



“MÉTODO COMPUTACIONAL *AB INITIO*  
PARA LA AMORFIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN  
Cu-Zr (Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>)”

T E S I S

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

P R E S E N T A

FÍS. JONATHAN GALVÁN COLÍN

Tutor: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



# Índice

---

<b>Índice</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>V</b>
<b>Índice de abreviaturas</b>	<b>VII</b>
<b>Introducción</b>	<b>IX</b>
<b>1. Sólidos cristalinos y amorfos</b>	<b>1</b>
1.1. Sólidos cristalinos . . . . .	1
1.1.1. Red real . . . . .	1
1.1.2. Red recíproca . . . . .	3
1.1.3. Difracción en sólidos cristalinos . . . . .	4
1.2. Sólidos amorfos . . . . .	6
1.2.1. Tipos de desorden en un material . . . . .	6
1.2.2. Simetría icosaedra . . . . .	8
1.2.3. Función de distribución radial (RDF) . . . . .	9
1.2.4. Difracción en sólidos amorfos . . . . .	13
1.2.5. Metales amorfos y vidrios metálicos . . . . .	17
<b>2. Teoría de Funcionales de la Densidad y Dinámica Molecular</b>	<b>19</b>
2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	19
2.1.1. El principio variacional . . . . .	21
2.1.2. Aproximación Hartree-Fock y el Modelo de Thomas-Fermi . . . . .	22
2.1.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	24
2.1.4. Enfoque Kohn-Sham . . . . .	26
2.1.5. Intercambio-correlación y Densidad Local . . . . .	29
2.2. Dinámica Molecular . . . . .	30
2.2.1. Dinámica molecular <i>ab initio</i> . . . . .	34
2.2.2. Implementación de DFT en DMol <sup>3</sup> . . . . .	34

<b>3. Resultados y análisis</b>	<b>37</b>
3.1. Método y parámetros . . . . .	37
3.2. Resultados . . . . .	40
3.2.1. RDFs totales y parciales . . . . .	41
3.2.2. Pesaje de las RDFs totales . . . . .	43
3.2.3. Comparación con los resultados simulacionales de Jakse & Pasturel y Wang <i>et al.</i> . . . . .	47
3.2.4. Comparación con los resultados experimentales de Wang <i>et al.</i> y Mattern <i>et al.</i> . . . . .	53
3.2.5. Distribución de ángulos planos . . . . .	62
3.2.6. Estructura amorfa de mínima energía . . . . .	67
<b>Resumen y conclusiones</b>	<b>69</b>
<b>A. Amorfización con la Funcional de Harris</b>	<b>73</b>
<b>B. Diagrama de fase de la aleación Cu-Zr</b>	<b>77</b>
<b>C. Optimización de la energía</b>	<b>79</b>
C.1. Métodos derivativos en DMol <sup>3</sup> . . . . .	79
C.1.1. <i>Steepest descent</i> . . . . .	80
C.1.2. <i>Gradiente conjugado</i> . . . . .	81
C.1.3. <i>Newton-Raphson</i> . . . . .	81
<b>Referencias</b>	<b>83</b>

# Agradecimientos

---

Quiero agradecer y dedicar este trabajo a mis padres, a mi hermana y a Perla por el incommensurable apoyo y motivación que siempre me han brindado y por creer en mí.

Agradezco especialmente al Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente por permitirme colaborar con él, así como por su dirección, dedicación y consejos a lo largo de mis estudios de maestría, ya que de otra forma este trabajo no hubiese visto la luz.

También quiero extender un agradecimiento al Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca y al Dr. Jacques Soullard Saintrais por formar parte de mi comité tutor.

Agradezco al Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez, Dr. Jacques Soullard Saintrais, Dr. Pablo de la Mora Palomar y Askinasy y al Dr. Fernando Álvarez Ramírez por aceptar revisar este trabajo, en particular por el tiempo que dedicaron para realizar las correcciones y observaciones pertinentes que enriquecieron el contenido del mismo.

Agradezco a mis compañeros de trabajo por las valiosas charlas y discusiones que ayudaron a expandir mi conocimiento.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero mediante la beca que me otorgó durante mi estancia en la maestría.

Agradezco al Departamento de Supercómputo de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico, UNAM por el tiempo de cómputo brindado para llevar a cabo las simulaciones numéricas necesarias para este trabajo.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM por permitirme hacer uso de sus instalaciones y recursos, y finalmente, pero no menos relevante, un profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo que me ha dado.



# Índice de abreviaturas

---

AIMD	<i>Ab initio</i> Molecular Dynamics	Dinámica Molecular <i>Ab initio</i>
AO	Atomic Orbitals	Orbitales Atómicos
BAD	Bond-Angle Distribution	Distribución de Ángulos Planos
BMG	Bulk Metallic Glass	Vidrio Metálico de Bulto
BO	Born-Oppenheimer	Born-Oppenheimer
DFT	Density Functional Theory	Teoría de Funcionales de la Densidad
dspp	DFT Semi-local Pseudopotential	Pseudopotencial Semi-local DFT
DTS	Default Time Step	Tiempo de Paso Default
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
LDA	Local Density Aproximation	Aproximación de la Densidad Local
LRO	Long Range Order	Orden de Largo Alcance
MD	Molecular Dynamics	Dinámica Molecular
MO	Molecular Orbitals	Orbitales Moleculares
ND	Neutron Dispersion	Dispersión de Neutrones
PRDF	Pair Radial Distribution Function	Función de Distribución Radial de Pares
pRDF	Partial Radial Distribution Function	Función de Distribución Radial Parcial
RDF	Radial Distribution Function	Función de Distribución Radial
RRDF	Reduced Radial Distribution Function	Función de Distribución Radial Reducida
SRO	Short Range Order	Orden a Corto Alcance
vpsr	Pseudopotential with Scalar Relativity	Pseudopotencial con Relatividad Escalar
XRD	X-Ray Diffraction	Difracción de Rayos X





# Introducción

---

Se sabe que el arreglo atómico de un material determina toda una gama de propiedades que permiten caracterizarlo y clasificarlo, lo cual hace posible darle un uso práctico de acuerdo a las necesidades que se tengan. Por ello, es de suma relevancia estudiar las interacciones atómicas que se llevan a cabo en un material. En particular, los sólidos están formados por átomos empaquetados debido a las intensas fuerzas de interacción entre ellos. Los sólidos se clasifican en: sólidos cristalinos, amorfos y cuasicristalinos.

La naturaleza periódica de los materiales cristalinos ha permitido estudiar una gran cantidad de propiedades de ellos. Sin embargo, las formas más comunes en la naturaleza son las desordenadas. Por ello, los materiales amorfos cobran gran relevancia desde el punto de vista teórico y tecnológico. Entre ellos, destacan los semiconductores amorfos, los materiales amorfos porosos y los sistemas metálicos amorfos.

En años recientes, los sistemas metálicos amorfos (vítreos) han tenido un gran auge en la ciencia e ingeniería de materiales. Un vidrio metálico se caracteriza por la estructura desordenada que adquiere al ser enfriado rápidamente a partir del estado líquido. La idea de un vidrio metálico se gestó a mediados del siglo XX con la formación del vidrio metálico  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  a partir del líquido. Hacia finales de la década de 1980 surgió una gran variedad de aleaciones amorfas multicomponentes, las cuales han sido relevantes hasta nuestros días. Recientemente se reportaron vidrios metálicos en aleaciones cuyo grosor alcanza los 2 mm, entre ellos el vidrio metálico Cu-Zr. Los vidrios metálicos tiene una gama de posibles propiedades útiles, en particular, tienden a ser más fuertes que las aleaciones cristalinas que cuentan con la misma composición química, y estos vidrios pueden sostener mayores deformaciones elásticas. Por ello, el tema que aborda este trabajo es sobre la aleación Cu-Zr.

Desde el punto de vista simulacional los sistemas metálicos amorfos y líquidos han resultado difíciles de modelar. A lo largo de los últimos años se han realizado intensos esfuerzos para comprender y generar materiales amorfos de manera teórica. Uno de los métodos de caracterización que a menudo se emplea es la función de distribución radial (RDF), por medio de la cual se logra comparar los modelos con las estructuras experimentales, además de que permite abordar una de las características más relevantes de los materiales amorfos: el ordenamiento a corto alcance (SRO). Gracias a la amalgama conformada por la teoría

de funcionales de la densidad y la dinámica molecular, así como al gran desarrollo computacional en años recientes, se han superado algunas de las dificultades inherentes al estudio teórico de los materiales amorfos.

A pesar de que se han llevado a cabo simulaciones por dinámica molecular *ab initio* (AIMD) basados en el uso de ondas planas en el BMG Cu-Zr, el objetivo de este trabajo es encontrar un método basado en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) y la aproximación de la densidad local (LDA) para reproducir el ambiente atómico existente en dicha aleación. Hasta ahora no se ha reportado un estudio basado en LCAO y LDA, por lo cual se emprendió la presente investigación adaptando el método que se desarrolló en el grupo de trabajo, el cual ha probado ser eficiente en el estudio de semiconductores y amorfos porosos.

La presente tesis se conformó de la siguiente forma. En el capítulo 1 se habla sobre las características de los sólidos cristalinos así como su caracterización. También se habla acerca de los materiales amorfos y los diversos tipos de desórdenes presentes en ellos. Se explica la relevancia y el significado de la RDF, y la manera de caracterizar experimentalmente los materiales amorfos. Asimismo, de manera breve se trata el ordenamiento icosaedral presente en los sólidos amorfos y los vidrios metálicos. Finalmente se mencionan algunas aplicaciones, así como el gran potencial tecnológico de los metales amorfos. En el capítulo 2 se hace una revisión sobre la teoría de funcionales de la densidad y se tratan aspectos generales sobre la dinámica molecular. Al final de este capítulo se hace mención del proceso autoconsistente desarrollado por Delley [37], el cual está incorporado en el código DMol<sup>3</sup>.

En el capítulo 3 se muestran los parámetros y el proceso de amorfización que se aplicó a la aleación Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>, realizando un análisis de la topología mediante las funciones de distribución radial (RDF) totales y parciales (pRDF) y la distribución de ángulos planos (BAD) de las celdas obtenidas. Además, se realiza una comparación de las RDFs con sus contrapartes experimentales y con algunos estudios de dinámica molecular. Al final del capítulo, y tomando en cuenta la energía final de las estructuras amorfas, se comenta sobre el proceso que es capaz de reproducir de mejor forma los resultados experimentales.

Finalmente se hace un breve resumen sobre el trabajo de investigación y se detallan las conclusiones consecuentes a los resultados que se obtuvieron.

# Sólidos cristalinos y amorfos

---

## 1.1. Sólidos cristalinos

La estructura interna de cada material determina todo un conjunto de propiedades que lo caracterizan. El estudio preciso de su topología atómica permite clasificarlo y darle un uso práctico de acuerdo a las necesidades que se tengan. Particularmente, los sólidos están formados por átomos densamente empaquetados con intensas fuerzas de interacción entre ellos. Los efectos de interacción son responsables de las propiedades macroscópicas del sólido: mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, etc. Por tanto, es indispensable estudiar las interacciones a nivel atómico que se llevan a cabo en un sólido.

### 1.1.1. Red real

Un buen número de los sólidos en la naturaleza se encuentran en estado cristalino. Un cristal es un arreglo regular y repetitivo de átomos o moléculas, el cual se conoce como *base*. El patrón de repetición que adoptan los átomos se conoce como *red* [1].

La estructura cristalina se puede precisar mediante un arreglo pequeño de átomos o moléculas, conocido como *celda base*. Al reproducir celdas base idénticas a lo largo de las tres direcciones espaciales  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  y  $\bar{c}$ , no importa si se observa el cristal desde un punto dado  $R$ , éste se verá idéntico a otro punto  $R'$  trasladado  $n_i$  veces, donde las  $n_i$  son números enteros. Además, el espacio se verá llenado por dicha construcción como lo muestra matemáticamente la ec. 1.1 (ver fig 1.1).

$$R' = R + n_1\bar{a} + n_2\bar{b} + n_3\bar{c}. \quad (1.1)$$

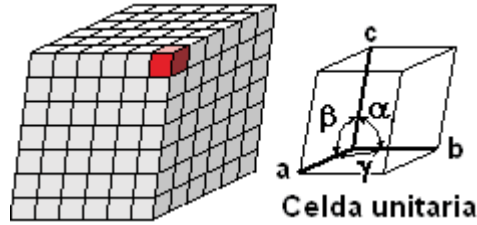


Figura 1.1. Construcción del cristal a partir de la repetición de la celda unitaria a lo largo de los ejes espaciales.

Por su parte, la celda base con forma de paralelepípedo construido a partir de los vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ , es aquella cuyo volumen mínimo está dado por

$$V_c = |\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|. \quad (1.2)$$

Otra manera de elegir una celda de igual volumen mínimo  $V_c$ , denominada celda primitiva de *Wigner-Seitz*, es trazando planos mediatrices a las rectas que unen cada punto de la red con sus vecinos más próximos (ver fig. 1.2) [2].

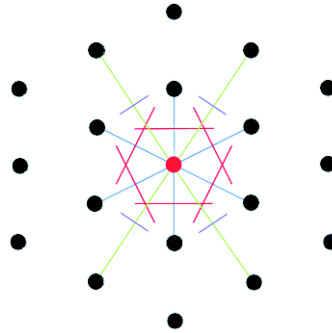


Figura 1.2. Construcción de la celda de Wigner-Seitz en dos dimensiones.

Una celda (primitiva ó no) queda perfectamente tipificada cuando se conocen sus tres vectores característicos. En el caso más general, esto equivale a conocer seis números. Por norma general, dichos números son los módulos de los tres vectores y los ángulos que forman dos a dos. El conjunto de los tres módulos y los tres ángulos recibe el nombre de *parámetros de la celda*.

En la naturaleza se encuentran catorce tipos diferentes de estructuras o redes cristalinas, conocidas como las redes de Bravais. La celda unitaria más simple de visualizar es la cúbica, en la que los átomos se localizan en cada vértice de un cubo formando una red tridimensional. Los cristales cúbico-simples (sc, por sus siglas en inglés: *simple cubic*) son relativamente raros, generalmente porque dicha estructura tiende a deformarse fácilmente.

Sin embargo, un gran número de cristales forman estructuras centradas en el cuerpo (bcc, *body centered cubic*) o centradas en las caras (fcc, *face centered cubic*), las cuales son cúbicas con un átomo centrado en el cubo que forma la estructura, o centrado en cada cara del cubo (ver fig. 1.3). La mayoría de los metales forman estructuras bcc, fcc o hexagonales compactas (hcp, *hexagonal close-packed*); no obstante, la estructura puede cambiar en función de la temperatura a la que se encuentre el material.

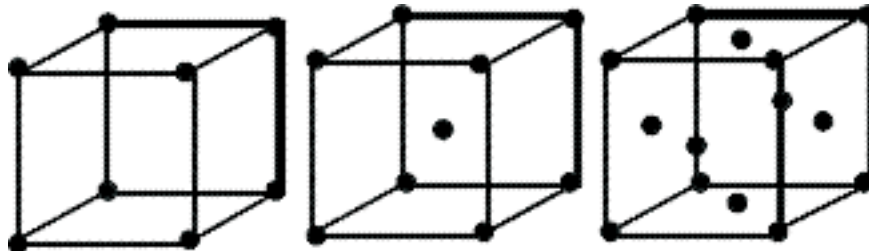


Figura 1.3. Celdas cristalinas cúbicas: izq. sc; cent. bcc; der. fcc.

Los átomos de una red cristalina que se encuentran más cercanos a un átomo dado, se dice que son los primeros vecinos. Dada la naturaleza periódica de una red cristalina, cada átomo tiene el mismo número de primeros vecinos. Este número es, así, una propiedad de la red que se refiere a lo que se conoce como *número de coordinación* de la red. Por ejemplo, la red sc tiene un número de coordinación de 6, la red bcc 8, y finalmente la red fcc tiene 12 primeros vecinos [1].

### 1.1.2. Red recíproca

De forma paralela a la definición de red cristalina -también llamada red directa-, se puede definir otro tipo de red para cada cristal: *la red recíproca*. Esta red está descrita en el espacio de los vectores de onda  $\vec{k}$ , y es el conjunto infinito de puntos determinados por los vectores de la misma red, es decir:

$$\vec{G} = m_1\vec{a}' + m_2\vec{b}' + m_3\vec{c}', \quad (1.3)$$

donde los coeficientes escalares  $m_i$  son números enteros y  $\vec{a}'$ ,  $\vec{b}'$  y  $\vec{c}'$  son los vectores elementales de la red recíproca, los cuales se relacionan con los vectores de la red directa  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  de la siguiente forma:

$$\vec{a}' = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{b} \times \vec{c}); \quad \vec{b}' = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{c} \times \vec{a}); \quad \vec{c}' = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a} \times \vec{b}), \quad (1.4)$$

donde  $V_c$  es el volumen de la celda en el espacio real, como se definió en la ec. 1.2. El volumen de la celda básica en el espacio recíproco es:

$$\vec{a}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}' = \frac{(2\pi)^3}{V_c}. \quad (1.5)$$

El producto escalar de los vectores de la red directa y los de la red recíproca cumplen con la siguiente propiedad:

$$\vec{v}_i \cdot \vec{v}'_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.6)$$

donde  $\vec{v}_i$  es un vector de la red real y  $\vec{v}'_j$  es un vector de la red recíproca.

El paralelepípedo de la celda base de la red recíproca —cuyo volumen está dado por la ecuación 1.5—, análogo al correspondiente de la celda primitiva de la red directa, puede no reflejar las propiedades de simetría de la red. Entonces, se elige una celda en forma de poliedro cuyas caras son planos que cruzan de forma perpendicular los puntos medios de las rectas que unen el punto  $\vec{k} = 0$  con los más próximos de la red recíproca. A dicha celda se le denomina *primera zona de Brillouin*.

La red recíproca tiene importantes propiedades, entre las que cabe citar: que sus puntos están íntimamente relacionados con la difracción de rayos X que produce la red cristalina; y que es la base para la teoría de bandas electrónicas en sólidos.

### 1.1.3. Difracción en sólidos cristalinos

El descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales fue el comienzo del estudio de la física del estado sólido [2], dado que ello dio pie a la publicación de una serie de cálculos acerca de las propiedades de los cristales, así como de los electrones en los mismos.

A menudo, las estructuras cristalinas se determinan por medio de la técnica de rayos X. Esta técnica se basa en el hecho de que las distancias interatómicas en los cristales son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X (1 - 100 Å). Por tanto, un cristal actúa como una rejilla de difracción tridimensional ante un haz de rayos X. Para obtener las posiciones atómicas en el cristal de manera precisa se interpreta el patrón de difracción resultante, definiendo así, las distancias interatómicas, los ángulos y el factor de estructura.

Si se observa la forma de los vectores de onda en el espacio recíproco y la periodicidad dicho espacio, será posible saber cómo es la estructura de la red recíproca gracias a la difracción de las ondas electromagnéticas; a saber, las posibles reflexiones de dichas ondas se determinan mediante el conjunto de los vectores  $\vec{G}$  de la red recíproca [2]. Esto se puede ejemplificar al suponer un cristal en el que a cada átomo de la red se le asigna una densidad de electrones  $n(\vec{r}) = \langle \Psi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle$ , de manera que dicha densidad sea periódica bajo una traslación. Ahora, supóngase que un haz se hace incidir sobre un cristal de tal forma que

los vectores de onda de los rayos incidentes y dispersados sean  $\bar{k}$  y  $\bar{k}'$ . Se sabe que la amplitud de la onda dispersada por un elemento de volumen es proporcional a la densidad de electrones [2]. La amplitud de los vectores del campo eléctrico y magnético (amplitud de dispersión total) en la onda dispersada es

$$F = \int e^{-i(\bar{k}-\bar{k}')\cdot\bar{r}} n(\bar{r}) dV = \int e^{-i\Delta\bar{k}\cdot\bar{r}} n(\bar{r}) dV, \quad (1.7)$$

la cual define la amplitud de dispersión  $F$ . En la ecuación anterior,  $\Delta\bar{k}$  es el vector de dispersión que mide el cambio en el vector de onda, es decir, la diferencia de fase entre la radiación incidente y la dispersada por la densidad local electrónica  $n(\bar{r})$ .

Dado que  $\bar{G} = \Delta\bar{k}$  [2], integrando la ec. 1.7 en el volumen correspondiente a una celda primitiva para un cristal con  $N$  celdas, la amplitud de dispersión total estará dada por

$$F_G = N \int e^{-i(\bar{G}\cdot\bar{r})} n(\bar{r}) dV = N n_G, \quad (1.8)$$

donde  $n_G$  son los coeficientes de Fourier que determinan la amplitud de dispersión de los rayos X.

Con frecuencia, resulta útil escribir la concentración electrónica  $n(\bar{r})$  como la superposición de las funciones de concentración electrónica  $n_j$  asociadas a cada átomo  $j$  de la celda. Si  $\bar{r}_j$  es el vector hacia el centro del átomo  $j$ , entonces la función  $n_j(\bar{r} - \bar{r}_j)$  define la contribución de dicho átomo a la concentración electrónica en el punto  $\bar{r}$ . La concentración electrónica total en  $\bar{r}$  debida a todo el conjunto  $N$  de átomos en la celda está dada por

$$n(\bar{r}) = \sum_{j=1}^N n_j(\bar{r} - \bar{r}_j). \quad (1.9)$$

Dadas las ecs. 1.8 y 1.9, el factor de estructura se puede escribir como

$$S_G = \sum_j f_j e^{-i(\bar{G}\cdot\bar{r}_j)}. \quad (1.10)$$

La función

$$f_j = \int e^{-i(\bar{G}\cdot\bar{\rho})} n_j(\bar{\rho}) dV \quad (1.11)$$

se conoce como *factor de estructura atómico* [2], donde  $\bar{\rho}$  es igual a  $\bar{r} - \bar{r}_j$ .

El factor de estructura atómico mide la dispersión ocasionada por el átomo  $j$ -ésimo en la celda unitaria. El valor de  $f$  implica el número y la distribución de los electrones atómicos, además de la longitud de onda y el ángulo de dispersión de la radiación.



Si la distribución electrónica tiene una simetría esférica alrededor del origen [2], y se integra sobre todas las variables angulares, el factor de estructura estará dado por

$$f_j = 4\pi \int n(r)r^2 \frac{\text{sen}(Gr)}{Gr} dr. \quad (1.12)$$

Si la densidad electrónica total estuviere concentrada en  $r = 0$ ,  $Gr = 0$  solamente contribuiría al integrando, por lo que  $f_j = Z$ , siendo  $Z$  el número de electrones. Por tanto,  $f$  es la razón entre la amplitud de la radiación dispersada por la distribución electrónica de un átomo, y la dispersada por un electrón que se localiza en ese punto.

## 1.2. Sólidos amorfos

Como se estableció con anterioridad, un cristal es un arreglo periódico tridimensional de átomos o moléculas. En un sólido los átomos se mantienen espacialmente en equilibrio, sin embargo, si en su estructura no existiere la periodicidad a largo alcance se tendría un sólido amorfo. Algunos ejemplos de sólidos amorfos son: los vidrios y algunos tipos de plásticos. Con frecuencia, a los vidrios se les refiere como líquidos *subenfriados*<sup>1</sup> dado que sus átomos o moléculas se ordenan de manera aleatoria de la misma forma que en el estado líquido. El vidrio común está hecho de dióxido de silicio o polvo de cuarzo, el cual presenta una estructura cristalina. Cuando los polvos se funden y el líquido se enfría suficientemente rápido para evitar la cristalización, se obtiene el vidrio.

### 1.2.1. Tipos de desorden en un material

El ordenamiento en un sólido a menudo se especifica en términos del alcance espacial presente. Por tanto, es importante distinguir entre orden a largo alcance (LRO) y orden a corto alcance (SRO). La regla de ordenamiento se aplica sobre la extensión espacial; esto es, orden a largo alcance si la distancia es macroscópica o mayor al tamaño de una partícula coloidal de  $10^4$  átomos, u orden a corto alcance si la distancia es del tamaño de algunos radios atómicos [3] (ver fig. 1.4).

Asimismo, el desorden en un sólido ocurre en diferentes formas de aleatoriedad dentro de la red [4]. Estas pueden ser de origen topológico, magnético o de spin, sustitucionales, vibracionales, entre otras.

---

<sup>1</sup>El subenfriado o superenfriado es un proceso mediante el cual se disminuye la temperatura de un líquido por debajo de su punto de solidificación sin que éste se torne un sólido.

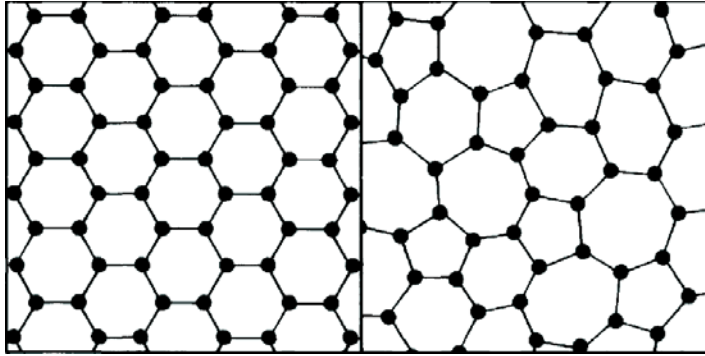


Figura 1.4. Dibujo esquemático de los arreglos atómicos para (izq.) un cristal, y (der.) un sólido amorfo.

El desorden topológico es aquel en el cual no existe periodicidad traslacional en absoluto, por lo cual, se pierde la noción de celda base que se repita a lo largo de las direcciones espaciales para generar el sólido. No obstante, los átomos no ocupan cualquier lugar en el espacio, sino que estos guardan un orden a corto alcance (orden local), de ahí que todos los sólidos amorfos y vítreos se caractericen por la carencia de periodicidad.

La presencia de un desorden de tipo magnético (de spin) implica que cada sitio atómico en una red cristalina tiene asociado un momento magnético orientado de forma aleatoria. Este ocurre en aleaciones magnéticas diluidas como en la aleación Cu-Mn o Au-Fe. Los momentos locales *se congelan* en un conjunto de orientaciones particulares (aleatorias). Los materiales que presentan este tipo de desorden se conocen como vidrios de spin (spin glasses) (ver fig. 1.5a).

Otro tipo de desorden es el sustitucional. Este se presenta en materiales que en realidad son aleaciones, en las que dentro de la red, a pesar de que la red cristalina se preserva, un tipo de átomo sustituye a otro átomo de diferente elemento de forma aleatoria.

El desorden de tipo vibracional es aplicable a cualquier cristal “real” dado que el concepto de cristal perfecto sólo cobra validez en el cero absoluto (sin tomar en cuenta el movimiento en el punto cero), puesto que a cualquier temperatura finita la periodicidad perfecta de la red desaparece como consecuencia del movimiento aleatorio de los átomos alrededor de su punto de equilibrio. Cabe mencionar que este tipo de desorden no se puede considerar como una variante del desorden topológico ya que, a pesar de que los átomos vibran, también lo hacen alrededor de sus posiciones de equilibrio cristalinas, que claramente no están desordenadas topológicamente (ver fig. 1.5b).

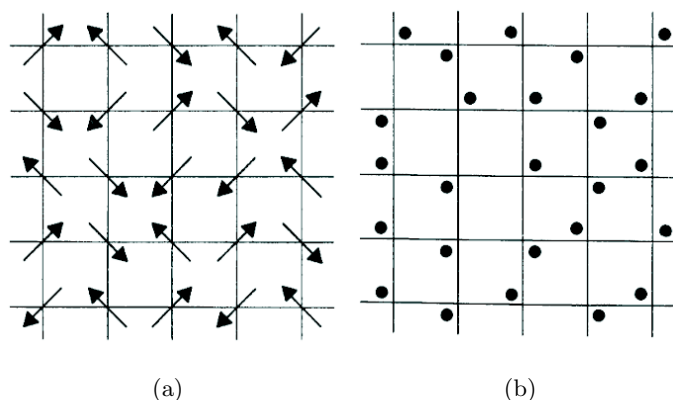


Figura 1.5. Representación bidimensional del: (a) Desorden de spin para cuatro orientaciones posibles; (b) desorden vibracional a un tiempo dado.

### 1.2.2. Simetría icosaedral

Uno de los hechos más significativos en la historia de la cristalografía es el descubrimiento de la *simetría 5* o simetría icosaedral, la cual se encontró en la aleación  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$  rápidamente enfriada [5].

