



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio de las Propiedades Estructurales de Aleaciones de Pd-Si
amorphas a Bajas Concentraciones de Silicio**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

Adrian Ortiz Cervantes



**DIRECTOR DE TESIS:
Dra. Renela María Valladares Mc Nelis**

2013



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.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a mi asesora la Dra. Renela María Valladares Mc Nelis por el tiempo y apoyo para la realización de este proyecto de tesis, así como al Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente quién me dio la oportunidad de trabajar en su grupo y con su enorme paciencia y guía fue parte fundamental para el desarrollo de este trabajo desde su inicio.

Agradezco a mis sinodales el Dr. Jacques Soullard Saintrais, el Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, la Dra. Renela Valladares Mc Nelis, la Dra. María de los Ángeles Ortiz Flores y la Dra. Susana Orozco Segovia por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo. Agradezco a mis compañeros del grupo de trabajo, en especial al M. en C. Jonathan Galván Colín y al Dr. César Ulises Santiago Cortés quienes siempre me apoyaron durante el tiempo en que realicé este trabajo.

Agradezco a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, UNAM, por el tiempo de cómputo utilizado para la realización de las simulaciones hechas para este trabajo. También se agradece a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, UNAM, por el apoyo financiero para los proyectos de investigación IN101798, IN100500, IN119105, IN119908 y IN112211 (Estructura topológica de materiales amorfos y porosos. El caso de sistemas metálicos y semiconductores).

También quisiera agradecer al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, por haberme permitido el uso de sus recursos e instalaciones, y a M.T. Vázquez y O. Jiménez quienes proveyeron parte importante de la información requerida para este trabajo.

Agradezco a mi familia y a mis amigos que siempre estuvieron ahí para mí. Y por último agradezco profundamente a esta casa de estudios por todas las oportunidades que me brindó para superarme en el transcurso de mis estudios de licenciatura.

Resumen

El objetivo de este trabajo es generar estructuras amorfas de Pd-Si a bajas concentraciones de silicio a partir de una simulación por dinámica molecular *ab initio*. Se construyeron tres celdas de paladio puro de 125 átomos con una estructura cúbica simple. A estas celdas posteriormente se les sustituyeron 19, 25 y 32 átomos de paladio por átomos de silicio de manera aleatoria para obtener las concentraciones $Pd_{85}Si_{15}$, $Pd_{80}Si_{20}$ y $Pd_{75}Si_{25}$ respectivamente. Las superceldas de Pd-Si fueron sometidas posteriormente a un proceso térmico simulado denominado *undermelt – quench* que consta de calentar la muestra desde 300 K hasta un punto por debajo del punto de fusión y posteriormente bajar la temperatura hasta el cero absoluto esto utilizando para enfriar una tasa con el mismo valor absoluto que la tasa de calentamiento; posterior a eso se hace un proceso denominado recocido que consiste en volver a elevar a 300 K utilizando la tasa de calentamiento del proceso anterior y manteniendo la muestra en esa temperatura un número de pasos igual al necesario para calentarla y por último se baja a cero absoluto nuevamente usando la tasa de enfriamiento del proceso anterior. Finalmente las celdas pasan por un proceso de optimización geométrica para asegurar que las estructuras sean lo suficientemente estables.

Una vez obtenidas las estructuras finales, se obtuvieron las Funciones de Distribución Radial total (RDF) y parcial (PRDF) y se compararon con los resultados teóricos y experimentales.

En nuestras RDFs se obtuvieron resultados muy similares a los reportados por los trabajos experimentales en cuanto al valor de la posición en r de los primeros hombros y primeros picos teniendo diferencias menores de 0.03 Å y 0.025 Å respectivamente y en el caso de la altura del primer pico se obtuvieron diferencias menores al 1.5 % con los valores de $g(r)$ reportadas en el experimento. También se observó un comportamiento similar para los segundos hombros en cuanto al tamaño de los bimodos y la dependencia de estos con la concentración de silicio. Las diferencias mas grandes entre las RDFs experimentales y las obtenidas en este trabajo radican en la altura del primer hombro siendo las de este trabajo mas altas en todos los casos.

Posteriormente se compararon nuestras RDFs con las publicadas en otros trabajos basados en simulaciones con dinámicas moleculares que no son *ab initio*. Al compararse las RDFs de este trabajo con las de las otras simulaciones y las experimentales se tuvo que nuestras simulaciones se acercaban más en el caso del primer pico de la concentración $Pd_{80}Si_{20}$ y en general dando resultados muy similares a los reportados por las otras simulaciones.

Por último se calculó la distribución de ángulos planos en nuestras celdas amorfas y se comparó con las distribuciones de ángulos planos para sistemas compuestos por icosaedros ideales y se logró obtener un comportamiento similar a ideal en los tres casos.

Índice general

Prefacio	3
1. Sólidos Cristalinos y Amorfos	5
1.1. Sólidos Cristalinos	5
1.1.1. Red Real	6
1.1.2. Difracción en Sólidos Cristalinos y la Red Recíproca	8
1.2. Sólidos Amorfos	9
1.2.1. Tipos de Desorden	9
1.2.2. Difracción en Sólidos Amorfos	10
1.2.3. Función de Distribución Radial	10
1.2.4. Orden en Sólidos Amorfos	13
2. Teoría de Funcionales de la Densidad	17
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	17
2.2. Aproximación de Hartree-Fock y Modelo de Thomas-Fermi . .	19
2.2.1. El Producto de Hartree y el Determinante de Slater . .	19
2.2.2. Ecuaciones de Hartree-Fock	20
2.2.3. Modelo de Thomas-Fermi	22
2.3. Los Teoremas de Hohenberg y Kohn	23
2.4. Enfoque de Kohn y Sham	26
2.4.1. Principios Básicos del Método de Kohn y Sham	26
2.4.2. Las Ecuaciones de Kohn y Sham	28
2.5. Aproximación de Densidad Local	30
3. Dinámica Molecular	31
3.1. Principios Básicos de Dinámica Molecular	31
3.2. Dinámica Molecular <i>Ab Initio</i>	33

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
3.2.1. Dinámica Molecular de Car y Parinello	33
3.2.2. Dinámica Molecular de Harris	35
3.2.3. Código <i>Dmol</i> ³	36
4. Resultados	37
4.1. Proceso de Amorfización	37
4.2. Comparación con Trabajos Experimentales y Otras Simulaciones	41
4.2.1. Análisis y Pesaje de las RDFs Parciales	42
4.2.2. Comparación de las RDF Totales con los Trabajos Experimentales de Fukunaga et al.	47
4.2.3. Comparación con las Simulaciones de Fukunaga et al.	52
4.2.4. Comparación con las Simulaciones de Ohkubo et al.	55
4.3. Distribución de Ángulos Planos	59
4.4. Conclusiones	61
Bibliografía	65

Prefacio

La estructura de un material determina una amplia gama de características de este de aquí que el estudio de las propiedades estructurales resulte de gran importancia, en base a este criterio podemos dividir a los sólidos en cristalinos y amorfos. Donde los últimos son el objeto de estudio de este trabajo en específico los vidrios metálicos.

Los vidrios metálicos son aleaciones no cristalinas que presentan propiedades útiles que los sólidos cristalinos no poseen, de aquí la importancia de su estudio. Estos generalmente se hacen a través de un proceso de enfriado rápido de una muestra en estado líquido, los vidrios metálicos resultantes generalmente se encuentran en forma de películas delgadas. En la década de los sesentas se hizo el primer vidrio metálico por Duwez et al. [48] partiendo de una aleación $Au_{75}Si_{25}$, en años posteriores al desarrollo del primer vidrio metálico surgieron nuevas aleaciones un tipo de ellas las estudiadas en este trabajo. Las aleaciones de paladio-silicio a bajas concentraciones poseen excelentes propiedades mecánicas a bajas temperaturas lo que las hace idóneas para su aplicación en la industria aeroespacial.

Este trabajo pretende generar celdas amorfas a través de dinámica molecular *ab initio* basada en la teoría de funcionales de la densidad utilizando el método undermelt-quench desarrollado en nuestro grupo de trabajo. Posterior a esto se pretende compara las estructuras obtenidas con sus contrapartes experimentales para poder ver que tanto se acercan a la estructura real esto mediante las funciones de distribución radial totales y parciales de ambas, puesto que estas funciones no permiten obtener información del ordenamiento a corto alcance y nos permite tener una idea de la similitud entre ambas estructuras.

Posterior a la comparación de las estructuras generadas con las experimentales se procederá hacer lo mismo con otras simulaciones basadas en métodos que no son *ab initio*, de modo que se pueda saber cual es la mas cercana

a la estructura real. Y por último se hará un cálculo de la distribución de ángulos planos en la celda amorfa como otra manera de poder comparar que tan cercanas son las estructuras generadas. Todo lo anterior con el objetivo de poder obtener celdas amorfas que tengan una estructura similar al de sus contrapartes experimentales y que el método para obtenerlas no dependa de parámetros empíricos, tal que estas en puedan ser utilizadas como base de otros trabajos que busquen otro tipo de propiedades como las electrónicas.

Capítulo 1

Sólidos Cristalinos y Amorfos

En este capítulo repasaremos algunas de las propiedades estructurales de los sólidos; para esto se dividirá en dos partes, primero el estudio de sólidos cristalinos [1] y posteriormente el de los sólidos amorfos [2]

1.1. Sólidos Cristalinos

En un material el arreglo a escala atómica determina una amplia gama de propiedades, incluyendo las mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas por mencionar algunas. Para el caso de los sólidos se sabe que los átomos están empaquetados y las interacciones interatómicas son determinantes para las propiedades del material y estas a su vez son resultado directo de la forma en que los átomos están acomodados en él; con esto en mente podemos dividir a los sólidos en dos clases: cristalinos y amorfos. Un sólido cristalino ideal posee una estructura periódica (figura 1.1) y puede ser considerado como una repetición infinita de grupos idénticos de átomos, donde a cada grupo le llamamos base y al patrón en el que se repiten las bases le llamamos red. Cabe mencionar que un cristal ideal, tal como su nombre lo dice, sólo es una idealización que no existe en la naturaleza, ya que un arreglo donde la posición de cada átomo estuviera definida daría un sistema con entropía tendiendo a cero. De aquí que por cuestiones termodinámicas éste tenderá a elevar su entropía cuando se encuentre por arriba del cero absoluto y aparecerán imperfecciones en él. A pesar de esto los primeros modelos empleados en el estudio del estado sólido fueron tomando a los sólidos como cristales perfectos.

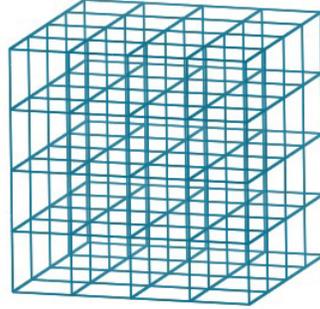


Figura 1.1: Representación de una estructura periódica.

1.1.1. Red Real

Tomando la definición de un cristal ideal podemos definir a cualquier cristal caracterizando la base y la red que lo conforman. Primero definimos la red en tres dimensiones usando tres vectores de traslación \vec{e}_1 , \vec{e}_2 y \vec{e}_3 de modo que si al cristal se le ve desde un punto r y desde un punto r' trasladado por un número entero de estos vectores el cristal se verá igual; es decir

$$\vec{r}' = \vec{r} + k_1\vec{e}_1 + k_2\vec{e}_2 + k_3\vec{e}_3, \quad (1.1)$$

donde k_1 , k_2 y k_3 son enteros, de modo que la red está formada por todos los puntos r' definidos en la ecuación 1.1. Como no existe una celda con un volumen menor a $\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \times \vec{e}_3$ esta se puede utilizar como base para nuestro cristal y le llamamos celda primitiva. Con esto podemos usar los vectores \vec{e}_1 , \vec{e}_2 y \vec{e}_3 como ejes del cristal y los llamamos vectores primitivos los cuales forman un paralelepípedo.

La base del cristal se puede definir una vez que se hayan escogido los vectores primitivos o característicos construyendo nuestro paralelepípedo base con los módulos de los vectores y los ángulos entre ellos (α , β y γ). En tres dimensiones se pueden construir catorce tipos de redes en función de la forma de la celda unitaria; a estas celdas también se les llama redes de Bravais. En las figuras 1.2 y 1.3 se presentan las características y las representaciones gráficas de las redes cristalinas en tres dimensiones respectivamente.

Sistema	Número de Redes	Restricciones en ángulos y ejes
Triclínico	1	$e_1 \neq e_2 \neq e_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$e_1 \neq e_2 \neq e_3$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ortorrómbico	4	$e_1 \neq e_2 \neq e_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$e_1 = e_2 \neq e_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$e_1 = e_2 = e_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$e_1 = e_2 = e_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$e_1 = e_2 \neq e_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$

Figura 1.2: Tipos de redes cristalinas.

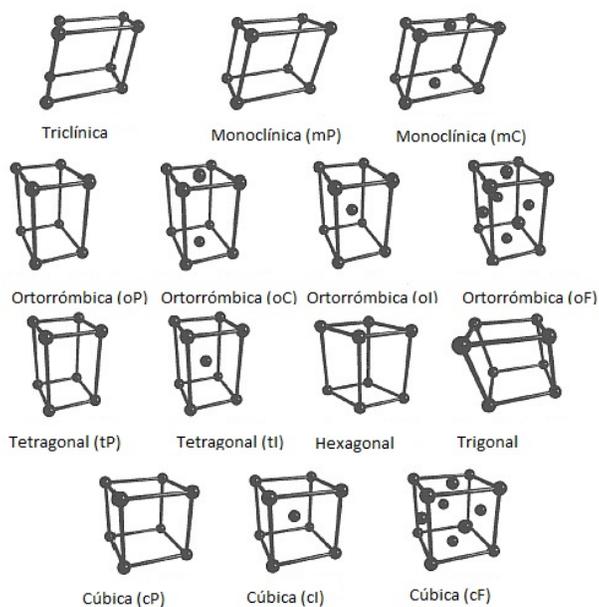


Figura 1.3: Representaciones gráficas de las catorce redes cristalinas [3].

Una vez que se tiene la estructura cristalina determinada nos fijamos en un átomo y definimos a los primeros vecinos como los átomos más cercanos a este, el número de primeros vecinos es una característica de la red pues el arreglo es periódico y se le denomina número de coordinación de la red.

1.1.2. Difracción en Sólidos Cristalinos y la Red Recíproca

Una manera de poder determinar la estructura de un material es mediante la difracción. Esto se logra haciendo incidir haces cuya longitud de onda sea comparable o mas pequeña que el parámetro de red. Esto da como resultado patrones que dependen del tipo de red de la que se trate, para el caso de los cristales se requieren longitudes del orden de angstroms y en este caso la radiación electromagnética correspondiente a esas longitudes de onda son los Rayos X. Tras los trabajos de von Laue, W.L. Bragg derivó la ecuación que hoy conocemos como ley de Bragg, que parte de la hipótesis que los rayos son reflejados por planos paralelos de átomos en el cristal, y cada uno de estos planos refleja una fracción de los haces incidentes de modo que los ángulos a los que se encuentran difractados los rayos incidentes son aquellos donde las reflexiones por los planos atómicos interfieren de manera constructiva. Esto se resume en la ley de Bragg que dice:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1.2)$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo con el que incide el haz y λ es la longitud de onda incidente. La ley de Bragg da una condición para la longitud de onda que es $\lambda \leq 2d$ y los ángulos en los que podremos ver los patrones de difracción dada la estructura del cristal. La ley de Bragg es consecuencia de la estructura periódica de los cristales y nos da información de la estructura. Cuando la radiación incide en una red periódica las relaciones geométricas entre las posiciones de los átomos dan lugar a diferencias de fase muy particulares pues comienza a haber procesos de interferencia constructiva o destructiva entre las ondas dispersadas, lo cual da picos de intensidad máxima. Por lo tanto para poder estudiar las diferencias de fase se utiliza el espacio de Fourier, por lo que construimos una nueva red en términos de los vectores de onda; a esta nueva red le llamamos red recíproca. Para construir la red recíproca definimos los vectores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 de la siguiente forma:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{e}_2 \times \vec{e}_3}{\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \times \vec{e}_3}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{e}_3 \times \vec{e}_1}{\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \times \vec{e}_3}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{e}_1 \times \vec{e}_2}{\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \times \vec{e}_3}. \quad (1.3)$$

Estos nos servirán como los ejes de la red recíproca. Como estos vectores están definidos en función del producto cruz de los vectores de la red real, cumplen con la propiedad:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{e}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.4)$$

Si vemos la definición de los vectores base todos tienen el factor $\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \times \vec{e}_3$ que es el volumen de la celda primitiva (V_c) de modo que la relación entre el volumen de la red real y la red recíproca está dado por

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{V_c} \quad (1.5)$$

También debemos notar que de la misma forma que en la red real se cumple que; se pueden mapear todos los puntos de nuestra red como una combinación lineal de los vectores base, dando que el conjunto infinito de puntos en nuestra red se puede escribir como:

$$G = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \quad (1.6)$$

donde m_i son números enteros y \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 son los vectores base previamente definidos. De este modo nuestra red recíproca queda definida.

