



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE MATERIALES COMPLEJOS.
LA ALEACIÓN Au-Ag.**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

FÍS. DAVID HINOJOSA ROMERO

TUTOR PRINCIPAL

**DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

COMITÉ TUTOR

**DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

**DRA. RENELA MARÍA VALLADARES MC NELIS
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Página intencionalmente en blanco.

Declaración de Autoría

Yo, Fís. David Hinojosa Romero, declaro que esta tesis titulada, “Estructura y Propiedades de Materiales Complejos. La Aleación Au-Ag.” y el trabajo presentado en ella son de mi autoría.

Yo confimo que:

- Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de Maestría en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución.
- La autoría de todo el material consultado se le atribuye debidamente a sus respectivos autores.
- Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría.
- He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo.
- Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado qué es lo que han hecho y cuáles fueron sus contribuciones.

Firma:

Enero 2018

Página intencionalmente en blanco.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Abstract

Instituto de Investigaciones en Materiales

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

MSc. Materials Science and Engineering

Structure and Properties of Complex Materials. The Au-Ag Alloy.

by Fís. David Hinojosa Romero

In this work we studied the structure and electronic properties of the disordered Gold-Silver alloy Au_xAg_{100-x} , using an *ab initio* approach based on Density Functional Theory (DFT) with the DMol³ program included in BIOVIA Materials Studio. Specifically, we analyzed the electronic Density of States (eDoS) for the substitutionally disordered crystalline alloy in the atomic concentrations $x = 0, 4, 13, 20, 30, 40$. We found a non-linear dependence of the Density of States at the Fermi level ($D(E_F)$) on concentration, this behaviour is qualitatively comparable to the experimental determination of the Electronic Specific Heat (c_{el}) done by B. A. Green and A. A. Valladares for the same atomic compositions. Also, by means of Molecular Dynamics (MD) and the computational process known as *undermelt-quench*, we succeeded in generating amorphous structures for the Au_xAg_{100-x} alloys with $x = 25, 50$ at %, both of them having a coordination number of 11.8. These structures were characterized by their Pair Distribution Function (PDF) which shows the characteristic splitting of the second peak for structurally disordered metallic materials.

Página intencionalmente en blanco.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Resumen

Instituto de Investigaciones en Materiales

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Estructura y Propiedades de Materiales Complejos. La Aleación Au-Ag.

por Fís. David Hinojosa Romero

En la presente tesis se estudió, mediante métodos *ab initio*, la estructura y las propiedades electrónicas de la aleación desordenada Oro-Plata (Au_xAg_{100-x}) utilizando la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) implementada en el código DMol³ de la suite MATERIALS STUDIO 2016. En concreto, se analizó la Densidad de Estados Electrónicos (eDoS) para el sistema cristalino con desorden sustitucional para las concentraciones atómicas $x = 0, 4, 13, 20, 30, 40$, encontrando que la densidad de estados en el nivel de Fermi ($D(E_F)$) no varía linealmente con la concentración, comportamiento cualitativamente comparable a las mediciones a bajas temperaturas del Calor Específico Electrónico (c_{el}) realizadas por B. A. Green y A. A. Valladares para las mismas concentraciones. También, utilizando Dinámica Molecular (MD) y el proceso computacional llamado *undermelt-quench*, se lograron obtener estructuras amorfas para aleaciones $x = 25, 50$ at %, con un número de coordinación de 11.8. Además, estas estructuras se caracterizaron por su Función de Distribución de Pares (PDF) en las que se observa la bimodalidad en el segundo pico distintiva de los sistemas metálicos amorfos.

Página intencionalmente en blanco.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco enormemente a mi tutor, el Dr. Ariel Valladares, por permitirme trabajar en el grupo de investigación que él lidera, por su apoyo y guía a lo largo de mis estudios de Maestría y sus sabios comentarios que llevaron a concretar esta tesis. También por los víveres y los no siempre breves momentos de risas con el grupo, éstos siempre hacen más ameno el trabajo de investigación. Es un mentor, en la academia y en la vida.

Agradezco también a mi comité tutor: el Dr. Juan Carlos Alonso y la Dra. Renela Valladares, por sus comentarios críticos y constructivos hacia esta investigación en estos 2 años de estudios.

Gracias al Dr. Héctor Murrieta (IF, UNAM), al Dr. Gerardo Vázquez (IF, UNAM), a la Dra. Jacqueline Quintana (IQ, UNAM) y a la Dra. Vicenta Sánchez (FC, UNAM), por su tiempo y comentarios para mejorar este trabajo. La responsabilidad por los posibles errores que queden reflejados en la tesis, claro está, recaerá únicamente en mi persona.

Agradezco infinitamente al Programa de Becas Nacionales del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría, sin su apoyo, este objetivo académico jamás se hubiera concretado.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, específicamente al Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM, lugar donde desarrollé gran parte de esta investigación y conocí personas, académicos y administrativos, que contribuyeron directa o indirectamente a este trabajo, así como a mi formación profesional y humana. Agradecimiento especial a todo el personal de la Biblioteca del IIM por la accesibilidad en los recursos solicitados, desde libros y artículos, hasta el uso de las salas de estudio, pasando por el ocasional alimento de emergencia.

No en menor medida agradezco a la Facultad de Ciencias, FC, por darme la oportunidad de formar parte de ella también como alumno e incipiente académico gracias al Dr. Alexander Valladares y al Dr. Ariel Valladares.

Especial agradecimiento al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, PCeIM, por permitirme continuar mi formación académica, y un reconocimiento a su enfoque interdisciplinario, el cual fomenta una mejor preparación y educación integral a sus alumnos. Gracias a su Comité Académico, a sus profesores y personal administrativo, todos ellos, junto con los alumnos, hacen del PCeIM un posgrado de gran calidad.

Un gran reconocimiento y agradecimiento a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, DGTIC, por permitirme realizar gran parte de las simulaciones numéricas en Miztli, así como por su eficiente respuesta y solución a los problemas que, en ocasiones, uno mismo propiciaba.

La presente investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, en el proyecto IN104617 “Ingeniería de las densidades de estados electrónicos y vibracionales en sistemas metálicos”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida para concluir este trabajo.

Gracias a mi abuelita, Maria Luisa, y a mi mamá, Tere, aunque ya no se encuentren conmigo estoy seguro que siempre se sintieron orgullosas de mí, espero que ustedes llegaran a saber lo importante que son para mí y lo orgulloso que me siento de ustedes y ser parte de esta familia. Agradezco a Klhaw el preocuparse y ocuparse de mí con tanto amor a lo largo de mi vida, espero que ese amor lo sientas también de mi parte; al tío Javier por su compañía, debates y charlas que me dejan tantas enseñanzas que debo comenzar anotarlas para la posteridad; a mis tías Alicia y Chelo, por ocuparse de la salud, limpieza, alimentación y seguridad de todos nosotros al mismo tiempo que despachan copias, monografías, engargolados y dulces. Gracias a todos por el hogar que hemos formado y la unión que mantenemos. A todos ustedes los quiero mucho y les doy gracias por estar conmigo en los momentos alegres y tristes de mi vida, apoyarme en mis decisiones y hacerme una mejor persona. La conclusión de un paso más en mi vida me recuerda que gracias a ustedes yo estoy aquí y que yo soy un reflejo de sus enseñanzas. Ni el tiempo ni el espacio en un papel me alcanzará para expresarles todo lo que significan para mí. Gracias.

A Jimena, mi amor, gracias por apoyar y motivarme siempre a continuar adelante cuando en ocasiones quise rendirme. Eres un gran soporte en mi vida y me has llenado de momentos felices. A pesar de que han existido tiempos difíciles, sé que cuento contigo, siempre: los problemas los hemos sabido superar gracias al amor, confianza y comprensión que nos tenemos. Esta tesis es un logro que no podría haber obtenido sin ti, y lo comparto contigo de la misma forma en que deseo una vida juntos. Los sacrificios han sido varios, pero las recompensas serán más y mejores. Te amo.

Agradezco a las familias Romero Mendoza: mis tíos Polo y Elvira, César, Edgar, Luis, Saúl, Lupita y Miguel, José Miguel y Sebastián; Cedillo Romero: mi tía Elena, Gabriel, Oscar y Amparo, Héctor, Enrique y Rosalba, Iliana y Eduardo; Azpiroz Santiago: sr. Filemón, sra. Natalia, Mauricio y Eduardo; a Julio, Mayra y Alma. Gracias por los momentos divertidos en las reuniones y darme siempre su apoyo, confianza y cariño. Los quiero mucho, siempre contarán conmigo.

A mi grandiosa amiga Mara, que a pesar de no vernos en mucho tiempo, sé que cuento contigo para platicar sobre nuestras vidas, recibir consejos, apoyarnos en momentos difíciles y compartir muchas risas; te quiero mucho. A Aarón, Pedro, Rodrigo, Mark, Chuy, Carlos, Ernesto, Andrea, David, Naye, Angélica, Ana, Col, Isaac y Helver, amigos increíbles que conocí en la Facultad y que me han acompañado cuando los he necesitado, gracias por todos esos momentos que hicieron que la Facultad fuera más que aprender Física. Los quiero.

A mis apreciables amigos y compañeros de la Maestría, gracias. Con ustedes me di cuenta que hay muchas formas de hacer ciencia e ingeniería. Aprendí mucho de ustedes y espero yo les haya podido transmitir algo de lo poco que sé.

Finalmente, agradezco a todos los miembros del Vallaclan: Dr. Juan Noyola, Dr. Ulises Santiago, Dr. Martín Mejía, Dra. Cristina Romero, Dr. Zaahel Mata, Dr. Jonathan Galván, M.C. Sebastián Tamariz, M.C. Isaías Rodríguez, José Frey, Andrés Vázquez y María Carrillo por el tiempo, aprendizajes y risas compartidas.

Índice general

Declaración de Autoría	III
Abstract	V
Resumen	VII
Agradecimientos	IX
1. Introducción	1
1.1. La aleación Oro-Plata (Au_xAg_{1-x})	2
1.1.1. Calor Específico del sistema Au_xAg_{100-x}	6
1.2. Sistemas Desordenados	7
2. Desorden y propiedades de los sólidos	11
2.1. Orden y desorden	11
2.1.1. Desorden sustitucional	14
2.1.2. Desorden topológico	15
2.2. Propiedades y caracterización	17
2.2.1. Electrónicas	18
2.2.2. Estructurales	24
3. La Teoría de Funcionales de la Densidad	27
3.1. La ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos	27
3.2. Fundamentos de la DFT	29
3.2.1. La densidad electrónica	29
3.2.2. Los Teoremas de Hohenberg y Kohn	30
3.2.3. El sistema auxiliar de Kohn y Sham	33
3.3. Dinámica Molecular <i>ab initio</i>	38
3.4. DFT en el código <i>DMol³</i>	39

4. Método y Resultados	41
4.1. Celdas Cristalinas	42
4.1.1. Construcción	42
4.1.2. Parámetros de la simulación	44
4.1.3. Resultados y discusión	44
4.2. Celdas amorfas	54
4.2.1. Metodología para la generación de estructuras amorfas	54
4.2.2. Parámetros de la simulación	55
4.2.3. Resultados y discusión	56
5. Conclusiones	63
A. El Calor Específico y la Densidad de Estados Electrónicos	65
B. Inputs de DMol³	69
Bibliografía	75

Índice de figuras

1.1. La Tabla Periódica.	3
1.2. Aleación Au_xAg_{100-x} . Diagrama de Fases.	4
1.3. Densidad experimental de la aleación.	6
1.4. Coeficiente γ del c_{el} experimental.	7
1.5. Amorfos. Historial de publicaciones en el tema.	9
2.1. Sistema totalmente ordenado: el cristal perfecto.	12
2.2. Tipos de desorden	13
2.3. Desorden sustitucional. Estructuras.	15
2.4. Desorden topológico. Estructuras.	16
2.5. Estructura de bandas. Ejemplo	19
2.6. Ejemplos de eDoS	21
2.7. Calor Específico de los Sólidos.	22
2.8. Esquema PDF amorfa	25
2.9. PDF Cristalna	26
3.1. Esquema HK.	31
3.2. Esquema KS.	34
3.3. Ciclo autoconsistente.	37
4.1. Aleación $Au_{40}Ag_{60}$ con orden de corto alcance	42
4.2. Superceldas cristalinas	43
4.3. eDoS total	45
4.4. eDoS parcial (orbital s)	46
4.5. eDoS parcial (orbital p)	47
4.6. eDoS parcial (orbital d)	47
4.7. eDoS total y parcial	48
4.8. $D(E_F)$ para cada concentración	50
4.9. Calor Específico Electrónico experimental	51

4.10. Comparación entre los datos experimentales y este trabajo	51
4.11. Aleación $Au_{40}Ag_{60}$ con E_b mínima	53
4.12. Esquema ideal del proceso <i>undermelt-quench</i>	55
4.13. Proceso <i>undermelt-quench</i>	57
4.14. Evolución de E_b en la optimización geométrica	58
4.15. Estructura amorfa del sistema $Au_{25}Ag_{75}$	59
4.16. Estructura amorfa del sistema $Au_{50}Ag_{50}$	59
4.17. PDF de la aleación $Au_{25}Ag_{75}$	60
4.18. PDF de la aleación $Au_{50}Ag_{50}$	60

Índice de tablas

1.1. <i>Ag</i> y <i>Au</i> . Características.	4
4.1. Parámetros de superceldas con desorden sustitucional	43
4.2. Energías de enlace para las estructuras cristalinas	53
4.3. Parámetros de las superceldas con desorden sustitucional y topológico	54
4.4. Características de las PDF	61

Página intencionalmente en blanco.

Lista de Abreviaturas

DFT	D ensity F unctional T heory
H-K	H ohenberg- K ohn
K-S	K ohn- S ham
LDA	L ocal D ensity A pproximation
VWN	V osko W ilk N usair
MD	M olecular D ynamics
NVT	N úmero de partículas, V olumen y T emperatura constantes
DND	D ouble N umerical plus d polarization functions
DSPP	D ensity F unctional S emicore P seudo P otential
eDoS	electronic D ensity of S tates
PDF	P air D istribution F unction

Página intencionalmente en blanco.

A mi adorada mamá, Tere Romero Hernández.

Página intencionalmente en blanco.

Capítulo 1

Introducción

La evolución del hombre está fuertemente relacionada a la capacidad que ha desarrollado a lo largo de millones de años para aprovechar los elementos de su entorno, modificarlos y utilizarlos en su beneficio. En los orígenes del hombre, hace más de dos millones de años, estas herramientas eran objetos simples encontrados en la naturaleza a los que se les daba algún uso y el éxito en su aplicación dependía, además de la habilidad que se tuviera en su manipulación, de las características físicas propias del instrumento como su flexibilidad, dureza, o ligereza, por mencionar algunas.

Con el paso de los siglos, la inteligencia y necesidad del hombre lo llevaron a intentar desarrollar herramientas más complejas en un mecanismo de creación basado en la prueba y el error. Y es muy posible que en la mayoría de los casos se lograran más fallos que aciertos, ocasionando que el incipiente desarrollo tecnológico evolucionara lentamente, ya que sin un conocimiento más fundamental de los mecanismos que dan origen a propiedades específicas de los materiales, es difícil avanzar en la dirección correcta hacia la aplicación exitosa de nuevas herramientas.

Los avances en las ciencias, específicamente el de la física con el desarrollo de la mecánica cuántica a principios del siglo XX, nos permitieron comprender algunos de los fenómenos que ocurren en la escala atómica y de esta manera poder explicar algunas de las propiedades macroscópicas observadas en la materia. Sin embargo, el estudio detallado de sistemas complejos sólo fue posible hasta el desarrollo de las computadoras y la creación de códigos basados en métodos empíricos y de primeros principios (*ab initio*), de tal manera que fue posible utilizar la teoría cuántica para entender el origen de las propiedades de prácticamente cualquier sistema.

Así, gracias a los experimentos computacionales, ahora es posible predecir las características que tendría algún material en un gran número de situaciones, desde el cambio de su estructura o su composición atómica hasta cuando es sometido a condiciones difíciles de lograr en un laboratorio como altas presiones o muy bajas temperaturas. De esta forma, la simulación numérica puede considerarse como un vínculo entre la descripción teórica y la medición experimental de los fenómenos naturales,

en particular de las propiedades físicas de los materiales, logrando ser una herramienta fundamental y poderosa en el estudio de los mismos.

En la presente investigación se utiliza la simulación numérica para estudiar el sistema binario Oro-Plata (Au_xAg_{100-x}), específicamente: la estructura electrónica de aleaciones cristalinas desordenadas para las concentraciones atómicas (at %) $x = 0, 4, 13, 20, 30, 40$, y la generación y caracterización de estructuras amorfas para las concentraciones $x = 25, 50$ at %. La estructura de la presente tesis es la siguiente: en el Capítulo 2 se describen las características de los sistemas ordenados y desordenados, algunas propiedades electrónicas de los sólidos como la Densidad de Estados Electrónicos (eDoS, por sus siglas en inglés) y el Calor Específico Electrónico (c_{el}), así como la Función de Distribución de Pares (PDF, por sus siglas en inglés) que es frecuentemente utilizada para describir la estructura de los materiales amorfos. En el Capítulo 3 se detallan las herramientas teóricas utilizadas en este estudio: la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y la Dinámica Molecular (MD, por sus siglas en inglés), así como su implementación en el código empleado (DMol³). Finalmente, en el Capítulo 4 se explica la metodología seguida en este estudio y se muestran los resultados obtenidos con una detallada discusión de los mismos, seguida de las conclusiones en el Capítulo 5. Además, en los Apéndices se encuentra el desarrollo para llegar a la ecuación que relaciona a la Densidad de Estados en el Nivel de Fermi ($D(E_F)$) con el c_{el} (Apéndice A), y extractos de los archivos con los parámetros usados en el programa (Apéndice B).

A continuación se describe un panorama general de la aleación Oro-Plata, así como el experimento que realizaron B.A.Green y A.A.Valladares [1] midiendo el c_{el} a bajas temperaturas y el cual motivó la presente investigación. También se da una breve introducción a los sistemas desordenados y su relación con este trabajo.

1.1. La aleación Oro-Plata (Au_xAg_{1-x})

Como se mencionó anteriormente, la utilidad que el hombre le da a los materiales depende de sus propiedades físicas, las cuales están determinadas por los tipos de átomos que los forman. Todos los elementos conocidos en la naturaleza están clasificados en la Tabla Periódica (ver Figura 1.1), dentro de la que se identifican 4 principales grupos: los elementos no metálicos, los gases nobles, los semimetales y, el más numeroso, los metales. En estos últimos se ubican 4 tipos: alcalinos, alcalinotérreos, tierras raras y metales de transición.

En general, los elementos que se encuentran en una misma columna de la Tabla Periódica comparten características físicas y químicas entre ellos debido a la similitud de sus configuraciones electrónicas.

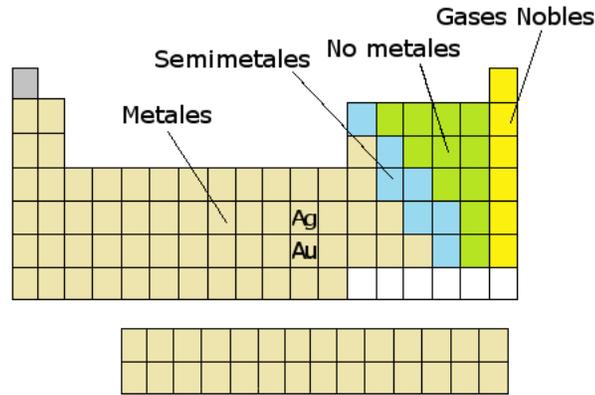


FIGURA 1.1. Esquema de la Tabla Periódica. Se indican los 4 principales grupos.

Así, por ejemplo, el comportamiento de los gases nobles se explica por la configuración electrónica de capa llena que los convierte en elementos poco reactivos. En el caso de los metales de transición, los cambios estructurales y la aparición de magnetismo en algunos elementos es consecuencia del llenado electrónico de la capa d [2].

Dentro del grupo de los metales de transición se encuentran los llamados metales nobles, los cuales son el Cobre (Cu), la Plata (Ag) y el Oro (Au). Estos elementos, en analogía con los gases nobles, son llamados así por su baja reactividad y alta resistencia a la corrosión comparada con los demás metales. En cuanto a su configuración electrónica, éstos poseen un único electrón tipo s en la capa más externa, lo que podría sugerir que para su descripción bastaría con analizarlos desde la teoría de electrones libres [3-5]. Sin embargo, para el correcto análisis de la estructura electrónica de los materiales formados por metales nobles es necesario incluir las complejas interacciones electrónicas con los electrones de las capas llenas $3d$ (Cu), $4d$ (Ag) y $5d$ (Au) [6], de lo contrario se podrían obtener resultados incorrectos.

Aprovechando las propiedades nobles de estos metales, el Oro, la Plata y el Cobre han sido utilizados desde las civilizaciones antiguas como materiales para fabricar joyería y monedas de uso común. En la actualidad el Cobre es utilizado en dispositivos electrónicos, alambres y tuberías, mientras que el Oro y la Plata son considerados metales preciosos por lo que siguen siendo empleados en joyería fina, sin embargo su uso en el ámbito económico está orientado hacia la inversión.

Además de los anteriores usos, las características distintivas de los metales nobles han sido estudiadas en diversos campos de la ciencia: el efecto anti-microbiano de la Plata ha servido para purificar agua y prevenir infecciones en heridas corporales, aleaciones con otros metales han sido utilizadas como sustitutos de piezas dentales y recientemente se han realizado estudios con nanopartículas de estos elementos para aplicaciones médicas [7-9].

Específicamente, los elementos en los que se centra esta investigación son la Plata y el Oro. En la Tabla 1.1 se muestran datos relevantes para las simulaciones realizadas en estos materiales [10]. Como se mencionó anteriormente, los metales nobles poseen características muy parecidas entre sí, ejemplo de ello son los valores tan cercanos en sus radios atómicos y el parámetro de red de la estructura en la que cristalizan ambos elementos puros: cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés). Por otro lado, la densidad y la temperatura de fusión son propiedades macroscópicas que dependen principalmente de la masa de los átomos, resultando en valores no tan cercanos entre sí para los dos metales.

TABLA 1.1. Algunas características de los elementos *Ag* y *Au*.
Fuente: Gersten y Smith [11]

Elemento	Z	Configuración Electrónica	Radio Atómico [Å]	Densidad [g/cm ³]	Temperatura de fusión [K]	Estructura cristalina	Parámetro de red [Å]
Ag	47	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	1.75	10.5	1234.93	FCC	4.086
Au	79	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	1.79	19.3	1337.33	FCC	4.078

Las similitudes entre el Oro y la Plata indicadas en la Tabla 1.1 tienen como consecuencia, de acuerdo a las reglas de Hume-Rothery [11], que las aleaciones Oro-Plata puedan formar una solución sólida, hecho que se da para todas las concentraciones como se indica en el diagrama de fases del sistema [12] mostrado en la Figura 1.2.

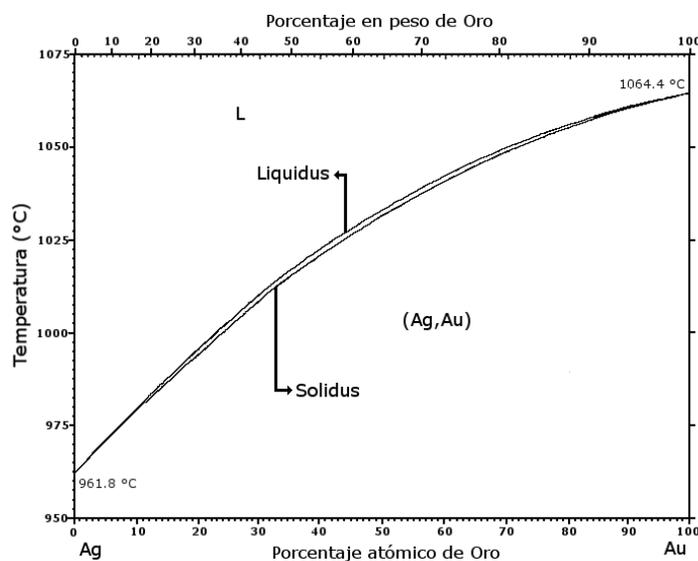


FIGURA 1.2. Diagrama de fases de la aleación Oro-Plata.
Adaptado de Okamoto y Massalski [12].

En el diagrama de fases se identifican las líneas *solidus* (por debajo de ella, el sistema es sólido) y *liquidus* (la aleación es líquida a temperaturas por arriba de la línea), entre las cuales se encuentra una región de coexistencia sólido-líquido que se extiende para todas las concentraciones. De la regla de fases de Gibbs [11, 13], se sigue que de las 4 variables termodinámicas necesarias para especificar completamente algún estado termodinámico (temperatura, presión, y número de moles de ambas especies), sólo 2 de ellas son independientes, reflejando una vez más las similitudes entre estos metales.

Debido a las anteriores características, la aleación Oro-Plata ha sido considerada como uno de los sistemas más simples de analizar como punto de partida para entender los mecanismos más complejos que suceden en otro tipo de aleaciones [1, 14, 15]. Sin embargo, como se verá más adelante, este sistema presenta algunas propiedades que no han podido ser del todo explicadas y que surgen en el estudio de los efectos cuánticos en este sistema, además de considerar las pequeñas pero importantes diferencias entre estos metales nobles y de incluir el concepto de desorden en el tratamiento teórico de las aleaciones.

Siguiendo esa línea, es importante mencionar las diferencias entre el Oro y la Plata en el estudio de las aleaciones de estos metales ya que, por ejemplo, éstas hacen posible la fabricación de materiales nanoporosos mediante el proceso químico conocido como desaleado. Éste consiste en utilizar solventes que separan de la aleación al elemento más reactivo, Plata en este caso, dando como resultado Oro nanoporoso [16, 17], material que puede ser usado como catalizador [18] o en sensores biológicos [19, 20] y cuya estructura y reactividad fueron investigadas por Santiago Cortés [21].

