



# Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales  
Facultad de Ciencias

## Estudio Computacional de la Aleación Paladio-Oro

### T E S I S

Que para optar por el grado de

**Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

**Presenta:**

Fís. Alejandro de León Piña

**Tutora Principal:**

Dra. Renela María Valladares Mc Nelis  
Facultad de Ciencias, UNAM

**Comité tutor:**

Dr. Luis Fernando Magaña Solís  
Instituto de Física, UNAM

Dra. Vicenta Sánchez Morales  
Facultad de Ciencias, UNAM

Ciudad de México, Agosto 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



## Declaración de Autoría

Yo, Fís. Alejandro de León Piña, declaro que esta tesis titulada, “Estudio Computacional de la Aleación Paladio-Oro.” y el trabajo presentado en ella son de mi autoría.

Yo confirmo 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 les 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:

---

Agosto 2023



# Resumen

Estudio Computacional de la Aleación Paladio-Oro  
por Fís. Alejandro de León Piña

Utilizando el software *DMol*<sup>3</sup> de la suite Materials Studio 2018 se realizó Dinámica Molecular *ab initio* y el método *undermelt-quench* para construir tres superceldas amorfas de la aleación paladio-oro ( $Pd_{1-x}Au_x$ )<sub>216</sub>  $x = 0.13, 0.16, 0.19$  las cuales, por medio de su función de distribución de pares  $g(r)$  muestran la bimodalidad del segundo pico característico de un metal de transición amorfo. A partir de las superceldas anteriores se crearon otras a las que se les insertó átomos de hidrógeno en los sitios intersticiales generando las celdas amorfas de paladio-oro-hidrógeno ( $Pd_{1-x}Au_x$ )<sub>216</sub> $H_{194}$  caracterizadas también por sus  $g(r)$ s. Se estudió las propiedades electrónicas y vibracionales de cada una de las celdas por medio del cálculo de su Densidad de Estados electrónicos (eDoS) y vibracionales (vDoS) respectivamente. Por último, se crearon superceldas cristalinas con las mismas concentraciones que las superceldas amorfas, esto con la finalidad de observar las diferencias entre celdas cristalinas y amorfas.



*«Crystals are like people—it is the defects in them that make them interesting.»*

F. C. Frank





# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer y dedicar enormemente este trabajo a mi familia, por su amor, su confianza y su apoyo, ya que sin ellos jamás habría podido culminar mi carrera y el presente trabajo. En segundo lugar, doy gracias a todos aquellos amigos que conocí durante mi carrera, en especial a Rafael, Fabian, Francisco, Miguel, Martín, Sergio, Emiliano, Samuel, Mariana y Oscar. También agradezco a aquellos que fue posible conocer gracias a haber entrado a la maestría Gaby, Carlos, Mich, Edwin, Kath, Moi y Misha, todas esas experiencias y momentos que compartí con ellos hicieron que mi vida académica en la maestría fuera inigualable.

Doy gracias a la Dra. Renela Valladares, mi tutora, y al Dr. Ariel Valladares por haberme incluido en su grupo de investigación, por todas las ideas de cómo llevar a cabo mi proyecto y por las observaciones pertinentes que enriquecieron el contenido de éste. También les agradezco por las facilidades que me brindaron para poder sacar mi proyecto adelante.

Agradezco también a los demás miembros y amigos del Vallaclan, Flor, Edgar, Gerardo y Sebastián por todos los momentos que compartimos, pero sobre todo agradezco a los miembros senior del Vallaclan el Dr. Isaías Rodríguez y al Dr. David Hinojosa por haberme orientado con toda su experiencia a pesar de todo el trabajo que ellos tenían al momento de solicitarles ayuda, pero que siempre se dieron el tiempo para ayudarme.

También doy gracias a mi comité tutor integrado por el Dr. Luis Fernando Magaña y la Dra. Vicenta Sánchez por haber leído mi tesis y por el tiempo que dedicaron para realizar las correcciones, en ese mismo sentido le agradezco a cada uno de los miembros de mi jurado por haber leído y realizado observaciones sobre mi tesis. Le doy gracias y reconocimiento al CONAHCYT por la beca que me otorgó durante mi estancia en la maestría.

A la DGAPA-UNAM que a través del proyecto PAPIIT IN116520 y IN118223 brindó apoyo financiero.

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

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

Doy gracias a los proyectos ZLibrary y SciHub por brindarme la oportunidad para entender la teoría que sustenta mi trabajo.

# Índice general

Resumen	v
Agradecimientos	ix
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La aleación Paladio-Oro . . . . .	4
1.2. El sistema Paladio-Oro-Hidrógeno . . . . .	9
<b>2. Sólidos y sus propiedades</b>	<b>11</b>
2.1. Síntesis de sólidos amorfos . . . . .	14
2.1.1. Métodos para la obtención de metales amorfos . . . . .	14
2.2. Caracterización de sólidos amorfos . . . . .	15
2.3. Propiedades de los sólidos . . . . .	20
2.3.1. Densidad de estados electrónicos . . . . .	20
2.3.2. Densidad de estados vibracionales . . . . .	22
<b>3. Teoría de las Funcionales de la Densidad</b>	<b>25</b>
3.1. Los teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	27
3.1.1. Primer Teorema . . . . .	27
3.1.2. Segundo Teorema . . . . .	28
3.2. Las ecuaciones de Kohn y Sham . . . . .	31
3.3. Dinámica Molecular . . . . .	34
3.3.1. Dinámica molecular <i>ab initio</i> . . . . .	34
3.4. Implementación de DFT en <i>Dmol<sup>3</sup></i> . . . . .	35
3.4.1. Optimización de Geometría . . . . .	37
3.4.2. Densidad de Estados Electrónicos . . . . .	38
3.4.3. Densidad de Estados Vibracionales . . . . .	38
<b>4. Método y Resultados</b>	<b>41</b>
4.1. Método . . . . .	41

4.1.1.	Dinámica molecular y el método undermelt-quench . . . . .	42
4.1.2.	Hidrogenación . . . . .	48
4.2.	Resultados y análisis . . . . .	49
4.2.1.	Estructura . . . . .	49
4.2.2.	Densidad de estados electrónicos . . . . .	61
4.2.3.	Densidad de estados vibracionales . . . . .	72
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>77</b>
<b>Apéndice A.</b>	<b>Inputs utilizados</b>	<b>79</b>
A.1.	Inputs amorfización . . . . .	79
A.1.1.	Dinámica Molecular <i>ab initio</i> . . . . .	79
A.1.2.	Optimización de Geometría . . . . .	80
A.2.	Inputs hidrogenación . . . . .	81
A.2.1.	Dinámica Molecular <i>ab initio</i> . . . . .	81
A.2.2.	Optimización de Geometría . . . . .	82
A.3.	Inputs cálculo de propiedades de las celdas amorfas . . . . .	83
A.3.1.	Cálculo de eDoS . . . . .	83
A.3.2.	Cálculo de vDoS . . . . .	84
A.4.	Inputs Cristales . . . . .	85
A.4.1.	Optimización de geometría . . . . .	85
A.5.	Inputs cálculo de propiedades de las celdas cristalinas . . . . .	86
A.5.1.	Cálculo de eDoS . . . . .	86
A.5.2.	Cálculo de vDoS . . . . .	87
<b>Bibliografía</b>		<b>87</b>

# 1 Introducción

En el reino animal existen muchas especies, entre ellas las de las familias de los córvidos (familia de los cuervos) y los primates [1], éstas hacen uso de herramientas que pueden ser objetos naturales u objetos naturales parcialmente modificados para ser utilizados con un propósito específico. En este aspecto dentro de todas las especies destacamos nosotros los seres humanos.

El diseño de herramientas transcurre desde tiempos prehistóricos hasta la actualidad y se ha realizado de acuerdo a las propiedades físicas y químicas del material, como la resistencia del material a romperse o para ser moldeado en distintas formas para darle un uso distintivo a cada una de ellos.

El descubrimiento y uso de nuevos materiales ha sido fundamental para el avance tecnológico de las sociedades previas y actuales. La Ciencia de Materiales tiene por objetivo entender las propiedades de los materiales y así mismo generar nuevos materiales.

Uno de los aspectos más importantes de la Ciencia de Materiales es la clasificación de la materia. Una de las más importantes es la clasificación de la tabla periódica en donde están recopilados todos los elementos descubiertos a la fecha, cada elemento representa un tipo único de átomo y las distintas combinaciones de estos elementos dan origen a la materia del universo.

Si una sustancia está hecha químicamente de un solo tipo de átomo se dice que es un elemento (porque dicha sustancia está hecha de un solo elemento de la tabla periódica), así se trate de un solo átomo (como los gases nobles *He* o *Ne*), una molécula (por ejemplo, gases diatómicos como  $H_2$  o  $N_2$ ) o un material en bulto (como una pepita de oro *Au* o una gota de mercurio *Hg*) [2]. Si en cambio la sustancia está hecha de dos o más tipos de átomos entonces se dice que es un compuesto químico o aleación [2]. No hay que confundir con el término material compuesto que es aquel

cuya composición tiene varias sustancias, por ejemplo, la fibra de vidrio que es una mezcla de pequeños fragmentos de vidrio unidos por medio de un polímero [3].

Los elementos se pueden clasificar en tres amplias categorías [3]:

- Metales: se caracterizan por poseer lustre, ser generalmente más densos que otro tipo de elementos y en condiciones normales de temperatura y presión son sólidos, con algunas excepciones. Mecánicamente son rígidos y capaces de soportar deformaciones en comparación de otros tipos de materiales. Eléctricamente son buenos conductores de electricidad y esto les permite ser usados en todo tipo de transmisión eléctrica.
- No metales: Son poco densos y la mayoría de ellos son opacos o transparentes debido a que están en estado líquido o gaseoso. Sus propiedades tanto mecánicas como eléctricas son opuestas a la de los metales, es decir, son pobres conductores de electricidad y los pocos que son sólidos son frágiles.
- Semimetales: Tienen características tanto de *metales* como de *no metales*, sus propiedades eléctricas están en un punto intermedio entre ambos porque tienen la capacidad de conducir la electricidad en condiciones específicas, de lo cual se saca provecho en la industria de circuitos integrados. Visualmente son más parecidos a los metales y sus propiedades mecánicas también lo son.

Cada producto tecnológico disponible hoy en día está basado en las propiedades físicas y químicas de sus constituyentes.

Los estados de agregación de la materia agrupan a la materia en función de condiciones termodinámicas por medio de variables como la presión, la temperatura y/o el volumen. Los estados de agregación más comunes son sólido, líquido, gaseoso y plasma. Sus características son las siguientes [3]:

- Sólido: Se define como un estado que posee una viscosidad de al menos  $10^{14.6}$  poise, es decir, las interacciones entre sus átomos son lo suficientemente fuertes para no fluir, por ello poseen una forma definida, debido a que su volumen no cambia a presión y temperatura constantes [4].
- Líquido: toman la forma del recipiente que los contiene ya que las interacciones entre los átomos son más débiles que en los sólidos, dado que su viscosidad es menor a la del umbral de los sólidos, i.e.  $10^{14.6}$  poise.

Sin embargo, hay materiales que se encuentran en una zona gris respecto a lo que se considera un sólido o un líquido, como el vidrio, que se considera un líquido superenfriado porque tiene una viscosidad de  $10^8$  poise.

- Gas: en este estado el material abarca todo el volumen disponible en el recipiente que lo contiene. Las partículas son prácticamente libres y solo interactúan débilmente unas con otras.
- Plasma: comparten características con los gases, como que sus átomos ocupan todo el volumen disponible, pero sus átomos están parcial o totalmente ionizados, por lo que son muy buenos conductores de electricidad.

Aquí es importante introducir el término *fase* para diferenciarlo de un estado de agregación, ya que pueden existir distintas fases que pertenezcan al mismo estado de agregación de un material. Tanto una fase como un estado de agregación están caracterizados por sus propias variables termodinámicas como presión, temperatura o composición química.

Es poco frecuente encontrar metales de forma pura debido a que la mayoría de ellos se encuentran formando compuestos o aleaciones con otros elementos en distintos minerales presentes en la corteza terrestre. De forma artificial, los metales, sus compuestos y/o aleaciones se seleccionan con la finalidad de cambiar alguna de sus propiedades intrínsecas, como podría ser aumentar su maleabilidad, dureza, tenacidad, evitar la corrosión o cambiar su punto de fusión.

Una aleación se distingue de un compuesto porque siempre tiene al menos un elemento metálico en su composición y el material mantiene las propiedades típicas de los metales como el lustre, conducción térmica y eléctrica, maleabilidad, entre otras, a diferencia de un compuesto que no necesariamente tiene un elemento metálico.

Las aleaciones se suelen describir en la literatura con un diagrama de fases que representa la concentración de cada elemento constituyente de la aleación con respecto a la temperatura, así como las distintas estructuras que presenta la aleación en función de su temperatura y composición (ver figura 1.1 en la siguiente sección).

El estudio de todos los materiales, incluyendo los metálicos, se ha realizado históricamente a través de la observación y la experimentación, pero a partir de la segunda mitad del siglo pasado, con el desarrollo de la computación moderna, ha surgido un



nuevo método de investigación para la creación y estudio de materiales, conocido como *simulación computacional*.

Con este método se pueden poner a prueba teorías resolviendo numéricamente en la computadora ecuaciones matemáticas para observar la respuesta del sistema de interés y poder hacer predicciones para un gran espectro de condiciones. Así se pueden realizar los experimentos que corroboren tanto la simulación como la teoría, es entonces que se puede decir que la simulación computacional es un punto intermedio entre lo teórico y lo experimental.

Dentro de la simulación computacional existe una muy diversa variedad de métodos para estudiar a los distintos sistemas, ya sea en función de la escala espacial o la escala temporal en la que se desea investigar. Dependiendo de las propiedades que se quieran indagar, se tiene que decidir que teorías y modelos serán los que se apliquen para dicho sistema.

Las simulaciones se pueden clasificar en: 1) las que son a nanoescala, que tienen un enfoque atómico ( $10^{-10}$  -  $10^{-7}$  m), y que son utilizadas por ejemplo para estudiar las propiedades electrónicas y vibracionales de los materiales, y 2) las simulaciones en la mesoescala ( $10^{-7}$  -  $10^1$  m) cuyo enfoque es más de un material en bulto y que buscan predecir sus propiedades mecánicas [5].

## 1.1. La aleación Paladio-Oro

El paladio (*Pd*) y el oro (*Au*) son metales de transición de los llamados metales nobles, debido a su escasa reactividad química en bulto en comparación con otros metales y a su elevado precio en el mercado (que es consecuencia de su poca abundancia en la corteza terrestre).

El oro, desde la antigüedad, ha sido muy valorado por su propiedad de reaccionar muy poco y en consecuencia casi siempre se le ha encontrado en estado puro en la naturaleza. Además, es uno de los pocos metales con un color distinto al característico gris del resto.

El oro tiene un número atómico de 79, con  $\rho = 19.3$  g/cm<sup>3</sup>, presenta una configuración electrónica de [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>1</sup>, un punto de fusión de 1064.18 °C (1337.33

K), posee un radio covalente de 144 pm y tiene una electronegatividad de 2.54 en la escala de Pauling [6].

El paladio fue aislado e identificado por primera vez en 1803 por William Hyde Wollaston. Este elemento es mucho más caro que el oro debido a varios factores, como su escasez (más que la del oro), que se utiliza en los convertidores catalíticos de los automóviles, pero sobretodo por las celdas de combustible que se busca sean un reemplazo a los motores de combustión interna .

El paladio de número atómico 46, tiene una densidad  $\rho = 12.023 \text{ g/cm}^3$ , presenta una configuración electrónica de  $[\text{Kr}]4d^{10}$ , un punto de fusión de  $1554.8 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1828.13 \text{ K}$ ), un radio covalente de 131 pm y una electronegatividad de 2.20 en la escala de Pauling [6].

Tanto el paladio como el oro cristalizan en el sistema cúbico centrado en las caras, *fcc*, y entre ellos forman una solución sólida continua en el mismo sistema cristalino *fcc* [7], véase Figura 1.1; esto quiere decir que los átomos de oro son 100% sustitucionales en la red de paladio.

Como su nombre lo indica, una solución sólida es una solución de los átomos de uno o varios elementos llamados solutos en un solvente sólido. Hay dos tipos, sustitucional e intersticial, en la primera los átomos de soluto sustituyen a los del solvente, mientras que en la segunda se colocan en los sitios intersticiales del solvente.

El paladio-oro es una aleación o solución sólida sustitucional porque ambos metales cristalizan en el mismo sistema cristalino, poseen una electronegatividad similar y finalmente el radio atómico de los átomos de oro con respecto al radio atómico de los átomos de paladio sigue la relación:

$$\frac{\Delta R}{R_{\text{solvente}}} = \frac{R_{\text{soluto}} - R_{\text{solvente}}}{R_{\text{solvente}}} \leq 0.15. \quad (1.1)$$

Por lo que se cumplen las reglas de Hume-Rothery [3], explicando así por qué la aleación paladio-oro es una solución sólida.

El diagrama de fases del sistema Paladio-Oro que se presenta en la Figura 1.1 posee tres fases completamente diferenciadas: líquido (L), líquido más sólido y la solución sólida cúbica centrada en las caras (*fcc* por sus siglas en inglés), dichas fases están delimitadas por las líneas de liquidus y solidus calculadas experimentalmente

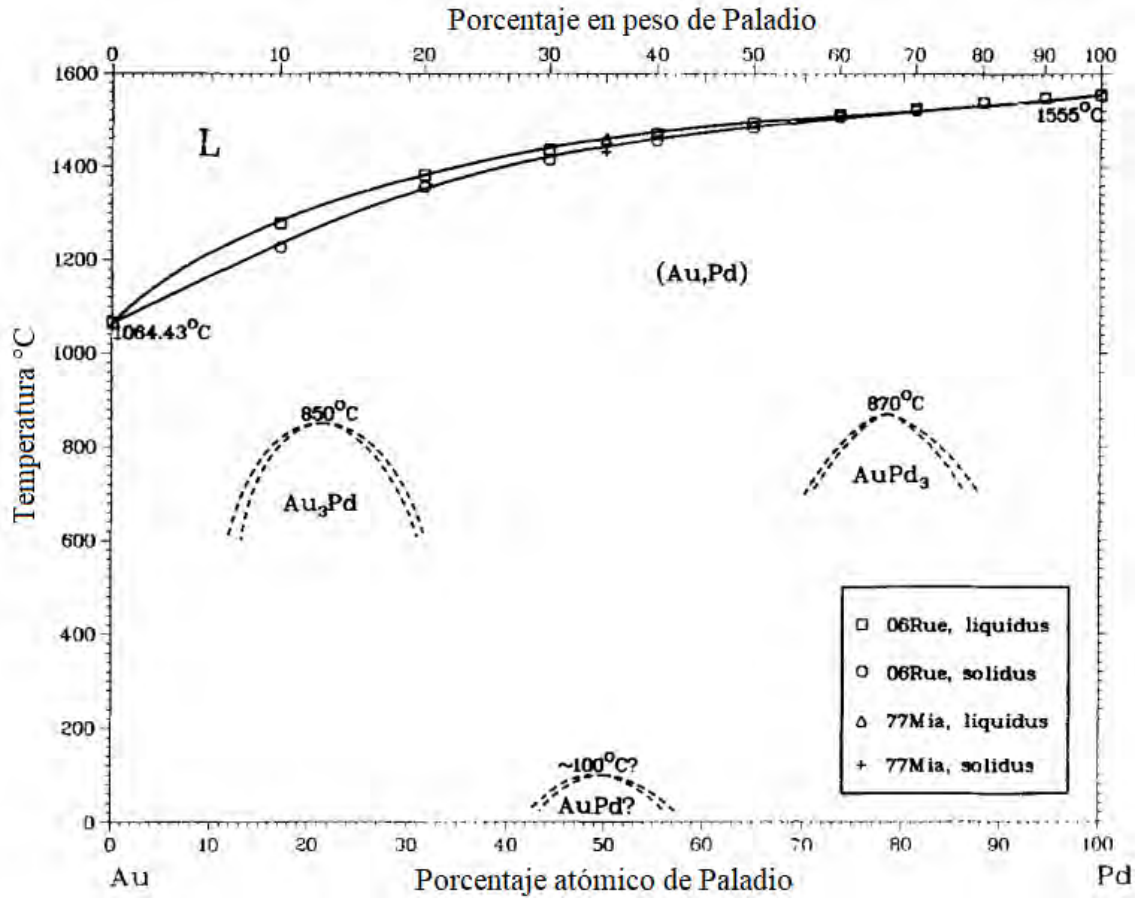


Figura 1.1: Diagrama de fases de la aleación Paladio-Oro. Adaptado de Okamoto y Massalski [7].

por Ruer [8] y Miane [9], ver Tabla 1.1.

La línea de liquidus delimita la zona de fase líquida y la zona de fase mixta líquido-sólido; es decir, por debajo de esta línea comienza la formación de cristales. En cambio la línea de solidus separa la fase mixta de la fase sólida, por lo tanto, por debajo de dicha línea la fase es completamente sólida.

La región sólida posee dos soluciones sólidas ordenadas con grupo espacial  $Pm3m$ , ubicadas alrededor de las composiciones estequiométricas de  $PdAu_3$  y  $Pd_3Au$  a las temperaturas de 850 y 870 °C respectivamente, Okamoto [7] reporta que puede existir otra estructura ordenada a temperaturas bajas alrededor de 100 °C en la composición estequiométrica  $PdAu$ . El resto de la región sólida se conoce como solución sólida desordenada; es decir, en esta región los átomos tanto de  $Pd$  como de  $Au$  ocupan sitios  $fcc$  tal que se pierde la periodicidad de cualquiera de los elementos en la red.

Composición at % Pd	Temperatura Liquidus °C	Temperatura Solidus °C
0	1064.43	...
17.1	1277	1226
31.6	1382	1357
44.2	1436	1415
50	1460	1432
55.2	1471	1455
64.9	1493	1483
73.5	1512	1507
81.2	1525	1520
88.1	1538	1538
94.3	1548	1548
100	1555	...

Tabla 1.1: Datos experimentales de los puntos de liquidus y solidus para la aleación Paladio-Oro. Los valores de la temperatura se ajustaron linealmente para que los puntos de fusión del Pd y del Au, reportados originalmente como 1064 y 1541 °C, correspondan a los valores aceptados de 1064.43 y 1555 °C respectivamente. Recopilados por Okamoto [7] de Ruer [8] y Miane [9]

La mayor parte de la región sólida corresponde a una fase desordenada de  $PdAu$ , sin embargo las zonas que presentan el grupo espacial  $Pm3m$  están caracterizadas por presentar una estructura antiperovskita, es decir, en una celda cúbica con átomos A, B y X, donde los átomos del tipo A y B corresponden a los más electronegativos, mientras que los átomos del tipo X son los más electropositivos. Se denomina antiperovskita porque en la estructura perovskita los átomos A y B son los más electropositivos, mientras que los tipo X son los más electronegativos.

En el grupo  $Pm3m$  los átomos del tipo A están ubicados en las esquinas de una celda unitaria  $fcc$ , los del tipo B están en los sitios intersticiales octaédricos y los átomos del tipo X se ubican en las caras del cubo como se observa en la Figura 1.2. En el caso de la aleación paladio-oro no existe el átomo de tipo B dentro de la celda, por lo que los tipo A corresponden a átomos de oro y los de tipo X a los de paladio.

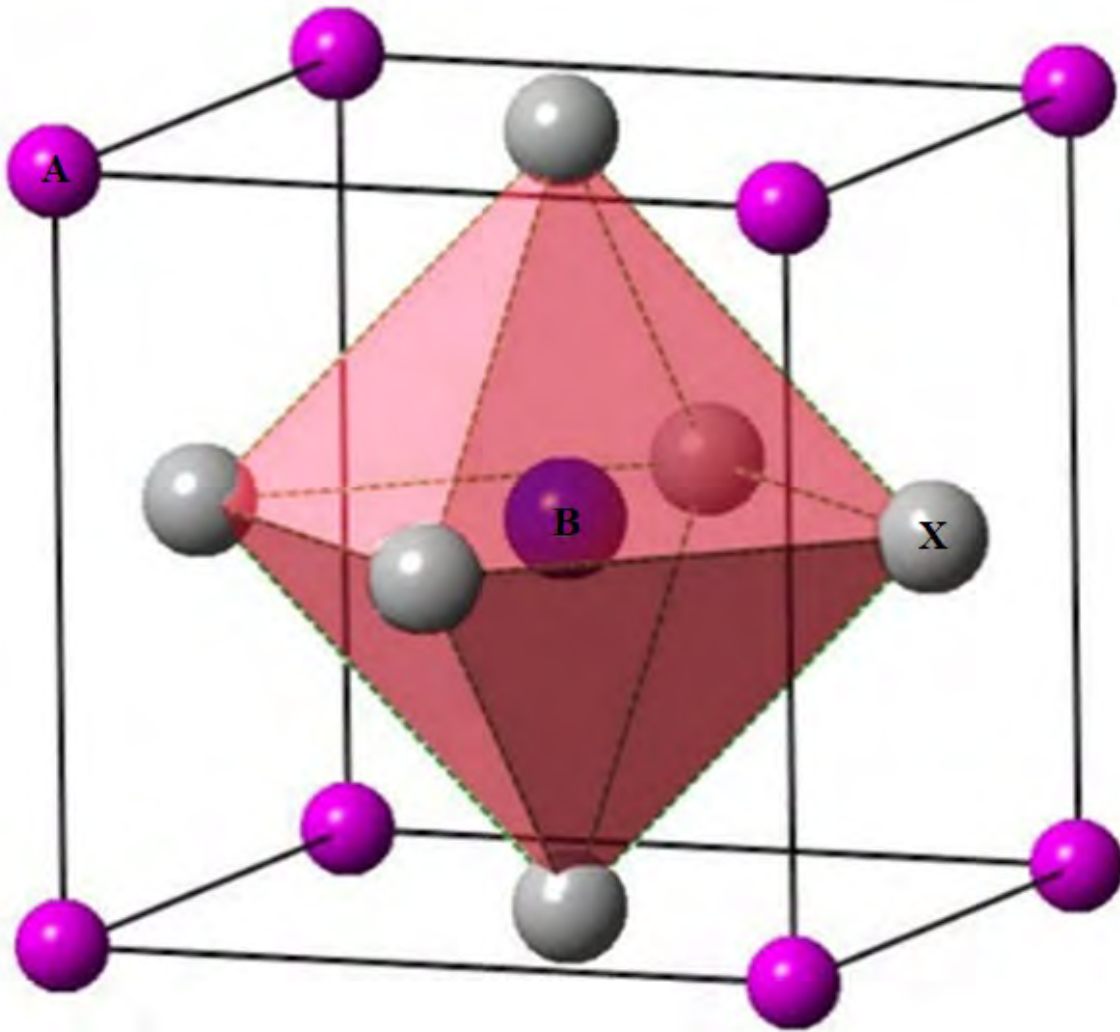


Figura 1.2: Estructura antiperovskita del grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . Los átomos rosas A y B corresponden a los aniones, mientras que los de tipo X son los cationes. En el caso de la aleación paladio-oro no existe el átomo de tipo B dentro de la celda, por lo que los tipo A corresponden a átomos de oro y los de tipo X a los de paladio. Adaptado de Chen *et al* [10].

## 1.2. El sistema Paladio-Oro-Hidrógeno

Tanto el paladio como el oro son metales que por sí solos, hasta el día de hoy, no se ha encontrado que se vuelvan superconductores a ninguna temperatura de transición. De hecho, la aleación *Pd-Au* tampoco presenta una temperatura de transición medible.

El sistema paladio-hidrógeno presenta el fenómeno de la superconductividad, el cual fue estudiado por primera vez por Skośkiewicz midiendo una temperatura de transición superconductora de alrededor de 5 K [11]. Posteriormente, esta aleación fue investigada por Stritzker y Buckel [12] quienes hallaron que es posible alcanzar una relación  $H/Pd$  óptima para obtener una temperatura de transición más alta (9.6 K).

Stritzker [13] señala, además, que la adición de metales nobles (*Au*, *Ag*, *Cu*) en aleación con el paladio y su posterior hidrogenación tiene el efecto de subir la temperatura de transición superconductora, ya que en los tres sistemas aleados con un metal noble hay un incremento en la  $T_c$  respecto al sistema *PdH*.

