



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIOS COMPUTACIONALES DE ALEACIONES DE PALADIO
BISMUTO.**

TESIS

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

PRESENTA:
FIS. GERARDO ANTONIO MARTINEZ

TUTOR PRINCIPAL:
DRA. RENELA MARÍA VALLADARES MC NELIS
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM
DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, 14 DE SEPTIEMBRE DE 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.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

*Dedicado
a mi adorada familia,
Pedro, Vero, Humberto y Yessica,
los amo.*

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM
Acuerdo del Comité Académico del 28 de junio de 2023

Declaración de Autoría

Yo, Gerardo Antonio Martinez, hago constar que esta tesis titulada, “Estudios computacionales de aleaciones de paladio bismuto” y el trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo,

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.

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 cuáles fueron sus contribuciones.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía.

Acepto que, en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Fis. Gerardo Antonio Martinez

Vo. Bo.

Dra. Renela María Valladares Mc Nelis

Fecha: _____

Resumen

Se investigó el sistema paladio-bismuto amorfo en las concentraciones $\alpha PdBi_2$, $\beta PdBi_2$, $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$, $\beta Pd_{50}Bi_{50}$ y $Pd_{30}Bi_{70}$. La amorfización se llevó a cabo mediante el proceso denominado *undermelt quench*. Este proceso se basa en dinámica molecular *ab initio* y consiste en calentar superceldas inestables a temperaturas justo por debajo de la temperatura del solidus y luego enfriarlas hasta temperaturas cercanas al cero absoluto. Dicho proceso se aplicó a superceldas construidas de 216 átomos. La caracterización topológica se llevo acabo usando la función de distribución de pares $g(r)$. Se construyeron superceldas cristalinas de 216 átomos para investigar las concentraciones $\alpha PdBi_2$, $\beta PdBi_2$ y superceldas cristalinas de 192 átomos para las concentraciones $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ y $\beta Pd_{50}Bi_{50}$. Se calculó la densidad de estados electrónicos (eDoS) y la densidad de estados vibracionales (vDoS) para las superceldas amorfas y las superceldas cristalinas. La densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi presenta un aumento en todas las estructuras amorfas en comparación con la calculada para sus respectivas estructuras cristalinas. El cálculo de la eDoS indica que para todas las concentraciones amorfas la mayor contribución en el nivel de Fermi se debe a la banda p del bismuto. La densidad de estados vibracionales presenta una disminución para las estructuras amorfas en comparación con sus contrapartes cristalinas, además de que todas pertenecen a un espectro de bajas frecuencias. El aumento de paladio en el sistema provoca una disminución en la densidad de estados vibracionales y un corrimiento del espectro hacia frecuencias mas altas pero aun en el rango acústico.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco enormemente a mi tutora, la Dra. Renela Valladares, por su apoyo y guía todo este tiempo, que comenzó desde el servicio social hasta la culminación de esa tesis de maestría. Muchas gracias por permitirme estar en su grupo de investigación. Al final de mi licenciatura no sabía el camino que debía tomar y fue aquí donde lo encontré. Gracias por todas sus observaciones, correcciones, platicas y consejos.

Agradezco también a mi comité tutor: el Dr. Ariel Valladares (IIM, UNAM) por sus comentarios críticos y constructivos hacia esta investigación en estos 2 años de estudios al igual que todo el conocimiento que me ha brindado. Muchas gracias por permitirme estar en su grupo de investigación, lugar donde las risas y el café nunca faltaron. Agradezco a la Dra. Jacqueline Quintana (IQ, UNAM) por todo el tiempo brindado y los comentarios oportunos durante la realización de esta tesis.

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

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, específicamente la Facultad de Ciencias, FC, lugar donde desarrollé gran parte de esta investigación y conocí personas, académicos y administrativos, que contribuyeron directa o indirectamente a este trabajo, así como a mi formación profesional y humana. No en menor medida, también agradezco a la facultad la oportunidad de formar parte de ella como alumno y académico.

Agradecimiento especial a todo el personal de la Biblioteca del IIM por la accesibilidad en los recursos solicitados, desde libros y artículos, hasta el uso de las salas de estudio.

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

Un gran reconocimiento y agradecimiento a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, DGTIC-UNAM, a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-131 por permitirme realizar gran parte de las simulaciones numéricas en Miztli, así como por su eficiente respuesta y solución a los problemas que, en ocasiones, uno mismo propiciaba.

La presente investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, en el proyecto IN116520 y en el proyecto IN118223.

Agradezco a todas las personas que han creído en mí y me han apoyado todos estos años. A mi familia (sin orden específico): A mi padre, Pedro, por ser tan comprensivo conmigo, siempre me has apoyado, aun cuando tenía mis malos ratos, tú nunca dejaste de creer en mí, siempre estuviste orgulloso de mí, gracias por todas esos momentos que hemos compartido, las tardes limpiando escuchando los temerarios, los tigres del norte, los viernes y sábados de ver las luchas, muchas gracias papá, te amo con toda mi corazón y prometo un día de estos cantarte la canción que tanto te gusta (Ya lo supere), gracias por todo tu sacrificio y esfuerzo. A mi madre, Vero, por todo el tiempo que me has cuidado, siempre te has preocupado por mí y aunque uno a veces no obedece, sabe que todo lo que dices es por el gran amor que tienes, te amo con toda mi alma mamita linda, gracias por toda tu compañía, nuestros desayunos, nuestras escapadas al KFC, nuestras vistas a casa de Toño a comer pozole, nuestras mañanas de novelas cuando

era pequeño, gracias por todo tu sacrificio y trabajo. A mi hermano Humberto, gracias por toda la confianza que me has tenido, gracias por todo el sacrificio y trabajo que has dedicado a toda tu familia (no solo a mí), recuerdo cuando decidiste dejar los estudios para que nosotros pudiéramos continuar con los nuestros, gracias a eso estamos donde estamos hoy, muchas gracias por todo, gracias por toda tu comprensión y consejos que me has dado, te amo con todo mi corazón hermano, prometo llevarte al Tenampa a festejar, un logro que también es tuyo. A mi hermana Yessica por todo el tiempo y compañía, desde pequeños hemos sido un equipo, todas nuestras tardes jugando en nuestras casas de sillas y cobijas, nuestras meriendas de galletas de orejitas con agua, nuestras cenas de huevos crudos, nuestros juegos que incluían agua, fuego, cosas comestibles y no comestibles, claro sin olvidar que aunque ya no vives con nosotros siempre te llevo en mi corazón (además porque somos bien chismosos y todo nos contamos) gracias por todo tu cariño hermana, siempre has sido muy comprensiva conmigo, te amo con toda mi alma. A Jason por todos los consejos y apoyo que me has dado, siempre que platico contigo es diferente a platicar con otras personas, gracias por toda la confianza que me has tenido, recuerdo el día que llegaste a la casa, una mañana de repente escuche una carcajada en la sala, desde ese momento formaste parte de la familia, gracias por todo viejo, nuestras pláticas sobre ciencias, nuestras noches de resident evil, nuestras tardes de bloodborne, te amo viejo. Les agradezco a todos ustedes el amor infinito que me han dado toda mi vida; sin ustedes no estaría en el lugar donde me encuentro ahora, gracias por todo, los amo con todo el corazón.

Agradezco a mis compañeros del posgrado, a Alejandro de León, el primero de esta nueva generación y quien fue ayudando a trazar la línea de trabajo, gracias por todo tu apoyo. Flor Quiroga (¿Charlie Charlie me graduaré con esta tesis?) por todas las platicas y cafecitos, gracias por toda tu ayuda. Edgar Saynes, gracias amigo, impulsor y coach de todo el grupo del vallagym. David Hinojosa, gracias por tanta ayuda y gracias por todas las pláticas tuvimos, gracias por tu comprensión, confianza y consejo. Isaías Rodríguez, gracias por toda la ayuda en la tesis y el apoyo técnico, sin olvidar las pláticas de Yu-Gi-Oh.

Agradezco también a Sebastián Vilchis y Salvador Villarreal, por los consejos dados en esta tesis.

Finalmente agradezco a mi amigo Oscar Alejandro Ibañez, sin tu ayuda y compañía esto no hubiera sido posible, comenzamos juntos estudiando por las noches para los cursos propedéuticos y también terminaremos juntos este proyecto 3 años después, el final de temporada. Gracias por todo, por toda tu ayuda, comprensión y tu amistad. Muchas gracias carnal, te quiero. También es necesario mencionar que sin tu apoyo no hubiera sido igual la constancia y dedicación lograda en el gym, gracias. A todos mis amigos del posgrado, gracias por todo lo que me han brindado, los quiero mucho.

Agradezco a Karen Paola Juárez, por siempre estar presente y apoyarme en este proyecto, gracias superamiga Karen. También hago mención de mis amigos, Luis Alcantar y David Valdez, sin ustedes 3 la licenciatura no hubiera sido igual, gracias por todo amigos los quiero mucho.

Finalmente agradezco a Vicente Antonio, Gumercindo Antonio y Felipe Antonio, por toda la confianza depositada en mi, gracias tíos.

Para terminar, gracias a todas las personas que han compartido conmigo momentos durante estos tres años y que aunque sus nombres no aparezcan, no se olvidan, gracias a todos.