También existen otros fenómenos que ponen en evidencia las diferencias en las propiedades de ambos elementos. Los efectos relativistas que afectan a los electrones más internos y se manifiestan en mayor medida en el Oro que en la Plata, son comúnmente señalados como los responsables de estas diferencias [22, 23]. Por este motivo es fundamental incluirlos en los cálculos de propiedades electrónicas para tener un modelo acertado en la descripción de estos metales y sus aleaciones.

Para estudiar la aleación Au_xAg_{100-x} en diferentes concentraciones atómicas (x) es necesario conocer la densidad de masa para cada una de ellas. Como consecuencia de las similitudes entre ambos elementos (ver Tabla 1.1), la densidad de la aleación sigue una relación casi lineal con la concentración, como se refleja en el trabajo de Kraut y Stern [24] mostrado en la Figura 1.3. Siguiendo este trabajo, en la presente investigación se considerará que la densidad D de la aleación está determinada por la ecuación (1.1):

$$D = 0.193a + 0.105b - 4 \times 10^{-4} \exp(0.005a) ab \quad (1.1)$$

con D en g/cm^3 , a y b son los porcentajes en peso (wt %) del Oro y Plata respectivamente.

La relación de los porcentajes en peso $(wt\%)_i$ y atómico $(at\%)_i$ de cada especie i , está dado por:

$$(wt\%)_i = 100 \frac{(at\%)_i P_i}{\sum_i (at\%)_i P_i} \quad (1.2)$$

con P_i el peso atómico de la Plata (107.87 u) o el Oro (196.97 u), según corresponda.

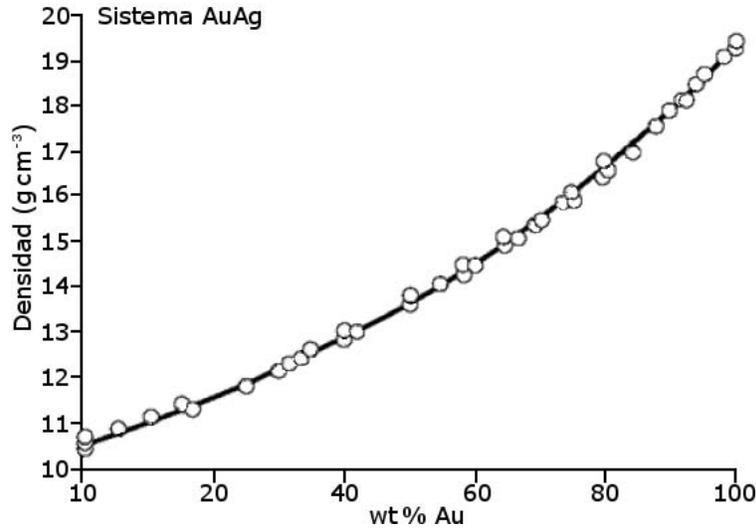


FIGURA 1.3. Densidad (D) experimental de la aleación Au_xAg_{100-x} como función del porcentaje en peso del Oro en la aleación. Adaptado de Kraut y Stern [24].

1.1.1. Calor Específico del sistema Au_xAg_{100-x}

En general, la mayoría de las propiedades de los materiales puros han sido estudiadas y entendidas a través de las teorías de electrón libre, casi-libre, o el modelo de Friedel para los metales de transición [2-6], sin embargo, el estudio de las aleaciones y el desorden presente en ellas introduce complicaciones que aún no están del todo entendidas. Como se ha mencionado, uno de los sistemas ideales para comenzar a estudiar estos fenómenos es la aleación Oro-Plata.

Con esto en mente, en 1966 Green y Valladares [1] realizaron mediciones del calor específico de estas aleaciones a bajas temperaturas (entre 2 y 4 K). Debido a las características del Oro y la Plata (Tabla 1.1 y discusión posterior), se esperaba que el coeficiente (γ) de la contribución electrónica al calor específico ($c_{el} = \gamma T$, ver Capítulo 2) tuviera una relación lineal con la concentración. Sin embargo, ellos encontraron una dependencia parabólica, mostrada en la Figura 1.4, resultado confirmado posteriormente por Martin [25] en 1968 y por Davis y Rayne [26] en 1972.

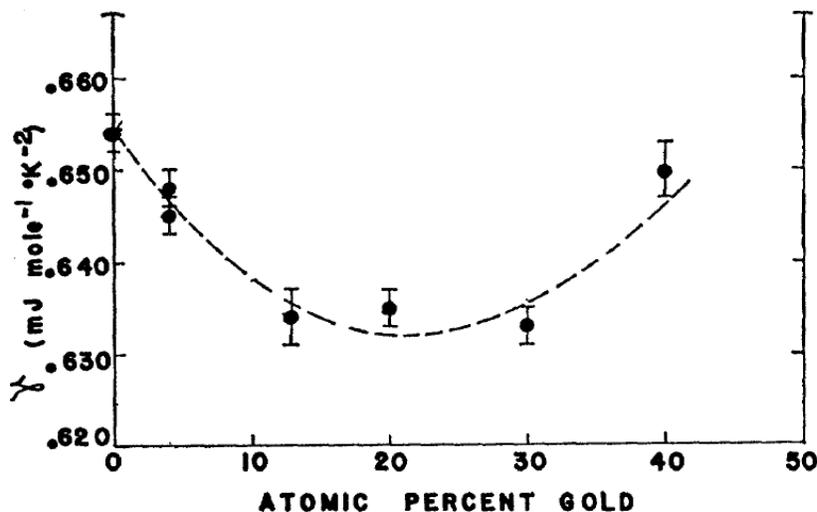


FIGURA 1.4. Coeficiente γ del Calor Específico Electrónico (c_{el}) experimental para la aleación Au_xAg_{100-x} . Tomado de Green y Valladares [1].

Con la motivación de tratar de explicar estos resultados, se realizó un estudio *ab initio* de la estructura electrónica de la aleación para las mismas concentraciones investigadas por Green y Valladares. Es necesario señalar que en esta parte se considera que el sistema Au_xAg_{100-x} se encuentra en su estructura correspondiente a un cristal tipo FCC, el cual presenta un tipo de desorden denominado sustitucional que se definirá en el Capítulo 2. Los resultados de esta investigación se reportan en la primer parte del Capítulo 4 de la presente tesis.

Motivados por estudiar otros tipos de desorden que pudieran estar presentes en el sistema Au_xAg_{100-x} , se decidió explorar el desorden de tipo topológico o estructural, propio de los materiales amorfos. Estos materiales han tenido gran impacto en aplicaciones tecnológicas debido a las propiedades novedosas que surgen de la falta de periodicidad espacial típica de los cristales.

1.2. Sistemas Desordenados

En general, se sabe que la materia favorece las configuraciones que minimicen la energía del sistema respecto de las variables termodinámicas adecuadas. En el caso de los sólidos, la configuración espacial de los átomos que forman a los materiales corresponde a estructuras totalmente ordenadas y periódicas llamadas cristalinas. Sin embargo, es común encontrar, e incluso fabricar materiales con diversas alteraciones a este estado de total orden, a ellos se les acostumbra etiquetar como sistemas desordenados [27].

El estudio teórico de cualquier sistema desordenado supera a los tratamientos matemáticos que se han desarrollado tradicionalmente en el estado sólido, ya que éstos están basados en las simetrías traslacionales de los materiales cristalinos. A pesar de aún no contar con una formulación completa para la descripción de estos sistemas, los modelos que se han desarrollado en las últimas décadas y los importantes resultados derivados de las simulaciones computacionales han ayudado al entendimiento de la formación de estructuras desordenadas y así, poco a poco, explicar las características de estos materiales.

Además de que es común referirse a la extensión espacial del orden como de corto o largo alcance, el desorden es un concepto que carece de sentido si no se compara contra un estado ordenado de referencia, por ello en el Capítulo 2 se profundiza en su definición y los tipos en los que se suele clasificar. Basta por ahora mencionar que en esta investigación se consideran independientemente dos tipos: el sustitucional y el estructural. A los materiales que presentan este último se les conoce comúnmente como amorfos.

Las civilizaciones han fabricado materiales amorfos basados principalmente en silicio desde hace cientos de años, sin embargo su estudio riguroso ha surgido sólo en las últimas décadas, cuando se comenzó a querer aprovechar las novedosas propiedades físicas que presentan. Mas aún, en 1960, Klement, Willens y Duwez [28] descubrieron que al enfriar rápidamente la aleación fundida $Au_{75}Si_{25}$, los átomos no tenían tiempo suficiente para acomodarse en una estructura cristalina, formándose así la primera aleación con un metal en poseer una estructura amorfa.

Al no tener una estructura cristalina, los metales amorfos son más resistentes a las fracturas, duros a bajas temperaturas y flexibles a altas temperaturas, propiedades que son muy atractivas en campos desde la medicina hasta la ingeniería espacial y la nanotecnología [29, 30].

Históricamente, los materiales metálicos con desorden topológico han representado un gran reto para su fabricación experimental ya que se requieren de tasas de enfriamiento muy altas ($\sim 10^6$ K/s), con las que sólo era posible obtenerlos en forma de listones o láminas con un grosor del orden de micras (10^{-6} m). Sin embargo, con el mejoramiento de las técnicas experimentales se han logrado obtener los vidrios metálicos en bulto (BMG, por sus siglas en inglés) con los cuales se han alcanzado espesores de varios centímetros.

De esta forma, con el paso de los años se avanzó en los métodos de fabricación de materiales amorfos [11, 31], abriendo posibilidades para mezclar cada vez más elementos de la Tabla Periódica (Figura 1.1) a tal punto de suponer que, en principio, casi cualquier material podría fabricarse estructuralmente desordenado, haciendo de éste un amplio campo de interés para la ciencia e ingeniería de materiales a nivel académico e industrial.

Esto se muestra en la Figura 1.5 en la que se indica el número creciente de publicaciones relacionadas con materiales amorfos desde el año de 1968.

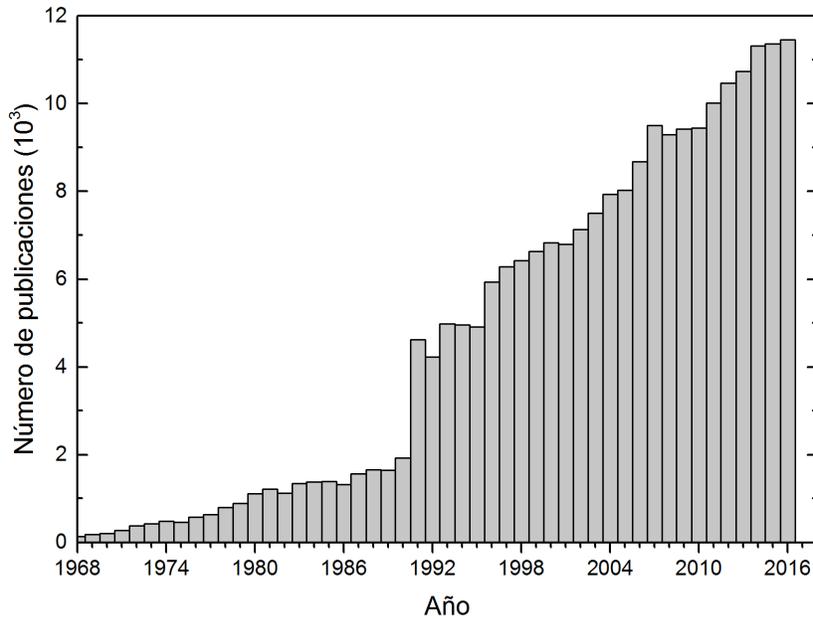


FIGURA 1.5. Número de publicaciones en el tema materiales amorfos desde el año 1968.
Fuente: Web of Science [32].

Respecto al sistema Oro-Plata del que trata esta investigación, hasta este momento no se ha reportado la obtención experimental de este sistema con estructura amorfa. Sin embargo, en la segunda parte de esta investigación se reporta la generación computacional de estructuras topológicamente desordenadas de la aleación Au_xAg_{100-x} para las concentraciones atómicas $x = 25$ y 50 . Éstas fueron caracterizadas mediante su función de distribución de pares (PDF) teniendo varias similitudes con aquellas obtenidas experimentalmente para los BMG de otros vidrios metálicos. El éxito en la obtención de estructuras amorfas refleja, una vez más, el poder y la utilidad de las simulaciones computacionales en el estudio de estos sistemas complejos.

Con esta breve introducción se ha dado un panorama general sobre esta investigación. A continuación se profundizará en el complejo concepto de desorden y la forma en la que fue incluido en el sistema Au_xAg_{100-x} . Además, se detallará la teoría en la que están fundamentados todos los cálculos realizados en este trabajo.

Página intencionalmente en blanco.

Capítulo 2

Desorden y propiedades de los sólidos

En este capítulo se introduce el concepto de desorden y algunas formas en las que se manifiesta en los materiales. También se discute sobre la contribución de los electrones al Calor Específico de un metal (c_{el}) y su relación con la Densidad de Estados Electrónicos (eDoS). Por último, se introduce la Función de Distribución de Pares (PDF) y su utilidad para caracterizar la estructura de los materiales amorfos.

2.1. Orden y desorden

El desorden es un concepto intuitivo relacionado con los términos “arbitrario”, “aleatorio” o “estocástico” que se manifiesta en los sistemas físicos de diversas formas. Para definirlo es necesario referirse a las características que lo distinguen de un sistema ordenado, el cual en el caso de los sólidos es el llamado cristal perfecto: un conjunto de átomos arreglados en un patrón que se extiende periódicamente por todo el espacio (ver Figura 2.1). Así, el ambiente atómico alrededor de un punto de la red, es equivalente a cualquier otro al realizar una traslación rígida de la red. Matemáticamente, esto se expresa de la siguiente forma:

$$A.A.(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = A.A.(\mathbf{r}) + l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

donde $A.A.(\mathbf{r})$ representa el ambiente atómico en el punto \mathbf{r} y los coeficientes l_i son enteros y los vectores no coplanares \mathbf{a}_i son los que generan la red espacial.

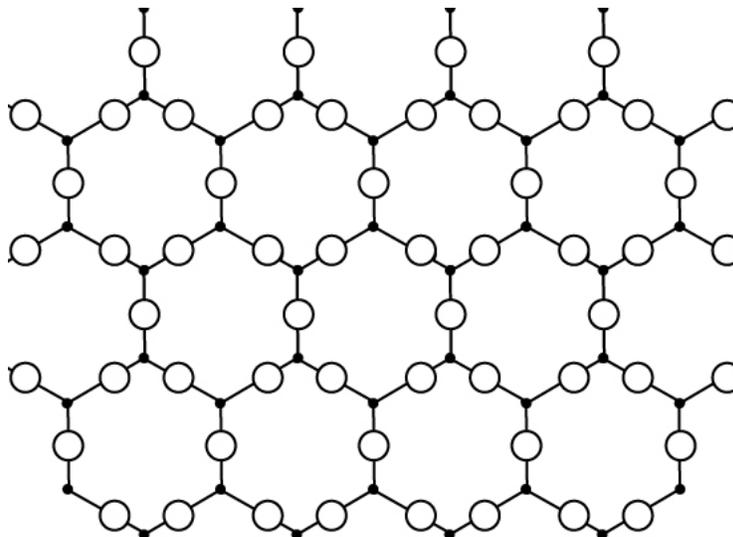


FIGURA 2.1. Ejemplo de un cristal hipotético perfecto en dos dimensiones.
Tomado de Elliott [31].

Aprovechando las condiciones de periodicidad, la mayor parte del estudio del estado sólido se ha concentrado en las propiedades de los materiales cristalinos. Debido a ello se han desarrollado herramientas matemáticas basadas en simetrías de la red para describir estos sistemas de una manera más sencilla y computacionalmente accesible para el cálculo numérico y predicción de sus propiedades [3-5].

Sin embargo, por razones de equilibrio termodinámico [11, 13, 33, 34] en la naturaleza siempre se encontrarán defectos como fronteras, vacancias, dislocaciones, o impurezas que ocasionan la desaparición del ordenamiento de largo alcance característico del cristal perfecto (ecuación (2.1)). A estos sistemas que presentan desviaciones respecto al sistema totalmente ordenado se les denomina comúnmente como materiales desordenados. De esta manera, al eliminar la condición de simetría traslacional, la mayoría de los modelos no describen apropiadamente estos materiales, haciendo de su estudio un campo complejo tanto por la generación de nuevos modelos que reflejen la falta de simetría como en la eficiencia en la realización de cálculos numéricos para la determinación de sus propiedades materiales.

A pesar de que el concepto de sólido perfecto es una idealización, es útil como punto de partida para describir sistemas que no sean ordenados. Para el estudio de estos sistemas es necesario clasificar los tipos de desorden presentes [27, 31, 35], los más representativos son: sustitucional, topológico o estructural, magnético o de espín, y vibracional o térmico, los cuales se ilustran en la Figura 2.2.

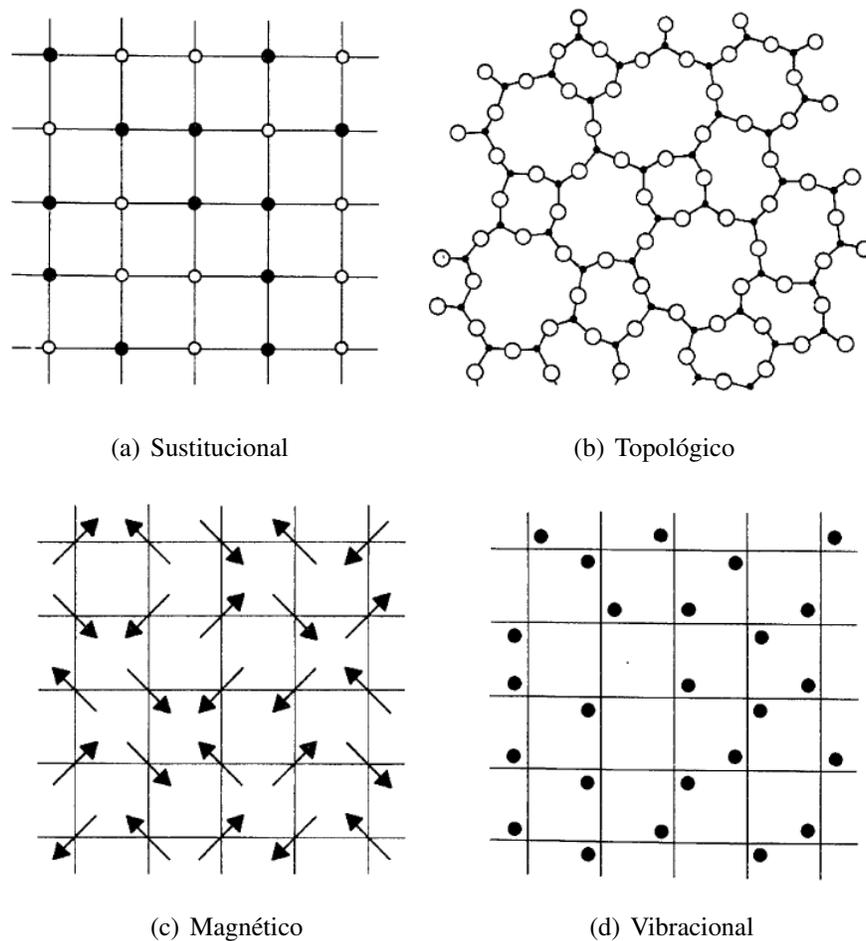


FIGURA 2.2. Algunos tipos de desorden representados en dos dimensiones.
Tomado de Elliott [31]

Es importante señalar que la aleatoriedad total asociada al concepto de desorden en un sólido no se cumple en los materiales reales, esto es debido a las correlaciones que existen entre los átomos en un material, las cuales pueden tener diversos alcances dentro del mismo. Por este motivo es común hablar de orden de corto y de largo alcance, conceptos que aumentan considerablemente la complejidad de los modelos para los sistemas desordenados [27].

La diferenciación exacta entre tener orden de corto alcance varía dependiendo el autor que se consulte [27, 31, 36], sin embargo la mayoría coincide en que el orden de largo alcance está asociado a la estructura del cristal perfecto. En esta investigación, por lo tanto, se seguirá la convención de que el orden de largo alcance se refiere a la periodicidad de alguna característica del material que puede ser expresada matemáticamente mediante la ecuación (2.1). Mientras que el orden de corto alcance será considerado como aquél que no se extiende más allá de los primeros vecinos.

Retomando los tipos de desorden de la Figura 2.2, en el caso magnético se preserva el orden estructural de largo alcance de la red cristalina, sin embargo a cada punto de la red se le asocia un momento magnético o espín en una dirección arbitraria. Al incluir en el modelo las interacciones entre espines es posible modelar materiales ferromagnéticos y paramagnéticos, e incluso encontrar las condiciones necesarias para que existan transiciones de fase entre estos dos estados magnéticos. Una de las aproximaciones que se han hecho para poder obtener información de este modelo altamente complejo es el llamado modelo de Ising, el cual únicamente considera una dirección de espín con dos sentidos posibles (arriba y abajo) y para el cual sólo se han podido encontrar soluciones analíticas para una y dos dimensiones [33, 34, 37].

En el caso del desorden vibracional, los átomos oscilan con frecuencias características alrededor de su posición cristalina de equilibrio dependiendo de la temperatura a la que se encuentre el material y de los tipos de átomos que lo conformen. Por lo tanto siempre está presente en los sólidos a cualquier temperatura y es útil cuando se trata de describir impurezas mediante el análisis de su espectro vibracional.

Los casos anteriores pueden ser considerados particulares del desorden sustitucional, explicado a continuación, sin embargo se prefiere tratarlos por separado debido a la dificultad en modelar matemáticamente cada uno de ellos. Por este motivo, en este trabajo se hará la diferencia entre ellos y únicamente será considerado el desorden de tipo sustitucional en las aleaciones Oro-Plata estudiadas.

2.1.1. Desorden sustitucional

El desorden sustitucional comúnmente es considerado un defecto puntual de la red cristalina y es útil en la descripción de varios sistemas físicos importantes. En general, en este modelo se considera que alguna característica del sistema, como vacancias, espines o tipo de átomo, varía aleatoriamente en cada punto de la red sin eliminar el orden estructural de largo alcance de la misma.

En adelante, el término *aleación desordenada* se utilizará para denominar a los sistemas con estructura cristalina y desorden sustitucional. Así en el presente trabajo, la aleación desordenada Au_xAg_{100-x} es aquella formada por átomos de Oro y Plata en el que algunos átomos del segundo tipo son sustituidos estocásticamente por átomos del primero según la concentración atómica x requerida, ocupando los mismos sitios en la red cristalina FCC.

Como se mencionó anteriormente, por lo general las interacciones entre átomos vecinos en los sistemas reales impiden que se dé una sustitución aleatoria total, lo cual propicia un ordenamiento de corto alcance que en el caso de las aleaciones binarias se manifiestan en la tendencia de los átomos

por rodearse de alguna especie atómica en particular. Los mecanismos que dan origen a este comportamiento son objeto de un estudio más detallado que está fuera del alcance de esta investigación, sin embargo, en el Capítulo 4 se discuten algunas consecuencias ocasionadas por el orden de corto alcance en las aleaciones desordenadas estudiadas, así como la metodología seguida para la simulación de estos sistemas.

A manera de ilustración del desorden sustitucional, en la Figura 2.3(a) se tiene una estructura totalmente ordenada correspondiente a Oro puro, mientras que en la Figura 2.3(b) se muestra una estructura con este desorden en el que se alternan dos tipos de átomo en cada sitio de la red representando a un cristal de Cloruro de Sodio. Se debe notar la preferencia de los átomos en este último por rodearse de los del otro tipo, produciendo un orden de corto alcance.

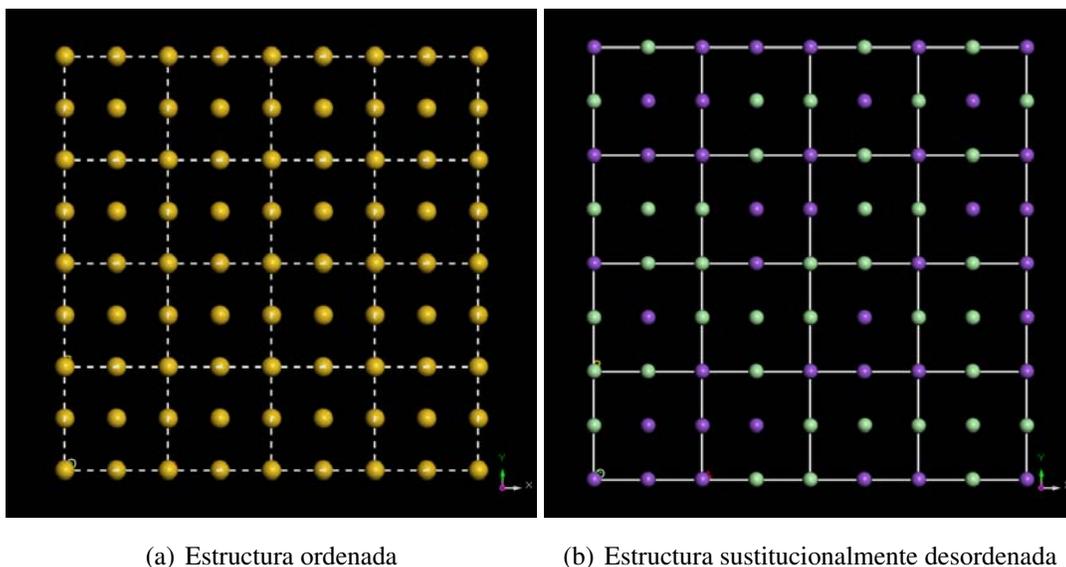


FIGURA 2.3. Desorden sustitucional. Comparación de estructuras.