En el caso del oro se alcanza una  $T_c$  máxima cuando la concentración de oro en la aleación es de 16 % ( $Pd_{84}Au_{16}$ ) y se hidrogena hasta que se alcanza la relación de hidrógeno ( $H$ ) metal noble ( $M = Pd+Au$ )  $H/M \approx 0.9$  como se observa en la Figura 1.3.

Stritzker [13] menciona que la precisión en el cálculo de la concentración de hidrógeno en la aleación tiene una incertidumbre de  $\pm 15\%$ . Por otro lado el mismo artículo menciona que el incremento en la concentración de oro en la solución de paladio-oro es a costa de la concentración de hidrógeno requerida para alcanzar la superconductividad, sin embargo, el requisito para que esta aleación se vuelva superconductora sigue siendo el hidrógeno.

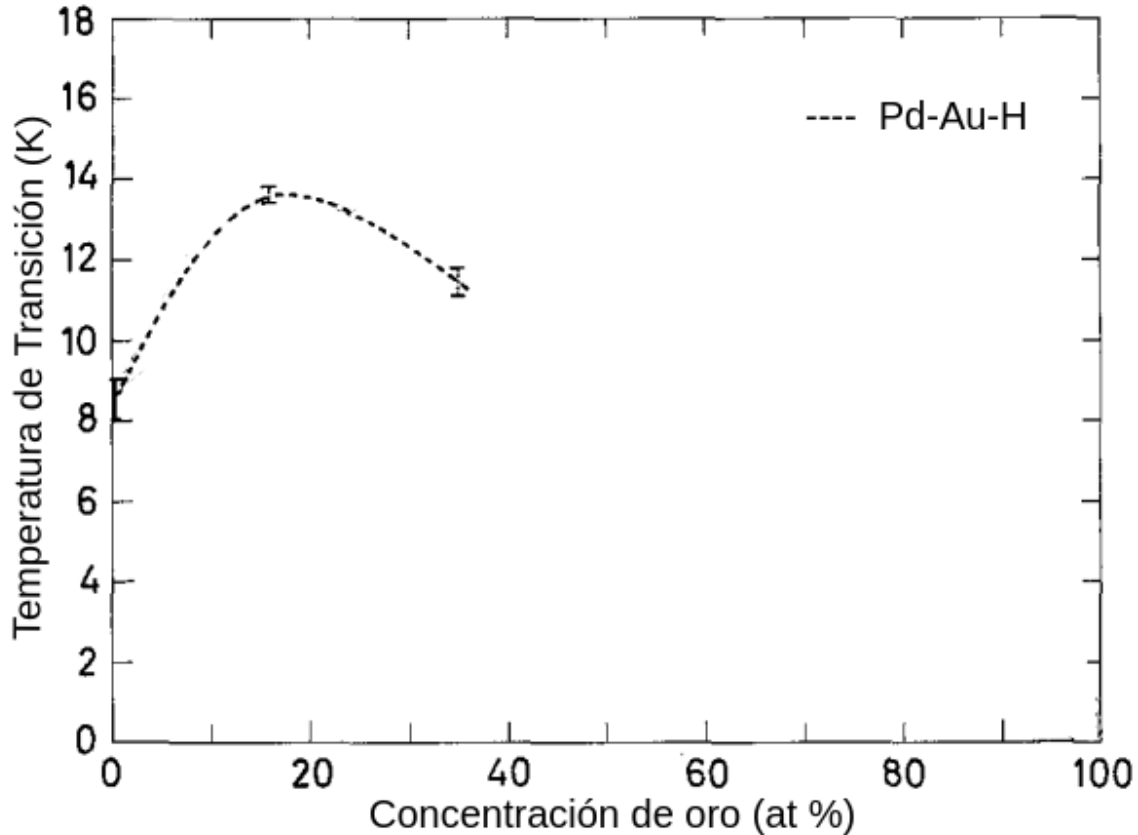


Figura 1.3: Diagrama de la temperatura de transición superconductora en función de la concentración de oro respecto al porcentaje de paladio presente en la aleación *Pd-Au-H*. Adaptado de Stritzker [13].

El presente trabajo es un estudio computacional de las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de la aleación paladio-oro que busca entender los resultados obtenidos experimentalmente por Stritzker [13] en el sistema cristalino *Pd-Au-H*, por medio de la comparación de los resultados simulacionales de este trabajo con los resultados experimentales encontrados en la literatura. Se trabajó la misma aleación también con estructura amorfa. El trabajo se realizó desde un enfoque de dinámica molecular *ab initio*, esto quiere decir que se utilizó la teoría de la Mecánica Cuántica para describir las fuerzas entre electrones y la Mecánica Clásica para describir las fuerzas entre núcleos.

## 2 Sólidos y sus propiedades

Los materiales en estado sólido, en su extensa variedad, pueden ser clasificados de distintas maneras, una de ellas consiste en clasificar a dichos materiales por el grado y tipo de ordenamiento que presentan sus átomos [14]:

### Sólidos cristalinos

Presentan un ordenamiento a corto y largo alcance debido a que cada uno de los elementos del cristal puede ser ubicado por una de las catorce redes de Bravais (ver Figura 2.1) y un vector base. Cada red de Bravais es un arreglo de puntos en el espacio cuyos alrededores son idénticos unos de los otros.

En las redes de Bravais cualquier punto de la red está definido por un vector de posición  $\mathbf{r}$ :

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (2.1)$$

donde  $n_i$  son números enteros y  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  son los vectores asociados a la red de Bravais correspondiente. Con dichos vectores se construye un paralelepípedo conocido como celda primitiva cuyo volumen está determinado por  $|(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}|$ .

Al agregar un vector base  $R_j$  a (2.1), el vector posición cambia a:

$$r_j = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} + R_j, \quad (2.2)$$

esto genera una base para los átomos del cristal y da pie a simetrías que se llaman *grupos puntuales* de la base, que aplicados por si solos o combinados se denominan *grupos espaciales*. Cada estructura cristalina posee un único grupo espacial [15].

### Sólidos amorfos

Todos los materiales reales presentan algún grado de desorden debido a su agitación térmica, sin embargo, existen más tipos de desordenamiento que pueden estar



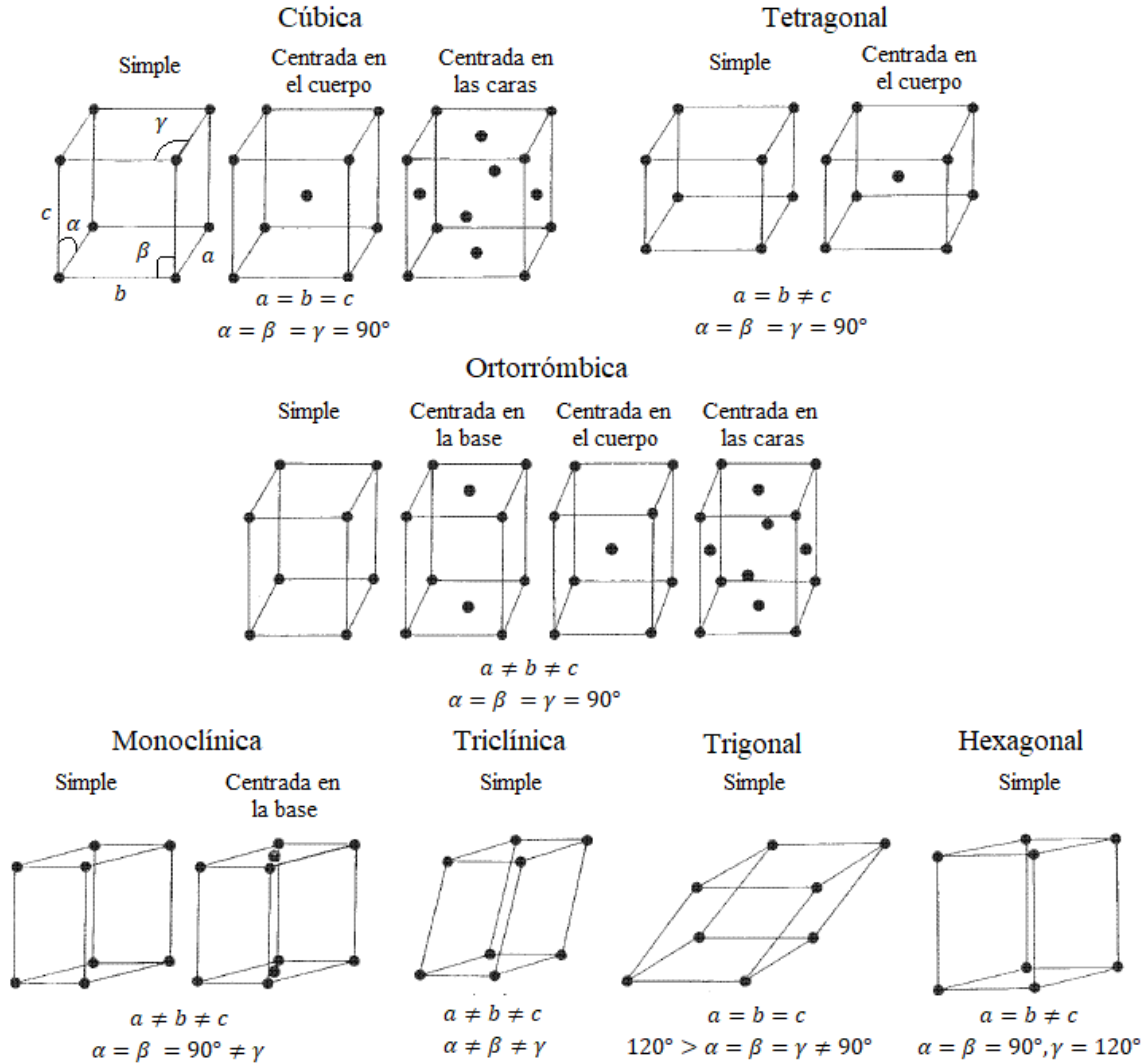


Figura 2.1: Representación de los 7 sistemas cristalinos que comprenden las 14 redes de Bravais [15].

presentes en un sólido, como el desordenamiento topológico, el químico y el de enlace, ver Figura 2.2.

En la Figura 2.2 vemos a) un cristal perfecto de un solo elemento que presenta una estructura ordenada y periódica para todos sus átomos. Esta estructura geométricamente ordenada puede verse alterada por b) cambios en la longitud del enlace, conocido como desorden de enlace, y/o c) cambios en el número de enlaces, llamado desorden topológico. El cristal en caso de tener más de un elemento en su composición puede tener d) orden químico o g) desorden químico. La combinación de todos estos tipos de desorden puede generar una amplia gama de estructuras desordenadas como

se muestra en la misma figura.

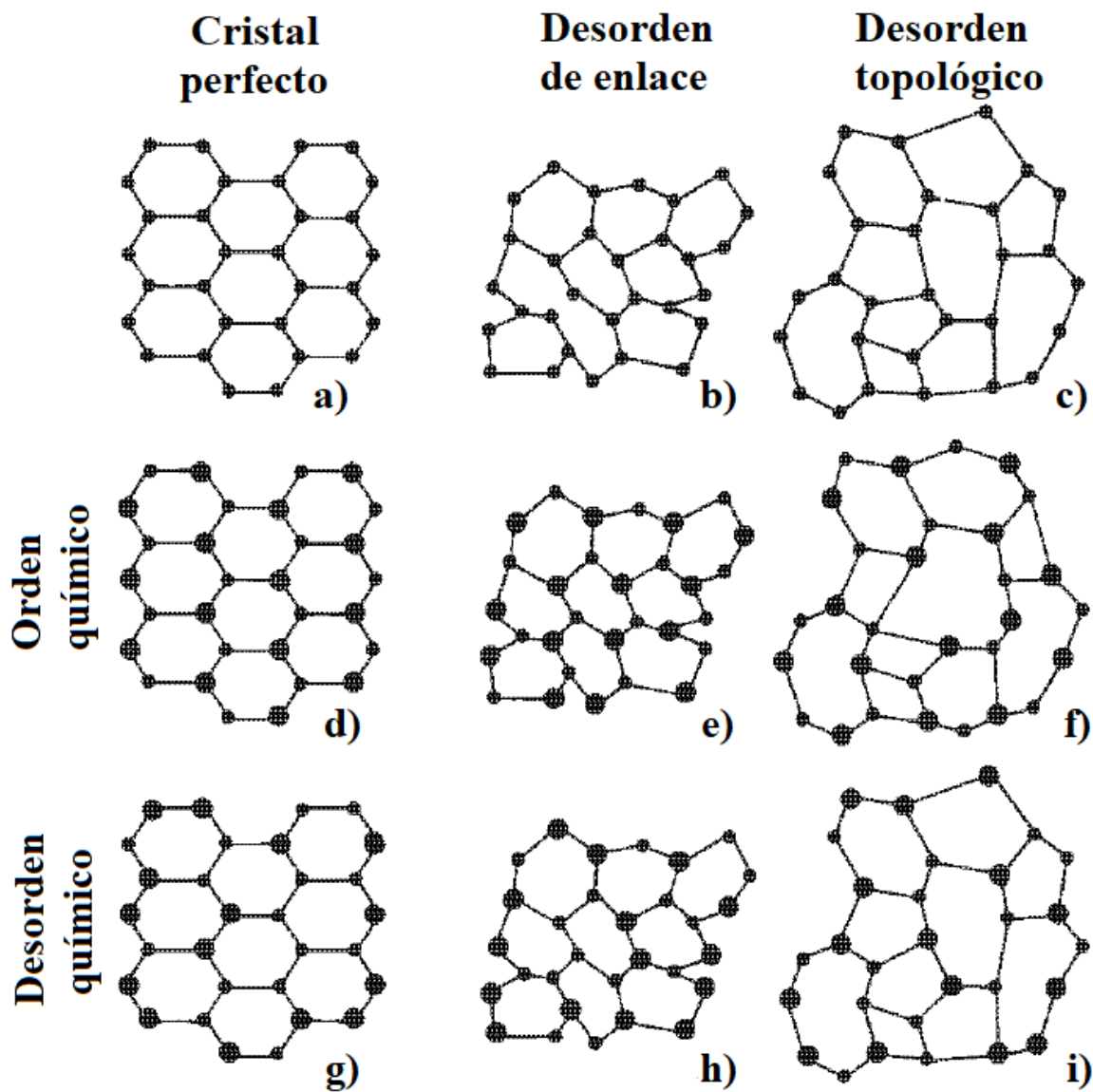


Figura 2.2: Tipos de desorden que puede presentar un material. Un sólido puede presentar un tipo de desorden o puede presentar una combinación de varios tipos de desorden [15].

Los sólidos amorfos pueden presentar desorden de los tres tipos descritos, pero necesariamente deben tener desorden topológico para ser considerados como tales, ya que este tipo de desorden es el que afecta la estructura a largo alcance [16].

En estos materiales los átomos o moléculas se encuentran desordenados al igual que lo están en un líquido, pero a diferencia de este último, en los amorfos no pueden fluir libremente, debido a que su viscosidad es superior al umbral establecido [4].

## 2.1. Síntesis de sólidos amorfos

Los métodos que se utilizan para la síntesis de un metal amorfo consisten en aumentar la energía del metal, esto se debe a que las estructuras amorfas de un material son estructuras de mayor energía comparadas con las estructuras cristalinas de ese mismo material y en consecuencia existen una gran variedad de métodos para la síntesis de un metal amorfo.

Muchos de esos métodos caen en la categoría de *energyze and quench*, descritos por Turnbull [17], los cuales consisten en partir de una estructura en equilibrio y aumentar su energía hasta llegar a la fase metaestable deseada para posteriormente congelar o fijar dicha estructura por un rápido enfriamiento. También existen otros métodos, como los basados en procesos mecánicos, aplicación de altas presiones, la absorción de hidrógeno, etc. [4].

### 2.1.1. Métodos para la obtención de metales amorfos

#### Procesamiento por solidificación rápida [18]

- *Métodos por goteo*: consisten en utilizar un metal derretido que se atomiza y cuyas pequeñas gotas se hacen solidificar rápidamente.
- *Derretimiento de superficie*: estos procedimientos consisten en derretir rápidamente la superficie del metal seguido por una veloz solidificación al extraer calor por la parte no derretida del metal, por ejemplo, *Spark Plasma Sputtering*.
- *Métodos por jet*: son similares a los métodos por goteo, pero en lugar de gotas es un flujo continuo de metal derretido el que se solidifica rápidamente, por ejemplo, el *melt-spinning*.
- *Deposición por vapor*: consisten en evaporar el metal y posteriormente hacer que entre en contacto con una superficie para formar una película de material amorfo, por ejemplo, deposición por vapor química.

### Amorfización por procesos mecánicos [18]

Estos métodos consisten en utilizar metales en estado sólido e introducirles mucho desorden en su estructura por medio de dislocaciones, impurezas o trituración.

- *Deformación plástica severa*: se utiliza presión para extruir metal a través de un dado.
- *Unión acumulativa por rodamiento*: Dos tiras de metal se colocan juntas y se unen por medio de dos rodillos mecánicos que las presionan, posteriormente se parte por la mitad el metal y se vuelve a repetir el procedimiento varias veces.

### Amorfización inducida por hidrogenar [18]

Algunas aleaciones presentan la propiedad de ser amorfizadas al introducirles gas hidrógeno.

### Amorfización por irradiación [18]

Al irradiar con electrones de alta energía o iones pesados es posible amorfizar aleaciones intermetálicas. Este fenómeno solo funciona para intermetálicos, pero no para soluciones sólidas.

## 2.2. Caracterización de sólidos amorfos

Como se mencionó en el capítulo anterior, los cristales se caracterizan por tener un ordenamiento a corto y largo alcance, es decir, periodicidad, esto último se asocia con una red de Bravais a la celda primitiva del cristal, la cual es identificable en los cristales por medio de un estudio de Difracción de Rayos X.

Por otro lado, los materiales amorfos solo poseen ordenamiento a corto alcance, lo cual implica que en un difractograma de rayos X no se verán los característicos picos de un cristal (ver figura 2.3), ya que en este análisis se depende de la simetría de traslación de los sólidos.

Para poder caracterizar por medio de su estructura a un sólido amorfo es necesario analizar como es la densidad atómica  $\rho(r)$  en una región del amorfo, es decir, la probabilidad de encontrar un  $i$ -ésimo átomo a la distancia  $r_i$  que hay en un determinado

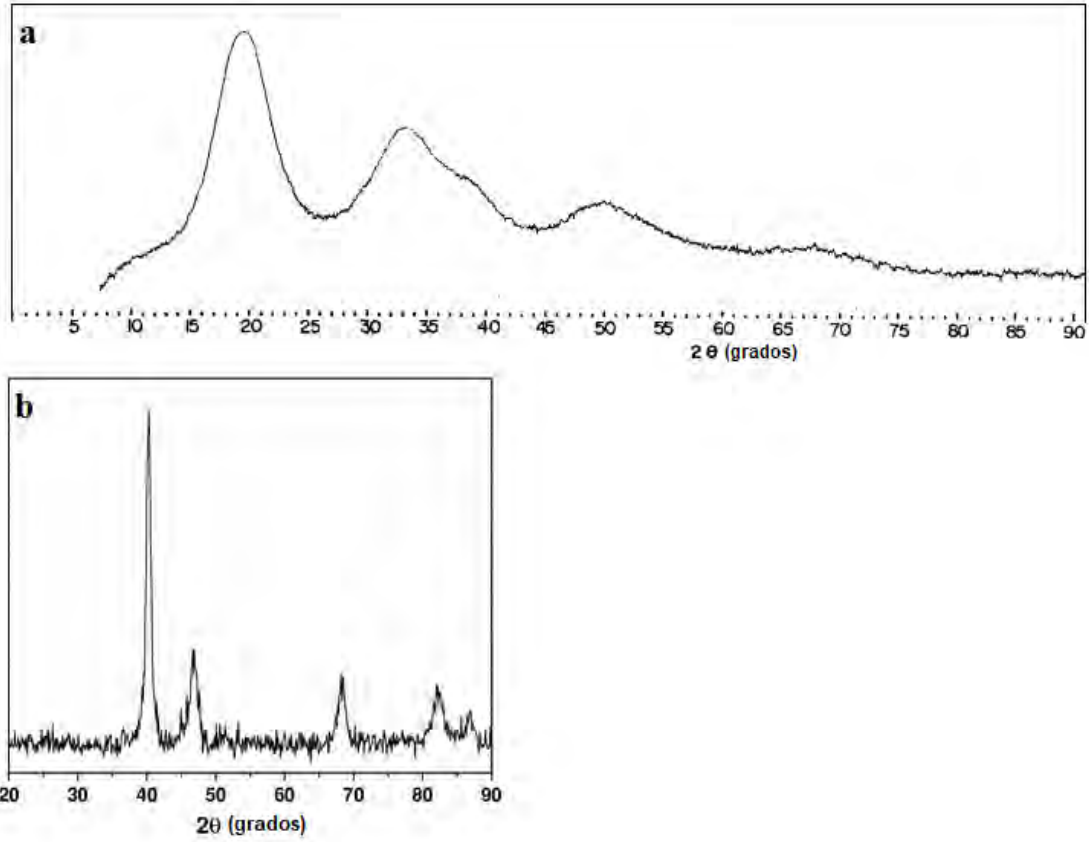


Figura 2.3: Comparación entre dos diagramas de difracción de rayos X a) amorfo de  $Pd_{84.5}Si_{15.5}$ , b) cristalino de  $Pd$ . Adaptado de [19,20] respectivamente.

volumen ( $V$ ) alrededor de un átomo de referencia.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i), \quad (2.3)$$

en consecuencia se puede definir una densidad promedio  $\rho_0$  con el número total de átomos  $N$

$$\rho_0 = \langle \rho(r) \rangle = \frac{N}{V}. \quad (2.4)$$

Con lo anterior podemos hablar ahora de la función de distribución de pares  $g(r)$  que es la función que nos dice cuántos átomos existen a la distancia  $r_{ij}$ , que es la distancia entre el  $i$ -ésimo átomo respecto del  $j$ -ésimo:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho_0 r^2 N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}). \quad (2.5)$$

La función  $g(r)$  generalmente se conoce como Función de Distribución de Pares (PDF, por sus siglas en inglés) y es una medida de la probabilidad de encontrar un

átomo a cierta distancia con respecto a un átomo de referencia.

Los posición de los picos corresponde a la distancia a la que se encuentra un átomo del átomo de referencia, mientras que el ancho de estos picos determina la abundancia relativa de pares alrededor de una distancia.

La  $g(r)$  en un material amorfo debe cumplir con dos características: primero, si la distancia aumenta entre el átomo de referencia y el átomo correlacionado, la función debe tender a 1, tal que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1, \quad (2.6)$$

esto se debe a que cualquier par de distancias entre dos átomos lo suficientemente alejados uno del otro es igualmente probable [15] (ver Figura 2.4).

Segundo, los átomos poseen un radio para el cual existe una repulsión debido a sus electrones, es entonces que se requiere que se cumpla la condición:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0. \quad (2.7)$$

Una forma de visualizar estas dos condiciones es observar la Figura 2.5 c) en la que se representa una  $g(r)$  de un metal amorfo.

Para los casos en el que el material este compuesto por más de un tipo de átomo, entonces la función de distribución radial se ve como el total de la suma pesada de las  $g(r)$  parciales,  $g_{ij}(r)$ , determinada por:

$$g(r) = \sum_i^m \sum_j^m a_i a_j g_{ij}(r), \quad (2.8)$$

donde los coeficientes  $a_i$  son la concentración atómica pesada de cada elemento:

$$a_i = \frac{n_i}{N}, \quad (2.9)$$

$n_i$  es el número de átomos del  $i$ -ésimo elemento y  $N$  el número total de átomos en el material.

Este análisis por separado de cada  $g_{ij}(r)$  permite conocer cómo es la relación estructural entre átomos del mismo elemento o de dos elementos diferentes y cómo sus  $g(r)$ s parciales contribuyen a la  $g(r)$  total.

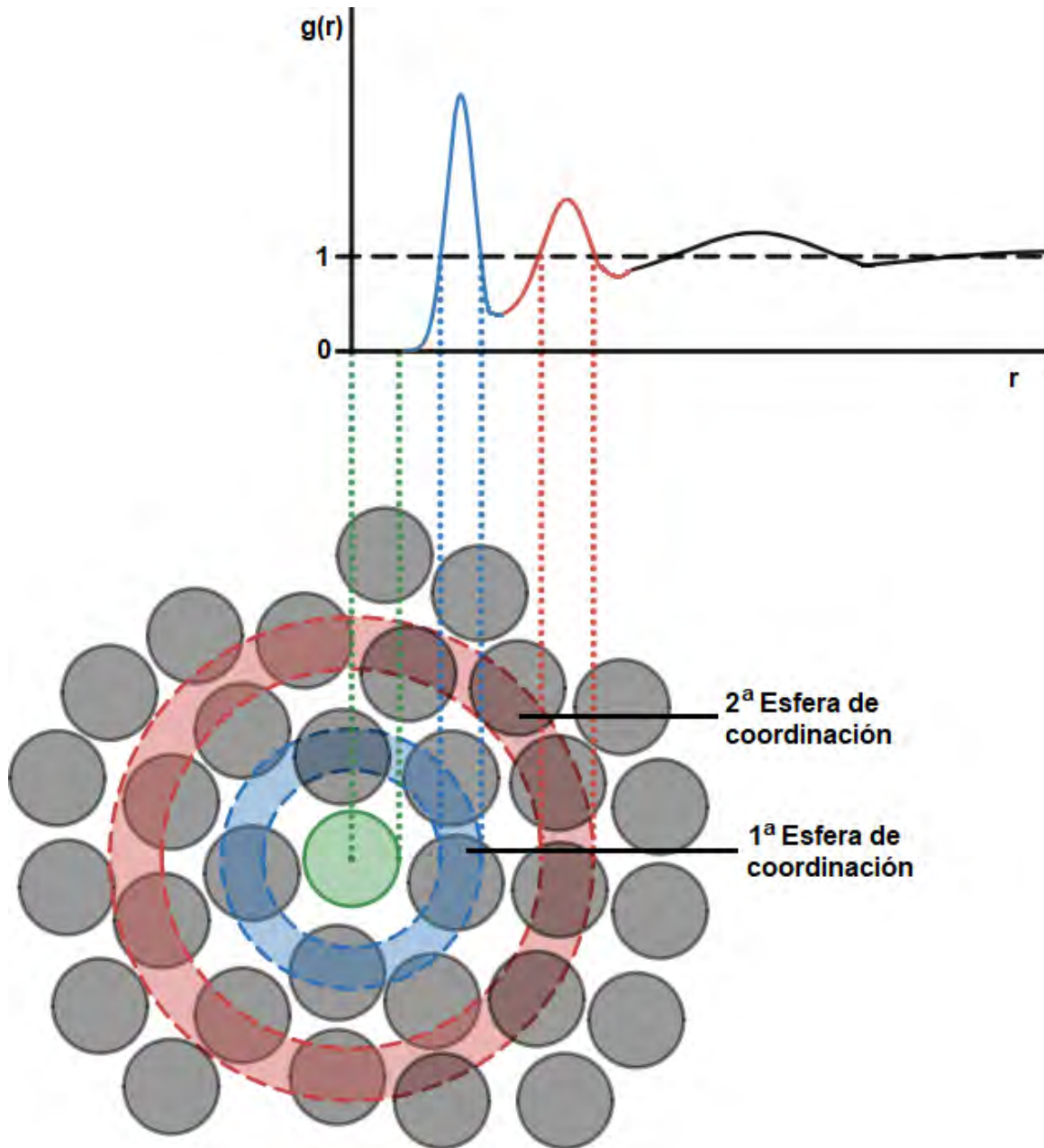


Figura 2.4: Diagrama esquemático de la  $g(r)$  respecto de  $r$  de un material amorfo. Recreado de [21]

Las funciones de distribución de pares están directamente relacionadas con los estudios de rayos X a través del factor de estructura  $S(Q)$  por medio de la transformada de Fourier [15].