Anteriormente (§1.1.1) se habló sobre las 14 redes de Bravais. Dichas 14 redes se deben a todas las operaciones de traslación, rotación, reflexión, etc., que se pueden hacer sobre la red en sí misma [2]. En el caso de operaciones rotacionales se encuentran las simetrías 1, 2, 3, 4 y 6. En principio, se puede diseñar una sola molécula tal que tenga cualquier tipo de simetría rotacional, incluso simetría 5, pero la red asociada al sólido construido a partir de dicha molécula no tendrá tal simetría. Lo anterior se debe a que los pentágonos no embonan de manera tal que el espacio se llene a partir de ellos, por lo que no es posible combinar una simetría 5 con la periodicidad traslacional de un cristal (ver fig. 1.6).

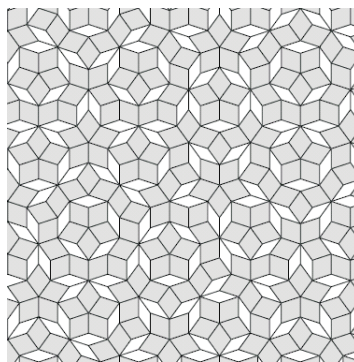


Figura 1.6. Arreglo bidimensional que representa la simetría (rotacional) 5. Las áreas blancas corresponden a espacios vacíos.

Uno de los modelos que explican la existencia de la simetría 5 es el de los *sólidos cuasi-cristalinos* [6]. Además, en éste, el orden orientacional es perfecto y está bien definido incluso a largo alcance, mientras que el orden traslacional a largo alcance es cuasi-periódico más que perfectamente periódico. Otro modelo es el del “vidrio icosaedral” [7]. En él, Stephens y Goldman asumen que las unidades estructurales están empaquetadas de forma aleatoria, obviando de ese modo la periodicidad traslacional de largo alcance, pero con la restricción de que se preserve el orden local orientacional y, de forma correspondiente, el orden a largo alcance. De este modo, podría considerarse que las aleaciones “icosaedrales” pudieran ser un puente entre las estructuras cristalinas y amorfas (metálicas).

### 1.2.3. Función de distribución radial (RDF)

A menudo el concepto de función de distribución se emplea para la descripción de la distribución atómica de materiales *no-cristalinos* (a diferencia de los cristalinos donde los picos correspondientes a posiciones atómicas están bien definidos), en particular, la *función de distribución de pares*  $g(r)$ . Esta función corresponde a la probabilidad de hallar un átomo a una distancia  $r$  desde un átomo que se establece como origen ( $r = 0$ ). Ya que la función de distribución de pares se obtiene a partir de experimentos de difracción, ésta juega un papel relevante en el estudio de la estructura y las propiedades de los materiales *no-cristalinos*.

Considérense  $N$  átomos localizados en las posiciones  $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N$ , entonces la densidad numérica promedio, así como las funciones de densidad para uno y dos cuerpos se pueden escribir de la siguiente forma [8]:

$$\rho_0 \equiv \frac{N}{V} \quad (1.13)$$

$$\nu^1(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\bar{r} - \bar{r}_i) \quad (1.14)$$

$$\nu^2(\bar{r}, \bar{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\bar{r} - \bar{r}_i) \delta(\bar{r} - \bar{r}_j) \quad (i \neq j). \quad (1.15)$$

De las propiedades de la función delta de Dirac, y ya que los  $N$  átomos están contenidos en un volumen  $V$ , tenemos que

$$\int_V \nu^1(\bar{r}) dv = N \quad (1.16)$$

$$\int_V \int_V \nu^2(\bar{r}, \bar{r}') dv dv' = N(N - 1). \quad (1.17)$$

Cabe mencionar que en las ecs. 1.16 y 1.17 solamente se tomó en cuenta un conjunto de posiciones  $(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N)$ . También se puede considerar el promedio de las cantidades de las ecs. 1.16 y 1.17, los cuales toman la siguiente forma:

$$\langle \nu^1(\bar{r}) \rangle_{AV} = n^1(\bar{r}) \quad (1.18)$$

$$\langle \nu^2(\bar{r}, \bar{r}') \rangle_{AV} = n^2(\bar{r}, \bar{r}'). \quad (1.19)$$

En las ecuaciones anteriores  $n^1(\bar{r})$  y  $n^2(\bar{r}, \bar{r}')$  son las funciones de densidad (numéricas) para uno y dos cuerpos. Entonces se obtendría que:

$$\int_V n^1(\bar{r}) dv = N \quad (1.20)$$

$$\int_V \int_V n^2(\bar{r}, \bar{r}') dv dv' = N(N-1). \quad (1.21)$$

Al combinar las ecs. 1.20 y 1.21, como resultado se obtiene:

$$\int_V \int_V n^2(\bar{r}, \bar{r}') dv dv' = (N-1)n^1(\bar{r}). \quad (1.22)$$

Ahora, en la siguiente ecuación se define la función  $g(\bar{r}, \bar{r}')$

$$n^2(\bar{r}, \bar{r}') = n^1(\bar{r})n^1(\bar{r}')g(\bar{r}, \bar{r}'). \quad (1.23)$$

Si el sistema de estudio es un sistema homogéneo,  $n^1(\bar{r}) = n^1(\bar{r}') = \rho_0$  tal que

$$n^2(\bar{r}, \bar{r}') = \rho_0^2 g(\bar{r}, \bar{r}'). \quad (1.24)$$

Resulta conveniente poner  $\bar{R} = \bar{r}' - \bar{r}$  y escoger el origen en la partícula 1. Entonces, las ecs. 1.22 y 1.24 dan

$$\rho_0 \int g(\bar{R}) d\bar{R} = N - 1. \quad (1.25)$$

La interpretación de la derivación anterior (ec. 1.25), es que  $\rho_0 g(\bar{R}) d\bar{R}$  da la probabilidad de hallar una partícula en el punto  $d\bar{R}$  localizada a una distancia  $\bar{R}$  de otra partícula que funge como origen. En ocasiones es útil tener un integrando que tome en cuenta la partícula que se encuentra en el origen. Esto es

$$z(\bar{R}) \equiv \rho_0 g(\bar{R}) + \delta(\bar{R}) \quad (1.26)$$

$$\int_V z(\bar{R}) d\bar{R} = N. \quad (1.27)$$

Muchos materiales desordenados no solo son homogéneos sino también isotrópicos, por lo que

$$g(\bar{R}) \cong g(|\bar{r}|) \cong g(r). \quad (1.28)$$

Aquí la función  $g(r)$  se denomina *función de distribución radial de pares* (PRDF), la cual es ampliamente utilizada en el estudio de sistemas *no-cristalinos*. A pesar de que la información que proporciona la PRDF es unidimensional, ésta brinda información cuantitativa sobre el sistema. Asimismo se puede calcular el número promedio de partículas en un cascarón esférico  $S$  de anchura  $dr$  centrado en un átomo origen, tal que

$$\int_S \rho_0 g(r) dr = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) = J(r), \quad (1.29)$$

donde  $J(r)$  se conoce como la *función de distribución radial* (RDF). De la ec. 1.29 se puede inferir que el número promedio de partículas  $n$  hasta una distancia  $r_1$  de otra que se escoge como origen estará dado como

$$n = \int_0^{r_1} J(r) dr. \quad (1.30)$$

Si  $r_1$  solamente incluye el primer pico de  $J(r)$ , entonces se habla del *número de coordinación* o del *número de primeros vecinos* (fig. 1.7).

Para el estudio de una aleación, se puede generalizar el desarrollo anterior para obtener las ecuaciones que describan un sistema binario [3]. Supóngase un volumen  $V$  que contiene un número  $N_A$  de átomos tipo A y un número  $N_B$  de átomos tipo B. Las concentraciones estarían dadas como fracciones atómicas:

$$c_A \equiv N_A/N \quad (1.31)$$

$$c_B \equiv N_B/N \quad (1.32)$$

$$N \equiv N_A + N_B. \quad (1.33)$$

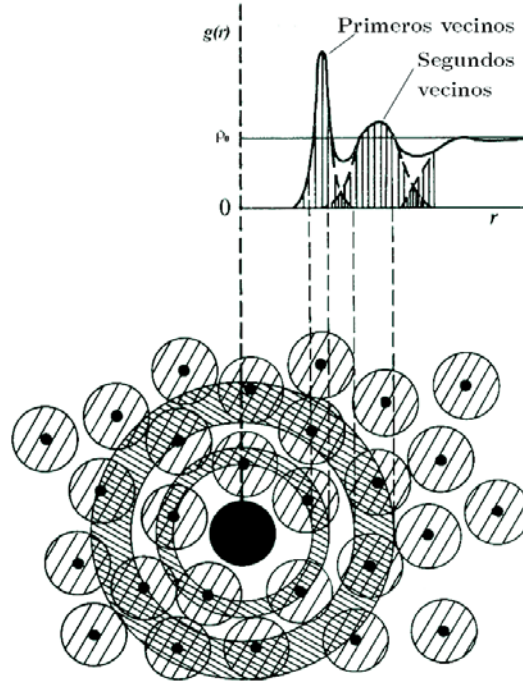


Figura 1.7. Dibujo esquemático de la función de distribución radial de pares (PRDF) típica de un sólido amorfo.

Ahora, tómesese  $\rho_{ij}$  como la densidad numérica promedio de átomos tipo  $j$  a una distancia  $r$  de átomos tipo  $i$ . Entonces, por ejemplo,  $\rho_{BB}(r)$  daría el número de átomos B por unidad de volumen a una distancia  $r$  de un átomo tipo B tomado como origen.

Además, si se define

$$g_{ij} \equiv \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_0 c_j} = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_j}, \quad (1.34)$$

donde  $\rho_0 = N/V$  como en la ec. 1.13, y  $\rho_j = N_j/V$ . Ya que las distancias inter-partícula  $A \rightarrow B$  y  $B \rightarrow A$  deben ser idénticas, entonces pasa que

$$g_{AB} = g_{BA}. \quad (1.35)$$

La función  $g_{ij}(r)$  es la generalización de  $g(r)$ , y se le conoce como la *pRDF - función de distribución radial parcial*. Para valores muy grandes de  $r$  es despreciable la interacción de átomos  $i - j$  por lo que  $n_{ij} \rightarrow n_j$  y  $g_{ij} \rightarrow 1$ . Por otro lado, si se tienen valores pequeños de  $r$ , pasa que  $g_{ij} = 0$  ya que los átomos no sufren interpenetración. Asimismo la RDF  $J_{ij}$  que se definió en la ec. 1.29 toma la siguiente forma:

$$J_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 c_j g_{ij}(r) \quad (1.36)$$

De manera análoga a la definición del número de coordinación  $n$  (ec. 1.30), ahora se tienen cuatro *números de coordinación parciales*,  $n_{ij}$ :

$$n_{ij} = \int_0^{r_1} J_{ij}(r) dr. \quad (1.37)$$

#### 1.2.4. Difracción en sólidos amorfos

Para obtener la función de distribución es de suma importancia estudiar de forma experimental la estructura de la materia *real*. En la sec. §1.1.3 se mencionó la relevancia de la difracción de rayos X en el análisis de la estructura cristalina de los sólidos, ahora se presenta el caso análogo para materiales *no-cristalinos*.

Defínase el vector de transferencia de momento  $\bar{Q}$ , y su relación con el ángulo de dispersión  $\theta$  de la siguiente forma asumiendo que las ondas incidentes no están polarizadas:

$$\hbar\bar{Q} \equiv \hbar(\bar{k}_i - \bar{k}_f) \quad |\bar{Q}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1.38)$$

donde  $\hbar\bar{k}_i$  y  $\hbar\bar{k}_j$  son los momentos de los rayos dispersados por los centros de dispersión dentro de la muestra. Además, uno de ellos se toma como origen  $\mathbf{O}$  y otro en un punto  $\mathbf{P}$  a una distancia  $\bar{r}_P$  del origen.

Debido a que existe una diferencia de caminos de dispersión, la diferencia de fase para las ondas en  $\mathbf{O}$  y  $\mathbf{P}$  será  $\bar{Q} \cdot \bar{r}_P$ , por lo que la intensidad estará dada como

$$I(\bar{Q}) = A \left| \sum f_p(\bar{Q}) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_P) \right|^2, \quad (1.39)$$

donde la suma se realiza sobre todos los centros de dispersión como  $\mathbf{P}$ ; en este caso  $\bar{Q}$  es la variable en lugar de  $\theta$  y  $A$  es una constante de proporcionalidad.  $|f(\theta)|^2$  es la sección transversal que depende de la naturaleza de las ondas incidentes y de los centros de dispersión;  $f(\theta)$  es la *amplitud de dispersión*.

En el caso de que las ondas incidentes sean rayos X, se puede expresar  $I(\bar{Q})$  en términos de la intensidad dispersada por un sólo electrón en el origen  $\mathbf{O}$ :

$$I_e(\bar{Q}) = A |f_e(\theta)|^2 \quad (1.40)$$

donde  $|f_e(\bar{\theta})|^2$  se conoce como la sección transversal de un electrón [3].

Ya que las funciones de onda de los electrones dan una distribución continua de la probabilidad de la posición, es razonable tomar como centro de dispersión un elemento de volumen  $d\bar{r}$  que contenga una carga  $en_e(\bar{r})d\bar{r}$ , y reemplazar por una integral sobre toda la muestra la suma en la ec. 1.39. Entonces, la dispersión en  $d\bar{r}$  tendrá una amplitud



proporcional a  $|f_e(\bar{Q})|n_e(\bar{r})$ , por lo que si se utiliza la ec. 1.40, donde  $n_e(\bar{r})$  es la densidad numérica electrónica total, se tendrá

$$I_{eu}(\bar{Q}) \equiv \frac{I(\bar{Q})}{I_e(\bar{Q})} = \left| \int n_e(\bar{r}) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}) d\bar{r} \right|^2; \quad (1.41)$$

$I_{eu}(\bar{Q})$  es la intensidad en la dirección  $Q$ .

La densidad de carga es una buena aproximación a la de un conjunto de átomos separados, incluso en los metales donde las funciones de onda de los electrones de conducción se extienden a lo largo de la muestra. Por ello, se puede separar la ec. 1.41 entre un número de contribuciones asociadas a  $N$  átomos esféricos idénticos y fijos con centros en  $\{\bar{r}_i\}$ , es decir

$$n_e(\bar{r}) \rightarrow \sum_{i=1}^N n_{ea}(\bar{r} - \bar{r}_i), \quad (1.42)$$

donde  $n_{ea}(\bar{r} - \bar{r}_i)$  es la densidad electrónica a una distancia  $(\bar{r} - \bar{r}_i)$  asociada al átomo  $i$ -ésimo desde su centro, y

$$I_{eu}(\bar{Q}) = \left| \int \sum_{i=1}^N n_{ea}(\bar{r} - \bar{r}_i) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}) d\bar{r} \right|^2 \quad (1.43)$$

Si dentro de la suma se multiplica y divide por  $\exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i)$  se tendrá

$$I_{eu}(\bar{Q}) = \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i) \right|^2 |f_a(\bar{Q})|^2 \quad (1.44)$$

donde

$$f_a(\bar{Q}) \equiv \int_{\text{atomo}} n_{ea}(\bar{r}) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i) d\bar{r}. \quad (1.45)$$

A la función  $f_a(\bar{Q})$  se le conoce como el factor de dispersión. La ec. 1.44 establece una separación de la función de la intensidad en dos factores, uno que es característico de los átomos y otro que depende de la localización de los mismos. Éste último se puede escribir como

$$\left| \sum_{i=1}^N \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_i) d\bar{r} \right|^2 \equiv NS(\bar{Q}), \quad (1.46)$$

que define el *factor de estructura*  $S(\bar{Q})$ .

Lo anterior se puede relacionar con  $\nu^1(\bar{r})$  (ec. 1.14), pues ésta es la función de densidad que se espera, y análogamente con la ec. 1.41

$$I_{eu}(\bar{Q}) = |f_a(\bar{Q})|^2 \left| \int \nu^1(\bar{r}) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}) d\bar{r} \right|^2, \quad (1.47)$$

y de las ecs. 1.44 y 1.46

$$NS(\bar{Q}) = \int \nu^1(\bar{r}_1) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_1) d\bar{r}_1 \times \int \nu^1(\bar{r}_2) \exp(-i\bar{Q} \cdot \bar{r}_2) d\bar{r}_2 \quad (1.48)$$

Ahora bien, si se reescribe la ecuación anterior como

$$NS(\bar{Q}) = \int \nu^1(\bar{r}_1) \nu^2(\bar{r}_2) \exp[i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (1.49)$$

y se cambian las variables  $\bar{r}_2 \rightarrow \bar{r}'$  y  $\bar{r}_1 - \bar{r}_2 \rightarrow \bar{r}$ , se tendrá

$$NS(\bar{Q}) = \int P_a(\bar{r}) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}) d\bar{r} \quad (1.50)$$

donde  $P_a$  se conoce como la función de autocorrelación de posiciones atómicas, que se define como

$$P_a(\bar{r}) \equiv \int \nu^1(\bar{r} + \bar{r}') \nu^1(\bar{r}') d\bar{r}'. \quad (1.51)$$

Hasta ahora solamente se han considerado posiciones atómicas fijas  $\bar{r}_i$ . Si el modelo para obtener  $S(\bar{Q})$  a partir de  $\bar{r}$  es suficientemente robusto, éste contendrá diferentes configuraciones locales cuyo factor de estructura se aproximará en mayor o menor medida a la configuración promedio que se obtiene a partir de un experimento de dispersión para un material real. Entonces, es de suma relevancia calcular el promedio del factor de estructura  $S(\bar{Q})$  mediante el promedio de  $P_a(\bar{r})$ .

Si se combinan las ecs. 1.14 y 1.51, se obtiene

$$P_a(\bar{r}) = \int \sum_i \delta(\bar{r} + \bar{r}' - \bar{r}_i) \sum_i \delta(\bar{r}' - \bar{r}_i) d\bar{r}' = \sum_{i,j} \delta(\bar{r} + \bar{r}_j - \bar{r}_i). \quad (1.52)$$

Si ahora se hace  $\bar{r}_j = \bar{r}_i$  y se suma sobre  $i$  utilizando  $\bar{r}_i$  como origen. Esto dará la función de densidad  $\sum_i \delta(\bar{r} - \bar{r}_i)$  a una distancia  $r$  desde el punto  $\bar{r}_1 - a$  en el que se encuentra otra partícula. El promedio de ésta es exactamente la función  $z(\bar{R})$  de las ecs. 1.26 y 1.27. Análogamente para  $N$  términos similares  $\bar{r}_j = \bar{r}_2, \bar{r}_j = \bar{r}_3, \text{ etc.}$  Por tanto,

$$\langle P_a(\bar{r}) \rangle = N(\rho_0 g(\bar{r}) + \delta r) \quad (1.53)$$

$$\langle S(\bar{Q}) \rangle = \rho_0 \int_V (g(\bar{r}) - 1) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}) d\bar{r} + (2\pi)^3 \rho_0 \delta(\bar{Q}) + 1. \quad (1.54)$$

El término  $\delta(\bar{Q})$  implica una fuerte intensidad de dispersión con  $|\bar{Q}| = 0 = \theta$ , por lo que este pico estaría en el haz incidente y no se observaría en la práctica [3]. Dicho término no contiene información acerca de la estructura y se puede despreciar a menos que  $Q$  sea pequeño, en cuyo caso el valor de  $\theta$  estaría cercano a la dirección de incidencia [9]. De este modo se puede tener como una buena aproximación

$$\langle S(\bar{Q}) \rangle = 1 + \rho_0 \int (g(\bar{r}) - 1) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}) d\bar{r}. \quad (1.55)$$

Para el caso de un material isotrópico  $\langle S(\bar{Q}) \rangle \cong \langle S(|\bar{Q}|) \rangle \cong S(Q)$ . Se considera que a  $S(Q)$  se le aplica el promedio de manera implícita. De igual forma  $g(\bar{r}) \rightarrow g(r)$ , entonces

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int (g(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 dr. \quad (1.56)$$

Finalmente,

$$I_{eu}(Q) = N|f_a|^2 S(Q) \longrightarrow S(Q) = \frac{I_{eu}(Q)}{N|f_a|^2}. \quad (1.57)$$

Es claro que en los sólidos cristalinos se obtienen los picos de Bragg a partir de  $S(Q)$  [2], sin embargo, en los materiales que carecen de LRO, la ec. 1.56 permite encontrar  $g(r)$  mediante una transformación de Fourier si se deduce  $S(Q)$  a partir de la intensidad observada, es decir

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int_0^\infty (S(Q) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi Q^2 dQ \quad (1.58)$$

$$= 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q(S(Q) - 1) \sin Qr dQ \quad (1.59)$$

Para el caso de sistemas binarios se puede considerar a los átomos como centros de dispersión, por lo que la ec. 1.39 se puede reescribir de la siguiente forma

$$I(\bar{Q}) = A \left| \sum_k f_A(Q) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_k^A) + \sum_l f_B(Q) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r}_l^B) \right|^2, \quad (1.60)$$

donde cada uno de los átomos tipo A y tipo B tiene asociado un factor de dispersión característico, y las sumas se realizan sobre los  $N_A$  átomos tipo A y los  $N_B$  átomos tipo B. Es claro que la intensidad tendrá términos asociados con los factores de estructura A, B y AB:  $f_A^2$ ,  $f_B^2$  y  $2f_A f_B$ ; éstos tendrán como consecuencia los *factores de estructura parciales*  $S_{ij}$ . Se puede realizar un análisis similar al anterior [3], con los siguientes resultados:

$$I_{eu}(Q) = NF(Q) \quad (1.61)$$

$$F(Q) \equiv f_A^2(c_{ACB} + c_A^2 S_{AA}(Q)) + f_B^2(c_{ACB} + c_B^2 S_{BB}(Q)) \\ + 2f_A f_B c_{ACB} (S_{AB}(Q) - 1) \quad (1.62)$$

$$S_{ij} \equiv 1 + \rho_0 \int_0^\infty (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 dr \quad (1.63)$$

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q (S_{ij}(Q) - 1) \sin Qr dQ \quad (1.64)$$

$$S_{AB} = S_{BA} \quad (1.65)$$

$$\rho_0 \equiv \frac{N_A + N_B}{V} \quad c_i \equiv \frac{N_i}{N} \quad i, j = A \text{ o } B \quad (1.66)$$

### 1.2.5. Metales amorfos y vidrios metálicos

La utilización de los materiales metálicos ha sido parte fundamental en el desarrollo de la tecnología; armas y herramientas, así como complejas piezas motrices forman parte del vasto conjunto de aplicaciones que el hombre le ha dado a dichos materiales. Tomando en cuenta lo que se mencionó en §1.2.1 se llega a la concepción de un metal amorfo como un material metálico que presenta desorden estructural a escala atómica, diferente de un vidrio metálico cuyo desorden estructural se genera a partir del rápido enfriamiento del material fundido en estado líquido. No obstante, existen otros procesos por los que se pueden generar metales amorfos, como radiación iónica o deposición de vapor, entre otras.

A pesar de que en los últimos años los metales vítreos han tenido un gran auge en la ciencia e ingeniería de materiales, la idea de un vidrio metálico se gestó a mediados del siglo XX. En 1960 Duwez *et al.* reportaron por primera vez la formación de un vidrio metálico  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  a partir del líquido [10].

Con base en el trabajo de Duwez *et al.*, la investigación se incrementó durante la década de 1970 y 1980 pues se desarrollaron procesos de fundición para la manufactura comercial de hojas y cintas de vidrios metálicos [11], y hacia finales de la década de 1980, y durante la década de 1990, surgió una gran variedad de aleaciones amorfas multicomponentes: aleaciones ternarias, cuaternarias y quinarias [12]. Mediante el refinamiento de las técnicas de preparación se logró obtener muestras cuyo grosor iba del orden de un par de milímetros hasta algunos centímetros, dando lugar a una nueva clasificación de los vidrios metálicos: los *vidrios metálicos de bulto* (BMG) [13].

A pesar de que en la actualidad los vidrios metálicos multicomponentes [14] siguen siendo relevantes, recientemente se reportaron vidrios metálicos a partir de aleaciones binarias cuyo grosor alcanza los 2 mm, entre ellos el vidrio metálico Cu-Zr [15]. Esto sugiere

la existencia de un gran número de potenciales aleaciones que formen BMGs. Además, la simplicidad de la composición de las aleaciones binarias facilita la elaboración y el modelado de muestras que puedan estudiarse mediante métodos de simulación computacional.

Los vidrios metálicos tienen una variedad de posibles propiedades útiles. En particular, tienden a ser más fuertes que las aleaciones cristalinas que cuentan con la misma composición química y pueden sostener mayores deformaciones reversibles (“elásticas”) en comparación con las aleaciones cristalinas. La resistencia en los metales amorfs encuentra su origen en la estructura *no-cristalina*, la cual no presenta defectos como dislocaciones que limiten la resistencia como en el caso de sus contrapartes cristalinas. Además, se ha demostrado que gracias a los diversos métodos de preparación de los vidrios metálicos, éstos pueden ser altamente manipulables para la fabricación de diminutas piezas para motores de tamaño milimétrico, cuya resistencia al desgaste es hasta 1000 veces mayor que para el acero convencional [12].

En el área biomédica, recientemente se desarrolló un vidrio metálico basado en magnesio y zinc que puede funcionar como implante en forma de tornillos, placas o pernos para ayudar a reparar huesos fracturados. A diferencia del acero común o el titanio, que requieren de una segunda intervención quirúrgica para ser retirados del cuerpo una vez que el hueso sana, el vidrio metálico se disuelve en el organismo y éste se ve reemplazado por tejido óseo sin causar mayores complicaciones en el torrente sanguíneo. La velocidad a la que éste se disuelve varía en función de la cantidad de zinc, haciéndolo corrosivo a tal grado que puede disolverse 1 mm por mes sin afectar al organismo [16].

Otras áreas de aplicación para los BMGs son, por mencionar algunos: palos de golf, marcos de raquetas para tenis, espejos ópticos, carcasas para teléfonos móviles, piezas para motores, placas protectoras altamente resistentes a la corrosión, instrumentos biomédicos, herramientas, etc. En particular, la aleación Cu-Zr muestra alta resistencia a la corrosión, es buen catalizador, presenta baja resistividad, por lo que se puede emplear como barrera de difusión, y presenta un límite elástico por arriba de metales como el cobre, bronce y acero entre otros. Además es atractivo su uso para dispositivos electrónicos donde las condiciones de operación se tornan complejas con las especificaciones de desarrollo dada su alta conductividad eléctrica.

Por lo anterior, se consideró relevante el estudio de la aleación amorfa Cu-Zr desde un punto de vista simulacional-computacional para reproducir las características del material. Ésta aleación ha tenido mucha relevancia en los últimos años dado lo simple de su composición así como su habilidad de formar vidrio metálico de hasta 2 mm de espesor. También resultara atractivo estudiar la topología de la aleación y verificar la existencia del orden icosaedral, característica de los metales amorfs y los líquidos [17].

# Teoría de Funcionales de la Densidad y Dinámica Molecular

---

Para llevar a cabo el proyecto, se utilizaron dos poderosas herramientas: la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) donde la energía del sistema se escribe como una funcional de la densidad electrónica y no en términos de las funciones de onda, y la dinámica molecular (MD), una técnica de simulación computacional en la que un sistema atómico o molecular se deja interactuar por un tiempo determinado para integrar sus ecuaciones de movimiento y, así, seguir su evolución temporal.

Primeramente, se presentarán algunas ideas de la mecánica cuántica que subyacen a la Teoría de Funcionales de la Densidad que se centran en la aproximación semi-clásica de Hartree-Fock. Después, se hablará sobre las contribuciones de Thomas y Fermi así como la contribución de Slater, quienes tomaron la densidad electrónica como variable principal de forma intuitiva más que con base en un argumento físico. Posteriormente, se hará mención de los teoremas de Hohenberg y Kohn y se hablará del enfoque de Kohn y Sham, las funcionales de intercambio-correlación y la aproximación de la densidad local (LDA). Finalmente, en la segunda sección de éste capítulo se hará una breve descripción de la dinámica molecular.