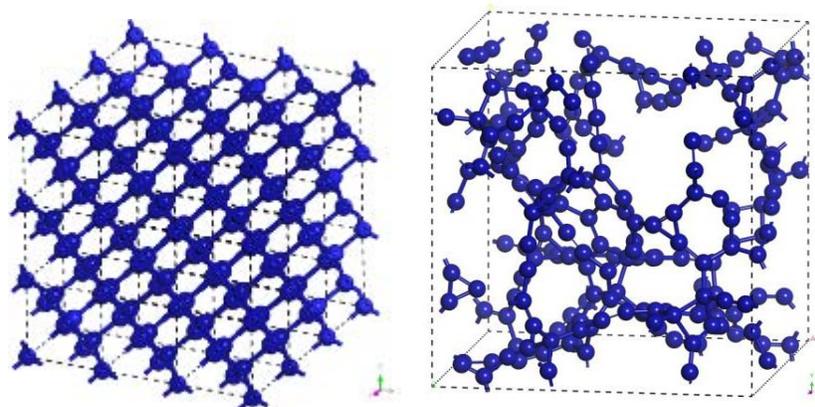
2.1.2. Desorden topológico

Se dice que un sólido está topológicamente desordenado cuando no presenta un ordenamiento estructural de largo alcance y, debido a las interacciones entre vecinos cercanos, sí existe uno de corto alcance. A estos materiales se les llama comúnmente como *no cristalinos*, dentro de los cuales se incluyen a los materiales porosos (presentan densidades menores que el sólido en bulto) y los amorfos (casi la misma densidad que su similar cristalino pero con diferente estructura atómica). En esta investigación sólo se estudiará la aleación Oro-Plata amorfa, dejando los sistemas porosos para investigaciones posteriores.

En concreto, la característica principal que distingue a un material estructuralmente ordenado de aquellos no cristalinos es el arreglo espacial en el que se encuentran los átomos que lo forman. Por esto, la forma más común de caracterizar a estos sólidos desordenados es mediante la Función de Distribución de Pares (PDF), la cual se define más adelante.

Los materiales amorfos se encuentran en estados termodinámicamente metaestables debido a que poseen mayor energía libre respecto de la fase cristalina a la misma temperatura y presión [11, 31]. Por esta razón, aún no se ha desarrollado una teoría matemáticamente rigurosa que describa la mayoría de las propiedades de los sistemas con desorden topológico. Sin embargo, al igual que en el desorden sustitucional, las descripciones fenomenológicas han permitido comprender algunas características de estos sólidos complejos y han dado lugar a la generación de modelos matemáticos como: el llamado *Continuous Random Network* (CRN), utilizado con cierto grado de éxito para describir el arreglo atómico de los semiconductores amorfos (como los formados por Carbono o Silicio), y el *Dense Random Packing* (DRP), que describe aleaciones metálicas amorfas (como Cobre-Zirconio) mediante el empaquetamiento de esferas rígidas en el espacio [27, 31, 36, 38].

Como referencia visual de este tipo de desorden, en la Figura 2.4, se muestran las diferencias estructurales entre el sistema cristalino de átomos de carbono en estructura diamante (Figura 2.4(a)) y el sistema de carbono amorfo poroso (Figura 2.4(b)). Estos aislantes han sido estudiados ampliamente por Romero Rangel [39] y Mejía Mendoza [40], enfocándose en la generación computacional de estas estructuras desordenadas.



(a) Carbono cristalino

(b) Carbono amorfo poroso. Tomado de Romero Rangel [39]

FIGURA 2.4. Desorden topológico. Comparación entre estructuras para un mismo elemento.

Una vez definidos los tipos y características más relevantes de los tipos de desorden, se especifica que en esta investigación se trabajará con la aleación desordenada Au_xAg_{100-x} para las mismas concentraciones atómicas a las reportadas por Green y Valladares [1] ($x = 0, 4, 13, 20, 30, 40$). En este caso, el desorden sustitucional se incluye como una forma de obtener información sobre los efectos del ordenamiento de corto alcance y su relación con las preferencias de agrupamiento de los átomos.

De igual forma, para la generación computacional de estructuras amorfas se decidió incluir el desorden sustitucional con la finalidad de introducir aleatoriedad en el proceso determinista de generación de las mismas, además de tener un mejor muestreo estadístico de las posibles configuraciones que se podrían tener en el material real, cristalino desordenado y amorfo.

2.2. Propiedades y caracterización

La formulación de modelos teóricos que intentan explicar los fenómenos físicos y el desarrollo de métodos numéricos para describirlos con gran precisión a través de las simulaciones computacionales, han permitido comparar entre los resultados teóricos y experimentales para diversas características materiales de interés. De esta manera, uno de los éxitos de las simulaciones es el poder de ofrecer resultados con una alta precisión numérica y en concordancia con las mediciones experimentales, incluso de predecir la existencia de nuevos materiales y propiedades igualmente novedosas si éstas aún no se han realizado.

Sin embargo, a diferencia de los datos experimentales obtenidos mediante las mediciones directas (o indirectas) de alguna propiedad específica en un material, en la mayoría de las simulaciones computacionales se obtienen valores numéricos que deben ser analizados e interpretados en el contexto de una teoría científica y posteriormente inferir su relación con alguna propiedad en particular. En este sentido, los cálculos teóricos requieren de un análisis profundo y muchas de las veces es posible extraer más información de ellos que la que se podría observar en las primeras lecturas.

En esta sección se detallan las propiedades físicas de interés para la realización de esta investigación, así como su relación con los datos obtenidos de las simulaciones. En el Capítulo 4 se detalla la metodología seguida para estudiar las aleaciones Oro-Plata mencionadas con anterioridad y los resultados obtenidos.

2.2.1. Electrónicas

Es un hecho que las propiedades macroscópicas de los sólidos están determinadas por la estructura y el tipo de enlace entre los átomos que los conforman. En estas escalas, las interacciones entre partículas son descritas por fuerzas electrostáticas tipo Coulomb, en las que la participación de los electrones es fundamental para la formación de la materia como la conocemos.

Una gran cantidad de propiedades relacionadas con la conductividad térmica y eléctrica en los materiales metálicos, fueron explicadas en 1900 con la teoría clásica del electrón libre en el modelo de Drude [41]. Sin embargo, uno de los fallos más grandes de este modelo era su predicción sobre el calor específico electrónico (c_{el}): se aseguraba que debía ser $3k_B/2$ por electrón (con k_B la constante de Boltzmann), mientras que los valores experimentales son mucho menores [2, 3, 11].

La versión mejorada de esta descripción de los electrones que predice adecuadamente el c_{el} es debida a Sommerfeld [42]. En este modelo, publicado en 1928, se reconoce que los electrones son partículas cuánticas que obedecen la estadística Fermi-Dirac debido al principio de exclusión de Pauli [2-4]. No obstante, para ciertos materiales, los valores predichos por el modelo de Sommerfeld continuaban siendo incorrectos, lo cual se debía a la aproximación de electrón libre contenida en el modelo.

De esta forma, en la actualidad se sabe que para comprender y explicar correctamente las propiedades físicas de los materiales, es necesario el estudio en detalle de las interacciones dentro del sólido, lo cual sólo es posible mediante la descripción precisa de los electrones en el marco de la teoría cuántica. Desafortunadamente, muy pocos sistemas tienen soluciones exactas dentro de esta teoría, siendo necesarias las soluciones numéricas para la mayoría de los sistemas. Sin embargo, los cálculos involucrados para materiales reales son altamente demandantes en términos computacionales, por lo que aún es necesario recurrir a ciertas aproximaciones para hacer solubles estos problemas.

Además, las simulaciones numéricas para el estudio de los sistemas desordenados es claramente más compleja debido a la falta de simetrías en el material. Por este motivo, la forma en que comúnmente se obtiene información sobre la estructura electrónica de los materiales es mediante el cálculo de la Densidad de Estados electrónicos (eDoS) $D(E)$, la cual se define más adelante e incluso es válida para todo tipo de material, cristalino o no. Así, en este trabajo se utilizará esta función para caracterizar las aleaciones desordenadas Oro-Plata y con ella obtener una relación con el c_{el} de la misma.

Es importante mencionar que la descripción termodinámica y mecánico-estadística de los materiales desordenados asociada a conceptos como *temperatura crítica*, *entropía de mezclado* o *parámetro de orden*, no se tratan en esta investigación, dejándose para estudios posteriores.

Estructura de Bandas y Densidad de Estados Electrónicos

Un resultado conocido de la teoría cuántica es que los electrones en un átomo ocupan estados energéticos discretos, es decir, que tienen energías permitidas y prohibidas para el sistema en que se encuentren. Por su parte, para el estudio de los electrones en un sólido perfecto, formado por 10^{23} átomos por mol, se tienen modelos basados en las simetrías traslacionales de los mismos y, debido a esto, el tratamiento matemático se vuelve soluble usando la teoría de Fourier para funciones periódicas. Con esta herramienta se introduce el concepto de *espacio recíproco* y de funciones de onda electrónicas de Bloch, mediante las cuales se expresan las energías permitidas para los electrones en un sólido como función de su vector de onda \mathbf{k} [3-6].

Las aplicaciones de este modelo dan origen a la conocida *teoría de bandas* de los sólidos la cual ha sido una de las herramientas básicas en el estudio de la estructura electrónica de los materiales. Como ejemplo, en la Figura 2.5 se muestra la estructura de bandas reportada en la literatura para dos sólidos: Cobre (Figura 2.5(a)) y Silicio (Figura 2.5(b)). Las bandas $E(\mathbf{k})$, graficadas a lo largo de direcciones que conectan puntos \mathbf{k} de alta simetría en el espacio recíproco, representan los estados electrónicos permitidos en el sólido, los cuales se van ocupando desde la energía más baja por todos los electrones disponibles en el material. De esta forma, las regiones sombreadas en ambas gráficas de la Figura 2.5 indican los estados electrónicos ocupados.

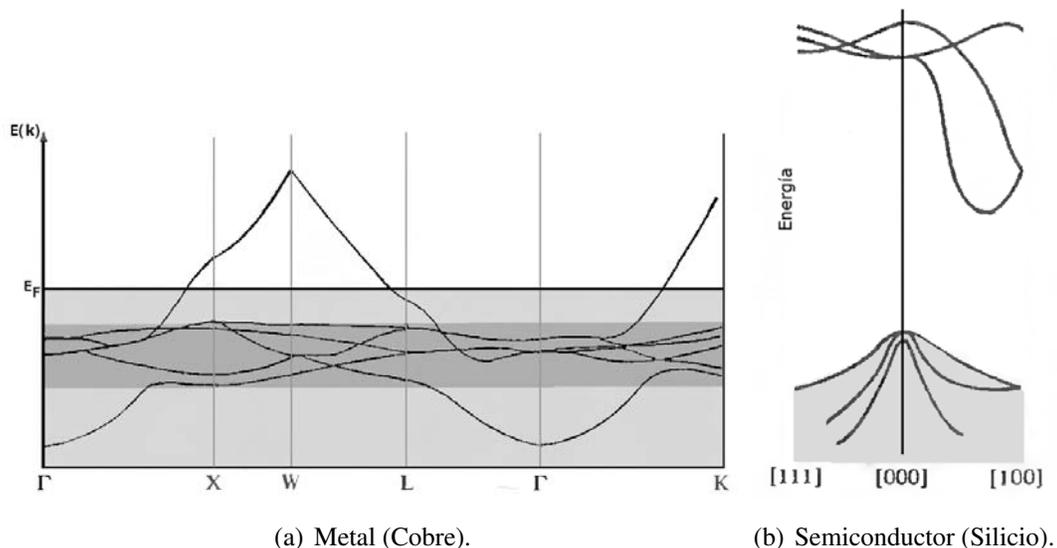


FIGURA 2.5. Estructura de bandas para dos materiales: metal (a) y semiconductor (b). En (a), las bandas con un sombreado más oscuro están asociadas a los orbitales d del cobre; el sombreado más claro, a los s . Adaptado de Ashcroft y Mermin [3].

Una vez que los niveles energéticos de más baja energía se han ocupado por todos los electrones, se pueden presentar dos situaciones:

1. Un número de bandas pueden estar parcialmente llenas. Cuando esto ocurre, en el espacio recíproco se forma una superficie que separa los estados electrónicos ocupados de los desocupados, a ésta se le llama *superficie de Fermi*. Consecuentemente, a la energía del nivel ocupado más alto se le conoce como *Energía de Fermi* (E_F). El cobre es un ejemplo que presenta estas bandas, como se muestra en la Figura 2.5(a).
2. Un cierto número de bandas están completamente ocupadas y otras se mantienen vacías (Ejemplo en la Figura 2.5(b)). La diferencia energética entre el nivel ocupado más alto y el desocupado más bajo es conocida como *brecha de energía*.

En el primer caso se tiene un material metálico ya que existen energías permitidas justo por arriba de la energía de Fermi. Es posible acceder a estas energías mediante el cambio en el vector de onda \mathbf{k} de los electrones a través de, por ejemplo, la aplicación de un campo eléctrico externo mínimo, logrando así movilidad en los electrones y la conductividad característica de un metal.

En el segundo caso, los estados energéticos por debajo de la brecha están todos ocupados, por lo que la pura aplicación de un campo eléctrico débil no podrá mover a los electrones, para ello es necesaria la promoción de algunos de ellos a estados por arriba de la brecha lo cual se logra, por ejemplo, mediante energía térmica. De esta forma y por tradición, se dice que el material es un semiconductor si el tamaño de la brecha es menor que 2 eV, de lo contrario, se trata de un aislante.

De esta forma, al analizar la estructura de bandas de un sólido se determina si se trata de un metal o un semiconductor. Sin embargo, una de las suposiciones de la teoría de bandas es la invarianza traslacional del material, situación que ya se ha mencionado no se cumple en los modelos de materiales reales. Por este motivo, una herramienta increíblemente útil para el estudio de la estructura electrónica de los sólidos, es la Densidad de Estados Electrónicos (eDoS).

La eDoS se define como el número de estados electrónicos disponibles por unidad de volumen V para la energía E_n de cada estado n . Matemáticamente, esto se expresa en la ecuación (2.2). Y ejemplos de eDoS para dos diferentes tipos de materiales, metal y semiconductor, se muestran en la Figura 2.6.

$$D(E) = \frac{1}{V} \sum_{E_n} \delta(E - E_n) \quad (2.2)$$

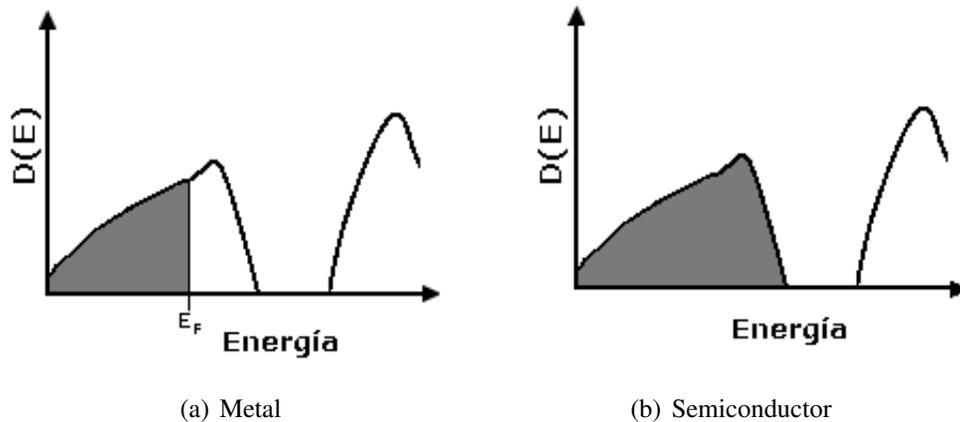


FIGURA 2.6. Densidad de Estados Electrónicos. La región sombreada representa los estados ocupados por electrones.

Como se observa en estos esquemas de la eDoS, la idea de las bandas se mantiene y, al ocupar estados electrónicos de más baja energía, se siguen aplicando los dos casos anteriores. En el caso de un sistema metálico (Figura 2.6(a)), una banda está parcialmente llena hasta llegar a la Energía de Fermi y se tienen estados disponibles por arriba de ella los que permiten la conducción electrónica. En el caso de un semiconductor (Figura 2.6(b)), una brecha energética separa a las dos bandas, de las cuales la de más baja energía está totalmente ocupada y la superior está totalmente vacía, siguiendo el mismo razonamiento de arriba para la posibilidad de movilidad electrónica en estos sistemas.

Implícitamente, en la discusión anterior se encuentra el hecho de que los electrones alrededor del nivel de Fermi son los principales responsables de la mayoría de las propiedades electrónicas de los materiales. Debido a este hecho, la Densidad de Estados en el Nivel de Fermi ($D(E_F)$) tiene un importante papel en los modelos para describir fenómenos electrónicos, desde la determinación del calor específico electrónico de un material hasta predecir la temperatura de transición al estado superconductor de algún sólido.

En resumen, la eDoS es útil para caracterizar la estructura electrónica de cualquier tipo de material, desde los cristales perfectos hasta los sólidos desordenados. Concretamente, en este trabajo se calculará la eDoS para la determinación de la $D(E_F)$ para el sistema cristalino desordenado Oro-Plata para la determinación del Calor Específico Electrónico de la aleación, concepto que se define a continuación.

Calor Específico Electrónico (c_{el})

Desde el punto de vista termodinámico [13], las segundas derivadas de la ecuación fundamental de un sistema describen las propiedades materiales del mismo, entre ellas se encuentran el Coeficiente de Expansión Térmica (cambio de volumen en un material al cambiar la temperatura a presión constante) y la Compresibilidad Isotérmica (cambio de volumen al cambiar la presión a temperatura constante). Estas cantidades son comúnmente medidas en los experimentos y sus discontinuidades a lo largo de diferentes procesos termodinámicos son descritas por las teorías de transiciones de fase.

La Capacidad Calorífica (C) de un material es una cantidad extensiva que se define como la cantidad necesaria de calor δQ para cambiar la temperatura T del sistema: $C = \delta Q/dT$. En particular, para procesos en los que permanecen constantes los parámetros externos como la presión o el volumen, se encuentra que la Capacidad Calorífica relaciona el cambio en la energía interna del sistema (ΔE) con el cambio en su temperatura (ΔT). Así, matemáticamente, la Capacidad Calorífica está dada por la ecuación (2.3):

$$C = \frac{dE}{dT} \quad (2.3)$$

De la misma forma, la magnitud intensiva asociada a la Capacidad Calorífica es denominada Calor Específico (c) y está relacionada a la primera mediante el número de partículas N que contiene el sistema de la siguiente forma:

$$c = \frac{C}{N} = \frac{1}{N} \frac{dE}{dT} \quad (2.4)$$

Un resultado conocido en la teoría clásica de los sólidos es el valor constante a altas temperaturas para el Calor Específico c , a saber $3k_B T$, lo que es conocido como la *ley de Dulong-Petit* (ver Figura 2.7). Sin embargo, el análisis termodinámico y los datos experimentales indicaban que c debe aproximarse a 0 cuando la temperatura también tiende a este valor [13].

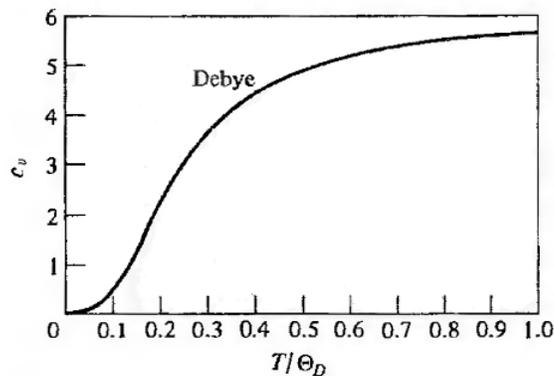


FIGURA 2.7. Calor Específico de los Sólidos. Adaptado de Ashcroft y Mermin [3]

Fue hasta la aplicación de la mecánica cuántica que este comportamiento fue entendido con base en el tratamiento de los átomos en el sólido como osciladores cuánticos. En la Figura 2.7 se muestra un esquema del Calor Específico como función de la temperatura, donde se observa la conocida Ley T^3 de Debye.

No obstante, a bajas temperaturas la descripción T^3 no se sigue, esto es debido a que la contribución al calor específico por parte de las vibraciones atómicas es menos relevante que la electrónica. De esta forma se encuentra que el Calor Específico c como función de la temperatura obedece la siguiente relación:

$$c = \gamma T + \alpha T^3 \quad (2.5)$$

donde los coeficientes γ y α representan las contribuciones electrónicas y vibracionales al Calor Específico, respectivamente. En los cálculos de este trabajo se tratará únicamente la parte electrónica.

Al ser una propiedad termodinámica, se puede encontrar una expresión para el coeficiente (γ) del Calor Específico Electrónico (c_{el}) en términos de propiedades intrínsecas del material al conocer la ecuación fundamental para los electrones del material. Así, en la derivación desarrollada en detalle en el Apéndice A, se muestra que c_{el} es proporcional a la Densidad de Estados en el Nivel de Fermi $D(E_F)$:

$$c_{el} = \frac{1}{N} \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F) T = \gamma T \quad (2.6)$$

El anterior resultado será asumido como válido para el caso de los metales nobles tratados en esta investigación, así como sus aleaciones. Esto debido a la similitud entre ambos elementos explicada al principio de este capítulo y a la configuración electrónica de los mismos, parecida a la de un gas de electrones libres.

De esta manera, al determinar la eDoS desde los cálculos de primeros principios se caracteriza la estructura electrónica de las aleaciones estudiadas. Además, mediante la $D(E_F)$ y la ecuación (2.6), es posible en principio determinar c_{el} y compararlo con las mediciones experimentales, intentando así explicar el comportamiento parabólico con la concentración de Oro observado en las aleaciones.

2.2.2. Estructurales

Función de Distribución de Pares (PDF)

Además de caracterizar a un material mediante sus propiedades electrónicas a través de la estructura de bandas o la eDoS, es necesario describirlo por su estructura topológica, entendida como la distribución espacial de los átomos que lo forman. Diversas técnicas experimentales, basadas en fenómenos de difracción como los rayos X, proporcionan información sobre la estructura de un material, y mediante ellas se determinan parámetros geométricos como el grupo de simetría espacial a la que pertenece, el parámetro de red de su estructura y la distancia interatómica del material. Sin embargo, los materiales topológicamente desordenados, al carecer de una estructura cristalina perfecta no tiene sentido caracterizarlos estructuralmente de esta forma.

Por este motivo, han surgido diversas funciones de distribución atómicas, reportadas en la literatura especializada en sistemas desordenados [27, 31, 35, 43], las cuales proporcionan conocimiento sobre la distribución espacial atómica en estos materiales. En principio, todas ellas contienen la misma información y, como se verá a continuación, es posible expresar algunas funciones en términos de otras.

La llamada Función de Correlación de Pares Atómicos, $\rho(r)$, alcanza valores máximos en los valores r para los cuales se tienen las distancias más probables de encontrar otros átomos a partir de uno escogido arbitrariamente. Más aún, para distancias interatómicas mucho mayores a las distancias de la tercera esfera de coordinación, en un material estructuralmente desordenado la $\rho(r)$ tiende al valor de la densidad numérica del material $\rho_0 = N/V$, con N el número de átomos dentro del volumen V .

Otra de las funciones más utilizadas para caracterizar las estructuras desordenadas es la Función de Distribución de Pares, $g(r)$, la cual se relaciona con $\rho(r)$ de la siguiente forma:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2.7)$$

de donde se cumple que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (2.8)$$

Como referencia visual de la función $g(r)$, en la Figura 2.8 se muestra la idea geométrica para un material topológicamente desordenado, en la que se observan las esferas de coordinación alrededor de un átomo dado que dan origen a las curvas típicas de una PDF [27, 31, 35, 43].

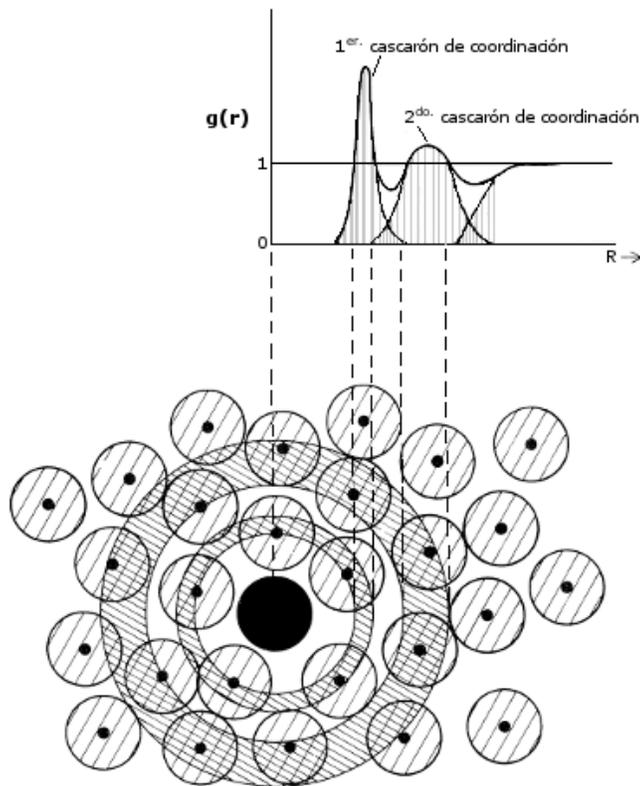


FIGURA 2.8. Esquema de PDF para un material amorfo. Adaptado de Ziman [27].