1.2. Sólidos Amorfos

A diferencia de los sólidos cristalinos donde existe una estructura unitaria que se repite infinitamente a lo largo de los tres ejes del cristal, en el caso de los sólidos amorfos esta no existe.

1.2.1. Tipos de Desorden

Se suele decir que un sólido amorfo es un sólido en el que no existe un orden a largo alcance en la estructura. por lo que para poder definir de una manera más precisa al sólido amorfo se requiere una definición más precisa de desorden. De aquí que en la literatura podamos encontrar distintos tipos de desorden entre ellos el topológico, el sustitucional, el magnético o de espín y el de tipo vibracional. Por principio el más fácil de visualizar es el desorden topológico, pues implica que los átomos que constituyen el material están distribuidos de manera casi aleatoria a largo alcance, aunque

a corto alcance si exista una correlación entre ellos. En este tipo de desorden desaparece la figura de una estructura base a partir de la cual se pueda construir el material y es en este desorden en el que se basará el desarrollo de este trabajo. El desorden magnético o de espín se refiere a que los espines en un material pueden tener una orientación aleatoria, aun cuando en éste exista una estructura cristalina, este tipo de desorden está presente en cualquier cristal paramagnético. También podemos mencionar el desorden sustitucional en el cual el material posee una estructura cristalina pero los átomos que lo constituyen no se encuentran distribuidos en un patrón regular, a este tipo de desorden pertenecen las aleaciones cristalinas desordenadas. Por último podemos mencionar el desorden vibracional, que se caracteriza por el hecho de que los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio en distintas direcciones. Esto ocurre en todos los materiales a temperaturas arriba de 0 K por cuestiones termodinámicas, estas vibraciones dan como resultado que todos los cristales por encima del cero absoluto posean algún grado de desorden en su estructura.

1.2.2. Difracción en Sólidos Amorfos

En un sólido amorfo la posición de los átomos muestra ordenamiento a corto alcance tomando como origen cualquier átomo. Aunque la estructura es muy distinta a la de un sólido cristalino se espera un número similar de vecinos más cercanos pues el diámetro del átomo permanece igual para ambas estructuras. Un patrón de difracción de rayos X de un sólido amorfo contiene uno o más anillos difusos. Si se compara con un patrón de difracción proveniente de una muestra de cristal pulverizado se verá que mientras más pequeñas sean las partículas la distancia entre anillos se va acortando hasta que aparezca un patrón de anillos difusos similar al de los materiales amorfos.

1.2.3. Función de Distribución Radial

La función de distribución radial abreviada como RDF por sus siglas en inglés (*Radial Distribution Function*) es la única cantidad que puede ser determinada directamente para caracterizar un sólido amorfo. La función de distribución radial se obtiene del análisis de Fourier de la curva experimental de dispersión, siendo las técnicas más utilizadas la dispersión de rayos X y de neutrones. La RDF nos permite conocer el número promedio de átomos que se encuentra a cualquier distancia de un átomo a través de la siguiente

relación:

$$J(r) = 4\pi r^2 g(r), \quad n = \int_0^r J(r) dr, \quad (1.7)$$

donde n es el número de átomos y r es la distancia a la que se evalúa la función $J(r)$ y $g(r)$. Para el análisis de Fourier tomamos dos vectores de onda con $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$; los vectores de onda tienen que ser arbitrarios puesto que en un material amorfo estos no están restringidos a los puntos de la red recíproca. La amplitud de dispersión puede ser obtenida por la siguiente ecuación:

$$S(\Delta\vec{k}) = \sum_m f_m e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_m}. \quad (1.8)$$

Con f_m el factor de forma del átomo (que es la medida de la energía dispersada por un átomo en la estructura). La suma corre sobre todos los átomos de la estructura. Ahora la intensidad del vector de dispersión $\Delta\vec{k}$ está dada por:

$$I(\Delta\vec{k}) = S \cdot S = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_n)}. \quad (1.9)$$

Ahora si definimos K como la magnitud de $\Delta\vec{k}$, r_{mn} es la magnitud de $\vec{r}_m - \vec{r}_n$ y α el ángulo entre $\Delta\vec{k}$ y $\vec{r}_m - \vec{r}_n$, entonces obtenemos:

$$I(K, \alpha) = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{iKr_{mn}\cos\alpha}. \quad (1.10)$$

Como en un material amorfo el vector $\vec{r}_m - \vec{r}_n$ puede tomar cualquier dirección entonces promediamos el factor de fase y los sustituimos en la ecuación

$$\langle e^{iKr_{mn}\cos\alpha} \rangle = \frac{1}{4\pi} 2\pi \int_{-1}^1 d(\cos\alpha) e^{iKr_{mn}\cos\alpha}, \quad (1.11)$$

$$\langle e^{iKr_{mn}\cos\alpha} \rangle = \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}}, \quad (1.12)$$

$$I(K) = \sum_m \sum_n \frac{f_m f_n \sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}}. \quad (1.13)$$

Para un material amorfo con solo un tipo de átomo la ecuación 1.13 puede transformarse en:

$$I(K) = N f^2 \left[1 + \sum_m \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} \right]. \quad (1.14)$$

Pues $f_m = f_n = f$ y lo hacemos para N átomos. Ahora si definimos la variable $\rho(r)$ como la densidad de átomos a una distancia r podemos pasar la fórmula 1.14 a una forma integral:

$$I(K) = Nf^2 \left[1 + \int_0^R 4\pi r^2 dr \rho(\vec{r}) \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} \right], \quad (1.15)$$

donde R es el radio del espécimen. Ahora si ρ_0 es la concentración de toda la muestra podemos reescribir la 1.15 como

$$I(K) = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^R 4\pi r^2 dr [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} + \frac{\rho_0}{K} \int_0^R 4\pi r \sin Kr dr \right\}. \quad (1.16)$$

La segunda integral de la ecuación 1.16 da la dispersión para una concentración uniforme y, para la región de ángulos muy pequeños, puede ser omitida. Esta expresión se reduce a una función delta en $K=0$ a medida que R tiende a infinito. Por lo tanto

$$I(K) = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^R 4\pi r^2 dr [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} \right\}. \quad (1.17)$$

De aquí definimos el factor de estructura como:

$$S(K) = \frac{I(K)}{Nf^2}. \quad (1.18)$$

De tal forma que sustituyendo en la ecuación anterior obtenemos:

$$S(K) = 1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}}. \quad (1.19)$$

Ya con una expresión para el factor de estructura definimos la función de distribución radial como

$$\rho(r) = g(r)\rho_0. \quad (1.20)$$

Sustituyendo la ecuación 1.20 en la ecuación 1.19 nos da

$$S(K) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^R dr [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} = 1 + \rho_0 \int_0^R dr [g(r) - 1] e^{iK \cdot r}. \quad (1.21)$$

Ahora usando el teorema integral de Fourier en tres dimensiones,

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int dK [S(K) - 1] K \sin Kr \quad (1.22)$$

Este resultado nos permite calcular la función de distribución radial $g(r)$ a partir del factor de estructura. De este modo se puede caracterizar la estructura amorfa en cuestión.

1.2.4. Orden en Sólidos Amorfos

A pesar de que en primera instancia el término sólido amorfo nos da la idea de que no exista ningún tipo de orden, es posible encontrar cierto ordenamiento. Para el estudio de estas características es importante tomar en cuenta dos cosas, primero la escala u orden del que estamos hablando y segundo el tipo de átomos de los que se encuentra constituido nuestro sistema.

Orden a Corto Alcance

Para empezar podemos estudiar las propiedades a corto alcance esto es a distancias menores a 5 Å, y en primera instancia solo sistemas conformados por átomos covalentes, pues debido a la naturaleza del tipo de enlace podemos describir las propiedades topológicas con un número pequeño de parámetros. Estos parámetros definidos desde un átomo i son: el número N_j de primeros vecinos alrededor del átomo i , la distancia de enlace entre primeros vecinos r_{ij} , el ángulo θ_j que se forma entre dos vecinos mas cercanos a un átomo dado. Para el estudio del ordenamiento de sólidos amorfos es importante definir el poliedro de Voronoi que es equivalente a la celda de Wigner-Seitz asociada a un conglomerado de átomos. La construcción del poliedro de Voronoi está ilustrada en la figura 1.4 usando un análogo bidimensional: en tres dimensiones el poliedro está definido como el más pequeño poliedro convexo formado por los planos que bisectan perpendicularmente a los enlaces que van de un átomo a su vecino mas cercano. Además de los factores previamente mencionados hay que tomar en cuenta otros más al momento de analizar sistemas que tengan especies no covalentes o en el caso de que el sistema no esté en equilibrio estequiométrico; este último caso es el de las aleaciones estudiadas en este trabajo. Esto agrega una nueva variable que llamamos el orden químico a corto alcance, que es el caso en que los átomos están enlazados entre si de modo que respetan los números de valencia asociados a estos.

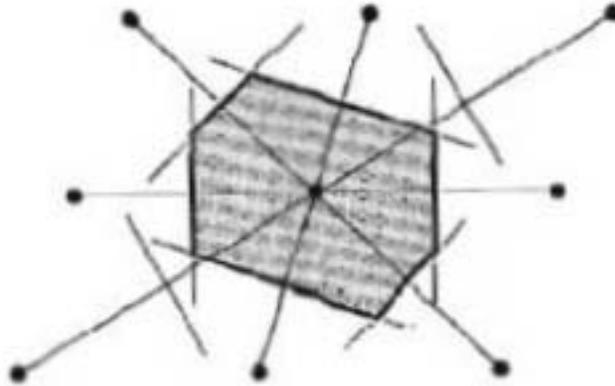


Figura 1.4: Representaciones de la celda de Wigner-Seitz para dos dimensiones [1].

Orden a Mediano Alcance (MRO)

Una vez definidos los poliedros de Voronoi podemos considerar características de como se unen entre sí para tener información sobre el orden a mediano alcance o MRO por sus siglas en inglés (*Medium Range Order*) que comprende de los 5 a los 20 Å. Aún dentro del orden a mediano alcance podemos subdividirlo en tres subclases de orden medio: primero el MRO de alcance corto, que para el caso de poliedros de Voronoi bien definidos se restringe a definir la forma de como se conectan entre si; esto es, cuantas aristas o caras comparten entre sí. Estas características dan la premisa para definir estructuras de varios poliedros. Siguiendo con el caso de poliedros bien definidos, algunas orientaciones son mas probables que otras; de modo que es útil medir la frecuencia con la que se presentan tal que se puedan predecir patrones en el ordenamiento. Otro parámetro a definir es el ángulo diedral ϕ , que se define como el ángulo existente entre las proyecciones de

las posiciones atómicas sobre un plano perpendicular a un enlace común, tal como se muestra en la figura 1.5 [4]. Estas superestructuras generadas por la forma en que los poliedros de Voronoi se unen son el rasgo predominante en el MRO de alcance intermedio pues si existe una mayor probabilidad de que aparezcan determinadas estructuras tendrá como consecuencia que aún en una distribución totalmente aleatoria se tendrá que tomar a los conjuntos definidos por estas formas como la unidad base de nuestro sistema amorfo. Por último el MRO de alcance largo que corresponde a distancias cercanas a los 20 Å se ve generalmente cuando el sistema se confina a dos dimensiones permitiendo que ciertos patrones del orden de MRO de alcance intermedio puedan prevalecer a estas distancias.

Para el caso de sistemas no covalentes o con un desequilibrio estequiométrico debe de ponderarse el orden químico pues si el número de poliedros irregulares aumenta, las características a mediano alcance se verán afectadas de manera notoria; tal es el caso de las aleaciones estudiadas en este trabajo.

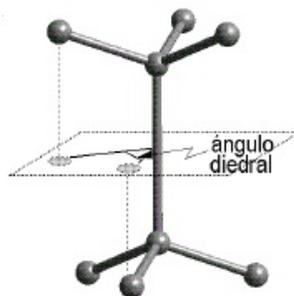


Figura 1.5: Representación del ángulo diedral entre dos átomos proyectados sobre el plano bisector [4].

Capítulo 2

Teoría de Funcionales de la Densidad

Este trabajo está basado en simulaciones computacionales donde se utiliza el método de dinámica molecular donde un sistema compuesto por varios átomos interactúan a través del modelado de las fuerzas entre ellos. De este modo se encuentra una aproximación a la evolución real que tendría el sistema de estudio. Es bien sabido en la literatura que el problema de muchos cuerpos es un problema abierto de modo que si se tiene un conjunto de varios átomos, como es el caso de nuestro trabajo, se tiene que echar mano de otras herramientas teóricas para el modelado de la interacción en nuestro sistema, para lo cual hemos utilizado la teoría de funcionales de la densidad. En este capítulo haremos una revisión de las ideas y desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad DFT por sus siglas en inglés y de cómo se hace la dinámica molecular en nuestro trabajo.

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer¹

La aproximación de Born-Oppenheimer es una herramienta ampliamente utilizada en el estudio del estado sólido pues simplifica el problema de muchos cuerpos para el caso de agregados de átomos. En mecánica cuántica el problema de la estructura electrónica de un sistema se puede ver como la solución de la ecuación de Schrödinger del conjunto de electrones y los núcleos del sistema. En el caso de los sistemas de varios átomos o moléculas con un número

¹A lo largo de este capítulo utilizaremos unidades atómicas.

N grande de electrones se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer la cual desacopla el movimiento de los núcleos y de los electrones con el argumento de que la diferencia de masas conlleva a una diferencia de velocidades tal que la contribución de la energía cinética de los núcleos puede ser omitida. De este modo podemos escribir la ecuación de Schrödinger en su forma no dependiente del tiempo como

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

\hat{E} es la contribución energética de los electrones, $\Psi = \Psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N)$ es la función de onda del sistema y \hat{H} es el operador hamiltoniano que en unidades atómicas se puede escribir como

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

donde $v(\vec{r})$ es el potencial debido a los núcleos con carga Z_α , que actúa sobre el i -ésimo electrón :

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_i}. \quad (2.3)$$

El hamiltoniano de la ecuación 2.2 se divide en tres componentes: la del operador de energía cinética de los electrones, la del potencial de atracción electrón-núcleo y la del potencial de repulsión electrón-electrón, por lo que podemos reescribir la ecuación 2.2 de la siguiente forma

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

Una vez obtenida la contribución energética de los electrones solo se requiere sumar la contribución de la repulsión entre núcleos. Esta contribución está dada de manera análoga al factor de atracción núcleo-electrón como:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

y una vez sumada esta contribución podemos expresar la energía total del sistema como

$$\hat{H}_T = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.6)$$

$$\hat{H}_T\Psi = E_T\Psi. \quad (2.7)$$

Si se puede construir el hamiltoniano del sistema, se puede obtener la información completa del sistema encontrando las expresiones para las eigenfunciones y calculando los eigenvalores de la ecuación 2.7.

2.2. Aproximación de Hartree-Fock y Modelo de Thomas-Fermi

Como se dijo al principio de este capítulo el problema de muchos cuerpos es un problema abierto en la física, del mismo modo la solución de la ecuación de Schrödinger para un número N grande de funciones de onda electrónicas también lo es. De aquí la necesidad de utilizar aproximaciones que den una solución que sea congruente con la evidencia experimental. Una de las primeras aproximaciones que se hicieron para la función de onda de muchos electrones fue la de Hartree y Fock [5, 6].