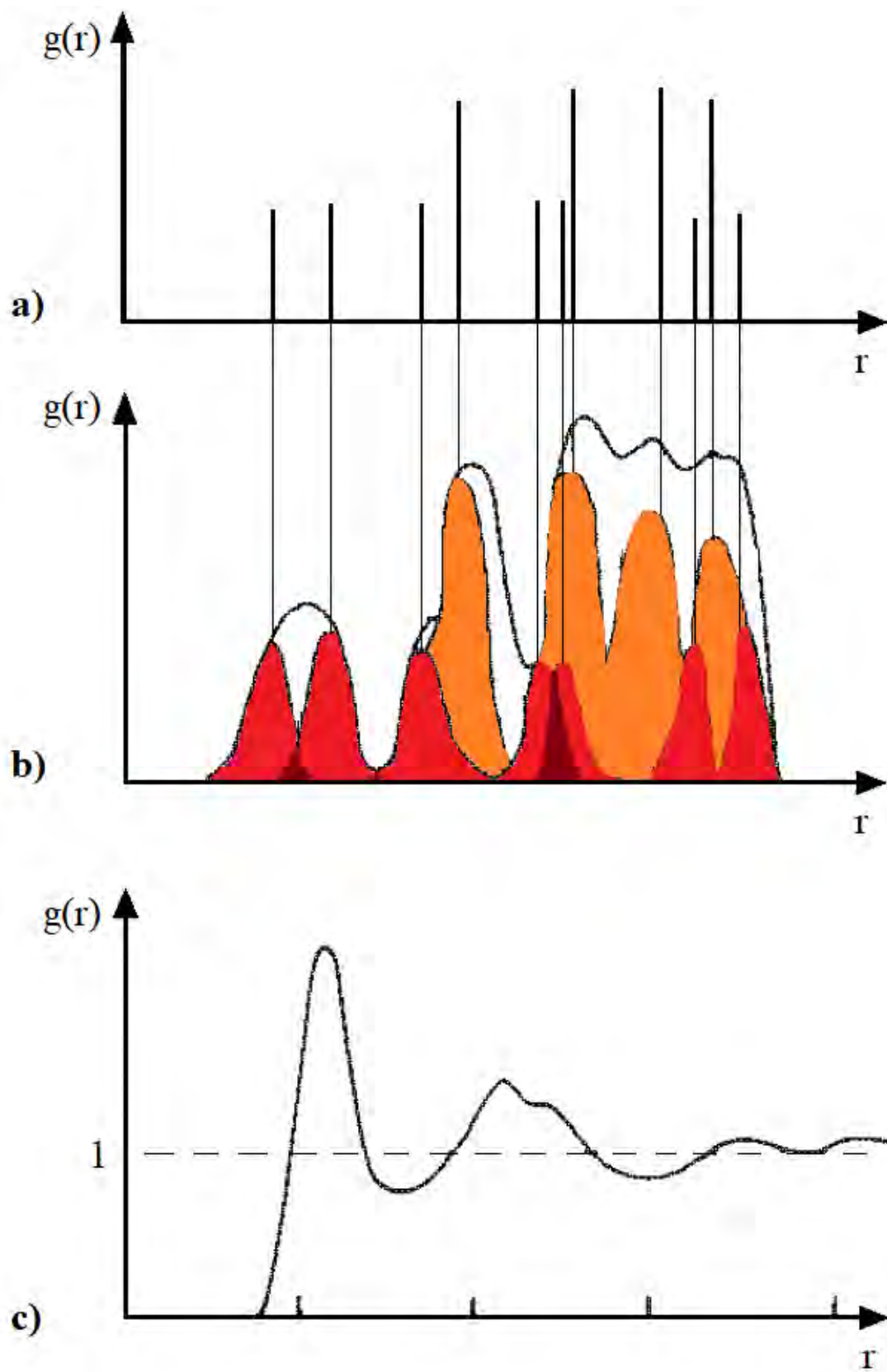


Figura 2.5: Ejemplos de  $g(r)$ . a) Cristal perfecto representado por deltas de Dirac, b) sistema cristalino real en el que existe agitación térmica y presenta desordenamiento alrededor de las posiciones de equilibrio, y c) aleación amorfa que presenta orden de corto alcance. Extraído y adaptado de [15].



## 2.3. Propiedades de los sólidos

Las propiedades de un material están íntimamente relacionadas con aspectos intrínsecos del material, como su estructura, el número de electrones de valencia y sus enlaces.

### 2.3.1. Densidad de estados electrónicos

Todos los átomos están constituidos por un núcleo y electrones. Los electrones se ubican en ciertas regiones alrededor del núcleo y poseen un nivel de energía discreto específico.

Los electrones de la última capa electrónica de un átomo se denominan electrones de valencia y tienen la capacidad de formar enlaces con los electrones de valencia de otros átomos. Una vez que los átomos forman enlaces, los niveles energéticos a los que los electrones pueden acceder se modifican [22].

Los metales se distinguen de otros materiales por tener sus electrones de valencia no apareados y con la capacidad de moverse por todo el material de forma cuasi-libre, ya que se mantienen dentro de la red de iones del metal debido a la atracción de los iones positivos, esto se conoce como enlace metálico [23].

Por el principio de exclusión de Pauli dos electrones no pueden tener exactamente los mismos números cuánticos, esto provoca que los niveles energéticos de los electrones sean distintos, pero dado que existen alrededor de  $10^{23}$  electrones en un metal, entonces los niveles energéticos se acercan mucho formando bandas de energía [14].

Dentro de todas las bandas de energía las más importantes son las bandas de valencia y conducción, la primera está conformada por todos los niveles accesibles que poseen los electrones de valencia en el estado base, que es el nivel de energía cuando el material está a 0 K [14].

Por otro lado, la banda de conducción se encuentra por encima de la banda de valencia y de un nivel específico de energía que se conoce como nivel de Fermi. Se denomina como banda de conducción porque si hay estados ocupados por electrones se puede presentar el fenómeno de conductividad eléctrica en presencia de un campo eléctrico [22].

El nivel de Fermi o *energía de Fermi* determina la ocupación máxima al que pueden acceder los electrones de un metal a 0 K. En el caso de los metales, los electrones pueden pasar a estados energéticos justo por arriba del nivel de Fermi al recibir energía, ya que no existe una brecha de energía entre la banda de valencia y la de conducción [24].

El concepto de brecha de energía genera una forma de distinguir a los materiales en función de qué tan grande sea esta [3]:

- Conductores: Estos materiales son capaces de conducir la corriente eléctrica porque tienen una estructura de bandas en la cual la densidad de estados electrónicos es distinta de cero alrededor de la energía de Fermi, es decir, existen estados desocupados accesibles para los electrones de valencia a los cuales puedan pasar y ser electrones de conducción. Como ejemplos de estos materiales están los metales y sus aleaciones.
- Aislantes: A diferencia de los materiales conductores, los aislantes poseen una brecha energética, el tamaño de dicha brecha para que el material sea considerado un aislante varía según el autor, Kittel toma como referencia la brecha energética del diamante de 5.4 eV [25]. En general, los materiales cerámicos y los polímeros son buenos ejemplos de aislantes.
- Semiconductores: Al igual que los aislantes, los semiconductores poseen una brecha de energía, sin embargo esta es menor a la de los aislantes, debido a esto los electrones de valencia pueden ocupar estados desocupados en la banda de conducción y promoverse al recibir energía. Esta pequeña brecha energética es muy susceptible a cambios si el semiconductor se modifica ligeramente con impurezas. Una cantidad importante de semiconductores están basados en aleaciones de silicio o germanio.

El concepto de *banda de energía* surge de la relación de dispersión de la energía en función del espacio recíproco  $E(k)$  [24], sin embargo, en lo sucesivo llamaremos a bandas de energía a las regiones que se generan al hacer estadística sobre la *densidad de estados electrónicos*  $D(E)$ . Cuantificamos las bandas energéticas en función de la energía a la que pueden acceder los electrones a partir de:

$$D(E) = \sum_{E_k} \delta(E - E_k), \quad (2.10)$$

donde  $E_k$  son los valores propios de la energía que los electrones pueden tener. Nótese que cada contribución a la suma de la ecuación (2.10) proviene de una delta de Dirac

$\delta(E - E_k)$  [24].

La definición de densidad de estados anterior es la suma de todos los estados de todos los átomos presentes en el material, sin embargo, también se puede definir la densidad de estados total como la suma de las densidades de estados parciales de cada uno de los átomos  $d_i(E)$  [24]:

$$D(E) = \sum_i d_i(E), \quad (2.11)$$

### 2.3.2. Densidad de estados vibracionales

En los sólidos cristalinos, los átomos se encuentran ordenados en alguna de las 14 redes de Bravais, lo que les proporciona periodicidad y por consecuencia poseen un ordenamiento a largo y corto alcance. Los sólidos amorfos solo presentan ordenamiento a corto alcance que se manifiesta en los átomos a primeros y segundos vecinos de un átomo de referencia cualquiera que se elija [4].

Debido a la agitación térmica de los átomos estos no permanecen inmóviles, sino que vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio, estas vibraciones están caracterizadas por la estructura del sólido y están directamente relacionadas con la temperatura a la que se encuentra el material [3].

Al igual que la densidad de estados electrónicos, se puede definir una densidad de estados vibracionales, la cual se calcula por medio de la aproximación armónica, ya que suponemos que las vibraciones son pequeñas y cumplen con las condiciones de dicha aproximación.

La densidad de estados vibracionales  $F(\omega)$  se construye por medio de las frecuencias normales de vibración de los núcleos atómicos [22]. Estas frecuencias de vibración se obtienen a partir de una expansión de Taylor de la energía en el estado base  $E_0$  en función de los desplazamientos atómicos  $x_n$

$$E_0(x_n) = E_0(0) + \sum_{n\alpha} \left( \frac{\partial E_0}{\partial x_{n\alpha}} \right)_0 x_{n\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{n\alpha, n'\alpha'} \left( \frac{\partial^2 E_0}{\partial x_{n\alpha} \partial x_{n'\alpha'}} \right)_0 x_{n\alpha} x_{n'\alpha'} + \dots \quad (2.12)$$

El índice  $n$  corre sobre los  $N$  núcleos atómicos, mientras que  $\alpha$  corresponde a las

tres coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  y  $z$ .

Si se supone que los desplazamientos son muy pequeños entonces se puede utilizar la aproximación armónica, en la cual se corta la serie en el término de segundo orden y dado que se está evaluando en el mínimo, entonces el término lineal es cero.

$$E_0(x_n) = E_0(0) + \frac{1}{2!} \sum_{n\alpha, n'\alpha'} D_{n\alpha n'\alpha'} x_{n\alpha} x_{n'\alpha'}, \quad (2.13)$$

donde

$$D_{n\alpha n'\alpha'} = \left( \frac{\partial^2 E_0}{\partial x_{n\alpha} \partial x_{n'\alpha'}} \right)_0. \quad (2.14)$$

Los términos  $D_{n\alpha n'\alpha'}$  son elementos de la *matriz dinámica* y para cualquier  $n$  cumplen la siguiente propiedad:

$$\sum_{n'} D_{n\alpha n'\alpha'} \equiv 0. \quad (2.15)$$

Con ello se construye la ecuación de movimiento para el  $n$ -ésimo núcleo

$$M \ddot{x}_{n\alpha} = - \sum_{n'\alpha'} D_{n\alpha n'\alpha'} x_{n'\alpha'}. \quad (2.16)$$

Se propone la solución de una onda viajera

$$x_n(t) = A_n(q, \omega) e^{i(qna - \omega t)}, \quad (2.17)$$

que sustituyendo en (2.16) se obtiene, para soluciones no triviales, la ecuación secular

$$|D_{n\alpha n'\alpha'}(q) - M_n \omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{nn'}| = 0. \quad (2.18)$$

Lo siguiente es preguntarnos qué pasa cuando los modos de vibración se presentan en un sistema cuántico, la respuesta es el *fonón*.

Un fonón es la cuantización de un modo de vibración [14], ya que solo puede tener valores discretos de energía asociados a la frecuencia de vibración  $\omega$  por medio de la relación siguiente:

$$E = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.19)$$

donde  $n$  es el eigenestado de la vibración.

Los fonones difieren del oscilador armónico clásico en que el modo normal de vibración puede ser colectivo y no necesariamente el de un solo átomo [14].

El eigenestado de menor energía, el del estado base, corresponde a  $n = 0$ , el primer estado excitado al  $n = 1$  y con cada sucesivo  $n$  hay una correspondiente energía mayor y de mayor amplitud de vibración.

Finalmente, para obtener la densidad de estados vibracionales  $F(\omega)$ , basta con hacer estadística sobre las frecuencias normales de vibración  $\omega$ , con ello se obtiene un histograma en función de la frecuencia. Se puede pesar la densidad de estados por el número de átomos presentes en la celda.

La densidad de estados vibracionales puede verse alterada por la distribución de los átomos en el material y también lo puede ser por la masa de los elementos presentes en el sólido, ya sea porque son elementos distintos o por la diferencia de masa entre isótopos. Si la diferencia de los modos de vibración es grande se formarán dos bandas o más. Por ejemplo, si se forman dos bandas, una de ellas recibe el nombre de banda acústica y está asociada a frecuencias de menor energía, mientras que la otra banda se denomina óptica por sus frecuencias de mayor energía [26].

La banda acústica recibe este nombre porque los átomos oscilan en fase a los planos de la red, como lo hacen las ondas de sonido. En la banda óptica en cambio, la oscilación es a contra-fase a los planos de la red, si los átomos en la red son iones entonces la diferencia de cargas producirá dipolos que tendrán efecto sobre las propiedades ópticas del material.

# 3 Teoría de las Funcionales de la Densidad

Con el desarrollo de la Mecánica Cuántica fue posible empezar a estudiar a la materia desde sus constituyentes fundamentales, como los átomos o sus electrones. A partir de entonces se entendió que los valores de energía que pueden tomar partículas como los electrones no pueden ser continuos sino solamente discretos.

Lo anterior se ve al resolver una ecuación de valores propios como lo es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.1), cuyo lado izquierdo es el hamiltoniano del sistema y representa la suma de los operadores de energía cinética y potencial, mientras que a la derecha de la igualdad se encuentran los valores propios de la energía  $E$  correspondientes a la función de onda  $\Psi$  (eigenfunción) del sistema.

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

La ecuación anterior representa uno de los pilares de la Mecánica Cuántica con lo que se logró un enorme avance sobre el modelo del átomo de hidrógeno desarrollado por Niels Bohr. Sin embargo, cuando se empiezan a estudiar sistemas de más de un átomo y con átomos de varios elementos, el problema se empieza complicar.

Si se quiere estudiar un material macroscópico se tiene que resolver un problema de aproximadamente  $10^{23}$  átomos y cada uno de ellos con sus  $Z$  electrones (donde  $Z$  es el número atómico del átomo). En el caso de un sistema de  $M$  átomos con  $N$  electrones se define un hamiltoniano molecular y tiene la forma siguiente [27]:

$$H = -\sum_{\alpha}^M \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}}\nabla_{\alpha}^2 - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta \neq \alpha}^M V(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N V(\mathbf{r}_{i\alpha}) + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N V(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3.2)$$

Los primeros dos términos corresponden a los operadores de energía cinética de los núcleos y electrones respectivamente, mientras que los siguientes tres términos representan los potenciales de interacción núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón respectivamente.

El signo de cada término determina si la interacción es atractiva o repulsiva, si el término es positivo la interacción es repulsiva, mientras que si el término es negativo entonces la interacción es atractiva.

Intentar resolver la ecuación de Schrödinger con este hamiltoniano para un material en bulto resulta imposible, sin embargo, para sortear esta problemática se suelen utilizar aproximaciones.

Una aproximación parte del hecho de que la masa de los núcleos es miles de veces más grande que la de los electrones ( $m_\alpha \gg m_e$ ), entonces los núcleos se moverán tan lentamente respecto de los electrones que se puede pensar que en un periodo de tiempo muy corto (alrededor de femtosegundos) los núcleos no poseen energía cinética y dado que permanecen prácticamente inmóviles la interacción núcleo-núcleo ( $V(r_{\alpha\beta})$ ) es constante.

Lo anterior permite separar el movimiento nuclear del electrónico y dejar que los electrones se muevan alrededor de los núcleos hasta alcanzar su mínimo de energía para esa configuración nuclear, dicho procedimiento se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer y con ello se obtiene el hamiltoniano electrónico que depende de un potencial externo ( $V(r_{i\alpha})$ ) y uno intrínseco ( $V(r_{ij})$ ) [27]:

$$H_{el} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i V(\mathbf{r}_{i\alpha}) + \sum_i \sum_{j \neq i} V(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3.3)$$

El potencial externo se denomina así porque depende únicamente de las interacciones electrostáticas entre electrones y núcleos, mientras que el potencial intrínseco incluye las interacciones entre electrones.

Cabe mencionar que las interacciones entre electrones ( $\sum_i \sum_{j \neq i} V(\mathbf{r}_{ij})$ ) de la ecuación 3.3 son solamente electrostáticas de tipo clásico y para tener un modelo que aproxime mejor las interacciones que existen entre electrones es necesario considerar también interacciones de tipo cuántico, como los potenciales de intercambio y correlación que generalmente aparecen en la literatura como  $V_{xc}$ .

El intercambio electrónico es consecuencia directa del Principio de Exclusión de Pauli, mientras que la correlación electrónica es una diferencia de energía de carácter instantáneo entre dos electrones [28].

A pesar de lo útil que es la aproximación de Born-Oppenheimer no resuelve por si sola, el problema de encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger con este hamiltoniano de  $N$  electrones en 3 dimensiones. Es por ello que se utiliza la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) que en lugar de resolver el problema de  $3N$  electrones utiliza la densidad electrónica, que es función únicamente de las 3 variables espaciales.

### 3.1. Los teoremas de Hohenberg y Kohn

El desarrollo de DFT comienza con la publicación de dos teoremas en un artículo por P. Hohenberg y W. Kohn [29] en el que atacan el problema de la resolución de un sistema microelectrónico (3.3) utilizando la densidad electrónica en un punto determinado,  $\rho(\mathbf{r})$ , en lugar de considerar individualmente a cada uno de los electrones,

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

El factor de 2 en (3.4) es debido a los dos valores de espín que pueden presentar los electrones.

#### 3.1.1. Primer Teorema

En este teorema Hohenberg y Kohn muestran que la energía  $E$  del estado base  $\Psi$  de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica  $E[\rho]$ , a partir de probar que un potencial externo  $V(\mathbf{r})$  cualquiera es un único funcional de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .

*Demostración:*

Por reducción al absurdo, supongamos que existe otro potencial externo  $V'(\mathbf{r})$  del estado base  $\Psi'$  que genere la misma densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , es decir,  $E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$ , como  $V'(\mathbf{r})$  es distinto a  $V(\mathbf{r})$ , entonces las funciones de onda asociadas al estado base deben



ser distintas ( $\Psi' \neq \Psi$ ) a menos que  $V' - V = cte$ , y dado que el estado base es la energía mínima que se puede poseer, entonces se cumple que:

$$E' < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi' | H + V' - V | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V' - V | \Psi' \rangle,$$

es decir,

$$E' < E + \langle \Psi' | V' - V | \Psi' \rangle, \quad (3.5)$$

análogamente con el sistema no primado se llega al resultado:

$$E < E' + \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle. \quad (3.6)$$

Al sumar 3.5 y 3.6 se obtiene:

$$E' + E < E + E', \quad (3.7)$$

evidentemente 3.7 es una contradicción, por lo que queda demostrado el teorema [30].

### 3.1.2. Segundo Teorema

Este teorema [29] menciona que con la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es posible definir un funcional universal de la energía  $E[\rho]$  que sea válido independientemente del potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , es decir, un potencial que, por ejemplo, se origina por las interacciones de atracción entre iones y electrones en un metal.

Así mismo, la verdadera energía del estado base  $E_0$  del sistema corresponde al mínimo global y la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza este funcional  $E[\rho]$  es la verdadera densidad del estado base  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

*Demostración:*

Para cualquier potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  se puede definir un funcional de la energía total del sistema:

$$E_V[\rho(\mathbf{r})] = T + U + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

$$= F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.9)$$

donde,  $F[\rho(\mathbf{r})]$  es un funcional válido para cualquier sistema de partículas, independiente de  $V_{ext}(\mathbf{r})$  y en el cual se incluye la energía cinética  $T$  y la energía debido a la interacción entre electrones  $U$ . Cabe destacar que  $U$  no solamente toma en cuenta la repulsión coulombiana entre electrones sino también las interacciones cuánticas de correlación e intercambio.

Si consideramos un hamiltoniano  $H$  que incluya un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  que dé origen a una densidad electrónica del estado base  $\rho_0(\mathbf{r})$ , entonces el valor esperado de la energía  $E_0$  viene determinado por la función de onda del estado base  $\Psi_0$ :

$$E_0 = E_V[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle. \quad (3.10)$$

Entonces para una densidad electrónica distinta  $\rho_1(\mathbf{r})$  y el mismo potencial externo, se tendrá una función de onda distinta  $\Psi_1$  y con un valor propio de energía  $E_1$  que debe cumplir lo siguiente:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle = E_1. \quad (3.11)$$

Como  $\Psi_1$  es otra eigenfunción del sistema, entonces su energía no puede ser menor o igual a la del estado base  $\Psi_0$ , por lo que se demuestra que la densidad del estado base  $\rho_0(\mathbf{r})$  es la densidad que genera el mínimo global de energía [31].

Cabe destacar que estos dos teoremas solamente garantizan que existe una densidad electrónica del estado base, pero de ninguna manera dicen como encontrar dicha densidad, sin embargo, posteriormente W. Kohn y L.J. Sham propusieron una serie de ecuaciones [29] que permiten encontrar la densidad electrónica.

Para trabajar más eficazmente se simplificará las ecuaciones y para ello recordamos el hamiltoniano multiatómico (3.2) y expresamos los potenciales que aparecen en este en su forma explícita:

$$H = - \sum_{\alpha}^M \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} - \sum_i^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta \neq \alpha}^M \frac{Z_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.12)$$

Ahora se buscará simplificar este hamiltoniano utilizando *unidades atómicas* y para ello se hará lo siguiente.

De (3.12) notamos que tenemos varias constantes físicas como  $\hbar$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$  y  $m_e$ , que son la constante de Planck reducida, la carga eléctrica fundamental, la permitividad

del vacío y la masa del electrón respectivamente. Para simplificar el hamiltoniano en (3.12) podemos utilizar el átomo de hidrógeno en su nivel de mínima energía como base para obtener que:

$$E_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 1Ha, \quad (3.13)$$

donde  $a_0$  es la distancia media orbital del electrón alrededor del protón [31], esta energía se denomina energía de Hartree, cuyo valor es  $1 Ha = 27.2114 eV$ .

También podemos utilizar un modelo semi-clásico del átomo de hidrógeno para expresar la energía cinética de otra forma partiendo de que las trayectorias de los electrones están cuantizadas [31], es decir,

$$m_e v a_0 = \hbar \quad (3.14)$$

y si consideramos que la atracción nuclear debe estar equilibrada con la fuerza centrífuga se obtiene:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = m_e \frac{v^2}{a_0}, \quad (3.15)$$

se obtiene la siguiente igualdad utilizando (3.14) y (3.15):

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}. \quad (3.16)$$

Esto quiere decir que la energía cinética de los electrones  $\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e}$  está en el orden de magnitud de las unidades energía de Hartree. Por lo anterior, si se divide (3.12) entre (3.13) se obtiene:

$$H = - \sum_{\alpha}^M \frac{a_0^2 \nabla_{\alpha}^2}{(2m_{\alpha}/m_e)} - \sum_i^N \frac{a_0^2 \nabla_i^2}{2} + a_0 \left( \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta \neq \alpha}^M \frac{Z_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.17)$$

y simplificamos la expresión final de la ecuación de Schrödinger multiatómica, queda de la siguiente forma [31]:

$$H = - \sum_{\alpha}^M \frac{\nabla_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta \neq \alpha}^M V(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N V(\mathbf{r}_{i\alpha}) + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N V(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3.18)$$

## 3.2. Las ecuaciones de Kohn y Sham

De la sección anterior vimos que se necesita resolver la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano (3.18), sin embargo al tratarse de un problema de muchos cuerpos estamos ante un desafío, para solucionarlo es necesario hacer una serie de aproximaciones que nos llevarán a un sistema de ecuaciones monoeléctricas que se resolverán de forma autoconsistente.

La primera aproximación consiste en suponer que los electrones no interactúan entre sí y en consecuencia obtenemos una función de onda de los  $N$  electrones que tiene la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (3.19)$$

donde cada  $\phi_i$  satisface una ecuación de Schrödinger de un solo electrón, tal que el valor propio de la energía de todos los electrones  $E$  es la suma de las eigenenergías de cada uno de los electrones.

$$E = \sum_i^N \epsilon_i. \quad (3.20)$$

Con esta aproximación cada eigenfunción  $\phi_i$  tiene asociada una eigenenergía  $\epsilon_i$  por medio de la siguiente ecuación:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.21)$$

donde  $V_{ext}$  es el potencial externo correspondiente a la interacción electrón-núcleo.

Dado que la aproximación anterior es muy cruda tiene varios inconvenientes, el primero es que no satisface el Principio de Exclusión de Pauli porque no consideramos que los electrones tienen espín y en consecuencia si se intercambian dos electrones la función de onda en (3.19) no cambia de signo, cuando si debería al tratarse de dos fermiones como lo son los electrones.

Para solucionar el problema anterior se recurre al determinante de Slater (3.22) que genera una función de onda antisimétrica que cumple la condición de que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado porque en ese caso el determinante se anula:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \cdots & & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (3.22)$$

Ahora se tienen espín-orbitales, los cuales están definidos por un orbital atómico, al que pertenece el electrón y que representa una zona espacial (dependiente de la posición  $\mathbf{r}$ ), mientras que la parte de espín ( $\sigma$ ) solo puede tomar dos valores,  $\pm 1/2$  [28]. Estos espín-orbitales cumplen la condición de ortonormalidad dada por:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.23)$$

El siguiente problema a resolver de la aproximación que se hizo en un inicio, es la interacción electroestática entre electrones. La interacción coulombiana entre los electrones la podemos incorporar a través de la ecuación de Poisson [31]:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}), \quad (3.24)$$

donde  $V_H$  es llamado potencial de Hartree que es una solución a la ecuación de Poisson:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (3.25)$$

Dicho potencial puede ser incorporado a la ecuación monoeléctronica (3.21)

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

De los teoremas de Hohenberg y Kohn vimos que utilizando la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es posible encontrar la energía del estado base, entonces ahora es necesario utilizar la densidad electrónica de los teoremas de Hohenberg y Kohn con el desarrollo que hemos venido haciendo con las ecuaciones de Schrödinger monoeléctronicas [31].

Como se mencionó en la sección anterior, el fundamento de DFT yace en poder calcular todas las propiedades de un sistema de electrones en el estado base por medio de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , a partir de esto, W. Kohn y L. J. Sham propusieron un sistema de ecuaciones autoconsistentes que permiten obtener el valor de la densidad.

La energía del estado base  $E_0$  de un sistema de  $N$  electrones corresponde a la minimización del valor esperado de la energía  $E[\Phi]$ , donde  $\Phi$  es la función de onda

resultante del determinante de Slater (3.22).

Con ello se puede calcular el valor esperado de la energía de un sistema de electrones, que está determinada por el hamiltoniano de dicho sistema [27]

$$E_0 = E_V[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.27)$$

donde U corresponde al potencial entre electrones.

Finalmente, para obtener una expresión más fiel del hamiltoniano que incorpore las interacciones tanto clásicas como cuánticas entre electrones, hay que considerar el potencial de *correlación-intercambio*  $V_{xc}$ , el cual es un potencial puramente cuántico. Hasta el día de hoy no existe una expresión analítica exacta para  $V_{xc}$ , sin embargo, existen aproximaciones que dan resultados satisfactorios.

El intercambio electrónico es consecuencia directa del Principio de Exclusión de Pauli que previene que dos electrones tengan el mismo estado cuántico [31], mientras que la correlación electrónica es una diferencia de energía entre la calculada por la minimización del valor esperado de la energía  $E_0$  y la verdadera energía no relativista del estado base bajo la aproximación de Born-Oppenheimer [27].