Además de las anteriores funciones, en la literatura se acostumbra reportar la llamada Función de Distribución Radial (RDF, por sus siglas en inglés) $J(r)$, la cual está definida en términos de $\rho(r)$ o $g(r)$ de la siguiente forma [43]:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 r^2 g(r) \quad (2.9)$$

la cual tiene un comportamiento parabólico en el límite de grandes distancias interatómicas:

$$J(r \rightarrow \infty) \approx 4\pi \rho_0 r^2 \quad (2.10)$$

Mediante esta última es posible calcular el número de coordinación promedio para el material amorfo. En la literatura [43], se encuentran reportadas diversas formas de calcular este número a partir de la $J(r)$. Estas formas dependen del tipo de sistema que se esté estudiando, y cada una tiene sus ventajas y desventajas, en este trabajo se utilizará aquella en la que se integra la función $J(r)$ sobre la primera esfera de coordinación, es decir, hasta su primer mínimo.

A manera de comparación, la $g(r)$ para un sistema con ordenamiento perfecto se caracteriza por tener picos muy pronunciados en las posiciones cristalinas como se muestra en la Figura 2.9. Los picos en esta función poseen un ancho tal que al calcular la función $J(r)$ se obtenga correctamente el número de vecinos próximos.

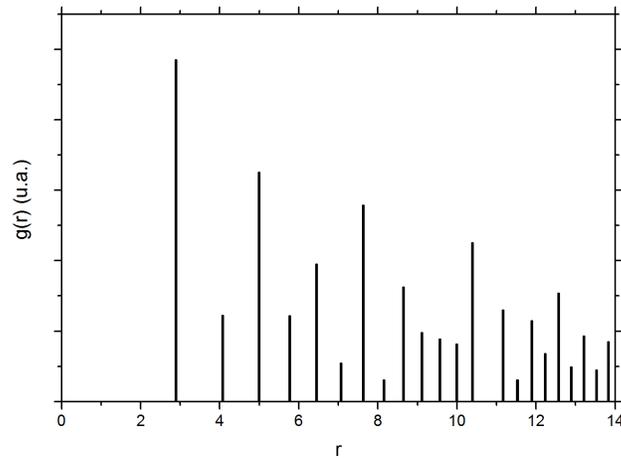


FIGURA 2.9. PDF para un material cristalino.

Con esta breve introducción se concluye la explicación de los conceptos en los que está basado este trabajo, así como las herramientas de caracterización electrónica y estructural para los materiales desordenados. En el siguiente capítulo se tratarán las herramientas matemáticas necesarias para realizar las simulaciones y su uso en el código empleado.

Capítulo 3

La Teoría de Funcionales de la Densidad

En este capítulo se explican los conceptos básicos de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), los fundamentos de la Dinámica Molecular (MD) y la implementación de ambos en el código utilizado en esta investigación.

3.1. La ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos

La teoría cuántica describe con gran precisión los fenómenos que ocurren en escalas atómicas, y debido a ello es la herramienta necesaria para el estudio de las propiedades de los materiales desde un enfoque de primeros principios o *ab initio* en el que idealmente no se recurra a parámetros obtenidos experimentalmente.

La ecuación de Schrödinger es la relación fundamental de la mecánica cuántica que describe las propiedades a estas escalas. Para una partícula, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

donde $\psi(\mathbf{r})$ es la función de onda de una partícula localizada en la posición \mathbf{r} , y el operador \hat{H} es el operador Hamiltoniano, que para el caso de un electrón sujeto a un potencial $V(r)$ está dado por:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) \quad (3.2)$$

donde m_e, p_e son su masa y el operador de momento lineal del electrón. De esta manera, la densidad de probabilidad de encontrar al electrón en la posición \mathbf{r} está determinada por $|\psi(\mathbf{r})|^2$, con la condición

de que la función de onda se encuentre normalizada:

$$\int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (3.3)$$

Sin embargo, para el estudio de sistemas formados por N electrones y M núcleos (cada uno de masa m_I conteniendo Z_I protones) es necesario que el Hamiltoniano de la ecuación (3.1) incluya los términos de la energía cinética para todos ellos, además de las interacciones núcleo-núcleo (V_{nn}), electrón-núcleo (V_{en}), y electrón-electrón (V_{ee}). Así, la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos es la siguiente:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \right] \Psi = E_{\text{total}} \Psi \quad (3.4)$$

donde:

$$\Psi = \Psi(\{\mathbf{r}\}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (3.5)$$

es la función de onda correspondiente a N electrones en las posiciones \mathbf{r}_i y M núcleos en las \mathbf{R}_I . Además:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.6)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.7)$$

$$V_{en} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (3.8)$$

donde los índices para electrones, i y j , corren desde 1 hasta N , y para los núcleos, I y J , hasta M .

En principio, el conocer todos los términos de la ecuación (3.4) es todo lo necesario para determinar las propiedades electrónicas de cualquier sistema. Sin embargo, un material está formado por $\sim 10^{23}$ átomos y resolver esta ecuación en forma exacta es imposible, por este motivo es necesario realizar aproximaciones para hacer más tratable este problema.

La primera es la comúnmente llamada *aproximación de Born-Oppenheimer*, que está fundamentada en el hecho de que la masa de los núcleos (m_I) es mucho mayor que la de los electrones (m_e), de esta forma la energía cinética nuclear es un término pequeño comparado con los demás de la ecuación (3.4). Además, es seguro asumir que los núcleos atómicos se encuentran en posiciones fijas que pueden formar estructuras cristalinas o amorfas, implicando que el potencial V_{nn} (ecuación (3.7)) sea una

constante (parametrizada por las posiciones nucleares conocidas \mathbf{R}_I y la carga de los núcleos Z_I).

Con estas consideraciones y utilizando las ecuaciones (3.6) y (3.8), la ecuación (3.4) queda de la siguiente forma:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.9)$$

donde se definió:

$$E = (E_{\text{total}} - V_{nn}) \quad (3.10)$$

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_I^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \quad (3.11)$$

Aún con esta aproximación, la ecuación (3.9) todavía tiene $3N$ variables, y resolverla sigue siendo una tarea difícil. La manera de reducir esta complicación es utilizar el concepto de densidad electrónica y, como se verá en la siguiente sección, mediante los Teoremas de Hohenberg y Kohn se asegura que esta nueva variable es todo lo que se necesita para determinar la energía y las propiedades del sistema multielectrónico en su estado base.

3.2. Fundamentos de la DFT

3.2.1. La densidad electrónica

Ahora, como es sabido, $|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)|^2$ es la densidad de probabilidad de encontrar simultáneamente al electrón 1 en la posición \mathbf{r}_1 , al electrón 2 en la posición \mathbf{r}_2 , y así sucesivamente. Sin embargo, en general nos interesa la probabilidad $P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r})$ de encontrar al electrón número 1 en el punto \mathbf{r} mientras que los demás $N - 1$ electrones y M núcleos pueden estar en cualquier lado. Esta expresión está dada por:

$$P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M \quad (3.12)$$

De esta forma, se define que la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ que indica la probabilidad de encontrar a cualquier electrón en la posición \mathbf{r} es:

$$n(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) + P(\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}) + \dots + P(\mathbf{r}_N = \mathbf{r}) \quad (3.13)$$

Debido a que los electrones son partículas indistinguibles, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$n(\mathbf{r}) = NP(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M \quad (3.14)$$

Además, al requerir que la función de onda de muchos cuerpos (3.5) esté normalizada:

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M = 1 \quad (3.15)$$

se tiene que la integral de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ sobre todo el espacio es igual al número de electrones N :

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.16)$$

Como se observa, la densidad electrónica (ecuación (3.14)) es una función definida en un espacio de únicamente 3 dimensiones, a diferencia de la función de onda de muchos cuerpos (ecuación (3.5)) en la que son necesarias $3(N + M)$ dimensiones para su completa definición. Esta es la gran ventaja que ofrece trabajar con la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, a diferencia de los métodos basados en la función de onda como en la teoría de Hartree-Fock [44]

3.2.2. Los Teoremas de Hohenberg y Kohn

El principio de la Teoría de Funcionales de la Densidad es que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuantes es una funcional de la densidad electrónica del estado base del sistema $n_0(\mathbf{r})$. De esta manera, la DFT está formulada como una teoría exacta para la solución de la ecuación de Schrödinger multielectrónica (ec. (3.9)) en la que la variable fundamental es la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ (ec. (3.14)) y no las funciones de onda $\Psi(\{\mathbf{r}\})$ (ec. (3.5)).

La demostración de la existencia de las funcionales se debe a dos teoremas de Hohenberg y Kohn [45], publicados en 1964, los cuales se enuncian a continuación [46]:

- **Teorema I.** Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ está determinado unívocamente, salvo una constante, por la densidad electrónica en el estado base $n_0(\mathbf{r})$.
- **Teorema II.** Es posible definir una funcional universal de la Energía $E[n]$ válida para cualquier potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$. Para un $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particular, la energía exacta del estado base del sistema es el mínimo global de esta funcional, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza la funcional corresponde a la del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

En la Figura 3.1 se muestra la representación esquemática de los Teoremas de Hohenberg y Kohn. Las flechas sencillas (\Rightarrow) denotan la solución usual a la ecuación de Schrödinger multielectrónica: a partir del potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ se encuentran las eigenfunciones $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ con las que se obtiene en particular la función $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ del estado base del sistema con la que se construye la densidad electrónica $n_0(\mathbf{r})$ correspondiente a este estado. Los teoremas de Hohenberg y Kohn ($\xleftrightarrow{\text{H-K}}$) permiten la relación entre $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ y $n_0(\mathbf{r})$.

$$\begin{array}{ccc} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\text{H-K}} & n_0(\mathbf{r}) \\ \Downarrow & & \Uparrow \\ \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) \end{array}$$

FIGURA 3.1. Representación esquemática del Teorema de Hohenberg y Kohn. Basado en Martin [46].

A continuación, se dan las demostraciones de ambos teoremas para el caso de que las funciones de onda no sean degeneradas [46-48].

■ Demostración del Teorema I.

Consideremos que existen 2 potenciales $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$ que son diferentes en más de una constante y que dan origen a la misma densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$. Los dos potenciales externos forman dos Hamiltonianos diferentes $\hat{H}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)}$, los cuales tienen diferentes funciones de onda para el estado base $\Psi^{(1)}$ y $\Psi^{(2)}$ (y que forman la misma densidad $n_0(\mathbf{r})$). Como $\Psi^{(2)}$ no es el estado base de $\hat{H}^{(1)}$ y las funciones de onda son no degeneradas, se sigue que:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.17)$$

El último término de la ecuación (3.17) puede escribirse como:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.18)$$

$$= E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

juntado este resultado con la ecuación 3.17, se obtiene:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

Por otro lado, al considerar de la misma forma a $E^{(2)}$ encontramos la misma ecuación (3.20) pero con los índices (1) y (2) intercambiados:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d\mathbf{r} \left[V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

Al sumar las ecuaciones (3.20) y (3.21) se llega a la desigualdad contradictoria:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (3.22)$$

Lo cual establece el resultado de que no pueden existir dos potenciales externos que difieran por más de una constante que den origen a la misma densidad electrónica del estado base. De esta forma se concluye que la densidad determina unívocamente el potencial externo salvo una constante.

■ Demostración del Teorema II.

Debido a que todas las propiedades electrónicas pueden ser determinadas a través de la densidad $n(\mathbf{r})$, en el esquema de Hohenberg-Kohn, es posible expresar a la energía total del sistema E_{HK} , conformada por la energía cinética T , la energía de interacción entre las partículas E_{int} (ec. (3.6)) y el potencial externo V_{ext} (ec. (3.8)), todas como una funcional de n :

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

$$= F_{\text{HK}}[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

donde

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] \quad (3.25)$$

La funcional $F_{\text{HK}}[n]$ (ec (3.25)) es universal en el sentido de que es la misma para todos los sistemas que involucren electrones, independientemente del potencial externo V_{ext} .

Ahora, consideremos un sistema con un potencial externo $V_{\text{ext}}^{(1)}$ en el Hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$ que da origen a una densidad del estado base $n^{(1)}(\mathbf{r})$. Se tiene entonces que el valor esperado de la energía para la función de onda del estado base $\Psi^{(1)}$ es:

$$E^{(1)} = E_{\text{HK}}[n^{(1)}] = \left\langle \Psi^{(1)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \Psi^{(1)} \right\rangle \quad (3.26)$$

Entonces, para una densidad diferente $n^{(2)}(\mathbf{r})$ (y el mismo potencial externo), se tiene una función de onda $\Psi^{(2)}$ ($\neq \Psi^{(1)}$) con una energía $E^{(2)}$. Por lo que:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (3.27)$$

De esta forma, el valor esperado de la energía en el esquema de Hohenberg-Kohn (ec. (3.24)) evaluada para la densidad del estado base correcta $n_0(\mathbf{r})$ es el valor mínimo entre todas las densidades $n(\mathbf{r})$ posibles.

De las demostraciones anteriores, se sigue que mediante el total conocimiento de la Funcional $F_{\text{HK}}[n]$ (ec. (3.25)), quedaría resuelto el problema de encontrar las energías permitidas en un sistema multi-electrónico inmerso en un potencial externo con tan solo describir la densidad electrónica $n_0(\mathbf{r})$, la cual es una función de únicamente 3 variables. Desafortunadamente, la forma de la funcional $E_{\text{int}}[n]$ en la ecuación (3.25) no se conoce con exactitud por lo que es necesario recurrir a diversas aproximaciones.

Además, los Teoremas de Hohenberg-Kohn sólo garantizan la existencia de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ que minimiza la energía global del sistema y la cual determina cualquier propiedad del mismo, pero no ofrecen forma alguna de encontrarla. De esta forma, la Teoría de Funcionales de la Densidad no hubiera encontrado aplicaciones prácticas en el corto plazo de no ser por la contribución de Kohn y Sham quienes ofrecieron una forma de encontrar la $n_0(\mathbf{r})$ correcta mediante un sistema auxiliar.

3.2.3. El sistema auxiliar de Kohn y Sham

En la actualidad, la DFT es el método más utilizado para los cálculos de estructura electrónica de los materiales en varias escalas, desde las nanopartículas hasta los sólidos. Sin embargo, como se mencionó antes, su aplicación en casos realistas no se hubiera dado sin el tratamiento de Kohn y Sham [49, 50] en 1965, el cual ofrece una forma de encontrar la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$ en un esquema de partículas independientes.

El método de Kohn-Sham asume que $n_0(\mathbf{r})$ del sistema original de partículas interactuantes es igual a la de algún sistema caracterizado por partículas no interactuantes. Esta suposición da origen a ecuaciones de partículas independientes dentro de un potencial efectivo que, en principio, son más sencillas de resolver. De esta manera, en la Figura 3.2 se muestra un esquema del sistema auxiliar de Kohn-Sham.

$$\begin{array}{ccccccc}
V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\text{H-K}} & n_0(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\text{K-S}} & n_0(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{\text{H-K}_0} & V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \\
\downarrow & & \uparrow & & \uparrow & & \downarrow \\
\Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) & & \psi_{i=1,N}(\mathbf{r}) & \Leftarrow & \psi_i(\mathbf{r})
\end{array}$$

FIGURA 3.2. Representación esquemática del sistema auxiliar de Kohn y Sham. H-K₀ indica el Teorema de Hohenberg-Kohn aplicado a las funciones de onda ψ_i para partículas independientes. Adaptado de Martin [46].

En este esquema se observa el vínculo entre la teoría Hohenberg-Kohn de un sistema de partículas interactuantes representadas por la función de onda del estado base $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ (izquierda de la flecha $\xleftrightarrow{\text{K-S}}$), y la descripción de Kohn-Sham de partículas independientes representadas a través de la función de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ (lado derecho de la flecha $\xleftrightarrow{\text{K-S}}$). Ambas descripciones dan como resultado la misma densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.

En concreto, en el esquema Kohn-Sham se trata de reescribir la expresión de la funcional de Hohenberg-Kohn para la energía $E_{\text{HK}}[n]$ (ec. (3.23)) en la siguiente forma:

$$E_{\text{KS}}[n] = T[n] + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{XC}}[n] + E_{\text{ext}}[n] \quad (3.28)$$

donde la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ está determinada por las funciones de onda de una partícula $\psi_i(\mathbf{r})$ de la siguiente forma:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.29)$$

$$\text{y } E_{\text{ext}}[n] = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}).$$

Además, la energía cinética en términos de $\psi_i(\mathbf{r})$ está dada por:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int d\mathbf{r} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.30)$$

y $E_{\text{H}}[n]$, conocida como la Energía de Hartree, está definida como:

$$E_{\text{H}}[n] = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.31)$$

que corresponde con la energía de interacción repulsiva de Coulomb entre la densidad electrónica consigo misma, es decir, E_{H} incluye una contribución de autointeracción que es necesario suprimir debido a que claramente no representa a un sistema real.

Los efectos de correlación e intercambio debidos a la interacción de muchos cuerpos y la corrección a la errónea autointeracción en la Energía de Hartree están agrupados en el término conocido como funcional de intercambio-correlación $E_{XC}[n]$. Se debe hacer notar que al comparar el esquema de Hohenberg-Kohn con el de Kohn-Sham, las funcionales $E_H[n]$ y $E_{XC}[n]$ en la ecuación (3.28) representan dos contribuciones a la funcional exacta $E_{int}[n]$ de la ecuación (3.23) y surgen debido a la consideración de partículas independientes en el esquema Kohn-Sham.

Hasta este momento, aun no se encuentra una forma explícita y exacta para la funcional $E_{XC}[n]$, la cual ha representado el mayor reto en la aplicabilidad de la DFT para sistemas reales. Sin embargo, retomando lo mencionado al inicio de este capítulo, las diversas aproximaciones que se han desarrollado para esta funcional han proporcionado resultados muy cercanos a los valores experimentales para diversos sistemas, a tal punto que la DFT es uno de los métodos más difundidos para el cálculo de estructura electrónica de los materiales.

Las ecuaciones variacionales de Kohn-Sham

La solución al sistema auxiliar de Kohn-Sham para el estado base involucra la minimización respecto a las funciones de un solo átomo $\psi_i(\mathbf{r})$ de la funcional de Kohn-Sham (ec. (3.28)):

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.32)$$

sujeto a las restricciones de ortonormalización de las funciones de onda ψ :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.33)$$

De las expresiones para $n(\mathbf{r})$ (3.29) y T (3.30), se tiene:

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}), \quad \frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.34)$$

y mediante el método de los multiplicadores de Lagrange con la restricción (3.33):

$$\delta \left[\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle - \varepsilon (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - \delta_{ii}) \right] = 0 \quad (3.35)$$

nos lleva a las ecuaciones de Kohn-Sham, las cuales son idénticas a la forma de la ecuación de Schrödinger de una partícula (3.1):

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.36)$$

donde ε_i son los eigenvalores y H_{KS} es el Hamiltoniano efectivo de Kohn-Sham:

$$H_{\text{KS}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{KS}} \quad (3.37)$$

con

$$\begin{aligned} V_{\text{KS}} &= V_{\text{ext}} + \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} \end{aligned} \quad (3.38)$$

En resumen, las ecuaciones de Kohn-Sham están dadas en términos de funciones de onda de un electrón ψ_i , los cuales sienten un potencial efectivo V_{KS} que incluye las contribuciones debidas a los núcleos V_{ext} y a las interacciones internas entre electrones, separadas convenientemente en términos conocidos V_{H} y los que incluyen los términos de intercambio y correlación V_{XC} .

Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham

Una vez encontrada la forma de las ecuaciones de Kohn-Sham (ec (3.36)), es necesario definir E_{XC} para el sistema de interés, ya que es el único término que no se conoce exactamente y, como se ha mencionado antes, se deben hacer aproximaciones para esta funcional. Cabe señalar que el construir funcionales de intercambio-correlación más exactas es un área de investigación activa, y su estudio en detalle está fuera del alcance de este trabajo de investigación.

La *aproximación local de la densidad* (LDA, por sus siglas en inglés) ha sido una de las más difundidas para estudiar un gran número de sistemas. En ella, se supone que la densidad electrónica n corresponde a un gas homogéneo de electrones, lo cual simplifica enormemente la realidad del ambiente electrónico en diversos materiales. Sin embargo, se ha demostrado que la aproximación LDA genera resultados correctos para un gran número de sistemas, desde metálicos hasta semiconductores.

El siguiente paso en la aplicación del esquema Kohn-Sham en los cálculos de sistemas reales es resolver las ecuaciones (3.36). Esto podría presentar un problema a primera vista debido al siguiente argumento circular intrínseco en este esquema: se debe conocer la densidad electrónica para determinar el potencial efectivo, el cual a su vez es necesario para encontrar la densidad electrónica adecuada.

La manera de resolver esto es mediante un ciclo autoconsistente, el cual se esquematiza en la Figura 3.3

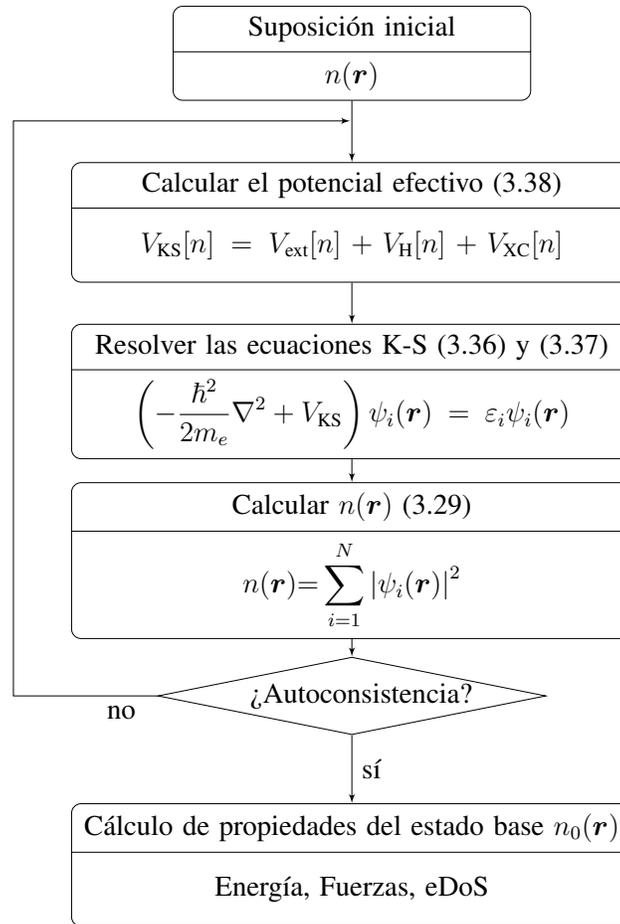


FIGURA 3.3. Esquema del ciclo autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

El diagrama anterior explica lo siguiente: se propone una densidad de inicio $n(\mathbf{r})$ mediante la cual se calcula el potencial efectivo V_{KS} , con éste se resuelven las ecuaciones Kohn-Sham para obtener una nueva densidad, con la cual se calcula un nuevo potencial efectivo y así sucesivamente. Este proceso continúa hasta que la densidad final obtenida de la solución de las ecuaciones Kohn-Sham sea similar a la calculada un paso anterior. En este momento se ha alcanzado la autoconsistencia y la densidad electrónica obtenida de esta forma corresponde a la del estado base, con la que se determinan las propiedades electrónicas de los materiales.

La forma en que se construye la densidad electrónica a partir de funciones de onda de una partícula, depende de la implementación de la teoría en los diversos códigos *ab initio* disponibles. Entre las formas más comunes se encuentran los basados en orbitales numéricos y en funciones analíticas como ondas planas o funciones gaussianas. Cada una es diferente y tienen sus respectivas ventajas y desventajas; en este trabajo se utilizaron orbitales numéricos.

Pseudopotenciales

Debido a que en el esquema Kohn-Sham es necesario construir una densidad de prueba inicial $n(\mathbf{r})$ mediante las funciones de onda de una partícula, es de esperar que para la correcta evaluación de n para obtener la densidad exacta del estado base $n_0(\mathbf{r})$ se deben incluir todos los electrones en el sistema. Esto eleva el cálculo computacional para la mayoría de los sistemas de interés de estudio por la DFT.

Por este motivo, la formulación de pseudopotenciales es vital para el análisis de estos materiales. Este esquema que se basa en la observación que los electrones más externos, llamados *de valencia* son los responsables de los enlaces y las propiedades electrónicas de los materiales. Así, por lo general, los cálculos para determinar las densidades en el sistema sólo involucran electrones de valencia, mientras que los demás son considerados parte del llamado *core*.

En la práctica, la densidad electrónica construida por los electrones del core se determina una única vez al inicio de los cálculos, con ella se construye un potencial efectivo para los electrones de valencia, el cual es llamado pseudopotencial. Esto permite la aplicabilidad de la DFT para sistemas conteniendo la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica.

Además, dentro del pseudopotencial, es posible considerar efectos importantes para elementos pesados, específicamente los efectos relativistas son incluidos dentro de este esquema, optimizando los cálculos en estos átomos y ofreciendo resultados precisos y confiables para los mismos.

Con esta discusión se finaliza la introducción a la DFT. Los criterios de convergencia para el ciclo autoconsistente y demás datos que se han dejado afuera de esta sección y que son específicas para cada sistema, se indican en la sección del método en el Capítulo 4.

3.3. Dinámica Molecular *ab initio*

La Dinámica Molecular es una técnica de simulación computacional en la que se encuentra el movimiento de partículas de masa M_I a través de la solución numérica de ecuaciones de movimiento Newtonianas (3.39):

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \mathbf{F}_I [\{\mathbf{R}_I(t)\}] \quad (3.39)$$

usando generalmente el algoritmo de Verlet con un tiempo de paso discreto Δt :

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) + \mathbf{R}_I(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \mathbf{F}_I [\{\mathbf{R}_I(t)\}] \quad (3.40)$$

La extensión a sistemas cuánticos se debió a Car y Parrinello [51]. En esta extensión a los métodos de la DFT, las fuerzas sobre los núcleos son calculadas a partir del gradiente de la densidad electrónica del estado base, y con ellas se calcula el movimiento de los átomos en un material, logrando de esta manera ampliar la aplicación de la DFT a más sistemas y situaciones reales.