2.2.1. El Producto de Hartree y el Determinante de Slater²

Para aproximar la función de onda empezamos por considerar un sistema simple que contiene unicamente electrones que no interaccionan entre sí, con un hamiltoniano de la forma.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad (2.8)$$

donde $\hat{h}(i)$ es el operador de energía cinética y potencial del electrón i . Si despreciamos la interacción electrón-electrón, entonces el hamiltoniano tendrá la forma de la ecuación 2.8. Si el operador $\hat{h}(i)$ tiene un conjunto de eigenfunciones que corresponden a las funciones de onda de los electrones incluyendo el espín χ , obtenemos la siguiente ecuación:

$$\hat{h}(i)\chi_j(x_i) = \epsilon_j\chi_j(x_i). \quad (2.9)$$

Si el hamiltoniano total es la suma de los hamiltonianos de cada electrón, una función de onda que sea un producto de todas las funciones de onda de cada electrón (χ) será una eigenfunción de \hat{H}_0 . A esto se le denomina, producto de Hartree (Ψ^{HP}) y lo podemos escribir de la siguiente manera.

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_k(x_N) \quad (2.10)$$

²En esta sección las x_i son cantidades vectoriales.

Reescribiendo la ecuación de Schrödinger con el producto de Hartree obtenemos:

$$\hat{H}_0 \Psi^{HP} = E \Psi^{HP}. \quad (2.11)$$

De la ecuación 2.11 tenemos que los eigenvalores de la energía corresponden a la suma de las energías de los orbitales que conforman el producto de Hartree. Si bien el producto de Hartree provee una función de onda para un conjunto de electrones que no interactúan y un hamiltoniano de la forma de la ecuación 2.8, no toma en cuenta la indistinguibilidad de los electrones y se requiere que las funciones de onda de los electrones sean antisimétricas. Pese a esto se puede obtener una forma antisimétrica de la función de onda utilizando el método ideado por Slater [7] que considera un producto que deriva del determinante de una matriz donde se ordenan los N estados de N electrones lo cual conlleva a una combinación lineal tal que la función de onda cumpla con:

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1). \quad (2.12)$$

El determinante de Slater (Ψ_{SD}) está dado como

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

donde el factor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es un factor de normalización. Una vez construido el determinante de Slater se tiene la función de onda antisimétrica de muchos cuerpos mas simple que se puede construir, y también introduce efectos de intercambio pues Ψ_{SD} cambia de signo al intercambiar dos elementos de la matriz. Aún así cumple con que $|\Psi_{SD}|^2$ es invariante al cambio en posición y espín de dos electrones arbitrarios. En particular, el determinante de Slater incorpora intercambio-correlación lo que significa que el movimiento de dos electrones con espines paralelos está correlacionado, mientras que el movimiento de dos electrones con espines opuestos no lo está.

2.2.2. Ecuaciones de Hartree-Fock

Una vez que se ha encontrado una manera de generar funciones de onda de varios electrones a través del determinante de Slater. Para esto se requiere

tomar en cuenta el principio variacional que sostiene que la función de onda mas adecuada es aquella que minimiza la energía. Esto se puede ver cuando dada una función de onda prueba Ψ normalizada, Ψ cumple con:

$$\int \Psi^* H \Psi d\vec{r} = E_{min} \geq E_0 \quad (2.14)$$

donde a la función de onda que cumple la igualdad le llamamos Ψ_0 y es la función exacta del estado base. De modo que si nuestra función de prueba Ψ depende de un número N de parámetros el principio variacional nos lleva a que estos parámetros deben variar hasta el punto en que $\int \Psi^* H \Psi d\vec{r}$ alcance el mínimo, dando así como resultado que el valor esperado de la energía sea una medida de la exactitud de la función calculada. Ahora si tomamos una función de onda normalizada construida a través del determinante de Slater

$$\Psi_0 = (\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N) \quad (2.15)$$

y si además suponemos que esta función cumple también con ser la función que minimiza la energía para cumplir con el principio variacional, se tiene que:

$$E_{min} = \int \Psi^* H \Psi d\vec{r} \quad (2.16)$$

Para aproximar esta energía mínima el método de Hartree-Fock [8, 9] define dos operadores. El primero se denomina operador de Coulomb que se expresa de la siguiente manera:

$$\mathcal{F}_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (2.17)$$

que representa el potencial promedio local en x_1 que proviene de un electrón en el estado χ_b . El otro es el operador de intercambio que definido cuando opera sobre el estado $\chi_a(1)$ es:

$$\mathcal{H}_b \chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (2.18)$$

donde este último representa el cambio de un electrón 1 por un electrón 2. Si sumamos los dos operadores definidos en las ecuaciones 2.17 y 2.18 a la energía cinética y potencial debida al núcleo $h(1)$ definida por:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.19)$$

Obtenemos lo que se denomina operador de Fock (f), que nos permite calcular la energía total para el método de Hartree-Fock que en su forma completa operando sobre el estado χ_a es:

$$[h(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{F}_b(1) - \sum_{b \neq a} \mathcal{H}_b(1)]\chi_a(1) = f\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1) \quad (2.20)$$

Cabe señalar que a la diferencia entre la energía del estado base y la energía mínima calculada por el método de Hartree-Fock se le llama energía de correlación.

El método de Hartree-Fock a pesar de permitir calcular una función de onda de muchos electrones depende de un número muy grande de variables lo que dificulta su implementación de aquí que se requiriera de otros métodos para agilizar el cálculo de funciones de onda de muchos electrones.

2.2.3. Modelo de Thomas-Fermi

Como se mencionó en la sección anterior el método desarrollado por Hartree y Fock requería de un número muy grande de variables por lo que su implementación práctica era difícil. Fue tan solo unos años después cuando Thomas y Fermi [10, 11, 12] pensaron en el uso de la densidad de electrones como la variable principal, Thomas y Fermi simplifican el problema al suponer un gas de electrones, donde estos están homogéneamente distribuidos en un espacio fase de seis dimensiones y confinados. Partiendo de estas suposiciones y usando la estadística de Fermi para determinar la energía cinética de los electrones, llegan a lo que llamamos la funcional de energía cinética de Thomas-Fermi que escribimos en unidades atómicas como:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \simeq 2.871. \quad (2.21)$$

Como se ve en la ecuación 2.21 la funcional solo depende de la densidad de electrones a un radio r . Posteriormente Thomas y Fermi aplicaron su modelo del gas homogéneo a electrones en átomos, para lo cual a la ecuación 2.21 se suman las contribuciones de interacción núcleo-electrón y electrón-electrón, estas últimas calculadas de manera clásica, lo que nos lleva a la expresión:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r}) d\vec{r}}{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.22)$$

Cabe mencionar que la ecuación anterior no toma en cuenta las contribuciones debidas a los efectos de intercambio y correlación. Estos últimos se agregaron posteriormente con los trabajos de Dirac [13], que a su vez fueron mejorados por Weizsacker [14, 11] a mediados de los años 30 en los que Weizsacker propone la funcional de intercambio:

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r} \quad (2.23)$$

Esta última funcional se agrega a la ecuación 2.22 con un término numérico λ que en el trabajo original de Weizsacker es igual a uno aunque cálculos posteriores la aproximaron a un noveno. Con lo anterior obtenemos:

$$T_{TF\lambda W} = T_{TF} + \lambda T_W \quad (2.24)$$

Aunque la corrección de Weizsacker agrega términos de intercambio y correlación no es más que una primera aproximación a los trabajos que posteriormente dieron origen a la teoría moderna de funcionales de la densidad.

2.3. Los Teoremas de Hohenberg y Kohn³

En secciones anteriores se analizaron métodos para construir la función de onda de muchos electrones en sistemas atómicos, siendo los primeros intentos a base de combinaciones lineales del producto de las funciones de onda de cada electrón, hasta el uso de la densidad electrónica como variable principal en el modelo de Thomas-Fermi. La idea del uso de la densidad electrónica como variable principal fue presentada de manera rigurosa por primera vez por Hohenberg y Kohn [16, 17] a mediados de la década de los sesenta en los que a través de sus teoremas dieron principio a la teoría de funcionales de la densidad.

Para comenzar consideremos un sistema de N -electrones con un estado base no degenerado al que solo se le puede asociar una energía, y tomemos en cuenta un hamiltoniano formado por la energía cinética de los electrones, un potencial externo $v(\vec{r}_i)$ que representa la interacción con los núcleos

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.25)$$

³En esta sección utilizaremos la notación de Dirac.

y por último los términos de intercambio. Esto nos lleva a un hamiltoniano de la forma:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2\right) + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.26)$$

donde tanto la energía del estado base como las funciones de onda del mismo están determinadas por la minimización de la funcional de la energía $E[\Psi]$ tal que.

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.27)$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\vec{r}, \quad (2.28)$$

y se cumple que $E[\Psi] \geq E_0$. De modo que para un sistema de N electrones, el potencial externo $v(r)$ y el número N de electrones determina el Hamiltoniano y por ende todas las propiedades del estado base. En lugar de N y $v(r)$, el primer teorema de Hohenberg y Kohn [16, 17] nos dice: *El potencial externo $v(r)$ está determinado por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, mas una constante trivial.* Dado que $\rho(\vec{r})$ contiene la información del número de electrones, y el potencial $v(r)$, se puede concluir que $\rho(\vec{r})$ también determina el estado base y la función de onda Ψ asociada a este. Para probar este teorema consideremos la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ para un estado base no degenerado de un sistema de N electrones, donde N está determinado por:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.29)$$

Ahora supongamos que existen dos potenciales v y v' que difieren por mas de una constante y cada una diera la misma $\rho(\vec{r})$ para su estado base, tendríamos dos hamiltonianos H y H' y tendríamos dos funciones de onda Ψ y Ψ' diferentes. Ahora si tomamos Ψ' como función prueba para el problema con el hamiltoniano H .

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(r) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.30)$$

donde E_0 and E'_0 son las energías del estado base para H y H' respectivamente. De manera similar, tomamos Ψ como función prueba para H' y obtenemos,

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(r)] d\vec{r} \quad (2.31)$$

Ahora si sumamos las ecuaciones 2.30 y 2.31 obtenemos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.32)$$

lo que es una contradicción, y por lo tanto, no puede haber dos distintos potenciales externos asociados a la misma densidad electrónica para sus respectivos estados base.

Si $\rho(\vec{r})$ determina N y v , y a su vez todas las propiedades electrónicas del estado base, por ejemplo la energía cinética $T[\rho]$, la energía debida a la interacción con los núcleos $V_{ne}[\rho]$, la energía de correlación e intercambio $V_{ee}[\rho]$ y la energía total $E[\rho]$. Podemos escribir nuestra energía total como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (2.33)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.34)$$

siendo F_{HK} la funcional de Hohenberg y Kohn. El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece: *Para una densidad electrónica de prueba $\hat{\rho}$, tal que $\hat{\rho} \geq 0$ y $\int \hat{\rho}d\vec{r} = N$,*

$$E_0 \leq E[\hat{\rho}] \quad (2.35)$$

donde $E[\hat{\rho}]$ es la funcional de la energía y N el número total de electrones. Este teorema es análogo al principio variacional para funciones de onda. Para probar este teorema, tomamos en cuenta que el primer teorema nos asegura que cada $\hat{\rho}$ determina su propio potencial \hat{v} , hamiltoniano \hat{H} y función de onda $\hat{\Psi}$, la cual puede ser tomada como función de prueba para el problema en cuestión que tiene como potencial externo v . De lo anterior planteamos nuestra ecuación,

$$\langle \hat{\Psi} | \hat{H} | \hat{\Psi} \rangle = \int \hat{\rho}(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\hat{\rho}] = E[\hat{\rho}] \geq E[\rho] \quad (2.36)$$

Si sabemos la forma exacta de $F_{HK}[\rho]$, tendríamos a su vez una forma exacta para la densidad electrónica del estado base. Cabe notar que en la ecuación 2.34 $F_{HK}[\rho]$ está definida independientemente de un potencial externo lo que lo convierte en una funcional universal para la densidad $\rho(\vec{r})$. Por otro lado el hecho de que la funcional $F_{HK}[\rho]$ no tenga una forma explícita nos lleva a buscar otras herramientas que nos permitan aproximar la forma de $F_{HK}[\rho]$ en los sistemas en los que se quiere implementar la DFT.

2.4. Enfoque de Kohn y Sham

2.4.1. Principios Básicos del Método de Kohn y Sham

De la sección anterior sabemos que la energía del estado base de un sistema de muchos electrones puede ser obtenida como el mínimo de la funcional de la energía y se cumplen las siguientes ecuaciones

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (2.37)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad y \quad \int \rho(\vec{r})dr = N. \quad (2.38)$$

También se vio el hecho de que la funcional $F_{HK}[\rho]$ no tiene una forma explícita. Fue en 1965 tan solo un año después de que Hohenberg y Kohn publicaran sus trabajos, cuando Kohn y Sham [18] desarrollaron un método indirecto para el cálculo de la funcional de la energía cinética $T[\rho]$. Para el cálculo de esta funcional Kohn y Sham introdujeron una nueva forma de tratar a los orbitales de tal modo que la energía cinética pudiera ser calculada de manera sencilla, dejando una pequeña corrección que podía ser calculada aparte.

Para poder entender la forma en la que Kohn y Sham simplifican el problema empecemos por plantear la fórmula exacta para la energía cinética del estado base,

$$T = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.39)$$

donde ψ_i y n_i son, respectivamente, los orbitales de espín y sus números de ocupación. Debido a que los electrones poseen espín fraccionario, estos siguen el principio de exclusión de Pauli por lo que su número de ocupación solo toma valores de cero o uno. Ahora, ya que la teoría de Hohenberg y Kohn nos dice que T es una funcional de la densidad electrónica total, podemos escribir $\rho(\vec{r})$ como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2. \quad (2.40)$$

Esto último se cumple para cualquier sistema. Para este problema Kohn y Sham [18] mostraron que uno puede construir una teoría usando versiones mas simples de las ecuaciones anteriores al tener $n_i = 1$ para N orbitales y

$n_i = 0$ para el resto, lo que nos lleva a las fórmulas:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.41)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2. \quad (2.42)$$

Esta última representación de la energía cinética es una solución exacta para el caso de un sistema de N electrones que no interactúan. Ahora bien, si es cierto que cualquier densidad electrónica no negativa, continua y normalizada siempre se puede representar de la forma de la ecuación 2.42, es necesario poder encontrar una única descomposición en términos de los orbitales tal que dé un único valor para $T_s[\rho]$ en la ecuación 2.41. Análogamente con las definiciones de la funcional universal $F_{HK}[\rho]$ de la teoría de Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham plantearon un hamiltoniano que correspondía a un sistema con electrones que no interactúan entre si, que tiene la forma

$$H_s = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\vec{r}) \quad (2.43)$$

Debido a que no hay términos de repulsión la densidad electrónica en el estado base es exactamente ρ . Para este sistema la función de onda exacta para el estado base está dada por:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] \quad (2.44)$$

donde la función Ψ_s tiene la mínima cantidad de eigenestados del hamiltoniano de un electrón h_s :

$$h_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.45)$$

La energía cinética $T_s[\rho]$ está dada por la ecuación 2.41, que a su vez podemos reescribir como

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) | \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.46)$$

La cantidad $T_s[\rho]$, aunque está definida de manera unívoca para cualquier densidad electrónica, no es la funcional exacta de la energía cinética $T[\rho]$. En

el enfoque de Kohn y Sham podemos reescribir la funcional $F[\rho]$ definida en la teoría de Hohenberg y Kohn, en términos que incluyan $T_s[\rho]$ como

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.47)$$

donde $J[\rho]$ es la parte de V_{ee} definida en la ecuación 2.34 y que podemos escribir en términos de la densidad electrónica como

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.48)$$

lo que nos permite despejar el término $E_{xc}[\rho]$ que es la funcional de la energía de correlación e intercambio

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.49)$$

Este último término $E_{xc}[\rho]$ contiene la diferencia entre $T[\rho]$ y $T_s[\rho]$ que debe ser pequeña debido al principio variacional y los efectos de correlación e intercambio.