## 2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

Cualquier problema en el estudio de la estructura electrónica de la materia se reduce a dar solución a la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, en muchos casos surge el interés en sistemas que involucran átomos o moléculas, cuyas interacciones no dependen del tiempo. Entonces, para un sistema atómico o molecular aislado de  $N$  electrones, si se considera el desacoplamiento de los movimientos nuclear y electrónico dada la diferencia de masas y, en consecuencia de velocidades (aproximación de *Born-Oppenheimer* (BO)) [18], lo anterior se escribe como

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

donde  $E$  es la energía electrónica,  $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  es la función de onda del sistema y, en unidades atómicas,  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\bar{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

donde

$$v(\bar{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.3)$$

es un potencial “externo” que actúa sobre el electrón  $i$ -ésimo, es decir, el potencial debido a los núcleos, cuyas cargas son  $Z_{\alpha}$ . Las coordenadas  $x_i$  asociadas al electrón  $i$ -ésimo comprenden tanto las coordenadas espaciales  $\bar{r}_i$  como las coordenadas de spin  $s_i$ . La ec. 2.2 se puede escribir de una forma más compacta como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.4)$$

donde

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

son el operador de energía cinética, de atracción electrón-núcleo y de repulsión electrón-electrón, respectivamente. No obstante, la energía total  $W$  será la energía electrónica  $E$  más la contribución del factor de repulsión núcleo-núcleo:

$$V_{nn} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.8)$$

$$\Rightarrow W = E + V_{nn} \quad (2.9)$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + V_{nn} \quad (2.10)$$

$$\Rightarrow \hat{H}\Psi = W\Psi. \quad (2.11)$$

Una vez que se tiene la expresión completa para la energía total y se puede construir el Hamiltoniano para un sistema molecular, solo resta hallar las eigenfunciones  $\Psi_i$  y los eigenvalores  $E_i$ ; así, al determinar las  $\Psi_i$  se puede obtener toda la información física respecto al sistema en cuestión.

### 2.1.1. El principio variacional

A pesar de que el proceso de solución de la ecuación de Schrödinger parece ser una labor sencilla, esta no lo es. Hasta el momento no se conoce alguna forma para resolver dicha ecuación de manera exacta para sistemas atómicos y moleculares. Sin embargo, existen varias estrategias para hallar sistemáticamente la función de onda del estado base  $\Psi_0$ , cuya energía es la menor posible  $E_0$ ; a saber, el *principio variacional*.

Se sabe que el valor esperado de la energía de un sistema descrito por una función de estado está dado por

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (2.12)$$

donde

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r}. \quad (2.13)$$

Si dicha función de estado corresponde a la del estado base, entonces sucede que  $E[\Psi] = E_0$ . Sin embargo, si se tiene una función de estado de prueba, el *principio variacional* indica que  $E[\Psi] \geq E_0$ . Es decir, que la energía calculada a partir de un estado *estimado* es una cota superior del estado base energético  $E_0$  verdadero. Por tanto, la minimización de la funcional  $E[\Psi]$  con respecto a todas las funciones de onda de  $N$  electrones dará el verdadero estado base  $\Psi_0$ , así como la energía  $E[\Psi_0] = E_0$ , es decir, que  $E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi]$ . Si la función de prueba  $\Psi$  se expande en términos de los eigenestados normalizados  $\Psi_k$  del Hamiltoniano, es decir

$$\Psi = \sum_k c_k \psi_k, \quad (2.14)$$

entonces sucede que



$$\begin{aligned}
 E[\psi] &= \frac{\langle \sum_j c_j \psi_j | \hat{H} | \sum_k c_k \psi_k \rangle}{\langle \sum_j c_j \psi_j | \sum_k c_k \psi_k \rangle} = \frac{\sum_{jk} c_j^* c_k E_k \langle \psi_j | \psi_k \rangle}{\sum_{jk} c_j^* c_k \langle \psi_j | \psi_k \rangle} \\
 &= E_j \frac{\sum_j |c_j|^2}{\sum_j |c_j|^2} \geq E_0 \frac{\sum_j |c_j|^2}{\sum_j |c_j|^2} = E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\therefore E[\psi] \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \tag{2.16}$$

Lo anterior quiere decir que la energía calculada a partir de la función de prueba  $\Psi$  será una cota superior del verdadero valor de la energía  $E_0$  del estado base. Por tanto, una minimización completa de la funcional  $E[\Psi]$  respecto a las  $N$  funciones de onda electrónicas dará el valor verdadero de la energía del estado base.

### 2.1.2. Aproximación Hartree-Fock y el Modelo de Thomas-Fermi

#### Hartree-Fock

Como se mencionó en la sección anterior, es prácticamente imposible hallar la solución exacta a la ec. 2.1 con base en las  $N$  funciones de onda electrónicas. Por ello, se requiere un método que brinde una aproximación física razonable a la función de onda exacta. Una de esas aproximaciones es la que desarrollaron Hartree y Fock [19–21]. Este método consiste en aproximar la función de onda de  $N$  electrones por un producto antisimétrico de  $N$  funciones de onda de un electrón, mejor conocido como el *Determinante de Slater*  $\Phi_{SD}$  [20, 22]:

$$\Psi_{HF} = \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \tag{2.17}$$

Una vez que se tiene la forma de la función de onda, el siguiente paso es aplicar el principio variacional para hallar el *mejor* determinante de Slater; esto es, el  $\Phi_{SD}$  que brinde la energía más baja. Entonces, el valor esperado del Hamiltoniano con el determinante de Slater se puede derivar mediante la expansión del determinante y la construcción de términos individuales respecto a las diversas partes del Hamiltoniano [23].

A pesar de que un solo determinante de Slater  $\Phi_{SD}$  (o una combinación lineal de estos) encierra una buena parte de la física de un sistema de muchos electrones, éste nunca corresponde a la función de onda exacta. Así, con base en el principio variacional,  $E_{HF}$  siempre es mayor que la energía del estado base [18]. La diferencia entre las dos energías es lo que se conoce como *energía de correlación*:

$$E_C^{HF} = E_0 - E_{HF} \quad (2.18)$$

El esquema de Hartree-Fock tiene como desventaja el hecho de utilizar una función de estado  $\Psi(x_i)$  en la que se trabaja con todo el conjunto de coordenadas  $x_i$ , lo cual no simplifica el proceso y, por el contrario, lo hace computacionalmente muy demandante. A partir de este problema, surgió la necesidad de hallar una cantidad que redujese el problema de utilizar un número  $3N$  de variables; de ahí que se introdujera la densidad electrónica  $\rho(\bar{r})$  como variable central puesto que ésta solamente involucra tres variables (espaciales).

### Thomas-Fermi

Los primeros intentos en utilizar una densidad electrónica -en lugar de la función de onda- para obtener información acerca de los sistemas atómicos y moleculares datan de la segunda mitad de la década de 1920. Thomas [24] y Fermi [25] se dieron cuenta que podían tomar consideraciones estadísticas-cuánticas para aproximar la distribución de los electrones en un átomo; esto es, tomar la energía cinética de forma estadístico-cuántica y, tanto la contribución electrón-núcleo como la electrón-electrón de una manera totalmente clásica. En su modelo, llegan a la expresión de la energía cinética para un gas uniforme de electrones, en síntesis: un modelo *artificial* con densidad electrónica constante [23]. Esto es

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\bar{r}) d\bar{r}, \quad (2.19)$$

donde  $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871$ , y  $T_{TF}$  es lo que se conoce como la funcional de la energía cinética de Thomas-Fermi. La ecuación 2.19 logra aproximar la energía cinética electrónica en términos de la densidad  $\rho(\bar{r})$ . Ahora bien, si se considera la atracción electrón-núcleo y la repulsión electrón-electrón se tendrá

$$E_{TF}[\rho(\bar{r})] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\bar{r}) d\bar{r} - Z \int \frac{\rho(\bar{r})}{\bar{r}} d\bar{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\bar{r}_1)\rho(\bar{r}_2)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2, \quad (2.20)$$

que es la expresión de Thomas-Fermi para la energía de un gas de electrones [23].

Las ecs. 2.19 y 2.20 son limitadas puesto que  $T_{TF}$  es solamente una *cruda* aproximación a la verdadera energía cinética, además de que no se toman en cuenta los efectos de intercambio-correlación debido al movimiento electrónico; no obstante, la relevancia de la ecuación se halla en el hecho de que la energía se expresa en términos de la densidad electrónica  $\rho(\bar{r})$ .

El panorama cambió por completo con la famosa publicación de Hohenberg y Kohn [26]. Ellos propusieron los teoremas fundamentales al mostrar que, para los estados base, el

modelo de Thomas-Fermi podía tomarse como una aproximación de una teoría *exacta*: la **teoría de funcionales de la densidad**.

### 2.1.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En 1964, Hohenberg y Kohn fueron los primeros en plantear de manera rigurosa la densidad electrónica como variable fundamental en la descripción de un sistema. Su estudio tuvo como fundamento el estado base de un gas de electrones interactuantes sujeto a un potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  y a la repulsión coulombiana mutua. Por simplicidad solo manejaron situaciones en las que el estado base es *no degenerado*, es decir, que dos o más funciones de estado no pueden tener asociado el mismo valor de la energía. Denotaron la densidad electrónica como

$$\rho^0(\vec{r}) = \int \Psi_0^*(x'_1, \dots, x'_N) \Psi_0(x_1, \dots, x_2) dx'_1 \dots dx'_N dx_1, \dots, dx_N = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \quad (2.21)$$

#### Primer Teorema

El primer teorema que enunciaron afirma que: *el potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  es una funcional única de la densidad  $\rho(\vec{r})$ , más una constante trivial ( $\Theta$ )*;

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \Theta \quad (2.22)$$

La demostración del teorema se puede realizar mediante *reductio ad absurdum*. Considérense dos potenciales externos que difieren por una constante:  $V_{ext}$  y  $V'_{ext}$ , que generan la misma densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  asociada a los correspondientes estados base no degenerados de  $N$  partículas. De esa forma, cada potencial formará parte de un Hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$  y  $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$ , respectivamente. Es claro que cada Hamiltoniano tendrá asociado diferentes funciones del estados base  $\Psi_0$  y  $\Psi'_0$ , así como sus correspondientes energías  $E_0$  y  $E'_0$ , con  $E_0 \neq E'_0$ . Debido a que  $\Psi_0$  y  $\Psi'_0$  son diferentes, se puede usar a  $\Psi'_0$  como función de prueba para  $\hat{H}$ . Por tanto, si se utiliza el principio variacional se tendrá que

$$E_0 < \langle \psi'_0 | \hat{H} | \psi'_0 \rangle = \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \psi'_0 \rangle, \quad (2.23)$$

o bien, dado que los dos Hamiltonianos difieren solamente en el potencial externo

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi'_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \psi'_0 \rangle, \quad (2.24)$$

lo que lleva a

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\bar{r}) (V_{ext} - V'_{ext}) d\bar{r}. \quad (2.25)$$

Si en el desarrollo anterior se intercambian los factores primados por no primados, entonces se llega a la siguiente ecuación:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\bar{r}) (V_{ext} - V'_{ext}) d\bar{r}. \quad (2.26)$$

Si se suman las ecs. 2.25 y 2.26, se llega a que

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad \Rightarrow \quad 0 < 0 \quad ! \quad (2.27)$$

Entonces, se concluye que no pueden existir dos  $V_{ext}$  que lleven a la misma densidad electrónica del estado base, en otras palabras, que la densidad del estado base determina el potencial  $V_{ext}$ . Asimismo, como la energía del estado base es una funcional de la densidad electrónica también lo debe ser cada componente de ésta. Por lo tanto, se puede escribir que

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{en}[\rho_0], \quad (2.28)$$

donde  $E_{ee}$  y  $E_{en}$  son las energías asociadas a la interacción electrón-electrón y electrón-núcleo, respectivamente. Si en la ecuación anterior se separan las partes que en realidad dependen del sistema [18], se tendrá que

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\bar{r}) V_{en}(\bar{r}) d\bar{r} + F_{HK}[\rho_0], \quad (2.29)$$

donde  $F_{HK}[\rho_0]$  es la funcional de Hohenberg y Kohn [26], que se define como

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (2.30)$$

### Segundo Teorema

Hasta ahora, se ha establecido que, en principio, la densidad del estado base es suficiente para obtener todas las propiedades de interés, sin embargo, ¿cómo se podría asegurar que una densidad dada es en efecto la densidad del estado base que se busca? Hohenberg y Kohn propusieron una forma de abordar el problema mediante su segundo teorema.

Este involucra un principio variacional afirmando que:  $E[\rho]$  (vía la funcional  $F_{HK}$ ) adquiere su valor mínimo para un valor adecuado de  $\rho(\bar{r})$ :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{en}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]. \quad (2.31)$$

En otras palabras, el teorema dice que para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  que satisface las condiciones de frontera  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$  (con  $N$  el número total de electrones del sistema) [23], la cual está asociada a un cierto potencial externo  $\tilde{V}_{ext}$ , la energía que se obtiene a partir de la funcional en la ec. 2.28 representa una cota superior del valor real de la energía del estado base  $E_0$ .

Para demostrar la ec. 2.31, se hace uso del hecho de que cualquier densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  define su propio Hamiltoniano  $\tilde{H}$  y, por tanto, su propia función de estado  $\tilde{\Psi}$ . Dicha función de estado se puede tomar como función de prueba para el Hamiltoniano que genera el potencial externo real  $V_{ext}$ , esto es, que

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle, \quad (2.32)$$

que es lo que se quería encontrar.

A pesar de la gran aportación que realizaron Hohenberg y Kohn, los teoremas propuestos presentan un punto débil; a saber, que hay un principio variacional asociado a la existencia de una funcional que permite obtener toda la información del sistema que se estudia sin que éste de una forma explícita de dicha funcional. Por ello es que con anterioridad se mencionó que el modelo funcional de Thomas-Fermi era una aproximación al aparato matemático de Hohenberg y Kohn, es decir, una aproximación a la funcional de Hohenberg y Kohn  $F_{HK}$ .

#### 2.1.4. Enfoque Kohn-Sham

Un año después de la publicación de Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham [27] sugirieron un método para aproximarse a la -hasta ese entonces desconocida- funcional  $F$ ; a saber, introdujeron el concepto de un sistema de referencia no interactuante que se construye a partir de un conjunto de orbitales (funciones de onda de un electrón) tal que la mayor parte de la energía cinética pudiérase calcular con una buena exactitud, dejando un término de correlación que se podía manejar de forma independiente. Para ello, sugirieron utilizar la expresión de la energía cinética de un sistema interactuante como la energía cinética asociada al sistema de referencia no interactuante, es decir,

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.33)$$

y la densidad electrónica como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (2.34)$$

Sin embargo, la energía cinética “no interactuante” no es igual a la energía cinética del sistema interactuante incluso si ambos sistemas tuviesen en común la misma densidad electrónica. Teniendo esto en cuenta, Kohn y Sham hicieron una separación de la funcional  $F[\rho]$  como

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (2.35)$$

donde  $E_{XC}$  es la llamada *energía de intercambio-correlación*, que se define como

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (2.36)$$

donde  $J[\rho]$  es el potencial que experimenta un electrón en  $\vec{r}$  debido a una distribución de carga de otro electrón [23]. El término  $E_{XC}$  no solo contiene los efectos cuánticos de la corrección debido a la *auto-interacción*, a saber, el intercambio y la correlación —que contribuyen a la energía potencial del sistema—, sino también una parte que pertenece a la energía cinética. Teniendo presente la separación que lograron Kohn y Sham, ahora surge una interrogante: ¿Cómo se puede definir un potencial  $V$  tal que éste dé un determinante de Slater que esté caracterizado por -exactamente- la misma densidad que un sistema real?

Para resolver dicha interrogante, con base en la ec. 2.35 se escribe la expresión de la energía para el sistema interactuante, tal que,

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + J[\rho] + E_{XC} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.37)$$

En la ecuación anterior, el único término que no tiene una forma explícita es  $E_{XC}$ . Ahora bien, como se ha venido haciendo, se procede a aplicar el principio variacional: ¿Qué condición deben cumplir los orbitales  $\{\psi_i\}$  para minimizar la energía bajo la condición de ortonormalidad? Mediante una definición apropiada de los  $N$  orbitales se llega a las ecuaciones *canónicas* de Kohn-Sham [23]:

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.38)$$

$$(V(\vec{r}) =) v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}) \quad (2.39)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (2.40)$$

Las ecs. anteriores no son lineales y deben resolverse de forma iterativa. La energía total se puede determinar de la densidad resultante via la ec. 2.36, o mediante la expresión

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho] - \int v_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.41)$$

donde

$$\sum_i^N \epsilon_i = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) | \psi_i \rangle = T_S[\rho] + \int v_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Por tanto, una vez que se conocen las diferentes contribuciones en la ec. 2.39 sabremos la expresión para  $V_S$  que se necesita insertar en las ecuaciones de una partícula, que a su vez, determinan los orbitales, y así, la densidad y la energía del estado base mediante la ec. 2.37.

Cabe mencionar cómo se define el potencial  $V_{XC}$  debido a la energía de intercambio-correlación  $E_{XC}$ , ya que no se conoce la forma explícita del mismo. Entonces

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.43)$$

En resumen, el ciclo iterativo de Kohn-Sham se ilustra a continuación [28].

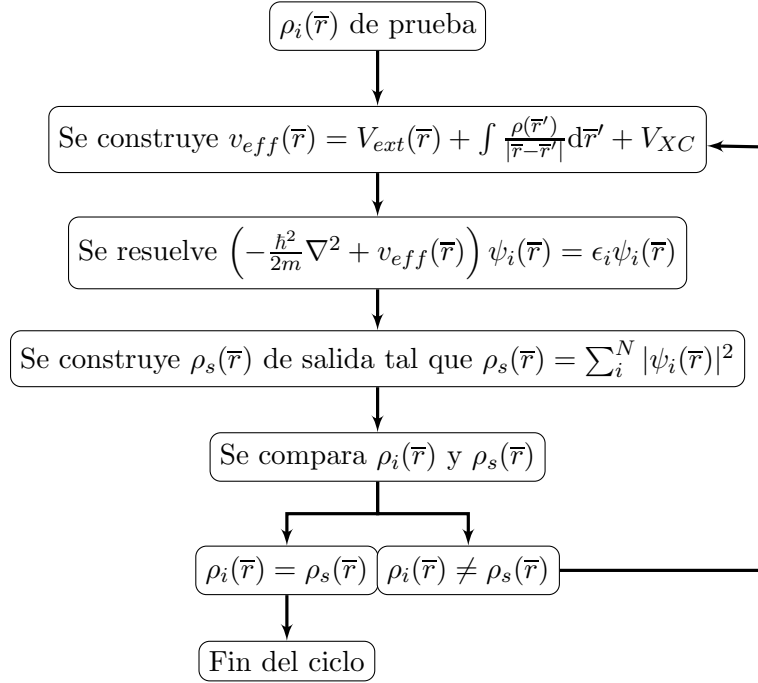


Figura 2.1. Diagrama del proceso autoconsistente de Kohn-Sham.

### 2.1.5. Intercambio-correlación y Densidad Local

En la sección anterior se clarificó el panorama en cuanto a la expresión exacta de la energía según el enfoque Kohn-Sham. Sin embargo, si se conocieran los valores tanto de  $V_{XC}$ , como de  $E_{XC}$ , el enfoque de Kohn-Sham llevaría a la expresión exacta de la energía, es decir, el eigenvalor correcto del Hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger. Hasta ahora no se ha considerado algún tipo de aproximación, excepto en el hecho de que se debe decidir la forma explícita de la funcional de intercambio-correlación y el correspondiente potencial debido a ésta. A continuación se dará una breve explicación de la aproximación local que propusieron Kohn y Sham; una aproximación para hallar  $E_{XC}[\rho]$ .

Dado que la energía cinética  $T_S[\rho]$  se manejó de forma rigurosa en el esquema de Kohn-Sham, se puede utilizar la fórmula para un gas uniforme de electrones para dilucidar la parte desconocida de la funcional de la energía [23]. En la LDA, la energía de intercambio-correlación se expresa como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\vec{r}, \quad (2.44)$$

donde  $\epsilon_{XC}(\rho)$  se refiere a la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas uniforme de electrones con densidad  $\rho$ . Así, el correspondiente potencial de intercambio-



correlación (ec. 2.39) es

$$V_{XC}^{LDA}(\bar{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(\bar{r})} = \epsilon_{XC}(\rho(\bar{r})) + \rho(\bar{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho}, \quad (2.45)$$

y las ecuaciones de orbitales de Kohn-Sham son

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\bar{r}) + \int \frac{\rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' + V_{XC}^{LDA}(\bar{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.46)$$

donde la función  $\epsilon_{XC}(\rho)$  se puede descomponer entre la contribución de intercambio y la contribución de correlación:

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho). \quad (2.47)$$

La solución autoconsistente de la ecuación anterior define la aproximación de la densidad local de Kohn-Sham (KS-LDA), el cual se conoce comúnmente como el *método LDA*. Esta aproximación es sumamente útil pues en un material real la densidad de carga no es constante.

Con base en estos resultados, diversos autores han presentado expresiones analíticas de  $\epsilon_{XC}$  que tienen fundamento en esquemas de interpolación muy avanzados. Una de las representaciones de  $\epsilon_{XC}$  más utilizadas es la que desarrollaron Vosko, Wilk y Nusair (VWN) en 1980 [29], mientras que una de las más recientes y exactas se debe a Perdew, Wang y Ceperley (PWC) [30].

## 2.2. Dinámica Molecular

Desde la segunda mitad del siglo XX el desarrollo e incremento en la capacidad de procesamiento de los equipos de cómputo ha sido una herramienta muy útil para el entendimiento de las propiedades de conjuntos de átomos o moléculas en términos de su estructura y de las interacciones microscópicas entre ellos.

La simulación computacional sirve como un puente entre las escalas de longitud y tiempo microscópicas y el mundo macroscópico del laboratorio: se da una “suposición” sobre las interacciones entre moléculas y se obtienen predicciones “exactas” de las propiedades del bulto. Las predicciones son “exactas” en el sentido de que uno puede hacerlas tan ciertas como se desee, pero con las limitaciones propias del grueso computacional. Además, las simulaciones actúan como puente en otro sentido: entre la teoría y el experimento. Se puede poner a prueba una teoría mediante una simulación utilizando el mismo modelo, y dicho modelo se pone a prueba comparándolo con los resultados experimentales. Asimismo,

se pueden llevar a cabo simulaciones computacionales que serían imposibles o muy difíciles de realizar en el laboratorio (por ejemplo: manejar temperaturas o presiones extremas).

Como se mencionó al principio de este capítulo, la dinámica molecular MD es una técnica de simulación computacional donde se sigue la evolución temporal de un conjunto de átomos mediante la integración de sus ecuaciones de movimiento [31]. Para esto, es menester tratar de forma independiente a los grados de los núcleos atómicos respecto de los grados de libertad de los electrones; para ello se recurre a la aproximación BO, pues gracias a ésta, la función de onda total del sistema en cuestión puede ser escrita como un producto de la función de onda electrónica  $\Psi^e(\vec{r})$  por la función de onda nuclear  $\Psi^n(\vec{r})$ ; es decir,

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi^e(\vec{r})\Psi^n(\vec{r}) \quad (2.48)$$

La aproximación BO es válida ya que es bien sabido que la masa atómica se concentra mayormente en el núcleo, es decir, la masa del núcleo es mucho mayor que la masa de los electrones, por lo que estos últimos responden de forma casi instantánea a los movimientos del núcleo. Así, para cada conjunto de posiciones de los núcleos, se puede resolver la ecuación de Schrödinger determinando la contribución electrónica a la energía que, junto con la repulsión núcleo-núcleo determina la energía total del sistema. De esta forma, se tendrá una superficie energética  $V(\vec{r}_i)$  para cada configuración de los núcleos atómicos, de la cual se pueden determinar las fuerzas que actúan sobre estos.

Para determinar las fuerzas entre los átomos se considera un sistema conservativo que se rige por las ecuaciones de movimiento newtonianas

$$m_i\ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}V(\vec{r}_i), \quad (2.49)$$

donde las fuerzas  $\vec{f}_i$  se obtienen a partir de  $V(\vec{r}_i)$ . El cálculo de dichas fuerzas se obtiene a partir de la energía potencial  $V(\vec{r}_i)$ , y puede llevarse a cabo mediante una solución numérica de la ecuación anterior, donde  $\vec{r}_i = (r_1, r_2, \dots, r_N)$  representa el conjunto de  $3N$  coordenadas atómicas. Para obtener las fuerzas interatómicas a partir de las superficies de energía, existen tres métodos principales [32]:

- I. Utilización de aproximaciones analíticas para la forma de  $V(\vec{r}_i)$  con base en formas funcionales clásicas *ad hoc*.
- II. Utilización de aproximaciones analíticas para  $V(\vec{r}_i)$  derivadas de la mecánica cuántica, las cuales contienen parámetros empíricos por determinar.

III. Mediante fuerzas obtenidas de forma directa a partir de los cálculos mecánico-cuánticos de la estructura electrónica que no requieren la incorporación de parámetros empíricos.

El procedimiento comúnmente utilizado en I y II es mediante la elección de una forma funcional y el ajuste de los parámetros con base en algunas propiedades del sistema o con base en cálculos *ab initio*. Para III, se elimina el requerimiento de elegir una forma funcional, sin embargo, este método demanda mayores recursos computacionales, además de que se deben elegir otros parámetros atómicos como las bases atómicas a utilizar.

Una vez que se determinan las fuerzas entre átomos en el sistema, el problema primordial es el de transformar la ec. 2.49 en una ecuación de diferencias finitas que se pueda resolver de forma iterativa. Para ello, se debe discretizar el tiempo en una red finita, donde la distancia entre puntos consecutivos se le conoce como *tiempo de paso de simulación* (ts)  $\Delta t$ . En seguida se muestran algunos de los pasos básicos que se siguen para hallar la solución de la ec. 2.49 [32].

- Se expande  $\bar{r}(t + \Delta t)$  en series de Taylor:

$$\bar{r}(t + \Delta t) \approx \bar{r}(t) + \Delta t \bar{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \bar{a}(t) + \dots, \quad (2.50)$$

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

- Se despeja  $\bar{a}(t)$  de la ec. 2.50 y se sustituye en la ecuación que representa la Segunda Ley de Newton:

$$\bar{F} = m \bar{a}(t) = \frac{2m}{\Delta t^2} \{ \bar{r}(t + \Delta t) - \bar{r}(t) - \Delta t \bar{v}(t) \}. \quad (2.51)$$

- Se rearrregla la ec. 2.51 tal que:

$$\bar{r}(t + \Delta t) = \bar{r}(t) + \Delta t \bar{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \bar{F}. \quad (2.52)$$

De esta forma, dada la fuerza, la velocidad y la posición actual, es posible determinar la posición al tiempo  $t + \Delta t$ . La evolución temporal del sistema, para tiempos largos, se puede seguir mediante un proceso iterativo. Este tipo de aproximaciones trabajan de mejor forma para tiempos de paso de simulación (ts) pequeños, los cuales son típicamente del orden de  $10^{-15} - 10^{-14}$  segundos; es decir, de 1 a 10 fs.

Establecida la dinámica del sistema, el siguiente punto que se debe considerar es que dicha dinámica refleje procesos de interés real. Uno de los problemas más comunes de MD es el considerar al sistema en contacto con un baño térmico, lo que implica la necesidad

de un termostato para la dinámica del sistema, y ante todo, una manera de determinar la temperatura  $T$  asociada a éste. Del teorema de equipartición de la energía se tiene que a cada grado de libertad se le asigna el valor de  $\frac{k_B T}{2}$ , por lo que

$$E = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle \bar{v}_i \rangle, \quad (2.53)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Entonces, la función primordial de un termostato es agregar o remover calor al sistema, lo cual se puede lograr mediante un proceso de reescalamiento de las velocidades que incremente o disminuya la temperatura, proceso que se puede llevar a cabo en cada paso de simulación.

Teniendo este esquema, es razonable pensar en el tipo de restricciones que tendrán los átomos al moverse, es decir, las condiciones a la frontera del sistema. Dado que el comportamiento de un material no es igual en la superficie que en el interior, frecuentemente se desea evitar los efectos de superficie. Para ello se considera un sistema periódico en el cual no “existen” fronteras, o bien, estas son ignorables. Al tomar esta imposición sobre las fronteras del sistema, las partículas se encierran en una caja tal que ésta se repite al infinito mediante traslaciones a lo largo de las tres direcciones cartesianas llenando el espacio. En otras palabras, si una de las partículas se localiza en una posición  $\bar{r}$  dentro de la caja, ésta en realidad representa un conjunto de partículas localizadas en las posiciones

$$\bar{r}' = \bar{r} + \eta_1 \bar{a}_1 + \eta_2 \bar{a}_2 + \eta_3 \bar{a}_3, \quad (2.54)$$

donde  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  son números enteros, y  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  son los vectores correspondientes a las aristas de la caja donde se encuentran las partículas. Por tanto, todas las partículas *imagen* comparten el mismo movimiento y solamente una de ellas estará representada en el programa computacional. Además, cada partícula no sólo interactuará con el resto de las partículas dentro de la caja, sino también—artificialmente—con sus *imágenes* localizadas en las cajas contiguas. De esta forma, las interacciones no se ven afectadas por las fronteras de la caja, es decir, los efectos debido a la superficie del sistema quedan descartados.