Por otro lado, en una simulación de Dinámica Molecular convencional, la energía total E , el volumen del sistema V y el número de partículas N se mantienen constantes, lo que se conoce como el ensamble microcanónico. De igual forma, es posible hacer simulaciones en el ensamble canónico en el que las constantes en la dinámica son N , V y la Temperatura T , lo que representa de mejor manera algunos de los experimentos sobre los sistemas reales [33, 34, 37, 46, 52].

Como es de esperar, diversas formulaciones para la Dinámica Molecular en el ensamble NVT han sido desarrolladas a lo largo de los años, sin embargo la formulación de Nosé [53, 54] y Hoover [55], la cual está basada en la construcción de una función Lagrangiana extendida (con más grados de libertad), es actualmente la más usada. Esto es debido a que el promedio de las variables estáticas (como T , V y N) en la formulación extendida Nosé-Hoover es igual al promedio de las mismas variables en el ensamble canónico, situación que no se presenta en otros esquemas. A la parte extendida de la función Lagrangiana se le asocia el término *termostato* de la Dinámica Molecular.

En la práctica, la selección adecuada del tiempo de paso Δt en el algoritmo de Verlet está determinada por la masa de los átomos del sistema y de la parametrización del termostato en el esquema Nosé-Hoover. Esta determinación es sumamente importante para el éxito de una simulación de este tipo, así como para la solución numérica de las ecuaciones de movimiento. Ya que de ser muy pequeño, los átomos no se alcanzarían a mover lo suficiente como para observar fenómenos físicos relevantes; y si es muy grande, se corre el riesgo de obtener posiciones atómicas que alteren de forma significativa las fuerzas interatómicas y éstas den lugar a movimientos no representativos de la realidad.

3.4. DFT en el código *DMol*³

Una vez definido el contexto teórico en que se fundamenta esta investigación, a continuación se explica la implementación de la DFT en el código empleado *DMol*³ [56-59], el cual es un código para cálculos *ab initio* desarrollado por Dassault Systèmes BIOVIA.

En el aspecto electrónico, en este código las funciones de onda independientes ψ_i están calculadas numéricamente para cada orbital electrónico centrado en cada núcleo, y son utilizadas para construir la densidad electrónica de prueba y seguir el esquema autoconsistente de Kohn-Sham. Además, otros orbitales numéricos con un momento angular mayor pueden ser considerados dentro de la construcción

de la densidad, estas funciones son llamadas *de polarización* y ofrecen libertades variacionales con las que se puede mejorar la descripción de $n_0(\mathbf{r})$. También es posible hacer cálculos con espín no restringido, en los que se utilizan diferentes orbitales espaciales para cada espín del electrón y son necesarios para sistemas con un número impar de electrones de valencia.

Para las aproximaciones a la funcional de intercambio-correlación, el código incluye las aproximaciones LDA (con la parametrización de Vosko, Wilk y Nusair [60] (VWN)) y la *aproximación del gradiente generalizado*, GGA, por sus siglas en inglés (Perdew, Burke y Ernzerhof [61] y Perdew *et al.* [62]). Los efectos relativistas escalares [63] son introducidos a través de los pseudopotenciales *vpsr* [64] y *dspp* [65].

Todos los cálculos de esta tesis se basan en la aplicación de condiciones de frontera periódicas en una celda unitaria, la cual contiene un número definido de átomos ocupando posiciones establecidas con anterioridad. Para simular un sistema real, se debe realizar una *optimización geométrica*, la cual es un proceso iterativo en el que las coordenadas de los átomos son ajustadas de tal forma que la estructura se encuentre en un punto estacionario en el que la suma de fuerzas interatómicas sea nula. Por otro lado, el código permite realizar Dinámica Molecular en los ensambles *NVE* y *NVT* en el esquema Nosé-Hoover con diferentes tipos de termostatos [53-55, 66].

Con esta discusión se tienen todas las herramientas teóricas para el análisis de la estructura electrónica de la aleación desordenada Au_xAg_{100-x} , así como el método para generar estructuras amorfas a través del método *undermelt-quench* [67], explicado en el siguiente capítulo, utilizando Dinámica Molecular de primeros principios y la Teoría de Funcionales de la Densidad. Así, a continuación se estudian los métodos y presentan los resultados de esta investigación.

Capítulo 4

Método y Resultados

Como ya se ha mencionado, el objetivo de esta investigación es el estudio del sistema desordenado Au_xAg_{100-x} . El trabajo consta de dos partes: la primera es el estudio de la Densidad de Estados Electrónicos (eDoS) de la aleación desordenada cristalina para las concentraciones atómicas: $x = 0, 4, 13, 20, 30, 40$, y su relación con el Calor Específico Electrónico (c_{el}) medido a bajas temperaturas por Green y Valladares [1] para las mismas concentraciones. La segunda parte se enfoca en la generación de una estructura amorfa para las concentraciones atómicas $x = 25, 50$, mediante Dinámica Molecular y el método *undermelt-quench*, así como la caracterización de las estructuras usando la Función de Distribución de Pares (PDF).

En general, los métodos empleados en los cálculos de primeros principios involucran representar al material por una celda primitiva, la cual contiene el número mínimo de átomos en posiciones determinadas de tal forma que simulen adecuadamente la densidad real del material, y en el caso de sistemas cristalinos, su grupo espacial de simetría. El enfoque utilizado en el presente trabajo se basa en el esquema de las *superceldas*, definidas como la construcción de una celda de mayor tamaño que la primitiva con un número mayor de átomos. Esta elección ofrece diversidad en el estudio de estructuras y materiales complejos, además de proporcionar más datos para una mejor estadística de los mismos.

A continuación se detallan la metodología, los parámetros utilizados en los cálculos, y los resultados obtenidos para ambos sistemas desordenados. Los resultados computacionales fueron obtenidos utilizando programas contenidos en Dassault Systèmes BIOVIA. Los cálculos *ab-initio* fueron realizados con el código DMol³ (2016) y las figuras fueron generadas mediante el programa BIOVIA Materials Studio [58-60, 63-66, 68-71].

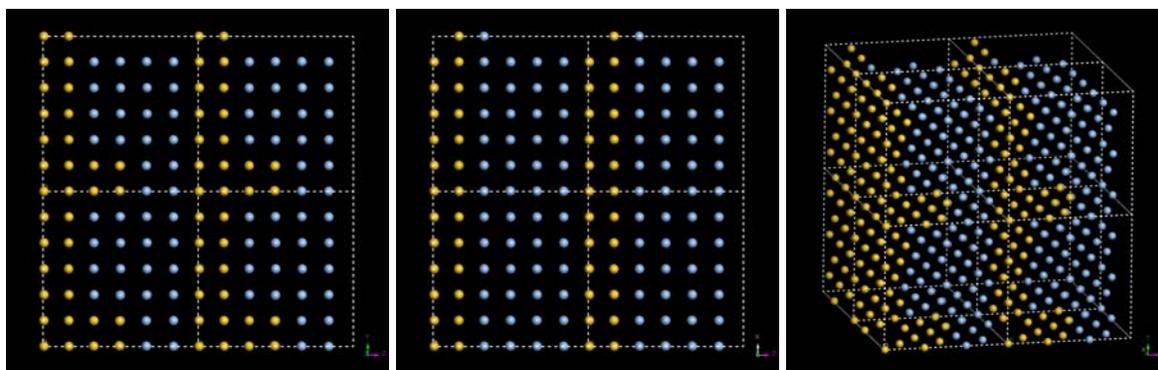
4.1. Celdas Cristalinas

4.1.1. Construcción

Para el sistema cristalino Au_xAg_{100-x} se estudiaron las concentraciones atómicas siguientes: $x = 0, 4, 13, 20, 30, 40$. Se partió de una celda primitiva con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) de 4 átomos de Plata, la cual fue multiplicada 3 veces en cada dirección para obtener una supercelda de 108 átomos de Plata. El parámetro de red de esta supercelda es de 12.2580 \AA (3 veces el indicado en la Tabla 1.1).

Utilizando un programa escrito por Rodríguez Aguirre [72], basado en el de Santiago Cortés [21], se sustituyeron aleatoriamente átomos de Plata por átomos de Oro según la concentración atómica requerida en la aleación. Con la finalidad de ajustar la densidad de cada supercelda a la reportada experimentalmente (ec. (1.1)) [24], se modificaron los parámetros de red de la supercelda manteniendo la estructura cúbica y las posiciones atómicas fraccionarias.

Este método de construcción fue repetido para generar 4 superceldas de cada concentración. En este punto es necesario mencionar que una de las estructuras generadas para el sistema $Au_{40}Ag_{60}$ (Muestra III) presentaba claramente un orden de corto alcance (ver Figura 4.1) en el que los átomos se rodearon de su misma especie. Aunque el enfoque de la presente investigación es sobre materiales desordenados, se decidió conservar esta muestra y analizar los efectos de este ordenamiento en las propiedades electrónicas, los cuales se detallan más adelante.



(a) Vista desde el eje-X.

(b) Vista desde el eje-Y.

(c) Vista fuera de los ejes.

FIGURA 4.1. $Au_{40}Ag_{60}$ Muestra III. Supercelda con orden de corto alcance repetida 2 veces en cada dirección.

Para todas las aleaciones construidas, se realizó una optimización de geometría en la que se fijaron los parámetros de celda, aristas y ángulos, permitiendo que los átomos se acomodaran en su posición más estable. En la Tabla 4.1 se reportan la densidad y el parámetro de red de la supercelda de cada aleación estudiada, y en la Figura 4.2 se muestran algunas de las celdas ya optimizadas.

TABLA 4.1. Sistema cristalino. Parámetros de las superceldas construidas.

Sistema cristalino FCC Au_xAg_{100-x} [x en % at]	Densidad [g/cm ³]	Parámetro de red [Å]
$Au_{00}Ag_{100}$	10.5052	12.2580
$Au_{04}Ag_{96}$	10.8237	12.2571
$Au_{13}Ag_{87}$	11.6330	12.2560
$Au_{20}Ag_{80}$	12.2839	12.2534
$Au_{30}Ag_{70}$	13.1034	12.2486
$Au_{40}Ag_{60}$	14.0110	12.2422

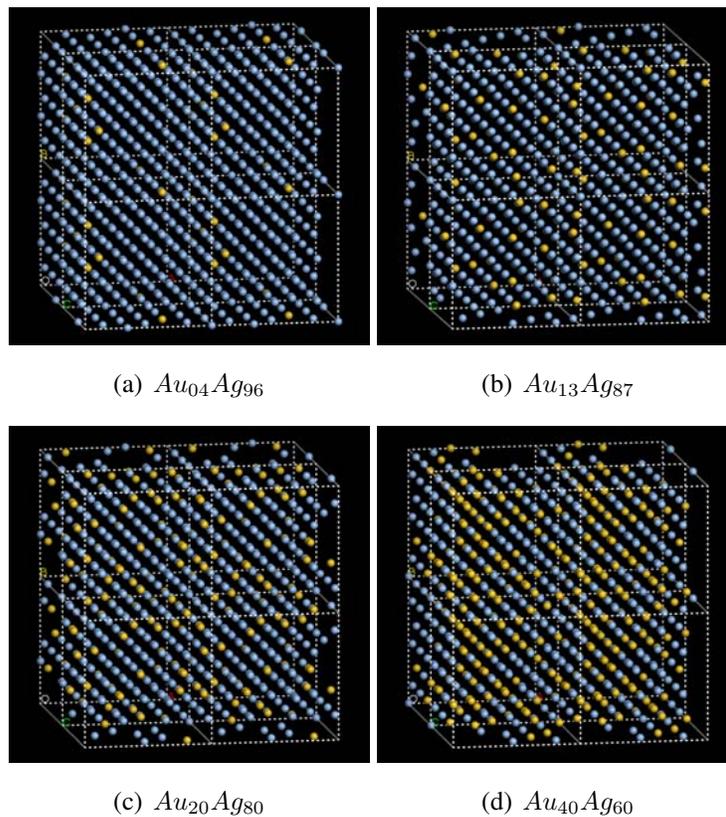


FIGURA 4.2. Superceldas cristalinas optimizadas repetidas 2 veces en cada dirección.

4.1.2. Parámetros de la simulación

Como se mencionó en los Capítulos 1 y 3, los efectos relativistas afectan principalmente a los orbitales electrónicos del *core* e indirectamente a los electrones de valencia en los átomos pesados, específicamente para el Oro y la Plata, éstos son más fuertes en el primero que en el segundo. La importancia de incluirlos en los cálculos de primeros principios es el sistema Oro-Plata fue estudiada recientemente por Jones, Piccinin y Stampfl [23]. Por este motivo, en nuestros cálculos se incluyeron correcciones relativistas escalares [63] a través del pseudopotencial *vpsr* [64].

El tratamiento electrónico fue con espín no-restringido. Para lograr una mejor representación de la densidad electrónica a un costo computacional razonable, se utilizó una base *dnd* en la que se consideran dos orbitales numéricos extra para los orbitales de valencia (*4d* y *5s* para la Plata, *5d* y *6s* para el Oro) y una función de polarización (*5p* y *6p* para la Plata y el Oro respectivamente). Se eligió trabajar con la funcional LDA de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [60] debido al ambiente electrónico *quasi-homogéneo* alrededor de los iones. Además, la funcional LDA ha sido reportada por Grabowski, Hickel y Neugebauer [73] en dar buenos resultados para el cálculo de propiedades termodinámicas de los metales puros, y para propiedades electrónicas en aleaciones de metales de transición por Galván Colín [74].

La convergencia energética de los ciclos autoconsistentes fue de 1×10^{-6} Ha y se consideró una ocupación térmica de los electrones de 0.005 Ha. En el espacio recíproco se escogió una malla Monkhorst-Pack de $2 \times 2 \times 2$ correspondiente a una distancia de 0.04 \AA^{-1} de separación entre puntos *k*. El radio de corte para la integración numérica de los orbitales de ambos elementos fue de 4.5 \AA .

Para las optimizaciones geométricas, los criterios de convergencia fueron: 1×10^{-5} Ha, $0.002 \text{ Ha \AA}^{-1}$ y 0.005 \AA para la energía, fuerza interatómica y desplazamiento máximo, respectivamente.

4.1.3. Resultados y discusión

En adelante, las aleaciones se escribirán únicamente indicando numéricamente la concentración prescindiendo de la especie atómica, en la que el primer número indica la concentración atómica de Oro y el segundo de la Plata. Así, por ejemplo, el sistema $Au_{40}Ag_{60}$ se expresará como 40-60.

Para estudiar la estructura electrónica de las aleaciones, se calculó la eDoS total y parcial por átomo para todas las superceldas construidas, y las correspondientes a cada concentración fueron promediadas. Las eDoS totales obtenidas de este análisis se encuentran en la gráfica de la Figura 4.3, mientras

que las parciales se encuentran en las Figuras 4.4 (orbital s), 4.5 (orbital p) y 4.6 (orbital d). Para todas ellas, en el recuadro interior se muestra la variación de $D(E_F)$.

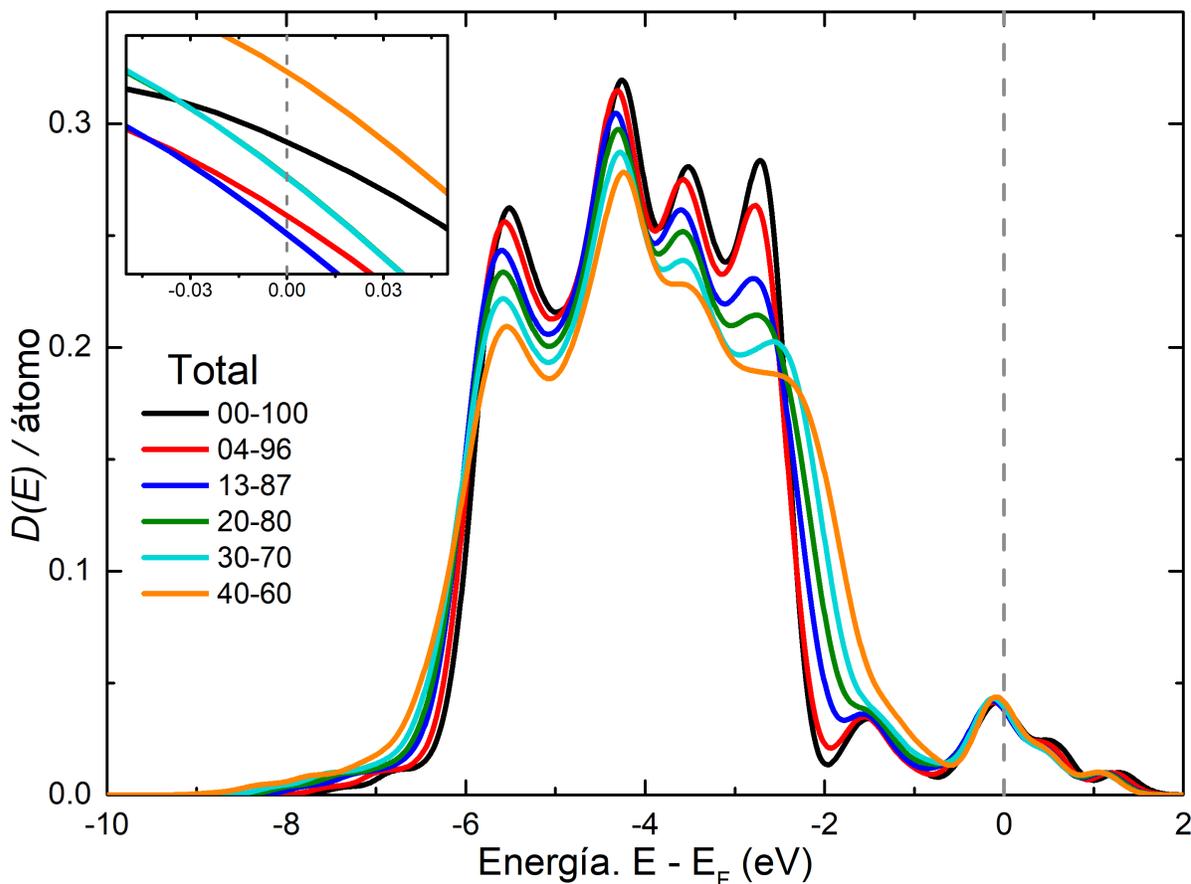


FIGURA 4.3. Comparación de la eDoS total para las concentraciones estudiadas. Las curvas mostradas en el recuadro para las concentraciones 20-80 y 30-70 están traslapadas una sobre otra alrededor del nivel de Fermi.

En esta gráfica la línea negra corresponde a la eDoS de Plata pura, cuya forma es característica de los metales de transición: una superposición de una banda asociada con orbitales d en el intervalo desde -6 eV hasta -2 eV con otra banda que se extiende desde -8 eV hasta incluso después del nivel de Fermi, generalmente identificada con orbitales sp [2, 3, 6]. Como se verá más adelante a través de las eDoS parciales calculadas, las similitudes entre el Oro y la Plata ocasionan que la forma de estas contribuciones no se modifiquen significativamente a lo largo de las concentraciones estudiadas, manteniendo una banda d localizada y una sp extendida energéticamente.

Además, conforme aumenta la concentración de Oro en las aleaciones, es de esperarse que la eDoS sea cada vez más parecida a la del metal puro. Esta afirmación se refleja en el ensanchamiento de la banda asociada a los orbitales d y la consecuente disminución en la altura de la misma para mayores

concentraciones de Oro, lo que se confirma con los parámetros calculados por otros métodos en el modelo de Friedel para los metales de transición [6].

En este punto es necesario aclarar que, para el análisis del sistema 40-60, se incluyó la celda con orden de corto alcance discutida al inicio de esta sección (ver Figura 4.1). Sin embargo, en la Figura 4.3 no es posible apreciar alguna variación significativa en la eDoS total para este sistema respecto a las demás concentraciones.

Por otro lado, con la finalidad de estudiar las variación en $D(E_F)$ en los orbitales s , p y d , se calcularon las densidades de estado parciales por número total de átomos para cada especie atómica, esto siguiendo la misma metodología para la eDoS total de promediar sobre todas las contribuciones. Estos resultados se presentan en las Figuras 4.4 (orbital s), 4.5 (orbital p) y 4.6 (orbital d). En cada uno de los recuadros se muestra un acercamiento al Nivel de Fermi indicado con la línea punteada.

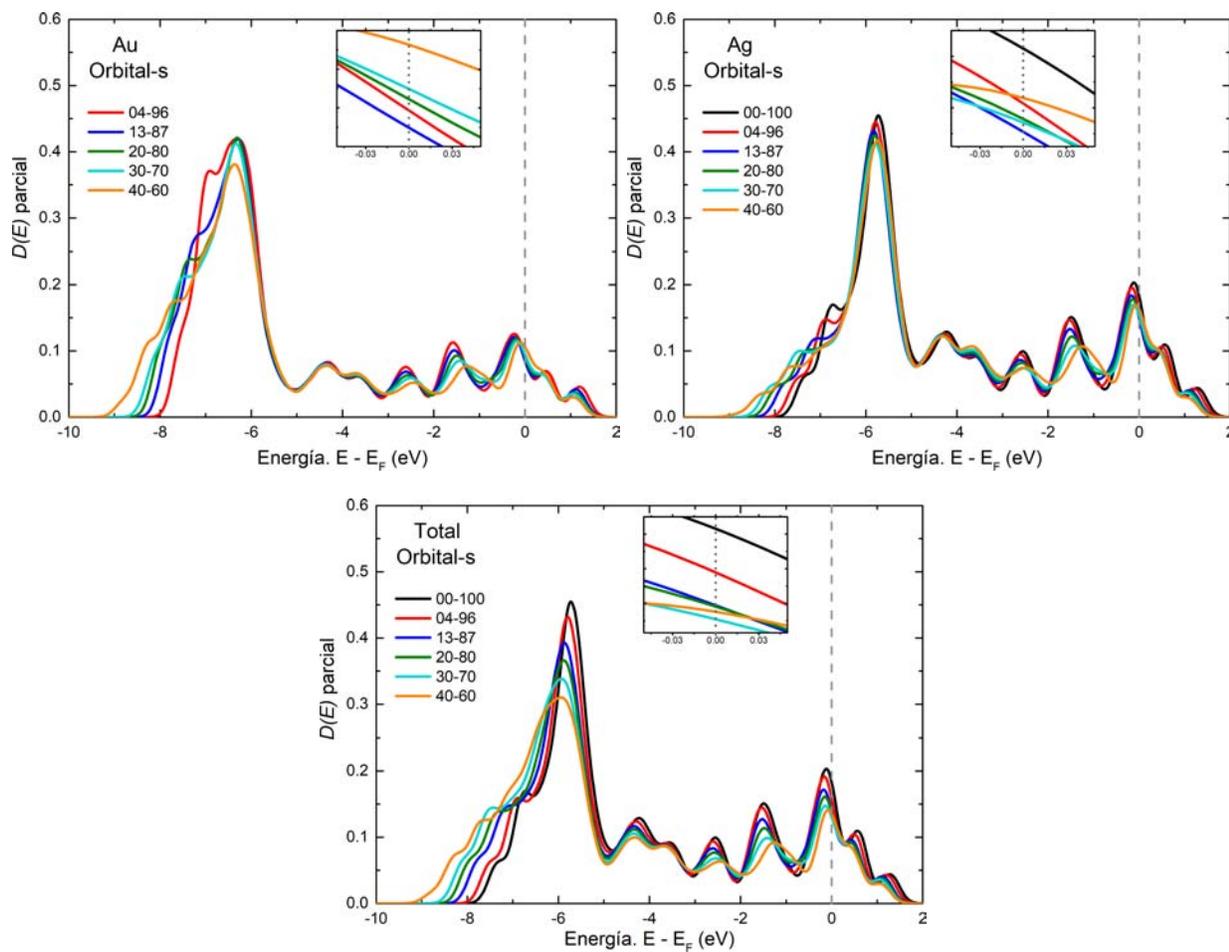


FIGURA 4.4. eDoS parcial. Contribución de los orbitales s .

