad (\text{A.7})$$

Por lo tanto, dada la fuerza, la velocidad y la posición actual de la partícula, es posible determinar la posición al tiempo $t + \Delta t$. Mediante un proceso iterativo, la evolución temporal del sistema se puede seguir para tiempos largos. Este tipo de aproximaciones funciona mejor para simulaciones con tiempos de paso pequeños, del orden de 1 a 10 fs.

Una vez que se ha definido la dinámica del sistema, debemos asegurar que ésta refleje las propiedades de un sistema real. Uno de los problemas más comunes en la DM es considerar al sistema en contacto con un baño térmico, el cual puede estar a temperatura constante o variable, esto implica la necesidad de un termostato para la dinámica del sistema y, ante todo, una forma de determinar la temperatura T asociada al sistema. Sin embargo, la temperatura se encuentra relacionada directamente con la energía cinética K del sistema, a través del Teorema de Equipartición. Asignando $\frac{k_B T}{2}$ a cada grado de libertad, entonces tenemos que

$$K = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle v_i^2 \rangle, \quad (\text{A.8})$$

es decir, la función principal del termostato es agregar o remover calor del sistema lo cual puede hacerse mediante un reescalamiento de las velocidades, que incrementa o disminuye la temperatura, posibilitando realizar cada paso de la simulación.

Apéndice B

Los cristalinos.

En el presente apéndice se muestran los resultados de la estructura electrónica del Silicio puro cristalino usando diferentes celdas para el cálculo: cúbica diamante (estructura de mínima energía del Silicio), cúbica simple y cúbica centrada en las caras. También se modificó la densidad de las celdas, ajustando el valor de las celdas a la densidad del Silicio cristalino de 2.33 gcm^{-3} , Silicio líquido 2.70 gcm^{-3} y Silicio de alta densidad 3.00 gcm^{-3} para el caso de la celda cúbica diamante.

La DOS del Silicio cúbico diamante muestra una brecha con valor de 1.09 eV (Figura B.1 (a)) en el nivel de Fermi, esta brecha se angosta conforme incrementamos la densidad de la celda; sin embargo, este no es un factor preponderante para que la cantidad de estados en el nivel de Fermi sean los necesarios para que la brecha desaparezca como se observa en la DOS del Silicio líquido (ver Figura 5.11). , de tal modo que . Al cambiar la densidad de la celda el valor de la brecha disminuye cuando la densi

Sin embargo, cuando cambiamos la estructura cristalina del Silicio por una estructura hipotética tipo FCC o SC la brecha de la DOS en el nivel de Fermi desaparece (Figura B.1 (b) y (c)) y cuando cambiamos la densidad del cristalino por la densidad del líquido la DOS, en el nivel de Fermi, cambia de forma mínima.

Entonces para los sistemas de Silicio, con las variantes antes mencionadas, podemos concluir lo siguiente:

- La densidad del sistema (propiedad del bulto) no es la causa preponderante para que la brecha de la DOS, en el nivel de Fermi, desaparezca (ver Figura B.1 (a)).
- La modificación de la geometría del Silicio es responsable de que la brecha, en