2.4.2. Las Ecuaciones de Kohn y Sham

Si tomamos la ecuación de la funcional de la energía planteada en la teoría de Hohenberg y Kohn, y la escribimos usando los términos $T_s[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$ introducidos por Kohn y Sham nos queda

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r) \rho(\vec{r}) dr \quad (2.50)$$

donde la densidad electrónica está dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (2.51)$$

Si se permite que los N orbitales varíen sobre todo el espacio de las funciones que son continuas, con energía finita y que sean cuadráticamente integrables, entonces puede decirse que la densidad $\rho(\vec{r})$ incluye todas las densidades N -representables, lo que a su vez se traduce en que el dominio de $E[\rho]$ es el apropiado. Esto significa que la búsqueda del mínimo de $E[\rho]$ puede ser hecha de igual manera en el espacio de orbitales ψ_i . Para esto uno debe

tomar en cuenta la restricción debida a los casos en que los orbitales sean ortonormales,

$$\int \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = \delta_{ij} \quad (2.52)$$

Tras esta restricción se puede definir el funcional para N orbitales

$$\Omega[\psi_i] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx, \quad (2.53)$$

donde $E[\rho]$ está dado por la ecuación 2.50 y ϵ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange de la restricción de la ecuación 2.52. Esto último lleva a la condición de que para que $E[\rho]$ sea mínimo se debe de cumplir:

$$\delta\Omega[\psi_i] = 0. \quad (2.54)$$

Con las condiciones anteriores podemos definir un hamiltoniano efectivo

$$h_{eff}\psi_i = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}]\psi_i = \sum_j^N \epsilon_{ij}\psi_j, \quad (2.55)$$

donde v_{eff} está dado a través de la densidad electrónica por

$$v_{eff} = v(r) + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.56)$$

Las ecuaciones 2.55, 2.56 y 2.51 son conocidas como las ecuaciones de Kohn y Sham que pueden ser reescritas como:

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.57)$$

$$v_{eff} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.58)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (2.59)$$

Estas ecuaciones son no lineales y deben resolverse a través de iteraciones.

Por último la energía total puede ser calculada a través de la siguiente fórmula

$$E = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.60)$$

Se puede ver que al igual que en la teoría de Hartree-Fock, la energía total no es la suma de las energías de los orbitales.

2.5. Aproximación de Densidad Local

En el enfoque de Kohn y Sham se incorporó una forma exacta de la energía cinética $T_s[\rho]$, mientras que para la funcional de la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$ no, por lo tanto para dar una forma explícita de $E_{xc}[\rho]$ es necesario hacer aproximaciones de modo que las ecuaciones de Kohn y Sham dé un resultado mas preciso. La búsqueda de una expresión precisa para $E_{xc}[\rho]$ ha sido hasta ahora la tarea mas difícil dentro de la teoría de funcionales de la densidad. La más simple de las aproximaciones para $E_{xc}[\rho]$ propuesta por Kohn y Sham [11] es la aproximación de densidad local LDA por sus siglas en inglés. La primera teoría para la función de onda de muchos electrones que utilizó este principio fue el modelo de Thomas-Fermi; análogo al modelo de Thomas-Fermi esta aproximación toma en cuenta un gas uniforme de electrones con densidad $[\rho]$ y asigna un valor ϵ_{xc} que indica la energía de correlación e intercambio por partícula, de modo que la energía de correlación e intercambio del sistema está dada por,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc} \quad (2.61)$$

Donde la función $\epsilon_{xc}(\rho)$ puede ser dividida en sus contribuciones de correlación ϵ_c y de intercambio ϵ_x . Si tenemos la energía de correlación e intercambio podemos obtener el potencial correspondiente

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.62)$$

De esta manera la ecuación de orbitales de Kohn y Sham queda como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{LDA}(\vec{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.63)$$

La solución autoconsistente de la ecuación 2.63 define la aproximación de densidad local de Kohn y Sham.

Capítulo 3

Dinámica Molecular

3.1. Principios Básicos de Dinámica Molecular

El trabajo aquí presentado se basa en simulaciones computacionales de sistemas de varios átomos, esto mediante el método de dinámica molecular. La dinámica molecular sirve para modelar el comportamiento de un conjunto de átomos bajo ciertas condiciones en el tiempo; estas condiciones deben ser congruentes con un modelo teórico de modo que este pueda confrontarse con resultados experimentales. La dinámica molecular plantea ventajas y desventajas al momento de analizar un problema. Por un lado se tiene la ventaja de que al poder uno controlar en su totalidad los parámetros, permite simular un sinnúmero de condiciones que no siempre pueden ser recreadas en el laboratorio. Un ejemplo de lo anterior es el caso de las simulaciones hechas para este trabajo en las cuales las tasas de enfriamiento y de calentamiento rebasan por órdenes de magnitud a las que se tiene acceso en el laboratorio, dados los avances tecnológicos actuales. De igual modo se pueden tener condiciones ideales como fronteras periódicas tales que eliminen los efectos de borde, o mandar un sistema a una temperatura de 0 K. Por otro lado las desventajas de la dinámica molecular generalmente están relacionadas con la representatividad de los sistemas macroscópicos, ya que un sistema macroscópico está formado por un número de átomos o moléculas que es del orden de 10^{23} . Cálculos con un número de átomos de esa magnitud son irrealizables, por lo que se debe escoger un número de átomos representativo que sirva como cota mínima. Esta cota mínima no es un número fijo, si no que de-

pende del sistema y las propiedades que se quieran analizar de éste. Mientras más grande sea el número de átomos o moléculas involucrados en la dinámica molecular, más fieles serán las propiedades calculadas a las propiedades en bulto; es necesario sopesar esta cantidad con los recursos computacionales que requerirá dicha simulación.

Para analizar las trayectorias de los átomos primero es necesario calcular el potencial $u(\vec{r})$ que siente cada partícula que conforma nuestro sistema; esto se hace ya sea utilizando un potencial empírico o uno calculado a partir de primeros principios incluyendo la aproximación de Born-Oppenheimer. Una vez obtenida una forma del potencial al que están sujetas las partículas de nuestro sistema, sabemos que la fuerza que siente una partícula sujeta a un potencial es

$$\vec{f}_i = -\nabla u(\vec{r}_i). \quad (3.1)$$

De lo anterior sabiendo la fuerza que siente la i -ésima partícula y usando la segunda ley de Newton obtenemos la aceleración que siente la partícula

$$\vec{f}_i = m\vec{a}_i = m \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} = m \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}. \quad (3.2)$$

Así podemos obtener una expresión para la distancia que recorre la partícula al tiempo t

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{v}_0 t + \frac{\vec{a} t^2}{2}. \quad (3.3)$$

Donde \vec{r}_0 es la posición original de la partícula, \vec{v}_0 es la velocidad inicial la cual puede ser cero para un sistema que parta de átomos en reposo o que esté dada por una distribución estadística asociada a la temperatura, ya sea clásica en el caso de la distribución de Maxwell-Boltzmann o Mecánico-Cuánticas en el caso de las de Fermi-Dirac y Bose-Einstein.

Para el caso de la dinámica molecular se tiene que usar una versión discreta, ya que aún en un esquema clásico de las ecuaciones de movimiento existen efectos de correlación en el movimiento de los átomos que no tienen una expresión analítica; estos efectos en lapsos de tiempo cortos pueden ser omitidos. De este modo definimos un tiempo de paso Δt en el cual se deja interactuar el sistema, posteriormente se recalcula el potencial dadas las posiciones al término del paso anterior y se vuelve a correr por otro paso; así se evalúa la trayectoria de nuestro sistema. Para la construcción de las ecuaciones de movimiento de forma discreta se utiliza lo que en la literatura se conoce como el algoritmo de Verlet [19] que parte de la aproximación de

la fórmula de tres puntos en primer orden para la velocidad y en segundo para la aceleración de modo que se pueda conseguir una aproximación a la ecuación de movimiento 3.3 que es la siguiente:

$$\vec{r}_k \simeq \vec{r}_{k-1} + (\Delta t)\vec{v}_{k-1} + \frac{\Delta t^2}{2}\vec{a}_{k-1} \quad (3.4)$$

El método anterior sigue ecuaciones de movimiento clásicas y es determinista. Es capaz de dar una trayectoria al calcular de manera iterada los cambios en la posición y no está limitada a sistemas en equilibrio o aislados.

3.2. Dinámica Molecular *Ab Initio*

El nombre *ab initio* implica una solución no empírica de la ecuación de Schrödinger para el cálculo de las ecuaciones de movimiento que rigen nuestro sistema pues significa tomar la solución a partir de primeros principios lo cual resulta útil al momento de querer obtener información mas precisa de nuestro sistema. También hay que tomar en cuenta que aparte de la aproximación de Born-Oppenheimer, los efectos relativistas generalmente son ignorados. En los métodos *ab initio* la energía es calculada de manera iterativa a través de un proceso autoconsistente lo que se traduce en una mayor demanda de recursos de cómputo. En la práctica las integrales asociadas al cálculo de las funciones de onda de los orbitales son utilizadas para construir la matriz hamiltoniana, siendo los términos de interacción entre átomos los que están fuera de la diagonal y los términos de la interacción de los átomos consigo mismos los que están dentro.

3.2.1. Dinámica Molecular de Car y Parinello⁴

En los años 80 Car y Parinello [20, 21] presentaron un método que unía la dinámica molecular y la teoría de funcionales de la densidad. Este método tenía como finalidad mejorar los cálculos de las propiedades electrónicas para sistemas grandes de átomos y para sistemas desordenados, todo esto solo tomando en cuenta la validez de usar la mecánica clásica para describir el movimiento de los iones y la aproximación de Born-Oppenheimer para separar los movimientos de los núcleos de los de los electrones. Ellos propusieron

⁴En la presente sección no se usarán unidades atómicas.

aplicar el concepto de simular un recocido a la estructura de estudio, de modo que el proceso de predicción de las geometrías en equilibrio fuera mucho mas sencillo. Para esta tarea partieron de las ecuaciones de Kohn y Sham en la forma

$$E[\{\psi_i\}, \{R_i\}, \{\alpha_\nu\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i}\right) \psi_i(\vec{r}) + U[\rho(r), \{R_i\}, \{\alpha_\nu\}] \right], \quad (3.5)$$

donde $\{R_i\}$ es el conjunto de coordenadas de los núcleos, $\{\alpha_\nu\}$ es el número total de constricciones impuestas por condiciones externas, como el volumen Ω que contiene al sistema. La funcional U contiene la repulsión de Coulomb entre núcleos y la energía potencial electrónica efectiva, que incluye la de Hartree y la de intercambio y correlación. Basados en la ecuación 3.5 Car y Parinello proponen el siguiente lagrangiano

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{\mu}{2} \int_{\Omega} d^3r |\psi_i|^2 + \sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2 + \sum_{\nu} \frac{1}{2} \mu_{\nu} \dot{\alpha}_{\nu}^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_i\}, \{\alpha_{\nu}\}]. \quad (3.6)$$

donde μ y μ_{ν} son constantes arbitrarias con las unidades apropiadas y M_i son las masas de los iones. El punto indica la derivada con respecto al tiempo y además se tiene la constricción de ortonormalidad

$$\int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\vec{r}, t) \psi_j(\vec{r}, t) = \delta_{ij}. \quad (3.7)$$

Una vez definido el lagrangiano que rige el movimiento de los átomos dentro de nuestro sistema, se proponen las ecuaciones de movimiento:

$$\mu \ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\vec{r}, t). \quad (3.8)$$

$$M_i \ddot{R}_i = -\nabla_{R_i} E. \quad (3.9)$$

$$\mu_{\nu} \ddot{\alpha}_{\nu} = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_{\nu}}. \quad (3.10)$$

donde Λ_{ik} son los multiplicadores de Lagrange asociados a la ecuación 3.7. La ecuación 3.6 contiene la expresión para la energía cinética. Con esto se obtiene la energía cinética definiendo el siguiente lagrangiano.

$$\mathcal{K} = \sum_i \frac{\mu}{2} \int_{\Omega} d^3\vec{r} |\psi_i|^2 + \sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2 + \sum_{\nu} \frac{1}{2} \mu_{\nu} \dot{\alpha}_{\nu}^2 \quad (3.11)$$

De lo anterior se puede calcular el valor promedio de la energía cinética $\langle \mathcal{K} \rangle$ como el promedio temporal de las trayectorias obtenidas por las ecuaciones de movimiento. Esta energía cinética es un modo para obtener de manera autoconsistente la energía mínima total. La dinámica molecular basada en un recocido (*annealing*) es muy útil para el proceso de minimización de la energía y permite el estudio de propiedades a temperatura finita. Los primeros sistemas a los que se le aplicó este tipo de dinámica fueron estructuras de silicio.

3.2.2. Dinámica Molecular de Harris

A principio de los años 90 Harris [22, 23, 24] presenta un nuevo método que describe un esquema de dinámica molecular de bases localizadas con el cual se reducían los tiempos de cálculo. Este nuevo método parte de los trabajos de Car y Parinello [20] donde para fuerzas adiabáticas la funcional de la energía de Kohn y Sham se expresa

$$E_{KS}[\rho] = \sum_n a_n \epsilon_n + E_N + \int dx \rho(x) \times \left\{ \frac{1}{2} \phi(x) + \epsilon_{xc}[\rho(x)] + V_{ext}(x) - V_{eff}(x) \right\}, \quad (3.12)$$

con a_n los números de ocupación, $\phi(x)$ es el potencial de Coulomb asociado a la densidad $\rho(x)$, $\epsilon_{xc}[\rho]$ es la aproximación local de la densidad de la energía de correlación e intercambio, V_{ext} es el potencial nuclear, E_N la repulsión entre núcleos y ϵ_n son los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger para una sola partícula con potencial V_{eff} . La densidad $\rho(x)$ se construye a través de esta ecuación. En la dinámica molecular de Car y Parinello se utiliza el método de onda plana, en el que los orbitales son expandidos en ondas planas y los coeficientes son tratados como variables dinámicas clásicas con masa pequeña. La propagación de estas variables junto con las coordenadas nucleares y bajo condiciones que mantengan el proceso como adiabático permite que éste se mantenga cerca de un mínimo local de la energía. El nuevo enfoque de Harris propone como punto de partida una funcional de la energía $E_h[\rho]$ relacionada con la funcional de energía del método de Kohn y Sham, pero con la diferencia de que resolvía la ecuación de Schrödinger con orbitales localizados. Así puede construir la densidad sumando densidades esféricas alrededor de los átomos de modo que la ecuación 3.12 se convierte en

$$E_h[\rho] = \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n - \int dx \rho(x) \left\{ \frac{1}{2} \phi(x) + \mu_{xc}[\rho(x)] - \epsilon_{xc}[\rho(x)] \right\} + E_N, \quad (3.13)$$

donde $\mu_{xc}(\rho) = \frac{\delta \rho \delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho}$ es el potencial de correlación e intercambio y los eigenvalores $\tilde{\epsilon}_n$ son el resultado de resolver la ecuación de Schrödinger para una sola partícula bajo un potencial.

$$V_n(x) = \phi(x) + \mu_{xc}[\rho(x)] + V_{ext}(x). \quad (3.14)$$

Con esta ecuación, dado $\rho(x)$, se puede evaluar $E_h[\rho]$ con solo calcular los eigenvalores para un potencial específico de una partícula. Esta última aproximación ayuda a reducir considerablemente el tiempo de cómputo, aunque la precisión de los resultados es menor.