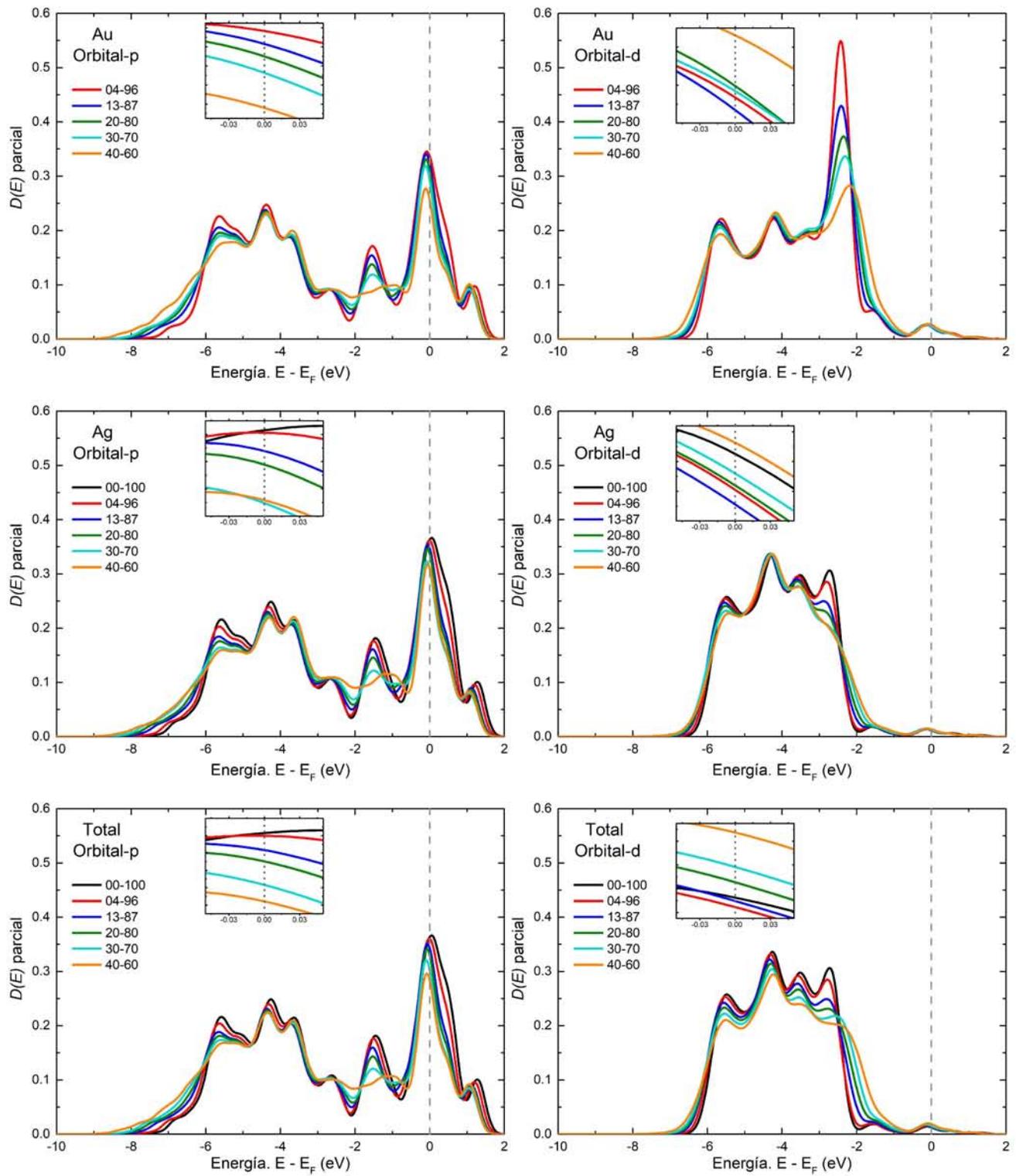


FIGURA 4.5. eDoS parcial.
Contribución de los orbitales p .

FIGURA 4.6. eDoS parcial.
Contribución de los orbitales d .

Para saber la contribución de cada orbital s , p , y d a la eDoS total de la Figura 4.3, en la Figura 4.7 se muestran las gráficas de la eDoS total y parcial por átomo.

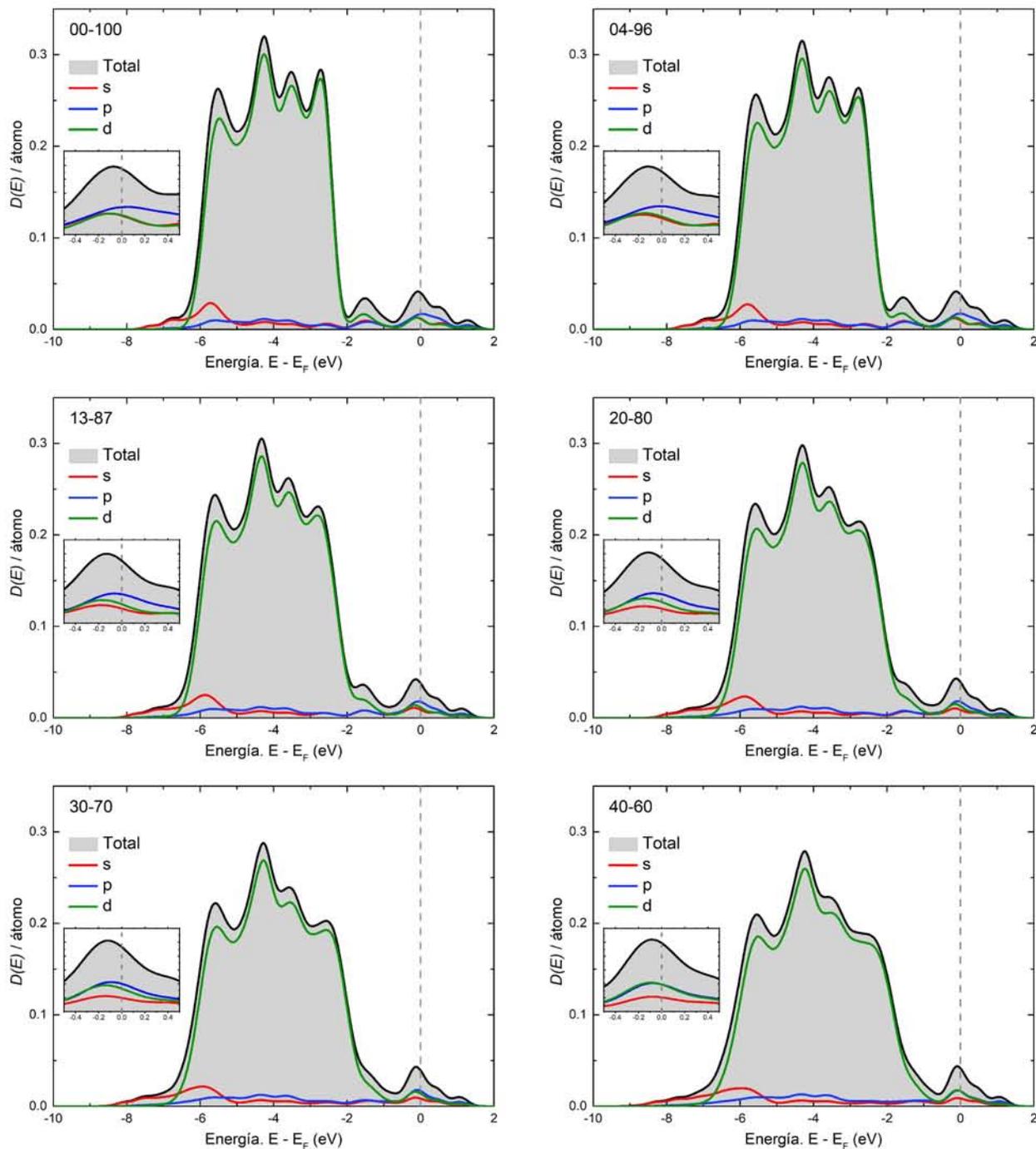


FIGURA 4.7. eDoS total y parcial por átomo para las concentraciones estudiadas. En los recuadros correspondientes a las concentraciones 00-100 y 04-96 se traslapan las curvas de los orbitales s y d ; para la 40-60, los p y d .

Al igual que en la eDoS total (Fig. 4.3), las eDoS parciales (Fig 4.4, 4.5 y 4.6) no cambian significativamente de forma entre las diferentes aleaciones. En estas gráficas, se confirma que la mayor parte de la banda d se mantiene localizada desde -7 eV a -2 eV para todas las concentraciones, mientras que las bandas s y p se extienden desde -10 eV y -8 eV, respectivamente.

La única variación perceptible en la forma de las eDoS parciales se observa en las gráficas de la contribución de los orbitales p para el sistema 40-60 (Fig. 4.5). En este caso, alrededor de 1 eV por debajo del Nivel de Fermi se observa la tendencia a perder el pico el cual está presente en las demás concentraciones. Esto se debe a la consideración de la estructura con orden de corto alcance de la Figura 4.1 dentro de los promedios para el cálculo de las eDoS. Salvo este caso, las eDoS tienen la misma forma para todas las concentraciones, y no es posible identificar algún otro efecto sobre las eDoS debido al orden de corto alcance de este sistema.

Además, se debe recordar que los orbitales p provienen de la inclusión de funciones de polarización en los cálculos (ver sección 4.1.2). De esta manera se encuentra una relación en las características de los estados desocupados (correspondientes a las funciones de polarización) con el orden de corto alcance en el que los átomos se rodean de su misma especie atómica. El análisis de este fenómeno se dejará para futuras investigaciones ya que está fuera del enfoque principal de este trabajo.

Continuando con el análisis de las eDoS parciales, en las gráficas de la Figura 4.7 se observa que la Densidad de Estados en el nivel de Fermi $D(E_F)$ tiene contribuciones de los orbitales s , p y d . Específicamente, en los recuadros internos de estas gráficas (Fig. 4.7) se observa que las variaciones en la $D(E_F)$ de los orbitales d son más notables que las de los otros orbitales, observación coherente con los resultados mostrados en la Figura 4.6. Más aún, la contribución de los orbitales s a la $D(E_F)$ (Fig. 4.4) tampoco es monótona con la concentración de oro, a diferencia de los orbitales p (Fig. 4.5) para los que $D(E_F)$ disminuye conforme la concentración de oro en la aleación aumenta.

Estas peculiaridades, nos llevan a analizar detalladamente la Densidad de Estados en el nivel de Fermi (Fig. 4.3). Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 4.8, en donde se observa que la $D(E_F)$ no varía de una forma lineal con la concentración de Oro, lo cual es un comportamiento diferente al esperado, ya que con las características similares entre ambos elementos y el hecho de que la forma de las eDoS no cambie significativamente de forma entre sus aleaciones, podría suponerse una dependencia lineal para la $D(E_F)$ con la composición.

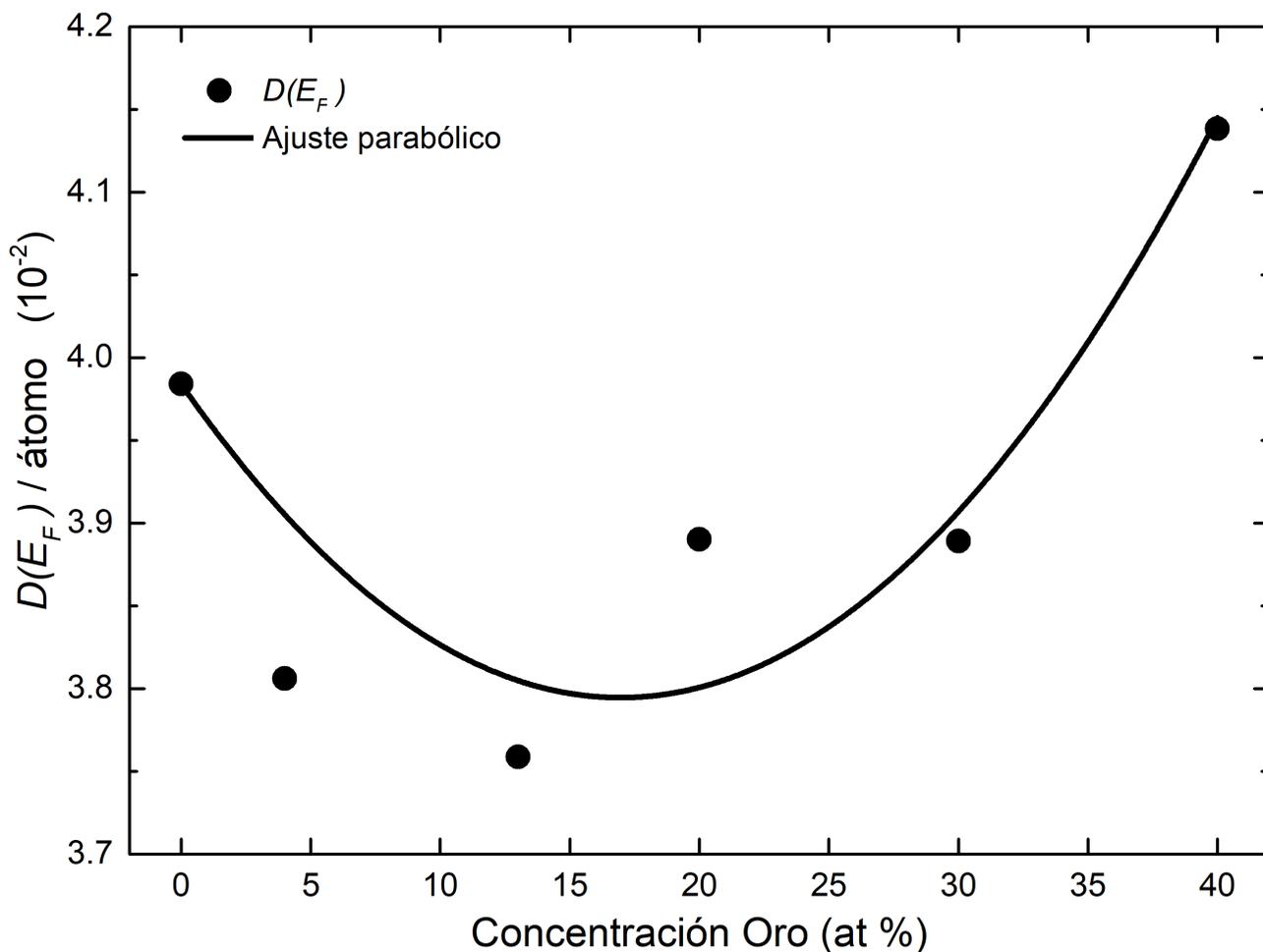


FIGURA 4.8. $D(E_F)$ como función de la concentración atómica del Oro en la aleación.

Más aún, basándose en la ecuación (2.6) expresada a continuación, este resultado sugiere que nuestros datos pueden ser utilizados para explicar las mediciones del Calor Específico Electrónico de Green y Valladares [1], quienes fueron los primeros en realizar estas mediciones para el sistema Oro-Plata (Fig. 1.4), cuyos resultados se muestran de nuevo en la Figura 4.9. Cabe mencionar que éstos fueron confirmados independientemente por Martin [25] que extendió el intervalo de concentraciones estudiadas, y por Davis y Rayne [26] que incluyó mediciones de aleaciones ternarias con Cobre.

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{3N} k_B^2 D(E_F) T \quad (2.6)$$

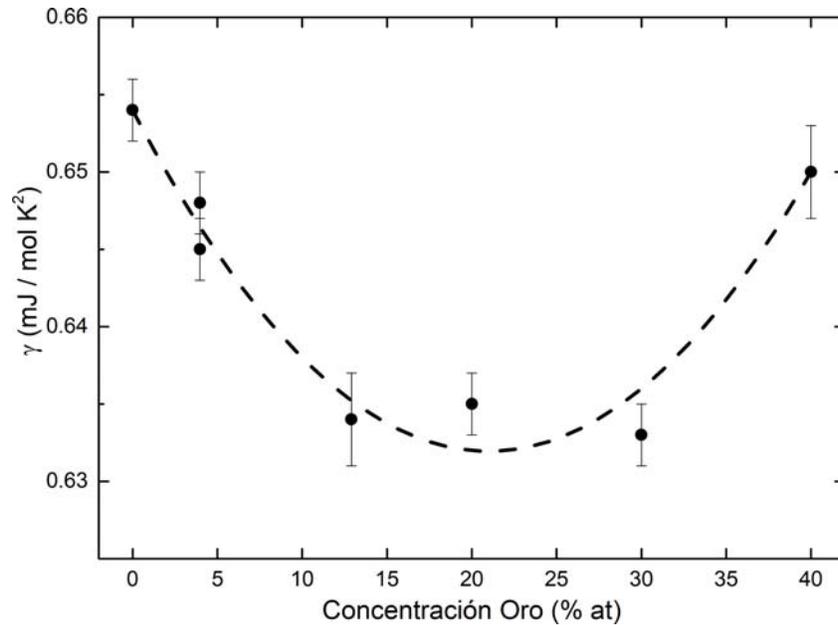


FIGURA 4.9. Calor Específico experimental de la aleación Au_xAg_{100-x} .

Así, se decidió comparar las gráficas de los datos de Green y Valladares (Fig. 4.9) con los obtenidos en este trabajo (Fig. 4.8), normalizando los datos al valor de la Plata pura. Esta gráfica se muestra en la Figura 4.10.

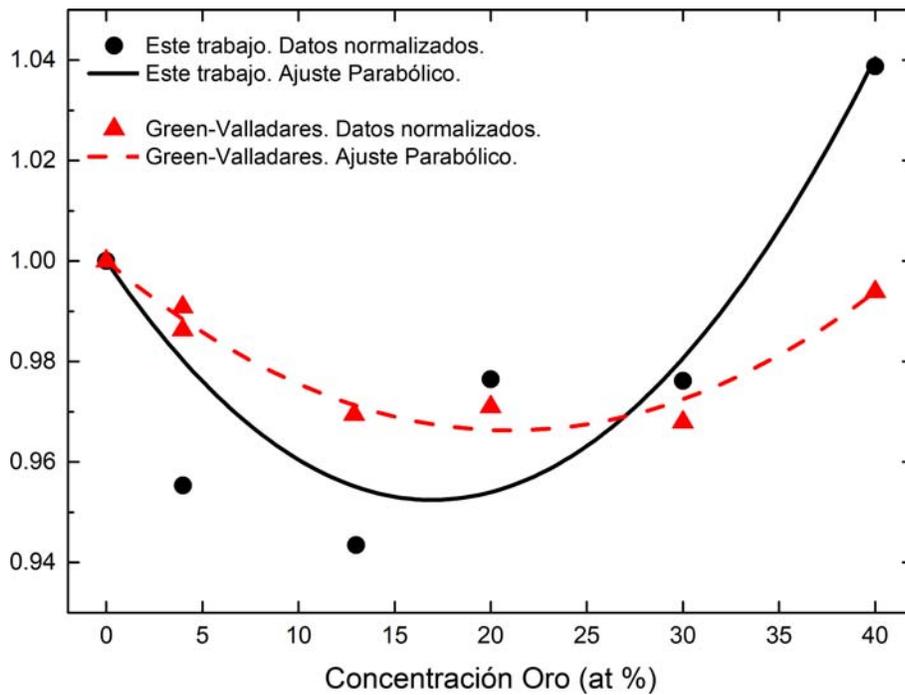


FIGURA 4.10. Comparación entre los datos de Green y Valladares con los obtenidos en el presente trabajo normalizados al valor de la Plata pura.

Al comparar ambas gráficas se encuentra que nuestros resultados únicamente describen cualitativamente los datos obtenidos por Green y Valladares, teniendo una gran discrepancia para las concentraciones de Oro de 4, 13, y 40 at %, sin embargo no deja de ser sorprendente que el comportamiento de la $D(E_F)$ no sea lineal con la concentración. En este sentido, nuestros resultados contradicen la hipótesis de linealidad en las teorías que dos autores propusieron para explicar los datos experimentales: la teoría de Stern [75] basada en la descripción de estados electrónicos ocasionados por impurezas, y la teoría de Haga [76] que considera a las interacciones electrón-fonón como las principales responsables del comportamiento parabólico del c_{el} .

A pesar de que los datos encontrados para $D(E_F)$ no explican en su totalidad las mediciones del c_{el} de las aleaciones a bajas temperaturas, el comportamiento no lineal reportado en este trabajo y su comparación cualitativamente favorable con los datos experimentales, arrojan indicios de que la suposición sobre las propiedades termodinámicas a bajas temperaturas de los metales nobles pueden ser analizadas desde un esquema de primeros principios con resultados satisfactorios. Por otro lado, aunque Green y Valladares determinaron también la temperatura de Debye, en este trabajo no se incluyó el cálculo del espectro vibracional de las aleaciones. Esto es debido a que ese tipo de cálculos demandan mayores recursos computacionales y por este motivo se dejarán para un trabajo futuro.

Como parte final de esta sección, a continuación se analizarán las consecuencias que tiene la configuración espacial de los átomos en la energía de enlace E_b para los sistemas estudiados. Específicamente se hará énfasis en el sistema con el orden a corto alcance referido en la Figura 4.1.

La energía de enlace E_b está definida como la diferencia entre la energía total del sistema para cierta configuración de átomos que forman el sólido (E_{total}) y una de referencia considerada como la energía del sistema cuando los átomos se encuentran separados una distancia infinita entre ellos ($E_{aislado}$), es decir, aislados [2, 47, 71]. Matemáticamente, para un sistema de M átomos, E_b se expresa de la siguiente manera:

$$E_b = E_{total} - M E_{aislado}, \quad (4.1)$$

y para un sistema estable, $|E_{total}| < M|E_{aislado}|$ por lo que $E_b < 0$ siempre.

Así, al considerar E_b para todas las muestras de cada concentración, es posible determinar la estabilidad relativa entre las configuraciones atómicas de cada supercelda. Siguiendo este razonamiento, en la Tabla 4.2 se muestran las energías de enlace para los sistemas estudiados, así como la diferencia máxima entre ellas. Se debe resaltar que todas las E_b reportadas en la tabla corresponden a las estructuras obtenidas después del proceso de optimización y son calculadas a $T = 0$ K.

De este análisis se observa que la diferencia máxima para los sistemas 04-96, 13-87, 20-80 y 30-70 es del orden de 10^{-2} eV, una variación muy pequeña comparada con la del sistema 40-60 que es

TABLA 4.2. Energías de enlace que muestran la estabilidad relativa entre diferentes configuraciones para cada concentración.

Sistema <i>Au-Ag</i> [% at]	Energía de enlace E_b [eV]				Diferencia máxima [eV]
	Muestra I	Muestra II	Muestra III	Muestra IV	
04-96	-387.72314	-387.72569	-387.73977	-387.72982	0.01663
13-87	-403.43795	-403.48564	-403.48132	-403.47834	0.04769
20-80	-415.88600	-415.93556	-415.94441	-415.93205	0.05841
30-70	-431.41287	-431.45710	-431.39254	-431.41713	0.06456
40-60	-448.34699	-448.15613	-447.39540	-448.15263	0.95159

aproximadamente 14.7 veces mayor que la correspondiente al sistema 30-70. En detalle, la diferencia máxima para el sistema 40-60 ocurre para la muestra III con una energía de enlace de -447.39540 eV, y la I con -448.34699 eV. La muestra III corresponde a la celda con ordenamiento de corto alcance reproducida en la Figura 4.1, mientras que la muestra I se presenta en la Figura 4.11.

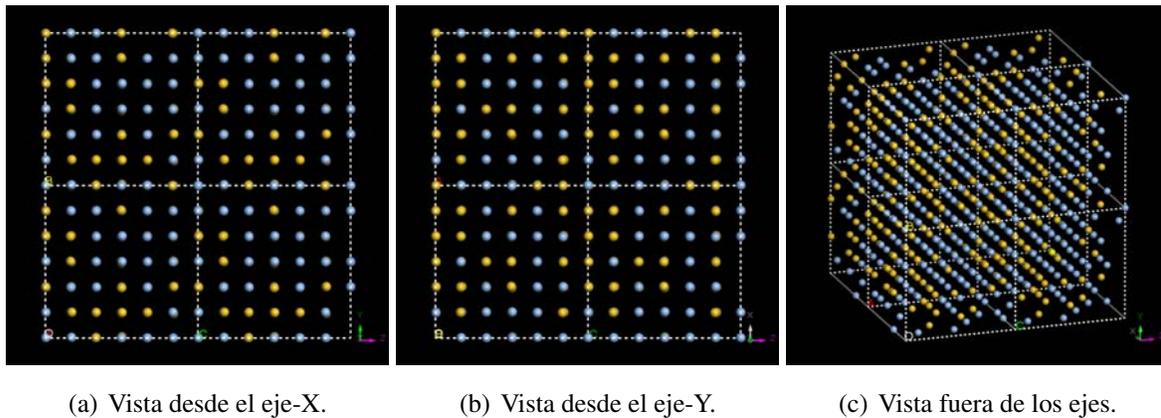


FIGURA 4.11. $Au_{40}Ag_{60}$ Muestra I. Supercelda con E_b mínima. (Repetida 2 veces en cada dirección).

Es necesario un estudio más detallado de la contribución del orden de corto alcance en las aleaciones [77-81], sin embargo este análisis se encuentra fuera del alcance de esta tesis, por lo que con estos resultados se concluye la parte del desorden sustitucional en las aleaciones cristalinas. A continuación se estudiarán los sistemas que incluyen el desorden topológico.

4.2. Celdas amorfas

Esta sección está únicamente enfocada a la generación computacional y caracterización de estructuras con desorden topológico. Para la generación de estructuras amorfas se siguió el método utilizado en el grupo de trabajo, el cual ha demostrado dar excelentes resultados en generar estructuras amorfas tanto de semiconductores [67, 82-86], como de materiales metálicos [21, 72, 74, 87, 88]. Para estos últimos, el método consiste en partir de una estructura inestable y utilizar Dinámica Molecular en el proceso denominado *undermelt-quench*, en el cual se calienta linealmente la muestra hasta llegar por debajo de la temperatura de fusión T_f (o temperatura de solidus en el caso de aleaciones), para posteriormente enfriarla hasta llegar a temperaturas cercanas a 0 K. La estructura obtenida es optimizada y caracterizada mediante su Función de Distribución de Pares (PDF).

4.2.1. Metodología para la generación de estructuras amorfas

En concreto, en el presente trabajo se generaron estructuras amorfas para las aleaciones $Au_{25}Ag_{75}$ y $Au_{50}Ag_{50}$, denotadas en lo que sigue como 25-75 y 50-50, respectivamente. Siguiendo el método descrito arriba, se partió de una supercelda cúbica con estructura tipo diamante conteniendo un total de 216 átomos de plata, y al igual que en el caso cristalino, se sustituyeron algunos de éstos por átomos de oro de manera aleatoria según la concentración requerida. Debido a la falta de datos experimentales para las aleaciones amorfas Oro-Plata, los parámetros de red fueron modificados para obtener una celda cúbica con estructura diamante que tuviera la misma densidad que su respectiva fase cristalina, FCC, de acuerdo a la ecuación (1.1).

De esta forma, se construyeron 4 superceldas para el sistema 25-75 y 2 para el 50-50. En la Tabla 4.3 se indican la densidad y el parámetro de red, así como las temperaturas de solidus para ambas aleaciones [12].

TABLA 4.3. Parámetros de las superceldas para generar las estructuras amorfas.