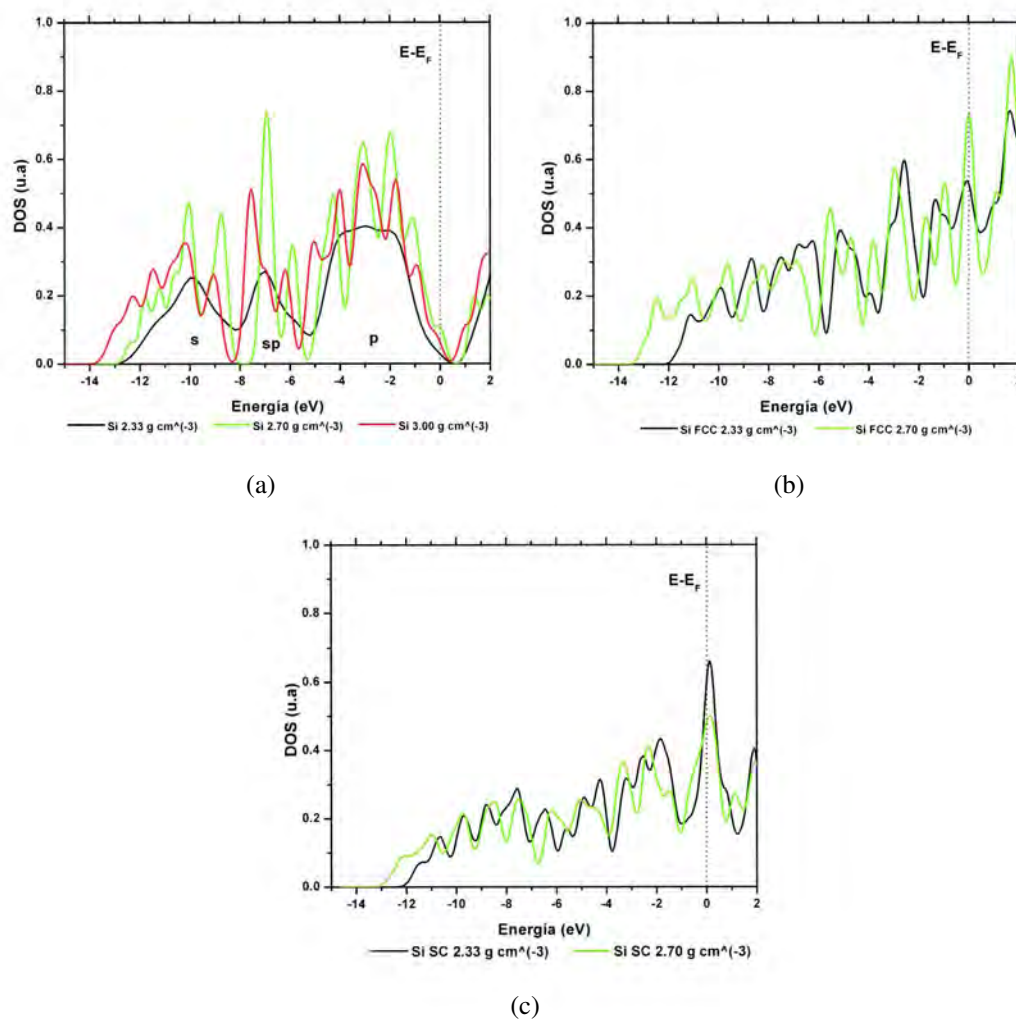


Figura B.1: DOS de Silicio puro (a) celda cúbica diamante, (b) celda cúbica centrada en las caras y (c) celda cúbica simple. La densidad del líquido se tomó de la siguiente manera: densidad del cristalino 2.33 gcm⁻³(línea negra), densidad del líquido 2.70 gcm⁻³ (línea verde) y Silicio de alta densidad 3.00 gcm⁻³ (línea roja).

el nivel de Fermi, desaparezca (ver Figura B.1)

Una explicación plausible de que no exista brecha en la DOS de los sistemas líquidos ricos en Silicio, es la pérdida de direccionalidad del enlace, es decir, el ordenamiento de corto alcance que domina no es tipo tetraedral como el que existe en los sistemas amorfos ricos en Silicio (ver secciones 4.7, 4.6, 4.8 y 4.9).