Índice general

Resumen	iv
Agradecimientos	v
1. Introducción	1
1.1. El sistema paladio-bismuto	3
2. Sólidos	8
2.0.1. Defectos en sólidos.	11
2.1. Función de distribución de pares $g(r)$	13
2.2. Densidad de estados electrónicos eDoS.	16
2.3. Densidad de estados vibracionales vDoS	18
3. Marco Teórico	22
3.1. Teoría de la funcional de la densidad DFT	22
3.1.1. La ecuación de Schrödinger	22
3.1.2. La densidad electrónica y los teoremas de Hohenberg-Kohn	26
3.1.3. La aproximación de Kohn-Sham	31
3.1.4. Ecuaciones variacionales de Kohn-Sham	33
3.1.5. Funcionales de intercambio y correlación	34
3.1.6. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham	35
3.2. Dinámica molecular	36
4. Método	39
4.1. Construcción de las superceldas	39

4.1.1. Cristales	40
4.1.2. Amorfos	40
4.2. Proceso undermelt-quench	44
4.3. Parámetros de la simulación molecular	45
5. Resultados	49
5.1. Estructura topológica.	50
5.1.1. $Pd_{30}Bi_{70}$	50
5.1.2. $PdBi_2$	51
5.1.3. $Pd_{50}Bi_{50}$	53
5.2. Densidad de estados electrónicos eDoS	54
5.2.1. $Pd_{30}Bi_{70}$	54
5.2.2. $PdBi_2$	55
5.2.3. $Pd_{50}Bi_{50}$	60
5.2.4. Resultados generales eDoS	62
5.3. Densidad de estados vibracionales vDoS	64
5.3.1. $Pd_{30}Bi_{70}$	64
5.3.2. $PdBi_2$	65
5.3.3. $Pd_{50}Bi_{50}$	67
5.3.4. Resultados generales vDoS	69
6. Conclusiones	70
A. Funciones termodinámicas y su relación con la eDoS y vDoS.	72

Índice de figuras

1.1. Diagrama de fases del sistema paladio-bismuto por porcentaje atómico de paladio [4].	4
1.2. Estructuras cristalinas de la concentración $PdBi_2$. Los átomos de paladio son representados en color azul y los átomos de bismuto en color morado.	5
1.3. Estructuras cristalinas de la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$. Los átomos de paladio son representados en color azul y los átomos de bismuto en color morado.	6
2.1. Tipos de desorden: a) desorden sustitucional, b) desorden topológico, c) desorden magnético debido al espín, d) desorden vibracional [1].	12
2.2. Esquema de la función de distribución de pares para una material amorfo [20, 22].	15
2.3. Esquema del comportamiento de las energías $E(\mathbf{k})$ permitidas para los electrones según la dispersión atómica.	17
3.1. Representación esquemática del teorema de Hohenberg-Kohn [24].	28
3.2. Esquema del ciclo autoconsistente para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham [24].	36
4.1. Muestras de las superceldas construidas para cada concentración estudiada. Los átomos de paladio son representados en color azul y los átomos de bismuto en color morado.	43
4.2. Proceso térmico <i>undermelt – quench</i>	44

5.1. Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $Pd_{30}Bi_{70}$	50
5.2. Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $\alpha PdBi_2$	51
5.3. Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $\beta PdBi_2$	52
5.4. Comparación de los promedios de las fases de la concentración $PdBi_2$.	53
5.5. Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $Pd_{50}Bi_{50}$	54
5.6. Densidad de estados electrónicos eDoS calculadas para $Pd_{30}Bi_{70}$ amorfa.	55
5.7. Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfás $Pd_{30}Bi_{70}$	55
5.8. Densidad de estados electrónicos eDoS calculadas para $\alpha PdBi_2$ amorfo.	56
5.9. Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfás $\alpha PdBi_2$	56
5.10. Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfás y la muestra cristalina (calculada)	57
5.11. Densidad de estados electrónicos eDoS calculadas para $\beta PdBi_2$ amorfo.	57
5.12. Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfás $\beta PdBi_2$	58
5.13. Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfás y la muestra cristalina (calculada) para la concentra- ción $\beta PdBi_2$	58
5.14. Comparación de la densidad de estados electrónicos del cristal $\beta PdBi_2$. El fondo gris se presenta el cálculo realizado por Xu [46], la línea roja representa el cálculo de esta tesis.	59
5.15. Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfás y las muestras cristalinas (calculadas) para las con- centraciones $\alpha PdBi_2$ y $\beta PdBi_2$	59
5.16. Densidad de estados electrónicos eDoS calculados para $Pd_{50}Bi_{50}$	60
5.17. Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfás $Pd_{50}Bi_{50}$	61

5.18. Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina (calculadas) para las fases $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ y $\beta Pd_{50}Bi_{50}$ 61

5.19. Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio entre todas las concentraciones amorfas. 62

5.20. Densidad de estados en el nivel de Fermi para el sistema paladio-bismuto amorfo. 63

5.21. Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $Pd_{30}Bi_{70}$ amorfo. 64

5.22. Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $\alpha PdBi_2$ 65

5.23. Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina (calculada) para la concentración $\alpha PdBi_2$ 66

5.24. Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $\beta PdBi_2$ amorfo. 66

5.25. Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina,(calculada) para la concentración $\beta PdBi_2$ 67

5.26. Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $Pd_{50}Bi_{50}$ amorfo. 67

5.27. Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina para las concentraciones $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ y $\beta Pd_{50}Bi_{50}$ 68

5.28. Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio entre todas las concentraciones amorfas 69

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 1

Introducción

El desarrollo de la ciencia y la industria ha permitido alcanzar un gran avance en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales. El crecimiento acelerado de la industria y la tecnología ha creado la necesidad de obtener materiales cada vez más complejos y especializados.

Un ejemplo de los materiales más utilizados por el hombre es el acero, que en principio se trata de una aleación de hierro y carbono. Aunque esta aleación se descubrió hace bastantes siglos (ya se utilizaba durante el imperio Romano), es con el transcurso del tiempo y la adquisición de conocimientos y tecnologías que se logró la obtención de aceros de diferentes propiedades pasando así de crear aleaciones rudimentarias a aleaciones completamente especializadas.

Esto no es exclusivo de la aleación mencionada sino de muchos materiales investigados hoy en día. Todos estos logros se dan gracias a la investigación tanto de su estructura (atómica y molecular) como de sus propiedades (mecánicas, eléctricas, magnéticas, térmicas, etc).

La disposición estructural de un material sólido puede clasificarse dependiendo del arreglo atómico y de su periodicidad. Éstas pueden ser estructuras cristalinas y estructuras amorfas en las cuales se incluyen aquellos materiales que presentan una transición vítrea, llamados vidrios [1]. Muchas de las propiedades electrónicas de los sólidos vienen

dadas por estos tipos de estructuras. La estructura cristalina es aquella en la que una unidad estructural básica llamada celda unitaria se repite periódicamente en todas las dimensiones del espacio, es decir la celda unitaria que contiene uno o más átomos es la que define la simetría y la estructura de toda la red cristalina.

Una estructura amorfa es aquella en la que los átomos que conforman el material no poseen una estructura ordenada; es decir, carecen de periodicidad. La principal diferencia entre un material cristalino y un material amorfo es su estructura, en una red cristalina existe un orden de los átomos a largo y corto alcance mientras que en los amorfos solamente se presenta un orden de corto alcance [1]. La aleación que se estudió en este proyecto de maestría es el sistema paladio-bismuto con diferentes concentraciones y se reportará el cálculo de sus propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales, tanto de la fase amorfa como de la cristalina.

Para determinar estas propiedades es necesario tener conocimiento acerca de cómo los átomos interactúan entre sí. Teóricamente esta información se nos brinda gracias a la mecánica cuántica a través de la ecuación de Schrödinger. Para poder predecir las propiedades de los materiales a estudiar utilizaré métodos de cálculo computacionales que han sido ampliamente probados, tales como Dinámica Molecular y Teoría de Funcionales de la Densidad. En particular el método que se utilizará será dinámica molecular *ab initio*.

En los Capítulos posteriores se tratarán de manera más profunda los temas que aquí apenas se mencionan y que son de vital importancia para el buen entendimiento de este trabajo; esto es, la estructura de los sólidos, la teoría de funcionales de la densidad y la dinámica molecular. A continuación daré una descripción del sistema estudiado y algunas propiedades de los elementos que lo conforman.

1.1. El sistema paladio-bismuto

El bismuto es un elemento del bloque p de la tabla periódica, es decir que su nivel energético mas externo corresponde a los orbitales p . Su número atómico es 83, tiene la configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ y se representa con el símbolo Bi . Pertenece al grupo de metales de post-transición que en general se caracterizan por ser materiales con bajo punto de fusión y quebradizos. Posee una estructura cristalina romboédrica.

Otra propiedad peculiar de este elemento, que comparte con el agua y el antimonio, es la expansión al pasar al estado sólido, expandiéndose hasta un 3.3 % [2], es decir que una muestra de bismuto sólido flotará sobre el bismuto líquido. Además se trata de un material diamagnético. En cuanto a su conductividad eléctrica y térmica, posee valores relativamente bajos comparados con otros metales. Debido a que el bismuto tiene una punto de fusión de 271.4°C suele ser un componente importante en aleaciones de bajo punto de fusión [2].

El paladio es un elemento del bloque d de la tabla periódica, es decir que su nivel energético mas externo corresponde a los orbitales d . Pertenece a los metales de transición, su número atómico es 46 con configuración electrónica $[Kr]4d^{10}$, se representa con el símbolo Pd . Es un metal blanco plateado brillante. Pertenece al grupo del platino siendo el menos denso y con el punto de fusión más bajo, 9.78 g/cm^3 y 1555°C respectivamente. Presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc).

Además de esto pertenece al grupo de los metales nobles, característica que les da, al igual que los gases nobles, baja reactividad con otros compuestos químicos. Otros elementos de este grupo son el platino, iridio, rodio, mercurio, osmio y rutenio, siendo el paladio el más reactivo de ellos, es decir el menos noble. Debido a sus propiedades es altamente utilizado como catalizador (sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin ser consumida en la misma) ya que es capaz de absorber grandes cantidades de hidrógeno y así transformar gases nocivos en gases inocuos. También es

utilizado ampliamente en la industria médica como material quirúrgico y en la industria tecnológica como material electrónico.

Para el año 1942 se habían descrito ya compuestos de paladio. En la naturaleza se había encontrado paladio en estado puro, en compuestos con metales como el oro y platino, además de en minerales como la potarita, la estibiopaladinita y la braggita [3]. Y aunque algunas aleaciones de paladio-bismuto ya habían sido sintetizadas desde 1895 no fue si no hasta 1942 en que se llevaron a cabo las primeras investigaciones de carácter cristalográfico de esta aleación, buscando información que fuera de interés en la mineralogía [3].