Sistema	Densidad [g/cm ³]	Parámetro de red [Å]	Temperatura solidus T_f [K]
25-75	12.6929	15.4355	1277
50-50	14.9227	15.4157	1308

Continuando con el método antes descrito, en 100 pasos se calentó de manera lineal cada muestra desde 300 K hasta unos grados por debajo de la temperatura solidus correspondiente (ver Tabla 4.3),

manteniéndola constante en un cierto número de pasos, continuando con un enfriamiento lineal hasta llegar a una temperatura alrededor de 0 K. Este proceso es conocido como *undermelt-quench* [67], y en la Figura 4.12 se muestra un esquema idealizado del mismo.

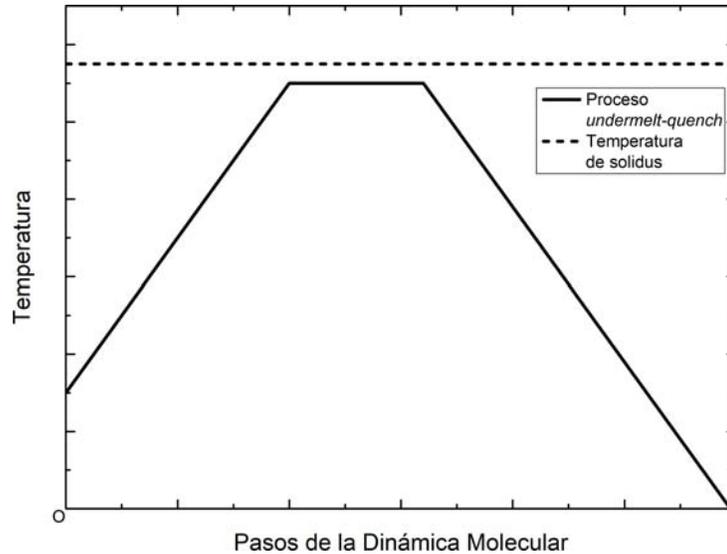


FIGURA 4.12. Esquema idealizado del proceso conocido como *undermelt-quench*.

Las celdas obtenidas después del proceso fueron optimizadas y de esta forma se encontraron las estructuras amorfas reportadas y caracterizadas mediante su PDF en la sección de resultados. Se debe enfatizar que este método de generación de materiales amorfos no intenta emular alguno de los procesos experimentales de fabricación [11, 31], sino producir estructuras comparables a las reales o predecirlas en el caso que aún no exista esta información.

4.2.2. Parámetros de la simulación

Para la Dinámica Molecular (MD, por sus siglas en inglés) se utilizó el ensamble canónico denotado como NVT, en el que se permite al sistema intercambiar energía con sus alrededores a una cierta temperatura específica, así se mantienen constantes el número de átomos (N), el volumen (V), y la Temperatura (T) de la supercelda. En este ensamble el control de la temperatura está determinado mediante un termostato tipo Nosé-Hoover Simple (N-H) [53-55], el cual relaciona la energía cinética de los átomos con la temperatura requerida para cierto paso de la DM.

Debido a que el termostato N-H genera una dinámica determinista [53-55, 71], para el paso inicial de la MD fue utilizado un programa desarrollado por Rodríguez Aguirre [72] y Santiago Cortés [21]

en el que a cada átomo de la supercelda se le asigna una velocidad aleatoria tomada de una distribución Maxwell-Boltzmann a una temperatura de 300 K. La velocidad de los átomos en los pasos subsecuentes es asignada mediante el termostato N-H a la temperatura deseada.

De esta manera, para las aleaciones 25-75 y 50-50, el proceso *undermelt-quench* se inició con una temperatura de 300 K continuando con un calentamiento lineal de 100 pasos a una tasa de 9.7 K/paso y 10 K/paso hasta llegar a una temperatura de 1260.3 K y 1290 K respectivamente y se mantuvieron constantes por 20 y 100 pasos correspondientemente. En el enfriamiento se utilizó la misma variación en la temperatura hasta alcanzar una temperatura final de 9 K y 10 K para los mismos sistemas.

Otro de los parámetros importantes en la Dinámica Molecular es el tiempo de paso. De manera general, para su determinación se sugiere considerar las frecuencias de vibración del sistema a estudiar [71], sin embargo, investigaciones previas [21, 67, 72, 74, 82-87] han demostrado que un tiempo igual a: $3(M_{\min}/5)^{1/2}$ fs, donde M_{\min} es la masa de la especie atómica más ligera (en unidades de masa atómica, u), genera buenas estructuras amorfas de materiales metálicos. Así, para las aleaciones estudiadas, $M_{\min} \approx 107.9$ u. corresponde a la Plata, con lo que se obtiene un tiempo de paso de 13.8 fs.

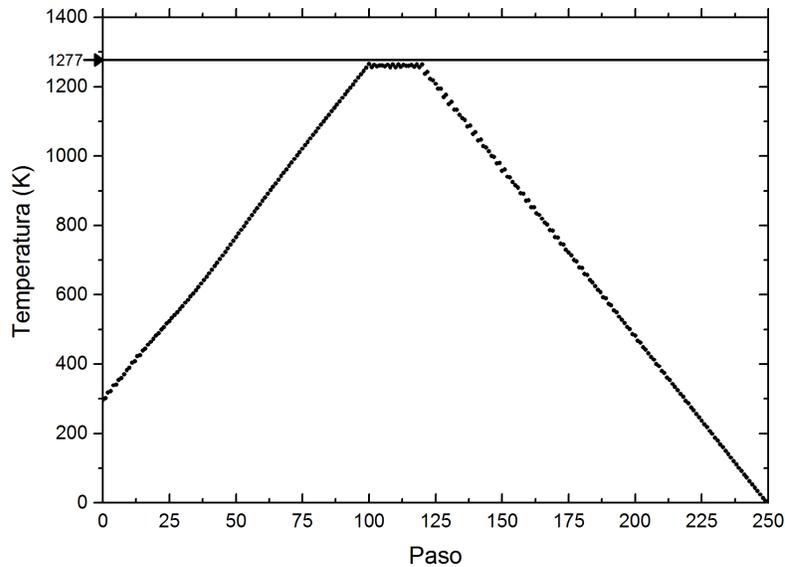
El tratamiento de los electrones fue con espín no-restringido, una base *dnd*, la funcional LDA-VWN, y una ocupación térmica de los electrones equivalente a 0.005 Ha. El radio de corte de las funciones atómicas de la base para ambos átomos fue de 4.5 Å, y la convergencia de los ciclos auto-consistentes fue de 1×10^{-5} Ha utilizando una malla Monkhorst-Pack de $2 \times 2 \times 2$. Mientras que para las optimizaciones, los valores de convergencia entre ciclos fueron los mismos que para el caso cristalino: 1×10^{-5} Ha, $0.002 \text{ Ha } \text{Å}^{-1}$ y 0.005 Å para cambio de energía, fuerza y desplazamientos máximos, respectivamente.

A diferencia de los cálculos realizados para las celdas cristalinas, en este caso no fue posible realizar los cálculos mediante el pseudopotencial *vpwr* debido al número de átomos dentro de la supercelda. En cambio, basándose en investigaciones previas sobre estructuras metálicas amorfas en el grupo de trabajo [21, 74, 87], se utilizó un pseudopotencial que incluye correcciones relativistas llamado *dspp* (Density Functional Semicore Pseudopotential) [65] que permite manejar una mayor cantidad de átomos en los cálculos de MD. Este pseudopotencial tiene radios de corte de 1.56 Å y 1.70 Å para la Plata y el Oro, respectivamente.

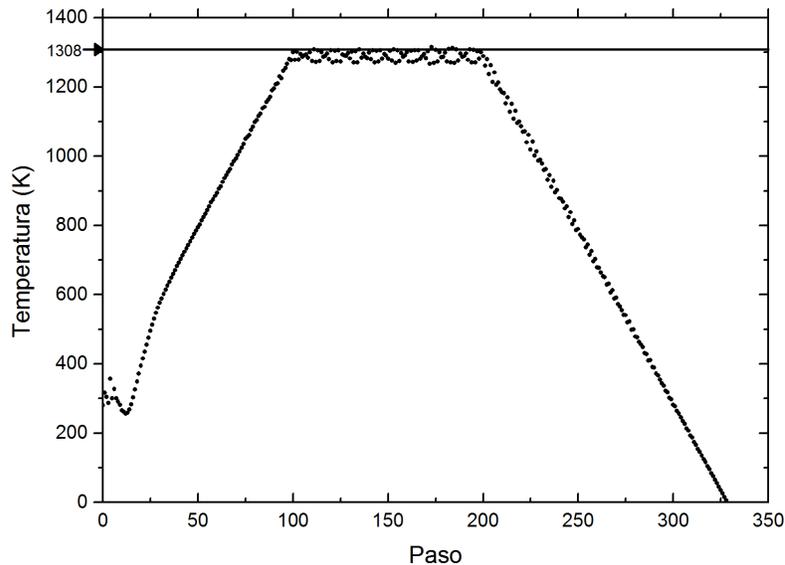
4.2.3. Resultados y discusión

La evolución de la temperatura en cada paso de la DM para el proceso *undermelt-quench* es muy similar para todas las estructuras estudiadas, por lo que en la Figura 4.13 sólo se muestra una de

ellas para cada concentración. Es importante destacar que, a pesar de que las fluctuaciones en la temperatura a lo largo de la DM son comunes al usar el termostato N-H [53] (ver inicio de la DM para el sistema 50-50 y la zona intermedia a temperatura constante de la Figura 4.13), se logró tener un control preciso sobre la temperatura en las dinámicas realizadas (comparar con el esquema de la Figura 4.12), facilitando llegar a temperaturas muy cercanas al solidus de la aleación y favorecer un mayor movimiento de los átomos sin llegar a licuar el sistema.



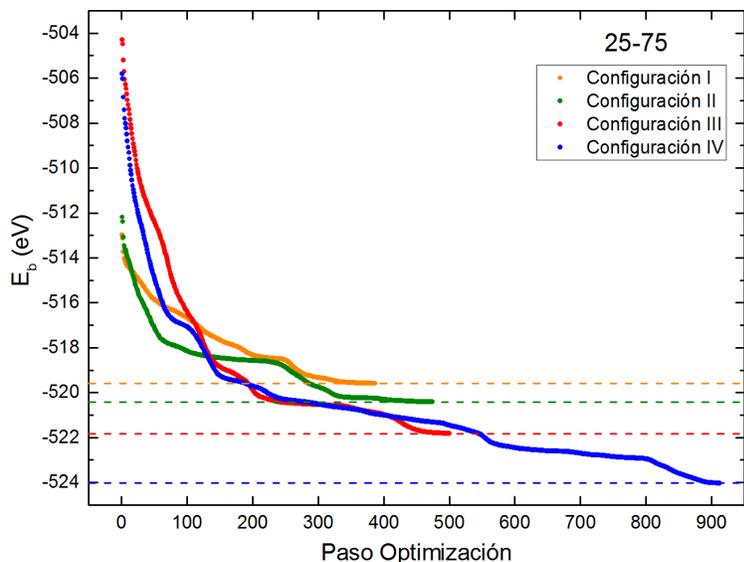
(a) 25-75



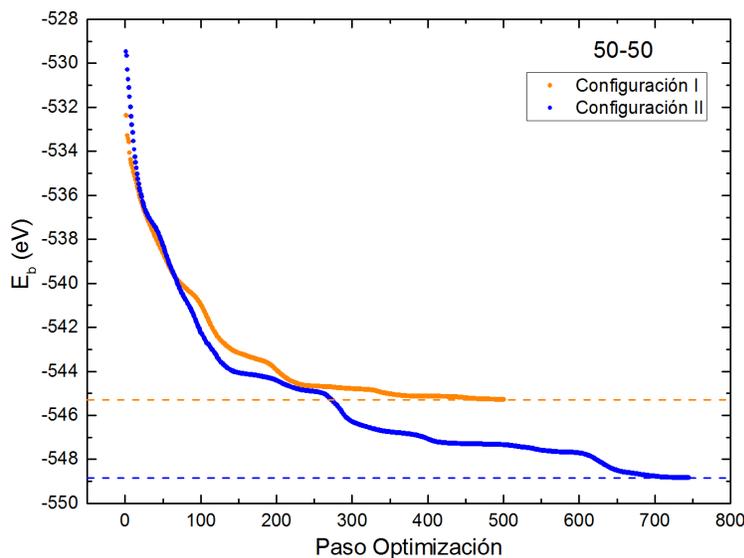
(b) 50-50

FIGURA 4.13. Proceso *undermelt-quench* para 2 superceldas. La línea horizontal indica la temperatura de solidus de la aleación.

En el proceso de optimización geométrica posterior a la Dinámica Molecular, se requirió que los cambios en energía, fuerzas y desplazamientos no superaran los valores indicados en la sección anterior, resultando las gráficas de la Figura 4.14 en la que se muestra la variación de la energía de enlace E_b como función del paso de optimización para cada una de las celdas generadas. Asimismo, en las Figuras 4.15 y 4.16 se encuentran 2 superceldas seleccionadas con estructuras finales, las cuales se muestran repetidas 2 veces en cada dirección.



(a) 25-75



(b) 50-50

FIGURA 4.14. Evolución de la energía de enlace E_b en la optimización geométrica.

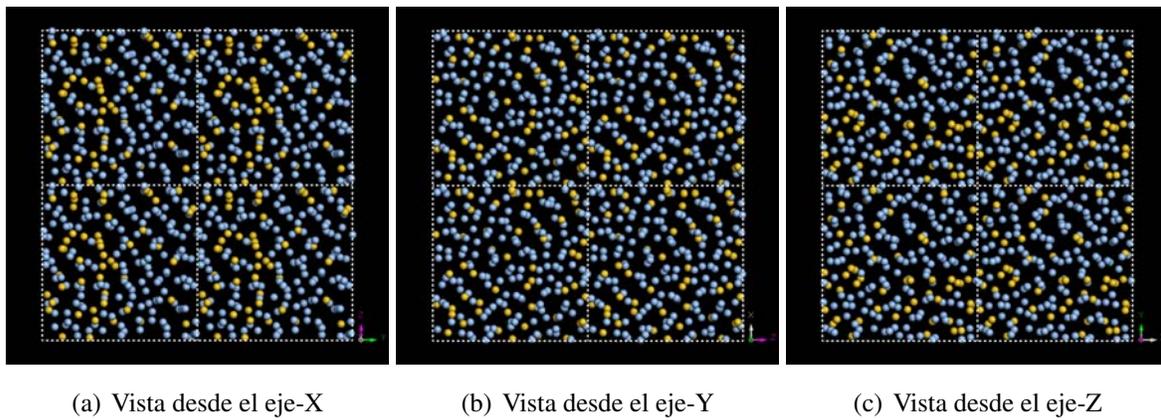


FIGURA 4.15. Estructura amorfa generada para la aleación $Au_{25}Ag_{75}$.
(Repetida 2 veces en cada dirección).

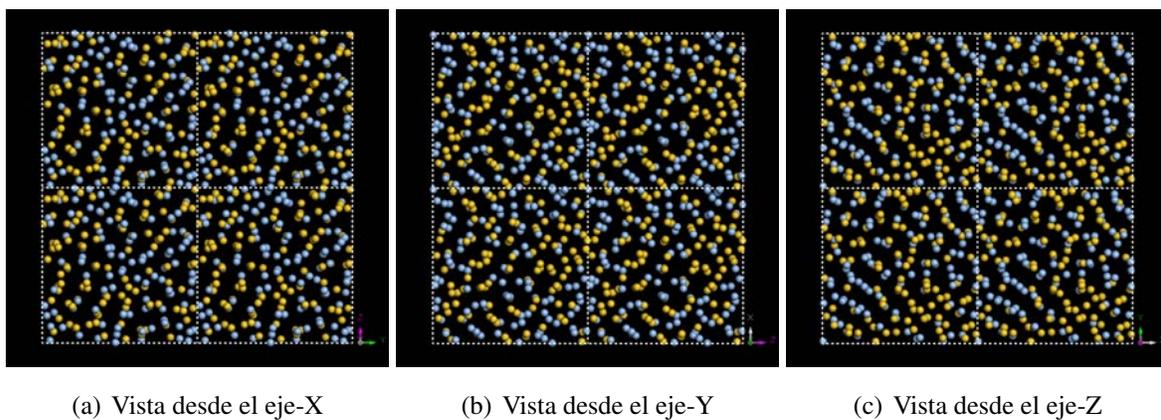
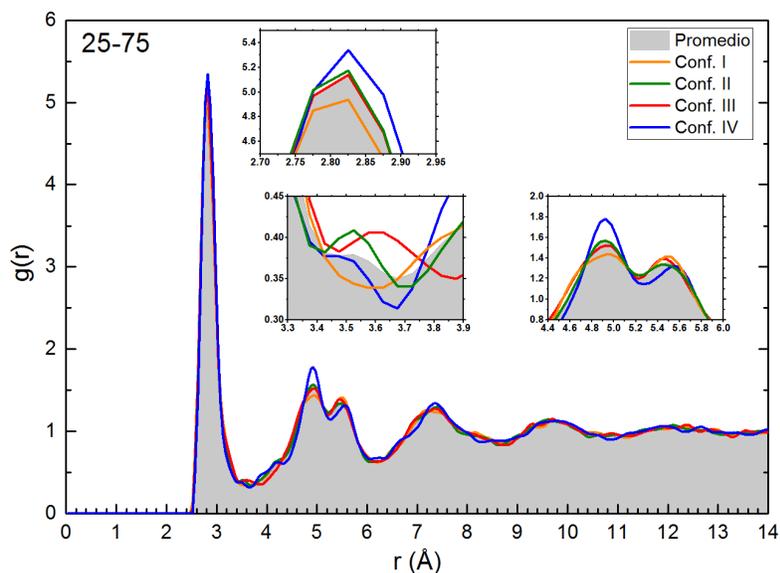
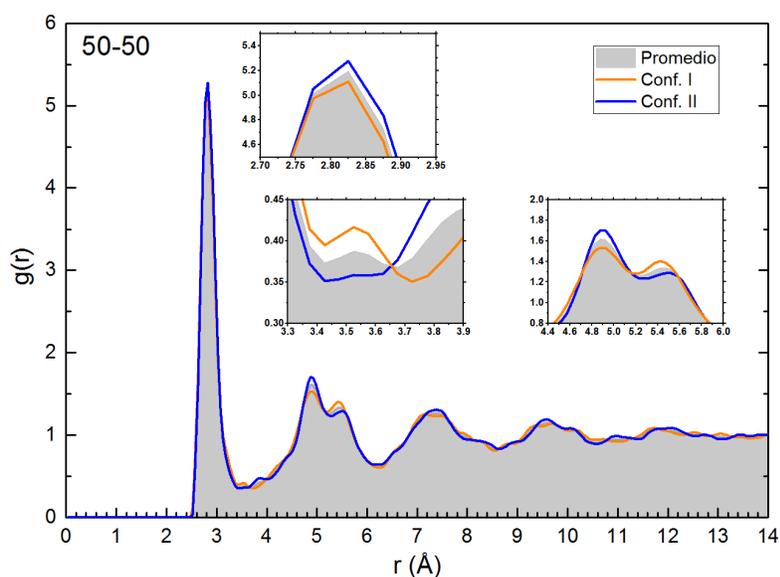


FIGURA 4.16. Estructura amorfa generada para la aleación $Au_{50}Ag_{50}$.
(Repetida 2 veces en cada dirección).

A diferencia del caso cristalino en que la variación de la E_b en las muestras estudiadas es de una fracción de eV (ver Tabla 4.2), para las celdas construidas en esta sección es hasta de 4 eV, como se aprecia en la Figura 4.14. Esto se debe a que la Dinámica Molecular se inicia con una estructura inestable (diamante en el presente caso) y el proceso *undermelt-quench* evita que el sistema llegue a su configuración de mínima energía global correspondiente al estado cristalino.

Como se mencionó anteriormente, este proceso de generación de estructuras amorfas no intenta emular a los realizados experimentalmente, sino ubicar al sistema correspondiente a un mínimo local de energía que corresponda a una fase con desorden topológico. De esta manera, para descartar una posible recristalización de las muestras es necesario caracterizar las estructuras mediante su Función de Distribución de Pares total (PDF) $g(r)$.

En esta investigación se calculó la $g(r)$ total para cada configuración, Esto se realizó con un ancho de histograma de 0.05 \AA y la curva resultante fue suavizada usando 3 puntos en la Transformada Rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés). Estos resultados se muestran en las Figuras 4.17 y 4.18 para la aleación 25-75 y 50-50 respectivamente. La región sombreada representa el promedio de las curvas asociadas a esa concentración. Dentro de cada Figura, en el recuadro superior se indica la altura del primer pico; en el inferior izquierdo, la región alrededor del primer mínimo y el inferior derecho, la bimodalidad asociada al segundo cascarón de coordinación.

FIGURA 4.17. PDF total $Au_{25}Ag_{75}$.FIGURA 4.18. PDF total $Au_{50}Ag_{50}$.

En estas gráficas (Fig. 4.17 y 4.18) es posible obtener la distancia más probable a la que se encuentran los primeros vecinos, ésta corresponde al primer pico de la PDF. Este primer pico es muy agudo a diferencia de los siguientes, lo cual es una consecuencia del orden estructural a primeros vecinos y esta propiedad queda en evidencia al analizar los datos de la Tabla 4.4.

TABLA 4.4. Distancias a los primeros vecinos y número de coordinación de las estructuras generadas.

Sistema <i>Au-Ag</i>	Primer máximo [Å]	Número de coordinación ^a
25-75	2.825	11.8
50-50	2.825	11.8

^a Obtenido al integrar hasta el primer mínimo de la $J(r)$ promedio, redondeado a una cifra decimal.

De esta Tabla, es necesario enfatizar que la distancia más probable a los primeros vecinos es la misma para todas las superceldas, independientemente de la concentración de oro en el sistema. Una vez más esto es reflejo de las similitudes en los radios atómicos del Oro y la Plata, más los efectos del ordenamiento a corto alcance.

Además, en las Figuras 4.17 y 4.18, es necesario notar el traslape entre la primera y segunda esfera de coordinación, lo que ocasiona que el primer mínimo de la PDF (después del primer pico) no sea nulo. Esto es una de las características distintivas de los metales amorfos y es debida al tipo de enlace que existe en el material; a manera de comparación, en los semiconductores amorfos en los que el tipo de enlace es principalmente covalente, el primer mínimo es cero [67, 82, 84, 85].

Otra característica que debe observarse en las $g(r)$ calculadas (Fig. 4.17 y 4.18), es la bimodalidad correspondiente a la segunda esfera de coordinación, propia de los sistemas metálicos amorfos. Más aún, el primer máximo de esta bimodalidad tiene una altura mayor relativa al segundo máximo. Esta característica se compara favorablemente con las PDF experimentales de otros materiales metálicos amorfos [21, 31, 36, 43, 74], con lo que las estructuras generadas con el método *undermelt-quench* para aleaciones Oro-Plata pueden ser consideradas representativas de un sistema real.

Como se mencionó en el Capítulo 2, una cantidad importante a determinar en los sistemas amorfos es el número de coordinación, definido como el número de átomos que se encuentran dentro de la primera esfera de coordinación. En este trabajo, este número se calcula al integrar la Función de Distribución

Radial (RDF) $J(r)$ (ecuación (4.2)) hasta su primer mínimo [43].

$$J(r) = 4\pi\rho_0r^2g(r) \quad (4.2)$$

donde $\rho_0 = N/V$ es la densidad de N átomos por unidad de volumen V en la supercelda. De esta forma el número de coordinación para los sistemas estudiados se muestra en la última columna de la Tabla 4.4. Debe notarse que el número de vecinos próximos, 11.8, es el mismo en promedio para ambas concentraciones. Al igual que la distancia a los primeros vecinos (Tabla 4.4), esto es consecuencia de la similitud atómica entre el Oro y la Plata.

Con esto finaliza la parte de generación de estructuras topológicamente desordenadas mediante el proceso *undermelt-quench*. El cual, una vez más, ha demostrado generar estructuras amorfas muy similares a las reportadas para otros sistemas metálicos.

Capítulo 5

Conclusiones

El desarrollo de conceptos y la creación de nuevas teorías que expliquen los resultados experimentales ha fomentado el avance de las ciencias, y las simulaciones numéricas han sido una de las principales herramientas que han permitido el ritmo tan veloz con el que se ha llevado a cabo.

En los inicios del estudio del estado sólido, las teorías estaban enfocadas a materiales ideales, y éstas explicaban una gran cantidad de fenómenos y propiedades de varios sistemas de interés académico e industrial. El hecho de considerar efectos del desorden en los materiales, afecta la forma en que se analizan las propiedades de los materiales. Más aún, aumentan las dificultades al estudiar estos sistemas, a tal punto en que no se ha podido concretar una teoría general de materiales desordenados.

Específicamente, en el enfoque de este trabajo, se utilizó la simulación de primeros principios basada en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) para determinar las propiedades físicas de la aleación desordenada Oro-Plata. Ambos elementos presentan características muy similares entre si y son considerados simples de estudio en su forma pura, sin embargo han demostrado tener propiedades aún no entendidas totalmente cuando se forma su aleación, en las que el concepto de desorden y la descripción precisa de los elementos en la escala atómica cobra relevancia.

De esta forma, la presente investigación fue motivada para tratar de explicar los resultados de Green y Valladares sobre la contribución electrónica al Calor Específico en las aleaciones ricas en Plata. Este estudio se llevó a cabo mediante el cálculo de la Densidad de Estados Electrónicos en el Nivel de Fermi $D(E_F)$ para las mismas concentraciones estudiadas por ellos, encontrando una dependencia parabólica con la concentración de Oro, comportamiento cualitativamente similar al encontrado experimentalmente por ellos y corroborado posteriormente en otras investigaciones.

Hasta donde sabemos, sólo han sido propuestas dos teorías desde enfoques diferentes para explicar estos resultados: las reportadas por Stern (1966) y Haga (1967). En ellas se supone la linealidad de la

$D(E_F)$ con la composición de la aleación, y ambas obtienen resultados razonablemente comparables con el experimento.