Bibliografía

- [1] Greer, A.L.; Ma, E. Bulk Metallic Glasses: At the cutting edge of metals research, *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 611-614.
- [2] Duwez, P.; Willens, R.H.; Klement Jr., W. Continuous series of metastable solid solutions in Silver-Copper alloys. *J. Appl. Phys.* **1960**, 31, 1136-1137.
- [3] Klement Jr., W.; Willens, R.H.; Duwez, P. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. *Nature* **1960**, 187, 869-870.
- [4] Inoue, A. Amorphous nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Prog. Mater. Sci.*, **1998**, 43, 365-520.
- [5] Peker, A.; Johnson, W.L. A highly processable metallic-glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, 2342-2344.
- [6] Burgess, T.; Ferry, M. Nanoindentation of metallic glasses. *Materials Today*, **2009**, 12, 24-32.
- [7] Elliot, S.R. *Physics of amorphous materials*, 2nd edition, Ed. Longman Scientific & Technical, New York, 1990; pp. 479.
- [8] Díaz-Celaya, J.A.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M. An *ab initio* molecular dynamics calculation of the density of the liquid metallic alloy $Al - Si_{12at\%}$ as a function of temperature. *Intermetallics*, **2010**, 18, 1818-1820.
- [9] Alvarez, F.; Díaz, C.C.; Valladares, R.M.; Valladares, A.A. *Ab initio* generation of amorphous carbon structures. *Diam. Relat. Mater.*, **2002**, 11, 1015-1018.

- [10] Alemany, M.M.G.; Gallego, L.J.; González, D.J. Kohn-Sham *ab initio* molecular dynamics study of liquid Al near melting. *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 134206:1-134206:6.
- [11] Askeland, D.P.; Phulé, P.P. *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 4ª edición, Ed. Thomsom, México, 2004; pp. 104.
- [12] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons, Inc, USA, 2005.
- [13] Weaire, D.; Thorpe, M.F. Electronic properties of an amorphous solid. I. A simple Tight-Binding theory. *Phys. Rev. B*, **1971**, 4, 2508-2520.
- [14] Ercolessi, F. *A molecular dynamics primer*. International School for Advanced Studies (SISSA-ISAS), Spring College in Computational Physics (ICTP), Trieste ITALY, June 1997.
- [15] Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, **1967**, 159, 98-103.
- [16] Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, **1968**, 165, 201-214.
- [17] Feynman, R.P.; Leighton, R.B.; Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics.*, Vol 1, Addison Wesley Publishing company, USA, 1963, Chapter 9 (Newton Laws of Dynamics).
- [18] DMol3, Users guide, release 3.2.; Accelrys Software Inc.: San Diego, CA, USA, 2005.
- [19] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864-B871.
- [20] Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the ν -representability problem. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **1976**, 76, 6062-6065.
- [21] Roothaan, C.C.J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, **1952**, 23, 69-89.

- [22] Slater, J.C. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. *Adv. Quantum Chem.*, **1972**, 6, 1-92.
- [23] Slater, J.C. A Simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385-390.
- [24] Dewar, M.J.S. Development and status of MINDO/3 and MNDO. *J. Mol. Struct.*, **1983**, 100, 41-50.
- [25] Pople, J.A.; Nesbet, R.K. Self-Consistent orbitals for radicals. *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 571-572.
- [26] Hedin, L.; Lundqvist, B.I. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1971**, 4, 2064-2084.
- [27] Ceperley, D.M.; Alder, B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 566-569.
- [28] von Barth, U.; Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1972**, 5, 1629-1642.
- [29] Lundqvist, S.; March, N.H. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Springer, New York, 1983.
- [30] Vosko, S.J.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200-1211.
- [31] Janak, J.F.; Morruzi, L.; Williams, A.R. Ground-state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, **1975**, 12, 1257-1261.
- [32] Perdew, J.P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244-13249.
- [33] Kohn, W.; Sham, L.J. Self-Consistent equations including Exchange and Correlation effects. *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, 1133-1138.