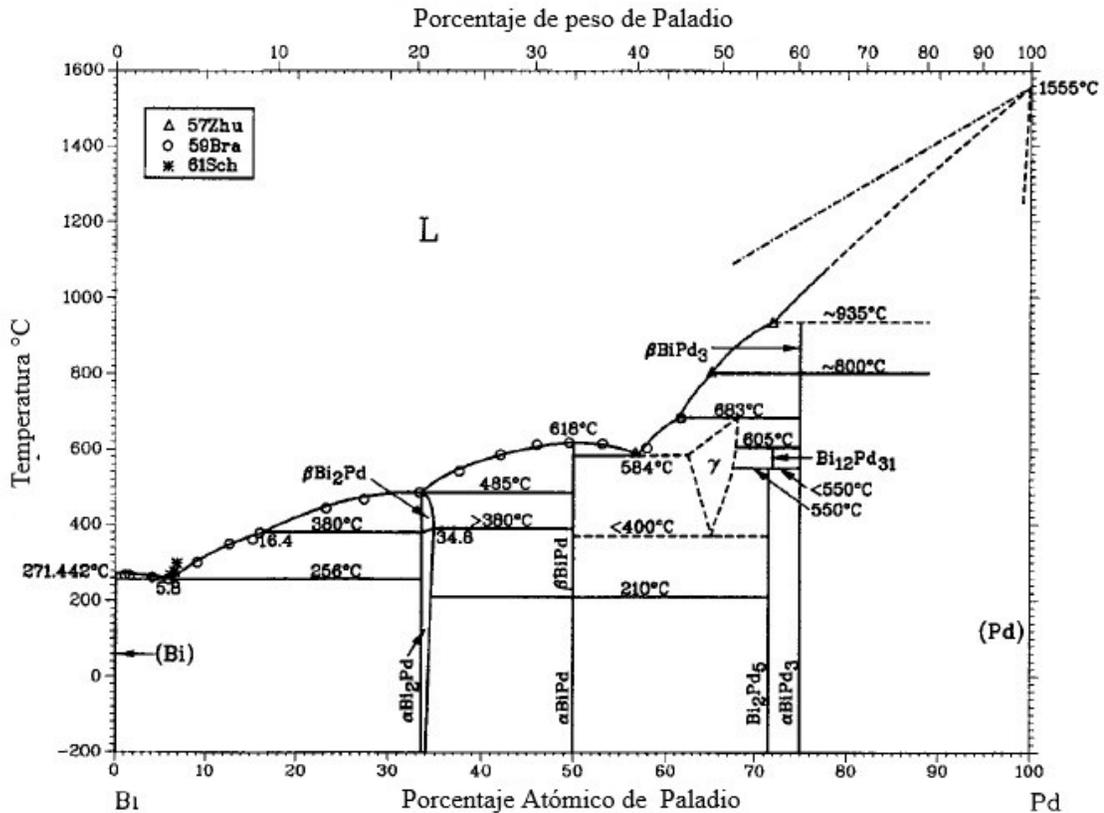


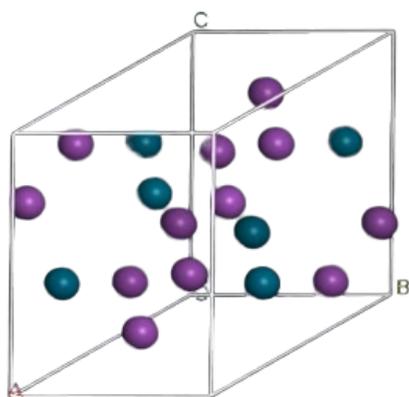
Figura 1.1: Diagrama de fases del sistema paladio-bismuto por porcentaje atómico de paladio [4].

En la Figura 1.1 se puede apreciar el diagrama de fases para el sistema paladio-bismuto. De acuerdo a él se puede observar la existencia de diversas fases, destacando

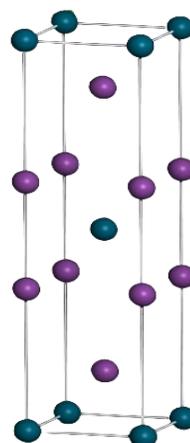
la existencia de polimorfismo en las concentraciones $PdBi_2$, $Pd_{50}Bi_{50}$ y Pd_3Bi . Las concentraciones en las que se centrará la investigación son:

$Pd_{30}Bi_{70}$: Concentración que no cuenta con una estructura cristalina reportada.

$Pd_{33}Bi_{66}$: De ahora en adelante, se va a denotar como **$PdBi_2$** . Se observa la presencia de dos fases polimórficas para esta concentración, una de baja temperatura denotada como $\alpha PdBi_2$ la cual presenta una red monoclinica que es estable por debajo de los $380^\circ C$, su estructura cristalina se observa en la Figura 1.2 (a). La fase de alta temperatura se denota como $\beta PdBi_2$ y presenta una estructura tetragonal, su estructura cristalina se observa en la Figura 1.2 (b) [4, 5].



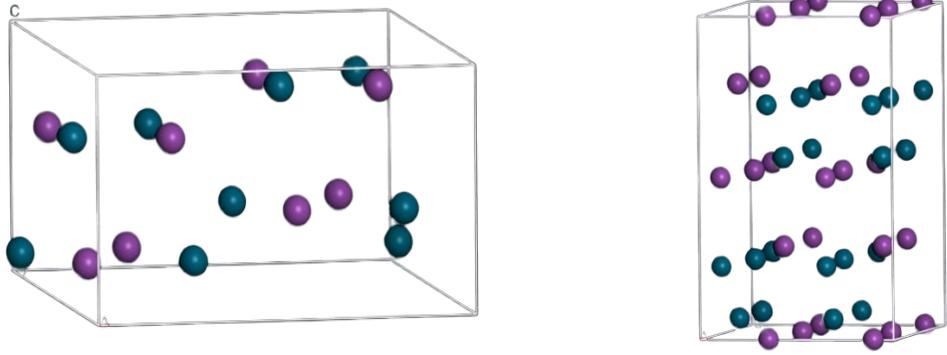
(a) Estructura cristalina monoclinica de $\alpha PdBi_2$ [6].



(b) Estructura cristalina tetragonal de $\beta PdBi_2$ [7].

Figura 1.2: Estructuras cristalinas de la concentración $PdBi_2$. Los átomos de paladio son representados en color azul y los átomos de bismuto en color morado.

$Pd_{50}Bi_{50}$: Al igual que la concentración anterior ésta presenta dos fases, una de baja y otra de alta temperatura. La de baja temperatura es estable por debajo de los $210^\circ C$ y presenta una estructura monoclinica denotada como $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$, su estructura cristalina se observa en la Figura 1.3 (a). La fase de alta temperatura se denota como $\beta Pd_{50}Bi_{50}$ y posee una estructura ortorrómbica, su estructura cristalina se observa en la Figura 1.3 (b) [4, 5].



(a) Estructura cristalina monoclinica de $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ [8].

(b) Estructura cristalina ortorrómbica de $\beta Pd_{50}Bi_{50}$ [9].

Figura 1.3: Estructuras cristalinas de la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$. Los átomos de paladio son representados en color azul y los átomos de bismuto en color morado.

Como menciona B.T Matthias [10], el estudio de las aleaciones superconductoras ha demostrado que la influencia de la estructura cristalina en la superconductividad es más pronunciada en los compuestos que en soluciones sólidas o en fases intermedias, especialmente si el compuesto contiene al menos un elemento de transición. A pesar de esto se ha encontrado que las aleaciones intermetálicas que contienen bismuto presentan superconductividad [11, 12, 13]. Dentro de éstas se encuentran las fases cristalinas $\alpha PdBi_2$, $\beta PdBi_2$ y $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ con temperatura crítica $T_c = 1.73$ K, 4.2 K~5.4 K y 3.8 K respectivamente [10]. Uno de los mas investigados es el compuesto $\beta PdBi_2$. Se ha reportado la existencia de superconductividad en películas delgadas y capas de esta aleación [14, 15].

En el grupo de trabajo se han realizado investigaciones sobre paladio y bismuto puros, además de estudios en aleaciones metálicas de paladio con metales nobles (cobre, plata y oro), por lo que la línea de trabajo lleva a investigar una aleación y en particular la aleación paladio-bismuto. En la literatura se han encontrado diversos cálculos para Pd-Bi cristalino, no así para Pd-Bi amorfo, en particular para lo estudiado en la presente tesis que es la densidad de estados electrónicos, la densidad de estados vibracionales y las propiedades estructurales.

Esta es la motivación de estudio de esta aleación: la comparación entre resultados experimentales para cristales y los cálculos para amorfos, esto permite observar el cambio de las propiedades de una estructura a otra. Las aleaciones de Pd-Bi estudiadas en la tesis son de interés ya que podrían llegar a ser utilizadas en aplicaciones de espintrónica y computación cuántica.

Capítulo 2

Sólidos

La manera en que interactúan los átomos y moléculas que constituyen un material es importante ya que las propiedades que pueden tener dependen en gran medida de su estructura atómica y de esta interacción.

Dependiendo de las condiciones de temperatura y presión a las que se mantenga la materia pueden existir en particular 4 estados de agregación: sólido, líquido, gas y plasma. Estos cuatro estados exhiben diferentes propiedades, siendo las más evidentes o mejor dicho las que podemos observar cotidianamente, las propiedades mecánicas como la resistencia a la flexión, la compresión o al cizallamiento.

Desde el punto de vista de la estructura atómica existe una diferencia en cuanto al ordenamiento de los átomos que forman los materiales y sus estados de agregación; esto es, el orden de alcance. En el orden de corto alcance la disposición atómica de los materiales presentan un ordenamiento espacial que se extiende solo a su entorno inmediato o dicho de otra manera el ordenamiento solo es a distancias interatómicas. El orden de largo alcance presenta un ordenamiento atómico que se repite sobre distancias infinitamente grandes.

Los gases presentan una baja fuerza de cohesión, pueden no presentar orden de largo alcance y solo presentar orden de corto alcance. No tienen una forma definida y ocupan todo el volumen disponible del recipiente que los contiene, además estos materiales son

altamente compresibles. El plasma es un material gaseoso que debido al aumento de la temperatura, sus partículas se cargan eléctricamente, es decir, es ionizado.

Los líquidos al igual que los gases carecen de forma definida y toman la forma del recipiente que los contiene, poseen una fuerza de cohesión mayor que la de los gases y presentan ordenamiento de corto alcance.

Los sólidos presentan una forma y volumen definido, presentan una fuerza de cohesión alta y un orden atómico de corto y largo alcance. Como se ha mencionado, en el orden de largo alcance se presenta un ordenamiento que es repetitivo, entonces se puede hablar de un patrón periódico o una red que se expande sobre todo el material sólido en todas sus dimensiones.

Cuando en un sólido los átomos o grupos de átomos estén ordenados con un patrón que se repite periódicamente en todo el espacio y se extienda al infinito se dirá que este se trata de un sólido cristalino perfecto. El patrón periódico es llamado *estructura cristalina* [1, 16].