Por otro lado, a pesar de que en este trabajo no se verifica la hipótesis de linealidad, no se pone en duda la validez de las teorías antes mencionadas. Los resultados de nuestras simulaciones pretenden complementar la información y aportar conocimiento sobre estas aleaciones con el objetivo de, en algún trabajo futuro, formular una teoría que incluya las ideas de Stern y Haga. Incluso, apoyados en la idea de que el estudio detallado de la estructura electrónica aporta conocimiento fundamental sobre las propiedades de los materiales, es posible considerar ambiciosamente la posibilidad de extender el estudio a otras aleaciones.

En cuanto a los materiales topológicamente desordenados, se generaron satisfactoriamente estructuras con este tipo de desorden mediante el método *undermelt-quench*. Mismas que presentan características típicas de los metales amorfos, como la bimodalidad del segundo pico en la PDF y el traslape entre las primeras dos esferas de coordinación. Debido a que son estructuras metaestables, es difícil discernir cuál de ellas sería representativa en un material real, sin embargo, para este punto es de esperar que el orden de corto alcance, siempre presente en los sistemas desordenados, favoreciera cierto tipo de configuraciones en las que se minimice localmente la energía.

Al caracterizar a los materiales mediante su Función de Distribución de Pares, se encontró que aquellas configuraciones en las que se tenía la mayor altura del pico asociado a la primera esfera de coordinación y la primer joroba de la bimodalidad más alta que la segunda, correspondían a las estructuras con una mayor energía de enlace. Esto indica que los átomos metálicos en los materiales amorfos, minimizan la energía del sistema al estar entre una mayor cantidad de átomos dentro del material.

Queda para un análisis futuro el estudio de las propiedades vibracionales de las celdas cristalinas desordenadas para complementar el trabajo de Green y Valladares, así como la estructura electrónica y vibracional de los sistemas amorfos. También, el análisis del fenómeno conocido como *clustering* en el que cierto tipo de átomos se aglomeran para disminuir la energía del sistema.

El estudio de los materiales amorfos y en general de todos aquellos en los que cualquier tipo de desorden influye de manera significativa en sus características físicas, representa un reto aun no superado para las teorías convencionales del estado sólido. Por este motivo, las simulaciones numéricas son necesarias para el estudio sistemático de estos materiales complejos y así contribuir al entendimiento de los mecanismos responsables de las propiedades de los materiales en situaciones reales. De esta forma, la ciencia continúa nutriéndose de la generación de teorías más completas, las cuales son puestas a prueba experimentalmente e incluso es posible predecir propiedades novedosas que ayuden al desarrollo de la humanidad.

Apéndice A

El Calor Específico y la Densidad de Estados Electrónicos

A continuación se muestra el desarrollo para obtener la expresión que relaciona al calor específico electrónico c_{el} con la densidad de estados en el nivel de Fermi $D(E_F)$.

La energía total por átomo E_T de un gas de electrones caracterizado por su Densidad de Estados Electrónicos $D(E)$ está dada por:

$$E_T = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} ED(E)f(E, T)dE \quad (\text{A.1})$$

con $f(E, T)$ la Función de Fermi-Dirac:

$$f(E, T) = \left(1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \right)^{-1} \quad (\text{A.2})$$

Ahora, el calor específico c_{el} está relacionado con la energía total por átomo E_T de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} c_{el} &= \frac{\partial E_T}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{N} \int_0^{\infty} ED(E)f(E, T)dE \right] \\ &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} ED(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \\ \Rightarrow c_{el} &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} ED(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Definimos $x = \frac{E - E_F}{2k_B T}$.

Así: $f(E, T) \rightarrow f(x) = (1 + e^{2x})^{-1}$.

Entonces:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial T} &= \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{2x}{T} \frac{e^{2x}}{(1 + e^{2x})^2} = \frac{2x}{T} \left(\frac{1}{(e^{-x})(1 + e^{2x})} \right)^2 \\ &= \frac{2x}{T} \left(\frac{1}{e^x + e^{-x}} \right)^2 = \frac{2x}{T} \left(\frac{1}{2 \cosh x} \right)^2 = \frac{2x}{T} \frac{1}{4 \cosh^2 x} \\ &\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{x}{2T \cosh^2 x} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Por otro lado, la $D(E)$ en la ecuación (A.3) puede ser aproximada por su valor en el nivel de Fermi $D(E_F)$, obteniendo:

$$c_{\text{el}} = \frac{D(E_F)}{N} \int_0^\infty E \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

con el cambio de variable anterior $x = (E - E_F) / 2k_B T$, tenemos:

$$c_{\text{el}} = \frac{D(E_F)}{N} \int_{-E_F/2k_B T}^\infty (2k_B T x + E_F) \frac{\partial f}{\partial T} 2k_B T dx \quad (\text{A.5})$$

Sustituyendo (A.4) en (A.5):

$$\begin{aligned} c_{\text{el}} &= \frac{D(E_F)}{N} \int_{-E_F/2k_B T}^\infty (2k_B T x + E_F) \frac{x}{2T \cosh^2 x} 2k_B T dx \\ &= \frac{k_B D(E_F)}{N} \int_{-E_F/2k_B T}^\infty (2k_B T x + E_F) \frac{x}{\cosh^2 x} dx \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Es posible extender el límite inferior de integración en (A.6) hasta $-\infty$ debido a que la función $(\cosh x)^{-2}$ tiende a cero en ese límite, por lo que obtenemos:

$$c_{\text{el}} = \frac{k_B D(E_F)}{N} \left[2k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{\cosh^2 x} dx + E_F \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{\cosh^2 x} dx \right] \quad (\text{A.7})$$

La segunda integral es cero debido a que el integrando es una función impar. Entonces:

$$c_{\text{el}} = \frac{2}{N} k_B^2 D(E_F) T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{\cosh^2 x} dx = \frac{2}{N} k_B^2 D(E_F) T \frac{\pi^2}{6} \quad (\text{A.8})$$

Y, finalmente, obtenemos la expresión para el Calor Específico Electrónico en términos de la Densidad de Estados electrónicos en el Nivel de Fermi:

$$c_{\text{el}} = \frac{1}{N} \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F) T \quad (\text{A.9})$$

Página intencionalmente en blanco.

Apéndice B

Inputs de DMol³

A continuación se muestran extractos del archivo de entrada utilizado en la presente investigación.

Celdas Cristalinas

Extracto de archivo de entrada para la optimización inicial de las celdas con desorden sustitucional.

```
# Task parameters
Calculate                optimize
Opt_energy_convergence  1.0000e-005
Opt_gradient_convergence 2.0000e-003 A
Opt_displacement_convergence 5.0000e-003 A
Opt_iterations           500
Opt_max_displacement    0.3000 A
Symmetry                 off
Scf_density_convergence 1.000000e-006
Scf_charge_mixing        2.000000e-001
Scf_spin_mixing          5.000000e-001
Scf_diis                 9 pulay
Scf_iterations           500

# Electronic parameters
Spin_polarization        unrestricted
Charge                   0
Basis                     dnd
Pseudopotential          vpsr
Functional                vwn
```

```
Aux_density          octupole
Integration_grid      fine
Occupation            thermal 0.0050
Cutoff_Global         4.5000 angstrom
```

```
# Kpoint definition file (intervals/offset):
```

```
Kpoints              file
```

Archivo de entrada para el cálculo de la Densidad de Estados Electrónicos.

```
Calculate            energy
Scf_iterations        0
use_old_density_and_keep on
empty_bands           12
Symmetry              off
```

```
# Electronic parameters
```

```
Spin_polarization    unrestricted
Charge                0
Basis                 dnd
Pseudopotential       vpsr
Functional             vwn
Aux_density           octupole
Integration_grid      fine
Occupation            thermal 0.0050
Cutoff_Global         4.5000 angstrom
```

```
# Kpoint definition file:
```

```
Kpoints              file
```

```
plot_dos             on
plot_pdos             on
```

Dinámica Molecular para el proceso *undermelt-quench*

Extracto del archivo de entrada utilizado en el proceso *undermelt-quench* para generar estructuras amorfas.

```
# Task parameters
Calculate                molecular_dynamics
MD_Velocity             user_defined
1      1.000000          0.000397          -0.000588          -0.000812          # Ag
2      1.000000          0.001772          -0.002908          -0.003354          # Ag
3      1.000000          -0.003396          -0.002000           0.004240          # Ag
4      1.000000          -0.001931           0.002748          -0.002012          # Au
5      1.000000          0.006083           0.001121          -0.000155          # Ag
6      1.000000          0.004055          -0.001497           0.004513          # Ag
7      1.000000          -0.001599           0.002619          -0.001739          # Ag
8      1.000000          -0.000895          -0.000441          -0.004235          # Au
9      1.000000          -0.002370           0.001311          -0.000336          # Au
10     1.000000          0.001620          -0.000697           0.000602          # Au
:
210    1.000000          0.002964           0.000657          -0.002450          # Ag
211    1.000000          0.001129           0.003884           0.003724          # Au
212    1.000000          0.003202          -0.001188          -0.003277          # Ag
213    1.000000          -0.003708          -0.005394          -0.005358          # Ag
214    1.000000          -0.000756          -0.002016          -0.000077          # Au
215    1.000000          0.004606          -0.003391           0.001418          # Ag
216    1.000000          0.002283           0.005063           0.000487          # Ag

MD_Time_Step            13.8000
MD_Simann_panel
1 NVT_NH 300.00 0.500
1 NVT_NH 309.70 0.500
1 NVT_NH 319.40 0.500
1 NVT_NH 329.10 0.500
1 NVT_NH 338.80 0.500
1 NVT_NH 348.50 0.500
1 NVT_NH 358.20 0.500
1 NVT_NH 367.90 0.500
```

```
1 NVT_NH 377.60 0.500
1 NVT_NH 387.30 0.500
1 NVT_NH 397.00 0.500
1 NVT_NH 406.70 0.500
:
1 NVT_NH 1192.40 0.500
1 NVT_NH 1202.10 0.500
1 NVT_NH 1211.80 0.500
1 NVT_NH 1221.50 0.500
1 NVT_NH 1231.20 0.500
1 NVT_NH 1240.90 0.500
1 NVT_NH 1250.60 0.500
1 NVT_NH 1260.30 0.500
20 NVT_NH 1260.30 0.500
1 NVT_NH 1250.60 0.500
1 NVT_NH 1240.90 0.500
1 NVT_NH 1231.20 0.500
1 NVT_NH 1221.50 0.500
1 NVT_NH 1211.80 0.500
1 NVT_NH 1202.10 0.500
1 NVT_NH 1192.40 0.500
1 NVT_NH 1182.70 0.500
1 NVT_NH 1173.00 0.500
:
1 NVT_NH 106.00 0.500
1 NVT_NH 96.30 0.500
1 NVT_NH 86.60 0.500
1 NVT_NH 76.90 0.500
1 NVT_NH 67.20 0.500
1 NVT_NH 57.50 0.500
1 NVT_NH 47.80 0.500
1 NVT_NH 38.10 0.500
1 NVT_NH 28.40 0.500
1 NVT_NH 18.70 0.500
1 NVT_NH 9.00 0.500
```

```
#
Symmetry                off
Scf_density_convergence 1.000000e-005
Scf_charge_mixing       2.000000e-001
Scf_spin_mixing         5.000000e-001
Scf_diis                9 pulay
Scf_iterations          500

# Electronic parameters
Spin_polarization       unrestricted
Charge                  0
Basis                   dnd
Pseudopotential         dspp
Functional              vwn
Aux_density             octupole
Integration_grid        fine
Occupation              thermal 0.0050
Cutoff_Global           4.5000 angstrom
Kpoints                 off
```

Página intencionalmente en blanco.

Bibliografía

- [1] Ben A. Green y Ariel A. Valladares. “Low-temperature specific heats of AgAu alloys”. *Physical Review* 142 (2), 1966, pp. 379-383.
- [2] Adrian P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press, 1993.
- [3] Neil W. Ashcroft y N. David Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, Cengage Learning, 1976.
- [4] Walter A. Harrison. *Solid State Theory*. Dover Publications, Inc., 1980.
- [5] Harald Ibach y Hans Lüth. *Solid-State Physics. An Introduction to Principles of Materials Science*. 4.^a ed. Springer-Verlag, 2009.
- [6] Walter A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids: the physics of the chemical bond*. Dover Publications, Inc., 1989.
- [7] James F. Hainfeld, Daniel N. Slatkin y Henry M. Smilowitz. “The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice”. *Physics in Medicine and Biology* 49 (18), 2004, N309-N315.
- [8] Jun Sung Kim, Eunye Kuk, Kyeong Nam Yu, Jong-Ho Kim, Sung Jin Park, Hu Jang Lee, So Hyun Kim, Young Kyung Park, Yong Ho Park, Cheol-Yong Hwang, Yong-Kwon Kim, Yoon-Sik Lee, Dae Hong Jeong y Myung-Haing Cho. “Antimicrobial effects of silver nanoparticles”. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 3 (1), 2007, pp. 95-101.
- [9] Nikolai Khlebtsov y Lev Dykman. “Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies”. *Chemical Society Reviews* 40 (3), 2011, pp. 1647-1671.
- [10] Frank Goodwin, Sivaraman Guruswamy, Karl U. Kainer, Catrin Kammer, Wolfram Knabl, Alfred Koethe, Gerhard Leichtfried, Günther Schlamp, Roland Stickler y Hans Warlimont. “Metals”. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Ed. por Intergovernmental Panel on Climate Change. Vol. 1. Cambridge: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 161-430.
- [11] Joel I. Gersten y Frederick W. Smith. *The Physics and Chemistry of Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [12] H. Okamoto y T. B. Massalski. “The Ag-Au (Silver-Gold) system”. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (1), 1983, pp. 30-38.

- [13] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2.^a ed. John Wiley & Sons, 1985.
- [14] A. J. McAlister, E. A. Stern y J. C. McGroddy. “Faraday Effect and Fermi Surfaces of the Silver-Gold Alloy System”. *Physical Review* 140 (6A), 1965, A2105-A2109.
- [15] James C. McGroddy, Archie J. McAlister y Edward A. Stern. “Polar Reflection Faraday Effect in Silver and Gold”. *Physical Review* 139 (6A), 1965, A1844-A1848.
- [16] Jonah Erlebacher, Michael J Aziz, Alain Karma, Nikolay Dimitrov y Karl Sieradzki. “Evolution of nanoporosity in dealloying”. *Nature* 410 (6827), 2001, pp. 450-453.
- [17] Jonah Erlebacher. “An Atomistic Description of Dealloying”. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (10), 2004, p. C614.
- [18] Branko Zujic, Lucun Wang, Christian Heine, Dmitri N. Zakharov, Barbara A. J. Lechner, Eric A. Stach, Juergen Biener, Miquel Salmeron, Robert J. Madix y Cynthia M. Friend. “Dynamic restructuring drives catalytic activity on nanoporous gold–silver alloy catalysts”. *Nature Materials* 16 (5), 2016, pp. 558-564.
- [19] Zhu Liu y Peter C. Searson. “Single Nanoporous Gold Nanowire Sensors”. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (9), 2006, pp. 4318-4322.
- [20] Arne Wittstock, Jürgen Biener y Marcus Bäumer. “Nanoporous gold: a new material for catalytic and sensor applications”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (40), 2010, p. 12919.
- [21] Ulises Santiago Cortés. “Simulación de sistemas metálicos amorfos y porosos de elementos nobles.” Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [22] Pekka Pyykkö. “Theoretical Chemistry of Gold”. *Angewandte Chemie International Edition* 43 (34), 2004, pp. 4412-4456.
- [23] Travis E. Jones, Simone Piccinin y Catherine Stampfl. “Relativity and the nobility of gold”. *Materials Chemistry and Physics* 141 (1), 2013, pp. 14-17.
- [24] J. C. Kraut y W. B. Stern. “The density of gold-silver-copper alloys and its calculation from the chemical composition”. *Gold Bulletin* 33 (2), 2000, pp. 52-55.
- [25] Douglas L. Martin. “Specific Heat below 3 K of Silver-Gold Alloys”. *Physical Review* 176 (3), 1968, pp. 790-796.
- [26] Thomas H. Davis y John A Rayne. “Specific Heat and Residual Resistivity of Binary and Ternary Noble-Metal Alloys”. *Physical Review B* 6 (8), 1972, pp. 2931-2942.
- [27] John M. Ziman. *Models of Disorder*. Cambridge University Press, 1979.
- [28] W. Klement, R. H. Willens y P. Duwez. “Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys”. *Nature* 187 (4740), 1960, pp. 869-870.
- [29] Mark Telford. “The case for bulk metallic glass”. *Materials Today* 7 (3), 2004, pp. 36-43.

- [30] Mingwei Chen. “A brief overview of bulk metallic glasses”. *NPG Asia Materials* 3 (9), 2011, pp. 82-90.
- [31] S. R. Elliott. *Physics of Amorphous Materials*. 1.^a ed. Longman Scientific & Technical, 1984.
- [32] URL: https://apps.webofknowledge.com/summary.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=3F7sUztGmioDsNU35oG.
- [33] Richard C. Tolman. *The Principles of Statistical Mechanics*. Dover Publications, Inc., 1979.
- [34] Terren L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications, Inc., 1986.
- [35] Paolo M. Ossi. *Disordered Materials. An Introduction*. Springer-Verlag, 2006.
- [36] Kurt Binder y Walter Kob. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. 1.^a ed. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [37] Robert H. Swendsen. *An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*. Oxford University Press, 2012.
- [38] W. H. Zachariasen. “The Atomic Arrangement in Glass”. *Journal of the American Chemical Society* 54 (10), 1932, pp. 3841-3851.
- [39] Cristina Romero Rangel. “Simulaciones Computacionales de Materiales Nanoporosos. El Caso de Carbono.” Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [40] L. M. Mejía Mendoza. “Estudio Computacional de Aleaciones Amorfas Basadas en Silicio-Carbono y Silicio-Germanio.” Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [41] P. Drude. “Zur Elektronentheorie der Metalle”. *Annals of Physics* 306 (3), 1900, pp. 566-613.
- [42] A. Sommerfeld. “Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermi’schen Statistik, I. Allgemeines, Strömungs und Austrittsvorgänge.” *Zeitschrift für Physik* 47, 1928, pp. 1-32.
- [43] Yoshio Waseda. *The Structure of Non-Crystalline Materials*. McGraw-Hill Inc., 1980.
- [44] Attila Szabo y Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [45] P. Hohenberg y W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Physical Review* 136 (3B), 1964, B864-B871.
- [46] Richard M. Martin. *Electronic Structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2008.
- [47] Feliciano Giustino. *Materials Modelling using Density Functional Theory. Properties and Predictions*. 1.^a ed. Oxford University Press, 2014.
- [48] David S. Sholl y Janice A. Steckel. *Density Functional Theory. A Practical Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [49] W. Kohn y L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Physical Review* 140 (4A), 1965, A1133-A1138.

- [50] W. Kohn y L. J. Sham. "Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas". *Physical Review* 137 (6A), 1965, A1697-A1705.
- [51] R. Car y M. Parrinello. "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory". *Physical Review Letters* 55 (22), 1985, pp. 2471-2474.
- [52] Daan Frenkel y Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. 2.^a ed. Academic Press, 2002.
- [53] Shūichi Nosé. "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble." *Molecular Physics* 52, 2 1984.
- [54] Shūichi Nosé. "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods". *Journal of Chemical Physics* 81 (1), 1984, pp. 511-519.
- [55] William G. Hoover. "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions". *Physical Review A* 31 (3), 1985, pp. 1695-1697.
- [56] B. Delley. "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules". *The Journal of Chemical Physics* 92 (1), 1990, pp. 508-517.
- [57] B. Delley. "Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry." Ed. por J.M. Seminario y P. Politzer. Elsevier Science B.V., 1995. Cap. 7. DMol, a Standard Tool for Density Functional Calculations: Review and Advances. Pp. 221-254.
- [58] B. Delley. "Fast Calculation of Electrostatics in Crystals and Large Molecules". *Journal of Physical Chemistry* 100 (15), 1996, pp. 6107-6110.
- [59] B. Delley. "From molecules to solids with the DMol3 approach". *The Journal of Chemical Physics* 113 (18), 2000, pp. 7756-7764.
- [60] S. Vosko, L. Wilk y M. Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". *Canadian Journal of Physics* 58 (8), 1980, pp. 1200-1211.
- [61] John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Physical Review Letters* 77 (18), 1996, pp. 3865-3868.
- [62] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou y Kieron Burke. "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces". *Physical Review Letters* 100 (13), 2008, p. 136406.
- [63] D. D. Koelling y B. N. Harmon. "A technique for relativistic spin-polarised calculations". *Journal of Physics C: Solid State Physics* 10 (16), 1977, pp. 3107-3114.
- [64] B. Delley. "A scattering theoretic approach to scalar relativistic corrections on bonding". *International Journal of Quantum Chemistry* 69 (3), 1998, pp. 423-433.
- [65] B. Delley. "Hardness conserving semilocal pseudopotentials". *Physical Review B* 66 (15), 2002, p. 155125.

- [66] Z. Lin y J. Harris. "A localized-basis scheme for molecular dynamics". *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (8), 1993, pp. 1055-1080.
- [67] Ariel A. Valladares, Juan A. Díaz-Celaya, Jonathan Galván-Colín, Luis M. Mejía-Mendoza, José A. Reyes-Retana, Renela M. Valladares, Alexander Valladares, Fernando Alvarez-Ramírez, Dongdong Qu y Jun Shen. "New Approaches to the Computer Simulation of Amorphous Alloys: A Review". *Materials* 4 (12), 2011, pp. 716-781.
- [68] T. Auckenthaler, V. Blum, H.-J. Bungartz, T. Huckle, R. Johanni, L. Krämer, B. Lang, H. Lederer y P.R. Willems. "Parallel solution of partial symmetric eigenvalue problems from electronic structure calculations". *Parallel Computing* 37 (12), 2011, pp. 783-794.
- [69] M. Weinert y J. W. Davenport. "Fractional occupations and density-functional energies and forces". *Physical Review B* 45 (23), 1992, pp. 13709-13712.
- [70] R. Windiks y B. Delley. "Massive thermostating in isothermal density functional molecular dynamics simulations". *Journal of Chemical Physics* 2481, 2003.
- [71] *DMol3 Guide. Materials Studio 2016*. 2016.
- [72] Isaías Rodríguez Aguirre. "Cálculo ab initio de propiedades estructurales y electrónicas en aleaciones paladio-hidrógeno (PdHx)." Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [73] Blazej Grabowski, Tilmann Hickel y Jörg Neugebauer. "Ab initio study of the thermodynamic properties of nonmagnetic elementary fcc metals: Exchange-correlation-related error bars and chemical trends". *Physical Review B* 76 (2), 2007, 024309(1)-024309(16).
- [74] Jonathan Galván Colín. "Atomic structure and properties of amorphous, liquid and amorphous porous Cu-Zr alloys by ab-initio simulations." Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [75] Edward A. Stern. "Charging and the Properties of Alloys". *Physical Review* 144 (2), 1966, pp. 545-552.
- [76] E Haga. "Electronic specific heats of silver-gold alloys". *Proceedings of the Physical Society* 91 (1), 1967, pp. 169-176.
- [77] B. Schönfeld, J. Traube y G. Kostorz. "Short-range order and pair potentials in Au-Ag". *Physical Review B* 45 (2), 1992, pp. 613-621.
- [78] Z W Lu, B M Klein y A Zunger. "Atomic short-range order and alloy ordering tendency in the Ag-Au system". *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 3 (6), 1995, pp. 753-770.
- [79] Z. W. Lu, B. M. Klein y A. Zunger. "Ordering tendencies in Pd-Pt, Rh-Pt, and Ag-Au alloys". *Journal of Phase Equilibria* 16 (1), 1995, pp. 36-45.

- [80] S Sahoo, G Rollmann y P Entel. "Segregation and ordering in binary transition metal clusters". *Phase Transitions* 79 (9-10), 2006, pp. 693-700.
- [81] I. Vilja y K. Kokko. "Short-range correlations in binary alloys: Spin model approach to $\text{Ag}_c\text{Au}_{1-c}$ and $\text{Ag}_c\text{Pd}_{1-c}$ ". *Journal of Alloys and Compounds* 614, 2014, pp. 408-414.
- [82] Fernando Alvarez Ramírez. "Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas de silicio amorfo puro y contaminado." Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, 2002.
- [83] Ariel A. Valladares, Fernando Alvarez-Ramírez, Z. Liu, J. Sticht y J. Harris. "Ab initio studies of the atomic and electronic structure of pure and hydrogenated a-Si". *European Physical Journal B* 22 (4), 2001, pp. 443-453.
- [84] Fernando Alvarez-Ramírez y Ariel A. Valladares. "Optical gaps of ab initio generated random networks for a-SiN_x alloys". *Applied Physics Letters* 80 (1), 2002, p. 58.
- [85] Fernando Alvarez y Ariel A. Valladares. "First-principles simulations of atomic networks and optical properties of amorphous SiN_x alloys". *Physical Review B* 68 (20), 2003, p. 205203.
- [86] Alexander Valladares, Renela M. Valladares, Fernando Alvarez-Ramírez y Ariel A. Valladares. "Studies of the phonon density of states in ab initio generated amorphous structures of pure silicon". *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (9-20 SPEC. ISS.), 2006, pp. 1032-1036.
- [87] Zaahel Mata Pinzón. "Propiedades electrónicas y vibracionales y su influencia en la superconductividad del bismuto amorfo y sus aleaciones con plomo, talio y antimonio." Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [88] C. U. Santiago-Cortés, L. M. Mejía-Mendoza, Renela M. Valladares, Alexander Valladares y Ariel A. Valladares. "Computational alternatives to generate amorphous nanoporous structures using ab initio molecular dynamics". *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (3), 2012, pp. 596-603.