Dado que las energías de interacción y las fuerzas que actúan sobre los átomos tienen un efecto decisivo en los resultados simulacionales, mientras más se acerquen a la realidad, más confiables y útiles serán los resultados de las simulaciones. Para ello, se pueden combinar las simulaciones mediante MD con cálculos *ab initio* para calcular los potenciales y las fuerzas necesarias en las simulaciones con MD. A este tipo de simulaciones se le conoce con el nombre de simulaciones por *dinámica molecular ab initio* (AIMD).

### 2.2.1. Dinámica molecular *ab initio*

Los cálculos de la estructura electrónica que se basan en DFT, así como simulaciones por computadora con base en MD han contribuido sobremanera al entendimiento de los sistemas en materia condensada. Los cálculos mediante MD han predicho propiedades de equilibrio y fuera de éste; sin embargo, dichos cálculos se han valido del uso de potenciales interatómicos empíricos. Este enfoque -apropiado para sistemas como gases raros-, puede fallar para sistemas covalentes y metálicos. Además, tales cálculos no arrojan información alguna sobre las propiedades electrónicas. Por su parte, los cálculos basados en DFT proveen una descripción certera -aunque aproximada- de los enlaces químicos en una gran variedad de sistemas. No obstante, estos son computacionalmente muy demandantes.

Hace casi 25 años Carr y Parrinello [33] presentaron un método que superó las dificultades anteriores. Su método era capaz de calcular las propiedades electrónicas del estado base de sistemas grandes y/o desordenados, además de que combinaba cálculos *ab initio* con MD. El método asume que el movimiento de los iones atómicos está descrito por la mecánica clásica, y toma la aproximación BO para separar los grados de libertad cuánticos (coordenadas electrónicas) de los grados de libertad clásicos (coordenadas iónicas).

Los primeros sistemas a los que se les aplicó este método fueron sistemas en las fases líquida y amorfa del silicio [34,35], donde se consideraron celdas con condiciones periódicas y donde los orbitales electrónicos  $\psi_i(\vec{r})$  se expandieron en ondas planas, además de que se emplearon pseudopotenciales locales [36].

Por último, Carr y Parrinello asociaron la temperatura del sistema al promedio de las energías cinéticas de los iones atómicos, lo cual les permitió desarrollar procesos típicos de MD tales como procesos a temperatura constante a manera de recocido o *annealing*, fundidos o *melt* y procesos de enfriamiento templado o *quench*.

### 2.2.2. Implementación de DFT en DMol<sup>3</sup>

En el presente trabajo se utilizó DMol<sup>3</sup>, un código computacional contenido en la suite Materials Studio Modeling 3.2 que se basa en los trabajos de Delley [37]. DMol<sup>3</sup>, al igual que otros métodos de orbitales moleculares, construye la densidad de carga a partir de la función de onda  $\Psi$ , la cual se toma como el producto antisimétrico de las funciones de onda de una partícula (2.17), es decir, orbitales moleculares (MO)); esto, tomando en cuenta tanto la condición de ortonormalidad  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , como la forma de la densidad de carga previamente introducida (2.34). Dado que los MOs pueden ser ocupados por electrones con spin arriba (alfa) o spin abajo (beta), se construyen diferentes densidades de carga: una para los MO alfa y otra para los MO beta. La suma de dichas densidades da

la densidad de carga total.

Por otro lado, los MO se expanden en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), es decir

$$\psi_i = \sum_{i\beta} c_{i\beta} \chi_\beta, \quad (2.55)$$

donde a los AO  $\chi_\beta$  se les conoce como las funciones de la base atómica, y los  $c_{i\beta}$  son los coeficientes de expansión de los MO. DMol<sup>3</sup> emplea bases numéricas que, a diferencia de los MO, no son una base ortonormal [37]. Esto lleva a replantear la ec. 2.38 tal que

$$\hat{H}_{i\beta} c_{i\beta} = \epsilon_{i\beta} S_{i\beta} c_{i\beta}, \quad (2.56)$$

donde

$$\hat{H}_{i\beta} = \langle \chi_i(\bar{\mathbf{r}}_1) | -\frac{1}{2} \nabla^2 - v_{eff}(\bar{\mathbf{r}}_1) | \chi_\beta(\bar{\mathbf{r}}_1) \rangle \quad (2.57)$$

$$S_{i\beta} = \langle \chi_i(\bar{\mathbf{r}}_1) | \chi_\beta(\bar{\mathbf{r}}_1) \rangle. \quad (2.58)$$

Dado que  $\hat{H}$  depende de los coeficientes  $c_{i\beta}$ , la ec. 2.56 se puede resolver de forma iterativa mediante el proceso que se muestra en la fig. 2.2 (análogo al descrito en §2.1.4).

Una vez que se obtiene la energía mediante el proceso auto-consistente, el programa asigna a los átomos una velocidad inicial con la forma de una distribución de Maxwell-Boltzmann y así, se introduce el factor de temperatura dentro del sistema por medio del teorema de equipartición de la energía (sec. §2.2).

DMol<sup>3</sup> se basa en la dinámica molecular de Lin y Harris [38]—que difiere de la de Car y Parrinello en la implementación de LCAO—con la utilización de bases numéricas. En la MD de Lin y Harris, al igual que en el método de Carr y Parrinello, la dinámica del sistema se introduce a través de un lagrangiano que depende de los grados de libertad iónicos ( $\{\bar{\mathbf{R}}_i\}$ ) y electrónicos. Teniendo en cuenta una densidad electrónica como la de la ec. 2.55, y si se denota como  $\{\lambda_i\}$  al conjunto de parámetros que pertenecen a un sitio  $i$  (como en la ec. 2.55), y  $\alpha_i$  a los grados de libertad electrónicos, la funcional de la energía será:  $E[\lambda_i, \bar{\mathbf{R}}_i]$ . Entonces, el lagrangiano que determina la dinámica del sistema estará dado por

$$\mathcal{L}[\bar{\mathbf{R}}_i, \dot{\bar{\mathbf{R}}}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \alpha_i, \dot{\alpha}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [M_i \dot{\bar{\mathbf{R}}}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\alpha}_i^2] - E[\lambda_i, \bar{\mathbf{R}}_i]. \quad (2.59)$$

Este lagrangiano lleva a las siguientes ecuaciones de movimiento, tanto para las coordenadas de los iones  $\bar{\mathbf{R}}_i$ , como para los grados de libertad electrónicos  $\alpha_i$ , y de la densidad  $\lambda_i$  [38]:

$$M_i \ddot{R}_i = -\nabla_{R_i} E \quad M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i = \frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \quad M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_i}. \quad (2.60)$$

Este esquema permite relajar de forma simultánea todos los grados de libertad que están involucrados en el sistema, siendo posible actualizar en cada paso las fuerzas de los iones atómicos dadas las coordenadas de éstos. En otras palabras, el proceso es el siguiente: (a) se dan las coordenadas iniciales (a menudo son las posiciones cristalinas); (b) se evalúa la funcional de la energía mediante el proceso que se muestra en la fig. 2.2; (c) una vez que se construye la funcional de la energía, por medio de la ec. 2.60 se calculan las fuerzas que actúan sobre los iones; (d) los iones se desplazarán en la dirección de las fuerzas durante un tiempo  $\Delta t$  (ec. 2.52) hasta llegar a sus nuevas coordenadas y el ciclo se reinicie.

Dado lo anterior, se consideró que la dinámica molecular implementada en DMol<sup>3</sup> es de suma utilidad para llevar a cabo estudios sobre metales amorfos.

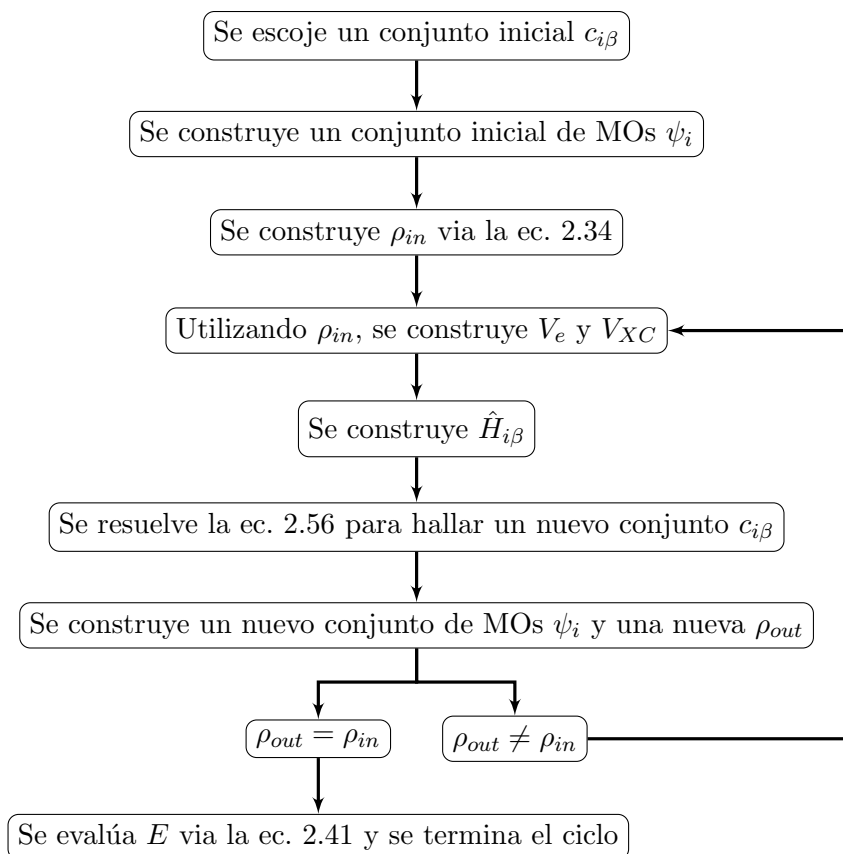


Figura 2.2. Diagrama del proceso autoconsistente en DMol<sup>3</sup> para la obtención de la energía.

# Resultados y análisis

---

## 3.1. Método y parámetros

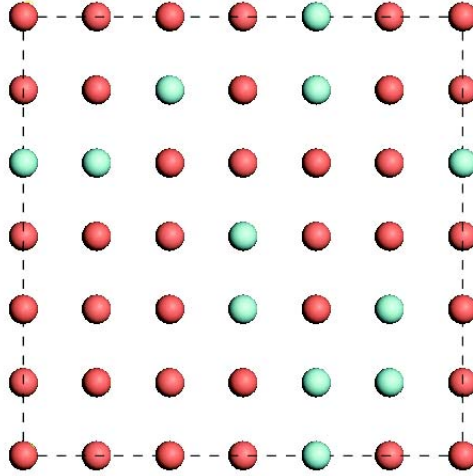
Para generar un material amorfo mediante simulación computacional a menudo se ha seguido el proceso de fundir la muestra a partir de la fase cristalina para posteriormente enfriar el líquido rápidamente y, así, obtener la celda amorfa. A pesar de que se han llevado a cabo simulaciones computacionales mediante AIMD con base en el uso de ondas planas, hasta el momento no se han reportado resultados donde se emplee LCAO y LDA. Por ello, se emprendió el estudio de la aleación amorfa Cu-Zr por medio de la adaptación de un proceso desarrollado por el grupo de trabajo [39], el cual ha tenido muy buenos resultados para el cálculo de las propiedades electrónicas de semiconductores amorfos y amorfos porosos [40–47] (ver Apéndice A). Con esto, se pretende reproducir uno de los principales aspectos que caracterizan al material amorfo: su estructura topológica, la cual está relacionada con la RDF.

Se partió de la celda cristalina fcc de cobre, la cual se repitió 3 veces a lo largo de las direcciones cristalinas  $(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$ . De esta forma, se creó una supercelda con 108 átomos de cobre, de los cuales 39 se sustituyeron de manera aleatoria por átomos de zirconio; así, se llegó a 69 átomos de Cu y 39 de Zr; es decir, una supercelda cristalina con 64 % (at.) de cobre y 36 % de zirconio (ver fig. 3.1). Para lograr una densidad de 8.06 g/cm<sup>3</sup> [48], se ajustaron los parámetros de la supercelda de la siguiente forma:  $a = b = c = 11.7838 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , por lo que se obtuvo un volumen total de 1636.27 Å<sup>3</sup>.

Como se hizo mención en el capítulo anterior, para el presente proyecto se utilizó el código DMol<sup>3</sup> (versión 3.2). A continuación se hace una descripción de los parámetros de entrada que se seleccionaron para llevar a cabo las simulaciones.

Para determinar el valor de la energía en la teoría que se planteó previamente (§2.1.4), es menester seleccionar una funcional de intercambio-correlación y un conjunto de bases. Para el presente caso se tomó la funcional de intercambio-correlación debida a Perdew y Wang con una reparametrización de Ceperley (PWC) [30], además, para el proceso de amorfización se seleccionó un conjunto doble de bases numéricas (dnd) que incluye funcio-





**Figura 3.1.** Supercelda cristalina de la aleación  $\text{Cu}_{69}\text{Zr}_{39}$ . En rojo se muestran los átomos de cobre, y en cian los átomos de zirconio.

nes de polarización ‘d’ [37]. Debido al costo computacional tan demandante, se tomaron límites del espacio real (cutoffs) para cada elemento: 4.4 Å y 5.3 Å para Cu y Zr respectivamente. Esto considera el cálculo sólo hasta terceros vecinos. Lo anterior debido a que las integraciones numéricas de la densidad de carga y de las funcionales se llevan a cabo en todo el espacio, por lo que los límites ayudan a reducir el tiempo de cómputo sin comprometer la calidad del cálculo. Además se escogió la opción en que las ecuaciones se integraran en puntos tales que formaran una malla fina.

Uno de los parámetros relevantes para generar las estructuras desordenadas es el tiempo de paso. El time step por *default* está dado por  $\sqrt{m_{min}/5}$ , donde  $m_{min}$  es el valor de la masa más pequeña en el sistema [32], es decir, el cobre, lo cual da un valor de 3.57 fs (DTS). No obstante, para determinar cual de las estructuras resultantes es la que mejor se compara con los resultados experimentales se emplearon cuatro tiempos de paso: 3.57 fs (DTS), 7.14 fs (2DTS), 10.71 fs (3DTS) y 14.28 fs (4DTS). Con base en lo anterior, se realizaron dos dinámicas para cada tiempo de paso: con pseudopotencial *no-relativista* y con pseudopotencial *relativista*.

Anteriormente se mencionó que los cálculos DFT y por MD -por separado-, tienen asociado un alto costo computacional. En el caso de la AIMD, los cálculos son más intensivos y su costo es aún mayor. Sin embargo, para aminorar el esfuerzo computacional de una manera notable, se puede recurrir a la utilización de pseudopotenciales. Este método reemplaza algunas funciones de la base atómica por una forma analítica o numérica más simple,

tal que los elementos de matriz correspondientes a dichas funciones sólo se calculan una vez, excluyéndolas, así, del ciclo autoconsistente. Además, dado que los “núcleos iónicos” están conformados por los núcleos atómicos y por electrones muy profundos, las propiedades de una molécula o un sólido se calculan a partir de la suposición de que dichos “núcleos atómicos” no se involucran en el enlace químico, y que estos no cambian como resultado de modificaciones estructurales.

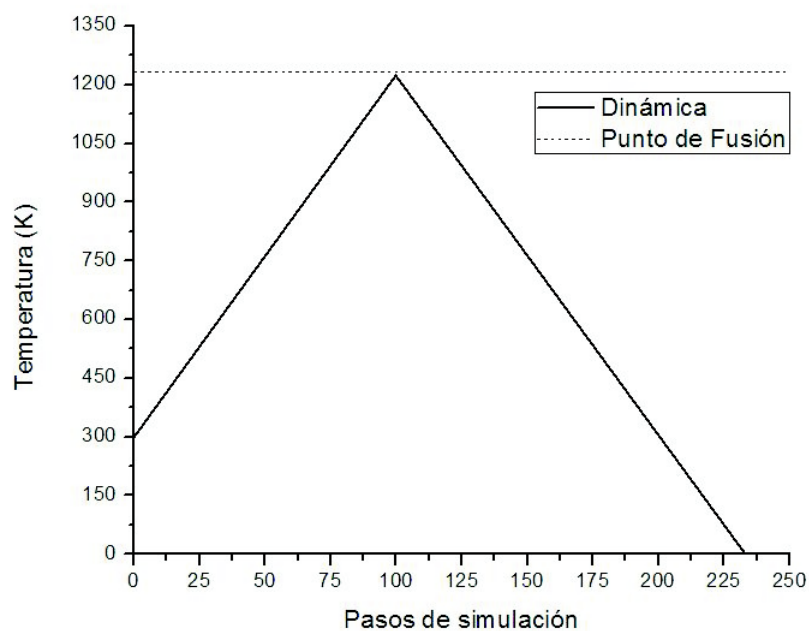
En el presente trabajo se utilizaron dos tipos de pseudopotenciales dado que el sistema involucra dos elementos pesados (Cu y Zr): *dspp* [49], donde los efectos de los electrones de coraza se reemplazan por potenciales simples; y *vpsr*, donde no se reemplazan los electrones de coraza, sino que se añaden efectos relativistas aproximados a los potenciales de coraza. Tales efectos relativistas cobran relevancia en elementos pesados, como los metales de transición [50,51].

Una vez establecidos los parámetros para el sistema, la supercelda se sometió a un proceso de calentamiento lineal en 100 pasos a partir de la temperatura ambiente (300 K), hasta una temperatura de 1223 K, 10 K por debajo del punto de fusión 1233 K según el diagrama de fase de la aleación [52] (ver Apéndice B). Posteriormente en 133 pasos se realizó un enfriamiento lineal de 1223 K a 0 K (ver fig. 3.2); el número de pasos de simulación se aproximó de tal forma que las razones de enfriamiento y calentamiento fueran aproximadamente iguales (ver Tabla 3.1). Finalmente, la celda amorfizada se sometió a un proceso de optimización geométrica con los mismos parámetros que se mencionaron con anterioridad. Ésta se lleva a cabo mediante una relajación para hallar un estado de mínima energía relativa y tener mayor seguridad de que la estructura obtenida sea la más estable posible, pues dentro de la celda se generan esfuerzos debido al tratamiento térmico. Cabe mencionar que DMol<sup>3</sup> utiliza diferentes algoritmos para llevar a cabo la optimización, los cuales son: *steepest descent*, gradiente conjugado y Newton-Raphson (ver Apéndice C) [53]. Desafortunadamente, dado que DMol<sup>3</sup> es un código comercial, éste selecciona de forma automática el método más apropiado, por lo que dicha selección queda fuera del control del usuario.

Es necesario aclarar que el enfoque simulacional que aquí se presenta no es representativo de un experimento, éste es solo una forma para generar estructuras amorfas metálicas de acuerdo a los resultados experimentales que se han reportado.

**Tabla 3.1. Razones de enfriamiento y calentamiento para los distintos tiempos de paso utilizados.**

tiempo de paso	Tasa de calentamiento	Tasa de enfriamiento
fs	[Ks <sup>-1</sup> ]	[Ks <sup>-1</sup> ]
3.57	$2.59 \times 10^{15}$	$2.58 \times 10^{15}$
7.14	$1.29 \times 10^{15}$	$1.29 \times 10^{15}$
10.71	$0.86 \times 10^{15}$	$0.86 \times 10^{15}$
14.28	$0.65 \times 10^{15}$	$0.64 \times 10^{15}$



**Figura 3.2.** Gráfica representativa del método de amorfización, variante del proceso *undermelt-quench* [40, 41].

## 3.2. Resultados

En esta sección se presentan las RDFs y pRDFs resultantes del proceso de amorfización (fig. 3.2) que se aplicó a la supercelda cristalina (fig. 3.1). Además, se realiza una comparación con algunos resultados experimentales y teóricos recientes mediante dinámica molecular *ab initio*, tanto de las RDFs y pRDFs, como de los números de coordinación y las posiciones de los picos en las pRDFs. Asimismo, se presenta el análisis mediante la

distribución de ángulos planos (BAD) como elemento adicional para el estudio del ambiente atómico en las celdas amorfas que se generaron. Hacia al final, se realiza una discusión sobre los resultados que se obtuvieron.

### 3.2.1. RDFs totales y parciales

A continuación se presentan las RDFs totales y parciales de cada corrida; la RDF total se obtiene a partir de la suma de las pRDFs mediante la siguiente expresión:

$$g_{\text{Tot}}(r) = W_{\text{Cu-Cu}}g(r)_{\text{Cu-Cu}} + 2W_{\text{Cu-Zr}}g(r)_{\text{Cu-Zr}} + W_{\text{Zr-Zr}}g(r)_{\text{Zr-Zr}}, \quad (3.1)$$

donde

$$W_{i-j} = \frac{(\text{No. de átomos especie } i) \times (\text{No. de átomos especie } j)}{[(\text{No. de átomos especie } i) + (\text{No. de átomos especie } j)]^2}. \quad (3.2)$$

Como primer análisis se pueden notar “escalones” o *shoulders* que aparecen en el primer pico de las RDFs totales. El shoulder a la izquierda se debe a la contribución Cu-Cu, mientras que el shoulder derecho se debe a la parcial Zr-Zr. Además, es clara la presencia de una estructura bimodal en el segundo pico de todas las RDF totales debidas, en este caso en particular, principalmente a la parcial Cu-Zr. Esta estructura bimodal en el segundo pico es una peculiaridad de los metales amorfos puros y aleados [8].

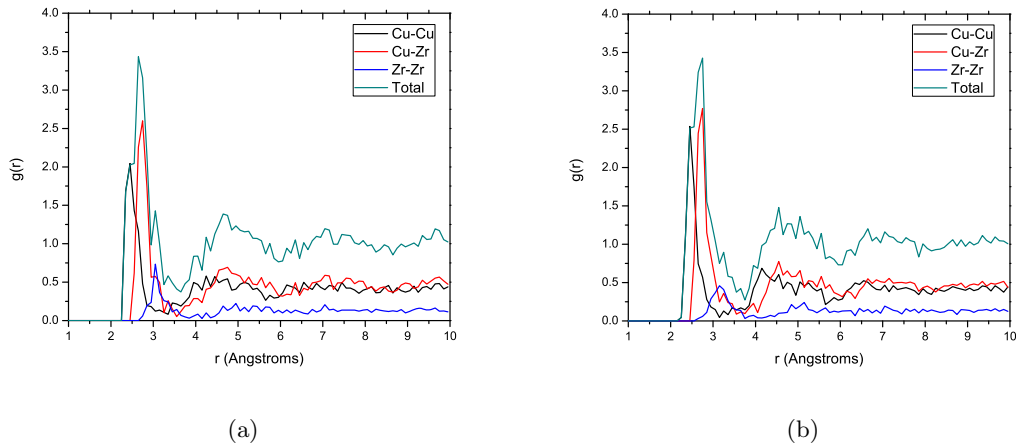
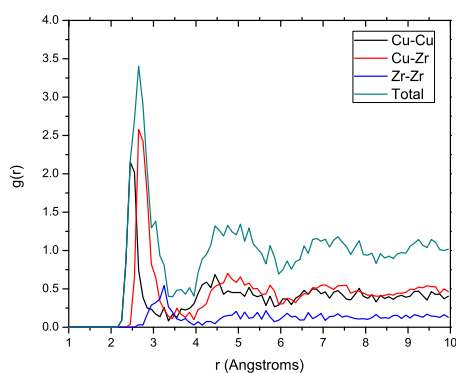
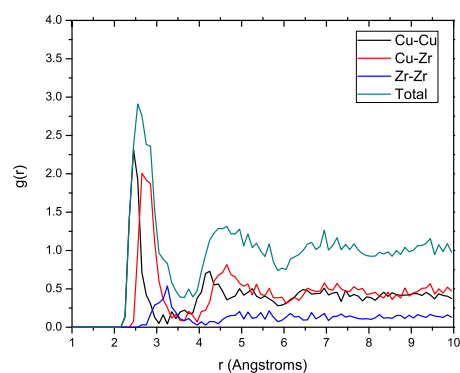


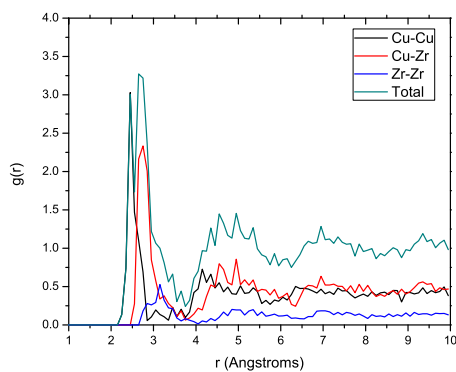
Figura 3.3. RDFs totales y parciales: (a) DTS vpsr; (b) DTS dspp.



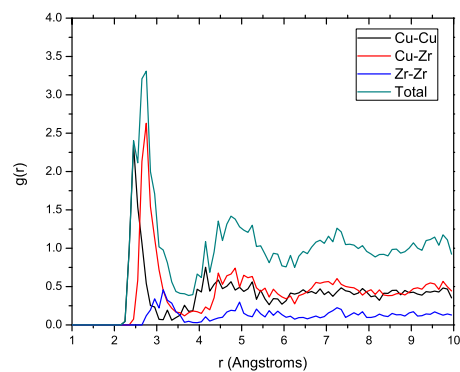
(c)



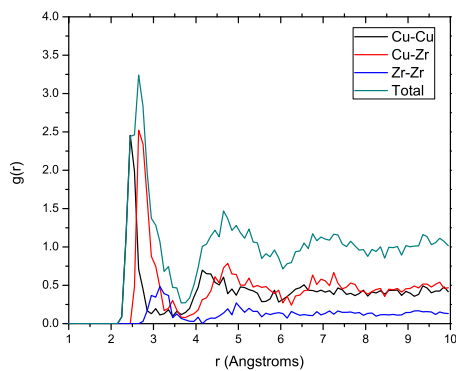
(d)



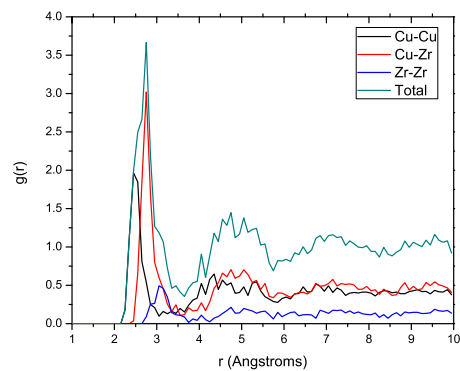
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 3.3. (Cont.) RDFs totales y parciales: (c) 2DTS vpsr; (d) 2DTS dspp; (e) 3DTS vpsr; (f) 3DTS dspp; (g) 4DTS vpsr; (h) 4DTS dspp.

### 3.2.2. Pesaje de las RDFs totales

Un punto importante para la comparación de nuestras simulaciones con el comportamiento experimental mediante las pRDFs, es el pesaje de éstas de acuerdo a la técnica de difracción empleada en el experimento, en este caso, difracción de rayos X (XRD) [54, 55] y dispersión de neutrones (ND) [54].