Como resultado se obtienen ecuaciones de Schrödinger de un solo electrón para encontrar los eigenvalores  $\epsilon_i$ :

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.28)$$

en donde

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (3.29)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.30)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.31)$$

Esto quiere decir que para resolver (3.28) se requiere conocer (3.29) y (3.30), pero ambos potenciales dependen de la densidad electrónica (3.31) que a su vez se construye por medio de las funciones propias,  $\phi_i$ , que se obtienen de (3.28). Esta situación requiere resolver este sistema de ecuaciones de forma autoconsistente (Self-Consistent

Field, SCF).

### 3.3. Dinámica Molecular

La dinámica molecular es un método computacional utilizado para simular el movimiento de átomos y moléculas al resolver de forma clásica las ecuaciones de movimiento de los núcleos atómicos:

$$F_i = -\nabla V(r_i) = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2}, \quad (3.32)$$

por lo que para cada átomo  $i$  se resuelve la 2ª Ley de Newton utilizando el gradiente del potencial al que están sometidos dichos átomos, esto es válido siempre y cuando el potencial  $V$  sea conservativo. Estas ecuaciones se resuelven computacionalmente por medio de algún algoritmo de integración numérica, como el de Verlet [32], para obtener las posiciones atómicas en cada intervalo de tiempo, conocido como *time-step* ( $\Delta t$ ).

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\partial r_i}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \frac{\Delta t^2}{2}. \quad (3.33)$$

Este algoritmo puede ser formulado de tal manera que no dependa de la velocidad y se pueda calcular la posición después de un  $\Delta t$  directamente de las condiciones iniciales y de (3.32):

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) + r_i(t - \Delta t) + \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \Delta t^2. \quad (3.34)$$

Si se requiere calcular la velocidad, el algoritmo es el siguiente:

$$v_i(t + \Delta t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.35)$$

#### 3.3.1. Dinámica molecular *ab initio*

Anteriormente se discutió cómo se estudia el movimiento atómico en términos de sus posiciones iniciales y del potencial al que están sometidos por medio de la ecuación (3.32). Esto es lo que se conoce como dinámica molecular.

La dinámica molecular *ab initio* o de primeros principios utiliza la Mecánica Cuántica para obtener un valor del potencial  $V$  en (3.32).

Hasta este punto se ha hablado de la dinámica molecular solamente desde un punto de vista clásico, la parte *ab initio* (o de primeros principios) tiene que ver con el potencial electrónico utilizado en las ecuaciones de movimiento, ya que dicho potencial tiene contribuciones de las interacciones entre electrones de origen clásico y también posee contribuciones cuánticas que no tienen un símil clásico, como el potencial de correlación-intercambio.

Para resolver cada paso de dinámica molecular es necesario contar con el potencial completo que se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger (3.1)

La resolución de este problema de valores propios de la energía, como se vio en la sección anterior, requiere de conocer los orbitales moleculares  $\phi_i$ , los cuales vienen determinados por una combinación lineal de orbitales atómicos

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \xi_{\mu}, \quad (3.36)$$

donde los términos  $C_{i\mu}$  son los coeficientes de la expansión de los orbitales atómicos dados en la base  $\xi_{\mu}$ .

### 3.4. Implementación de DFT en *Dmol*<sup>3</sup>

Para la realización de este trabajo se usó *Dmol*<sup>3</sup>, que es un software incluido en la suite BIOVIA Materials Studio. Se utilizó dicho software que utiliza DFT basado en los métodos que desarrolló B. Delley [33,34] para simular procesos químicos y predecir propiedades en materiales.

*Dmol*<sup>3</sup> describe la densidad electrónica por medio de orbitales moleculares que se construyen por medio de orbitales atómicos que se representan numéricamente por medio de un mallado esférico. Cada orbital atómico está compuesto de una parte radial  $R(r)$  y una angular que se conoce como armónico esférico  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Ambas partes se obtienen después de resolver las ecuaciones DFT de los átomos [35].

Como parte de la ejecución de DFT en el código de *DMol*<sup>3</sup> [34], es necesario elegir un funcional por el cual se pueda aproximar el potencial de correlación-intercambio



$V_{xc}$  presente en la ecuación (3.30).

Una de las aproximaciones para el término de intercambio-correlación más utilizadas para sistemas metálicos son los funcionales de la aproximación local de la densidad (*Local Density Approximation*, LDA). Esta aproximación supone que la densidad electrónica corresponde a la de un gas homogéneo de electrones [35]. Hay distintos funcionales LDA (parametrizaciones) pero el que utiliza el software *DMol<sup>3</sup>* para hacer los cálculos realizados en el presente trabajo es el basado en el trabajo de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [36].

Para construir la densidad electrónica inicial  $\rho_0$  que permita la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham, *DMol<sup>3</sup>* expresa los orbitales moleculares por medio de una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés), con esto se reformula la ecuación de Kohn-Sham (3.28) a

$$HC = \epsilon SC, \quad (3.37)$$

donde  $H$  es el hamiltoniano efectivo dado por:

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \xi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + V_H + V_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)] \right| \xi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (3.38)$$

y  $S$  es la matriz de traslape

$$S_{\mu\nu} = \langle \xi_{\mu}(\mathbf{r}_1) | \xi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (3.39)$$

### El ciclo autoconsistente SCF

La resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham se llevan a cabo por medio de el siguiente proceso iterativo:

1. La creación de un conjunto inicial de  $C_{i\mu}$  por medio de la aproximación LDA.
2. La construcción de un conjunto inicial de orbitales moleculares por medio de combinación lineal de orbitales atómicos usando (3.36).
3. La construcción de una densidad electrónica inicial  $\rho_0$  utilizando (3.31).
4. Teniendo la densidad electrónica  $\rho$  se construyen  $V_e$  y  $V_{xc}$ .
5. Se crea el Hamiltoniano  $H_{\mu\nu}$  (3.38).
6. Se resuelve (3.37) para obtener un nuevo conjunto de  $C_{i\mu}$ .

7. Se crea una nueva densidad electrónica  $\rho$  a partir de nuevos orbitales moleculares  $\phi_i$ .
8. Se hace la comparación  $|\rho_{final} - \rho_{inicial}|$  respecto a un parámetro de convergencia  $\epsilon$ :
  - Si  $|\rho_{final} - \rho_{inicial}| < \epsilon$ , se evalúa la energía y se termina el ciclo.
  - Si  $|\rho_{final} - \rho_{inicial}| > \epsilon$ , se reajusta la densidad electrónica y se comienza desde el paso 4.

El parámetro de convergencia  $\epsilon$  lo introduce el usuario, mientras que la rapidez de la convergencia es posible manipularla por medio del sistema de mezclado (*charge mixing* y *spin mixing*), estos parámetros modifican la densidad de carga entre una iteración previa y la siguiente [37].

Otro parámetro relacionado a la convergencia es el DIIS (*Direct Inversion in Iterative Subspace*) descrito por Pulay que es muy útil para aumentar la convergencia en sistemas metálicos [38, 39], este parámetro funciona haciendo una combinación lineal de ecuaciones de la diferencia entre la densidad de carga previa y la siguiente y con ello acelerar la convergencia de los ciclos SCF [37].

### 3.4.1. Optimización de Geometría

Cada vez que se realiza una dinámica molecular los átomos quedan en posiciones fuera de equilibrio y es necesario liberar esfuerzos mediante una optimización de geometría, este procedimiento consiste en mover ligeramente los átomos e ir evaluando la energía hasta que la diferencia entre el valor inicial y final sea menor a un parámetro de tolerancia.

Existen muchos algoritmos numéricos que permiten optimizar la geometría, todos tienen la finalidad de encontrar un punto de mínima energía local, lo que difiere en estos métodos es la eficiencia con la que llegan a ese mínimo en función de la complejidad del sistema tratado [40].

*DMol<sup>3</sup>* permite realizar optimizaciones de geometría por medio de un algoritmo que predice de forma eficiente estructuras de mínima energía utilizando coordenadas internas no localizadas por medio de un método que utiliza el gradiente y las segundas

derivadas de la energía para aproximarse a la posición del mínimo [41, 42]. Sin embargo, *DMol*<sup>3</sup> al tratarse de un software con licencia comercial, no permite seleccionar el método por el cual se realiza la optimización de geometría, solamente menciona los métodos que puede utilizar en función de cual es el más adecuado para el trabajo [35].

### 3.4.2. Densidad de Estados Electrónicos

Como se vio en el capítulo 2, la densidad de estados electrónicos (eDoS, por sus siglas en inglés) en un sólido determina la número de electrones para un nivel dado de energía, esta se calcula midiendo la cantidad estados electrónicos por nivel de energía.

En *DMol*<sup>3</sup> el cálculo de eDoS se realiza por medio de un cálculo de *single-point energy* que quiere decir que se calcula la energía del estado base utilizando DFT. Una vez que convergen los ciclos SCF los electrones tendrán asociada una energía en función del orbital molecular al que pertenezcan y con ello se construyen bandas de energía [37, 43–45].

Con la información proporcionada por la eDoS se pueden conocer las propiedades conductivas del material, por ejemplo, si es aislante, conductor o semiconductor al poder identificar el ancho de las brechas energéticas de haberlas, así como comparar entre distintas bandas la ubicación que tienen respecto a la energía de Fermi  $E_F$ .

### 3.4.3. Densidad de Estados Vibracionales

En *DMol*<sup>3</sup> el cálculo de frecuencias vibracionales se realiza por medio del espectro vibracional y la matriz de segundas derivadas (Hessiana), esta se construye por medio del método de diferencias finitas de las primeras derivadas, dicho procedimiento consiste en mover ligeramente cada átomo en las tres direcciones coordenadas (en ambos sentidos) utilizando el algoritmo de diferencia de dos puntos para calcular las segundas derivadas numéricamente [43–45] para cada pequeño desplazamiento se calcula la energía por medio de los ciclos DFT al igual que en el cálculo de densidad de estados electrónicos.

Una vez que *DMol*<sup>3</sup> obtiene la matriz Hessiana empieza un proceso de diagonalización para obtener los valores propios de esa matriz, los cuales corresponden a un modo de vibración y están dados como valores de energía, pero que podemos asociar a una frecuencia por medio de la relación:

$$E = \hbar\omega. \quad (3.40)$$

Para poder realizar un análisis de la densidad de estados vibracionales hay que hacer un conteo por medio de histogramas de los eigenvalores de la energía obtenidos, con ello se puede cuantificar cuantos estados existen para un cierto valor de energía.



# 4 Método y Resultados

## 4.1. Método

Este proyecto consistió en estudiar las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de tres superceldas con estructura amorfa de las aleaciones paladio-oro:  $Pd_{0.81}Au_{0.19}$ ,  $Pd_{0.84}Au_{0.16}$  y  $Pd_{0.87}Au_{0.13}$ . Estas estructuras se estudiaron antes y después de insertar intersticialmente átomos de hidrógeno. Posteriormente se compararon los resultados obtenidos con los correspondientes a estas mismas aleaciones pero con estructura cristalina.

El propósito de este trabajo es profundizar sobre el estudio de aleaciones de paladio [46] [47] [48] [49]. Los resultados obtenidos se integrarán a un estudio global de aleaciones paladio-metal noble (oro, plata y cobre).

La parte inicial de este proyecto consistió en utilizar el módulo Materials Studio para construir las tres superceldas de paladio-oro. Se partió de una celda unitaria del cristal de silicio (que tiene 8 átomos en una estructura de diamante [22]), esta es una celda unitaria diferente a la estructura estable del paladio-oro que es la *fcc* [7].

La finalidad de partir de una estructura cristalina distinta a la de la estructura estable de las aleaciones de paladio-oro [7] es porque esto favorece el proceso de amorfización de las aleaciones metálicas [50].

A continuación, se multiplicó por 3 cada dirección de la celda para obtener una supercelda de 216 átomos ( $8 \times 3 \times 3 \times 3 = 216$ ). Posteriormente se sustituyeron los átomos de silicio por átomos de paladio y oro correspondientes a las concentraciones  $Pd_{0.81}Au_{0.19}$ ,  $Pd_{0.84}Au_{0.16}$  y  $Pd_{0.87}Au_{0.13}$ . Esta sustitución se hizo por medio de un algoritmo computacional pseudoaleatorio para darles posiciones al azar a los átomos de cada elemento en la supercelda [51].

La concentración de paladio y oro  $Pd_{0.84}Au_{0.16}$  se eligió con base en los resultados de Strizker [13], que señala que dicha aleación con estructura cristalina y con una hidrogenación que cumple con la relación hidrógeno  $H$  y metales  $M$  ( $M = Pd, Au$ )  $H/M = 0.9$  es un material superconductor con la temperatura de transición más alta para el sistema paladio-oro-hidrógeno (13.6 K).

Las otras dos concentraciones  $Pd_{0.81}Au_{0.19}$  y  $Pd_{0.87}Au_{0.13}$  se escogieron con la finalidad de investigar si existen cambios estructurales, electrónicos o vibracionales en las superceldas amorfas alrededor de la concentración óptima que menciona Strizker [13], ya que en estas concentraciones la temperatura de transición superconductor es ligeramente menor (alrededor de 0.5 K).

Se ajustó la densidad de estas superceldas al modificar la constante de red con el valor experimental reportado para la concentración correspondiente, ver Tabla 4.1. Los valores de las constantes de red correspondientes a las concentraciones utilizadas se obtuvieron por medio de un ajuste polinomial de segundo orden a los datos de las constantes de red presentados por Okamoto [7], ver Figura 4.1. Los datos estadísticos de este ajuste (Reduced Chi-Sqr, R-Square y Adj. R-Square) muestran que la distribución de los datos sigue una función parabólica con una desviación mínima.

Celda	Constante de red Å	Densidad $g/cm^3$
$Pd_{0.81}Au_{0.19}$	14.8363	13.5740
$Pd_{0.84}Au_{0.16}$	14.8248	13.3288
$Pd_{0.87}Au_{0.13}$	14.7963	13.0809

Tabla 4.1: Constantes de red

#### 4.1.1. Dinámica molecular y el método *undermelt-quench*

La amorfización de las superceldas se consiguió por medio del método *undermelt-quench* [50] que consistió en simular un proceso de calentamiento hasta una temperatura cercana a la línea de solidus de la aleación y posteriormente realizar un enfriamiento rápido, este procedimiento se realizó haciendo uso de dinámica molecular *ab initio* por medio de *Dmol<sup>3</sup>* que pertenece a la suite de software de Biovia Materials Studio 2018 [37].

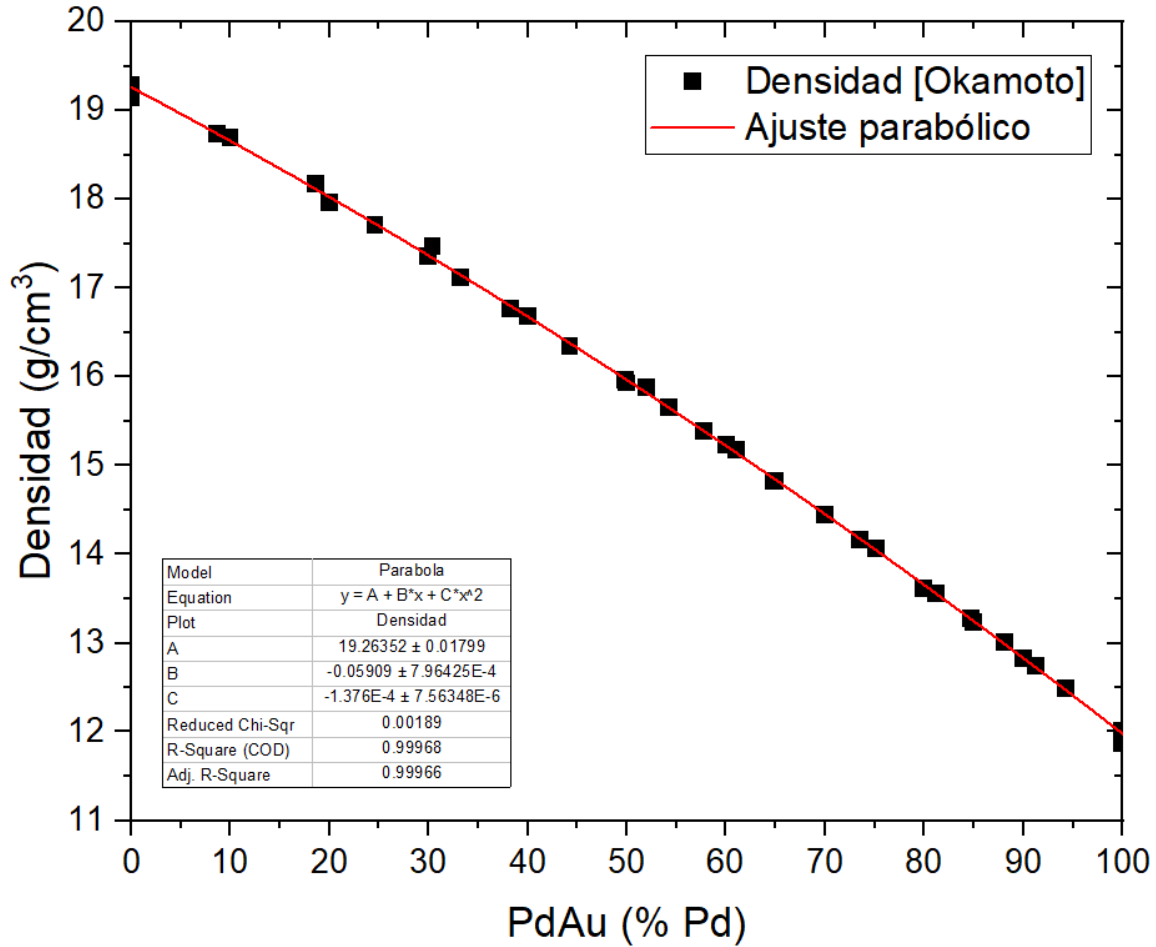


Figura 4.1: Valores experimentales de la densidad de la aleación Paladio-Oro junto con un ajuste polinomial a segundo orden. Valores de la densidad obtenidos a partir de los parámetros de red de Okamoto y Massalski [7].

Conforme se incrementa la concentración de paladio en la aleación aumentan las temperaturas del solidus y del liquidus, ver Figura 1.1 [7]. Es por ello que se decidió que las rampas de temperatura fueran iguales, ver figura 4.2, dado que las tres concentraciones de Pd-Au que se utilizó poseen temperaturas de solidus muy similares, las tres concentraciones están en un intervalo alrededor de 18 K (ver tabla 4.2).

Las tres rampas comienzan en 300 K y tienen una pendiente ascendente de 14.7 K por paso de dinámica hasta alcanzar la temperatura de 1755.3 K en 99 pasos y luego las rampas tienen una pendiente decreciente de 14.68 K hasta llegar a la temperatura de 8.38 K. La ligera diferencia en las pendientes se debe a que se busca que cada paso de dinámica tenga una temperatura constante, pero que el último paso no quede tan cerca del cero absoluto.



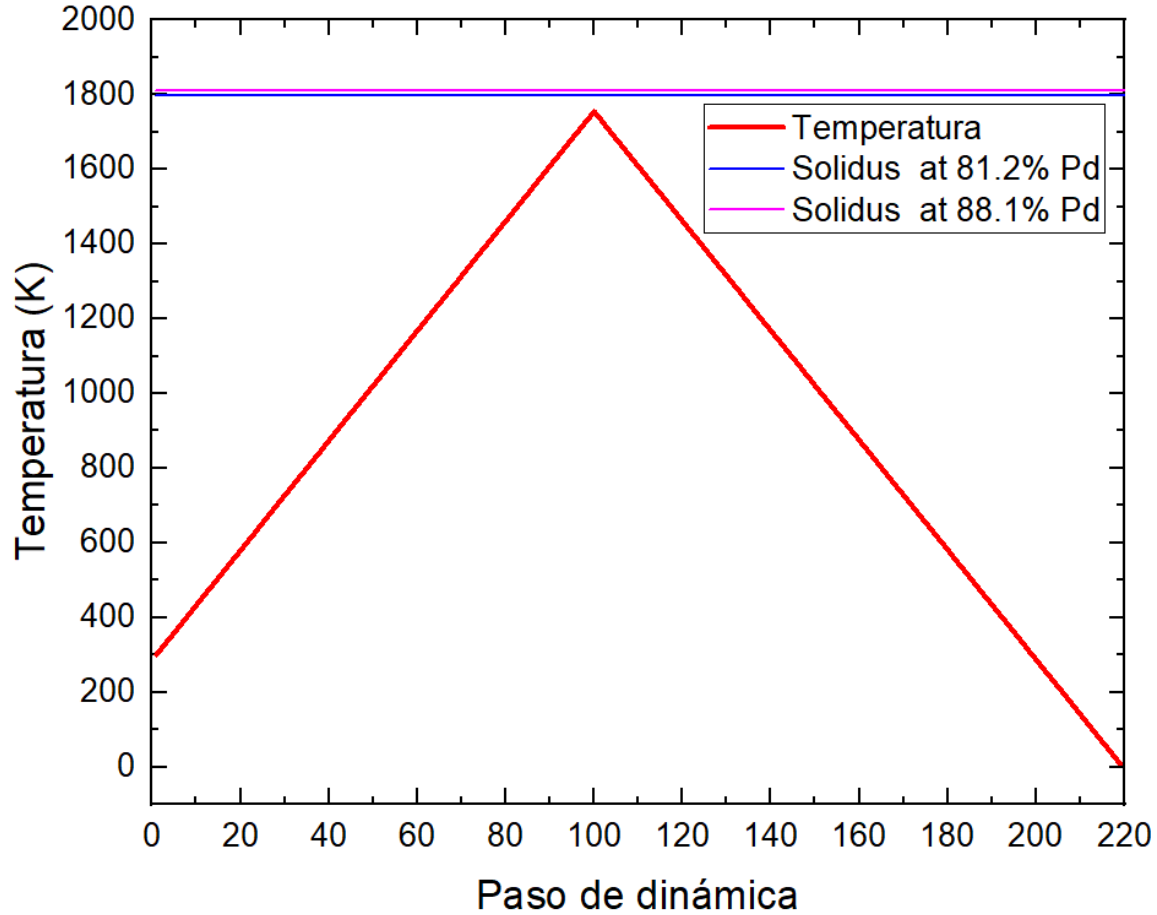


Figura 4.2: Dinámica molecular por el proceso de *undermelt-quench*. En 99 pasos de dinámica molecular se parte de 300 K hasta llegar a 1755.3 K, posteriormente se baja hasta 8.38 K en 119 pasos. Las líneas de temperatura de solidus 1798.15 K y 1811.15 K pertenecen a las concentraciones de Pd 81.2% y 88.1% en la aleación Pd-Au medidas por Okamoto y Massalski [7].

Composición at %Pd	Temperatura Liquidus K	Temperatura Solidus K
81.2	1798.15	1793.15
88.1	1811.15	1811.15

Tabla 4.2: Valores experimentales para las temperaturas de liquidus y solidus de la aleación paladio-oro que yacen en el intervalo de concentraciones de paladio utilizadas [7].

Cada paso de dinámica molecular se denomina *time-step* ( $T_s$ ) y es el tiempo que se utiliza en el algoritmo de Verlet, ver ecuación (3.34). La elección correcta de este parámetro es muy importante, ya que si se elige uno inadecuado entonces la simulación no será tan eficiente al hacer el muestreo del movimiento de los átomos. Una forma

de obtener un buen  $T_s$  es utilizar un múltiplo (o aproximación a un múltiplo) del *time-step default*  $T_{def}$ , cuya fórmula es:

$$T_{def} = \sqrt{\frac{m_{min}}{5}}, \quad (4.1)$$

donde  $m_{min}$  es la masa del elemento más ligero de la aleación. Sus unidades están dadas en femtosegundos  $fs$ . La fórmula anterior ha dado buenos resultados para obtener un buen  $T_s$  [50].

Para el sistema paladio-oro el Pd es el elemento más ligero y por ello se obtiene un  $T_{def} = 4.61$ . El  $T_s$  que se utilizó para la amorfización de las tres concentraciones de paladio-oro fue  $T_s = 13$  que es aproximadamente 3 veces el default. Se realizaron diversas pruebas con otros  $T_s$  incluyendo el  $T_{def}$ . En ellas la dinámica molecular falló, resultando en que el de  $T_s = 13$  fue el que funcionó correctamente.

El razonamiento seguido para elegir la temperatura máxima se basa en el método *undermelt-quench* [50], que demuestra que la temperatura máxima debe quedar por debajo de la línea del solidus a algunas decenas de kelvins ya que se busca el desordenamiento cristalino sin llegar a que el material se vuelva líquido. Por otro lado, no se llega a 0 K porque en el proceso de dinámica molecular existen fluctuaciones de temperatura que pudieran ocasionar que se llegase a una temperatura simulacional absoluta negativa.

La idea del proceso de amorfización es llevar a los átomos a niveles de mayor energía para que formen una estructura metaestable correspondiente a una estructura amorfa, a diferencia de una estructura cristalina que corresponde a una estructura estable.

Las estructuras estables (cristalinas) son características de cada material y son muy pocas comparadas con las estructuras amorfas. Estas últimas son el resultado de una particular distribución atómica por lo que cada una de ellas es única, pero todas se caracterizan por poseer una función de distribución de pares (PDF) prácticamente idéntica, por eso no se puede hablar de *la estructura amorfa*, sino de una de muchas, pero que resultan ser estructuralmente equivalentes.

### Parámetros utilizados en la dinámica molecular

Como se parte de una aleación metálica (Paladio-Oro) neutra se fijó una carga eléctrica con el valor 0 y con la finalidad de no imponer una polarización a los espines se utilizó el keyword **spin-unrestricted**.

Por tratarse de un metal se decidió utilizar la aproximación local de la densidad (**LDA**, por sus siglas en inglés) con la parametrización VWN (Vosko-Wilk-Nusair) [36] como la funcional DFT que aproxime a  $E_{xc}[\rho]$ , dicha funcional considera que la densidad de carga varía muy lentamente alrededor de cada átomo, por lo que la densidad electrónica es similar a la de un gas homogéneo de electrones (ver sección 3.4). Esta funcional es muy útil para aleaciones como la que se trabajó en este proyecto debido a la configuración electrónica del paladio y el oro (que son metales de transición), como se reportó en [52] y [53].

Para representar los orbitales atómicos se utilizó la base numérica **DNP** (*Double-Numeric with Polarization functions*) que es una base que asigna un orbital atómico por cada átomo, incluye un conjunto adicional de orbitales atómicos de valencia, también agrega un orbital  $d$  a cada átomo que no sea hidrógeno y a los átomos de hidrógeno les asigna un orbital de polarización  $p$  [37].

También se fijó que la interacción atómica tuviera un alcance de 4.5 Å, esto también se conoce como el radio de corte, esta distancia se eligió porque es la distancia a la que se encuentran los terceros vecinos de cada átomo en la celda cristalina.

Otro parámetro de importancia es la ocupación térmica de los electrones; como el sistema trabajado es un metal, los electrones de valencia del elemento aislado siguen una distribución de Fermi-Dirac en el material que se asemeja a una función escalón en el estado base, es decir, hay una discontinuidad en dicha distribución cuando la temperatura es el cero absoluto porque todos los estados hasta el nivel de Fermi están ocupados y todos los demás estados después del nivel de Fermi están desocupados. Debido a lo anterior, para la resolución de los cálculos numéricos por medio de *DMol<sup>3</sup>* es necesario suavizar la función mediante la elevación de la temperatura de los electrones, por esa razón se utilizó un parámetro **Thermal de 0.02**, este procedimiento se conoce como *smearing*.

Se realizaron varias pruebas con el parámetro *Thermal*, por ejemplo, el valor por defecto de *DMol<sup>3</sup>* es 0.005, sin embargo, con este *Thermal* no se podían amorfizar las

tres concentraciones de paladio-oro. El valor que al final dio resultado fue 0.02 como se mencionó anteriormente. Las unidades del *Thermal* están dadas en Hartrees.

Dado que se utilizó DFT para resolver las ecuaciones de movimiento, fue necesario ajustar los parámetros de convergencia de los ciclos SCF (ver sección 3.4) para aumentar la velocidad con la cual se llega a esta convergencia; es decir, al término de cada ciclo SCF se compara la energía resultante del ciclo con la energía del ciclo anterior, si se obtiene un valor distinto al umbral de convergencia, entonces la densidad electrónica se ajustará por medio del *charge mixing* y del *spin mixing*.