- [34] Andzelm, J.; Wimmer, E.; Salahub, D.R. “*Spin density functional approach to the chemistry of transition metal clusters: Gaussian-type orbital implementation*”, in *The Challenge of d- and f-Electrons: Theory and Computation*, Salahub, D. R.; Zerner, M. C., Eds., ACS Symp. Ser., **1989**, 394, 228-245.
- [35] Versluis, L.; Ziegler, T. The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 322-328.
- [36] Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. *Solid State Physics.*, Holt Saunders; Philadelphia, 1976.
- [37] Payne, M.C.; Teter, M.P.; Allan, D.C.; Arias, T.A.; Joannopoulos, J.D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, 64, 1045-1097.
- [38] Harris, J. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 1770-1779.
- [39] Harris, J.; Jones, R.O.; Müller, J.E. Force calculations in the density functional formalism. *J. Chem. Phys.*, **1981**, 75, 3904-3908.
- [40] Spowar, J.E.; Miracle, D.B.; Mullens, H.M. The influence of solute distribution on the high nucleation density of Al crystals in amorphous aluminum alloys. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 336, 202-211.
- [41] Ozgen, S.; Duruk, E. Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminium using Sutton-Chen version of EAM. *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 1071-1075.
- [42] Car, R.; Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, 2471-2474.
- [43] Car, R.; Parrinello, M. Structural, dynamical, and electronic properties of amorphous Silicon: An *ab initio* Molecular-Dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 60, 204-207.

- [44] Car, R.; Parrinello, M. *Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Stockholm, Ed. O. Engström (World Scientific, Singapore, 1986).
- [45] Hamann, D.R.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 43, 1494-1497.
- [46] Lin, Z.; Harris, J. A localized-basis scheme for molecular dynamics. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1992**, 4, 1055-1080.
- [47] Dunlap, B.I.; Connolly, J.W.D.; Sabin, J.R. On some approximations in applications of $X\alpha$ theory. *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 3396-3402.
- [48] Valladares, A.A.; Alvarez, F.; Liu, Z.; Sticht, J.; Harris, J. *Ab initio* studies of the atomic and electronic structure of pure and hydrogenated a-Si. *Eur. Phys. J. B*, **2001**, 22, 443-453.
- [49] Alvarez, F.; Valladares, A.A. *Ab initio* generation of amorphous semiconducting structures. The case of a-Si. *J. Non-Cryst. Solids*, **2002**, 299-302, 259-264.
- [50] Alvarez, F.; Valladares, A.A. Optical gaps of *ab initio* generated random networks for $a - SiN_x$ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 58-60.
- [51] Romero, C.; Mata, Z.; Lozano, M.; Barrón, H.; Valladares, R.M.; Alvarez, F.; Valladares, A.A. Amorphizing non-cubic structures of carbon. The case of rhombohedral and hexagonal crystalline supercells. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 338-340, 513-516.
- [52] Alvarez, F.; Valladares, A.A. Atomic topology and radial distribution functions of $a - SiN_x$ alloys: *ab initio* simulations. *Solid State Commun.*, **2003**, 127, 483-487.
- [53] Peña, E.Y.; Mejía, M.; Reyes, J.A.; Valladares, R.M.; Alvarez, F.; Valladares, A.A. Amorphous alloys of $C_{0.5}Si_{0.5}$, $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ and $In_{0.5}Se_{0.5}$: atomic topology. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 338-340, 258-261.
- [54] Loustau, E.R.L.; Valladares, R.M.; Valladares, A.A. Atomic topology and optical properties of amorphous porous silicon, ap-Si. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 338-340, 416-420.