Una red es un conjunto de puntos ordenado de manera periódica. El arreglo que genera toda la estructura cristalina es a lo que se le denominara *red cristalina* y es la que indicará los sitios que ocuparán los átomos dentro de los puntos de la red. A su vez toda estructura cristalina puede ser generada por una *celda unitaria*, que es una subdivisión de la red que conserva todas las características generales y genera toda la red. En general toda estructura cristalina puede ser generada a partir de 14 redes conocidas como redes de Bravais.

Así que se puede decir que un sólido cristalino está en el estado de mínima energía cuando sus átomos se encuentran en equilibrio y a una distancia bien definida caracterizada por la red cristalina que lo genera [17].

Si se cumplen las propiedades anteriores podemos decir que un material que está constituido por solo una especie atómica es un sólido cristalino si al tomar un áto-

mo podemos observar que su entorno es exactamente igual al entorno de otro átomo cualquiera, es decir que existe una periodicidad. Y si el sistema está constituido por dos o más especies atómicas, es necesario que la celda unitaria se repita a través de la totalidad del material y cada celda, sin importar cuál se tome como punto de partida, tenga exactamente el mismo entorno [17].

Esta periodicidad que define a un sólido cristalino facilita enormemente el trabajo de calcular las propiedades de un material. Como se sabe, en el mundo real no existen cristales perfectos ya que se pueden encontrar defectos que serán discutidos más adelante.

Otra manera en que podemos definir un sólido es tomando en cuenta el orden de alcance. *Un sólido cristalino es aquel material en el que existe un orden de corto y largo alcance* [18]. Habiendo definido esto podemos enunciar la contraparte de un sólido cristalino, un sólido amorfo o a lo que también se podrá denominar, sólido no ordenado, el cual es un material que presenta solo un orden de corto alcance y en el que la propiedad de la periodicidad no se encuentra presente [1].

Las definiciones anteriores parecen coincidir con las que se puede llegar a encontrar en un material líquido por lo que es conveniente precisar alguna característica particular que distinga los sólidos amorfos y los líquidos. Es así que se da la siguiente definición [18]:

Los sólidos tienen un módulo de cizallamiento, los líquidos no. Dicho de manera coloquial, los sólidos pueden ser cortados por un cuchillo, los líquidos no.

Como se ha mencionado, los sólidos cristalinos poseen una estructura bien definida, sin embargo, existen sólidos que para una misma composición química, pueden presentar diferentes estructuras cristalinas. A cada una de estas estructuras se le denominara *fase* y esto es a lo que se le conoce como *polimorfismo*. Dicho de otra manera: *las estructuras polimórficas de los cristales son diferentes fases de una misma entidad* [19].

2.0.1. Defectos en sólidos.

Habiendo descrito las características de un sólido cristalino perfecto se puede concluir que se trata de un material ordenado. Como ya se dijo los sólidos cristalinos perfectos no existen, dando lugar a ciertos grados de desorden a los que llamaremos defectos. Los defectos son entonces anomalías dentro de la estructura cristalina de un sólido que rompen la simetría. Estos pueden ser defectos topológicos, magnéticos, sustitucionales, vibracionales, etc.

Es necesario definir matemáticamente la periodicidad y simetría como la invarianza ante la traslación dentro de una red cristalina; es decir, si se encuentra alguna disposición atómica en un punto \mathbf{r} de la red, esta disposición será la misma en cualquier otro punto de la red $\mathbf{r} + \mathbf{l}$ [20]:

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

En la Ec. (2.1), \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 son vectores linealmente independientes de la red y l_1 , l_2 y l_3 enteros que representan sus respectivos coeficientes. El conjunto de estos permite generar cualquier punto en la red.

En la Figura 2.1 (a) se puede observar una red cristalina con dos diferentes especies atómicas, una en color negro y la otra en color blanco, en la que no se puede garantizar que exista un mismo tipo de átomo en un punto \mathbf{r} que en un punto $\mathbf{r} + \mathbf{l}$, es decir que aunque la red cristalina perfecta sigue existiendo no pasa lo mismo con el entorno que rodea a cada átomo ya que ciertos átomos han sido sustituidos por átomos de alguna otra especie.

Esta clase de anomalías en la red es a lo que se le conoce como defectos, los cuales provocan un cierto grado de desorden, particularmente el descrito anteriormente es un defecto que causa un desorden sustitucional. En el Capítulo 4 se muestran algunas

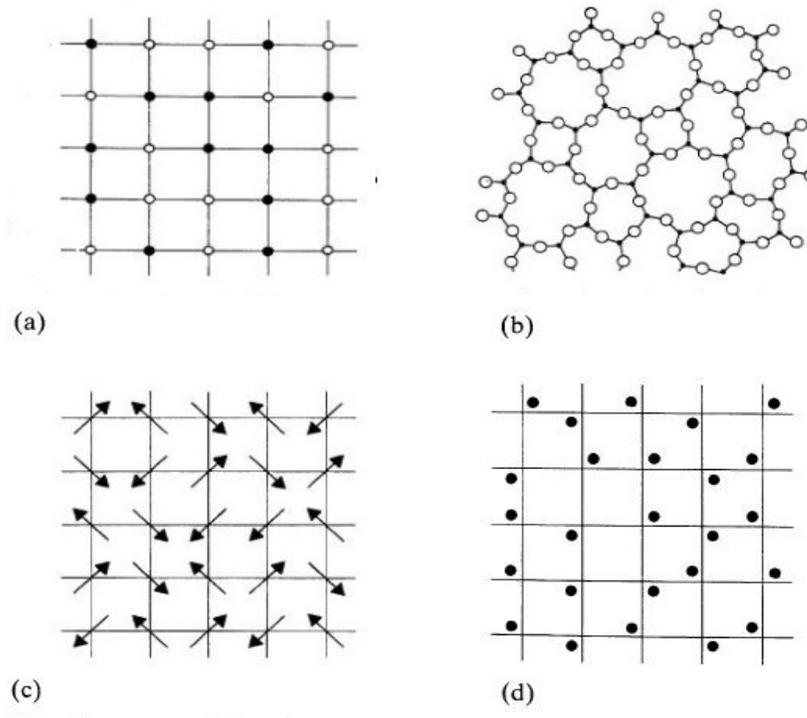


Figura 2.1: Tipos de desorden: a) desorden sustitucional, b) desorden topológico, c) desorden magnético debido al espín, d) desorden vibracional [1].

estructuras cristalinas con desorden sustitucional que se construyeron para generar sólidos amorfos.

Otros tipos de defectos que existen en las redes cristalinas son la ausencia de algún átomo en un punto de la red, a este defecto se le conoce como vacante. También existe la posibilidad de que un átomo quede posicionado en el vacío que existe entre los puntos de la red cristalina, este defecto es conocido como un defecto intersticial.

Los defectos antes mencionados son de dimensión cero y se puede decir que son pequeñas perturbaciones que producen un ligero desorden (dependiendo de la cantidad de defectos y el tamaño del cristal) en un cristal perfecto. También pueden existir defectos unidimensionales como las dislocaciones, bidimensionales como las fronteras de grano, etc.

Para el presente proyecto es necesario definir aquellos materiales en los que el des-

orden va más allá de defectos de dimensión cero y afecte también a la posición de los puntos de la red cristalina, es aquí donde aparece el desorden topológico.

En la Figura 2.1 (b) puede verse una estructura con desorden topológico en la que se aprecia la carencia de un arreglo atómico bien definido. Al no contar con una red cristalina definida este tipo de materiales carecen de un orden de largo alcance pero conservan interacciones atómicas entre vecinos próximos que no pueden ser ignoradas, es decir un orden de corto alcance [20].

Se ha definido a los materiales amorfos como aquellos sólidos en los que solo está presente el orden de corto alcance y que carecen de la propiedad de la periodicidad por lo que se puede concluir que *los sólidos amorfos son materiales desordenados topológicamente* [1].

Otro tipo de desorden es el desorden magnético, visto en la Figura 2.1 (c), en el cual la red cristalina permanece inalterada pero el espín de los átomos se encuentra orientado aleatoriamente. En la Figura 2.1 (d) se observa un diagrama del desorden vibracional, en el que los átomos de la red se encuentran oscilando alrededor de sus puntos de equilibrio. Como se recordará, la teoría del cristal perfecto necesita que el sólido se encuentre a una temperatura ideal de 0 K y cualquier aumento en la temperatura provocará perturbaciones en la red [1].

2.1. Función de distribución de pares $g(\mathbf{r})$

La caracterización topológica de un material se puede realizar mediante alguna función de distribución atómica.

La función de densidad radial $\rho(r)$ [1] es una función de correlación de pares que tiene valores máximos a distancias r en donde es más probable encontrar átomos a partir de un átomo de origen elegido arbitrariamente. Si se supone un sistema con una

distribución atómica homogénea, es decir que tiene una densidad promedio, se puede definir una cantidad llamada *densidad numérica* y está descrita como $\rho_0 = \frac{N}{V}$, donde N es el número de átomos contenidos en el volumen V del material.

Como se ha mencionado, los materiales amorfos no poseen orden de largo alcance y una forma equivalente de observar esto es que $\rho(r)$ tiende a ρ_0 cuando r es grande. Dicho de otra manera la cantidad $(\rho(r)-\rho_0)$ tiende a cero para distancias mayores a los terceros vecinos [21].

Una función que se utiliza para la caracterización topológica de materiales desordenados es la función de distribución de pares $g(r)$; matemáticamente está descrita por la siguiente ecuación [21]:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}. \quad (2.2)$$

Aunque la $g(r)$ sea una función unidimensional, es posible obtener información cuantitativa sobre la estructura atómica por lo que es una de las herramientas más utilizadas en el estudio de materiales desordenados. Una característica importante de la Ec. (2.2) es que el límite cuando r tiende a infinito es igual a la unidad [21]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (2.3)$$

En la Figura 2.2 se observa la $g(r)$ para un material amorfo. En primer lugar se tiene un primer pico alto, correspondiente a la primera esfera de coordinación; es decir, a los primeros vecinos atómicos. En verde se puede apreciar el pico correspondiente a la segunda esfera de coordinación y cómo, después de este, comienza a tender a 1. Para los materiales amorfos metálicos se ha observado una bimodalidad [21] en el pico de los segundos vecinos atómicos, como se muestra en la figura.