3.2.3. Código *Dmol*³

Este trabajo está basado en simulaciones computacionales utilizando el código computacional llamado *Dmol*³, que a su vez está basado en los trabajos de Delley [25, 26], donde al igual que en los trabajos de Car y Parinello [20] presentan un lagrangiano en función de las coordenadas de los núcleos, las constricciones impuestas al sistema y los potenciales, pero con la diferencia de que *Dmol*³ utiliza bases numéricas no ortonormales que hacen las veces de funciones de onda de orbitales localizados. Con esto *Dmol*³ hace un proceso de cálculo de las fuerzas que actúan sobre los átomos y las deja actuar en un tiempo Δt y se reasignan las posiciones de acuerdo a las ecuaciones 3.2 y 3.4 y el ciclo itera de acuerdo al número de pasos de la dinámica.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Proceso de Amorfización

El trabajo aquí presentado se basa en la generación y el estudio de las propiedades estructurales de aleaciones amorfas de paladio-silicio con concentraciones de silicio de 15, 20 y 25 por ciento. Para comenzar se realizó la generación de las celdas amorfas. Esto a través de una dinámica molecular con el uso de la funcional de Harris [22, 23], que sigue un método desarrollado por nuestro grupo de trabajo [27]. Este genera primero una celda cristalina, la cual es sometida a un proceso de calentamiento justo por debajo del punto de fusión, posteriormente se enfría y por último pasa por un proceso de recocido. Posterior al proceso de amorfización se pasa la celda obtenida a un proceso de optimización geométrica de modo que la estructura obtenida sea estable.

Por principio se generaron las celdas cristalinas correspondientes a las tres concentraciones a estudiar. Esto se hizo creando primero una celda de paladio puro de 125 átomos con estructura simple cúbica. La estructura simple cúbica fue escogida debido a que ésta le daría menos estabilidad a la celda cristalina y permitiría que el proceso de amorfización fuera mas sencillo, pues está bien documentado en la literatura que la estructura mas común del paladio es cúbica centrada en las caras (FCC) y en algunos casos cúbica centrada en el cuerpo (BCC) [28]. Una vez construida esta primera celda fueron sustituidos de manera aleatoria cierto número de átomos de paladio por átomos de silicio de modo que se ajustaran a las concentraciones de silicio deseadas; es decir, para la aleación de $Pd_{75}Si_{25}$ fueron sustituidos 31

átomos de paladio por átomos de silicio de modo que la concentración que se obtuvo fue de $Pd_{75.2}Si_{24.8}$. Para la aleación $Pd_{80}Si_{20}$ fueron sustituidos 25 átomos de modo que la celda tenía una concentración exacta de $Pd_{80}Si_{20}$ y por último para el caso de la aleación $Pd_{85}Si_{15}$ fueron sustituidos 18 átomos de silicio de modo que la concentración de esta celda es $Pd_{85.6}Si_{14.4}$. Ya que se construyeron las celdas con las concentraciones adecuadas se ajustó la densidad variando el parámetro de red de modo que concuerde con la reportada en la literatura [29, 30], esto a través del parámetro de red. Los valores del parámetro de red de las concentraciones $Pd_{75.2}Si_{24.8}$, $Pd_{80}Si_{20}$ y $Pd_{85.6}Si_{14.4}$ fueron 12.21Å, 12.29Å y 12.32Å respectivamente. Con las celdas cristalinas construidas se procedió a someterlas al proceso de amorfización que consta de tres partes. Primero se calentó la estructura de 300 K a un punto justo por debajo del punto de fusión de la aleación en cuestión en un lapso de 100 pasos, donde el tiempo de paso en femtosegundos está dado por la relación numérica $\Delta t = 4\sqrt{\frac{M_{min}}{5}}$ siendo M_{min} la masa atómica del elemento mas ligero. En este caso usando la masa del silicio en la última relación nos da que el tiempo de paso para nuestras tres dinámicas será de 9.5 fs. Por otro lado la temperatura máxima de las dinámicas moleculares fue obtenida del diagrama de fase de la figura 4.1, siendo estas temperaturas iguales a 1320 K, 1170 K y 1120 K para $Pd_{75}Si_{25}$, $Pd_{80}Si_{20}$ y $Pd_{85}Si_{15}$ respectivamente. Los parámetros utilizados para estas aleaciones se muestran en la tabla 4.1.

Aleación	Densidad	Tasa	Número de Pasos	Temp. Máxima	Parámetro de Red
$Pd_{75}Si_{25}$	$10.31 \frac{g}{cm^3}$	$1073 \frac{K}{ps}$	307	1320 K	12.32Å
$Pd_{80}Si_{20}$	$10.54 \frac{g}{cm^3}$	$916 \frac{K}{ps}$	343	1170 K	12.29Å
$Pd_{85}Si_{15}$	$10.83 \frac{g}{cm^3}$	$863 \frac{K}{ps}$	348	1120 K	12.21Å

Tabla 4.1: Resumen de los parámetros de la amorfización.

Una vez que se llevó a las muestras a las temperaturas antes mencionadas a través del calentamiento a tasa constante, éstas se enfrían hasta 0 K usando la misma tasa que para calentar la muestra; a este segundo proceso se le denomina templado (*quench*). Por último se efectúa un proceso de recocido en el cual usando la misma tasa que se utilizó para los procesos de calentamiento y enfriamiento, las celdas se llevan a 300 K y se mantienen en esa temperatura por un número de pasos igual al número de pasos que le toma

elevar su temperatura de 0 a 300 K. Por último se enfría usando la misma tasa que en todos los procesos anteriores.

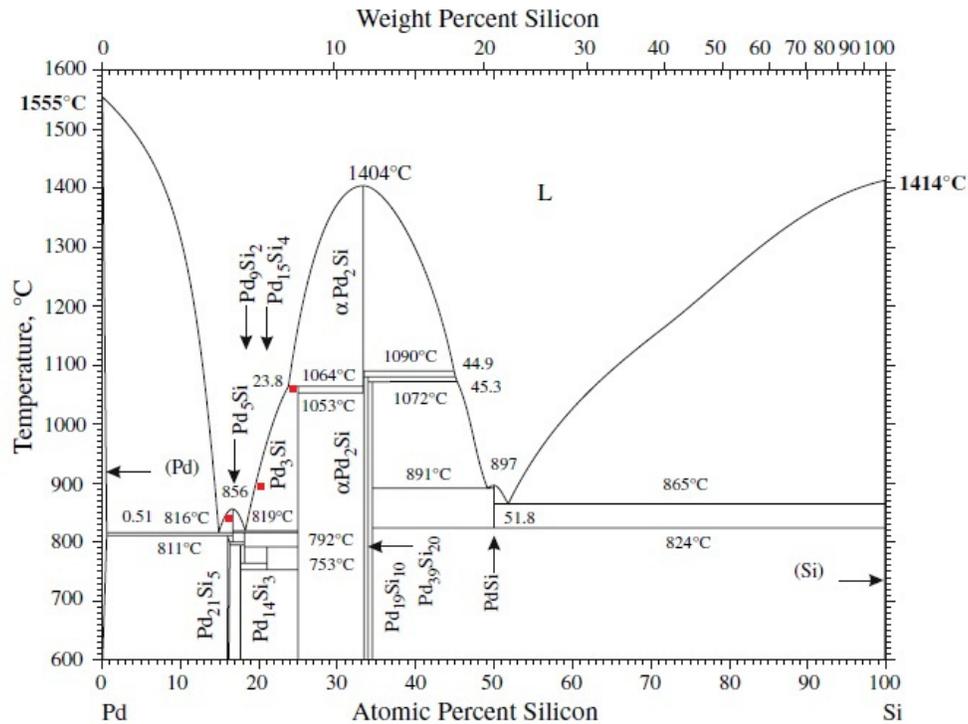


Figura 4.1: Diagrama de fase de la aleación paladio-silicio [31], en rojo se muestran los puntos correspondientes a las concentraciones y las temperaturas utilizadas en cada una de las dinámicas.

Para el proceso de la dinámica se utilizó el software Materials Studio 3.0, donde se ajustaron una serie de parámetros. Primero se utilizó la funcional de Harris para todos los procesos. También para el cálculo de la energía y la derivación de las ecuaciones de movimiento se eligió como funcional de correlación e intercambio la planteada en los trabajos de Vosko, Wilk y Nusair [32] que es una funcional que utiliza la aproximación local de la densidad y que se basa en la densidad local de espín LSD por sus siglas en inglés (*Local Spin Density*). El conjunto de bases numéricas que corresponden a las funciones de los orbitales corresponde al conjunto *dnd* [25] que son bases

numéricas dobles que integran funcionales de polarización d . Para reducir el tiempo computacional el software utiliza pseudopotenciales que reemplazan algunas funciones base con versiones simplificadas, ya sean analíticas o numéricas. Estos pseudopotenciales reemplazan a los electrones de capas internas y al potencial coulombiano por un conjunto de pseudofunciones de onda que pueden ser computadas de manera mas veloz. Para este trabajo se utilizó el pseudopotencial *dspp* [33, 34] que incluye efectos relativistas, los cuales son importantes al tratar elementos pesados como es el caso del paladio que es el elemento predominante en las aleaciones estudiadas. Por último como parámetro de radio de corte (*cutoff*) se tomó hasta terceros vecinos. Como la distancia para ambos elementos era muy similar se utilizó 4.5 \AA para los dos.

Obtenidas las estructuras amorfas fueron sometidas a un proceso de optimización geométrica que consiste en buscar la estructura de mínima energía. Esto con la finalidad de asegurar que las estructuras sean al menos metaestables.

En las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se presenta un comparativo entre las estructuras previas y posteriores al proceso de amorfización.

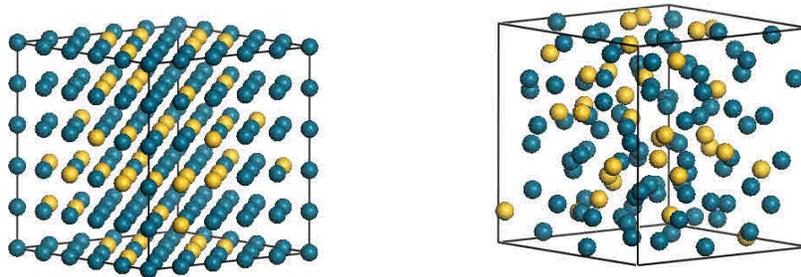


Figura 4.2: A la izquierda la celda de $Pd_{75}Si_{25}$ cristalina y a la derecha la celda amorfa obtenida.

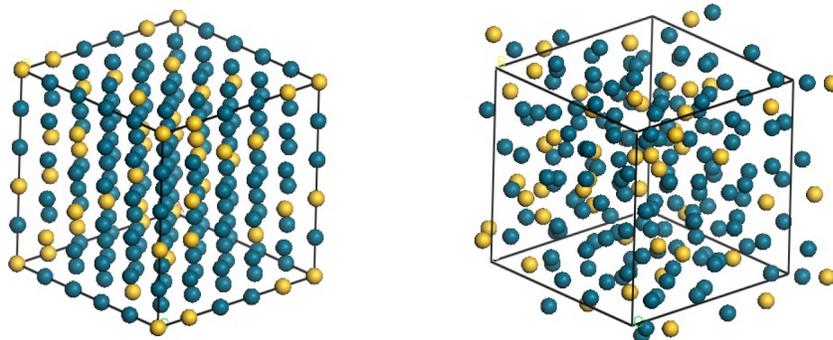


Figura 4.3: A la izquierda la celda de $Pd_{80}Si_{20}$ cristalina y a la derecha la celda amorfa obtenida.

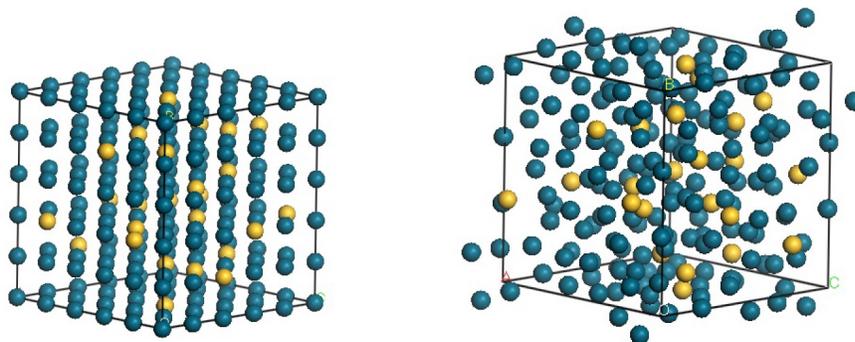


Figura 4.4: A la izquierda la celda de $Pd_{85}Si_{15}$ cristalina y a la derecha la celda amorfa obtenida.

4.2. Comparación con Trabajos Experimentales y Otras Simulaciones

Como se dijo previamente la función de distribución radial es una forma de caracterizar la estructura de un sólido amorfo, por lo tanto una vez obtenidas las celdas amorfas, el siguiente paso fue obtener las funciones de distribución

radial de cada una de las concentraciones, tanto parciales como totales. Posteriormente se compararon con las funciones de distribución radial obtenidas a través de técnicas de dispersión de neutrones pulsados presentadas en los trabajos experimentales de Fukunaga y Suzuki [29, 30]. Estas funciones de distribución radial corresponden a las concentraciones $Pd_{85}Si_{15}$, $Pd_{80}Si_{20}$ y $Pd_{78}Si_{22}$. La concentración $Pd_{78}Si_{22}$ es comparada con una concentración de $Pd_{75}Si_{25}$ puesto que un dos por ciento de diferencia en el caso de nuestra celda corresponde a apenas 2.5 átomos. Por lo que para marcar las diferencias introducidas por las contribuciones del silicio en la aleación se decidió usar una concentración ligeramente mayor.

4.2.1. Análisis y Pesaje de las RDFs Parciales

Después de calculadas estas RDFs totales obtenidas de nuestra celda amorfa se procedió a calcular las funciones de distribución radial parciales PRDF por sus siglas en inglés (*Partial Radial Density Function*). La RDF y las PRDF para una aleación se relacionan mediante la siguiente fórmula [35]:

$$g(r) = W_{ii}g(r)_{ii} + 2W_{ij}g(r)_{ij} + W_{jj}g(r), \quad (4.1)$$

donde W_{ij} es un factor de peso igual al cociente del producto del número de átomos correspondientes a cada especie entre el cuadrado de la suma de estos. Usando los factores de peso de la tabla 4.2 obtenidos por la fórmula 4.1, se calculan las PRDFs que se muestran en las figuras 4.5-4.7.

Factor	Valor
$W_{Pd85Pd85}$	0.719
$W_{Pd85Si15}$	0.129
$W_{Si15Si15}$	0.023
$W_{Pd80Pd80}$	0.640
$W_{Pd80Si20}$	0.160
$W_{Si20Si20}$	0.040
$W_{Pd75Pd75}$	0.553
$W_{Pd75Si25}$	0.190
$W_{Si25Si25}$	0.066

Tabla 4.2: Factores de peso para cada parcial de acuerdo a la concentración.

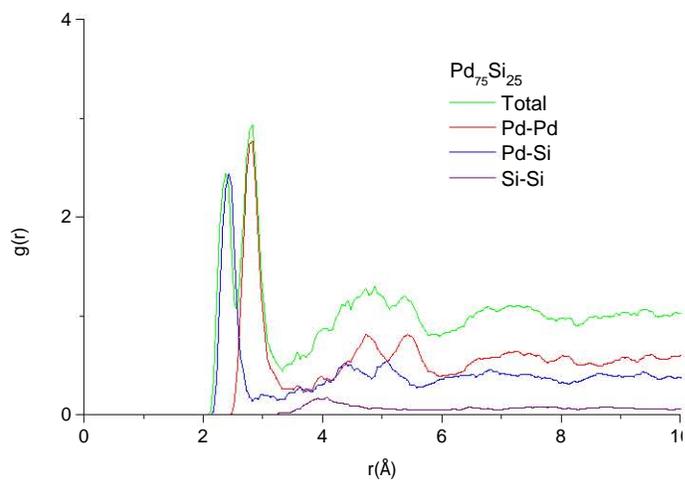


Figura 4.5: RDF total y parciales correspondientes a la concentración $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$.