Para realizar el pesaje de acuerdo a la técnica de difracción, se empleó la siguiente expresión:

$$g(r) = w_{Cu-Cu}g(r)_{Cu-Cu} + 2w_{Cu-Zr}g(r)_{Cu-Zr} + w_{Zr-Zr}g(r)_{Zr-Zr}, \quad (3.3)$$

donde los factores de peso para difracción de neutrones y para difracción de rayos X son respectivamente

$$w_{ij}^{ND} = \frac{c_{Cu}c_{Zr}b_{Cu}b_{Zr}}{\langle b_{ND} \rangle^2} \quad (3.4)$$

$$w_{ij}^{XRD} = \frac{c_{Cu}c_{Zr}f(q)_{Cu}f(q)_{Zr}}{\langle f_{XRD} \rangle^2}, \quad (3.5)$$

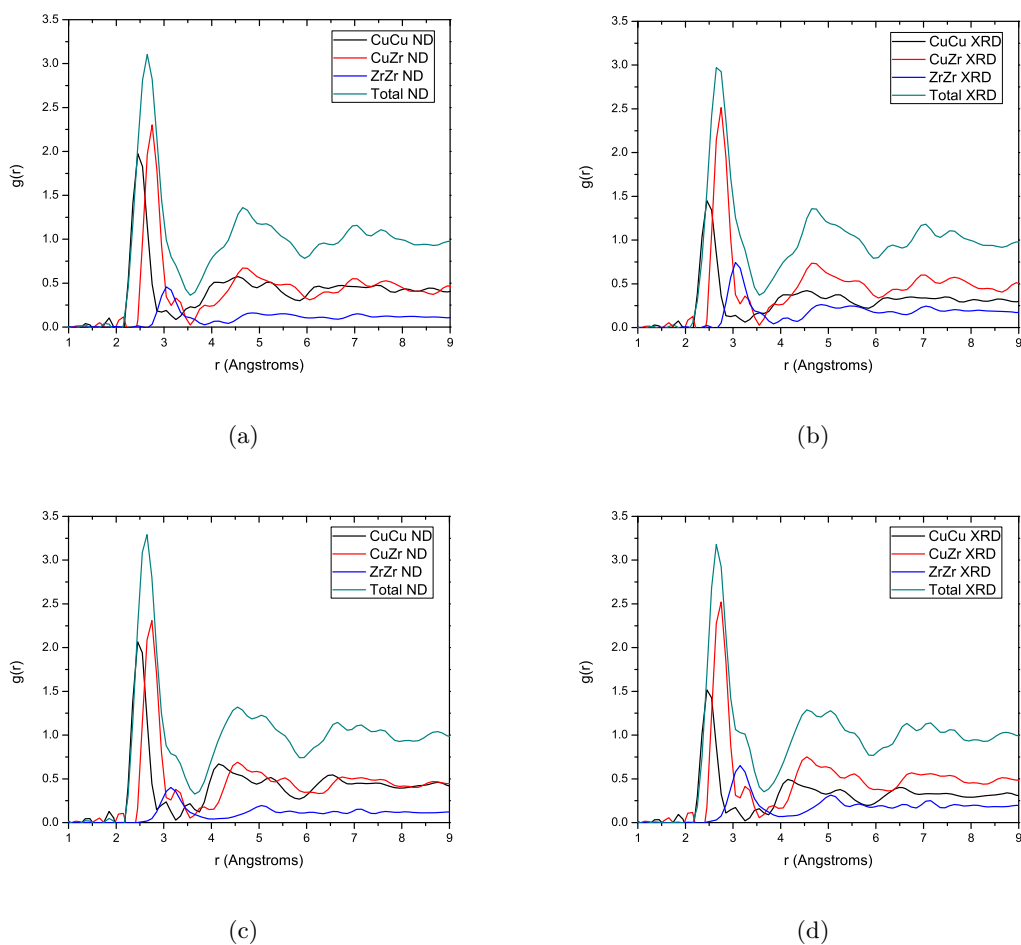
$g(r)_{Cu-Cu}$ ,  $g(r)_{Cu-Zr}$  y  $g(r)_{Zr-Zr}$  son las pRDFs sin peso para Cu-Cu, Cu-Zr y Zr-Zr (respectivamente);  $c_{Cu}$  y  $c_{Zr}$  son las concentraciones de cobre y zirconio. Además  $\langle b_{ND} \rangle^2 = (c_{Cu}b_{Cu} + c_{Zr}b_{Zr})^2$  y  $\langle f_{XRD} \rangle^2 = (c_{Cu}f(q)_{Cu} + c_{Zr}f(q)_{Zr})^2$ , donde  $f_i$  son los factores de estructura para rayos X con  $q = 0$ , mientras que  $b_i$  son las longitudes de coherencia para difracción de neutrones [56], donde  $q = \text{sen}(\theta)/\lambda$ , siendo  $\theta$  el ángulo de dispersión y  $\lambda$  la longitud de onda empleada en el experimento de difracción. En este caso se utilizaron los siguientes valores:  $b_{Cu}=7.718$ ,  $b_{Zr}=7.16$ ,  $f(q=0)_{Cu}=29$  y  $f(q=0)_{Zr}=40$ .

Otro punto de relevancia a considerar para llevar a cabo una comparación directa de las RDFs de nuestros modelos con las curvas experimentales, es que nuestras estructuras contienen un número de átomos mucho menor (108 átomos) que las muestras de las que se obtienen las RDFs experimentales. Por ello, las RDFs de nuestros modelos presentan fluctuaciones inherentes al tamaño de las celdas. Para eliminar dichas fluctuaciones y extrapolar el comportamiento al de estructuras con un número mayor de átomos, a menudo se emplea una técnica conocida como *suavizado*.

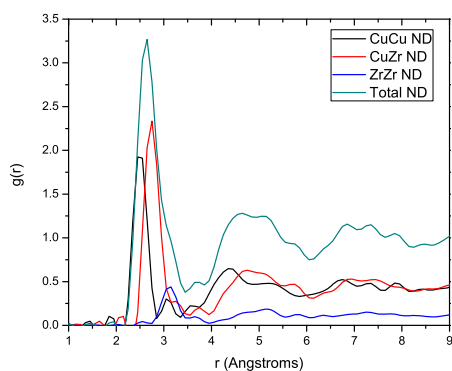
Para llevar a cabo este suavizado, se empleó el método conocido como filtro de transformada rápida de Fourier (FFT Filter, por sus siglas en inglés: *Fast Fourier Transform Filter*). Este método transfiere los datos de entrada al espacio de frecuencias, filtrando las componentes de Fourier con frecuencias mayores a la frecuencia de corte (cutoff), restituyendo los datos a través de la transformada inversa de Fourier. De lo anterior, la magnitud

del suavizado se controla mediante un porcentaje de corte que a su vez varía la frecuencia de corte, la cual está definida como  $F_{cutoff} = \frac{1}{n\Delta t}$ , donde  $n$  es el número de datos o puntos y  $\Delta t$  es el espaciamiento entre datos adyacentes. Por ello, si el porcentaje de corte es alto, la frecuencia de corte es alta y el grado de suavizado es pequeño; y, si el porcentaje de corte es bajo, la frecuencia de corte es baja y el suavizado será mayor. El criterio para elegir el porcentaje de corte es escogerlo de tal forma que se eliminen las fluctuaciones provocadas por el número pequeño de átomos, y que a su vez no elimine los picos propios de la RDF.

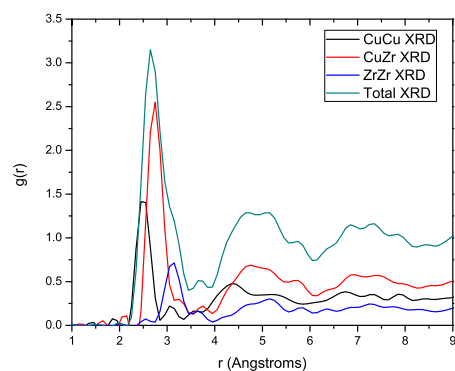
A continuación se muestran las RDF totales y parciales después de aplicar el pesaje y el suavizado.



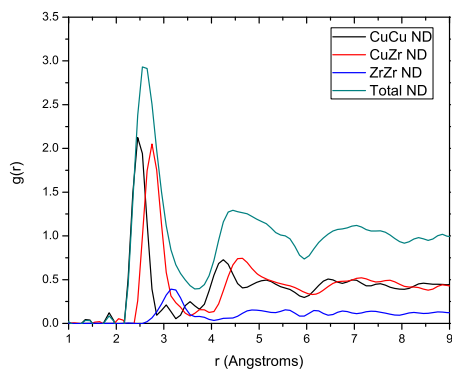
**Figura 3.4.** RDFs y pRDFs pesadas y suavizadas: (a) DTS vpsr ND; (b) DTS vpsr XRD; (c) DTS dspp ND; (d) DTS dspp XRD.



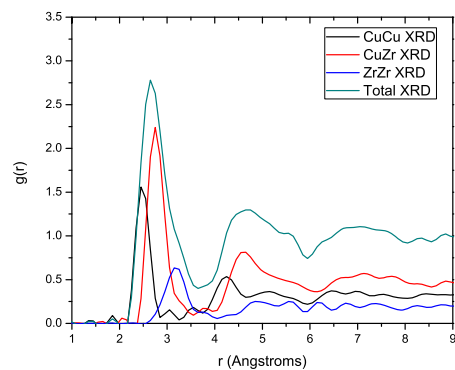
(e)



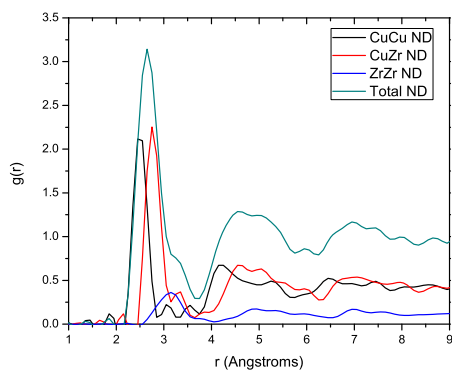
(f)



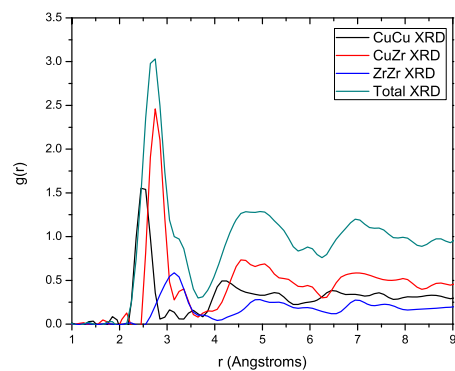
(g)



(h)



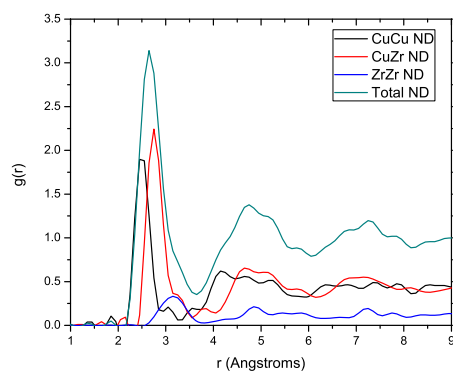
(i)



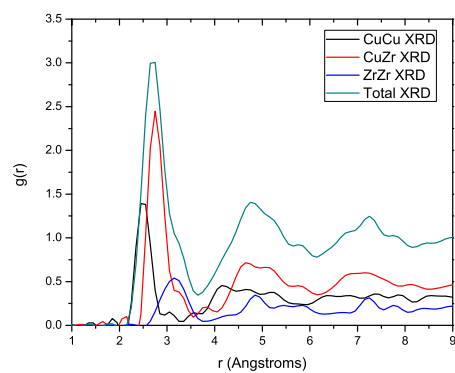
(j)

Figura 3.4. (Cont.) RDFs y pRDFs pesadas y suavizadas: (e) 2DTS vpsr ND; (f) 2DTS vpsr XRD; (g) 2DTS dspp ND; (h) 2DTS dspp XRD; (i) 3DTS vspr ND; (j) 3DTS vspr XRD.

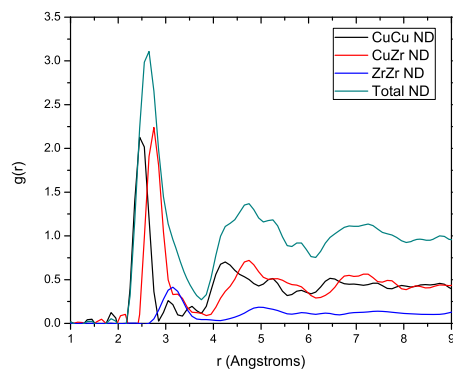




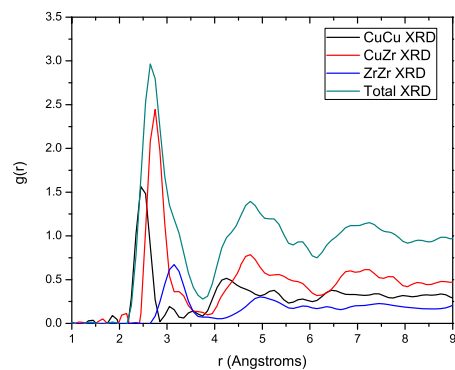
(k)



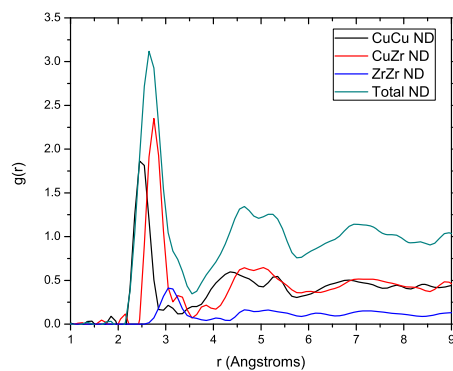
(l)



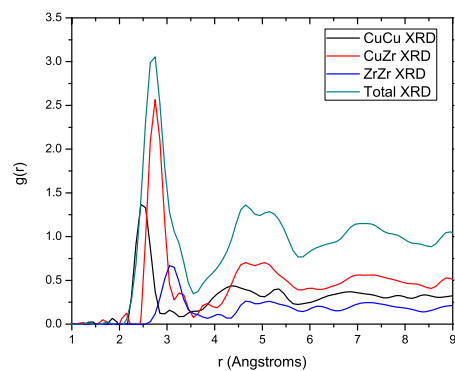
(m)



(n)



(ñ)



(o)

Figura 3.4. (Cont.) RDFs y pRDFs pesadas y suavizadas: (k) 3DTS dspp ND; (l) 3DTS dspp XRD; (m) 4DTS vpsr ND; (n) 4DTS vpsr XRD; (ñ) 4DTS dspp ND; (o) 4DTS dspp XRD.

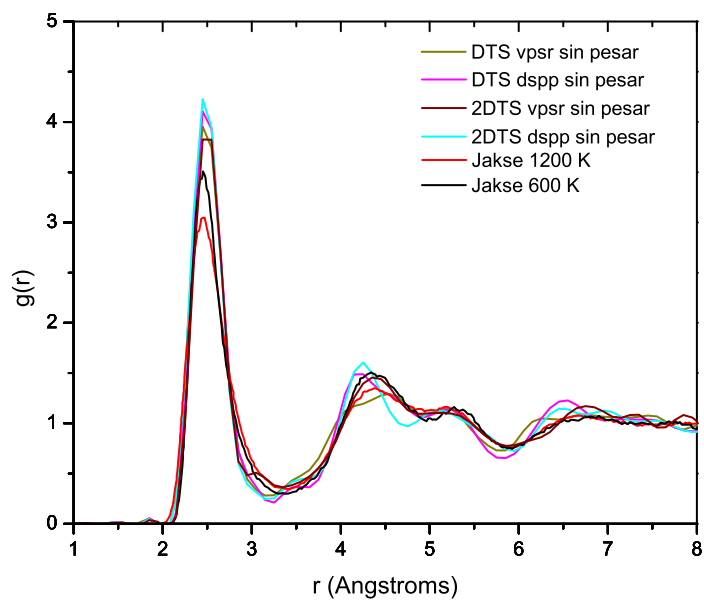
Al comparar las pRDFs suavizadas para ND, como para XRD, respecto a las que se muestran en la fig. 3.3a-h, se puede observar que el shoulder a la izquierda del primer pico debido a la parcial Cu-Cu desaparece totalmente, mientras que el shoulder debido a la parcial Zr-Zr se mantiene, aunque de manera atenuada. Cabe resaltar que la mayor contribución al primer pico se debe primordialmente a la parcial Cu-Zr; no obstante, en las pRDFs que se pesaron para rayos X, dicha contribución es mucho mayor a diferencia de las pesadas para neutrones. Asimismo, la estructura bimodal en el segundo pico en todas nuestras pRDFs es permanente. Para el segundo y tercer pico se tiene un comportamiento similar que para el primer pico, pues la mayor contribución a éstos se debe a la parcial Cu-Zr, de nuevo, siendo mayor en el caso del pesaje para difracción de rayos X.

### 3.2.3. Comparación con los resultados simulacionales de Jakse & Pasturel y Wang *et al.*

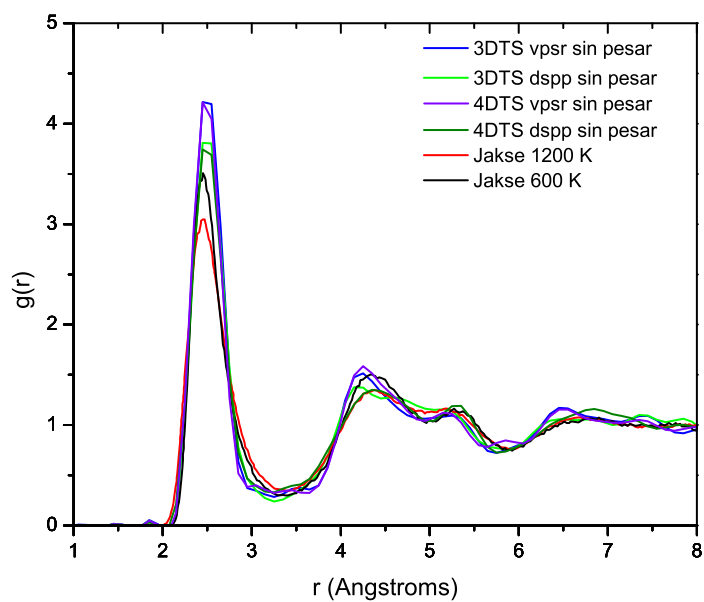
Una vez que obtuvimos las RDFs y las pRDFs, podemos comparar nuestras curvas con los resultados simulacionales que reportaron Jakse y Pasturel [57] y Wang *et al.* [55].

Jakse y Pasturel llevaron a cabo un estudio mediante dinámica molecular *ab initio* de la aleación Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>. Utilizaron una celda cúbica de 256 átomos con una densidad de 8.05 g/cm<sup>3</sup> y un tiempo de paso de 3 fs. El proceso que siguen es equilibrar la muestra a 1500 K durante 3 ps, y continuar la dinámica durante 30 ps. Posteriormente, enfrían la muestra hasta 1200 K en la región de *subenfriado*. Finalmente enfrían diferentes muestras hasta 600 K con una tasa de enfriamiento de 10<sup>14</sup> Ks<sup>-1</sup>. El proceso anterior implica que la muestra fue fundida de acuerdo a las temperaturas que manejaron y al diagrama de fase de la aleación [52]; en otras palabras, reprodujeron el comportamiento del BMG. Dado que Jakse y Pasturel no presentan la RDF total, y solamente las parciales, comparamos nuestras RDF parciales con suavizado y sin pesaje con las parciales que ellos reportaron a 1200 K (*subenfriado*) y 600 K (amorfo) [57].

De las figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se puede notar claramente la similitud de nuestras curvas y las reportadas por Jakse y Pasturel. No obstante, es claro que para las parciales Cu-Cu y Zr-Zr existe una diferencia significativa en la altura del primer pico, además de que el ancho del mismo difiere un poco, lo cual no se presenta en el caso de la parcial Cu-Zr, pues en la figura 3.6b se observa que las alturas de nuestras cuatro últimas dinámicas se encuentran contenidas dentro de los límites teóricos que reportan Jakse y Pasturel, es decir, sus simulaciones a una temperatura de 1200 K y 600 K, correspondientes -a lo que ellos denominan- la muestra subenfriada y la amorfa. Asimismo, en las tres RDF parciales no se observa mucha variación en la posición del primer pico.

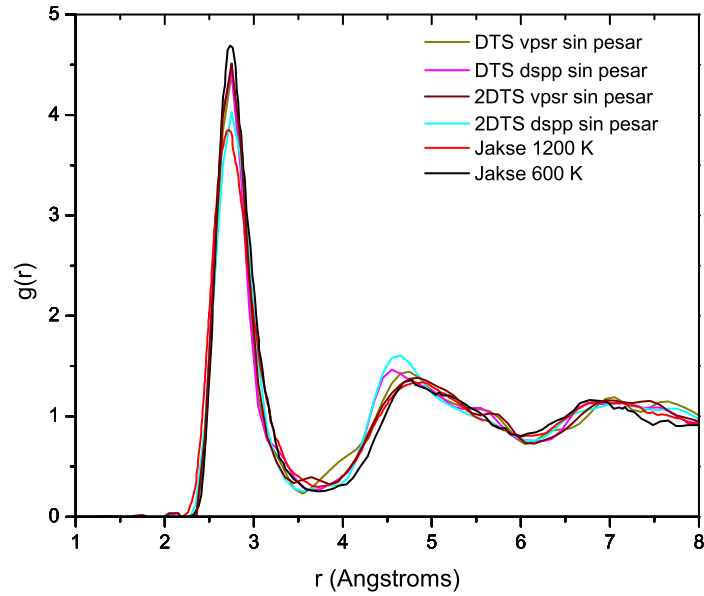


(a)

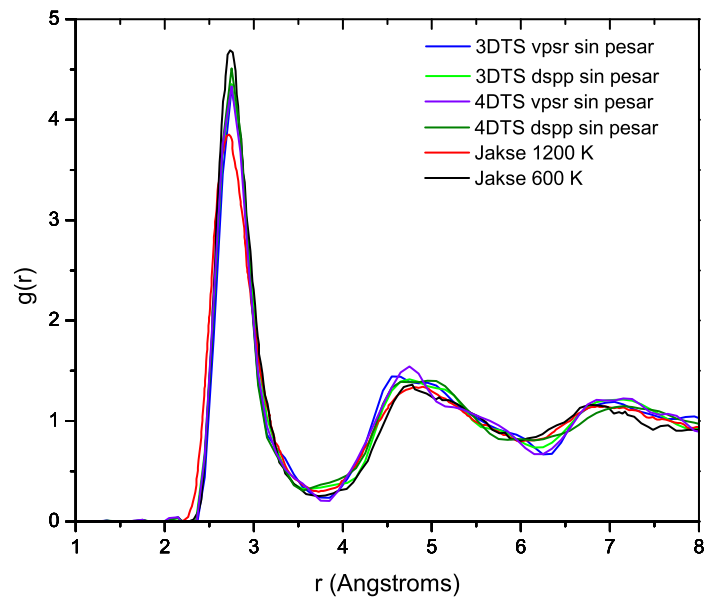


(b)

Figura 3.5. Comparación de la parcial Cu-Cu con los resultados simulacionales de Jakse y Pasturel: (a) Primeras cuatro dinámicas; (b) últimas cuatro dinámicas. (Utilizando ambos pseudopotenciales: vpsr y dspp)

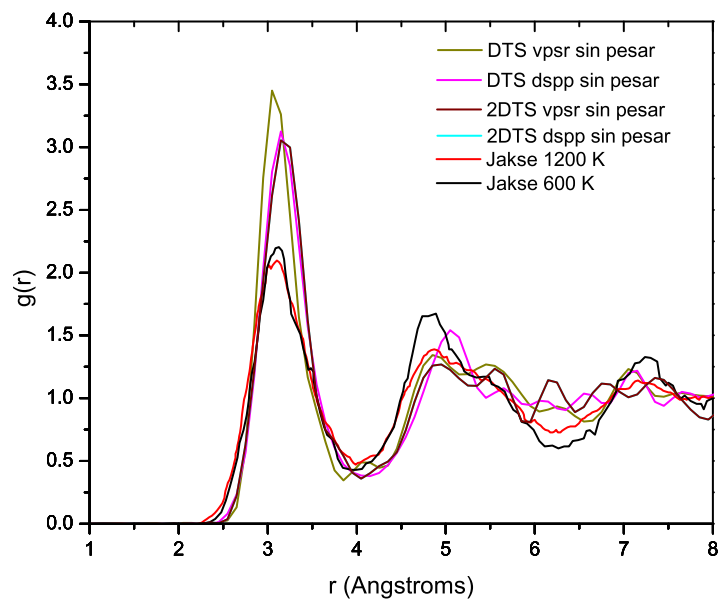


(a)

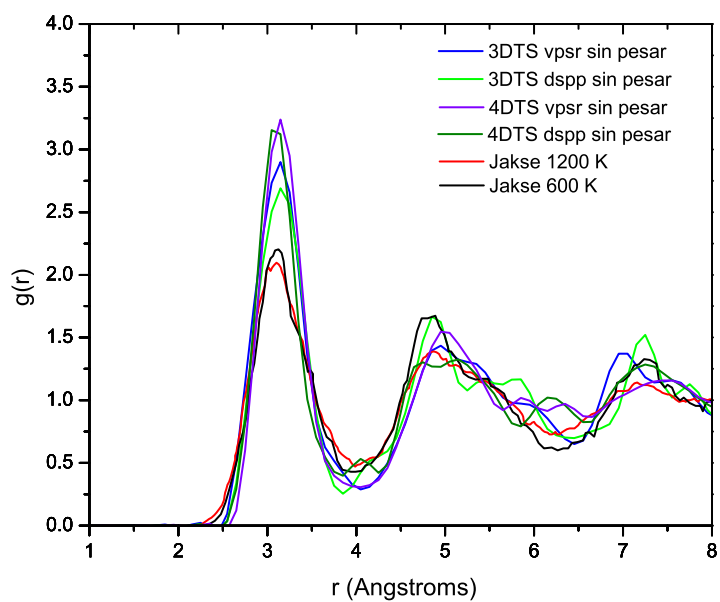


(b)

Figura 3.6. Comparación de la parcial Cu-Zr con los resultados simulacionales de Jakse y Pasturel: (a) Primeras cuatro dinámicas; (b) últimas cuatro dinámicas. (Utilizando ambos pseudopotenciales: vpsr y dspp)



(a)



(b)

Figura 3.7. Comparación de la parcial Zr-Zr con los resultados simulacionales de Jakse y Pasturel: (a) Primeras cuatro dinámicas; (b) últimas cuatro dinámicas. (Utilizando ambos pseudopotenciales: vpsr y dspp)

Por otra parte, Wang *et al.* también llevaron a cabo un estudio mediante dinámica molecular *ab initio* del vidrio metálico, sin embargo, ellos utilizaron la aleación  $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ . Construyeron una celda con 128 átomos ( $\text{Cu}_{82}\text{Zr}_{46}$ ) para lograr una concentración de  $\text{Cu}_{64.1}\text{Zr}_{35.9}$ . En su procedimiento computacional utilizaron un potencial para muchos cuerpos del tipo Rosato-Guillopo-Legrand (RGL) para ahorrar tiempo de cómputo [55]. Partiendo de 0 K hasta una temperatura de 2400 K, la dinámica se llevó a cabo con un tiempo de paso de 1 fs durante 20 ps. Una vez que equilibraron la estructura en la fase líquida, enfriaron la muestra con tres diferentes tasas: 2.5, 5 y  $10 \times 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$  hasta una temperatura de 100 K [58].