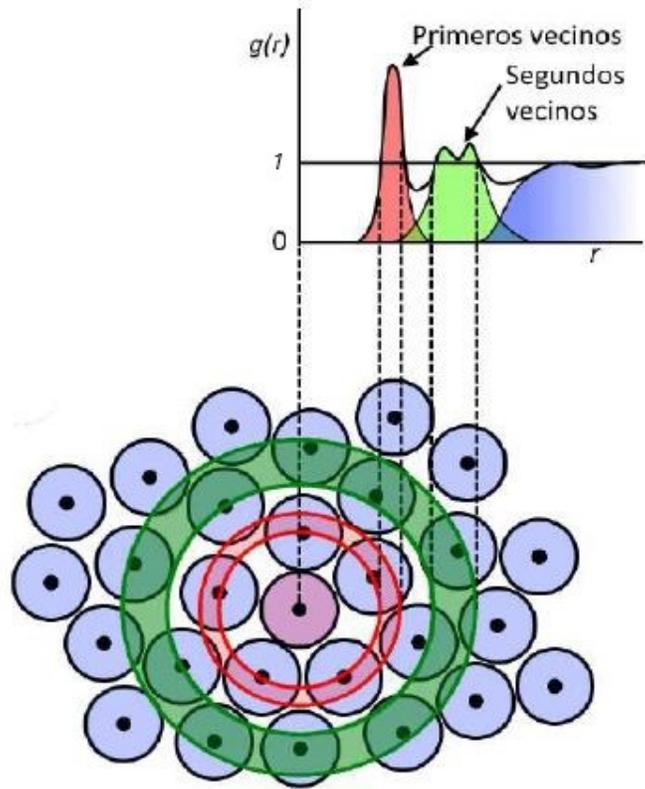


Figura 2.2: Esquema de la función de distribución de pares para una material amorfo [20, 22].

Además de la $g(r)$ es también común que se utilice la función de distribución radial $J(r)$:

$$J(r)dr = 4\pi r^2 g(r) \rho_0 dr = 4\pi r^2 \rho(r) dr. \quad (2.4)$$

Esta función $J(r)dr$ corresponde al número de átomos en un cascarón esférico entre r y $r+dr$. Ya que para distancias grandes $g(r)$ tiende a 1, $J(r)$ tiene un comportamiento parabólico, es decir:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} J(r) = 4\pi \rho_0 r^2. \quad (2.5)$$

Si se integra $J(r)dr$ hasta la distancia r correspondiente al mínimo entre los primeros y segundos vecinos, se puede calcular un aproximado del número de coordinación n [21]:

$$n = \int^r J(r)dr = \int^r 4\pi r^2 g(r) \rho_0 dr. \quad (2.6)$$

2.2. Densidad de estados electrónicos eDoS.

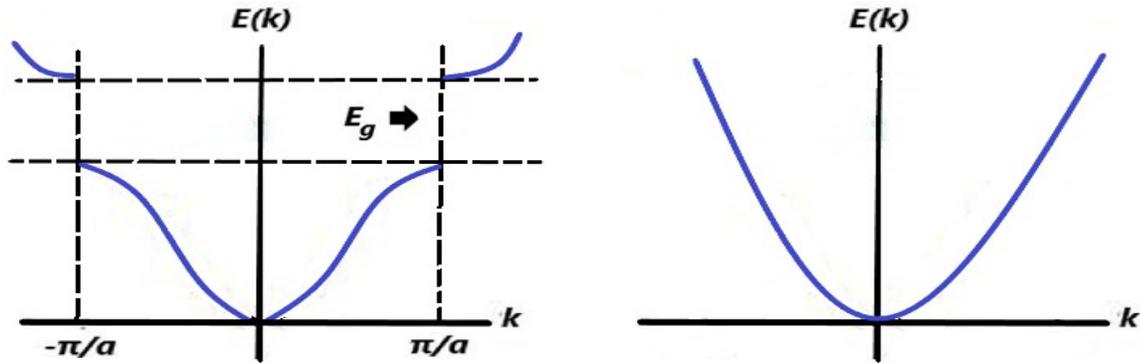
Como se mencionó al principio del Capítulo, la periodicidad que define a un sólido cristalino facilita enormemente el trabajo de calcular sus propiedades. El teorema de Bloch establece que la función de onda $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que describe el comportamiento electrónico en un sólido cristalino puede ser expresado como el producto de una onda plana $exp(\mathbf{i}\mathbf{k}\mathbf{r})$ por una función periódica $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que tenga la periodicidad de la red cristalina; es decir [1]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})exp(\mathbf{i}\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ y donde \mathbf{R} es un vector de traslación que conecta puntos de la red. Ya que el vector de onda \mathbf{k} está relacionado con la simetría de la red se puede establecer una red en el espacio recíproco o *espacio-k*.

El desarrollo de esta teoría permite asentar la base para representar las energías electrónicas $E(\mathbf{k})$ permitidas mediante una estructura de bandas en el espacio recíproco \mathbf{k} . Para el caso del electrón libre la energía es $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$. En un sólido cristalino esta energía cambia debido a que existen barreras de potencial provenientes de los centros atómicos en la red, bajo esta condición las ondas electrónicas cumplen la condición de Bragg y se producen reflexiones con interferencia destructiva en cada plano de la red cristalina dando como resultado brechas de energía E_g [1].

Estas brechas se encuentran localizadas en valores \mathbf{k} del espacio recíproco para los cuales aparecen dos soluciones estacionarias de la función de onda, estos valores \mathbf{k} corresponden a la frontera de la zona de Brillouin (Figura 2.3(a)). Si el potencial no fuera periódico, existiría un continuo de energías solución de la ecuación de Schrödinger (Figura 2.3 (b)).



(a) Energías $E(\mathbf{k})$ permitidas para un sólido cristalino unidimensional en la zona de Brillouin.

(b) Energías $E(\mathbf{k})$ permitidas según el modelo de electrón libre.

Figura 2.3: Esquema del comportamiento de las energías $E(\mathbf{k})$ permitidas para los electrones según la dispersión atómica.

El nivel de energía más alto ocupado es a lo que se le conoce como energía de Fermi E_F por lo que si la banda está parcialmente llena significa que existen estados desocupados por encima de E_F a los que se puede acceder, propiedad que es característica de un metal, en cambio si la banda está completamente llena existe una brecha energética entre los estados electrónicos ocupados y los desocupados, los materiales que presentan esta característica son llamados aislantes.

Un sólido cristalino es invariante con respecto a los vectores de la red así que los estados electrónicos pueden ser descritos en función de las componentes del vector de onda \mathbf{k} . Un material amorfo no posee periodicidad por lo que no es posible definir un espacio recíproco y los estados electrónicos no pueden ser representados por una estructura de banda en la forma $E(\mathbf{k})$. La solución a este problema es realizar una

descripción que sea válida tanto en sólidos cristalinos como sólidos amorfos, esto es la densidad de estados electrónicos, **eDoS**, (por sus siglas en ingles, *electronic density of states*) que está descrita [1]:

$$D(E) = \frac{1}{V} \sum_n \delta(E - E_n), \quad (2.8)$$

donde E_n es la energía del estado n . El concepto de densidad de estados electrónicos eDoS por unidad de volumen V por unidad de energía no requiere explícitamente de la invarianza translacional. Esto significa que un material amorfo tiene una densidad de estados electrónicos bien definida [23]. El número total de estados electrónicos $N(E)$ ocupados viene dado por:

$$N(E) = \int_{-\infty}^{E_F} D(E) dE. \quad (2.9)$$

Es así que los electrones van llenando los estados disponibles desde el nivel de energía más bajo hasta E_F . El conocimiento de la densidad de estados electrónicos es suficiente para, por ejemplo describir la energía de un sistema electrónico.

2.3. Densidad de estados vibracionales vDoS

El estudio de ciertas propiedades implica el conocimiento de la naturaleza vibracional de los materiales en sus puntos de equilibrio. Ejemplo de esto es el transporte de calor y el calor específico de la red, que es determinado por el espectro de modos vibracionales permitidos.

En general existen dos aproximaciones que se utilizan para facilitar la descripción de sistemas atómicos, la aproximación adiabática y la aproximación armónica. La aproximación armónica es aquella en la que la energía potencial se expande hasta el término

cuadrático como función del desplazamiento desde el equilibrio. El uso de la aproximación armónica permite suponer que las excitaciones vibracionales son no interactuantes e independientes. El hamiltoniano para las vibraciones en una red cristalina se puede escribir como [1]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \dot{S}_{n\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} S_{n\alpha i} S_{n'\alpha' i'}, \quad (2.10)$$

donde n corre sobre N , el número total de celdas de unitarias en el volumen del material, α corre sobre el número r de átomos en la base e i indica una de las 3 coordenadas cartesianas. M_α es la masa del α -ésimo átomo, $S_{n\alpha i}$ es el desplazamiento desde el equilibrio. $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ es la matriz de fuerza y representa la fuerza en la dirección i actuando sobre el α -ésimo átomo en la n -ésima celda cuando el átomo α' -ésimo en la celda n' -ésima es desplazado en la dirección i' [1].

La ecuación de movimiento puede ser escrita como:

$$M_\alpha \ddot{S}_{n\alpha i} = - \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} S_{n'\alpha' i'}, \quad (2.11)$$

cuya solución, periódica en el tiempo, puede ser expresada de la siguiente manera:

$$S_{n\alpha i}(t) = M_\alpha^{-\frac{1}{2}} u_{n\alpha i} \exp(-i\omega t), \quad (2.12)$$

donde $u_{n\alpha i}$ es independiente del tiempo, así que la ecuación de movimiento 2.11 puede ser reescrita como:

$$\omega^2 u_{n\alpha i} = \sum_{n'\alpha' i'} D_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n'\alpha' i'}, \quad (2.13)$$

donde la matriz real y simétrica $D = \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} / \sqrt{(M_\alpha M_{\alpha'})}$ tiene $3Nr$ eigenvalores ω_j^2 .