Tanto el *charge mixing* como el *spin mixing* son parámetros utilizados para construir una combinación lineal nueva de las densidades de carga o de espín previamente calculadas en el ciclo SCF [13]. Otro parámetro es el DIIS (*Direct Inversión in Iterative Subspace*) [38, 39] que es muy útil para aumentar la convergencia en sistemas metálicos como lo sugiere *DMol<sup>3</sup>* [35], se hicieron muchas pruebas con distintas combinaciones de mezclado (*charge mixing* y *spin mixing*) así como valores de DIIS con la finalidad de optimizar el tiempo de computo durante la dinámica molecular.

Al término de una dinámica molecular cada uno de los átomos en la celda quedan en posiciones inestables por lo que es necesario liberar los esfuerzos existentes entre los átomos para llevarlos a una zona de mínima energía local, es por ello que se debe realizar una optimización de geometría, la cual se lleva a cabo también con *DMol<sup>3</sup>*.

Para cada supercelda que pasa por una optimización de geometría se debe analizar su estructura para corroborar que presenta una estructura amorfa, esto se realiza por medio de la Función de Distribución de Pares (PDF por sus siglas en inglés) [54] que comúnmente se denomina  $g(r)$  y es la transformada de Fourier del factor de estructura  $S(q)$ , que se mide experimentalmente por medio de difracción de rayos X o de neutrones [54].

Las estructuras amorfas se caracterizan por poseer un ordenamiento a corto alcance, por lo que en la  $g(r)$  de un amorfo se observa una pérdida de ordenamiento a partir de la distancia correspondiente a dos terceras partes de la celda.

### 4.1.2. Hidrogenación

El proceso de hidrogenación consiste en insertar átomos de hidrógeno en los sitios intersticiales de las celdas amorfizadas hasta alcanzar la concentración de hidrógeno de 90% respecto a los átomos de metal (paladio y oro) que corresponde a un total de 194 átomos de hidrógeno. Esta concentración se eligió porque es la que Stritzker [13] señala como la óptima para la aleación  $Pd_{0.84}Au_{0.16}$ .

Los átomos se insertaron de forma pseudoaleatoria por medio de un algoritmo computacional [55] cuya función consiste en agregar átomos de forma intersticial a una supercelda preexistente, además de colocar los átomos de hidrógeno de manera que ninguno de los átomos en la celda se traslapen.

La densidad de las celdas es ajustada a los valores experimentales para las celdas cristalinas hidrogenadas que reporta Antonov [56]. Después de insertar los átomos es necesario realizar otro proceso de dinámica molecular *ab initio* y con ello simular la aleación paladio-oro-hidrógeno, este procedimiento se realizó a una temperatura constante de 300 K durante 300 pasos de dinámica molecular.

Para seleccionar un  $T_s$  adecuado para la incorporación del hidrógeno se hicieron pruebas con  $T_s = 1, 2$  y  $3$  fs resultando que tanto para 2 y 3 fs la dinámica molecular fallaba.

Finalmente, la supercelda resultante se sometió al proceso de optimización de geometría con los mismos parámetros que la optimización realizada en la amorfización de la aleación paladio-oro pura.

Una vez terminado este procedimiento se comenzó con el estudio de las propiedades: la densidad de estados electrónicos y la densidad de estados vibracionales.

A partir de los resultados obtenidos con las celdas amorfas y con la finalidad de observar las diferencias existentes entre las propiedades para un sólido amorfo y uno cristalino se crearon superceldas cristalinas con las mismas concentraciones que las amorfas.

Las celdas cristalinas metálicas se construyeron con el procedimiento siguiente: partiendo de una celda primitiva de paladio (4 átomos) se multiplicaron sus aristas por  $4 \times 4 \times 2$  que da como resultado 128 átomos de paladio, después se sustituyeron

átomos de paladio por átomos de oro de forma aleatoria hasta conseguir la concentración deseada (ya sea  $Pd_{0.81}Au_{0.19}$ ,  $Pd_{0.84}Au_{0.16}$  y  $Pd_{0.87}Au_{0.13}$ ). Posteriormente las celdas fueron sometidas a una optimización de geometría.

Las celdas cristalinas hidrogenadas se construyeron con este otro procedimiento: partiendo de una celda primitiva de paladio e insertando intersticialmente un átomo de hidrógeno en cada sitio tetraédrico de la celda (8 átomos de hidrógeno), se multiplicaron sus aristas por  $4 \times 4 \times 2$  lo que da como resultado 384 átomos (128 átomos de paladio y 256 átomos de hidrógeno), después se sustituyeron átomos de paladio por átomos de oro de forma aleatoria hasta conseguir la concentración deseada para cada una de las concentraciones trabajadas y finalmente eliminar aleatoriamente átomos de hidrógeno hasta llegar a solo 116 átomos de hidrógeno que corresponde a la concentración equivalente a la concentración de hidrógeno de las celdas amorfas. Por último, se optimizó la geometría de las superceldas.

El factor tiempo fue la razón por la que se determinó que las superceldas cristalinas tuvieran menos átomos que las celdas amorfas porque el cálculo de propiedades llevaría más tiempo del que este proyecto dispuso.

## 4.2. Resultados y análisis

### 4.2.1. Estructura

Los átomos en cualquier material se acomodan en posiciones de equilibrio en las cuales su energía sea mínima, estas posiciones de los átomos generan estructuras estables o metaestables según corresponda. La diferencia entre ambas radica en que para sacar del equilibrio a un sistema con una estructura estable se requiere más energía comparada con la energía que se requiere para una estructura metaestable como lo menciona Masalski [57].

El análisis estructural de las superceldas estudiadas se realizó por medio del cálculo de la función de distribución de pares  $g(r)$  total y parciales de las superceldas metálicas amorfas y de las mismas una vez concluido el proceso de hidrogenación. Por otro lado, la información proporcionada por las  $g(r)$ s nos dice que la supercelda tiene una estructura amorfa. Cada una de las  $g(r)$ s se obtuvieron con un ancho de histograma de  $0.05 \text{ \AA}$  con el software *Forcite* presente en *Materials Studio*, posteriormente las

gráficas se suavizaron usando Transformada Rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) con 3 puntos con el software *Origin 2021*.

También se calculó la energía total de cada una de las celdas tanto no hidrogenadas como hidrogenadas durante cada paso de optimización geométrica para ver la evolución de la energía hasta conseguir un mínimo local.

Para las  $g(r)$ s de aleaciones antes de hidrogenar y de las mismas cuando se concluyó el proceso de hidrogenación se presenta también la  $g(r)$  de un cristal de paladio perfecto para identificar las esferas de coordinación del cristal y observar como se modifican al finalizar la dinámica molecular y la optimización de geometría.

Además, para las superceldas hidrogenadas después de la optimización de geometría se calcularon las  $g(r)$ s totales correspondientes a solo los elementos metálicos para compararlas con las  $g(r)$ s totales metálicas de las celdas antes de hidrogenar y observar los cambios que produce la hidrogenación en las celdas metálicas.

En todas las celdas metálicas, al finalizar tanto la dinámica molecular como la optimización de geometría, se observa la bimodalidad del segundo pico de la  $g(r)$  y la pérdida de orden alrededor de los 10 Å (figuras 4.3a, 4.3c y 4.3e), dicha distancia corresponde a dos terceras partes de la longitud de arista de la supercelda. Se trata de una estructura amorfa dado que el orden es sólo de corto alcance y la bimodalidad del segundo pico es una característica de los metales amorfos [4, 53, 58, 59].

Es importante destacar que las diferencias en las  $g(r)$ s entre dinámica y optimización son muy sutiles. La optimización de geometría libera esfuerzos que existen entre átomos y como consecuencia los átomos se mueven ligeramente de las posiciones que tenían al final de la dinámica molecular.

Las figuras 4.3b, 4.3d y 4.3f muestran como desciende la energía total en la celda correspondiente durante una optimización de geometría hasta que esta deja de variar indicando que se llegó a un mínimo local de energía.

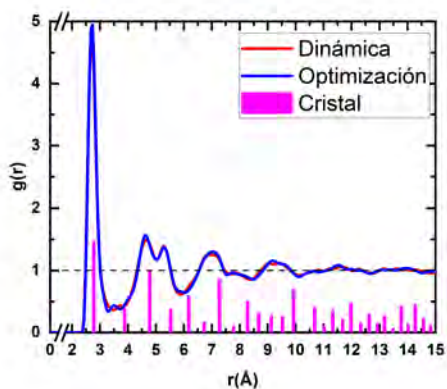
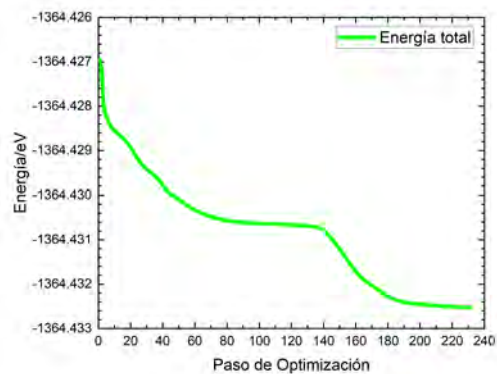
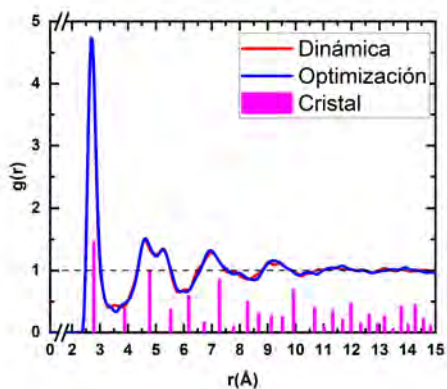
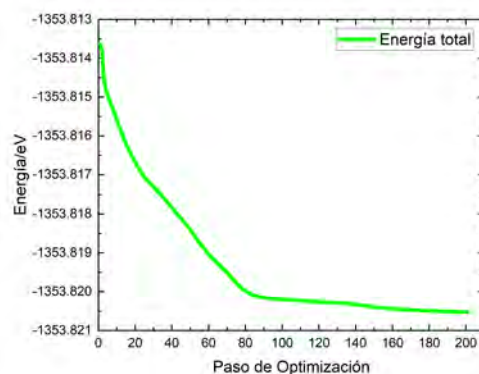
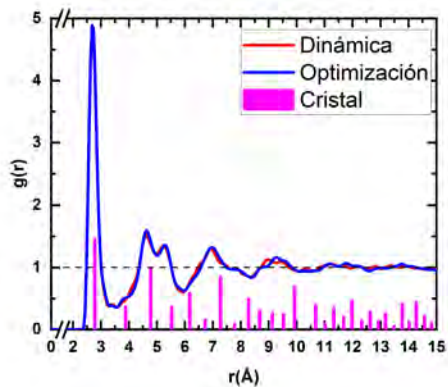
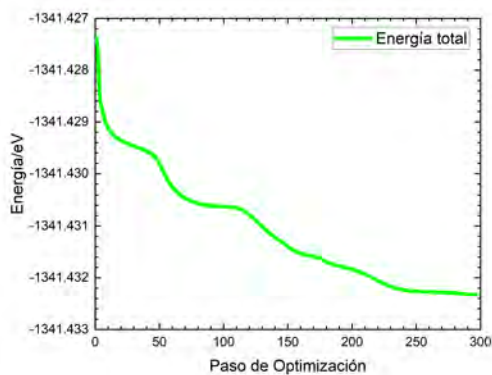
(a) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$ (b) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$ (c) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$ (d) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$ (e) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$ (f) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$ 

Figura 4.3: a), c) y e) comparativa de las  $g(r)$ s totales entre dinámica y optimización de las celdas metálicas de las tres concentraciones trabajadas. b), d) y f) gráficas de la energía total por cada paso de optimización de geometría de las celdas metálicas de las tres concentraciones trabajadas.



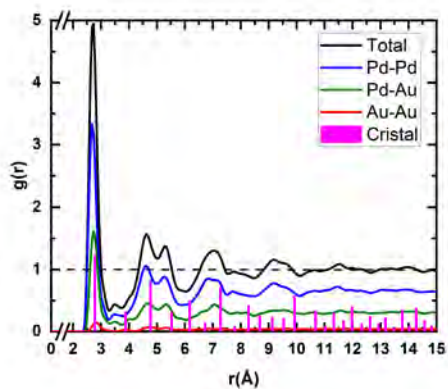
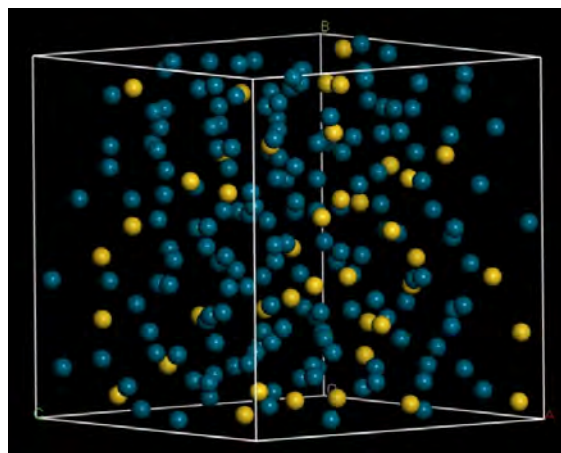
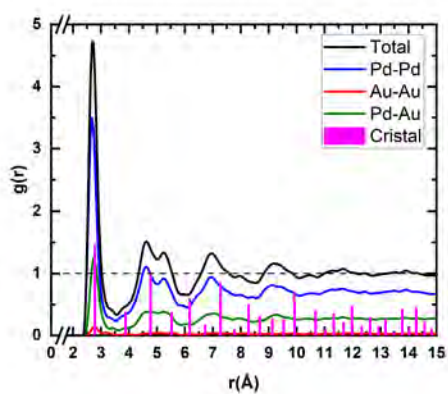
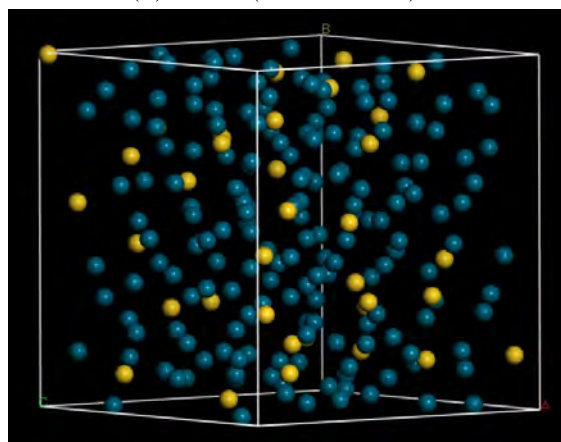
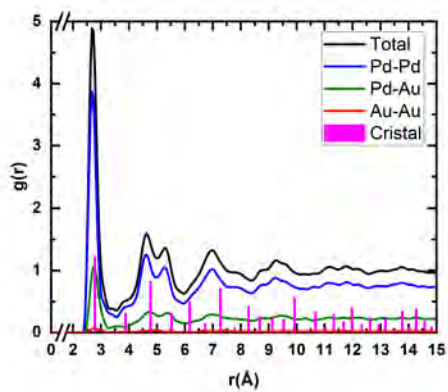
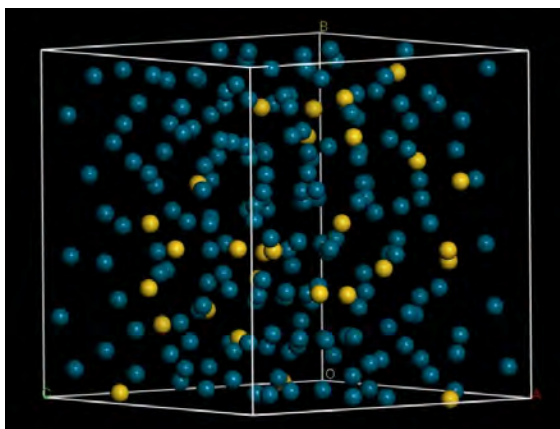
(a) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$ (b) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$ (c) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$ (d) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$ (e) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$ (f) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$ 

Figura 4.4: a), c) y e) comparativa de las  $g(r)$ s total y parciales de las celdas metálicas al finalizar el proceso de optimización de geometría de las tres concentraciones trabajadas. b), d) y f) superceldas después de la optimización de geometría.

Las  $g(r)$ s parciales presentadas en las figuras 4.4a, 4.4c y 4.4e muestran que la mayor contribución a la  $g(r)$  total corresponde a la parcial Pd-Pd, lo cual es esperado dado que las tres aleaciones poseen arriba de 80% de paladio; la segunda contribución en orden de importancia es la Pd-Au, mientras que la parcial Au-Au tiene una muy pequeña contribución a la  $g(r)$  total.

Realizando el mismo análisis para las celdas hidrogenadas (ver figuras 4.5a, 4.5c y 4.5e) se observa que la pérdida de ordenamiento se da alrededor de los 8 Å (es decir, a la mitad de la celda), lo que a primera vista sugeriría que el hidrógeno favorece que la estructura se vuelva amorfa.

Por otro lado, observamos de las mismas figuras mencionadas anteriormente, que de los primeros picos de las  $g(r)$ s, tanto al final de la dinámica como al final de la optimización, los picos más altos corresponden a la gráfica de la optimización de geometría, lo que contrasta con lo observado en las figuras 4.3a, 4.3c y 4.3e que corresponden a las celdas metálicas (sin hidrogenar) en las que como se mencionó, la diferencia entre dinámica y optimización es casi nula.

Al igual que en las celdas no hidrogenadas, se calculó la energía total por paso de optimización para las celdas con hidrógeno, las figuras 4.5b, 4.5d y 4.5f muestran la evolución de dicha energía hasta que se llega a una estructura de mínima energía local.

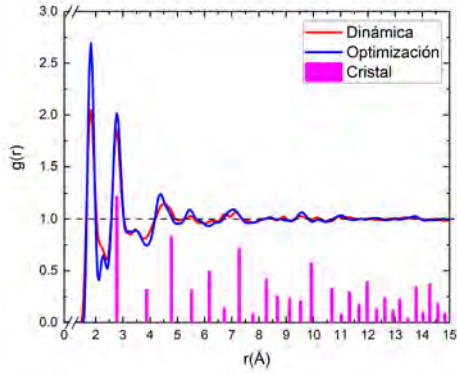
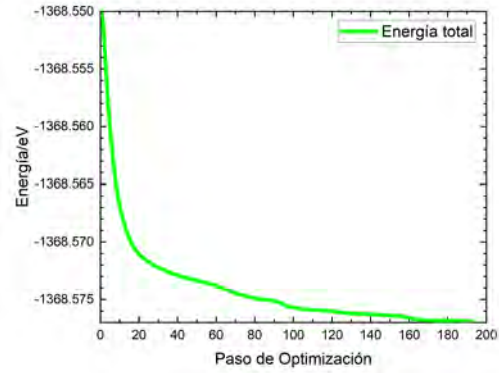
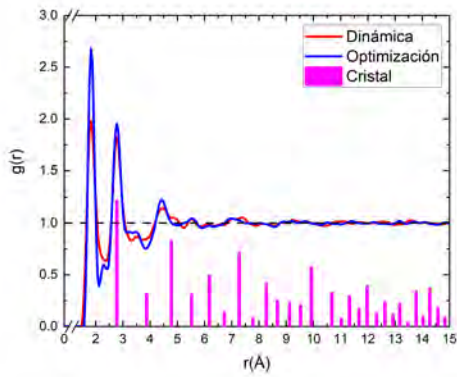
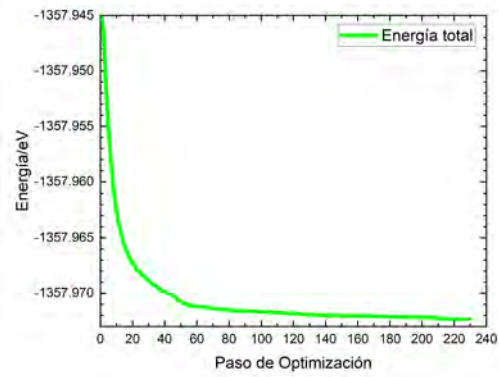
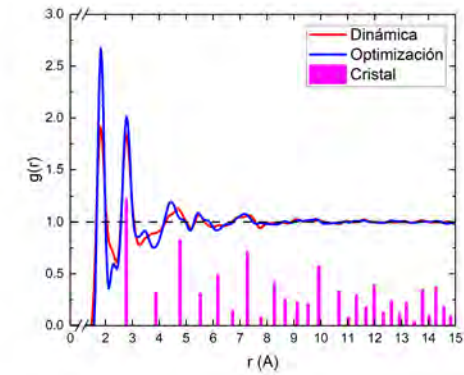
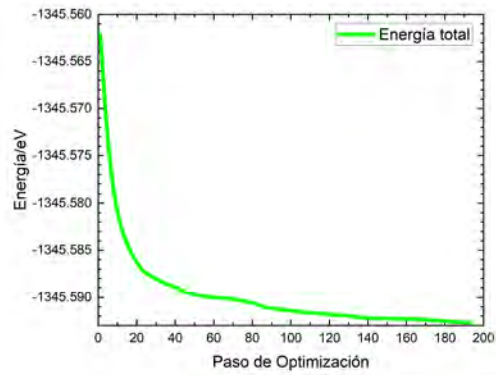
(a) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}H_{194}$ (b) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}H_{194}$ (c) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}H_{194}$ (d) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}H_{194}$ (e) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$ (f) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$ 

Figura 4.5: a), c) y e) comparativa de las  $g(r)$ s totales entre dinámica y optimización de las celdas después de hidrogenar las tres concentraciones trabajadas. b), d) y f) gráficas de la energía total por cada paso de optimización de geometría de las tres concentraciones trabajadas.

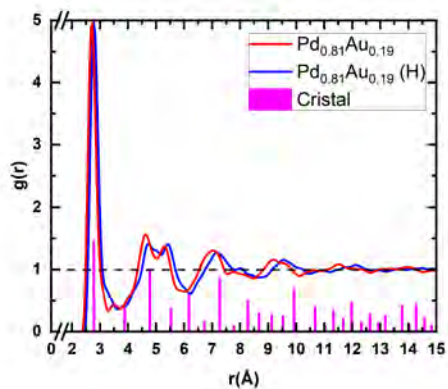
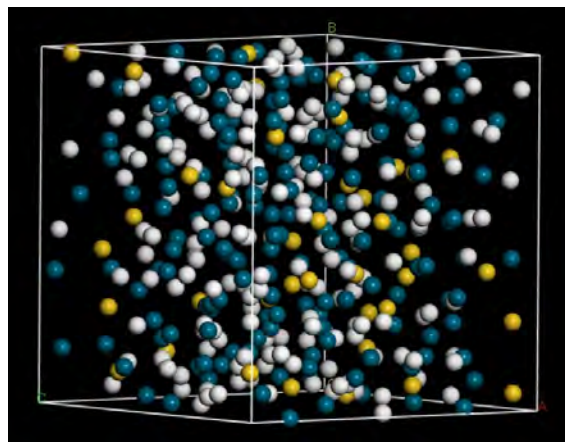
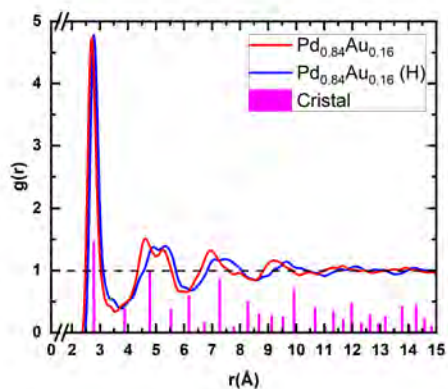
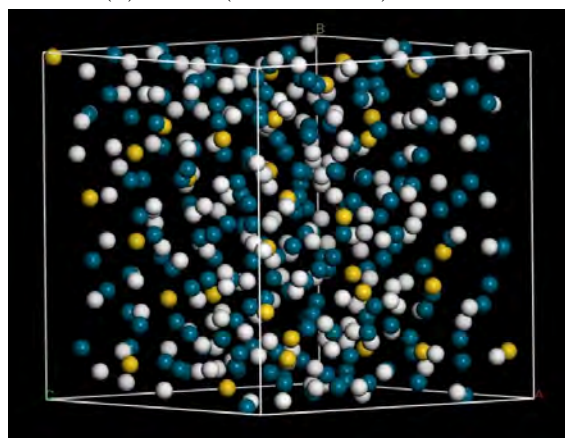
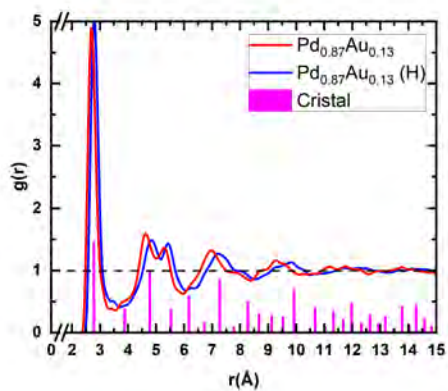
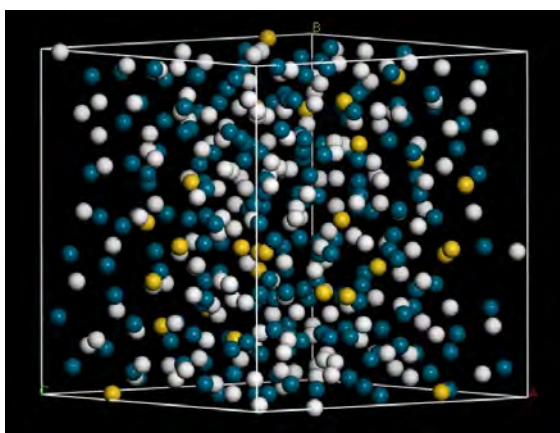
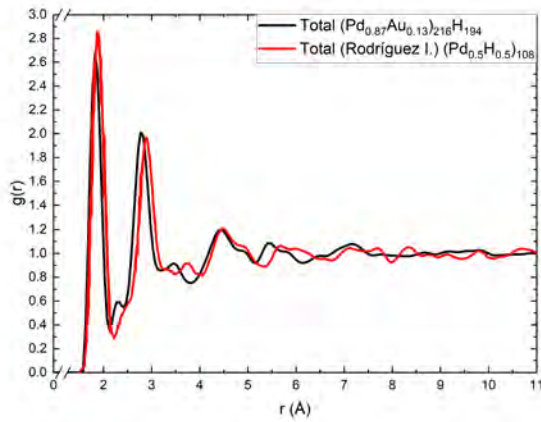
(a) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$ (b) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}H_{194}$ (c) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$ (d) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}H_{194}$ (e) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$ (f) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$ 

Figura 4.6: a), c) y e) comparativa de las  $g(r)$ s totales metálicas de las celdas antes y después de finalizar el proceso de hidrogenación de las tres concentraciones trabajadas. b), d) y f) superceldas hidrogenadas después de la optimización de geometría de las tres concentraciones trabajadas.

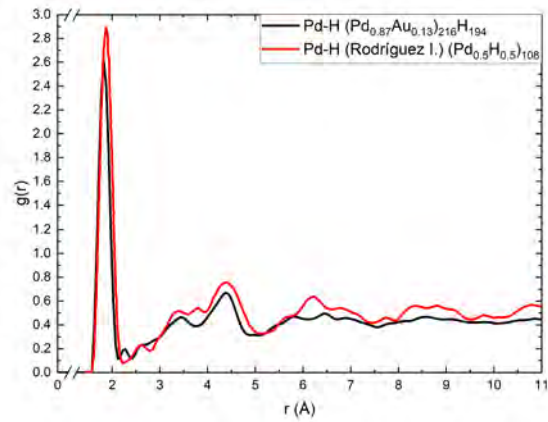
Finalmente, al comparar las  $g(r)$ s totales correspondientes a solo los elementos metálicos de las celdas hidrogenadas con las  $g(r)$ s totales de las celdas metálicas respectivas no hidrogenadas (ver Figuras 4.6a, 4.6c y 4.6e), se observa en las tres concentraciones de las celdas con hidrógeno un corrimiento hacia la derecha que de hecho hace que se ajusten los picos del amorfo con los del cristalino, este es un movimiento resultante de los átomos de oro y paladio debido a la hidrogenación dado que la posición de los átomos de paladio y oro antes de los hidrógenos corresponde a una de equilibrio distinta.