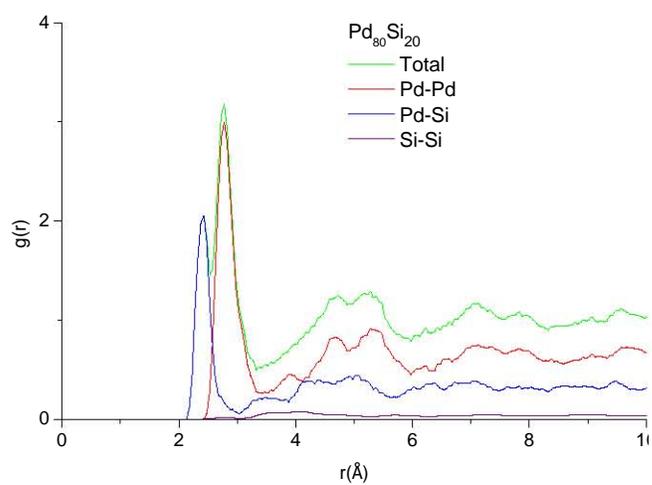


Figura 4.6: RDF total y parciales correspondientes a la concentración $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$.

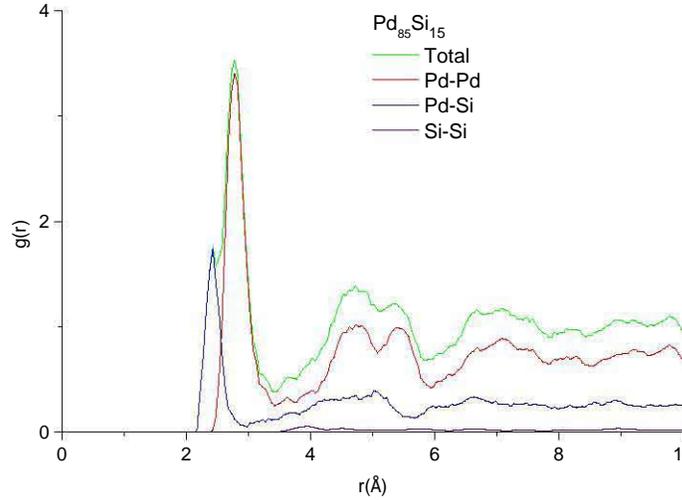


Figura 4.7: RDF total y parciales correspondientes a la concentración $Pd_{85}Si_{15}$.

Para poder analizar de manera correcta las contribuciones de cada una de las PRDFs se deben ajustar con un nuevo factor de peso que depende de la técnica experimental usada para obtenerlas siendo la dispersión de rayos X y de neutrones las más utilizadas. En los trabajos experimentales la técnica empleada fue la dispersión de neutrones. Para hacer el pesaje se utiliza una fórmula similar a la 4.1

$$g(r) = w_{ii}g(r)_{ii} + 2w_{ij}g(r)_{ij} + w_{jj}g(r)_{jj}, \quad (4.2)$$

donde ahora el factor de peso está dado por la siguiente ecuación

$$w = \frac{\mathcal{F}_a \lambda_a \mathcal{F}_b \lambda_b}{(\mathcal{F}_a \lambda_a + \mathcal{F}_b \lambda_b)^2}, \quad (4.3)$$

con \mathcal{F}_a y \mathcal{F}_b las concentraciones de cada elemento y λ_a y λ_b las longitudes de coherencia para la difracción de neutrones, que está relacionada con la extensión espacial de la función de onda asociada a los neutrones. Para el caso de este trabajo $\lambda_{Pd} = 5.91 \text{ fm}$ y $\lambda_{Si} = 4.15 \text{ fm}$ [36]. Usando las longitudes de coherencia y las concentraciones de cada muestra, los factores de peso correspondientes para cada una de las PRDF se pueden ver en la tabla 4.3

Factor	Valor
$w_{Pd85Pd85}$	0.792
$w_{Pd85Si15}$	0.098
$w_{Si15Si15}$	0.012
$w_{Pd80Pd80}$	0.723
$w_{Pd80Si20}$	0.127
$w_{Si20Si20}$	0.022
$w_{Pd75Pd75}$	0.657
$w_{Pd75Si25}$	0.153
$w_{Si25Si25}$	0.036

Tabla 4.3: Factores de peso para la técnica de dispersión de neutrones para cada parcial.

Las PRDFs se multiplican por los factores de peso para la técnica de difracción de neutrones, de modo que se obtiene una nueva RDF total suma de las parciales pesadas la que puede ser comparada con el experimento.

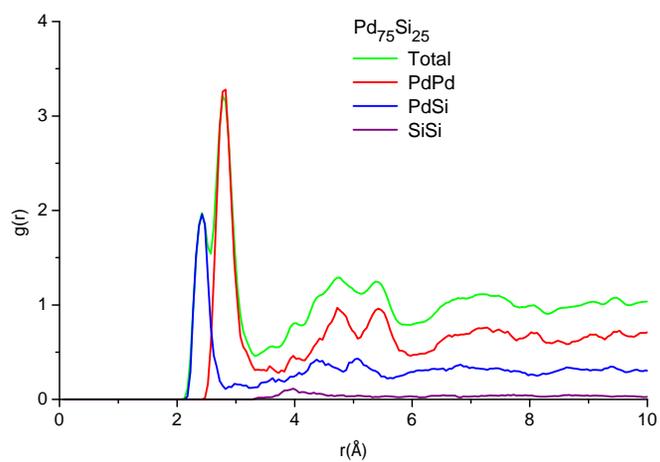


Figura 4.8: RDF total y las PRDFs pesadas correspondientes a la concentración $Pd_{75}Si_{25}$ simulada en este trabajo.

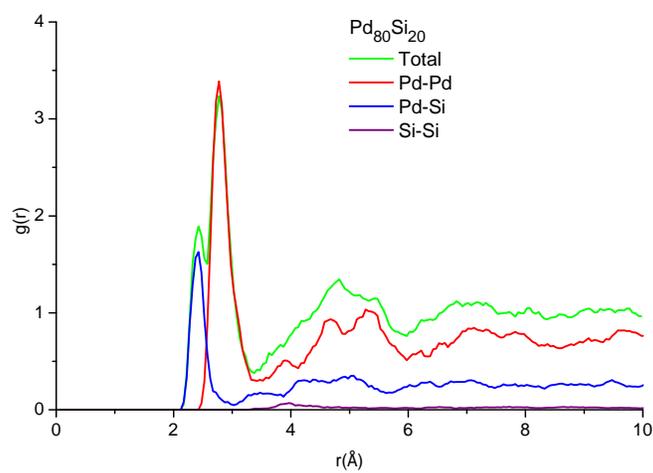


Figura 4.9: RDF total y las PRDFs pesadas correspondientes a la concentración $Pd_{80}Si_{20}$ simulada en este trabajo.

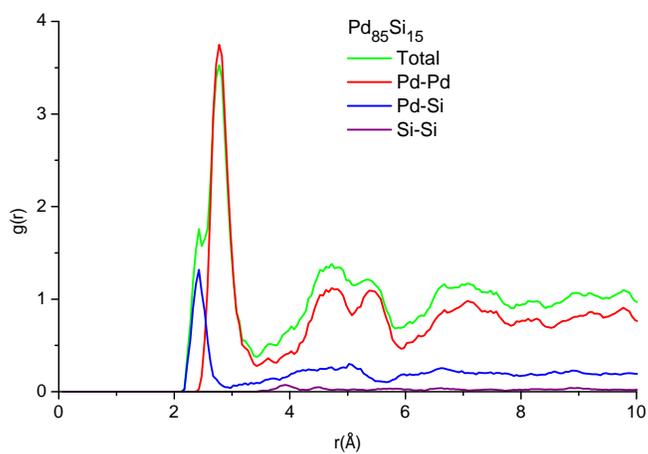


Figura 4.10: RDF total y las PRDFs pesadas correspondientes a la concentración $Pd_{85}Si_{15}$ simulada en este trabajo.

Al analizar las PRDFs ya pesadas se pueden ver claramente varios factores que influyen en el tamaño de los picos y la forma de los hombros. En primer

lugar los hombros de los primeros picos, donde se nota una relación directa de la altura del hombro con la concentración de silicio, la contribución responsable es la de la Pd-Si, cuyo factor de peso a su vez crece junto con la proporción entre paladio y silicio. En segundo lugar los primeros picos son contribuciones directas de la PRDF Pd-Pd, por lo tanto la altura de estos es proporcional a la concentración de paladio. Por último la estructura de los segundos picos está dada por la suma de las contribuciones de Pd-Pd y Pd-Si correspondientes a cada concentración. Esto concuerda con el comportamiento de los segundos picos puesto que la primera parte del pico bimodal esta situado sobre un pico de Pd-Pd y sobre el segundo pico de Pd-Si, la proporción directa con la concentración de paladio es el resultado de que la parcial Pd-Pd predomina con valores mucho mas altos en la $g(r)$, mientras que en la segunda parte del pico bimodal la contribución del Pd-Pd cae lo que invierte la tendencia de la altura con la concentración de paladio. Otro aspecto que cabe señalar es el hecho de que las contribuciones Si-Si son mínimas y se sitúan justo después del valle del primer pico, si bien las concentraciones estudiadas en este trabajo son bajas en silicio, se puede extrapolar que con el crecimiento de la proporción de silicio se podrá observar una disminución en la amplitud de este valle.

4.2.2. Comparación de las RDF Totales con los Trabajos Experimentales de Fukunaga et al.

En las figuras 4.11-4.13 se presentan las comparaciones entre las funciones de distribución de radial obtenidas tras el proceso de amorfización y pesaje y las de los trabajos de Fukunaga y Suzuki [29].

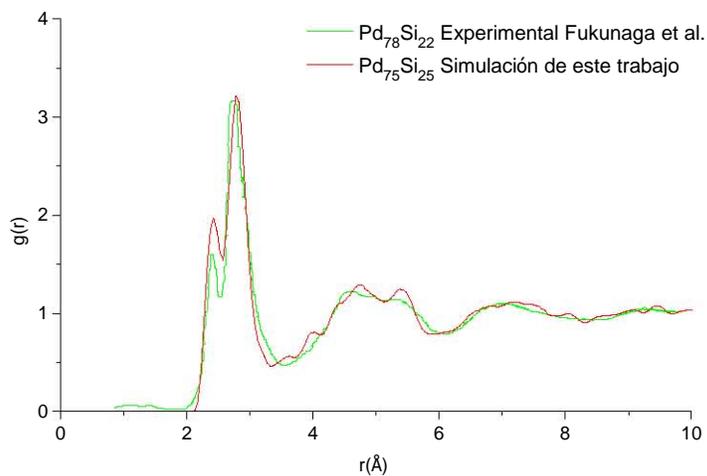


Figura 4.11: Comparación entre la RDF experimental [29] y la obtenida a través de la simulación computacional para la concentración $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$.

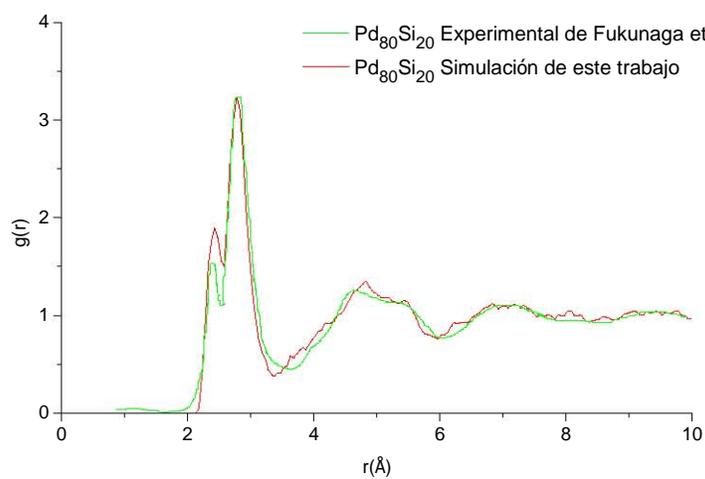


Figura 4.12: Comparación entre la RDF experimental [29] y la obtenida a través de la simulación computacional para la concentración $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$.

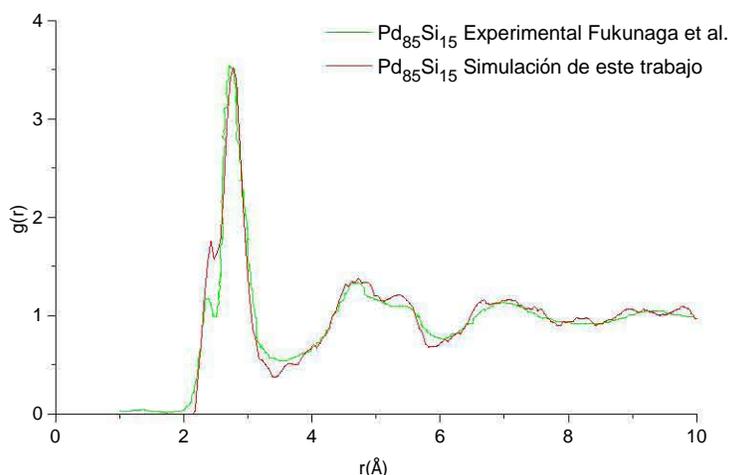


Figura 4.13: Comparación entre la RDF experimental [29] y la obtenida a través de la simulación computacional para la concentración $Pd_{85}Si_{15}$.

Como se puede ver en las gráficas anteriores la posición de los hombros del primer pico se encuentran alrededor de $r = 2.42 \text{ \AA}$, con diferencias no mayores a 0.03 \AA comparados con el valor experimental de 2.4 \AA , aunque el valor en $g(r)$ (su altura) sea mayor en las celdas amorfas obtenidas por las simulaciones. Para los primeros picos cuyas posiciones están entre 2.78 \AA y 2.81 \AA existe una diferencia menor a 0.025 \AA con el valor experimental de 2.8 \AA y las diferencias de $g(r)$ con los valores experimentales son mínimas. Lo anterior deja ver que las principales diferencias entre los hombros del primer pico obtenidos por las simulaciones y los hombros experimentales radican en los valores de $g(r)$ donde se observa una relación entre la concentración de silicio y el valor de $g(r)$. Para las tres concentraciones estudiadas en este trabajo, se puede observar en el hombro del primer pico que el aumento en la concentración de silicio se refleja en un valor más alto en $g(r)$, y para el primer pico se ve el comportamiento opuesto dando como resultado que a mayor concentración de paladio más alto el pico. En las figuras 4.14 y 4.15 se pueden observar comparaciones entre los hombros del primer pico y entre los primeros picos de las tres simulaciones mientras que en la tabla 4.4 se tienen las comparaciones con los datos experimentales.

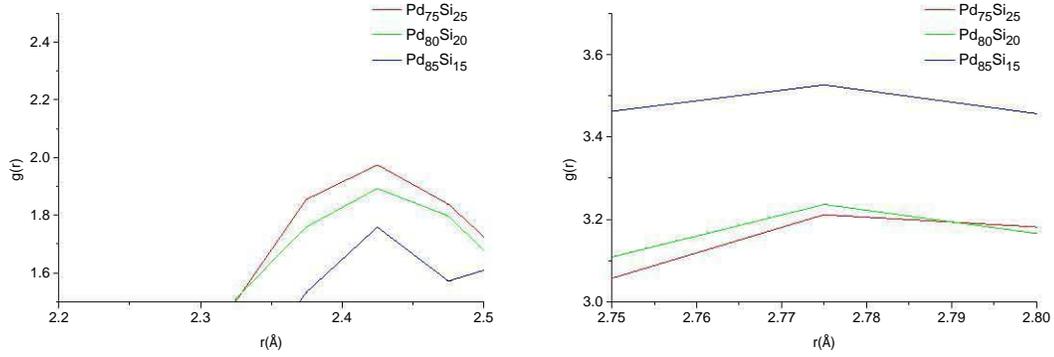


Figura 4.14: A la izquierda los hombros del primer pico correspondientes a las simulaciones y a la derecha los primeros picos correspondientes a las simulaciones.

Aleación	Primer Hombro			Primer Pico		
	E	S	Δ	E	S	Δ
$Pd_{75}Si_{25}$	1.79	1.97	0.18	3.16	3.20	0.04
$Pd_{80}Si_{20}$	1.64	1.89	0.15	3.23	3.22	0.01
$Pd_{85}Si_{15}$	1.23	1.74	0.51	3.51	3.5	0.01

Tabla 4.4: Resumen de los valores en $g(r)$ experimentales (E) y los obtenidos a través de las simulaciones (S) y sus diferencias (Δ), para el primer pico y su hombro.