- [55] Valladares, A.A.; Álvarez-Ramírez, F. Bonding in amorphous carbon-nitrogen alloys: A first principles study. *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 024206:1-024206:7.
- [56] Valladares, A.; Valladares, R.M.; Alvarez, F.; Valladares, A.A. Studies of the phonon density of states in *ab initio* generated amorphous structures of pure silicon. *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**, 352, 1032-1036.
- [57] Alvarez, F.; Díaz, C.C.; Valladares, A.A.; Valladares, R.M. Radial distribution functions of *ab initio* generated amorphous covalent networks. *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 113108:1-113108:4.
- [58] Alvarez, F.; Valladares, A.A. The atomic and electronic structure of amorphous silicon nitride. *Rev. Mex. Fis.*, **2002**, 48, 528-533.
- [59] Alvarez, F.; Valladares, A.A. First-principles simulations of atomic networks and optical properties of amorphous SiN_x alloys. *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 205203:1-205203:10.
- [60] Valladares, A.A. Generating amorphous and liquid aluminum: A new approach. *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, 353, 3540-3544.
- [61] Díaz-Celaya, J.A.; Valladares, R.M.; Valladares, A.A. Computational generation of disordered structures of $Al - 12\%Si$. An *ab initio* approach. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2007**, 1048, Z08-20:1-Z08-20:6.
- [62] Bian, X.; Wang, W. Thermal-rate treatment and structure transformation of Al-13 wt. % Si alloy melt. *Mater. Lett.* **2000**, 44, 54-58.
- [63] Bian, X.; Qin, J.; Qin, X.; Wu, Y.; Wang, C.; Thompson, M. Structural features of liquid metallic glass former. *Phys. Lett. A*, **2006**, 359, 718-722.
- [64] Totten, G.E.; MacKenzie, D.S. Handbook of Aluminum: Physical Metallurgy and Processes, Vol. 1, Marcel Dekker, Inc. New York, 2003, pp. 1296.
- [65] Ishimaru, M. Molecular-dynamics study on atomistic structures of amorphous silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**, 13, 4181-4189.
- [66] Murray J.L.; McAlister, A.J. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **1984**, 5, 74.

- [67] *METALS HANDBOOK: Properties and selection of metals*, Vol. 1, 8th edition, Taylor Lyman editor, ASM, Metals Park, Ohio, USA.
- [68] *CRC Handbook of Metal Echants*, Perrin Walker, William H. Tarn editors, CRC Press, USA, 1991, p. 80, p. 986.
- [69] Parrinello, M.; Rahman, A. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular Dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 1196-1199.
- [70] Andersen, H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 2384-2393.
- [71] Waseda, Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, USA, 1980.
- [72] Haile, J.M. *Molecular Dynamics Simulation, elementary methods*, John Wiley & Sons, Inc. Canada, 1997.
- [73] Einstein, A. "On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular-kinetic theory of heat." *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1905**, 17, 549. English translation in A. Einstein, *Investigations on the theory of the Brownian movement*, Dover, New York, 1956.
- [74] Onsager, L. "Reciprocal relations in Irreversible Processes. I", *Phys. Rev.*, **1931**, 37, 405-426.
- [75] Onsager, L. "Reciprocal relations in Irreversible Processes. II", *Phys. Rev.*, **1931**, 38, 2265-2279.
- [76] Data base of Research Group for Structural Characterization of Materials in the Institute for Advanced Materials Processing <http://res.tagen.tohoku.ac.jp/waseda/scm/index.html> (extracción Junio 2006, última visita Septiembre 2011)
- [77] Sverdlin, A. *Properties of Pure Aluminum*, chapter 2 in Handbook of Aluminum, Vol. 1, Physical Metallurgy and Processes, Totten, G.E.; McKenzie, D. S., Eds., Marcel Dekker Inc. New York, Basel, USA, 2003.
- [78] Smith, P.M.; Elmer, J.W.; Gallegos, G.F. Measurement of density of liquid aluminum alloys by an X-ray attenuation technique. *Scripta Mater.*, **1999**, 40, 937-941.