Con la finalidad de contrastar los resultados obtenidos en este trabajo con uno previo que trató al sistema similar  $Pd-H$  [51], se presentan las Figuras 4.7a, 4.7b, 4.7c y 4.7d, dichas figuras presentan las  $g(r)$ s totales, parciales Pd-H, parciales Pd-Pd y parciales H-H respectivamente.

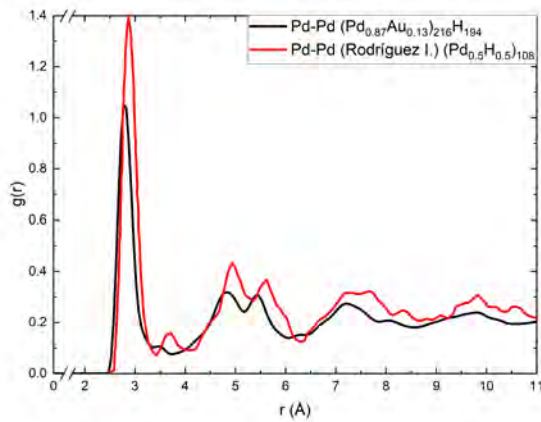
Al comparar las  $g(r)$ s de la Figura 4.7 notamos similitudes a pesar de que el sistema trabajado por [51] es solamente paladio-hidrógeno, mientras que el estudiado en este proyecto es paladio-oro-hidrógeno. Dichas similitudes se presentan sobretodo en la  $g(r)$  total y en la parcial Pd-H, mientras que en las parciales Pd-Pd y H-H las diferencias son más notables.



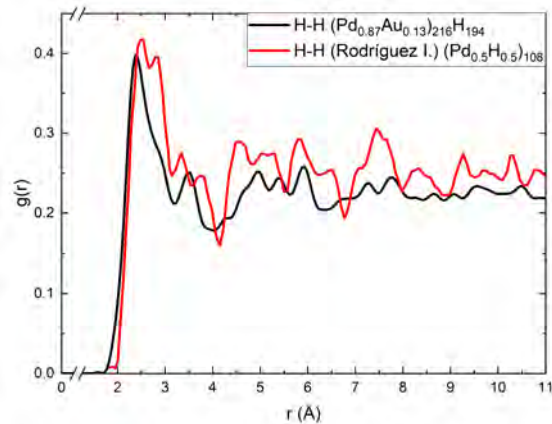
(a) Comparación  $g(r)$ s totales  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$  y  $(Pd_{0.5}H_{0.5})_{108}$



(b) Comparación  $g(r)$ s parciales Pd-H  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$  y  $(Pd_{0.5}H_{0.5})_{108}$



(c) Comparación  $g(r)$ s parciales Pd-Pd  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$  y  $(Pd_{0.5}H_{0.5})_{108}$



(d) Comparación  $g(r)$ s parciales H-H  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$  y  $(Pd_{0.5}H_{0.5})_{108}$

Figura 4.7: Comparativas de las  $g(r)$ s a) totales, b) parciales Pd-H, c) parciales Pd-Pd y d) parciales H-H entre las calculadas por Rodríguez [51] y las calculadas para este trabajo.

Para las superceldas cristalinas también se calcularon las  $g(r)$ s antes y después de hidrogenar para ver el efecto que tiene la inserción de átomos de hidrógeno en estas. Yeh *et al* [60] reportaron que si a una aleación metálica cristalina se le inserta hidrógeno entonces se induce una amorfización, por otro lado, Aoki [61] reporta que la amorfización inducida por hidrógeno es posible en muchas aleaciones bimetálicas.

A las celdas cristalinas (sin hidrogenar) sometidas a una optimización de geometría se les calcularon sus  $g(r)$ s totales y parciales para corroborar los picos cristalinos bien definidos (véase Figuras 4.8a, 4.8c y 4.8e), sin embargo, a largo alcance se nota que los picos empiezan a juntarse unos con otros y se pierde ese característico pico de delta de Dirac de un cristal ideal, esto lo podemos asociar al suavizado por *FFT* que se le hizo a las gráficas más que a una posible pérdida de ordenamiento de los átomos en la celda, como es posible observar de las imágenes de las celdas que se presentan en las Figuras 4.8b, 4.8d y 4.8f.

En el caso de las celdas cristalinas hidrogenadas tenemos resultados que difieren notablemente de los resultados para las celdas cristalinas no hidrogenadas, ya que de las  $g(r)$ s 4.9a, 4.9c y 4.9e muestran que ya no existen deltas de Dirac para los picos cristalinos, lo cual nos dice que existe un grado de desorden que es inducido por la presencia de los átomos de hidrógeno (véase las Figuras 4.9b, 4.9d y 4.9f), estas  $g(r)$ s tienen un comportamiento similar al que se espera de un cristal real con algún grado de desorden como el que se ejemplifica en la Figura 2.5. Por otro lado, no se puede decir categóricamente que se trate de un amorfo como las aleaciones que reportan Yeh *et al* [60] y Aoki [61].

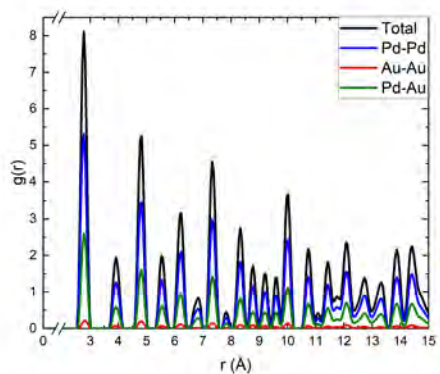
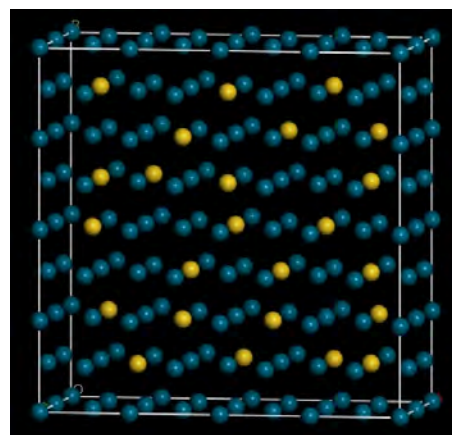
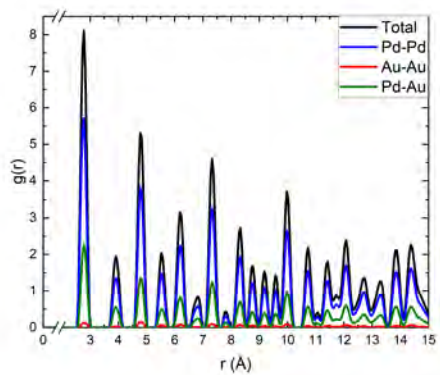
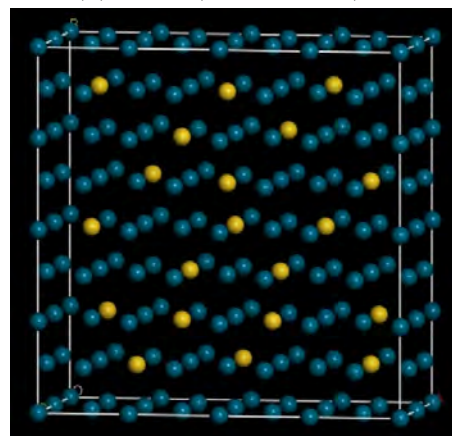
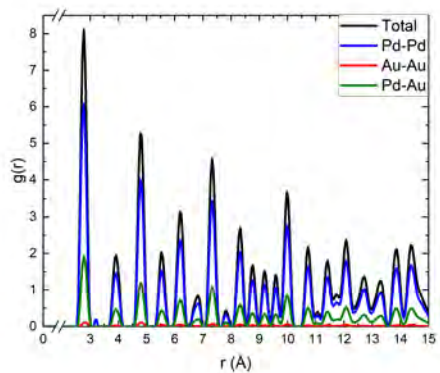
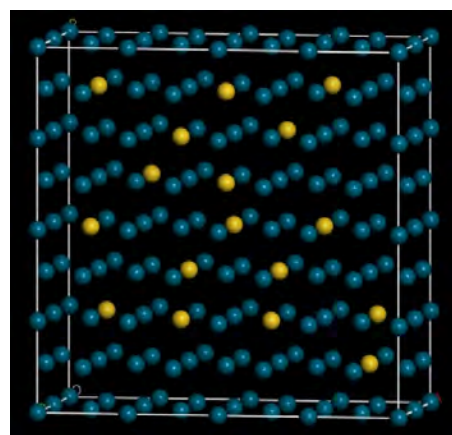
(a) Celda ( $Pd_{0.81}Au_{0.19}$ )<sub>128</sub>(b) Celda ( $Pd_{0.81}Au_{0.19}$ )<sub>128</sub>(c) Celda ( $Pd_{0.84}Au_{0.16}$ )<sub>128</sub>(d) Celda ( $Pd_{0.84}Au_{0.16}$ )<sub>128</sub>(e) Celda ( $Pd_{0.87}Au_{0.13}$ )<sub>128</sub>(f) Celda ( $Pd_{0.87}Au_{0.13}$ )<sub>128</sub>

Figura 4.8: a), c) y e) comparativa de las  $g(r)$ s total y parciales de las celdas metálicas cristalinas al finalizar el proceso de optimización de geometría. b), d) y f) superceldas metálicas cristalinas después de la optimización de geometría.



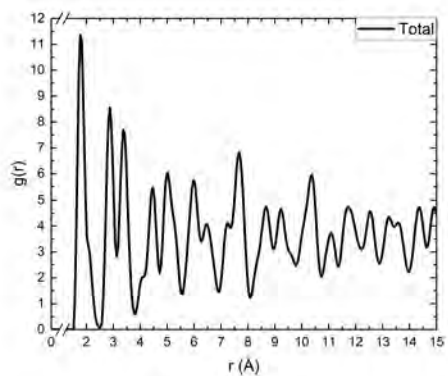
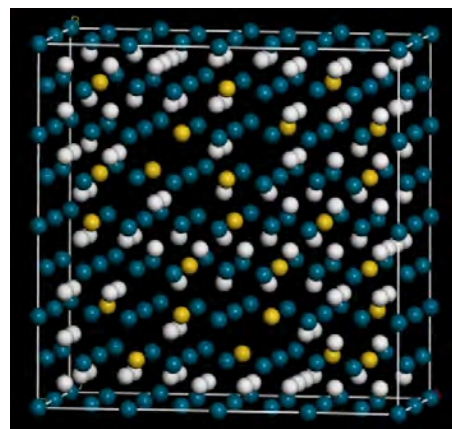
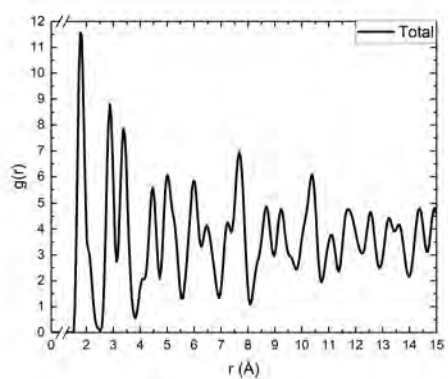
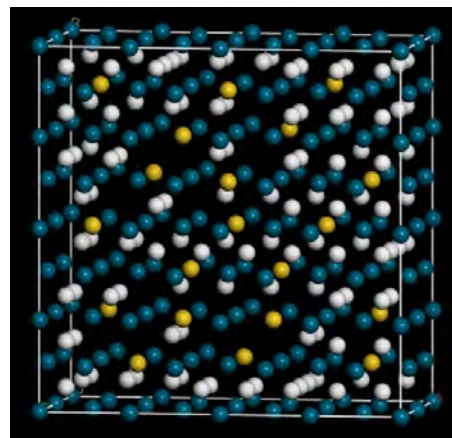
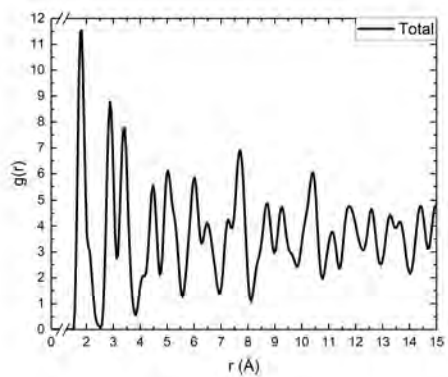
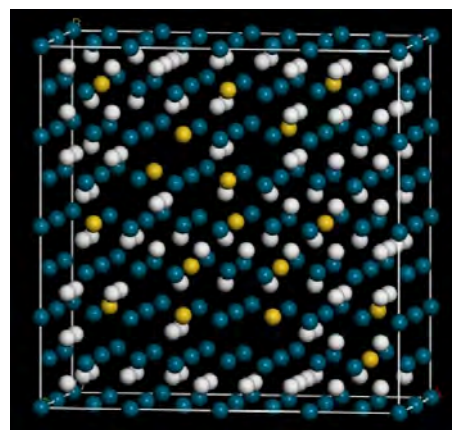
(a) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}H_{116}$ (b) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}H_{116}$ (c) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}H_{116}$ (d) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}H_{116}$ (e) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}H_{116}$ (f) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}H_{116}$ 

Figura 4.9: a), c) y e)  $g(r)$ s totales de las celdas cristalinas hidrogenadas al finalizar el proceso de optimización de geometría. b), d) y f) superceldas después de la optimización de geometría.

### 4.2.2. Densidad de estados electrónicos

El cálculo de las propiedades electrónicas de las celdas se realiza por medio del análisis de la estructura electrónica del material mediante la densidad de estados electrónicos en función del intervalo de energía. Este procedimiento se realizó con *DMol<sup>3</sup>* al hacer un cálculo de *single point-energy* con 150 bandas vacías.

Aquí es importante destacar el término banda vacía, la finalidad de hacer esto es tener una idea aproximada de cómo son las bandas energéticas (densidad de estados electrónicos) después de la energía de Fermi, dado que DFT es una teoría del estado base, la densidad de estados después del nivel de Fermi es poco representativa del material. En este trabajo se utilizaron 150 bandas vacías porque fue la cantidad que resultó más útil para este proyecto.

Con la finalidad de observar los cambios en la  $D(E)$  entre las celdas cristalinas y las celdas amorfas se calcularon las densidades de estados electrónicos en ambos tipos de celdas para las tres concentraciones antes y después de hidrogenar.

Comenzando con las celdas cristalinas de Pd-Au (antes de insertárseles átomos de hidrógeno), estas celdas son una solución sólida de metales de transición y por ello deben poseer una densidad de estados total diferente de cero en el nivel de Fermi, esto es posible notarlo en las gráficas 4.10a, 4.10c y 4.10e donde la contribución a la  $D(E)$  por el paladio se debe a que tiene una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^{10}$ , pero que posee un orbital 5s muy cercano energéticamente al orbital d, mientras que la contribución a la  $D(E)$  por parte del oro se debe a su configuración electrónica  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Se observa que la mayor contribución a la densidad de estados total es debido al Pd porque es el elemento predominante en la aleación en las tres concentraciones trabajadas.

La presencia de átomos de hidrógeno resulta en una modificación de la densidad de estados hacia niveles más profundos de energía, alrededor de  $-12$  a  $-6$  eV, modificación que como se puede observar de las Figuras 4.10b, 4.10d y 4.10f tiene contribuciones de paladio, oro e hidrógeno. El fenómeno descrito con anterioridad sucede para las tres celdas estudiadas como se observa en las Figuras 4.10a, 4.10c y 4.10e.

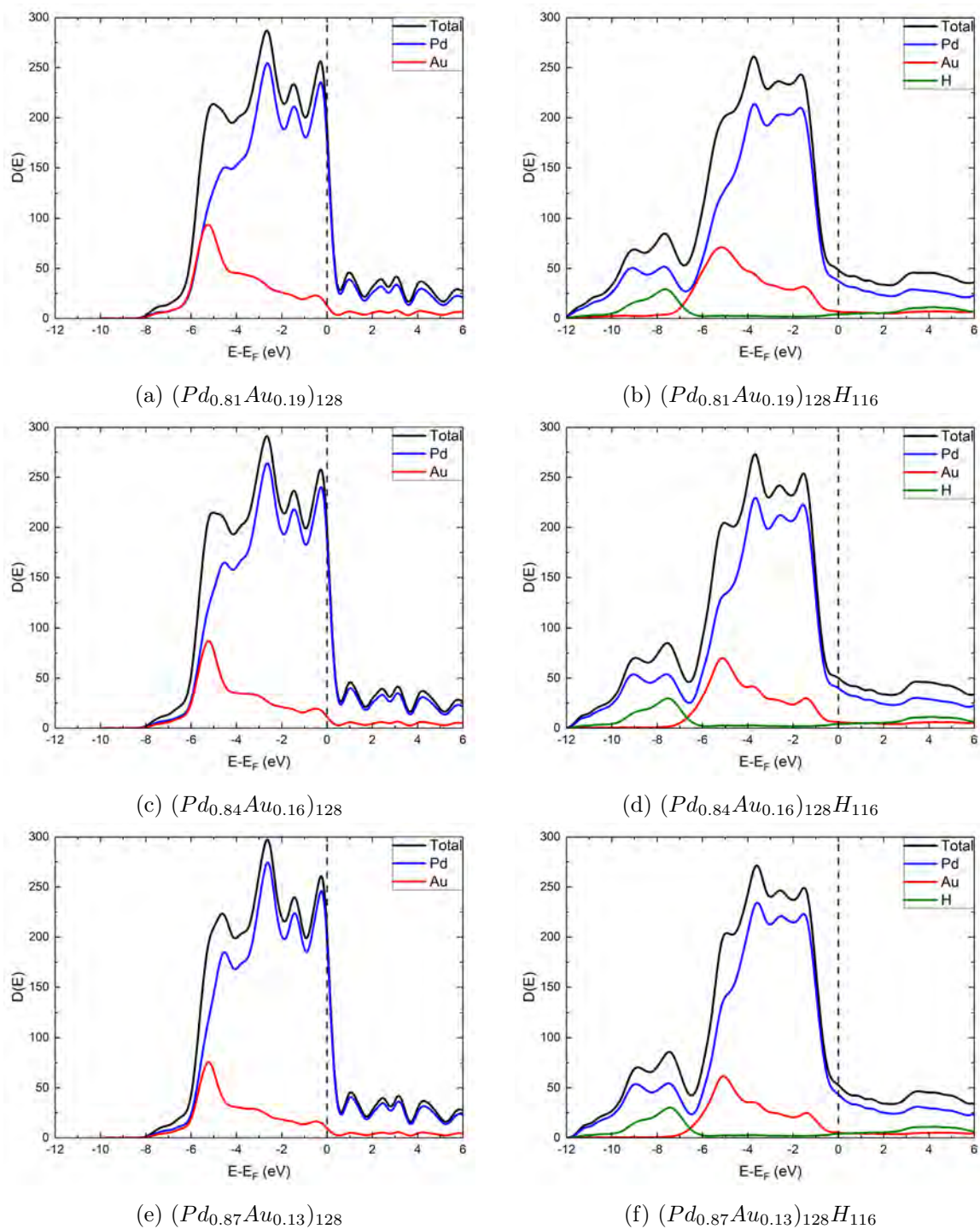


Figura 4.10: Densidades de estados electrónicos totales y por elemento de las celdas cristalinas antes de hidrogenar a), c) y e), y después de hidrogenar b), d) y f).

Para desglosar la contribución de cada una de las bandas de energía a la densidad de estados total, se realizó un análisis por medio de la densidad de estados parcial por el número de átomos de metal (128 de paladio y oro) pesando la densidad de estados por dicho número de átomos, esta comparación de las densidades de estados antes y después de hidrogenar se presenta en las Figuras 4.11a, 4.11c, 4.11e, 4.11b, 4.11d y 4.11f.

También de las Figuras 4.11a, 4.11c, 4.11e, 4.11b, 4.11d y 4.11f observamos que la  $D(E)$  está compuesta principalmente de electrones de la banda  $d$ , esto se debe a que tanto el paladio como el oro son metales de transición. La otra banda a destacar es la banda  $s$ , mientras que la contribución de la banda  $p$  es casi despreciable respecto a la contribución de la banda  $d$ .

Otro propósito de pesar las  $D(E)$  por el número de átomos de metal es para poder ver las diferencias entre celdas de una misma concentración de metal no hidrogenadas e hidrogenadas alrededor de la energía de Fermi; dicha comparación se presenta en las Figuras 4.12a, 4.12b y 4.12c. En estas figuras se observa que las celdas hidrogenadas (líneas sólidas) poseen una banda  $d$  más alejada de la energía de Fermi ( $E_F$ ) en comparación con las celdas no hidrogenadas cuya densidad de estados en el nivel de Fermi está justo a media altura de dicha banda. A partir de -6 eV se observa tanto en 4.12a como en 4.12b y 4.12c los estados profundos de la banda  $s$  correspondientes a los hidrógenos. Otro efecto de la hidrogenación es el surgimiento de una alta densidad de estados profundos de la banda  $d$ .

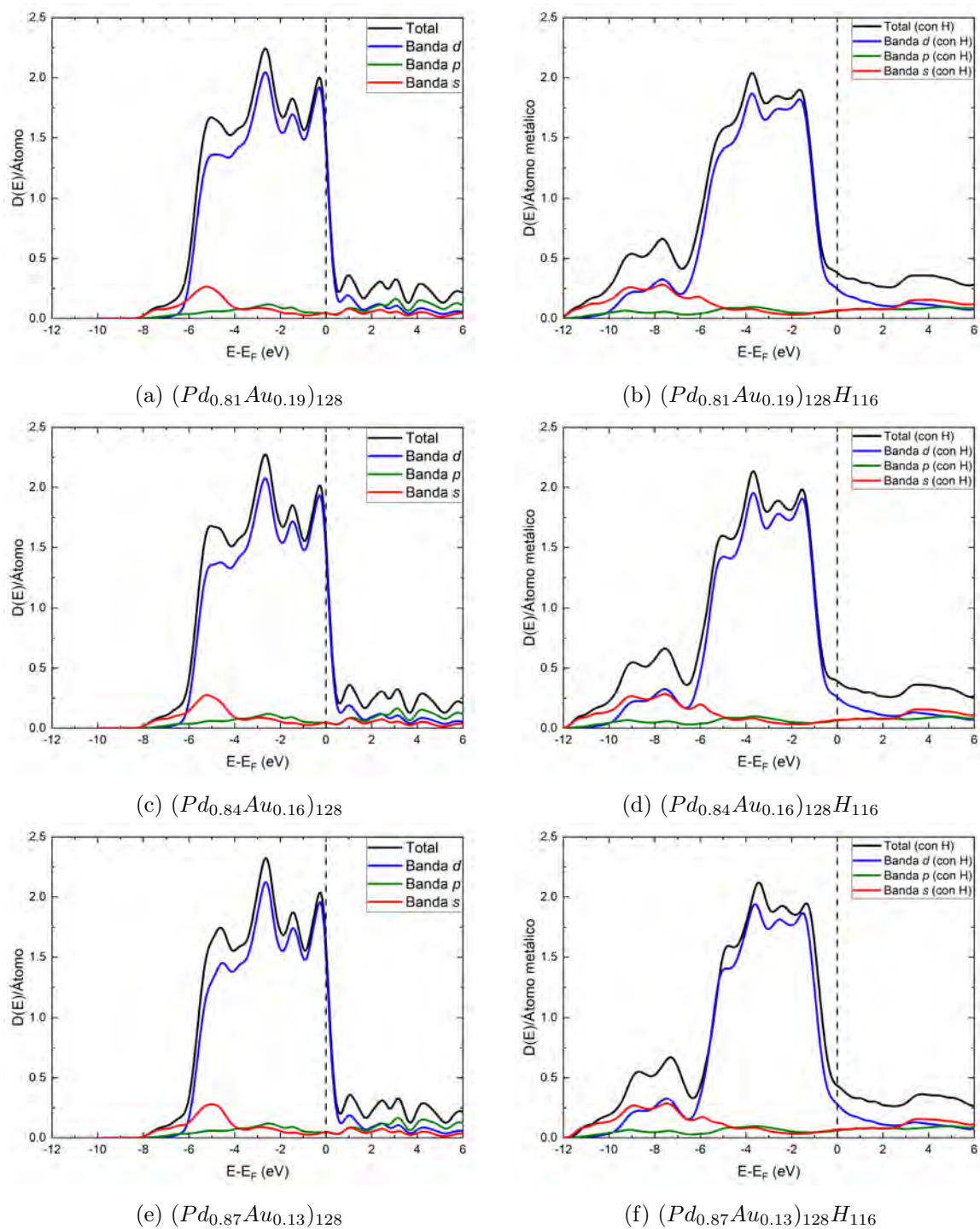
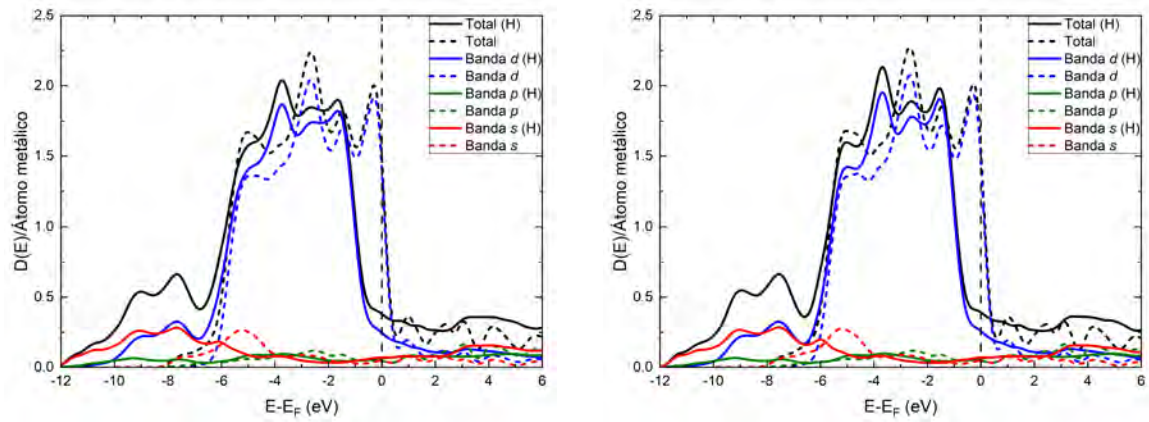
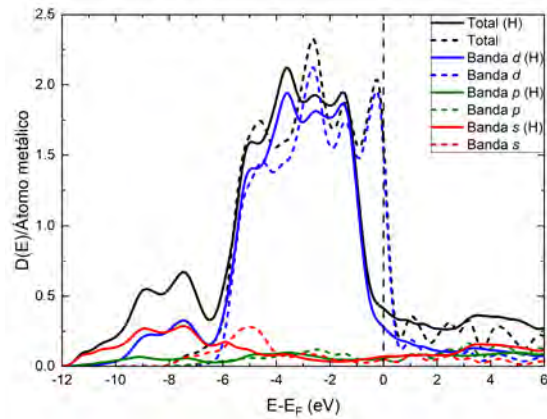


Figura 4.11: Densidades de estados electrónicos totales y por bandas de las celdas cristalinas antes de hidrogenar a), c) y e), y después de hidrogenar b), d) y f). Las densidades fueron pesadas por el número de átomos de metal.



(a) Celdas  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}H_{116}$  y  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}$       (b) Celdas  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}H_{116}$  y  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}$



(c) Celdas  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}H_{116}$  y  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}$

Figura 4.12: Comparativa de las densidades de estados electrónicos totales y por bandas de las celdas cristalinas antes y después de hidrogenar (líneas punteadas y líneas sólidas hidrogenadas ( $H$ )). Las densidades fueron pesadas por el número total de átomos de metal.

Por el lado de las celdas amorfas, estas presentan un comportamiento global similar a las cristalinas como se describe a continuación: el paladio sigue siendo el principal elemento que contribuye a la densidad de estados total como se ve en las Figuras 4.13a, 4.13c y 4.13e. Cuando las aleaciones amorfas se hidrogenan la modificación de la densidad de estados hacia niveles más profundos de energía se da alrededor de  $-11$  a  $-6$  eV, como se puede observar de las Figuras 4.13b, 4.13d y 4.13f.