A pesar de manejar una técnica *ab initio*, Wang *et al.* solamente reportaron la función de distribución radial reducida  $G(r)$  (RRDF); por tanto, tomando los datos de Wang *et al.*, y utilizando el siguiente desarrollo matemático

$$G(r) = \left[ \frac{J(r)}{r} - 4\pi r \rho_0 \right] = \left[ \frac{4\pi r^2 \rho_0 g(r)}{r} - 4\pi r \rho_0 \right] \quad (3.6)$$

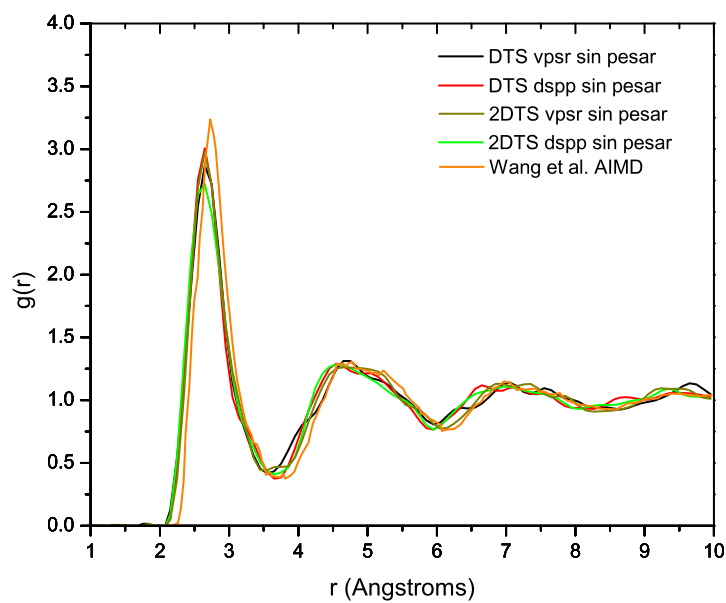
$$= 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow g(r) = \frac{G(r)}{4\pi r \rho_0} + 1, \quad (3.8)$$

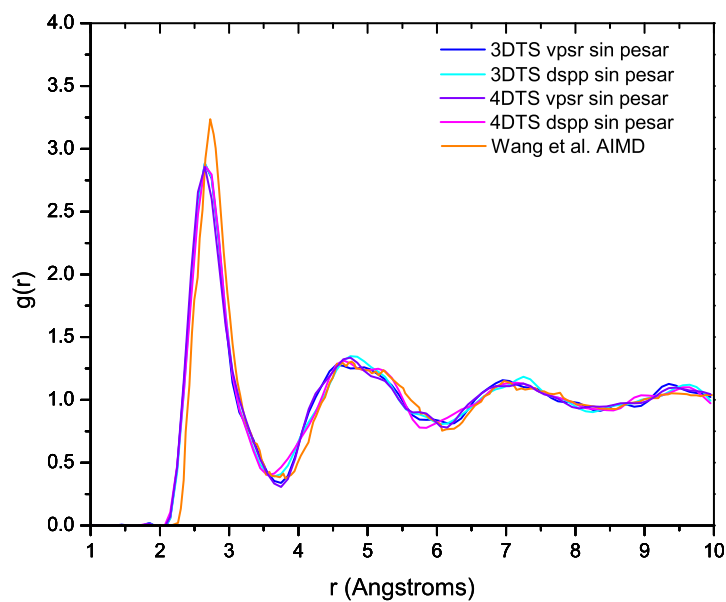
comparamos nuestras RDFs totales con sus simulaciones con ayuda de la ec. 3.8, al igual que con los resultados de Jakse y Pasturel, con suavizado y sin pesaje.

A partir de las figuras 3.8, es claro el desplazamiento de nuestras curvas hacia la izquierda en la región del primer pico y el primer valle de la RDF total, además de que existe una diferencia entre la altura de la RDF experimental y las nuestras. Esto se discutirá más a fondo en la siguiente sección. También se observa la presencia de una ligera prominencia en la parte baja-derecha de la RDF simulacionall, lo cual -se mencionó- aparece en todas nuestras curvas.

Más adelante se hace una comparación de la posición de los primeros picos de las RDFs totales y parciales, así como de los números de coordinación teóricos y experimentales.



(a)



(b)

Figura 3.8. Comparación de nuestras RDFs totales con la reportada por Wang *et al.* [55]: (a) Primeras cuatro dinámicas; (b) últimas cuatro dinámicas. (Utilizando ambos pseudopotenciales: vpsr y dspp)

### 3.2.4. Comparación con los resultados experimentales de Wang *et al.* y Mattern *et al.*

Una vez que realizamos la comparación con otros resultados simulacionales, llevamos a cabo una comparación con los resultados experimentales que se han reportado.

Primero se tiene el trabajo experimental realizado por Wang *et al.* [55]. Como se mencionó con anterioridad, ellos estudian el vidrio metálico  $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ . Prepararon una varilla y una cinta de 1mm de ancho mediante la técnica de enfriamiento *melt-spinning*<sup>1</sup>. Para la caracterización, recurrieron a la técnica XRD de alta energía, empleando una energía de 120 keV y una longitud de onda  $\lambda = 0.10332\text{\AA}$ , y presentan -al igual que con su estudio por AIMD §3.2.3-, la RRDF. Mediante la ec. 3.8 comparamos nuestras RDFs totales con el pesaje respectivo para XRD. Cabe aclarar que la presencia de dos picos entre 1 y 2  $\text{\AA}$  en la RDF se debe a que ésta es una transformación de Fourier que se aplica al factor de estructura obtenido de forma experimental (Sec. §1.2.4).

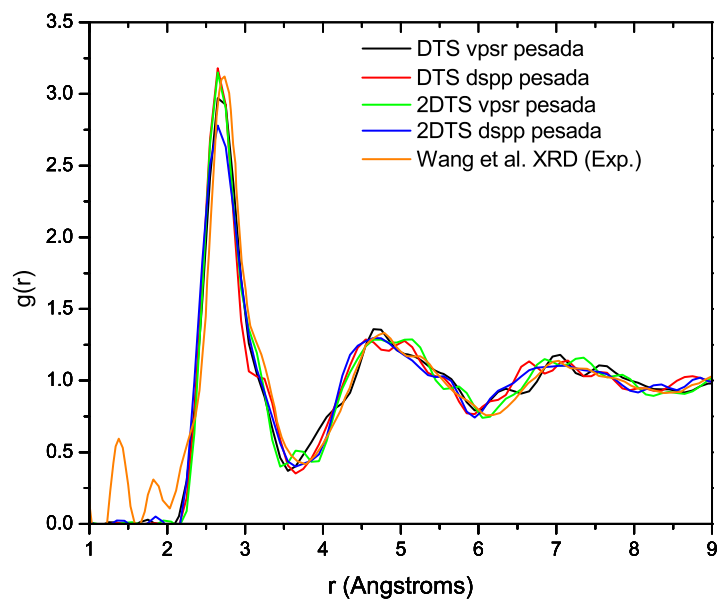
De las gráficas comparativas (figura 3.9 y 3.10) observamos que las dinámicas DTS vpsr, DTS dspp, 2DTS vpsr y 2DTS dspp aún presentan el desplazamiento a la izquierda del primer pico respecto a la curva experimental de Wang *et al.* Sin embargo, las corridas 3DTS vspr, 3DTS dspp, 4DTS vpsr y 4DTS dspp no muestran ese comportamiento. Cabe destacar el hecho de que estas cuatro últimas dinámicas se acercan más al comportamiento experimental, lo cual sería un indicio de que los tiempos de paso 10.71 (3DTS) y 14.28 fs (4DTS) pudiesen ser los mejores para reproducir la RDF experimental reportada por Wang *et al.* También se puede resaltar la diferencia de alturas del primer pico de la RDF total. Ésta es menor que en la observada en la comparación de las pRDF con Jakse y Pasturel. En su mayoría, nuestras curvas se encuentran por debajo de la experimental. A pesar de estas diferencias, es notable la similitud de nuestras RDFs totales con la de Wang *et al.*

Por otro lado se tienen los resultados de Mattern *et al.* [54]. Ellos realizaron un estudio de la aleación  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  en su forma de metal vítreo. Prepararon cintas amorfas de 3mm de ancho y  $30\mu\text{m}$  de grosor por medio de *melt-spinning*. Para caracterizar su muestra emplean XRD de alta energía con una longitud de onda  $\lambda = 0.125\text{\AA}$ . Además, emplearon dispersión de neutrones con una longitud de onda  $\lambda = 0.73\text{\AA}$ . Dada la dificultad experimental de hallar las pRDFs, Mattern *et al.* solo reportan la RDF total, por lo que utilizamos nuestras RDF totales suavizadas y pesadas para difracción de rayos X y de neutrones para comparar.

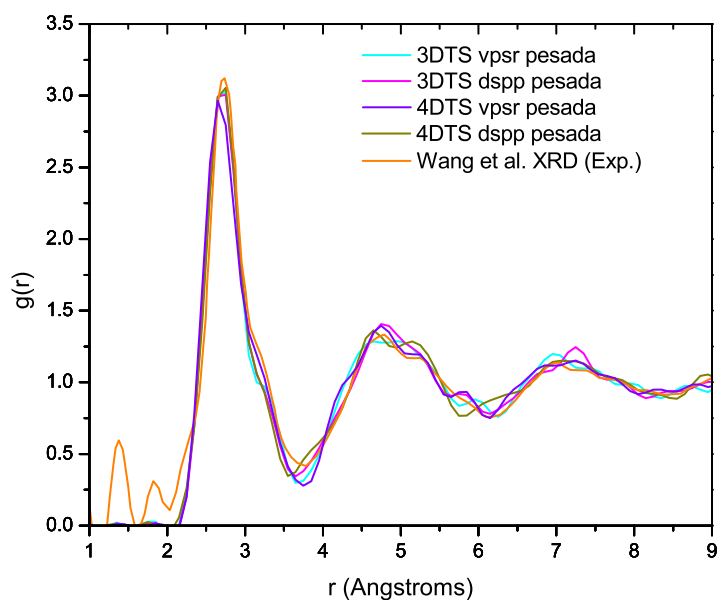
---

<sup>1</sup>En la técnica *melt spinning* se introducen fragmentos de una aleación en tubo de cuarzo situado sobre una rueda metálica. La aleación se funde mediante inducción de alta frecuencia por medio de un solenoide que envuelve al tubo. Después, la mezcla se expulsa a través de un orificio (previamente hecho) en el tubo gracias a la presión que ejerce un gas inerte sobre ésta. En cuanto el metal fundido hace contacto con la rueda en rotación, éste se solidifica casi instantáneamente.



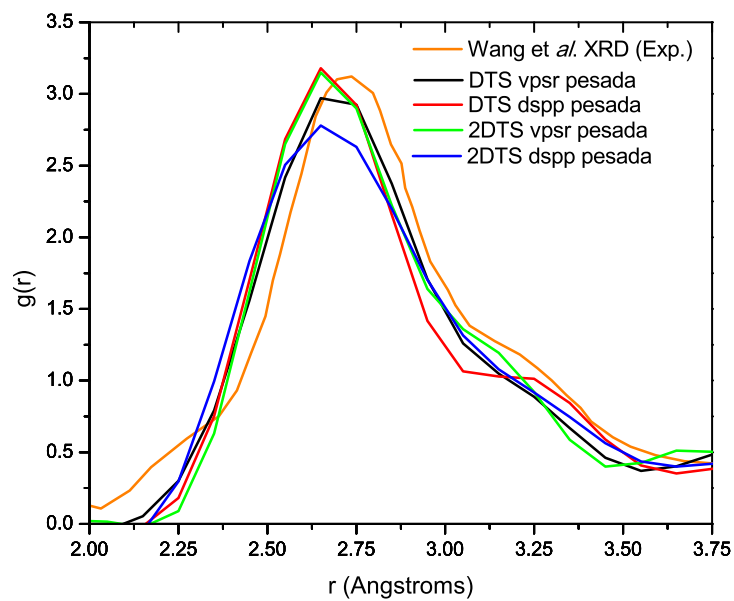


(a)

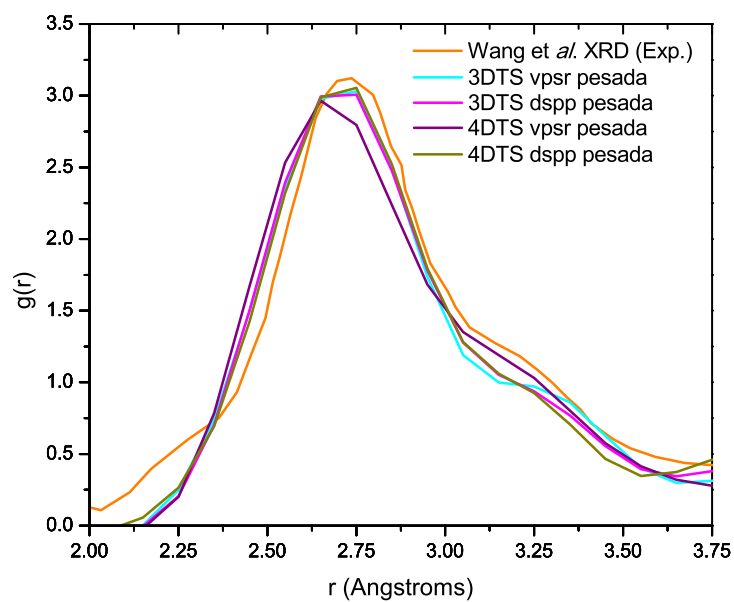


(b)

Figura 3.9. Comparación de nuestras RDFs totales con la reportada por Wang *et al.* [55]: (a) Primeras cuatro dinámicas; (b) últimas cuatro dinámicas. (Nuestros resultados están pesados para rayos X)



(a)



(b)

Figura 3.10. Primer pico de las RDFs totales: (a) Primeras cuatro dinámicas; (b) últimas cuatro dinámicas. (Nuestros resultados están pesados para rayos X)

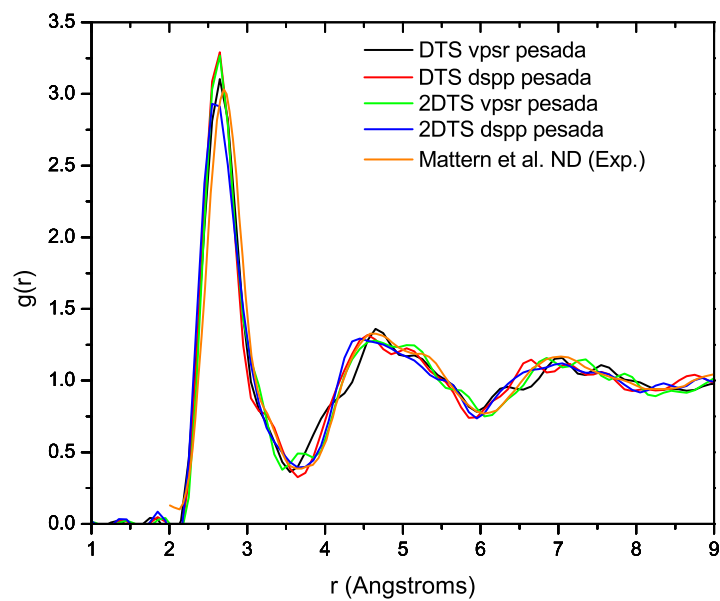
Como ya se mencionó, se puede notar en las figuras 3.11 - 3.13 que, para el caso de ND, nuestras curvas de nuevo muestran un desplazamiento hacia la izquierda del primer pico. En el caso de la altura del primer pico, las dinámicas 3DTS vpsr, 3DTS dspp, 4DTS vpsr y 4DTS dspp (últimas cuatro) son prácticamente iguales a la experimental, mientras que las dinámicas DTS vpsr, DTS dspp, 2DTS vpsr y 2DTS dspp (primeras cuatro) presentan una variación. Además, podemos hacer notar el hecho de que las primeras cuatro dinámicas muestran variación entre ellas (se notan variaciones de altura y posición del primer pico), a diferencia de las últimas cuatro, donde observamos un comportamiento más homogéneo, al menos en la región del primer pico de la RDF.

En el caso de XRD la diferencia de altura y posición del primer pico de nuestras curvas con respecto a la experimental es permanente, siendo mayor la diferencia de alturas que en el caso de ND. De nuevo observamos que las primeras cuatro dinámicas son muy diferentes entre sí, mientras que las últimas cuatro muestran un comportamiento similar en la zona del primer pico. Es notable el hecho de que la curva asociada a la dinámica 3DTS dspp es muy similar a la que reporta Mattern *et al.*, ya que reproduce muy bien la posición del primer pico y la del segundo. Considerando lo antes mencionado y nuestros resultados para las dinámicas 3DTS vpsr y dspp (Tab. 3.2), esto puede ser otro indicio de que el tiempo de paso 10.71 fs pudiera reproducir mejor los resultados experimentales que el de 14.28 fs.

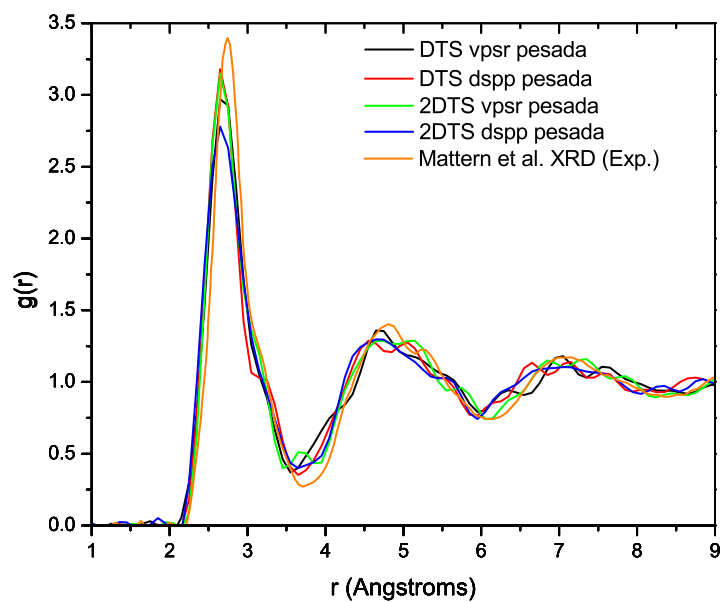
**Tabla 3.2. Posiciones del primer pico de las RDFs totales y parciales.**

	$r_{\text{Cu-Cu}}$	$r_{\text{Cu-Zr}}$	$r_{\text{Zr-Zr}}$	$r_{\text{T}}$	$r_{\text{T-ND}}^e$	$r_{\text{T-XRD}}^f$
Jakse & Pasturel 1200 <sup>a</sup>	2.46	2.72	3.08	—	—	—
Jakse & Pasturel 600 <sup>a</sup>	2.46	2.74	3.08	—	—	—
Mattern <i>et al.</i> <sup>b</sup> Exp.	2.48 <sup>*</sup>	2.72 <sup>*</sup>	3.12 <sup>*</sup>	2.74	2.70	2.74
Wang <i>et al.</i> <sup>c</sup> Exp.	—	—	—	2.74	—	2.74
DTS vpsr <sup>d</sup>	2.45	2.75	3.05	2.65	2.65	2.65
DTS dspp <sup>d</sup>	2.45	2.75	3.15	2.75	2.75	2.75
2DTS vpsr <sup>d</sup>	2.45	2.65	3.25	2.65	2.65	2.65
2DTS dspp <sup>d</sup>	2.45	2.75	3.15	2.75	2.55	2.65
3DTS vpsr <sup>d</sup>	2.45	2.75	3.15	2.65	2.65	2.75
3DTS dspp <sup>d</sup>	2.45	2.75	3.15	2.65	2.75	2.75
4DTS vpsr <sup>d</sup>	2.45	2.65	3.15	2.65	2.65	2.65
4DTS dspp <sup>d</sup>	2.45	2.75	3.05	2.75	2.75	2.75

<sup>a</sup> Ref. [57]. <sup>b</sup> Ref. [54]. <sup>\*</sup> Reverse Monte-Carlo <sup>c</sup> Ref. [55]. <sup>d</sup> Nuestros resultados. <sup>e</sup> Pesaje para difracción de neutrones. <sup>f</sup> Pesaje para difracción de rayos X.

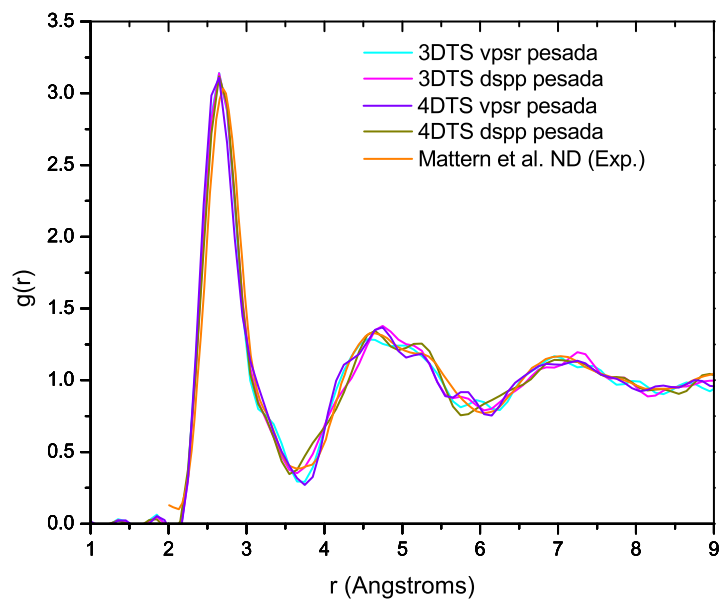


(a)

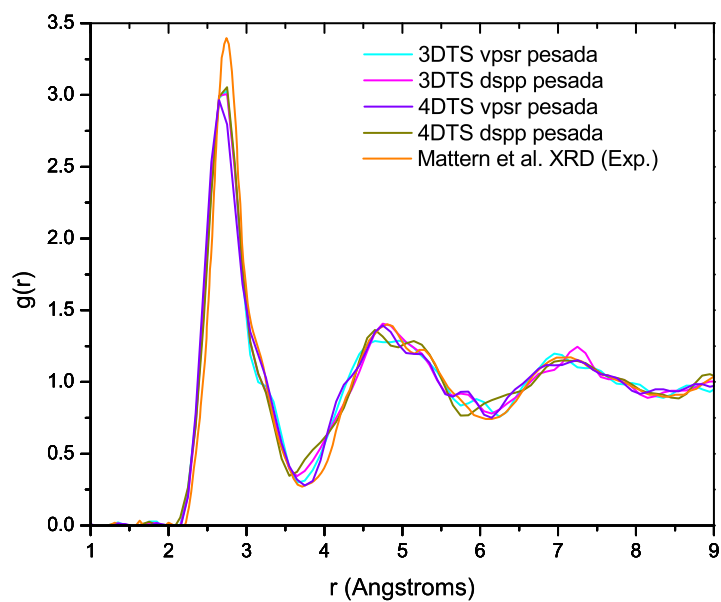


(b)

Figura 3.11. Comparación de nuestras RDFs totales con las reportadas por Mattern *et al.* [54] para las primeras cuatro dinámicas: (a) ND; (b) XRD.

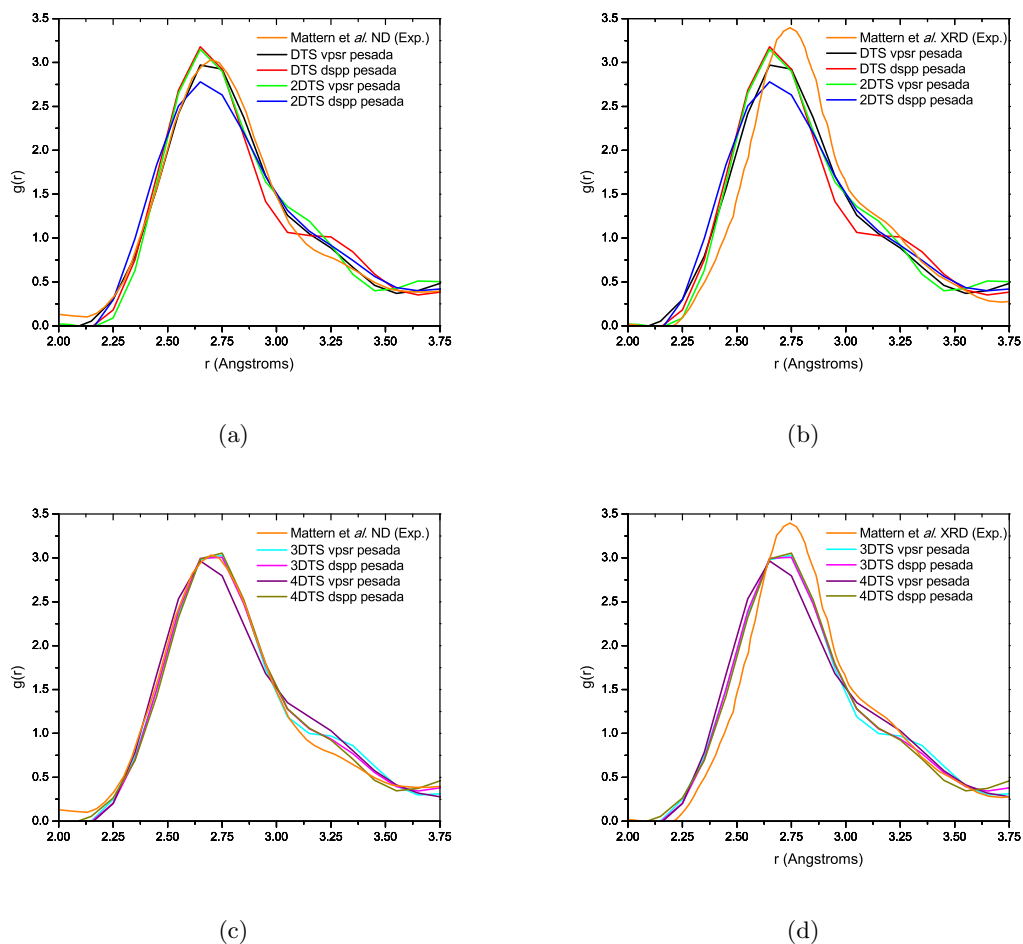


(a)



(b)

Figura 3.12. Comparación de nuestras RDFs totales con las reportadas por Mattern *et al.* [54] para las últimas cuatro dinámicas: (a) ND; (b) XRD.



**Figura 3.13. Primer pico de las RDFs totales para las últimas cuatro dinámicas: (a) ND; (b) XRD.**

En las tablas 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5 se muestra un comparativo de las posiciones del primer pico de las RDFs totales y parciales, los números de coordinación tanto teóricos-simulacionales como experimentales, además del porcentaje de disminución en la altura de los primeros picos de las RDFs totales.

Sobre la posición de los primeros vecinos en las RDFs parciales, podemos observar de la tabla 3.2, que éstos mantienen una diferencia menor al 2% en la parcial Cu-Cu, al 4% en la parcial Cu-Zr, al 5% en la parcial Zr-Zr y menor al 4% en la RDF total, en comparación con el experimento. También se observa que las últimas cuatro dinámicas reproducen muy bien las posiciones experimentales.

En cuanto a los números de coordinación sin pesaje ni suavizado (Tabla 3.3), existe una diferencia clara respecto al experimento y a otros resultados teóricos en las parciales

Cu-Cu y Zr-Zr. Mientras que Jakse y Pasturel reportan poco más de 6 átomos de Cu como primeros vecinos de un átomo de Cu, y Mattern *et al.* un número ligeramente mayor (6.7), nosotros encontramos que éste número es de aproximadamente 4. Este escenario es similar para Zr-Zr, pues hallamos una coordinación alrededor de 2 átomos de Zr tomando un Zr como origen, lo cual es sumamente diferente a los resultados de aproximadamente 5.2 y 5.1, y 5.9 de Jakse y Pasturel y Mattern *et al.*, respectivamente. A pesar de esto, la coordinación en la parcial Cu-Zr no difiere tanto en comparación con los resultados teóricos y experimentales. De igual forma sucede para la RDF total, ya que el número de coordinación está por arriba de 13. Respecto a Mattern *et al.*, el tiempo de paso que mejor reproduce el número de coordinación total es 7.14 (2DTS), al igual que 14.28 (4DTS), aunque el tiempo 3DTS muestra el mismo valor para los dos pseudopotenciales.

Cabe mencionar que las diferencias en el número de coordinación total se pueden relacionar con el método para la obtención de éste. Mientras que nosotros empleamos la definición planteada en §1.2.3, solamente Jakse y Pasturel [57] mencionan el método que emplearon para dicho cálculo. Incluso, con base en el supuesto de que las pRDF no cambian con la composición en una forma similar a una sustitución isomorfa, Mattern *et al.* estiman las pRDFs planteando y resolviendo un sistema lineal de ecuaciones utilizando como restricción la suma de errores mínimos cuadráticos. Por tanto, emplean un conjunto de 8  $g(r)$  ( $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  con  $x = 35, 40, \dots, 70$ ) para obtener un conjunto de  $g_{ij}(r)$ .

Para el caso de las RDFs totales pesadas para difracción de rayos X y sin suavizado (Tabla 3.4), se observa una notable diferencia. La variación que sufren los números de coordinación al realizar el pesaje arroja resultados que no muestran una cierta tendencia. En el caso de las RDFs sin pesaje, cada par de dinámicas (vpsr y dspp) mostraba un número de coordinación similar; no obstante, dicho comportamiento no se muestra en el caso de los números de coordinación una vez que se realizó el pesaje. Para el par (vpsr y dspp) de dinámicas DTS y 2DTS existe una diferencia de 0.6 y 1, mientras que para 3DTS y 4DTS la variación es menor: 0.4 y 0.3.

Los números de coordinación correspondientes a las RDFs pesadas para difracción de neutrones muestran algo similar. El par de dinámicas 2DTS y 3DTS muestran una diferencia de 1 átomo aproximadamente, mientras que las dinámicas DTS y 4DTS mantienen una diferencia menor: 0.4 y 0.2, respectivamente.