El problema de la descripción de las vibraciones en un sólido se reduce entonces a diagonalizar la matriz D para encontrar los $3Nr$ eigenvalores. Así las oscilaciones individuales acopladas de los átomos son reemplazadas por excitaciones colectivas desacopladas, llamadas *fonones* [1]. El cálculo de la diagonalización de la matriz D aplicado a una red cristalina disminuye la cantidad de ecuaciones a resolver y permite introducir un vector de onda \mathbf{q} . Para una red cristalina los eigenvectores se pueden escribir como una función de Bloch [1]:

$$u_{n\alpha i} = c_{\alpha i} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n), \quad (2.14)$$

donde \mathbf{R}_n es un vector en la celda unitaria. Las consecuencias de la periodicidad permiten escribir la Ec. (2.13) como:

$$\omega^2 c_{\alpha i} = \sum_{\alpha' i'} D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) c_{\alpha' i'}, \quad (2.15)$$

donde la matriz D se encuentra definida como:

$$D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) = \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'}(n' - n) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})]. \quad (2.16)$$

La periodicidad reduce, entonces, el número de ecuaciones de $3Nr$ a $3r$ y en consecuencia cada eigenvector \mathbf{q} tendrá $3r$ eigenvectores $\omega_j(\mathbf{q})$. Así, el número r de átomos en la celda determina el número de bandas en la zona de Brillouin.

El tipo de vibraciones en una banda puede ser descrito por el comportamiento de $\omega_j(\mathbf{q})$ cuando \mathbf{q} tiende a cero. Las bandas cuyas frecuencias van a cero cuando \mathbf{q} tiende a cero son llamadas las bandas acústicas, y a $\mathbf{q} = 0$ las vibraciones de los átomos estarán en fase. Las bandas cuyas frecuencias tiendan a un valor finito cuando \mathbf{q} tienda a cero, son las llamadas bandas ópticas; cuando $\mathbf{q} = 0$ el movimiento de átomos será

en direcciones opuestas [1].

Un material amorfo no posee periodicidad por lo que no es posible definir un vector de onda \mathbf{q} y los estados vibracionales no pueden ser representados en el esquema anterior. La solución a este problema es realizar una descripción que sea válida tanto en sólidos cristalinos como en sólidos amorfos, esto es la densidad de estados vibracionales, **vDoS**, (por sus siglas en ingles, *vibrational density of states*) que está descrita por [1]:

$$F(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}), \quad (2.17)$$

donde \mathbf{q} etiqueta los estados vibracionales. Esta ecuación es análoga a la Ec. (2.8) para la densidad de estados electrónicos.

Capítulo 3

Marco Teórico

La mecánica cuántica nos da la teoría que nos permite saber cómo interactúan las moléculas y átomos entre sí tanto externa como internamente, esto a través de la ecuación de Schrödinger.

Este Capítulo se enfocará en la descripción de métodos y técnicas que utilizan la teoría de la mecánica cuántica para el desarrollo y realización de simulaciones computacionales.

3.1. Teoría de la funcional de la densidad DFT

3.1.1. La ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un electrón tiene la siguiente forma:

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

En donde \hat{H} denota el operador hamiltoniano, ψ la función de onda solución para

una partícula en la posición \mathbf{r} y E es el eigenvalor asociado a ψ , es decir E representa la energía del electrón.

Para el caso de un sistema monoeléctrico sujeto a un potencial $V(\mathbf{r})$, el operador hamiltoniano queda como:

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

donde m_e representa la masa del electrón.

Dado que la Ec. (3.1) es la ecuación de Schrödinger para un electrón, es necesario considerar una ecuación para un sistema con varios cuerpos donde se agreguen las interacciones que ocurren entre los electrones, la interacción entre los núcleos y la interacción entre núcleos y electrones [24]:

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{i,I}^{N,M} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I^M \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \psi = E_{total}\psi, \quad (3.3)$$

donde los electrones se denotan con las letras minúsculas i y j y los núcleos atómicos con las letras mayúsculas I y J . Una forma de simplificar la ecuación que buscamos para describir el sistema de N electrones y M núcleos, es considerar la diferencia de las masas de las partículas interactuantes.

La masa de un protón y un neutrón es $m_p = 1.6726 \times 10^{-27}kg$ y $m_n = 1.6749 \times 10^{-27}kg$ respectivamente, siendo muy similares entre si; sin embargo, la masa de un electrón es $m_e = 9.11 \times 10^{-31}kg$. Al observar estas diferencias podemos concluir que el protón y el neutrón son prácticamente 1800 veces más masivos que un electrón. Esta observación es una parte fundamental en la resolución de la ecuación de Schrodinger para varios cuerpos.

Siendo así es posible suponer que los núcleos atómicos se encuentran fijos respecto a los electrones debido a que la masa de los electrones es despreciable en comparación con la masa del núcleo atómico y por ende la velocidad de los electrones es mucho mayor. Debido a esto se puede ignorar la energía cinética debida a los núcleos. Esta es la aproximación Born-Oppenheimer por lo que la Ec. (3.3) se reduce a:

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{IJ} \right] \psi = E_{total}\psi, \quad (3.4)$$

con m_e la masa del electrón y los términos entre corchetes de izquierda a derecha representan la energía cinética electrónica, \hat{V}_{ext} la energía de interacción entre electrones y núcleos, \hat{V}_{int} la energía de interacción repulsiva entre electrones y finalmente E_{IJ} la energía de interacción entre núcleos.

Explícitamente la energía cinética electrónica es:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2, \quad (3.5)$$

la energía de interacción entre electrones y núcleos:

$$\hat{V}_{ext} = -\sum_{i,I}^{N,M} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (3.6)$$

la energía de interacción electrónica:

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.7)$$

y por último la energía debido a la interacción nuclear:

$$E_{IJ} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (3.8)$$

Al definir una nueva cantidad de energía $E = E_{total} - E_{IJ}$ finalmente la ecuación de Schrödinger electrónica queda como:

$$\hat{H}\psi = [\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int}] \psi = E\psi. \quad (3.9)$$

En esta ecuación la función de onda ψ está determinada en función de las coordenadas espaciales de cada uno de las electrones e iones, por lo que ψ es una función de $3N + 3M$ coordenadas y se puede escribir como:

$$\psi = \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_M). \quad (3.10)$$

Una forma de abordar el problema de la gran cantidad de coordenadas, es tratar de dar una aproximación de la función de onda ψ suponiendo que los electrones no interactúan entre si, desacoplando las coordenadas y proponiendo que la solución sea una multiplicación de funciones de partículas no interactuantes, pasando de una función de onda multielectrónica a un problema de funciones de onda monoeléctricas:

$$\psi = \psi_{\mathbf{r}_1} \psi_{\mathbf{r}_2} \dots \psi_{\mathbf{r}_n} \dots \psi_{\mathbf{R}_1} \psi_{\mathbf{R}_2} \dots \psi_{\mathbf{R}_M}. \quad (3.11)$$

La Ec. (3.11) se conoce como el producto de Hartree y aunque se trata de funciones de onda monoeléctricas se sigue teniendo un problema y es que no es posible calcular el termino \hat{V}_{int} ya que no es posible calcular la función de onda de un electrón sin considerar simultáneamente a los electrones restantes. Se tiene de nuevo así un problema de muchos cuerpos.

3.1.2. La densidad electrónica y los teoremas de Hohenberg-Kohn

A continuación se definirá la densidad de probabilidad de un sistema de partículas. Comencemos por definir la normalización de nuestra función de onda:

$$\int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \dots d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_M = 1. \quad (3.12)$$

Donde el producto de la función de onda por su complejo conjugado $\psi^* \psi$ o dicho de otra manera $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_M)|^2$, representa la densidad de probabilidad del sistema.

No es de interés colocar etiquetas a cada electrón ya que estas son partículas indistinguibles; lo realmente importante es poder calcular la probabilidad de encontrar N electrones en un conjunto particular de coordenadas. En un sistema con N electrones la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera en un punto \mathbf{r} está definida por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ [25]:

$$n(\mathbf{r} = \mathbf{r}_1) = N \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \dots d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_M = 1. \quad (3.13)$$

Cabe resaltar que la densidad electrónica sobre todo el espacio está normalizada al número total de electrones es decir:

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (3.14)$$

A diferencia del producto de Hartree (Ec. (3.11)) que depende de $3N + 3M$ coorde-

nadas para definir la función, la densidad electrónica (Ec. (3.13)) depende únicamente de 3 coordenadas.

La teoría de la funcional de la densidad se basa en dos teoremas desarrollados por Kohn y Hohenberg [26]. El primer teorema dice [24]:

- *Para cualquier sistema de partículas que interactúan en un potencial externo $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ está determinado de forma única, excepto por una constante, por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$:*

$$E[n_0(\mathbf{r})]. \tag{3.15}$$

Ya que el hamiltoniano está completamente determinado a excepción de una constante de energía, se sigue que todos los estados de las funciones de onda para el problema de muchos cuerpos están determinados. *Por lo tanto, las propiedades del sistema están completamente determinadas por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.*

El primer teorema da la relación entre la energía y la densidad electrónica pero no dice la forma que debe tener esta relación. Es el segundo teorema donde Hohenberg–Kohn definen una propiedad importante que debe cumplir la funcional [24]:

- *Se puede definir una funcional universal para la energía $E[n(\mathbf{r})]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$, válida para cualquier potencial externo $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$. Para cualquier $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$, la energía exacta del estado base del sistema es el valor mínimo global de esta funcional y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza la funcional es la densidad exacta del estado base $n_0(\mathbf{r})$.*

En la Figura 3.1 se observa un esquema del teorema de Hohenberg-Kohn. Las flechas negras representan la manera usual en que se encuentra la solución de la ecuación

de Schrödinger, el potencial $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ determina todos los estados del sistema $\psi_i(\mathbf{r})$, incluyendo la función de onda en el estado base $\psi_0(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica en el estado base $n_0(\mathbf{r})$. La flecha roja etiquetada como HK representa el teorema de Hohenberg-Kohn y relaciona $n_0(\mathbf{r})$ con $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$, completando el ciclo [24].

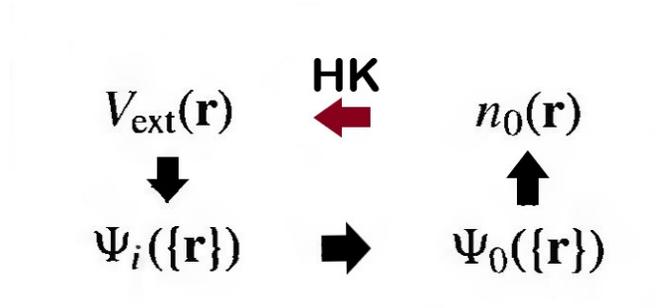


Figura 3.1: Representación esquemática del teorema de Hohenberg-Kohn [24].