Se hace el mismo análisis por bandas de energía, como en el caso de las celdas cristalinas, es decir, se obtuvo la densidad de estados parcial por el número de átomos de metal (216 de paladio y oro), luego se pesó la densidad de estados por dicho número de átomos como se observa en las Figuras 4.14a, 4.14c y 4.14e antes de hidrogenar, y en las Figuras 4.14b, 4.14d y 4.14f después de hidrogenar. De este análisis obtenemos resultados similares a los que se obtienen al analizar la contribución por bandas para las celdas cristalinas, ya que la  $D(E)$  está compuesta principalmente de electrones de la banda  $d$ .

Al igual que con las celdas cristalinas, se hizo una comparación entre las celdas no hidrogenadas y las celdas hidrogenadas para estudiar las diferencias entre ellas poniendo especial énfasis en la zona alrededor del nivel de Fermi. Esa comparación se presenta en las Figuras 4.15a, 4.15b y 4.15c, en estas figuras se observa que las celdas hidrogenadas (líneas sólidas) poseen una banda  $d$  más alejada de la energía de Fermi ( $E_F$ ) en comparación con las celdas no hidrogenadas, cuya densidad de estados en el nivel de Fermi está justo a media altura de dicha banda. A partir de  $-6$  eV se observa tanto en 4.15a como en 4.15b y 4.15c los estados profundos de la banda  $s$  correspondientes a los hidrógenos y también el surgimiento de una alta densidad de estados profundos de la banda  $d$  debido a la hidrogenación como en el caso de los cristalinos.

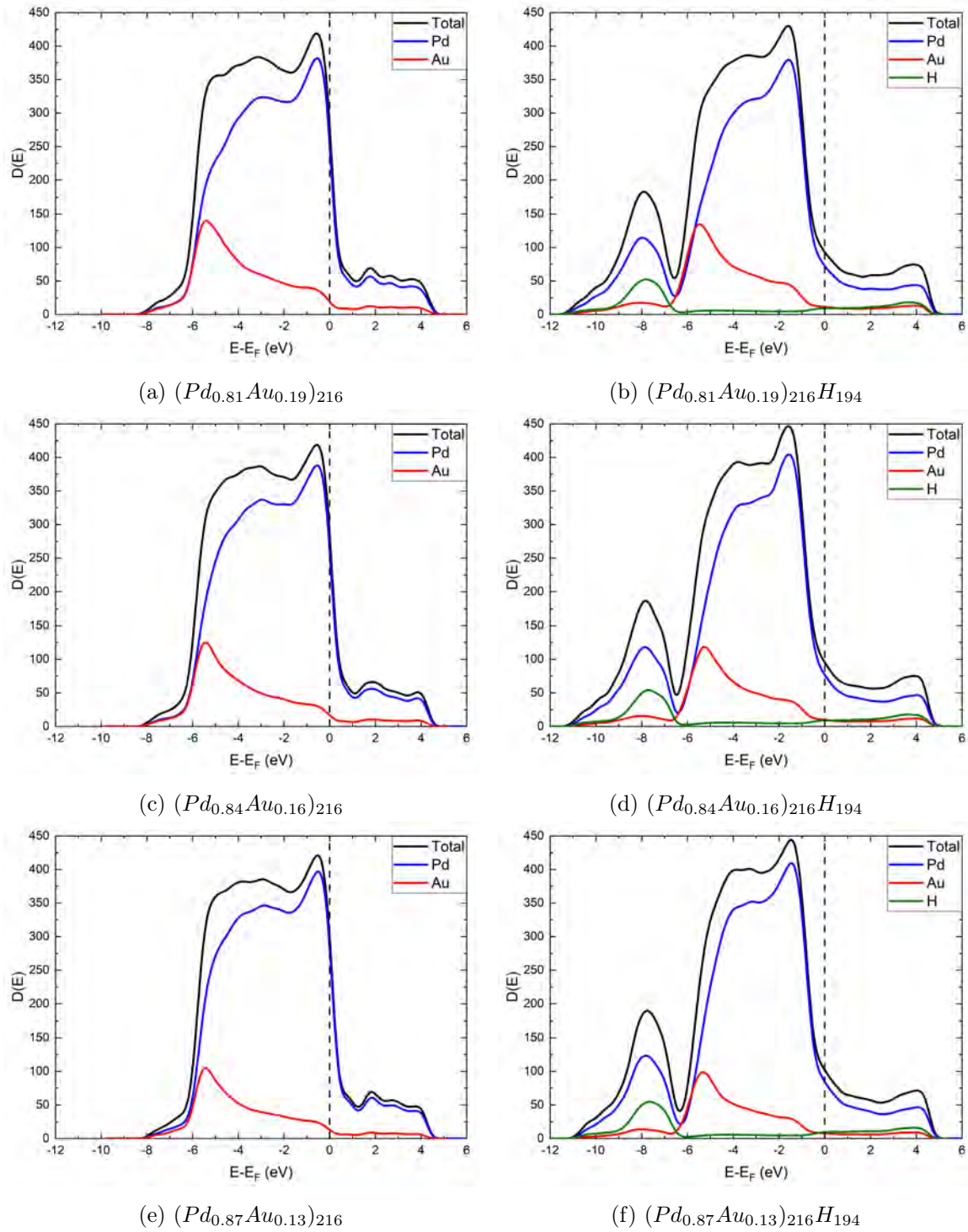


Figura 4.13: Densidades de estados electrónicos totales y por elemento de las celdas amorfas antes de hidrogenar a), c) y e), y después de hidrogenar b), d) y f).



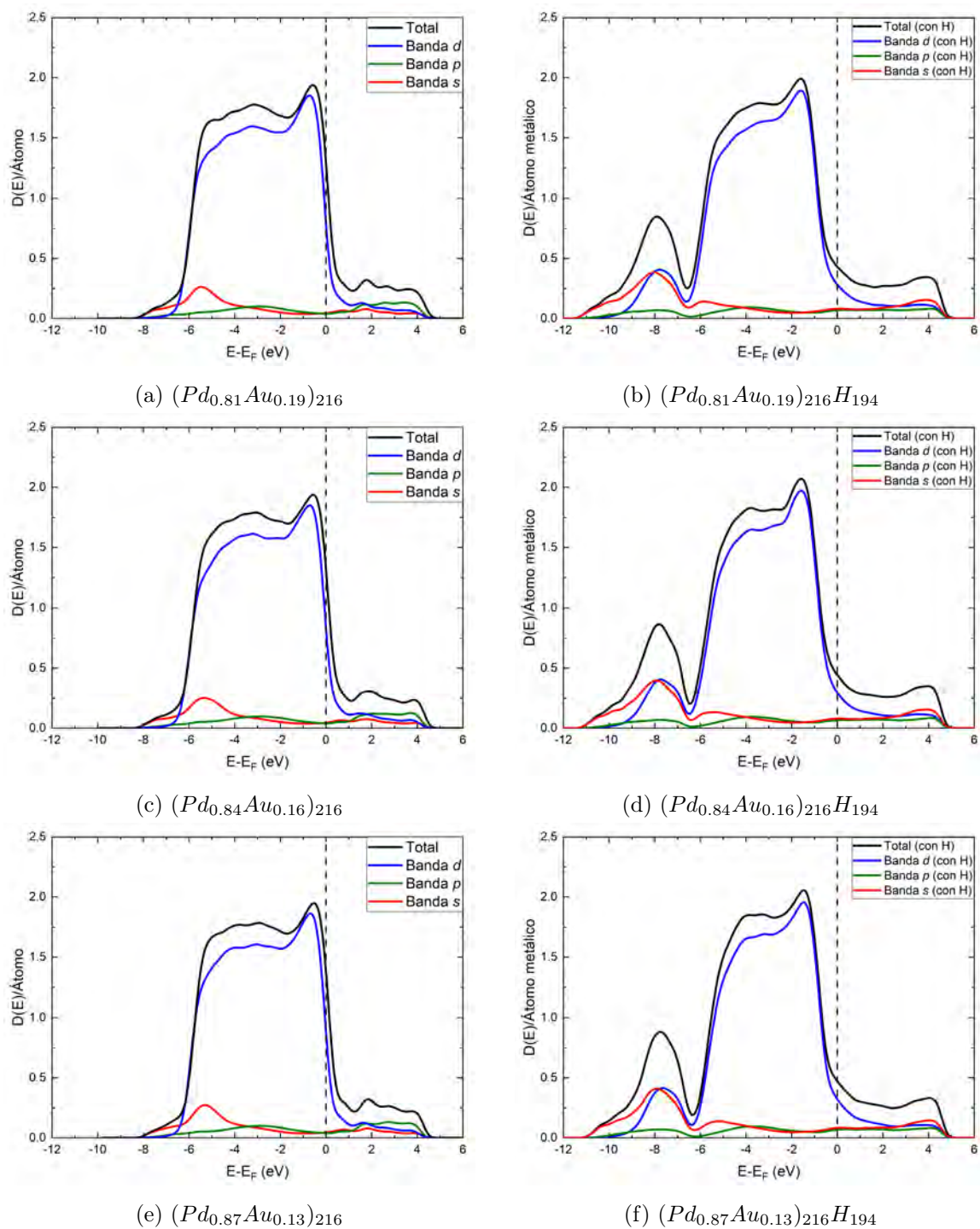


Figura 4.14: Densidades de estados electrónicos totales y por bandas de las celdas amorfas antes de hidrogenar a), c) y e), y después de hidrogenar b), d) y f). Las densidades fueron pesadas por el número total de átomos de metal.

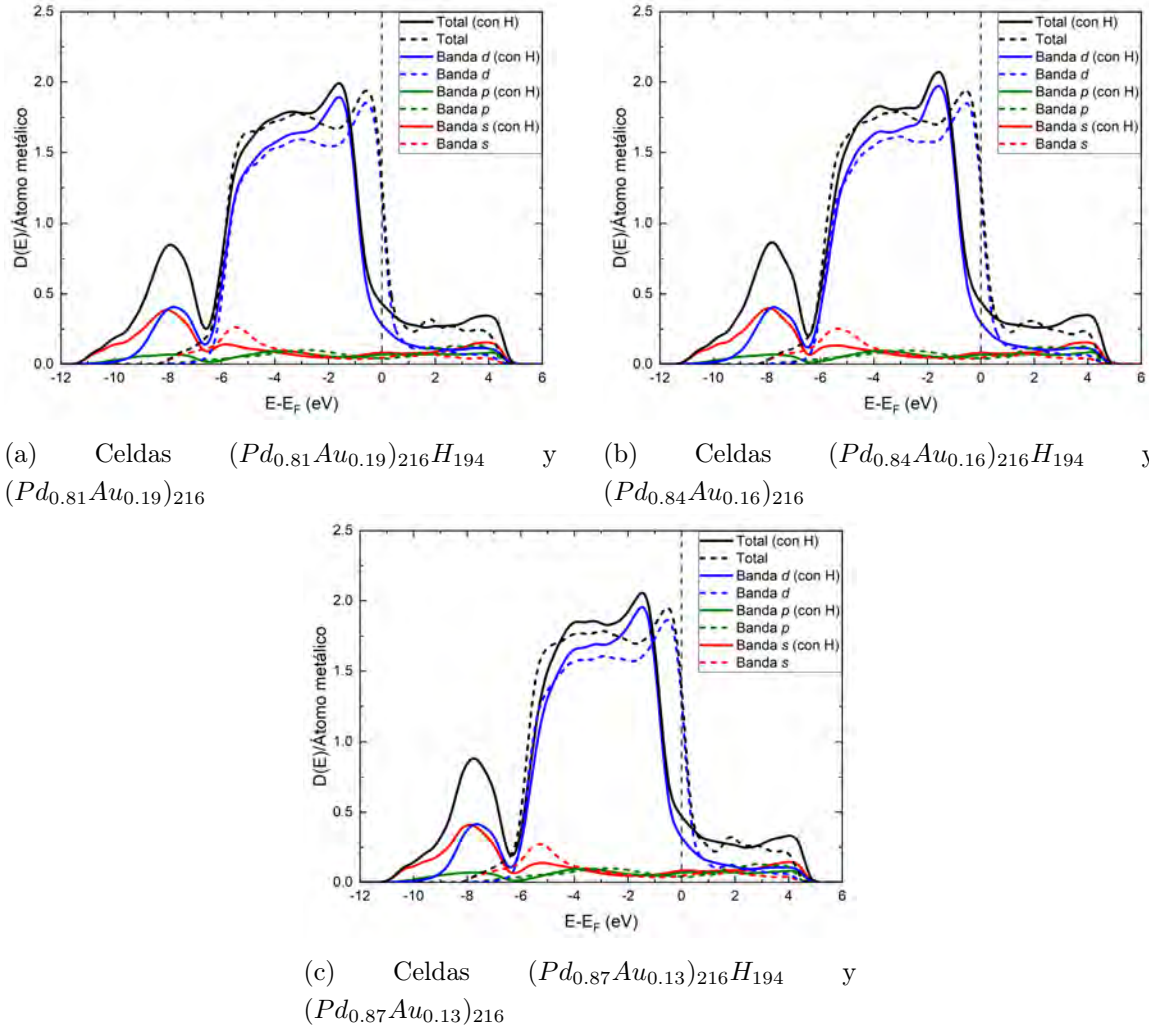


Figura 4.15: Comparativa de las densidades de estados electrónicos totales y por bandas de las celdas amorfas antes y después de hidrogenar (líneas punteadas y líneas sólidas ( $H$ )). Las densidades fueron pesadas por el número total de átomos de metal.

Habiendo analizado tanto las celdas cristalinas como las celdas amorfas y así como las celdas hidrogenadas en ambos casos y comparando entre no hidrogenadas e hidrogenadas, entonces es natural comparar las celdas cristalinas con respecto a las amorfas antes de hidrogenar 4.16a, 4.16c y 4.16e, y después de hidrogenar 4.16b, 4.16d y 4.16f.

De la comparación anterior se muestra que la diferencia entre la  $D(E)$  por átomo de metal recae principalmente en la contribución de la banda  $d$ , que en el caso de las celdas amorfas la densidad de estados se ve suavizada a lo largo de toda la banda, tanto en las celdas puramente metálicas como las hidrogenadas, y es de destacar que en las celdas hidrogenadas también hay un suavizado en los estados energéticos profundos (-12 eV a -6 eV).

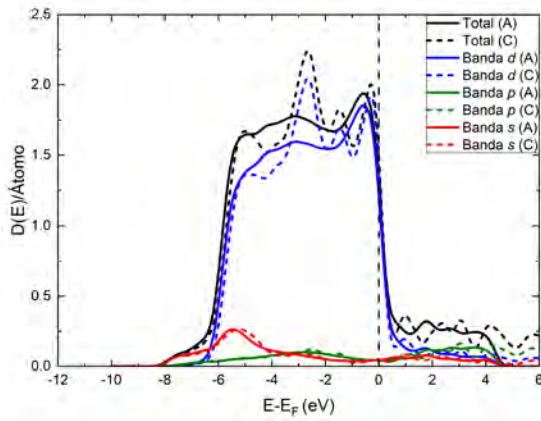
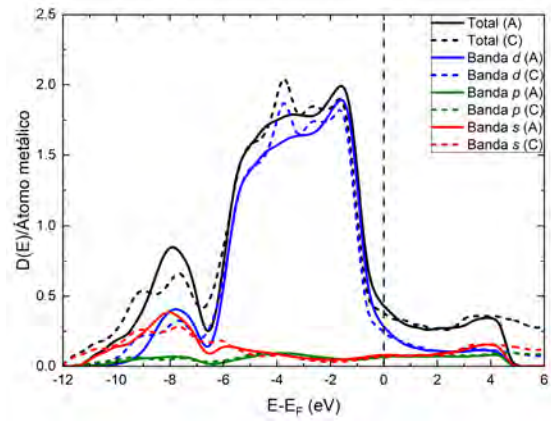
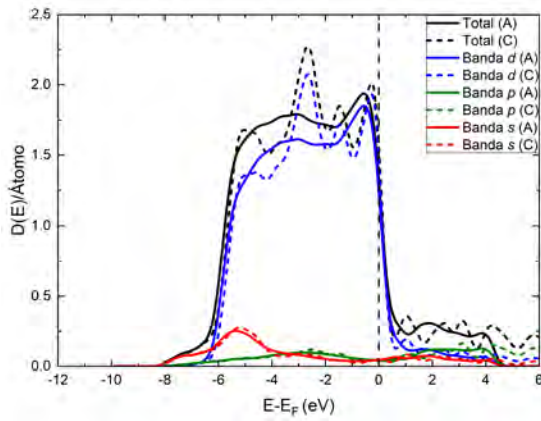
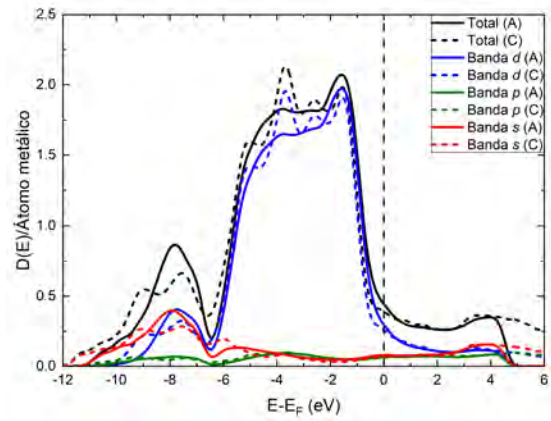
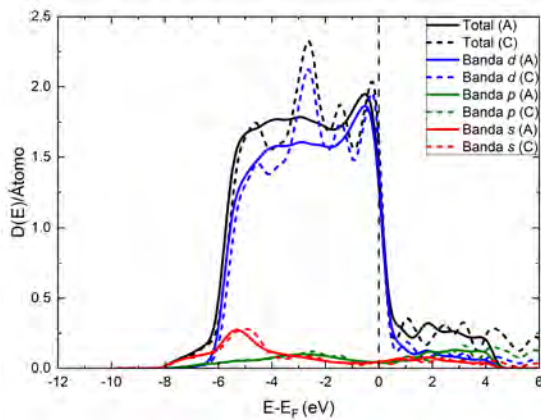
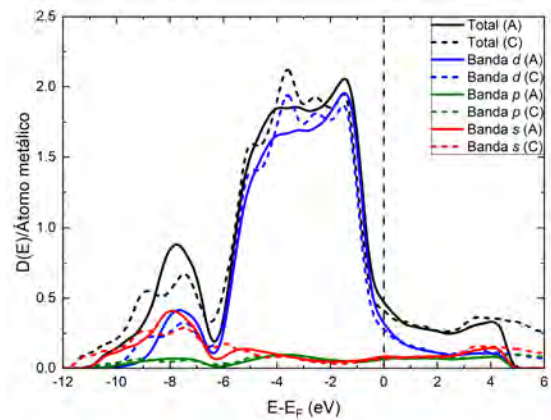
(a)  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}$ (b)  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}H_{116}$ (c)  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}$ (d)  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}H_{116}$ (e)  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}$ (f)  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}H_{116}$ 

Figura 4.16: Comparación de las densidades de estados electrónicos totales y por bandas de las celdas amorfas (A) y cristalinas (C) antes de hidrogenar a), c) y e), y después de hidrogenar b), d) y f). Las densidades fueron pesadas por el número de átomos de metal.

De la Figura 4.17 notamos las similitudes que existen en la densidad de estados electrónicos totales entre las concentraciones  $Pd_{81}Au_{19}$  (que es la más parecida a los resultados experimentales de las tres concentraciones que se trabajaron en detalle),  $Pd_{55}Au_{45}$  (calculada por los mismos métodos que  $Pd_{81}Au_{19}$  para realizar explícitamente una comparación directa al trabajo experimental) y la medida por Hedman [62] por medio de Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico (por sus siglas en inglés, ESCA) que se realizó para la concentración  $Pd_{55}Au_{45}$ .

Se observa de la Figura 4.17 que las tres densidades de estados son muy parecidas, se nota que las calculadas por este proyecto ( $Pd_{81}Au_{19}$  y  $Pd_{55}Au_{45}$ ) tienen un comportamiento similar y que la mayor diferencia entre ellas es el desplazamiento hacia la izquierda de la  $D(E)$  de la concentración  $Pd_{55}Au_{45}$  con respecto a la densidad de estados de la concentración  $Pd_{81}Au_{19}$ , y es justo este desplazamiento el que se ajusta prácticamente a la medida experimentalmente por [62].

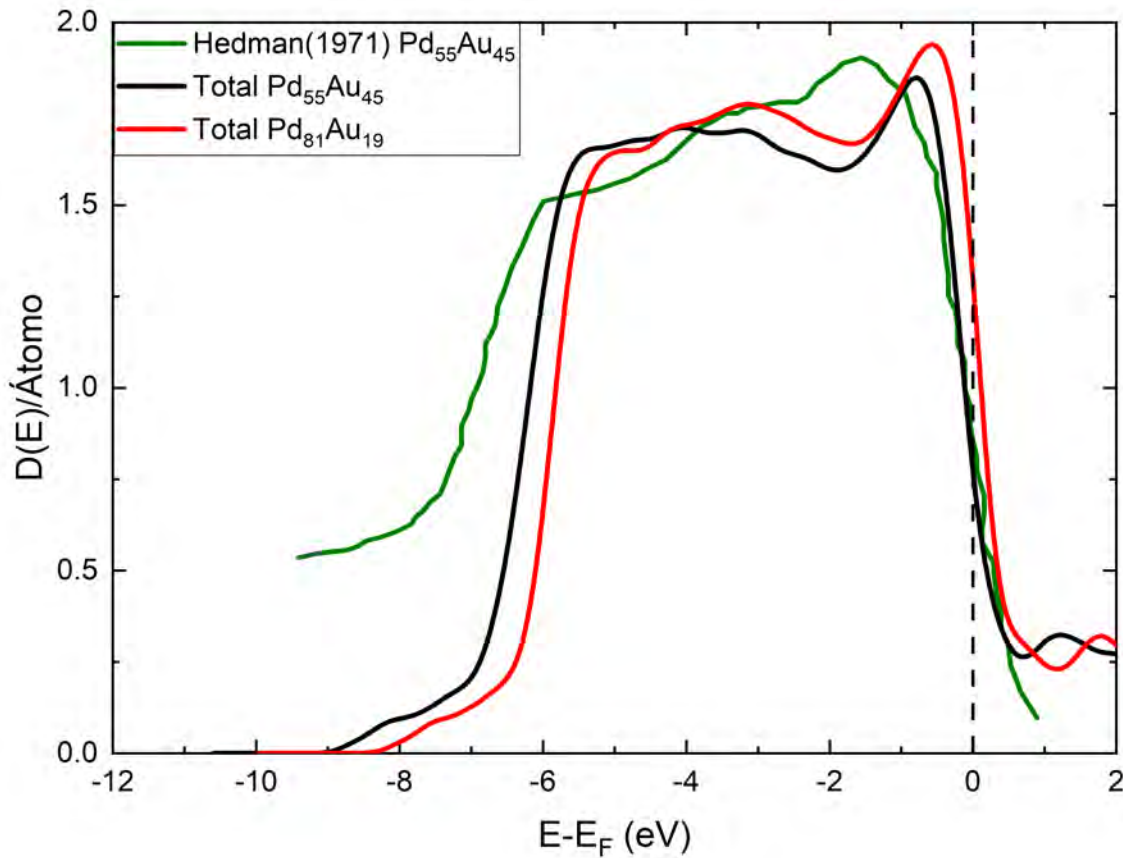


Figura 4.17: Comparación de la densidad de estados electrónicos obtenida experimentalmente por [62] y dos calculadas en este trabajo.

### 4.2.3. Densidad de estados vibracionales

Todas las densidades de estados vibracionales  $F(\omega)$  están pesadas por el número de átomos de metal presentes en la correspondiente celda, en el caso de las celdas amorfas se tienen 216 átomos de metal y 194 de hidrógeno, mientras que para las celdas cristalinas se tienen 128 átomos de metal y 116 de hidrógeno.

Comenzando con el análisis de la densidad de estados vibracionales de las celdas cristalinas mostradas en las Figuras 4.18a, 4.18c y 4.18e notamos que la  $F(\omega)$  del cristal sin hidrógeno (gráfica roja) tiene una sola banda con frecuencias de baja energía, pero con una alta densidad de estados (conocida como banda acústica), mientras que las celdas de los cristales hidrogenados poseen dos bandas, una de ellas en la misma región de baja energía que las celdas no hidrogenadas, pero con otra banda de alta energía que se encuentra entre 60 y 200 meV (conocida como banda óptica), por lo que existe una brecha de alrededor 20 meV entre las dos bandas. Tanto en las celdas sin hidrógeno como en las celdas hidrogenadas la banda acústica tiene un comportamiento bimodal.

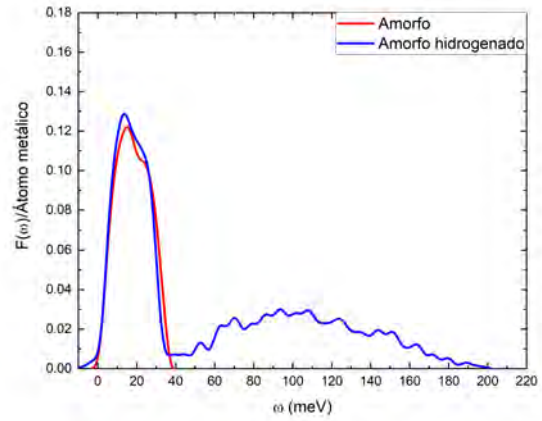
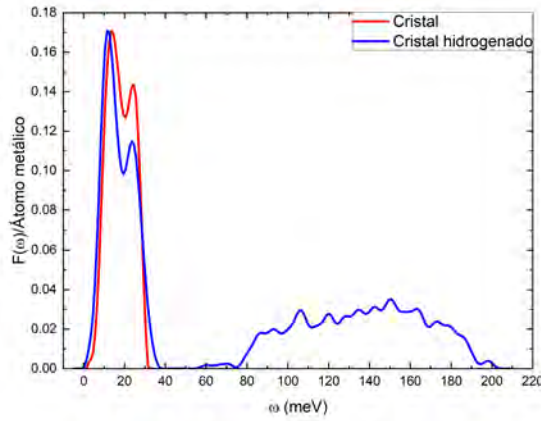
Continuando con las celdas amorfas de las Figuras 4.18b, 4.18d y 4.18f tenemos dos diferencias respecto a las bandas que se presentan en las celdas cristalinas, la primera es que las dos bandas se encuentran conectadas por una pequeña región de densidad de estados, es decir, no hay brecha energética. La otra diferencia es que en la banda acústica se ve suavizada la bimodalidad.

Para visualizar las diferencias entre las celdas cristalinas y las amorfas se comparan las tres  $F(\omega)$  de las celdas cristalinas antes de hidrogenar (ver gráfica roja en las Figuras 4.19a, 4.19c y 4.19e). Notamos dos grandes diferencias, la primera es que se tiene una banda acústica ubicada aproximadamente en las frecuencias de 3 a 30 meV la cual es estrecha con respecto a su contraparte amorfa (gráfica azul en las figuras anteriormente mencionadas) cuyas frecuencias se ubican aproximadamente entre 0 y 40 meV.

La aparente diferencia de estados entre las bandas correspondientes al sistema cristalino y al sistema amorfo es compensada por la mayor densidad de la banda cristalina, este dato es comprobable al realizar la integral de cada una de las bandas, la cual da como resultado 3 que corresponde al número de direcciones coordenadas en las que cada átomo vibra. La otra diferencia entre las bandas es su forma, las bandas que corresponden a las celdas amorfas tienen un solo pico que posee un *shoulder*

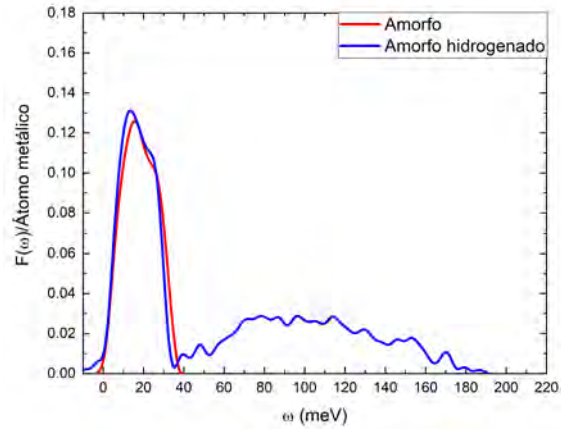
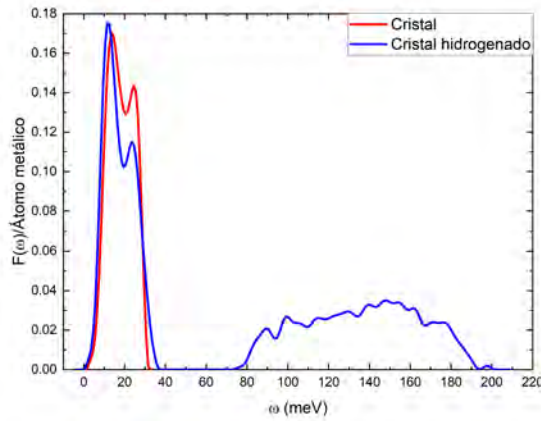
(protuberancia) que podemos pensar como una reminiscencia de la bimodalidad del pico de la banda cristalina.