- [79] Štich, I.; Car, R.; Parrinello, M. Structural, bonding, dynamical, and electronic properties of liquid silicon: An *ab initio* molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 44, 4262-4274.
- [80] Waseda, Y.; Shinoda, K.; Sugiyama, K.; Takeda, S. High Temperature X-Ray Diffraction Study of Melt Structure of Silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 4124-4128.
- [81] Resnick, R.; Halliday, D.; Krane, K. S. *Física Vol. 1*. 6a. Ed. Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V. México, 1997, pp. 658.
- [82] Allen P.B.; Broughton, J.Q. Electrical conductivity and electronic properties of liquid silicon. *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 4964-4970.
- [83] Broughton, J.Q.; Li, X.P. Phase diagram of silicon by molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, **1987**, 35, 9120-9127.
- [84] Stillinger, F.H.; Weber, T.A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B.*, **1985**, 31, 5262-5271.
- [85] Servalli, G.; Colombo, L. Simulation of the amorphous-silicon properties and their dependence on sample preparation. *Europhys. Lett*, **1993**, 22, 107-112.
- [86] Virkkunen, R.; Laasonen, K.; Nieminen, R.M. Molecular dynamics using the tight-binding approximation: application to liquid silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1993**, 3, 7455-7464.
- [87] Chelikowsky, J. R.; Troullier, N.; Binggeli, N.; First-principles simulation of liquid silicon using Langevin dynamics with quantum interatomic forces. *Phys. Rev. B*, **1994**, 49, 114-119.
- [88] Jakse, N.; Pasturel, A. Dynamics of liquid and undercooled silicon: An *ab initio* molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 144206:1-144206:6.
- [89] Lu, H.M.; Wang, T.H.; Jiang, Q. Surface tension and self-diffusion coefficient of liquid Si and Ge. *J. Cryst. Growth*, **2006**, 293, 294-298.

- [90] Cherme III, F.J.; Deymier, P.A. Calculation of the transport properties of liquid aluminum with equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics. *Scripta Mater.*, **2001**, 45, 985-991.
- [91] Alfè, D.; Gillan, M. First-Principles calculation of transport coefficients. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 5161-5164.
- [92] Jakse, N.; Pasturel, A. Liquid-liquid phase transformation in Silicon: evidence from first-principles molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 205702:1-205702:4.
- [93] Zhou, Z.; Mukherjee, S.; Rhim, W. Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator. *J. Cryst. Growth*, **2003**, 257, 350-358.
- [94] Alemany, M.M.G.; Diéguez, O.; Rey, C.; Gallego, L.J. Molecular-dynamics study of the dynamic properties of fcc transition and simple metals in the liquid phase using the second-moment approximation to the tight-binding method. *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 9208-9211.
- [95] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [96] Hansen, J.P.; McDonald, I.R. *Theory of Simple Liquids*, Academic London, 1986.
- [97] Poirer, D.R.; & Geiger, G.H. *Transport Phenomena in Materials Processing in The Minerals, Metals and Materials Society*, Wiley, 1998.
- [98] Dzugutov, M.A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter. *Nature*, **1996**, 387, 137-139.
- [99] Bedoya-Martínez, O.N.; Kackmarski, M.; Hernández, E.R. Melting temperature of fcc metals using empirical potentials. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2006**, 18, 8049-8062.
- [100] Lee, S. Liu, J.H.; Miyahara, H.; Trivedi, R. Diffusion-coefficient measurements in liquid metallic alloys. *Metal. Mater. Trans. B*, **2004**, 35B, 909-917.

- [101] Ejima, T.; Yamamura, T.; Uchida, N.; Matsuzaki, Y.; Nikaido, M. Impurity diffusion of fourth period solutes and homovalent solutes into molten Al. *J. Jpn. Inst. Met.*, **1980**, 4, 316-323.
- [102] Watson, M.P.; Hunt, J.D. The measurement of liquid diffusion coefficients in the Al-Cu system using temperature gradient zone melting. *Metall. Mater. Trans. A*, **1977**, 8, 1793-1798.
- [103] Bhat, B.N. Effect of thermotransport on directionally solidified aluminium-copper eutectic. *J. Cryst. Growth*, **1975**, 28, 68-76.
- [104] Jordan, R.M.; Hunt, J.D. The growth of lamellar eutectic structures in the Pb-Sn and Al-CuAl₂ systems. *Metall. Mater. Trans. B*, **1971**, 2, 3401-3410.
- [105] Sharp, R.M.; Hellawell, A. The microscopy and composition of quenched solid-liquid interfaces. *J. Cryst. Growth*, **1969**, 5, 155-161.
- [106] Froschhammer, D.; Tensi, H.M.; Zoller, H.; Feurer, U. Diffusion in the liquid near the moving solid-liquid interface of an aluminum-0.3 pct copper alloy. *Metall. Mater. Trans. B*, **1980**, 11, 169-171.
- [107] Sato, T.; Ohira, G. Stability of a planar solid-liquid interface during unidirectional solidification of Al – 0.1wt %Cu alloy. *J. Cryst. Growth*, **1977**, 40, 78-89.
- [108] Sato, T.; Ito, K.; Ohira, G. Interfacial Stability of Planar Solid-Liquid Interface during Unidirectional Solidification of Al-Zn Alloy. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **1980**, 21, 441-448.
- [109] Edwards, J.B.; Hucke, E.E.; Martin, J.J. Diffusion in binary liquid-metal systems. *Int. Metall. Rev.*, **1968**, 13, 1-28.
- [110] Valladares, A.A.; Valladares, A.; Valladares, R.M.; Calles, A. Structural properties of amorphous aluminum and aluminum-nitrogen alloys. Computer simulations. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2005**, 848, 463-477.
- [111] Valladares, A.A.; Díaz-Celaya, J.A.; Galván-Colín, J.; Mejía-Mendoza, L.M.; Reyes-Retana, J.A.; Valladares, R.M.; Valladares, A.; Alvarez-Ramirez, F.; Qu,