Los porcentajes de disminución en la altura del primer pico (Tabla 3.5) muestran una disminución general menor al 10 %, con excepción de la dinámica 4DTS dspp. Ello puede ser una de las razones por la que nuestras RDFs totales difieren de las de Mattern *et al.*, pues el porcentaje mayor corresponde a las RDF pesadas para difracción de rayos X.

**Tabla 3.3.** Números de coordinación  $N_i$ . Nuestros resultados se calcularon a partir de las RDFs en las figuras 3.3.

	$N_{\text{Cu-Cu}}$	$N_{\text{Cu-Zr}}$	$N_{\text{Zr-Zr}}$	$N_{\text{Zr-Cu}}$	$N_{\text{T}}$
Jakse & Pasturel 1200 <sup>a</sup>	6.3	5.6	5.2	9.9	13.1
Jakse & Pasturel 600 <sup>a</sup>	6.2	5.7	5.1	10.1	13.1
Mattern <i>et al.</i> <sup>b</sup> Exp.	6.7	3.9	5.9	7.6	13.2
DTS vpsr <sup>c</sup>	4.1	4.9	2.1	8.6	13.0
DTS dspp <sup>c</sup>	4.0	5.0	2.1	8.9	13.5
2DTS vpsr <sup>c</sup>	4.1	4.9	2.1	8.8	13.2
2DTS dspp <sup>c</sup>	4.0	5.0	2.3	8.9	13.1
3DTS vpsr <sup>c</sup>	4.3	5.3	2.3	9.4	13.7
3DTS dspp <sup>c</sup>	4.1	5.4	2.0	9.6	13.7
4DTS vpsr <sup>c</sup>	3.9	5.4	2.2	9.5	13.3
4DTS dspp <sup>c</sup>	3.7	5.1	2.0	9.1	13.1

<sup>a</sup> Ref. [57]. <sup>b</sup> Ref. [54]. <sup>c</sup> Nuestros resultados.

**Tabla 3.4.** Números de coordinación  $N_i$  para XRD y ND. (Nuestros resultados fueron calculados a partir de las RDFs pesadas y sin suavizado)

	$N_{\text{T-ND}}$	$N_{\text{T-XRD}}$
Mattern <i>et al.</i> <sup>a</sup> Exp.	—	13.2
DTS vpsr <sup>b</sup>	13.0	13.3
DTS dspp <sup>b</sup>	13.4	13.9
2DTS vpsr <sup>b</sup>	11.8	12.4
2DTS dspp <sup>b</sup>	13.0	13.4
3DTS vpsr <sup>b</sup>	13.6	14.0
3DTS dspp <sup>b</sup>	12.7	13.6
4DTS vpsr <sup>b</sup>	13.3	13.7
4DTS dspp <sup>b</sup>	13.1	13.4

<sup>a</sup> Ref. [54] <sup>b</sup> Nuestros resultados.



**Tabla 3.5. Porcentaje de disminución en la altura del primer pico en la RDF total después del suavizado.**

Corrida	XRD (%)	ND (%)
DTS vpsr	5.7	8.5
DTS dspp	7.6	3.0
2DTS vpsr	5.2	2.3
2DTS dspp	2.1	1.6
3DTS vpsr	3.0	7.5
3DTS dspp	8.5	5.4
4DTS vpsr	8.6	3.3
4DTS dspp	19.0	13.4

### 3.2.5. Distribución de ángulos planos

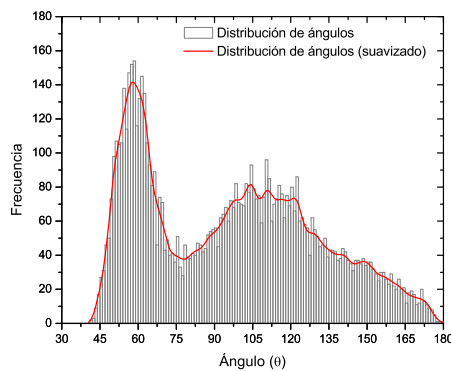
Como se mencionó al inicio de esta sección, se llevaron a cabo cálculos de las distribuciones de ángulos planos (BADs) para obtener mayor información en cuanto al entorno debido a primeros vecinos.

Hace casi 25 años Hafner [59] propuso el análisis mediante la BAD para el estudio de los vidrios metálicos. Se eligió este método dado que actualmente es común observar el análisis de poliedros de Voronoi en los trabajos de AIMD [55,57].

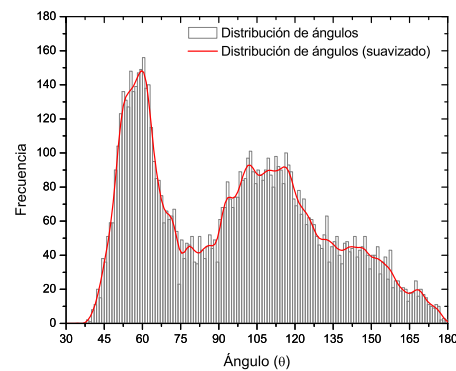
Mediante un programa realizado por César Ulises Santiago Cortés<sup>2</sup> (miembro de nuestro grupo de trabajo) se obtuvieron las curvas correspondientes a cada una de las dinámicas. La BAD consiste en tomar triadas de átomos y calcular el ángulo que forman tomando a uno de ellos como origen, por lo que se obtienen distribuciones del tipo Cu-Cu-Cu, Zr-Zr-Zr, Cu-Zr-Cu, Zr-Cu-Zr, etc. En este trabajo solo se presentan las distribuciones totales. Cabe resaltar que para calcular la BAD, la distancia de enlace entre átomos en nuestra celda amorfa se tomó como la distancia al mínimo del primer valle de la RDF, ya que el mínimo es el límite en el que se considera la presencia de primeros vecinos; es decir, que aún existe el enlace. En las BADs se empleó un ancho de histograma para  $\theta$  igual a  $1^\circ$ . Además se realizó un suavizado de la gráfica para definir los picos principales en la BAD.

<sup>2</sup>C. U. Santiago Cortés: ulises\_osa@gmail.com

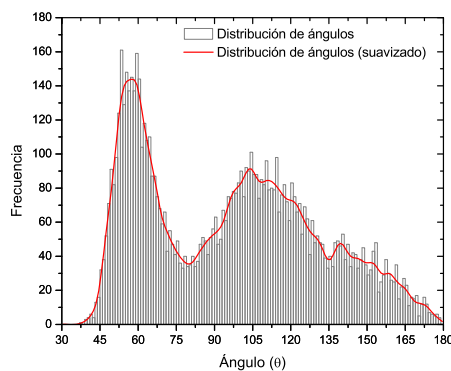
En las figuras 3.14 se observan claramente tres picos, uno prominente alrededor de  $\theta \sim 60^\circ$ , uno más amplio cercano a  $\theta \sim 105-110^\circ$  y un tercero notablemente más plano alrededor de  $\theta \sim 150^\circ$ . Estos valores están muy cercanos a la distribución icosaedral ideal con ángulos iguales a:  $60^\circ$ ,  $63.5^\circ$ ,  $108^\circ$  y  $116.5^\circ$  (Figs. 3.15). A pesar de que no se presenta un cambio sistemático en la BAD con la variación del tiempo de paso, sí existe una variación en los segundos picos de cada BAD. Cabe resaltar que la dinámica 3DTS vpsr presenta los picos más altos de todas la distribuciones; esto es: en el primer pico en  $59.5^\circ$ , y tres máximos en el segundo pico en  $105.5^\circ$ ,  $111.5^\circ$  y  $117.6^\circ$  (Fig. 3.14e). Por ello, creemos que nuestras muestras presentan un orden a corto alcance del tipo icosaedral (no ideal).



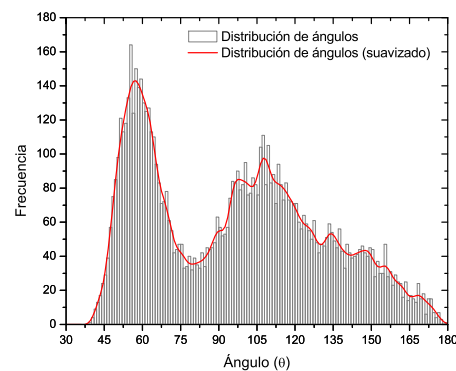
(a)



(b)

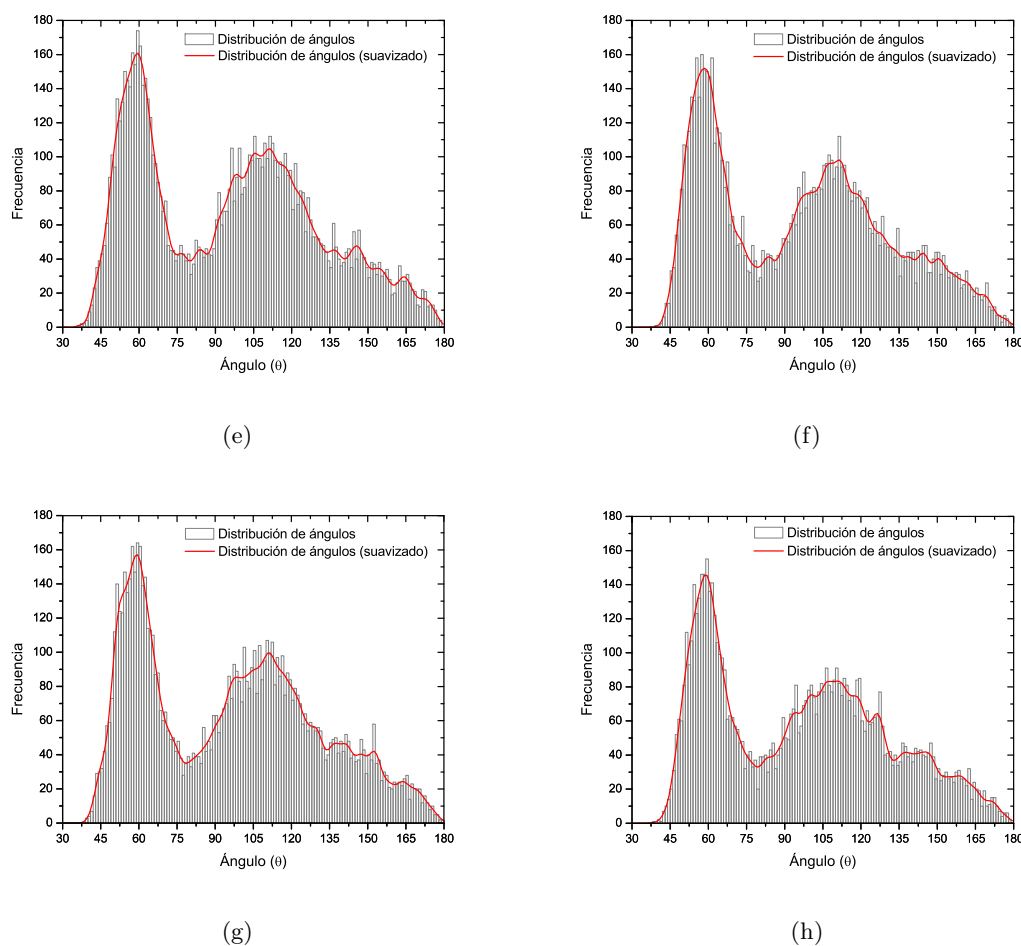


(c)



(d)

Figura 3.14. Distribución de ángulos planos: (a) DTS vpsr; (b) DTS dspp; (c) 2DTS vpsr; (d) 2DTS dspp.



**Figura 3.14. (Cont.) Distribución de ángulos planos: (e) 3DTS vpsr; (f) 3DTS dspp; (g) 4DTS vpsr; (h) 4DTS dspp.**

Es claro que, debido a que nuestro sistema de estudio está conformado por dos elementos cuyo radio atómico es diferente (radio atómico de Cu = 1.28 Å, radio atómico de Zr = 1.6 Å), los arreglos geométricos cuasi-icosadrales a corto alcance que muestra la BAD están compuestos por átomos de ambos tipos, lo que tiene como consecuencia la deformación de un arreglo atómico icosaedro ideal. Por ello, es importante notar la relación que existe entre la RDF y la BAD.

Primeramente, el comportamiento homogéneo en el primer pico de las RDFs está relacionado con el bajo número de variaciones presentes en el pico correspondiente a ángulos cercanos a 60° 3.15, lo cual indica la formación de un gran número de triángulos equiláteros distorsionados con una longitud de arista del orden de 2.7 Å (Fig. 3.15a,b). Por otro lado, se tienen mayores fluctuaciones en los segundos picos tanto en la RDF como en la BAD.

En la RDF, el segundo pico corresponde a segundos vecinos, lo que indica la distorsión de los ángulos icosaedrales  $108^\circ$  y  $116.5^\circ$  (Fig. 3.15c,d), con distancias del orden de  $4.8 \text{ \AA}$ . Además de los ángulos mencionados anteriormente presentes en un icosaedro ideal, existen 6 ángulos de  $180^\circ$  formados por triadas de puntos colineales: el punto central del icosaedro y dos más localizados en los vértices de las pirámides pentagonales (longitud del orden de  $5.7 \text{ \AA}$ ). Estos son los puntos más alejados entre sí dentro de un icosaedro, y se consideran como terceros vecinos. Sin embargo, en el proceso de amorfización debe ocurrir algún cambio estructural que compacte los átomos, tal que estos terceros vecinos se vuelven parte de los segundos vecinos, lo cual explica la bimodalidad en el segundo pico de la RDF; es decir, que el proceso térmico empaqueta los átomos de tal forma que la distancia a terceros vecinos de  $5.7 \text{ \AA}$  disminuye alrededor de  $0.5 \text{ \AA}$  volviéndose segundos vecinos, lo cual se manifiesta como una prominencia o shoulder en el costado derecho del segundo pico.

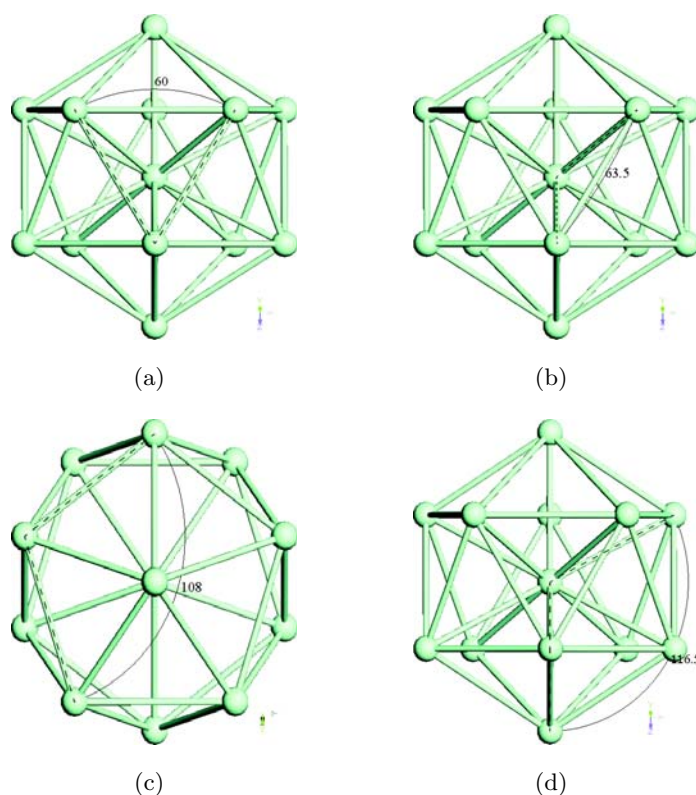


Figura 3.15. Ángulos que forman las diferentes triadas de puntos en un icosaedro ideal: (a)  $60^\circ$ , ángulos en las caras del icosaedro (triángulos equiláteros); (b)  $63.5^\circ$ , ángulo entre el punto central del icosaedro y dos puntos adyacentes en las caras; (c)  $108^\circ$ , ángulo entre triadas de puntos localizados sobre un plano pentagonal; (d)  $116.5^\circ$ , ángulo que forma el centro del icosaedro con dos puntos del mismo: uno localizado en el cinturón del icosaedro y otro en uno de los vértices de la pirámide pentagonal.

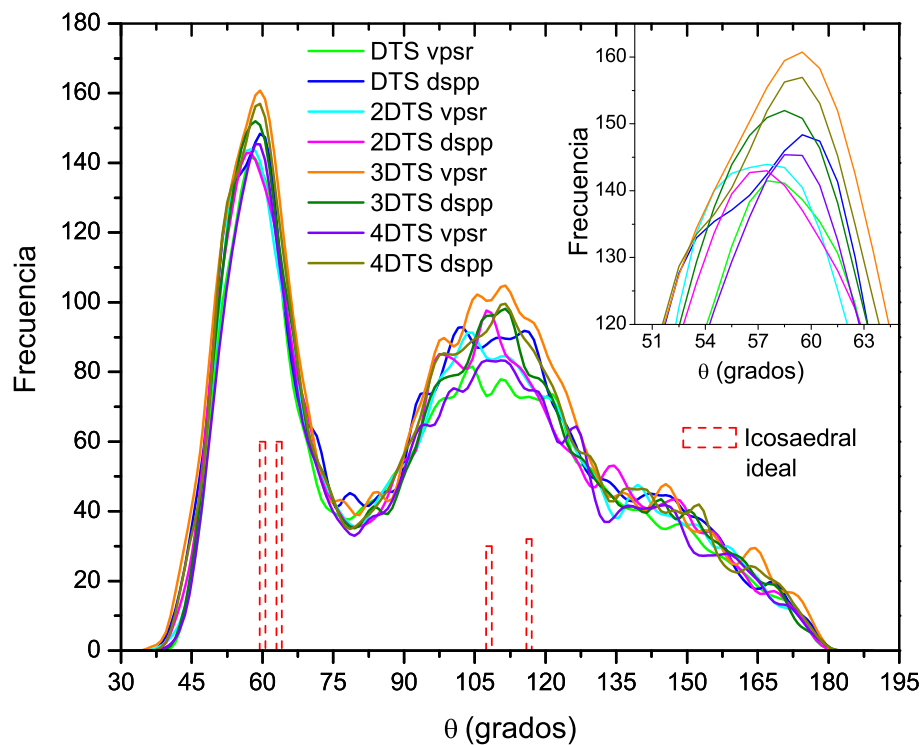


Figura 3.15. Comparación de nuestras BADs respecto al comportamiento icosaedro ideal. En el recuadro se muestran los máximos correspondientes a cada dinámica en la región cercana a  $\theta = 60^\circ$ .

Es relevante el hecho de que nuestros resultados concuerdan muy bien con lo planteado previamente por Hafner [59], a pesar de que nosotros generamos una estructura sólida amorfa y no un vidrio metálico. Además, recientemente Di Cicco *et al.* [60] mostraron la distribución de ángulos planos para cobre líquido y subenfriado (ver fig. 3.16), lo cual refuerza que lo planteado por Hafner es correcto, y que nuestro proceso es confiable para generar celdas amorfas. Las distribuciones que calculan Di Cicco *et al.* muestran un pico marcado alrededor de  $60^\circ$  y otro más difuso cercano a  $110^\circ$ . La gran similitud de nuestras BADs puede ser un detalle a tomar en cuenta en el estudio del ambiente atómico de los sólidos amorfos metálicos y los metales vítreos.

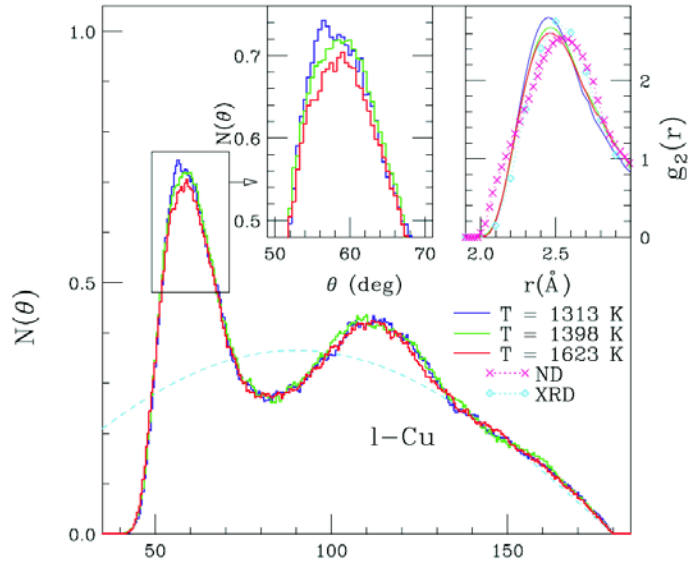


Figura 3.16. Distribución de ángulos planos determinada por simulaciones RMC para reproducir los datos experimentales mediante espectroscopía por absorción de rayos X (XAS, por sus siglas en inglés: *X-ray absorption spectroscopy*) para cobre líquido y subenfriado [60]. La distribución muestra un pico alrededor de  $60^\circ$  y otro máximo cercano a  $110^\circ$ . El número de triángulos equiláteros se incrementa al disminuir la temperatura (recuadro izq.). Se comparan las PRDFs para cobre líquido y subenfriado que obtuvieron mediante XAS con determinaciones previas utilizando ND y XRD (recuadro der.).

### 3.2.6. Estructura amorfa de mínima energía

Hasta ahora se ha analizado la topología de las estructuras sólidas amorfas que generamos a partir de una estructura cristalina inestable (no se parte de la estructura cristalina de la aleación), por medio del análisis de las funciones de distribución de pares parciales y totales, del pesaje de éstas y su comparación con los resultados experimentales, del número de coordinación y de la función de distribución de ángulos planos. Dado que el objetivo principal del presente trabajo es hallar el proceso de amorfización que mejor reproduzca los resultados experimentales, analizamos los valores de la energía que cada celda amorfa tuvo al finalizar la dinámica molecular, así como el valor que adquirieron al finalizar la optimización geométrica.

A pesar de que en las dinámicas se muestra una tendencia a disminuir la energía de la celda conforme se incrementa el tiempo de paso, resulta interesante notar que el tiempo de paso de 14.28 fs (4DTS) presenta un aumento en la energía. Además, se puede mencionar que los procesos en los que se incluye el pseudopotencial dspp las celdas presentan energías mayores (menos negativas) del orden de  $-1.8 \times 10^4$  Ha, mientras que las dinámicas que

incorporan el pseudopotencial con correcciones relativistas vpsr tienen asociada una energía del orden de  $-2.57 \times 10^5$  Ha; esto es, un diferencia de energía de un orden de magnitud entre pseudopotenciales. Cabe resaltar que, aunado a esto, la dinámica 4DTS vpsr -después de haber sido optimizada- muestra la menor energía de todas las corridas que llevamos a cabo. Ello representa un punto relevante a considerar para establecer cuál es el proceso más adecuado que reproduzca los resultados experimentales, puesto que en el caso de la dinámica 4DTS dspp no se observa el mínimo mencionado. Esto nos sugiere que el código computacional que empleamos presenta inconsistencias en el tratamiento de correcciones relativistas en combinación con tiempos de paso de integración muy grandes (en este caso  $\sim 14$  fs). Por lo anterior, pensamos que el verdadero mínimo de energía se localiza en las dinámicas 3DTS, lo cual se puede observar en la siguiente figura (Fig. 3.17).

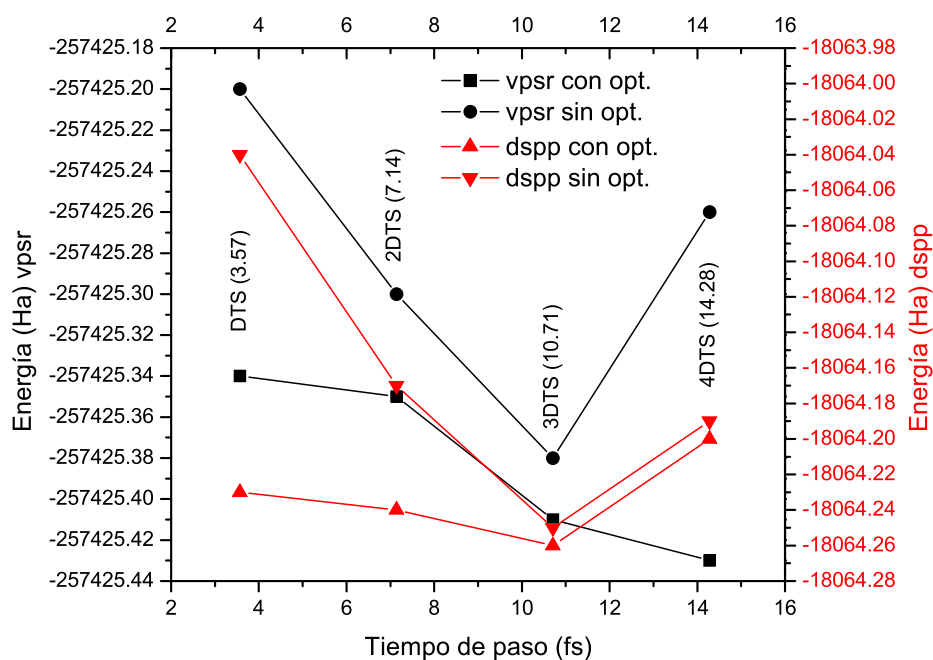


Figura 3.17. Comparación de las energías de cada dinámica al finalizar el proceso de amorfización, y después de la optimización geométrica.

# Resumen y conclusiones

---

En el presente trabajo se generaron satisfactoriamente un conjunto de ocho celdas amorfas a partir de una misma supercelda cristalina con contenido estequiométrico  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  mediante la utilización del código de dinámica molecular DMOL<sup>3</sup>, el cual se sustenta en la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Se partió de una supercelda cristalina con 108 átomos (69 de cobre y 39 de zirconio) con una densidad de  $8.06 \text{ g/cm}^3$  y un volumen de  $1636.27 \text{ \AA}^3$ . La supercelda fue sometida a un proceso térmico que consistió en calentarla de manera lineal en 100 pasos desde 300 K hasta una temperatura de 1223 K, 10 K por debajo del punto de fusión (ver Apéndice B), para después enfriarla en 133 pasos hasta 0 K. La tasa de enfriamiento-calentamiento fue la misma, y ésta varió en función de cuatro diferentes tiempos de paso de integración: 3.57 (DTS), 7.14 (2DTS), 10.71 (3DTS) y 14.28 fs (4DTS). Además se emplearon dos diferentes pseudopotenciales con objeto de sopesar el costo computacional y la calidad del cálculo: (a) dspp, el cual redujo notablemente el tiempo de cómputo; y (b) vpsr, que involucró una mejor aproximación, aunque con un costo computacional más fuerte. Asimismo se emplearon dos radios de corte:  $4.4 \text{ \AA}$  para cobre y  $5.3 \text{ \AA}$  para zirconio, lo cual implica la inclusión de terceros vecinos en el cálculo. Finalmente, se sometió cada muestra a una optimización geométrica en la que se halló el mínimo local en la energía asociado a la mejor estructura metaestable.

Una vez que se obtuvo el conjunto total de 8 celdas amorfas, se calcularon las funciones de distribución radial totales (RDFs) y parciales (pRDFs), los números de coordinación ( $N_i$ ) y las distribución de ángulos planos (BAD) para estudiar el ambiente atómico presente en las muestras. Algunas características relevantes que se encontraron en las RDFs son, la presencia de una prominencia o shoulder en el costado derecho del primer pico debida a la parcial Zr-Zr, así como una formación bimodal en la estructura del segundo pico: una característica esencial en los sistemas metálicos amorfos [8].

Comparamos nuestros resultados con los que se presentan para el vidrio metálico generado mediante dinámica molecular *ab initio* (AIMD) de Jakse-Pasturel [57] y Wang *et al.*, así como con el generado experimentalmente por Wang *et al.* [55] y Mattern *et al.* [54]. De dichas comparaciones concluimos lo siguiente:

- Nuestras RDFs parciales muestran un comportamiento muy similar a las que repor-



---

taron Jakse y Pasturel. A pesar de que existen diferencias entre las alturas de los primeros picos en las parciales Cu-Cu y Zr-Zr debido al proceso térmico utilizado, el comportamiento general de las pRDFs es congruente entre sí. De igual manera sucede con las RDFs totales en comparación con la que reportan Wang y sus colaboradores. Cabe resaltar que las posiciones de los picos en las parciales Cu-Cu (2.45Å) se encuentran por debajo de la posición cristalina 2.57, mientras que las posiciones a primeros vecinos del zirconio cristalino (3.17Å) se mantienen esencialmente sin cambio alguno en la parcial Zr-Zr ( $\sim 3.15\text{\AA}$ ).