Si nos movemos al caso de las celdas hidrogenadas (Figuras 4.19b, 4.19d y 4.19f) vemos similitudes en la banda acústica, pero el estrechamiento de la banda cristalina en ese intervalo de frecuencias es de menor magnitud. En la región de altas frecuencias notamos que las  $F(\omega)$ s de los cristales poseen una brecha bien definida con respecto a las bajas frecuencias, pero en el caso de las celdas amorfas no existe dicha brecha ya que la banda óptica se encuentra desplazada a la izquierda y de hecho las dos bandas se cruzan, ¿esto quiere decir que hay estados debido al hidrógeno en la banda acústica? Para responder esta pregunta, se calcularon las integrales en la región comprendida de la banda acústica de 0 a 40 meV de las celdas amorfas, esto da como resultado 3 como en el caso sin hidrogenar, si ahora integramos la banda óptica desde 40 a 210 meV y renormalizamos al número de hidrógenos el resultado es también 3, con esta información no se puede concluir que haya o no estados debido al hidrógeno dentro de la banda acústica.



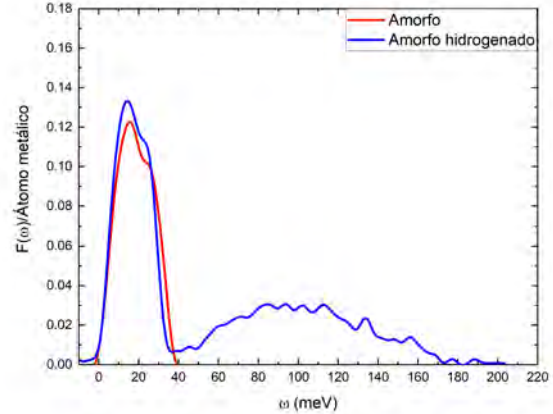
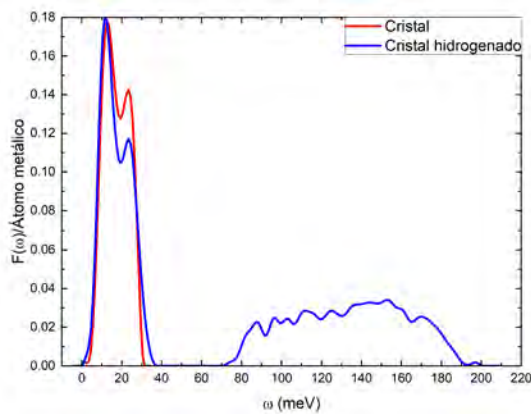
(a) Aleaciones cristalinas  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}$  y  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}H_{116}$

(b) Aleaciones amorfas  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$  y  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}H_{194}$



(c) Aleaciones cristalinas  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}$  y  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}H_{116}$

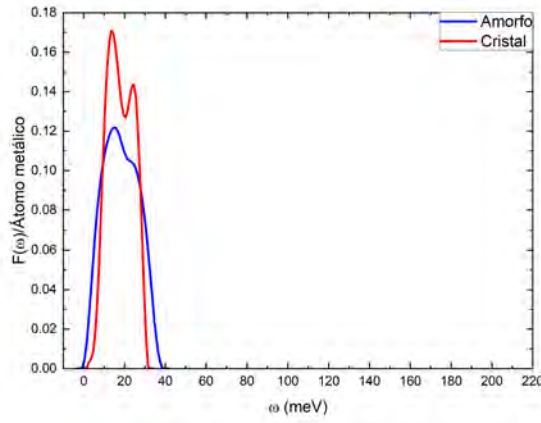
(d) Aleaciones amorfas  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$  y  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}H_{194}$



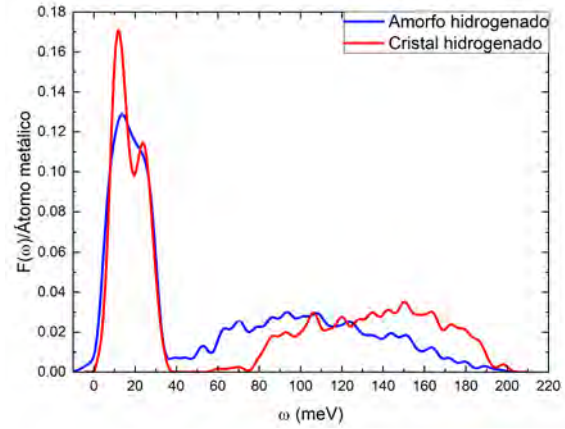
(e) Aleaciones cristalinas  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}$  y  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}H_{116}$

(f) Aleaciones amorfas  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$  y  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$

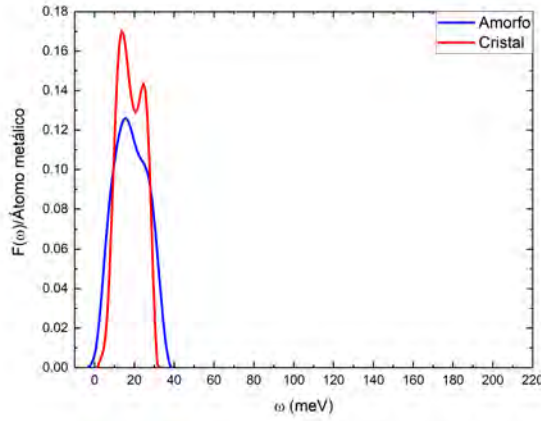
Figura 4.18: Densidades de estados vibracionales de las celdas amorfas y cristalinas antes y de después de hidrogenar las celdas.



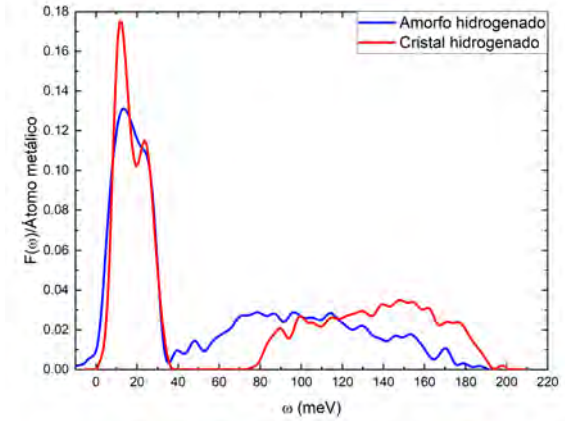
(a) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$  amorfa y celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}$  cristalina.



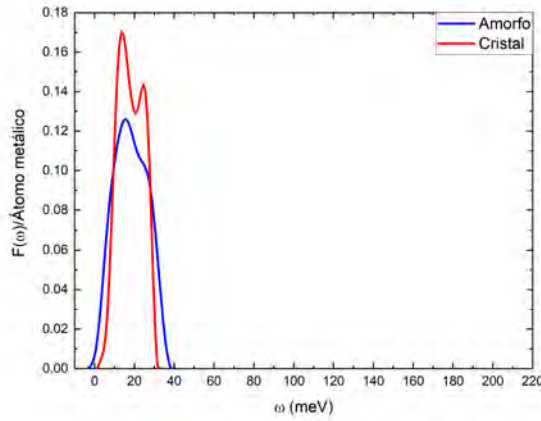
(b) Celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}H_{194}$  amorfa y celda  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}H_{116}$  cristalina.



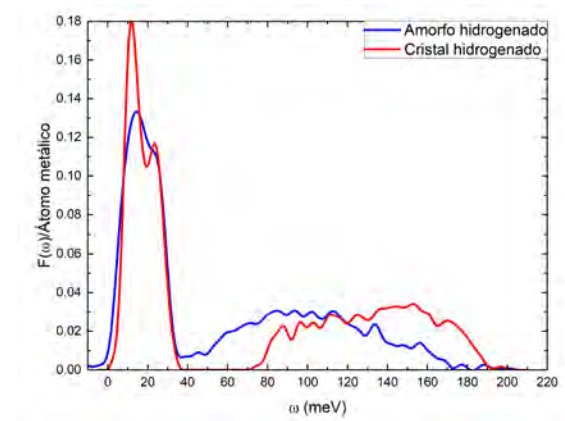
(c) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$  amorfa y celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}$  cristalina.



(d) Celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}H_{194}$  amorfa y celda  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}H_{116}$  cristalina.



(e) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$  amorfa y celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}$  cristalina.



(f) Celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$  amorfa y celda  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}H_{116}$  cristalina.

Figura 4.19: Comparaciones de las densidades de estados vibracionales entre las celdas amorfas y cristalinas tanto antes de hidrogenar como después de este procedimiento.





## 5 Conclusiones

En el presente trabajo se hizo uso de la simulación computacional basada en Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) con la finalidad de investigar las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales del sistema paladio-oro y paladio-oro-hidrógeno tanto con una estructura amorfa como una estructura cristalina.

Se construyeron con éxito las superceldas amorfas para las aleaciones  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}$ ,  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}$  y  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}$  y a partir de éstas se consiguió hidrogenarlas de forma intersticial obteniendo las superceldas  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{216}H_{194}$ ,  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{216}H_{194}$  y  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{216}H_{194}$ , en todas las celdas se estudiaron sus propiedades estructurales por medio de la función de distribución de pares, se calcularon las densidades de estados electrónicos y vibracionales para investigar el efecto de la amorfización de las celdas y su posterior hidrogenación con el fin de contrastarlas.

Además, se construyeron superceldas cristalinas para las aleaciones puramente metálicas  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}$ ,  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}$  y  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}$  para contrastar los resultados obtenidos con las superceldas amorfas correspondientes y también con las superceldas cristalinas hidrogenadas  $(Pd_{0.81}Au_{0.19})_{128}H_{116}$ ,  $(Pd_{0.84}Au_{0.16})_{128}H_{116}$  y  $(Pd_{0.87}Au_{0.13})_{128}H_{116}$ .

Del análisis estructural de las superceldas amorfas se obtuvieron funciones de distribución de pares que son típicas de aleaciones metálicas amorfas en las cuales se observa el característico pico bimodal que presentan los metales amorfos. Así mismo se encontró que la presencia de átomos de hidrógeno modifica dichas  $g(r)$ s al incrementar el desorden dentro de las celdas. De las celdas cristalinas hidrogenadas observamos que presentan un desorden similar al que se espera de un cristal real.

Dentro del estudio de las propiedades electrónicas por medio de la densidad de estados electrónicos se encontró que las celdas metálicas tanto amorfas como cris-

talinas poseen una alta densidad de estados en el nivel de Fermi comparadas con sus contrapartes hidrogenadas, las cuales tienen la característica de poseer estados energéticos profundos que no existen en las celdas sin hidrogenar. Con los resultados experimentales obtenidos por Hedman [62] y con las densidades de estados electrónicas calculadas para las concentraciones  $Pd_{55}Au_{45}$  y  $Pd_{81}Au_{19}$  se concluye que el método computacional utilizado da resultados que concuerdan con la parte experimental.

Respecto al análisis de la densidad de estados vibracionales, se encontró que existe una clara diferencia entre celdas sin hidrogenar con respecto a las celdas hidrogenadas, ya que estas últimas poseen dos bandas (una acústica de baja energía y una óptica de alta energía). Comparando los fonones entre celdas cristalinas y celdas amorfas notamos que entre la banda acústica y la óptica existe una brecha energética prohibida en las celdas cristalinas, mientras que para las celdas amorfas no existe y es necesario dilucidar si hay estados debidos al hidrógeno que contribuyen a la banda acústica, esto último se puede hacer en un trabajo futuro.

Este trabajo de investigación representa un esfuerzo adicional para entender mejor las propiedades de los sólidos amorfos y contrastar dichas propiedades con respecto a los cristales, es cierto que el alcance de este trabajo se queda corto para dar alguna generalización sobre los sólidos amorfos, pero los resultados obtenidos en las funciones de distribución de pares demuestran que existe una estrecha relación entre los metales de transición amorfos al poseer una bimodalidad en el segundo pico de estas funciones.

Es necesario corroborar experimentalmente los resultados obtenidos para la parte estructural, así como complementar dichos resultados con un estudio más amplio de estas aleaciones para entender mejor las diferencias entre los sistemas amorfos y cristalinos de una misma aleación, por ejemplo, estudiando la aleación paladio-oro en diferentes concentraciones. También sería sumamente útil investigar los efectos que conllevaría utilizar diferentes concentraciones de hidrógeno. El análisis de la densidad de estados vibracionales se podría ampliar si se estudia la contribución parcial que tanto el paladio como el oro tienen en la banda acústica.

# A Inputs utilizados

## A.1. Inputs amorfización

### A.1.1. Dinámica Molecular *ab initio*

Parámetro de simulación	Valor
<i>MD_Time_Step</i>	13.0
<i>Termostato</i>	<i>NVT_NH</i>
<i>Q_ratio</i>	0.45
<i>Symmetry</i>	<i>off</i>
<i>Scf_density_convergence</i>	1.000000e - 004
<i>Scf_charge_mixing</i>	1.000000e - 001
<i>Scf_spin_mixing</i>	1.000000e - 001
<i>Scf_diis</i>	9 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	150
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>x fine</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0200
<i>Cutoff_Global</i>	4.5000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	<i>off</i>

Tabla A.1: Parámetros de la dinámica molecular.

## A.1.2. Optimización de Geometría

Parámetro de simulación	Valor
<i>Opt_energy_convergence</i>	$2.0000e - 005$
<i>Opt_gradient_convergence</i>	$4.0000e - 003$ A
<i>Opt_displacement_convergence</i>	$5.0000e - 003$ A
<i>Opt_max_displacement</i>	0.3000 A
<i>Symmetry</i>	<i>off</i>
<i>Scf_density_convergence</i>	$1.000000e - 006$
<i>Scf_charge_mixing</i>	$1.400000e - 002$
<i>Scf_spin_mixing</i>	$5.000000e - 001$
<i>Scf_diis</i>	11 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	100
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>fine</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0050
<i>Cutoff_Global</i>	4.5000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	<i>off</i>

Tabla A.2: Parámetros de la optimización de geometría.

## A.2. Inputs hidrogenación

### A.2.1. Dinámica Molecular *ab initio*

Parámetro de simulación	Valor
<i>MD_Time_Step</i>	1.0
<i>Termostato</i>	<i>NVT_NH</i>
<i>Q_ratio</i>	0.45
<i>Symmetry</i>	<i>off</i>
<i>Scf_density_convergence</i>	1.000000e – 004
<i>Scf_charge_mixing</i>	1.000000e – 001
<i>Scf_spin_mixing</i>	1.000000e – 001
<i>Scf_diis</i>	9 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	150
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>xfine</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0200
<i>Cutoff_Global</i>	4.5000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	<i>off</i>

Tabla A.3: Parámetros de la dinámica molecular.

## A.2.2. Optimización de Geometría

Parámetro de simulación	Valor
<i>Opt_energy_convergence</i>	$2.0000e - 005$
<i>Opt_gradient_convergence</i>	$4.0000e - 003$ A
<i>Opt_displacement_convergence</i>	$5.0000e - 003$ A
<i>Opt_max_displacement</i>	0.3000 A
<i>Symmetry</i>	<i>off</i>
<i>Scf_density_convergence</i>	$1.000000e - 006$
<i>Scf_charge_mixing</i>	$1.400000e - 002$
<i>Scf_spin_mixing</i>	$5.000000e - 001$
<i>Scf_diis</i>	11 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	100
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>fine</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0050
<i>Cutoff_Global</i>	4.5000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	<i>off</i>

Tabla A.4: Parámetros de la optimización de geometría.

### A.3. Inputs cálculo de propiedades de las celdas amorfas

#### A.3.1. Cálculo de eDoS

Parámetro de simulación	Valor
<i>Scf_density_convergence</i>	1.000000e - 006
<i>Scf_charge_mixing</i>	1.400000e - 002
<i>Scf_spin_mixing</i>	5.000000e - 001
<i>Scf_diis</i>	11 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	100
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>fine</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0050
<i>Cutoff_Global</i>	4.5000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	2x2x2

Tabla A.5: Parámetros del cálculo de eDoS.



## A.3.2. Cálculo de vDoS

Parámetro de simulación	Valor
<i>Scf_density_convergence</i>	1.000000e – 006
<i>Scf_charge_mixing</i>	1.400000e – 002
<i>Scf_spin_mixing</i>	5.000000e – 001
<i>Scf_diis</i>	11 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	100
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>medium</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0050
<i>Cutoff_Global</i>	4.000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	<i>off</i>

Tabla A.6: Parámetros del cálculo de vDoS.

## A.4. Inputs Cristales

### A.4.1. Optimización de geometría

Parámetro de simulación	Valor
<i>Opt_energy_convergence</i>	2.0000e – 005
<i>Opt_gradient_convergence</i>	4.0000e – 003 A
<i>Opt_displacement_convergence</i>	5.0000e – 003 A
<i>Opt_max_displacement</i>	0.3000 A
<i>Symmetry</i>	<i>off</i>
<i>Scf_density_convergence</i>	1.000000e – 006
<i>Scf_charge_mixing</i>	1.400000e – 002
<i>Scf_spin_mixing</i>	5.000000e – 001
<i>Scf_diis</i>	11 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	150
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>fine</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0050
<i>Cutoff_Global</i>	4.5000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	<i>off</i>

Tabla A.7: Parámetros de la optimización de geometría.

## A.5. Inputs cálculo de propiedades de las celdas cristalinas

### A.5.1. Cálculo de eDoS

Parámetro de simulación	Valor
<i>Scf_density_convergence</i>	1.000000e - 006
<i>Scf_charge_mixing</i>	1.400000e - 002
<i>Scf_spin_mixing</i>	5.000000e - 001
<i>Scf_diis</i>	11 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	150
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>fine</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0050
<i>Cutoff_Global</i>	4.5000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	2x2x3

Tabla A.8: Parámetros del cálculo de eDoS.

## A.5.2. Cálculo de vDoS

Parámetro de simulación	Valor
<i>Scf_density_convergence</i>	1.000000e – 005
<i>Scf_charge_mixing</i>	1.400000e – 002
<i>Scf_spin_mixing</i>	5.000000e – 001
<i>Scf_diis</i>	11 <i>pulay</i>
<i>Scf_iterations</i>	100
<i>Spin_polarization</i>	<i>unrestricted</i>
<i>Charge</i>	0
<i>Basis</i>	<i>dnp</i>
<i>Pseudopotential</i>	<i>dspp</i>
<i>Functional</i>	<i>vwn</i>
<i>Aux_density</i>	<i>octupole</i>
<i>Integration_grid</i>	<i>medium</i>
<i>Occupation</i>	<i>thermal</i> 0.0050
<i>Cutoff_Global</i>	4.000 <i>angstrom</i>
<i>Kpoints</i>	<i>off</i>

Tabla A.9: Parámetros del cálculo de vDoS.



# Bibliografía

- [1] A. Seed, N. Emery, and N. Clayton, “Intelligence in corvids and apes: a case of convergent evolution?,” *Ethology*, vol. 115, no. 5, pp. 401–420, 2009.
- [2] R. Chang, *Química*. 7ma ed. McGraw-Hill New York, 2002.
- [3] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, A. Blicblau, K. Bruggeman, M. Cortie, J. Long, J. Hart, R. Marceau, M. Ryan, R. Parvizi, *et al.*, *Materials science and engineering: an introduction*. 9na ed. Wiley, 2021.
- [4] S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials*. Longman, Nueva York, 1984.
- [5] G. Crabtree and J. Sarrao, “Opportunities for mesoscale science,” *MRS bulletin*, vol. 37, no. 11, pp. 1079–1088, 2012.
- [6] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2017.
- [7] H. Okamoto and T. Massalski, “The Au-Pd (Gold-Palladium) system,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 6, no. 3, pp. 229–235, 1985.
- [8] R. Ruer, “Concerning the alloying of palladium with gold,” *Zeitschrift Fur Anorganische Chemie*, vol. 51, no. 3, pp. 391–397, 1906.
- [9] J. Miane, M. JM, *et al.*, “Liquidus and solidus surfaces of the Ag-Au-Pd equilibrium phase diagram,” *High Temp.-High Pressures*, vol. 9, pp. 465–469, 1977.
- [10] K. Chen, C. Li, M. Hu, X. Hou, and Z. Chen, “Deformation modes and anisotropy of anti-perovskite  $\text{Ti}_3\text{AN}$  (a = al, in and tl) from first-principle calculations,” *Materials*, vol. 10, 03 2017.
- [11] T. Skośkiewicz, “Superconductivity in the palladium-hydrogen system,” *Physica status solidi (b)*, vol. 59, no. 1, pp. 329–334, 1973.

- [12] B. Stritzker and W. Buckel, “Superconductivity in the palladium-hydrogen and the palladium-deuterium systems,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 257, no. 1, pp. 1–8, 1972.
- [13] B. Stritzker, “High superconducting transition temperatures in the palladium-noble metal-hydrogen system,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 268, no. 2, pp. 261–264, 1974.
- [14] S. H. Simon, *The Oxford solid state basics*. 1ra ed. OUP Oxford, 2013.
- [15] C. Janot, *Quasicrystals: A Primer*. 2da ed. OUP Oxford, 2012.
- [16] P. K. Gupta, “Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 195, no. 1-2, pp. 158–164, 1996.
- [17] D. Turbull, “Metaestable structures in metallurgy,” *Metallurgical Transactions B*, vol. 12, pp. 217–230, 1981.
- [18] C. Suryanarayana and A. Inoue, *Bulk metallic glasses*. CRC press, 2017.
- [19] P. Duwez, R. Willens, and R. C. Crewdson, “Amorphous phase in palladium—silicon alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 7, pp. 2267–2269, 1965.
- [20] S. Navaladian, B. Viswanathan, T. Varadarajan, and R. Viswanath, “A rapid synthesis of oriented palladium nanoparticles by uv irradiation,” *Nanoscale research letters*, vol. 4, no. 2, pp. 181–186, 2009.
- [21] J. M. Ziman, *Models of disorder: the theoretical physics of homogeneously disordered systems*. Cambridge university press, 1979.
- [22] G. Grosso, Giuseppe y Pastori Parravicini, “Solid state physics,” *2da ed. British Library Cataloguing, UK*, 2003.
- [23] F. E. Wang, *Bonding theory for metals and alloys*. Elsevier, 2018.
- [24] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Clarendon Press, Oxford, 2004.
- [25] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [26] G. Grimvall, *Thermophysical properties of materials*. Elsevier, 1999.

- [27] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [28] I. N. Levine, D. H. Busch, and H. Shull, *Quantum chemistry*. 7ma ed. Pearson, NJ, 2009.
- [29] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, pp. 1133–1138, Nov 1965.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864–871, 1964.
- [31] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [32] J. Nakamura, *Applied numerical methods with software*. Prentice Hall PTR, 1990.
- [33] B. Delley, “An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, no. 1, pp. 508–517, 1990.
- [34] B. Delley, “From molecules to solids with the dmol 3 approach,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 18, pp. 7756–7764, 2000.
- [35] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [36] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [37] *BIOVIA Materials Studio DMol3 Guide*. 2017.
- [38] P. Pulay, “Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration,” *Chemical Physics Letters*, vol. 73, no. 2, pp. 393–398, 1980.
- [39] P. Pulay, “Improved scf convergence acceleration,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 556–560, 1982.
- [40] R. Fletcher, *Practical methods of optimization*. John Wiley & Sons, 2013.
- [41] J. Baker, A. Kessi, and B. Delley, “The generation and use of delocalized internal coordinates in geometry optimization,” *The Journal of chemical physics*, vol. 105, no. 1, pp. 192–212, 1996.



- [42] J. Andzelm, R. King-Smith, and G. Fitzgerald, "Geometry optimization of solids using delocalized internal coordinates," *Chemical physics letters*, vol. 335, no. 3-4, pp. 321–326, 2001.
- [43] M. Weinert and J. Davenport, "Fractional occupations and density-functional energies and forces," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, p. 13709, 1992.
- [44] J. M. Seminario, *Modern density functional theory: a tool for chemistry*. Elsevier, 1995.
- [45] T. Auckenthaler, V. Blum, H.-J. Bungartz, T. Huckle, R. Johanni, L. Krämer, B. Lang, H. Lederer, and P. R. Willems, "Parallel solution of partial symmetric eigenvalue problems from electronic structure calculations," *Parallel Computing*, vol. 37, no. 12, pp. 783–794, 2011.
- [46] I. Rodríguez, R. M. Valladares, A. Valladares, D. Hinojosa-Romero, and A. A. Valladares, "Short-range atomic topology of ab initio generated amorphous pdsi alloys," *Advanced Theory and Simulations*, p. 2200399, 2023.
- [47] I. Rodríguez, R. M. Valladares, A. Valladares, D. Hinojosa-Romero, and A. A. Valladares, "Superconductivity versus magnetism in the palladium'ides': Pd  $_{1-c}$ (h/d/t)  $_c$ ," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 209, pp. 232–243, 2022.
- [48] I. Rodríguez, R. M. Valladares, D. Hinojosa-Romero, A. Valladares, and A. A. Valladares, "Emergence of magnetism in bulk amorphous palladium," *Physical Review B*, vol. 100, no. 2, p. 024422, 2019.
- [49] I. Rodríguez, R. Valladares, A. A. Valladares, and A. Valladares, "Generation of amorphous porous pdh: an *ab initio* approach," *Bulletin of the American Physical Society*, vol. 59, 2014.
- [50] A. A. Valladares, *Glass Materials Research Progress*. Editado por L. Lange y J. C. Wolf. Nova Science Publishers, Nueva York. Cap. 6, pp. 61–223, 2008.
- [51] I. Rodríguez Aguirre, *Cálculo ab initio de propiedades estructurales y electrónicas en aleaciones de paladio-hidrógeno (PdH)*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [52] D. Hinojosa Romero, *Estructura y propiedades de materiales complejos. La aleación Au-Ag*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.

- [53] J. Galván Colín, *Atomic structure and properties of amorphous, liquid and amorphous porous Cu-Zr alloys by ab-initio simulations*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [54] X. Wang, S. Tan, X.-Q. Yang, and E. Hu, “Pair distribution function analysis: Fundamentals and application to battery materials,” *Chinese Physics B*, vol. 29, no. 2, p. 028802, 2020.
- [55] S. Villareal, *intersicial.py*, (2021) [Comunicación privada].
- [56] V. Antonov, T. Antonova, I. Belash, E. Ponyatovskii, and V. Rashupkin, “Superconductivity of Pd-Au-H solid solutions,” *Physica status solidi (a)*, vol. 77, no. 1, pp. K23–K27, 1983.
- [57] T. Massalski, “Phase diagrams,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 6842–6851, 2001.
- [58] K. Binder and W. Kob, *Glassy materials and disordered solids: An introduction to their statistical mechanics*. World scientific, 2011.
- [59] Y. Waseda, “Structure of non-crystalline materials,” *Liquids and Amorphous Solids*, vol. 2, 1980.
- [60] X. Yeh, K. Samwer, and W. Johnson, “Formation of an amorphous metallic hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallic compounds—a new method of synthesizing metallic glasses,” *Applied Physics Letters*, vol. 42, no. 3, pp. 242–243, 1983.
- [61] K. Aoki, “Amorphous phase formation by hydrogen absorption,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304, pp. 45–53, 2001.
- [62] J. Hedman, M. Klasson, R. Nilsson, C. Nordling, M. Sorokina, O. Kljushnikov, S. Nemnonov, V. Trapeznikov, and V. Zyryanov, “The electronic structure of some palladium alloys studied by esca and x-ray spectroscopy,” *Physica Scripta*, vol. 4, no. 4-5, p. 195, 1971.