- D.; Shen, J. New Approaches to the Computer Simulation of Amorphous Alloys: A Review. *Materials*, **2011**, 4, 716-781.
- [112] Tian Xue-Lei; Shen Jun; Sun Jian-Fei; Li Qing-Chun. A new model for microstructure of liquid metals. *Chin. Phys. Lett.*, **2004**, 21, 700-703.
- [113] Li, G.X.; Liang, Y.F.; Zhu, Z.G.; Liu, C.S. Microstructural analysis of the radial distribution function for liquid and amorphous Al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**, 15, 2259-2267.
- [114] Takeda, S. Mencionado en Waseda, Y.; Shinoda, K.; Sugiyama, K.; Takeda, S.; Terahima, K.; Toguri, J.M. High temperature X-ray diffraction study of melt structure of Silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 4124-4128.”
- [115] Zhu, Z.G.; Liu, C.S. Molecular-dynamics simulation of the structure and diffusion properties of liquid silicon. *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 9322-9326.
- [116] Tersoff, J. Empirical interatomic potential for Silicon for improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, 9902-9905.
- [117] Ishimaru, M.; Yoshida, K.; Kumamoto, T.; Motooka, T. Molecular-dynamics study on atomistic structures of liquid Silicon. *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 4638-4641.
- [118] Morishita, T. Structural, electronic, and vibrational properties of high-density amorphous Silicon: A first-principles molecular-dynamics study. *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 194709:1-194709:7.
- [119] Ganesh, P.; Widom, M. Liquid-liquid transition in supercooled Silicon determined by first-principles simulation. *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 075701:1-075701:4.
- [120] Štich, I.; Car, R.; Parrinello, M. Bonding and disorder in liquid Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63, 2240-2243.
- [121] Sutton, A.P. *Electronic Structure of Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [122] Makiv, G.; Shah, R.; Payne, M.C. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems. *Phys. Rev. B.*, **1996**, 53, 15513-15517.