Demostración de los teoremas de HK.

El primer teorema fue demostrado por sus autores en su artículo original para sistemas con estados base no degenerados. La prueba por contradicción es el método que se usará para demostrar el primer teorema, la demostración del segundo teorema será de manera directa [24].

Primer teorema.

Supóngase que existen dos potenciales externos $\hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $\hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ que conducen a la misma densidad electrónica del estado base, además supongamos que éstos difieren en más de una constante.

Los dos potenciales externos llevan a dos hamiltonianos diferentes $\hat{H}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)}$ los cuales tienen diferentes funciones de onda para el estado base, $\psi^{(1)}$ y $\psi^{(2)}$ y que por hipótesis conducirán a la misma densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$. Ahora, ya que $\psi^{(2)}$ no es el estado base de $\hat{H}^{(1)}$ se tiene que:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle. \quad (3.16)$$

El último término de la Ec. (3.16) se puede desarrollar como:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle = \\ &E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.17)$$

por lo que:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d\mathbf{r} [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Ahora, siguiendo exactamente los mismos pasos para $\psi^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)}$ se tiene que:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d\mathbf{r} [\hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

Si se suman la Ec. (3.18) y la Ec. (3.19) se llega al siguiente resultado:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (3.20)$$

Finalmente, se puede observar que la desigualdad dada en Ec. (3.20), es una contradicción. Por lo tanto, no existen dos potenciales externos diferentes que cambien en más de una constante que conduzcan a la misma densidad electrónica del estado base. De esta manera se concluye que la densidad electrónica determina de manera única el potencial externo, salvo una constante.

Segundo teorema.

Ya que las propiedades del estado base como por ejemplo la energía cinética, están determinadas únicamente si $n(\mathbf{r})$ está especificada, entonces cada una de las propiedades pueden ser tratadas como una funcional de $n(\mathbf{r})$, incluyendo la energía total del sistema:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d\mathbf{r} \hat{v}_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \equiv F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} \hat{v}_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

Donde la funcional $F_{HK}[n]$ incluye tanto la energía cinética como la potencial de todo el sistema electrónico:

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n], \quad (3.22)$$

la cual debería ser universal, es decir que es igual para todos los electrones del sistema independientemente del potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ ya que la energía cinética y la energía de interacción de las partículas son funcionales sólo de la densidad.

Considérese un sistema con una densidad electrónica en estado base $n^{(1)}(\mathbf{r})$ correspondiente a un potencial externo $\hat{V}_{ext}^{(1)}$. La funcional de Hohenberg-Konh debe ser igual al valor esperado del hamiltoniano para la función $\psi^{(1)}$ en el estado base:

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}(\mathbf{r})] = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle. \quad (3.23)$$

Ahora considérese una densidad electrónica $n^{(2)}(\mathbf{r})$ distinta que corresponde a una función de onda distinta $\psi^{(2)}$. Se sigue inmediatamente que la energía $E^{(2)}$ de este estado es mas grande que $E^{(1)}$ ya que:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (3.24)$$

Por lo que la energía dada en la Ec. (3.21) en términos de la funcional de Hohenber-Kohn evaluada para la densidad correcta n_0 del estado base es necesariamente mas baja que el valor de esta expresión para otra densidad $n(\mathbf{r})$.

3.1.3. La aproximación de Kohn-Sham

La aproximación de Kohn-Sham supone que la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$ de un sistema electrónico interactuante es igual a la densidad electrónica de algún sistema no interactuante.

La suposición de partículas no interactuantes lleva a trabajar con ecuaciones mo-noelectrónicas que puede considerarse tienen una solución exacta, incluyendo todas las aportaciones problemáticas del sistema de muchos cuerpos en un término que se conoce como la *funcional de intercambio y correlación de la densidad* $E_{xc}[n]$.

Para lograr remplazar la dificultad de un sistema de muchos cuerpos que obedece el hamiltoniano presentado en la Ec. (3.3), la aproximación de Kohn-Sham reemplaza este sistema por un *sistema auxiliar* más sencillo de resolver.

En este nuevo sistema la densidad auxiliar está definida como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.25)$$

La energía cinética de los electrones independientes es:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i|^2, \quad (3.26)$$

y se define la energía de interacción de Coulomb de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ interactuando consigo misma como:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.27)$$

Finalmente la expresión para la funcional de la energía del estado base de Hohenberg-Kohn se puede reescribir desde la aproximación de Kohn-Sham como:

$$E_{KS} = T[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n]. \quad (3.28)$$

Todos los efectos de intercambio y correlación del problema de muchos cuerpos están incluidos en el término en la energía de intercambio y correlación $E_{XC}[n]$. Comparando con la Ec. (3.21) para la energía total desde el enfoque de Hohenberg-Kohn con la Ec. (3.28) podemos reescribir $E_{XC}[n]$ en términos de la funcional de Hohenberg-Kohn como:

$$E_{XC}[n] = F_{HK}[n] - (T[n] + E_{Hartree}[n]). \quad (3.29)$$

Si la funcional universal $E_{xc}[n]$ es conocida entonces podemos encontrar la densidad electrónica y la energía del estado base del problema de muchos cuerpos resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham para partículas independientes. Mientras que el cálculo de $E_{XC}[n]$ sea cada vez más próximo a la energía de intercambio y correlación correcta, la aproximación de Kohn-Sham ofrece una solución factible al problema de muchos cuerpos.

3.1.4. Ecuaciones variacionales de Kohn-Sham

La solución a la aproximación de Kohn-Sham para el estado base puede ser visto como un problema de minimización con respecto a la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Como T se expresa explícitamente como una funcional y todos los demás términos se consideran funcionales de la densidad electrónica, se puede aplicar la regla de la cadena para obtener la ecuación [24]:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta T}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} = 0. \quad (3.30)$$

Sujeto a la normalización:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_i \delta_j = 1. \quad (3.31)$$

Usando las Ecs. (3.25) y (3.26) se tiene que:

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.32)$$

$$\frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

Lo cual conduce a las ecuación de Schrödinger desde el enfoque de Kohn-Sham :

$$(H_{KS} - \epsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.34)$$

donde ϵ_i son los eigenvalores y H_{KS} es el hamiltoniano efectivo.

$$H_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}). \quad (3.35)$$

Con:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}). \quad (3.36)$$

Estas ecuaciones son conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham . Las ecuaciones tienen la forma de una ecuación para una partícula independiente con el potencial que deberá ser encontrado de forma autoconsistente con el resultado de la densidad. Estas ecuaciones son independientes de cualquier aproximación de la funcional $E_{XC}[n]$ por lo que se puede llegar a la densidad y la energía exacta del estado base si conocemos con exactitud la funcional $E_{XC}[n]$ [24].

3.1.5. Funcionales de intercambio y correlación

Como se ha visto, el punto crucial en la implementación de la aproximación de Kohn-Sham es el cálculo de la energía de intercambio y correlación $E_{XC}(\mathbf{r})$. Esta contribución a la energía total se ha calculado de diferentes formas, siendo una de las principales la *Aproximación a la Densidad Local* (Local Density Approximation, LDA).

Aproximación LDA

En esta aproximación se propone una analogía con un gas de electrones homogéneo, esto permite que los efectos de intercambio y correlación sean de carácter local y la energía E_{XC} sea simplemente una integral sobre todo el espacio, donde la densidad

electrónica en cada punto es considerada la misma tal como la densidad en un gas de electrones homogéneo. Así, la energía E_{XC} desde la aproximación LDA queda expresada como [24]:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\epsilon_x(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r}))]. \quad (3.37)$$

3.1.6. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham

Como se ve en la Figura 3.2 los pasos para encontrar la solución a las ecuaciones de Kohn-Sham son:

1. Una suposición inicial para la densidad electrónica.
2. Con la densidad electrónica calcular el potencial efectivo V_{KS} .
3. Una vez calculado V_{KS} resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.
4. Calcular la nueva densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.
5. Regresar al punto 2 para calcular el nuevo potencial V_{KS} y repetir el ciclo hasta que la nueva densidad electrónica calculada sea comparable con la del ciclo anterior.
6. Lograda la autoconsistencia, se asegura que la densidad electrónica corresponda a la del estado base $n_0(\mathbf{r})$ y se procede al cálculo de las propiedades.

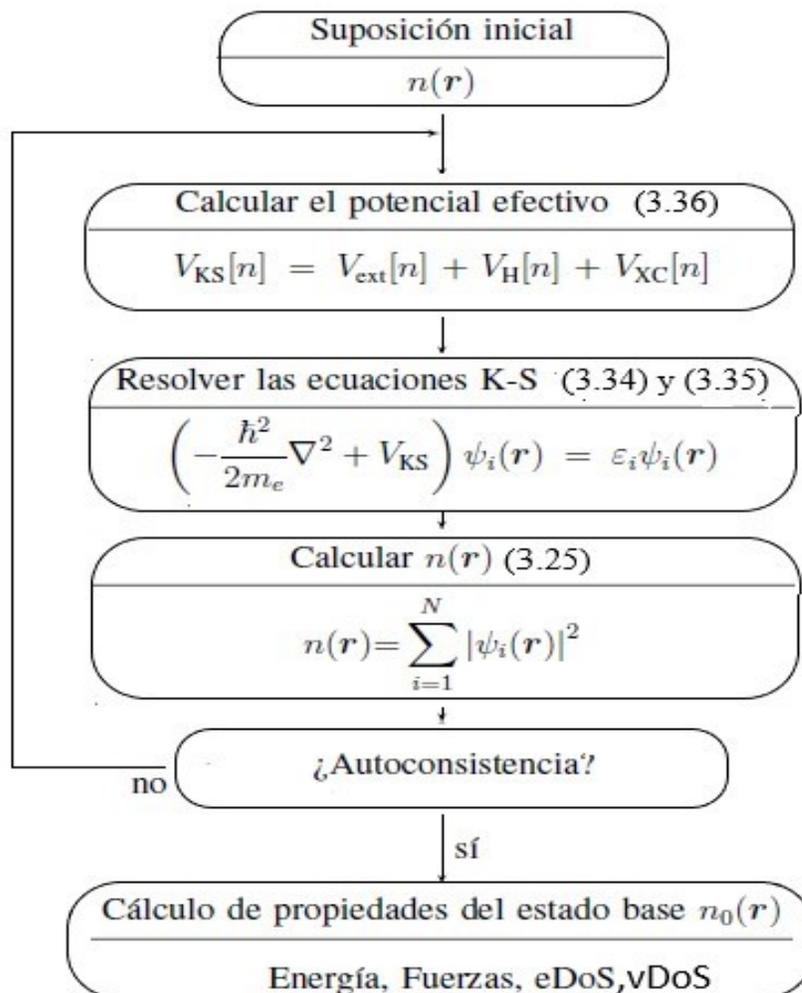


Figura 3.2: Esquema del ciclo autoconsistente para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham [24].