La otra parte de la RDF a ser estudiada son los segundos picos que se presentan después del primer pico. Cuando uno observa las figuras 4.5-4.7 uno puede ver que las RDFs correspondientes a las simulaciones en la zona de los segundos picos se asemejan a las RDFs experimentales aunque son menos suaves. Esto último podemos atribuirlo a que en nuestra celda solo tenemos 125 átomos, de modo que el número de puntos a evaluar para construir la RDF de la simulación es mucho menor que el que se tiene en el material

en bulto. La figura 4.15 presenta un acercamiento a la zona de los segundos picos y compara entre las tres simulaciones hechas.

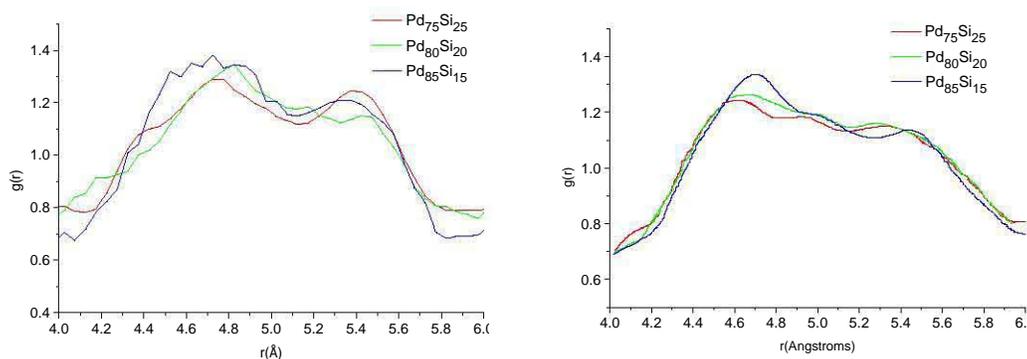


Figura 4.15: A la izquierda los segundos picos de las simulaciones y a la derecha los segundos picos correspondientes a las RDFs experimentales [29].

Los segundos picos presentan bimodalidad al igual que los resultados experimentales, y se puede notar en la figura 4.15 que para el caso de nuestras simulaciones la altura del pico de la primera sección va aumentando con la cantidad de paladio en la muestra. Si bien las gráficas de las simulaciones y las experimentales no son tan similares en los segundos picos como en el caso de los primeros, si se tiene que están en la misma región que en el caso de las RDFs experimentales, y presentan una tendencia de comportamiento como función de la concentración similar a la que se tiene para el caso experimental, al menos para la primera sección.

Si bien los picos y los hombros no son la única información relevante de las RDFs la similitud entre los reportados experimentalmente y los obtenidos en este trabajo nos da una buena idea de la concordancia entre la estructura real y la celda amorfa obtenida. Si se quiere una información detallada de las contribuciones de cada elemento se utilizan las RDFs parciales que nos permiten descomponer la información de las RDFs totales y con esto hacer un análisis más específico.

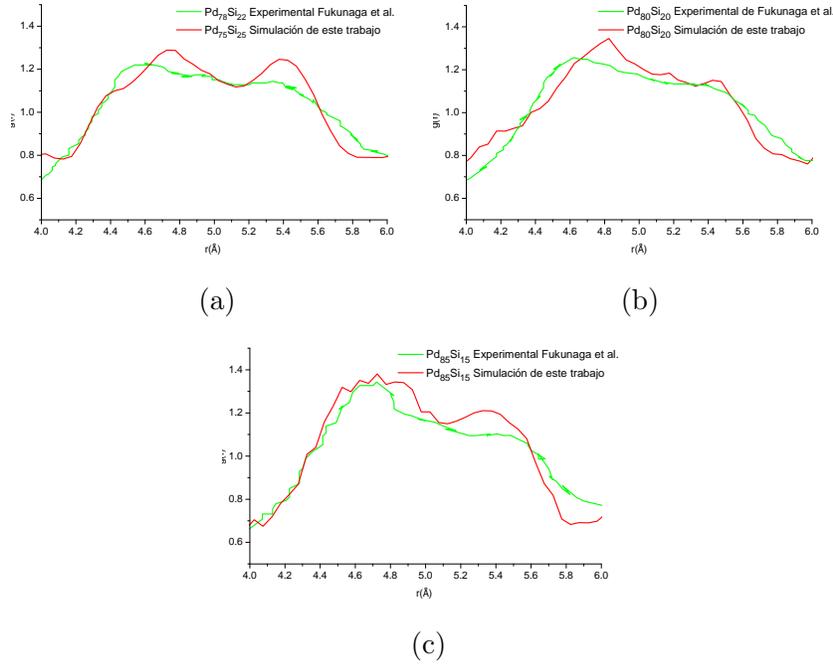


Figura 4.16: Comparación entre el segundo pico experimental y el de las celdas simuladas. En la figura (a) se muestra la concentración $Pd_{75}Si_{25}$, en la (b) la $Pd_{80}Si_{20}$ y en la (c) la $Pd_{85}Si_{15}$.

4.2.3. Comparación con las Simulaciones de Fukunaga et al.

Dentro de los trabajos de Fukunaga et al. [29], se hicieron simulaciones utilizando un método denominado *Empaquetamiento denso aleatorio de esferas binarias rígidas* abreviado DRPBHS por sus siglas en inglés (*Dense Random Packing of Binary Hard-Spheres*), esto con la finalidad de obtener PRDFs de la estructura simulada y hacer un análisis más detallado de los resultados experimentales obtenidos. Este método fue desarrollado por Bernal [37] y Finney [38] partiendo del modelado de la estructura en líquidos y adaptándolo a sólidos amorfos. El algoritmo utilizado para esta simulación fue ajustado por Ichikawa [39]. La simulación parte de modelar a los átomos como poliedros cuyas características, como su tamaño y número de vértices, se ajustan a valores experimentales, como la distancia de enlace y el número de coordinación; esto como una forma de inferir la estructura tridimensional

a partir de las RDFs

La simulación de Fukunaga et al. constó de formar un cúmulo de alrededor de 1000 átomos partiendo de una estructura base hecha por un tetraedro formado por cuatro átomos de paladio. A esta base o semilla se le fueron agregando uno a uno átomos de paladio o silicio con una probabilidad igual a la proporción del elemento en la aleación. El nuevo átomo era colocado de forma que estuviera enlazado o en contacto con tres átomos del cúmulo formando un nuevo tetraedro y que estuviera lo mas cercano al centro geométrico del cúmulo. Sobre los átomos de silicio se hizo además la restricción de que no se encontraran a una distancia menor de 3.8 \AA impidiendo así que un silicio tuviera como primer vecino a otro silicio dentro de la simulación.

Las RDFs total y parciales para la simulación de la concentración $Pd_{78}Si_{22}$ fueron reportadas en los trabajos de Fukunaga et al. [29]. En las figuras 4.17 -4.20 se muestran las comparaciones entre las simulaciones DRPBHS de Fukunaga pesadas y las de nuestro trabajo pesadas como en la sección 4.2.1.

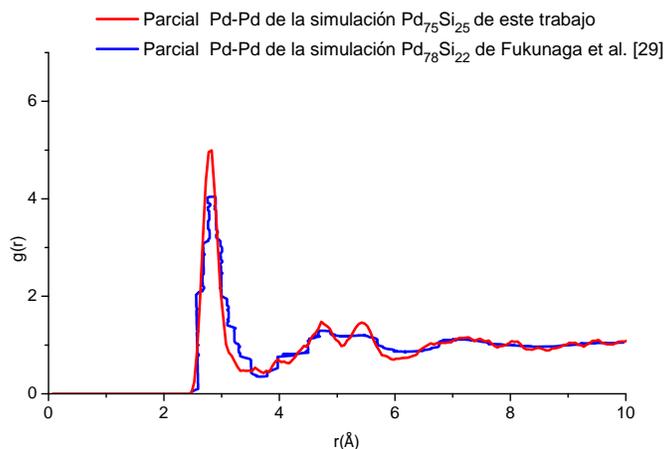


Figura 4.17: Comparación entre la PRDF Pd-Pd de la simulación DRPBHS de la concentración $Pd_{78}Si_{22}$ y la obtenida en este trabajo a través de la simulación computacional para la concentración $Pd_{75}Si_{25}$.

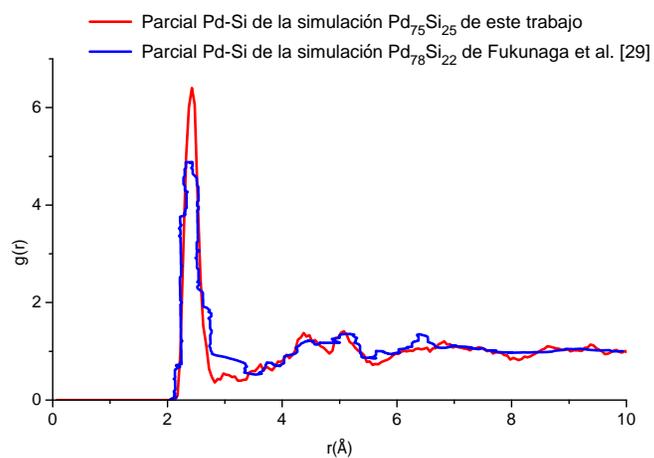


Figura 4.18: Comparación entre la PRDF Pd-Si de la simulación DRPBHS de la concentración $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$ y la obtenida en este trabajo a través de la simulación computacional para la concentración $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$.

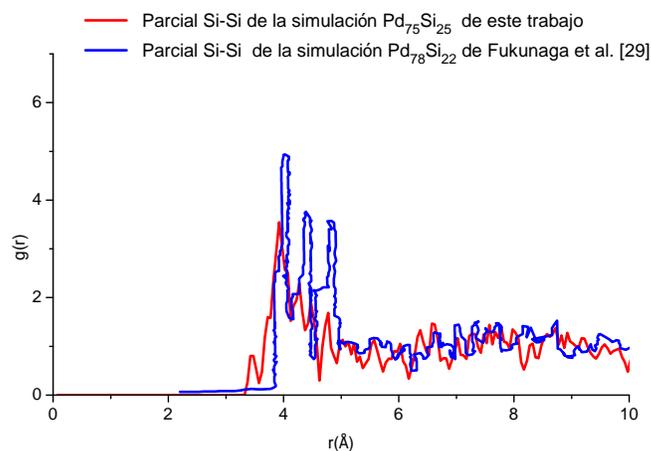


Figura 4.19: Comparación entre la PRDF Si-Si de la simulación DRPBHS de la concentración $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$ y la obtenida en este trabajo a través de la simulación computacional para la concentración $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$.

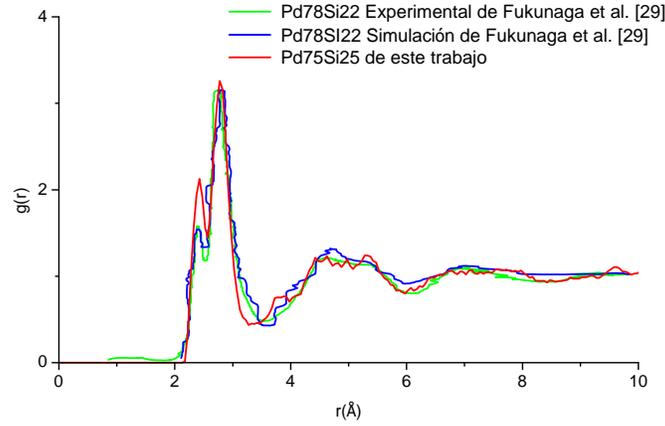


Figura 4.20: Comparación entre la RDF de la simulación DRPBHS de la concentración $Pd_{78}Si_{22}$, la experimental de la concentración $Pd_{78}Si_{22}$ y la obtenida a través de la simulación computacional de este trabajo para la concentración $Pd_{75}Si_{25}$.

Se puede notar una similitud entre las parciales Pd-Pd y las Pd-Si obtenidas por el método DRPBHS y las obtenidas en nuestro trabajo, aunque para la parcial Si-Si se aprecia una diferencia más notable; esto se puede deber a la restricción en la distancia entre estos hecha en la simulación DRPBHS, pero a pesar de esto, debido a que el factor de peso para el silicio es menor a 0.05, la discrepancia entre estos dos resultados no afecta en gran medida al momento de comparar la RDF total en la figura 4.20. En esta figura se hace una comparación entre las RDF totales experimentales, la obtenida por la simulación DRPBHS y la total obtenida tras el pesaje de nuestros resultados de acuerdo a la técnica de dispersión de neutrones. Si bien la simulación DRPBHS se asemeja más a la experimental que la nuestra, este resultado es de esperarse pues la simulación DRPBHS parte de los resultados de la medición experimental y esta diseñada para ajustarse a la RDF experimental.

4.2.4. Comparación con las Simulaciones de Ohkubo et al.

En esta sección compararemos las RDFs totales obtenidas en este trabajo con las obtenidas en las simulaciones hechas por Ohkubo et al. [40, 41].

Las simulaciones hechas por Ohkubo et al. están basadas en los trabajos de dinámica molecular a presión constante de Anderson [42] y de dinámica molecular a temperatura constante de Nose [43]. También fueron usadas condiciones periódicas y potenciales tipo Lennard-Jones donde los valores de las distancias interatómicas y las proporciones de las energías mínimas fueron tomados de los trabajos de Dubois [44] en vidrios metálicos.

A continuación en las figuras 4.21 y 4.22 se presenta una comparación entre las RDFs experimentales [29], las RDF totales reportadas por Ohkubo et al. [40] que solo corresponden a las concentraciones $Pd_{75}Si_{25}$ y $Pd_{82}Si_{18}$ y las RDF totales de nuestro trabajo pesadas para la técnica experimental de difracción de neutrones.

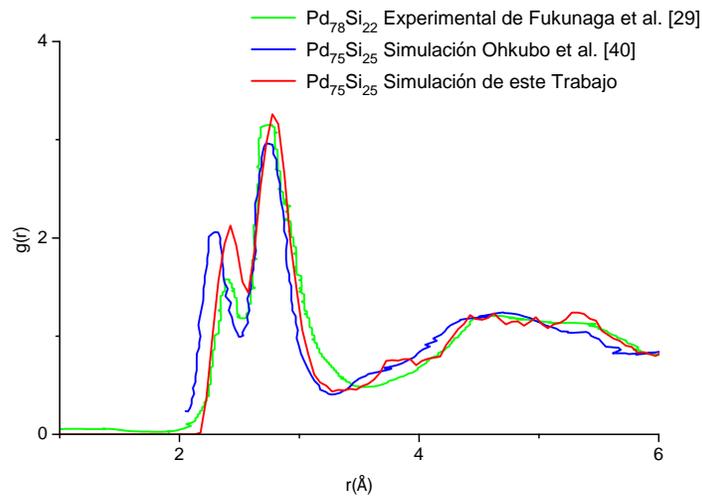


Figura 4.21: Comparación entre la RDF experimental [29], la RDF total de Ohkubo et al. [40] y la RDF total de nuestro trabajo pesada para la técnica experimental de difracción de neutrones.

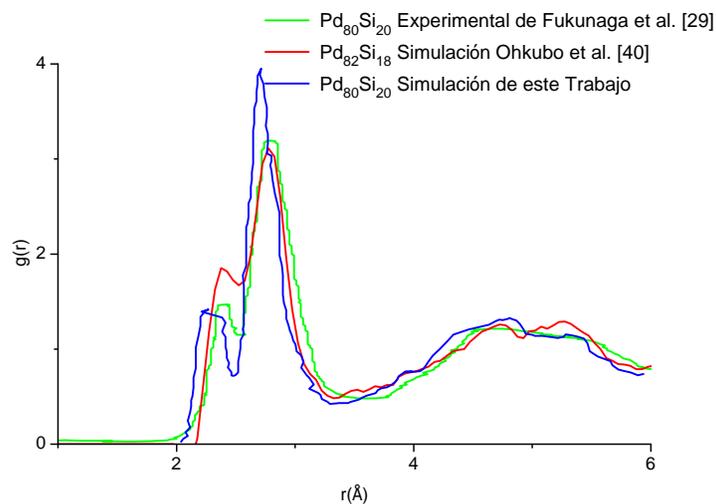


Figura 4.22: Comparación entre la RDFs experimental [29], la RDF total de Ohkubo et al. [40] y la RDF total de nuestro trabajo pesada para la técnica experimental de difracción de neutrones.