- [123] Brust, D. Electronic structure effects in the Drude and interband absorption of Aluminum. *Phys. Rev. B.*, **1970**, 4, 818-825.
- [124] Pant, M.M.; Das, M.P.; Joshi, S.K. Density of electronic states in liquid Aluminum. *Phys. Rev. B*, **1971**, 4, 4379-4383.
- [125] Ballentine, L.E. Calculation of the electronic structure of liquid metals. *Can. J. Phys.*, **1966**, 44, 2533-2552.
- [126] Rooke, G.A. *Optical properties and electronic structure of metals and alloys*, ed. by Abèles, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1966.
- [127] Ashcroft, N.W. citado en G. Wiech, en *Soft X-ray band spectra*, ed. by J. Fabian, Academic Press, New York, 1986, pp 59.
- [128] Hague, F.F.; Sénémaud, S.; Ostrowiecki, H. Experimental density of states of liquid Silicon. *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1960**, 10, L267-L270.
- [129] Waseda, Y.; Shinoda, K.; Sugiyama, K.; Takeda, S.; Terahima, K.; Toguri, J.M. High temperature X-ray diffraction study of melt structure of Silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 4124-4128.
- [130] Martín-Moreno, L.; Vergés, J.A. Random-Bethe-lattice model applied to the electronic structure of amorphous and liquid Silicon. *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 7193-7203.
- [131] Broughton, J.Q.; Allen, P.B. Electronic properties of liquid. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1985**, 63, 13-20.
- [132] Gantner, G.; Boyen, H.B.; Oelhafen, P. Valence band photoelectron spectroscopy of liquid Silicon. *Europhys. Lett.*, **1995**, 31, 163-168.
- [133] Fuchs, M.S.K. An integral equation approach to an sp^3d^5 liquid: electronic structure of liquid Silicon. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2000**, 12, 1667-1675.
- [134] López-Martín, J.L.; Lomba, E.; Khal, G.; Winn, M.D.; Rassinger, M. An integral-equation approach to the electronic structure of liquid Silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1997**, 9, 3321-3328.

- [135] Waseda, Y.; Suzuki, K. Structure of molten silicon and germanium by X-ray diffraction. *Z. Physik B*, **1975**, 20, 339-343.
- [136] Laasonen, K.; Nieminen, R.M. Molecular dynamics using the tight-binding approximation. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1990**, 2, 1509-1520.
- [137] Ley, L.; Pollak, R.A.; Kowalczyk, S.P.; McFeely, R.; Shirley, D.A. Evidence for covalent bonding in crystalline and amorphous As, Sb, and Bi from valence-band photoelectron spectra. *Phys. Rev. B*, **1973**, 8, 641-646.
- [138] Norris, C.; Wotherspoon, J.T.M. Photoemission measurements of liquid Bismuth. *J. Phys. F*, **1976**, 6, L263-L265.
- [139] Gonze, X.; Michenaud, J.P.; Vigneron, J.P. First-principles study of As, Sb, and Bi electronic properties. *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 11827-11836.
- [140] Jezequel, G.; Thomas, J.; Pollini, I. Experimental band structure of semimetal Bismuth. *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 6620-6626.
- [141] Soendergaard, C.S. "An investigation of surface electronic structure and electron-phonon interaction by photoemission spectroscopy", Ph. D. Thesis, Institute for Storage Ring Facilities, University of Aarhus, Denmark, 2001.
- [142] Mata Pinzón, Z. "Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional *ab initio*", Tesis de Maestría, PCeIM, UNAM, México, 2009.
- [143] Watson, L. M.; Dimond, R. K.; Fabian, D. J. *Soft X-ray emission spectra of Magnesium and Beryllium* in Soft X-ray band spectra and the electronic structures of metals and materials, Ed. by Derek J. Fabian, Academic Press London and New York, 1968.
- [144] Wiech, G. *Soft X-ray emission spectra and the valence-band structure of Beryllium, Aluminium, Silicon and some Silicon compounds* in Soft X-ray band spectra and the electronic structures of metals and materials, Ed. by Derek J. Fabian, Academic Press London and New York, 1968.

- [145] Wang, C. Z.; Chan, C. T.; Ho, K. M. Tight-binding molecular-dynamics study of defects in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 189-192.
- [146] Álvarez Ramírez, F. “Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas de silicio amorfo puro y contaminado”, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, México, 2002.
- [147] Alouani, M.; Albers, R.C.; Calculated elastic constants and structural properties of Mo and MoSi₂. *Phys. Rev. B*, **1991**, 45, 6500-6509. Coss, R.; Aguayo, A.; Murrieta, G.; First-principles calculations of electronic structure and structural properties for MoV, MoNb, and MoTa. *MRS Symposium Proceedings*, **2000**, 646, N5.55.1.