- Al comparar nuestras muestras con las experimentales que presentan Wang *et al.* y Mattern *et al.*, hallamos un parecido favorable, tanto en las RDFs que se pesaron para difracción de neutrones como las pesadas para difracción de rayos X. Se reproduce satisfactoriamente tanto el shoulder presente en el primer pico de la RDF total, como la estructura bimodal del segundo pico. De lo anterior, concluimos que el grupo de dinámicas que mejor se compara con los resultados experimentales son aquellas con el tiempo de paso mayor, es decir, 10.71 y 14.28 fs. Esto refuerza que el método que empleamos es confiable para la generación de estructuras amorfas.
- Los números de coordinación parciales muestran diferencias, respecto a los experimentales, debido al método que empleamos para generar nuestras muestras amorfas, lo cual implica un calentamiento de las celdas sin alcanzar el punto de fusión. Sin embargo, el número de coordinación total es muy similar al experimental y al presentado en otros estudios de AIMD.
- Las distribuciones de ángulos planos asociadas a nuestras celdas muestran de manera clara una preferencia por el ordenamiento icosaedral (no ideal) a corto alcance en el metal amorfo  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ , pues en cada una de las 8 BAD se obtienen picos muy cercanos a los correspondientes de un arreglo icosaedral ideal:  $60^\circ$ ,  $63.8^\circ$ ,  $108^\circ$  y  $116.5^\circ$ . Por ello, inferimos que el material amorfo comparte propiedades topológicas de corto alcance con el metal vítreo.
- El proceso que reproduce de manera óptima los resultados experimentales es aquel con un tiempo de paso de 10.71 fs o tres veces el tiempo de paso por omisión (3.57 fs). Así, dicho tiempo será suficientemente grande para que el sistema evolucione sin afectar las correcciones relativistas y suficientemente pequeño para que las integrales converjan. Asimismo, el proceso incluye la utilización de un pseudopotencial vpsr, el cual toma en cuenta a los electrones del core en el cálculo asignándoles correcciones relativistas escalares, además de que se llega a la estructura metaestable con el

*minimum minimorum* de energía (de las que se generaron).

Creemos que nuestros resultados pueden dar pie al estudio de las propiedades mecánicas de este material dada la relevancia de éstos, y las aplicaciones que los metales amorfos han tenido en los últimos años. De igual forma, las celdas que generamos pueden emplearse para estudios posteriores sobre las propiedades electrónicas y vibracionales de estos materiales debido a que los resultados en este ámbito son escasos.

Finalmente debemos mencionar que el enfoque simulacional que aquí se presenta no es representativo de un experimento, sino una forma para generar estructuras amorfas metálicas en acuerdo con los resultados experimentales que se han reportado. Por tanto, una vez que se obtienen las estructuras amorfas, estas pueden emplearse en el estudio y la predicción de las diferentes propiedades físicas de los materiales.



# Amorfización con la Funcional de Harris

---

El método que se empleó en el proceso de amorfización fue desarrollado por el grupo de trabajo donde me ubico. Entre uno de los parámetros básicos del método se encuentra el uso de la funcional de Harris para reducir considerablemente el tiempo de cómputo para las corridas [61]. Dados los buenos resultados que se han reportado para semiconductores amorfos y amorfos porosos con la utilización de dicha funcional, al iniciar el estudio de la aleación  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$  se tomó en cuenta la funcional de Harris entre los parámetros iniciales para optimizar el costo computacional, esperando que los resultados fueran prometedores.

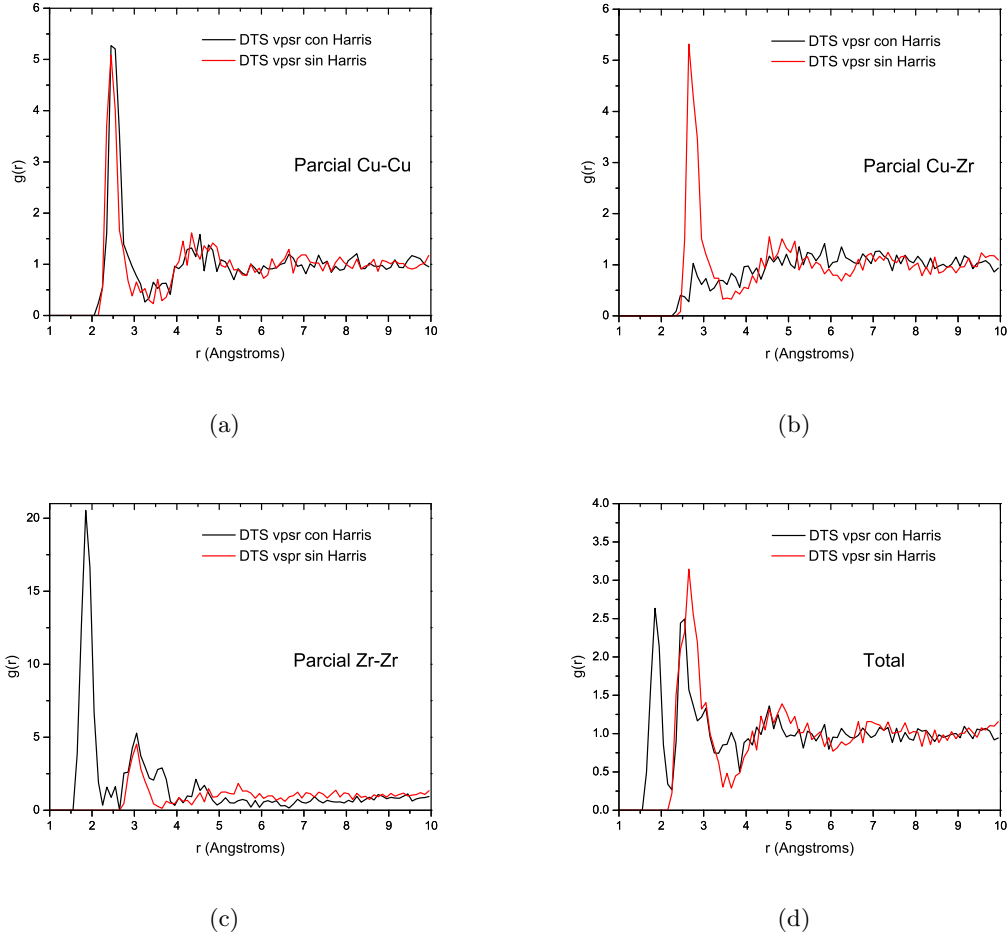
Indudablemente el tiempo de cómputo fue mucho menor dado que la corrida de prueba tuvo una duración aproximada de 4 días con 4 procesadores trabajando de manera paralela, mientras que las corridas que se reportan en el presente trabajo de tesis tuvieron una duración mínima de 20 días con 4 procesadores.

A pesar de la gran ventaja que representó la utilización de la funcional de Harris para la reducción del tiempo de procesamiento, los resultados fueron muy diferentes a lo que se esperaba.

A continuación se muestran las RDFs parciales y la RDF total para la dinámica ‘DTS vpsr’ en comparación con lo que se obtuvo sin la utilización de la funcional de Harris, y claramente se observa que las discrepancias entre ellas son significativas.

En el conjunto anterior de figuras (Figs. A.1a-d) se puede observar una diferencia muy clara entre las pRDFs que se generaron empleando la funcional de Harris y sin su utilización. En particular, se puede mencionar la ausencia de un primer pico en la parcial Cu-Zr, el cual sí ocurre en la parcial Cu-Cu, en la RDF total, y en la parcial Zr-Zr se presenta de una manera muy aguda. Dicho pico pronunciado en la parcial Zr-Zr implica una formación de cúmulos o *clusters* de Zr en la celda (ver figura A.2). A este respecto, el primer pico se encuentra localizado en 1.85 Å, un poco más de la mitad de la distancia de primeros vecinos en el Zr (3.18 Å). Por lo anterior, la RDF total presenta dos primeros picos: 1.85 Å, 2.55 Å, correspondientes a las contribuciones Zr-Zr y Cu-Cu, respectivamente. Cabe

resaltar el hecho de que las curvas para la parcial Cu-Cu no presentan mucha diferencia entre sí.

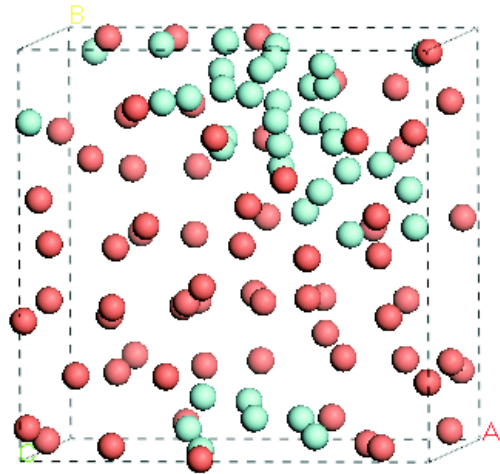


**Figura A.1.** Comparación de las RDFs utilizando la funcional de Harris y sin su uso: (a) Parcial Cu-Cu; (b) parcial Cu-Zr; (c) parcial Zr-Zr; (d) total.

Creemos que la razón por la que el tratamiento con la funcional de Harris no es adecuado se debe a que, como la energía del orbital  $d$  es menor que las energías de los orbitales  $s$  y  $p$ , la energía total será susceptible al cambio en la configuración electrónica (ocupación de orbitales  $d$ ). Si bien la aproximación de Harris ha tenido éxito al emplearse en la descripción de las propiedades dinámicas y estáticas de materiales de bulto, dicho éxito se debe a que los sistemas en los que se ha utilizado solo contienen orbitales de valencia  $s$  y  $p$ , o capas  $d$  cerradas. Por tanto, es muy conveniente pensar que la formulación de Harris tiene asociada una limitante: el tratamiento de orbitales  $d$ .

Por lo anterior, consideramos que la utilización de la funcional de Harris para la amor-

fización de metales nobles es adecuada (Cu, Ag, Au); en cambio, su aplicación en sistemas donde se emplean metales de transición con capa abierta (como en el caso del Zirconio:  $[\text{Kr}]4d^25s^2$ ) no lleva a resultados físicamente correctos (como la distancia a primeros vecinos en este caso).



**Figura A.2.** Celda resultante del método de amorfización con el uso de la funcional de Harris.

Finalmente, es importante mencionar que S. H. Yang desarrolló un método *ab initio* para metales de transición y semiconductores. Dicho método se basa en la aproximación LDA y la funcional de Harris que emplea cálculos no-auto-consistentes. Esto lo hace mediante la inclusión de orbitales d en el conjunto base [62], lo cual permite una aplicación directa a metales de transición que, -como se mencionó-, es una de las deficiencias del desarrollo de Harris. De emplear el método de Yang, el tiempo de cómputo se optimizaría enormemente dando pie al estudio de un mayor número de aleaciones, cuyos componentes contengan orbitales d semillenos.



# Diagrama de fase de la aleación Cu-Zr

En la Fig. B.1 se muestra el diagrama de fase de la aleación cobre-zirconio. Es importante mencionar que no existe evidencia experimental sobre la temperatura de fusión de la concentración  $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ . Por ello, en el diagrama de fase se indica mediante una línea punteada la transición de fase al líquido, ello debido a que debe existir compatibilidad entre las fases ya reportadas, a saber: la frontera  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{L}/\text{L}$ , y la fase líquida con  $\sim 38.2$  at. % Zr a una temperatura de  $885^\circ\text{C}$ .

Por lo anterior, empleamos la temperatura de  $1233\text{ K}$  ( $960^\circ\text{C}$ ) como la temperatura de fusión a una concentración de  $\sim 36$  at. % Zr.

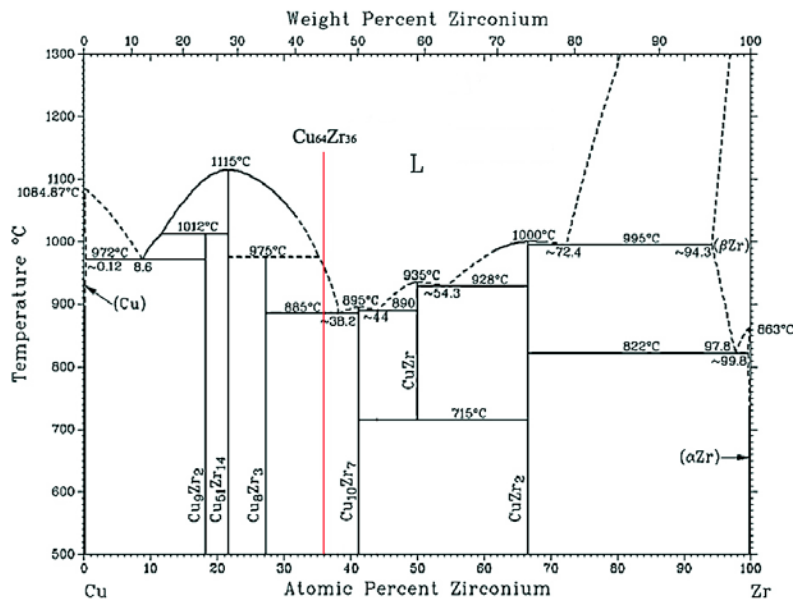


Figura B.1. Diagrama de fase de la aleación Cu-Zr. La línea en color rojo indica la concentración que se empleó en el presente trabajo.





# Optimización de la energía

---

En modelamiento molecular uno se interesa de forma especial en los puntos mínimos de las superficies de energía. Los arreglos atómicos de mínima energía corresponden a estados *estables* de un sistema; esto es, cualquier variación fuera de dicho mínimo da una configuración de mayor energía. Para identificar las geometrías de un sistema correspondientes a puntos mínimos en la superficie de energía se emplean algoritmos de minimización.

Los algoritmos de minimización se pueden clasificar en dos grupos: aquellos que emplean derivadas de la energía respecto a las coordenadas, y aquellos que no las emplean. Las derivadas resultan de gran utilidad ya que brindan información acerca de la forma de la superficie energética y, si son utilizadas de forma apropiada, pueden potenciar de manera significativa la eficiencia con la que se localiza el mínimo.

Como se mencionó anteriormente, DMol<sup>3</sup> emplea diferentes algoritmos para el cálculo de la optimización geométrica entre los cuales se mencionan: *steepest descent*, gradiente conjugado y Newton-Raphson [53]. Éstos son métodos derivativos, es decir, que recurren a la derivada de la energía respecto a las coordenadas. A continuación se hace una breve descripción de estos métodos.

## C.1. Métodos derivativos en DMol<sup>3</sup>

Las derivadas dan información importante que puede ser muy útil en la minimización de la energía, y son usadas por los métodos de minimización más populares. La dirección de la primera derivada de la energía (el gradiente) indica dónde se encuentra el mínimo, y la magnitud de dicho gradiente indica la inclinación de la pendiente local. Se puede disminuir la energía de un sistema moviendo cada átomo en respuesta a la fuerza que actúa sobre éste. La segunda derivada indica la curvatura de la función, que puede ser empleada para predecir dónde cambiará de dirección la función (que pase a través de un mínimo, o algún otro punto estacionario).

Los métodos derivativos pueden ser clasificados de acuerdo al orden de la derivada que utilizan. Dos métodos de primer orden que a menudo se utilizan en modelado molecular son:

*steepest descent* y gradiente conjugado. Éstos cambian de manera gradual las coordenadas de los átomos a medida que *acercan* el sistema al punto mínimo. El punto inicial para cada iteración es la configuración molecular que se obtuvo en pasos anteriores, los cuales están representados por el vector multidimensional  $x_{k-1}$ . Para la primera iteración, el punto inicial es la configuración del sistema dado por el usuario, el vector  $x_1$ .

### C.1.1. *Steepest descent*

Este método comienza en un punto  $P_0$  y se mueve de  $P_i$  a  $P_{i+1}$  tantas veces sea necesario para minimizar el gradiente local “colina abajo” a lo largo de la línea que se extiende desde  $P_i$  en dirección del gradiente  $-\nabla f(P_i)$ .

Al aplicarlo a una función unidimensional  $f(x)$ , el método toma la forma iterativa  $x_i = x_{i-1} - \epsilon f'(x_{i-1})$ , desde un punto inicial  $x_0$  para alguna  $\epsilon > 0$  hasta que se alcance un punto fijo. Los resultados se ilustran en la siguiente figura para la función  $f(x) = x^3 - 2x^2 + 2$  con  $\epsilon = 0.1$ , y puntos iniciales  $x_0 = 1.8$  y  $0.01$ , respectivamente.

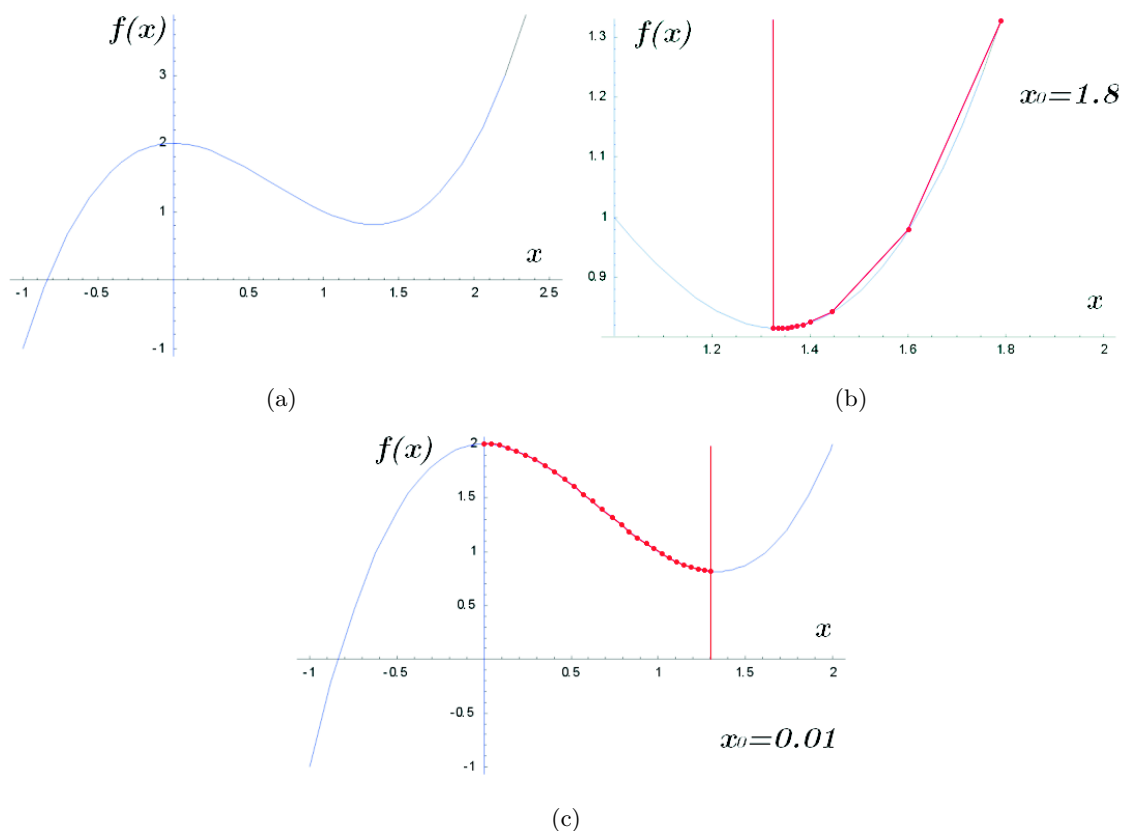


Figura C.1. Ejemplo unidimensional del método *steepest descent* para la función (a)  $f(x) = x^3 - 2x^2 + 2$ , con (b)  $x_0 = 1.8$  y (c)  $x_0 = 0.01$ .

Este método presenta una gran desventaja al requerir un gran número de iteraciones para funciones que contienen valles estrechos. En tal caso, se emplea el método del gradiente conjugado.

### C.1.2. *Gradiente conjugado*

En el método del gradiente conjugado los gradientes en cada punto son ortogonales y las direcciones son conjugadas, las cuales tienen la propiedad de que para una función cuadrática de  $M$  variables, el mínimo será alcanzado en  $M$  pasos. Este método se mueve en una dirección  $\bar{v}_k$  desde el punto  $x_k$ , donde  $\bar{v}_k$  se calcula a partir del gradiente en la ordenada de la dirección previa del vector  $\bar{v}_{k-1}$ , entonces  $\bar{v}_k = -\bar{g}_k + \gamma_k \bar{v}_{k-1}$ , donde  $\gamma_k$  es una constante escalar dada por  $\gamma_k = \frac{\bar{g}_k \cdot \bar{g}_k}{\bar{g}_{k-1} \cdot \bar{g}_{k-1}}$ .

En el método del gradiente conjugado, todas las direcciones y gradientes satisfacen las siguientes relaciones:

$$\bar{g}_i \cdot \bar{g}_j = 0 \quad (\text{C.1})$$

$$\bar{v}_i \cdot V''_{ij} \cdot \bar{v}_j = 0 \quad (\text{C.2})$$

$$\bar{g}_i \cdot \bar{v}_j = 0 \quad (\text{C.3})$$

donde  $V''_{ij}$  es la matriz Hessiana, que es la matriz cuadrada de las segundas derivadas de  $V$ .

### C.1.3. *Newton-Raphson*

Los métodos de segundo orden no utilizan solamente las primeras derivadas (gradientes), sino también las segundas derivadas para localizar los mínimos, pues -como se mencionó anteriormente- éstas entregan información sobre la curvatura de la función. El método de Newton-Raphson es el método de segundo orden más simple y este implica, *grosso modo*, los siguientes cálculos:

$$\text{Expansión en serie de Taylor: } V(x) = V(x_k) + (x - x_k)V'(x_k) + (x - x_k)^2 \frac{V''(x_k)}{2} + \dots$$

$$\text{Primera derivada: } V'(x) = xV'(x_k) + (x - x_k)V''(x_k)$$

$$\text{Segunda derivada: } V''(x) = V''(x_k)$$

$$\text{En el mínimo: } (x = x^*)V'(x^*) = 0$$

$$\text{y así: } x^* = x_k - \frac{V'(x_k)}{V''(x_k)}$$

$$\text{con función multidimensional: } x^* = x_k - V'(x_k)V''^{-1}(x_k)$$

$V(x_k)$  es la matriz Hessiana de segundas derivadas, la cual debe estar invertida en el método de Newton-Raphson. Esto puede tener una alta demanda computacional para sistemas con muchos átomos, por lo que el método es aconsejable para moléculas pequeñas (menores de 100 átomos). Para una función cuadrática, este método encuentra el mínimo en un paso desde cualquier punto de la superficie.

Existen variaciones de este método, cuyo objetivo es eliminar la necesidad de calcular la matriz de segundas derivadas completas (no parciales). Los métodos quasi-Newton son un ejemplo de ello, pues solamente requieren las primeras derivadas y de manera gradual, construyen la matriz Hessiana inversa. Una forma simple de acelerar el método Newton-Raphson es utilizando la misma matriz para algunos pasos sucesivos del algoritmo, recalculando solamente los gradientes en cada iteración.

# Referencias

---

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 8<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons (2005).
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Harcourt Inc. (1976).
- [3] N. E. Cusack, *The physics of structurally disordered matter: an introduction*, IOP Publishing Ltd. (1987).
- [4] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific and Technical (1984).
- [5] D. Sheckman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- [6] D. Levine, P. J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett. **53**, 2477 (1984).
- [7] P. W. Stephens, A. I. Goldman, Phys. Rev. Lett. **56**, 1168 (1986).
- [8] Y. Waseda, *Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization*, Springer (2002); Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill Inc. (1980).
- [9] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, W. H. Freeman and Company (1963).
- [10] W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, Nature **187**, 869 (1960).
- [11] S. Kavesh, *Metallic Glasses*, ASM International, Metals Park, Ohio (1978).
- [12] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek, Mater. Sci. Eng. R **44**, 45 (2004).
- [13] H. S. Chen, Acta Metall. **22**, 1505 (1974).
- [14] A. Inoue, X. M Wang, W. Zhang, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 1 (2008).
- [15] D. Xu, B. Lowongwatana, G. Duan, W. L. Johnson, C. Garland, Acta Mater. **52**, 2621 (2004).
- [16] B. Zberg, P. J. Uggowitzer, J. F. Löffler, Nature **8**, 887 (2009).
- [17] O. N. Senkov, D. B. Miracle, J. Non-Cryst. Solids **317**, 34 (2003).

- 
- [18] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-VCH Verlag GmbH (2001).
- [19] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [20] V. Fock, Z. Phys. **61** (1930) 126; V. Fock, Z. Phys. **62**, 795 (1930).
- [21] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [22] J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 339 (1928).
- [23] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989).
- [24] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [25] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [28] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [29] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [31] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer*, Spring College in Computational Physics (1997).
- [32] F. Álvarez, Tesis Doctoral, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2002).
- [33] R. Carr, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [34] R. Carr, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **60**, 204 (1988).
- [35] R. Car, M. Parrinello, *Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors, Stockholm*, **2**, Ed. O. Engström, World Scientific (1986).
- [36] D. R. Hamann, M. Schlueter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [37] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990); B. Delley, J. Chem. Phys. **113**, 7756 (2000).
- [38] Z. Lin, J. Harris, J. Phys: Condens. Matter **4**, 1055 (1992).

- 
- [39] A. A. Valladares, A new approach to the ab initio generation of amorphous semiconductors structures. Electronic and vibrational studies, in: Jonas C. Wolf, Luka Lange (Eds.), Glass Materials Research Progress, Nova Science Publisher (2008) pp.61-123.
- [40] F. Álvarez, C. C. Díaz, A. A. Valladares, R. M. Valladares, Phys. Rev. B **65**, 113108 (2002); F. Álvarez, A. A. Valladares, Phys. Rev. B **68**, 205203 (2003).
- [41] A. A. Valladares, J. Non-Cryst. Solids **353**, 3540 (2007).
- [42] L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, A. A. Valladares, Molecular Simulation **34**, 989 (2008).
- [43] J. A. Reyes-Retana, A. A. Valladares, Comp. Mat. Sci. **47**, 934 (2010).
- [44] A. Valladares, R. M. Valladares, F. Álvarez-Ramírez, A. A. Valladares, J. Non-Cryst. Solids **352**, 1032 (2006).
- [45] E. Y. Peña, M. Mejía, J. A. Reyes, R. M. Valladares, F. Álvarez, A. A. Valladares, J. Non-Cryst. Solids **338-340**, 258 (2004).
- [46] E. R. L. Loustau, R. M. Valladares, A. A. Valladares, J. Non-Cryst. Solids **338**, 416 (2004).
- [47] C. Romero, Z. Mata, M. Lozano, H. Barrón, R. M. Valladares, F. Alvarez, A. A. Valladares, J. Non-Cryst. Solids **338**, 513 (2004).
- [48] W. L. Johnson, K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **95**, 195501 (2005).
- [49] B. Delley, Phys. Rev. B **66**, 155125 (2002).
- [50] D. D. Koelling, B. N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3107 (1977).
- [51] M. Douglas, N. M. Kroll, Ann. Phys **82**, 89 (1974).
- [52] P. R. Subramanian, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, Ohio: Materials Information Society, (1994).
- [53] DMOL<sup>3</sup>, *User Guide*, Release 3.2, Accelrys Software Inc., (2005).
- [54] N. Mattern, A. Schöps, U. Kühn, J. Acker, O. Khvostikova, J. Eckert, J. Non-Cryst. Solids **354**, 1054 (2008); N. Mattern, P. Jóvari, I. Kaban, S. Gruner, A. Elsner, V. Kokotin, H. Franz, B. Beuneu, J. Eckert, J. Alloys Compd. **485**, 163 (2009).



- 
- [55] X. D. Wang, S. Yin, P. Cao, J. Z. Jiang, H. Franz, Z. H. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011902 (2008).
- [56] A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography C*, 3rd Edition, Kluwer Academic Publishers 2004.
- [57] N. Jakse, A. Pasturel, *App. Phys. Lett.* **93**, 113104 (2008); N. Jakse, A. Pasturel, *Phys. Rev. B* **78**, 214204 (2008).
- [58] G. Duan, D. Xu, Q. Zhang, G. Zhang, T. Cagin, W. L. Johnson, W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B* **71**, 224208 (2005).
- [59] J. Hafner, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **12**, L205 (1982); J. Hafner, *J. Phys. Colloques* **46**, C9-69 (1985).
- [60] A. Di Cicco, A. Trapanati, S. Faggioni, A. Filipponi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 135505 (2003).
- [61] J. Harris, *Phys. Rev. B* **31**, 1770 (1984).
- [62] S. H. Yang, *Phys. Rev. B* **58**, 1832 (1998).