Aunque en este caso no se ha ajustado la simulación de Ohkubo et al. para compararse con la técnica experimental usada en los trabajos de Fukunaga et al. se puede ver que presenta un comportamiento similar en los hombros del primer pico y en el primer pico, teniendo los hombros del primer pico cerca de 2.42 Å y el segundo en 2.7 Å, además se observa la presencia de la bimodalidad en el segundo pico. Ahora en las figuras 4.23 y 4.24 se hace una comparación entre las RDF totales de nuestra simulación (sin tomar en cuenta el factor de peso debido a la difracción de neutrones) y las de Ohkubo et al.

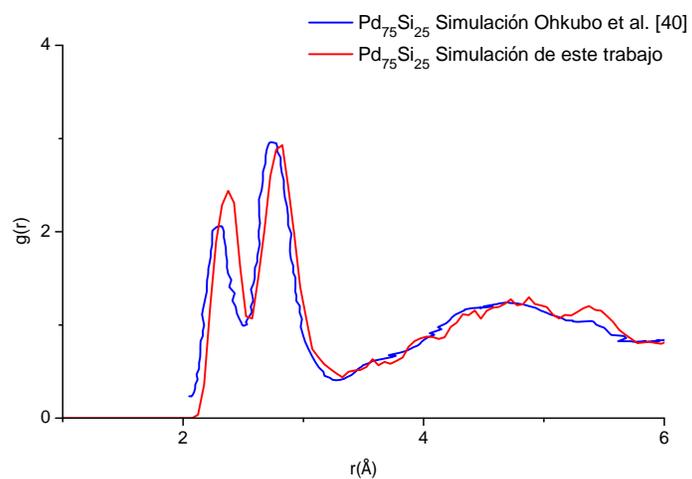


Figura 4.23: Comparación entre la RDF total de Ohkubo et al. [40] para la concentración $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$ y la RDF total de nuestro trabajo sin el pesaje debido a la difracción de neutrones, para la concentración $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$.

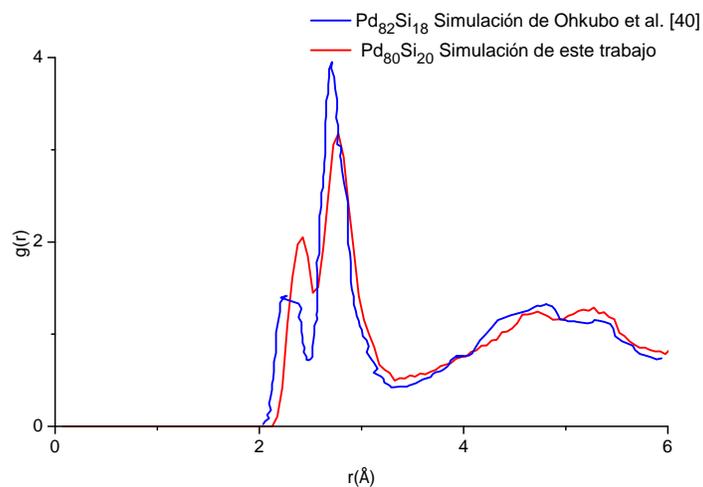


Figura 4.24: Comparación entre la RDF total de Ohkubo et al. [40] para la concentración $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ y la RDF total de nuestro trabajo sin el pesaje debido a la difracción de neutrones, para la concentración $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$.

De lo anterior se puede notar una gran semejanza para ambas simulaciones en el caso de la concentración $Pd_{75}Si_{25}$ mientras que para la concentración $Pd_{80}Si_{20}$ se tiene que el primer hombro tiene un valor inferior mientras que el primer pico se eleva. También se preserva el comportamiento bimodal del segundo pico.

4.3. Distribución de Ángulos Planos

En el Capítulo 1 se trató brevemente el orden que presentan los sólidos amorfos a distancias del orden de unos cuantos angstroms. En específico en el orden denominado de corto alcance se hizo referencia a los poliedros de Voronoi que estaban definidos en función de la posición geométrica de los enlaces atómicos. Estudios hechos por Hafner [45, 46] plantean el uso de icosaedros como poliedros de Voronoi y con esto también introduce la distribución de ángulos planos asociada a este modelo icosaedral para el estudio de vidrios metálicos. La distribución de ángulos planos se hace tomando grupos de tres átomos, donde uno está enlazado con los otros dos, se toma el ángulo entre los enlaces y se hace esto en toda la muestra. La distribución de estos ángulos en el caso de que todos los poliedros de Voronoi fueran icosaedros tendría picos en 60° , 63.5° , 108° y 116.5° dependiendo de las características de los icosaedros. Aunque en general los vidrios metálicos no presentan este comportamiento icosaedral ideal, si tienen distribuciones de ángulos planos con picos cercanos a los reportados por Hafner [45, 46].

Con el fin de estudiar la relación entre la estructura de los vidrios metálicos y las celdas amorfas obtenidas se hizo el cálculo de las distribución de ángulos planos de nuestras celdas amorfas. Este cálculo fue hecho mediante un programa hecho por el Dr. César Ulises Santiago Cortés [47], estas distribuciones fueron hechas contando los ángulos en intervalos de un grado y se graficaron para obtener los máximos de las gráficas. En las figuras 4.19 - 4.21 se muestran las distribuciones de ángulos planos para cada una de las concentraciones de las celdas simuladas.

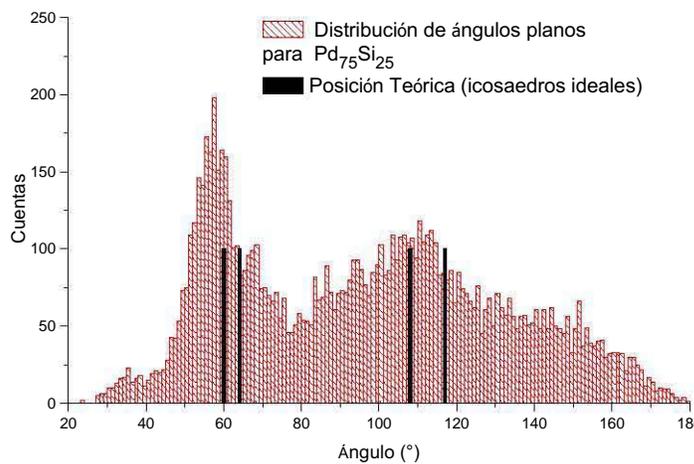


Figura 4.25: Distribución de ángulos planos para la concentración $Pd_{75}Si_{25}$ y para el sistema de icosaedros ideales.

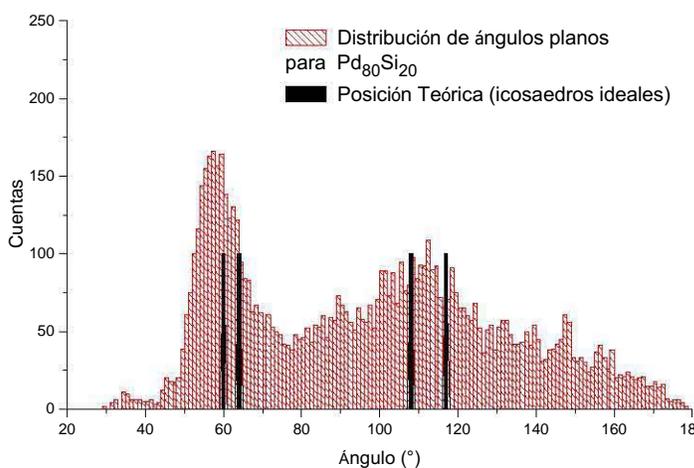


Figura 4.26: Distribución de ángulos planos para la concentración $Pd_{80}Si_{20}$ y para el sistema de icosaedros ideales.

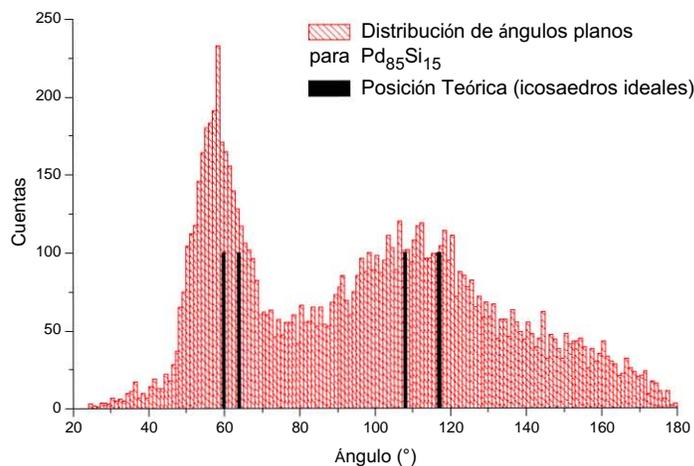


Figura 4.27: Distribución de ángulos planos para la concentración $Pd_{85}Si_{15}$ y para el sistema de icosaedros ideales.

En las figuras anteriores se muestra claramente que existen dos máximos en la distribución de ángulos planos que corresponden a 58° y 112° para la concentración $Pd_{85}Si_{15}$, 57° y 112° para la concentración $Pd_{80}Si_{20}$ y 57° y 111° para la concentración $Pd_{75}Si_{25}$. Estos resultados nos permiten concluir que se tiene un comportamiento cercano al comportamiento icosaedral ideal dado que los primeros picos de las tres distribuciones calculadas son cercanos al pico de 60° , mientras que los segundos picos se ubican entre el pico de 108° y el de 116° . Dado esto se puede hablar de que las propiedades estructurales de nuestras celdas amorfas son comparables a las de los vidrios metálicos en bulto.

4.4. Conclusiones

En esta tesis se presentó un estudio de la estructura de tres aleaciones de Pd-Si amorfas a bajas concentraciones de silicio a través de simulaciones computacionales *ab initio*, esto partiendo de celdas de 125 átomos y siendo amorfizadas con el método *Undermelt – Quench*, desarrollado en nuestro grupo de trabajo.

Tras obtener las celdas amorfas se obtuvieron las funciones de distribución

radial (RDFs) y las funciones de distribución radial parciales (PRDFs). Estas fueron pesadas de acuerdo con la técnica experimental de difracción de neutrones y fueron comparadas con los trabajos de Fukunaga et al. [29]. Posteriormente se compararon con las RDFs obtenidas en las simulaciones hechas por Ohkubo et al. [40], y finalmente se calcularon las distribuciones de ángulos planos.

Dados los resultados obtenidos podemos concluir:

- Se pudieron generar celdas amorfas con éxito dado nuestro proceso de amorfización.
- Las funciones de distribución radial de las celdas amorfas son muy similares a las obtenidas a través de técnicas experimentales tanto en la posición de los picos como en el comportamiento de los hombros.
- la suma de las PRDFs pesadas de nuestras simulaciones arrojan resultados consistentes con las RDFs totales experimentales, pudiendo explicar el comportamiento de estas últimas para las tres concentraciones.
- Las PRDFs Pd-Pd y Pd-Si de la aleación $Pd_{75}Si_{25}$ son similares a las obtenidas por la simulación DRPBHS en los trabajos de Fukunaga et al. [29].
- Las RDFs totales de las concentraciones $Pd_{80}Si_{20}$ y $Pd_{75}Si_{25}$ presentan gran similitud con las reportadas por Ohkubo et al. [40] para sus concentraciones $Pd_{82}Si_{18}$ y $Pd_{75}Si_{25}$ respectivamente.
- Las distribuciones de ángulos planos calculadas son consistentes con las de un vidrio metálico, lo que nos lleva a concluir que las propiedades estructurales de nuestras celdas amorfas pueden ser representativas de un vidrio metálico real.
- De la posición de los picos en las distribuciones de ángulos planos se puede concluir que existe una semejanza con el comportamiento icosaedral ideal.

De lo anterior podemos decir que los resultados presentados en este trabajo son bastante similares a los resultados experimentales y a los reportados por otros trabajos basados en dinámica molecular y, a diferencia de estos últimos,

en nuestro trabajo no utilizamos parámetros empíricos salvo la densidad del material. Esto implica una mejoría en la forma de trabajar el problema dado que al tener estructuras representativas que no dependen de parámetros empíricos pueden ser utilizadas para estudiar otro tipo de propiedades.

Bibliografía

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 8th Ed., John Wiley & Sons (2005).
- [2] S. R. Elliott, Physics of Amorphous Materials, Longman Scientific & Technical 2nd Ed.,(1990).
- [3] M. de Graef, M. E. McHenry, Structure of Materials:*An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*, Cambridge University Press (2007).
- [4] F. Álvarez García, Tesis Doctoral, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2002).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 32, 339 (1928).
- [8] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: *Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications (1996).
- [9] I. N. Levine, Quantum Chemistry 5th Ed., Prentice Hall (1999).
- [10] M. R. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [11] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press (1989).
- [12] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2nd Ed., Wiley-VCH (2001).

- [13] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. Lond. A 123, 714 (1929).
- [14] C. F. Von Weizsacker, Z. Physik 96, 431 (1935).
- [15] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [16] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: *An approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag (1990).
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 134, 864 (1964).
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [19] T. Pang, An Introduction to Computational Physics, Cambridge University Press (2006).
- [20] R. Car, M. Parinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- [21] R. Car, M. Parinello, Phys. Rev. Lett. 60, 204 (1987).
- [22] J. Harris, Phys. Rev. B. 31, 1770 (1984).
- [23] Z. Lin, J. Harris, J. Phys. Condens. Matter 4, 1055 (1992).
- [24] J. Harris, Phys. Rev. Lett. 31, 1770 (1985).
- [25] B. Delley, J. Chem. Phys. 92, 508 (1990).
- [26] B. Delley, J. Chem. Phys. 113, 7756 (2000).
- [27] A. A. Valladares, Glass Materials Research Progress, Chap. 3, J. C. Wolf, L. Lange, Ed. Nova Science Publishers, Inc. (2008).
- [28] K. P. Thakur, S. Ahmad, Phys. Stat. Sol. B 144, 529 (1987).
- [29] T. Fukunaga, K. Suzuki, Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University A 29, 153 (1981).
- [30] K. Suzuki, M. Misawa, T. Matsumoto, Materi. Sci. Eng. 23, 215 (1976).
- [31] H. Okamoto, J. of Phase Equilibria and Diffusion. 28, 203 (2007).
- [32] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).

- [33] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. J. Preuss, Chem. Phys. 86, 866 (1987).
- [34] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, Mol. Phys. 80, 1431 (1993).
- [35] N. E. Cusack, *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*, University of Sussex Press (1987).
- [36] B. F. Sears, Neutron News, Vol. 3, No. 3, pp. 29-37. (1992).
- [37] J. D. Bernal, Proc. R. Soc. Lond. A 280, 299 (1964).
- [38] J. L. Finney, Proc. R. Soc. Lond. A 319, 479 (1970).
- [39] T. Ichikawa, Phys. Stat. Sol. A 29, 293 (1975).
- [40] T. Ohkubo, Y. Hirotsu, Materi. Sci. Eng. A 217, 388 (1996).
- [41] T. Ohkubo, H. Kai, Y. Hirotsu, Materi. Sci. Eng. A 304, 300 (2001).
- [42] H. C. Anderson, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1984).
- [43] S. Nose, J. Chem. Phys. 81, 511 (1984).
- [44] P. H. Dubois, Gaskell, G. LeCaer, Proc. R. Soc. Lond. A 402, 323 (1985).
- [45] J. Hafner, J. Phys. 46, 69 (1985).
- [46] J. Hafner, J. Phys. 12, L205 (1982).
- [47] C. U. Santiago Cortés, Tesis Doctoral, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM (2011).
- [48] W. KLEMENT, R. H. WILLENS, P. DUWEZ, Nature Vol. 187, 4740 (1960).