3.2. Dinámica molecular

El uso de dinámica molecular con el potencial obtenido mediante DFT es lo que se conoce como dinámica molecular *ab initio*. La dinámica molecular es una técnica de simulación computacional en la cual se estudia un modelo atómico y su evolución con el tiempo cuando está sometido a ciertas condiciones específicas. En esta técnica se calcula el cambio en las trayectorias y fuerzas atómicas utilizando soluciones numéricas

que hacen uso de la mecánica clásica, es decir, las ecuaciones de movimiento de Newton [27].

Al ser necesario el cálculo de una gran cantidad de ecuaciones de movimiento es posible decir que cada una de estas no es particularmente relevante, lo realmente relevante es el conjunto de todas ellas, haciendo de la dinámica molecular así un método de mecánica estadística.

Siendo así necesario la utilización de los diferentes ensambles estadísticos, ejemplo de ello es el ensamble canónico NVT en el que se mantiene constante tanto el volumen como el número de partículas del sistema y la temperatura se mantiene fluctuando alrededor de un punto de equilibrio. El control de la temperatura se logra mediante el uso de termostatos, por ejemplo el Nosé-Hoover [28, 29].

Además de esto, la dinámica molecular es una técnica determinista ya que al dar un conjunto de condiciones iniciales, la evolución del sistema con el tiempo está en principio, completamente determinada.

La dinámica molecular *ab initio* es un método computacional en el que no se utilizan potenciales empíricos para realizar los cálculos, sino que éstos son calculados directamente de la estructura electrónica del sistema utilizando mecánica cuántica, a lo que debe su nombre, *ab initio* (primeros principios), ya que sólo utiliza las propiedades intrínsecas de los átomos del sistema y no resultados experimentales.

Con la dinámica molecular *ab initio* se pueden calcular las fuerzas electrónicas a las que están sometidos los núcleos atómicos al realizar la estimación de la energía a partir de la densidad electrónica. Para poder predecir las propiedades de los materiales a estudiar es entonces necesario el cálculo de las trayectorias atómicas y fuerzas atómicas. El algoritmo de Verlet [30] es uno de los métodos más utilizados para realizar estos cálculos, a continuación se presenta su desarrollo:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{a_i\Delta t^2}{2} + \frac{d^3r_i(t)}{6dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (3.38)$$

La Ec. (3.38) es una expansión en serie de Taylor alrededor de $t + \Delta t$ que al omitir los términos de tercer y cuarto orden y usando intervalos de tiempo tanto positivos como negativos, es decir Δt y $(-\Delta t)$, da como resultado las siguientes ecuaciones:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{a_i\Delta t^2}{2}, \quad (3.39)$$

y

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{a_i\Delta t^2}{2}. \quad (3.40)$$

Ahora sumando y despejando de 3.39 y 3.40 la ecuación queda como:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i\Delta t^2}{m_i} \quad (3.41)$$

La Ec. (3.41) es la que finalmente se utiliza para el cálculo de las fuerzas atómicas ya que es compatible con la teoría cuántica al no requerir el conocimiento de la posición y la velocidad al mismo tiempo, esta ecuación conocida como el algoritmo de Verlet depende solo de la posición y la aceleración del cuerpo.

Capítulo 4

Método

Es crucial en toda investigación científica describir detalladamente los pasos seguidos en la obtención de resultados con el fin de que estos sean reproducibles y comparables. En las siguientes secciones se procederá a enunciar los pasos seguidos y los parámetros utilizados en la construcción de las superceldas, el proceso de amorfización, la dinámica molecular *ab initio* y la optimización geométrica.

4.1. Construcción de las superceldas

Las aleaciones que se investigaron en la presente tesis son:

1. $PdBi_2$ en sus fases α y β , amorfa y cristalina.
2. $Pd_{50}Bi_{50}$ en sus fases α y β , amorfa y cristalina.
3. $Pd_{30}Bi_{70}$ amorfa.

4.1.1. Cristales

El método de construcción de las superceldas cristalinas se logró mediante la búsqueda de estructuras reportadas experimentalmente para la celda unitaria de cada concentración trabajada. A excepción de la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$ que no cuenta con una estructura cristalina reportada, las estructuras de las concentraciones restantes fueron halladas en la literatura [6, 7, 8, 9]. Para $Pd_{50}Bi_{50}$ existen estructuras reportadas para la fase α y fase β , lo mismo para $PdBi_2$ con estructuras reportadas para la fase α y β .

El método consiste en tomar la celda unitaria y multiplicarla en las tres direcciones espaciales hasta lograr una supercelda que contenga un número total de átomos comparable al número de átomos (216) que tendrán las superceldas construidas en el siguiente apartado para el proceso de amorfización. Esto con el propósito de que las comparaciones posteriores de los cálculos se vean mínimamente afectados por la diferencia en la cantidad de átomos entre las celdas cristalinas y las celdas amorfas.

Para $\alpha PdBi_2$ se multiplicó la celda unitaria (2x3x3) veces en la dirección espacial correspondiente, para $\beta PdBi_2$ (6x6x1), ambas superceldas contienen 216 átomos. Para $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ se multiplicó la celda unitaria (3x2x1) veces en la dirección espacial correspondiente y para $\beta Pd_{50}Bi_{50}$ (3x2x1) veces, ambas superceldas contienen 192 átomos.

4.1.2. Amorfos

Como una primera idea se podría plantear crear superceldas a partir de las celdas ya reportadas experimentalmente para el sistema paladio-bismuto; así, en la fase de pruebas de parámetros se planteó tratar de amorfizar estas celdas dando como resultado sólo la oscilación de los átomos alrededor de sus puntos de equilibrio.

Se encontró que, incluso, al superar el punto de fusión, la estructura permanecía

hacia el final de la dinámica molecular en estado cristalino o en algo muy próximo a ello; ésto basándose en la comparación de la función de distribución de pares entre la celda cristalina reportada experimentalmente y la función de distribución de pares generada para esta misma celda cristalina, sometida a proceso de amorfización.

De aquí la necesidad de iniciar la dinámica molecular desde una estructura inestable. Tomando como base la celda unitaria del silicio se multiplicó esta celda en las 3 direcciones espaciales (3x3x3) obteniendo así una supercelda de 216 átomos de este material.

A continuación se realizó una sustitución de los átomos de silicio por átomos de bismuto y paladio en la proporción adecuada a la concentración que se vaya a trabajar. Esto, si bien puede ser realizado de manera manual sustituyendo átomo por átomo por la especie que se requiere, carece de practicidad debido a su cantidad y el carácter poco aleatorio de realizarlo así.

Por tanto la sustitución de átomos de silicio por los de la aleación se realizó de manera computacional, garantizando una mejor distribución. Aún con este método es necesario realizar una inspección ocular para garantizar que no existan cúmulos, planos o cadenas de un mismo tipo de elemento.

En el grupo de trabajo se ha desarrollado el código `alloy.py` [31, 32] que se utilizó tanto en esta tesis como en otros trabajos de investigación con aleaciones [22, 31, 33]. Una vez realizada la sustitución en las proporciones adecuadas es necesario realizar un ajuste en los parámetros de red para que la densidad de las superceldas concuerde con las reportadas en la literatura.

Concentración	densidad (g/cm ³)
Bi	9.80 [34]
$\alpha PdBi_2$	11.63 [35]
$\beta PdBi_2$	11.86 [36]
$Pd_{50}Bi_{50}$	12.53 [36]
Pd_5Bi_2	12.90 [37]
Pd_3Bi	13.11 [38]
$Pd_{91}Bi_9$	12.46 [39]
Pd	12.02 [40]

Tabla 4.1: Densidades reportadas experimentalmente.

En la Tabla 4.1 se observa la densidad de algunas concentraciones adicionales a las investigadas en esta tesis. Éstas se utilizaron para realizar una estimación de la densidad para la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$.

En la Tabla 4.2 se hace un listado de las superceldas creadas para cada concentración, así como el número de átomos de cada elemento según la composición. Además, también se pueden ver los parámetros de red utilizados para ajustar la densidad de las superceldas a la densidad reportada experimentalmente.

Concentración	#superceldas	#átomos de Pd	#átomos de Bi	densidad (g/cm ³)	parámetro de red (Å)
$\alpha PdBi_2$	3	72	144	11.63 [35]	17.53
$\beta PdBi_2$	3	72	144	11.86 [36]	17.42
$Pd_{50}Bi_{50}$	4	108	108	12.53 [36]	16.53
$Pd_{30}Bi_{70}$	1	65	151,	11.53	17.69

Tabla 4.2: Parámetros de la celda.

La diferencia entre cada supercelda creada de cada concentración sera descrita a continuación:

$PdBi_2$: Al presentar polimorfismo se decidió trabajar con las 2 fases existentes de esta concentración, $\alpha PdBi_2$ y $\beta PdBi_2$. Se construyeron 3 celdas para cada fase, en las que la variante es el cambio en las posiciones iniciales de los átomos de bismuto y paladio en la celda.

$Pd_{50}Bi_{50}$: Se construyeron 4 superceldas de esta concentración en las que la variante

es la distribución aleatoria de las posiciones iniciales de los átomos de paladio y bismuto. Esta concentración también presenta polimorfismo siendo las fases existentes $\alpha PdBi$ y $\beta PdBi$. Al no encontrar diferencia entre las densidades de ambas fases se decidió utilizar solo una configuración $PdBi$.

$Pd_{30}Bi_{70}$: Se construyó una única supercelda con el método descrito anteriormente. Dado que no existe un sistema cristalino y tampoco una densidad reportada experimentalmente para esta composición, se realizó una interpolación utilizando los resultados experimentales de la Tabla 4.1, esto con el fin de obtener una densidad aproximada, dando como resultado 11.53 g/cm^3 .

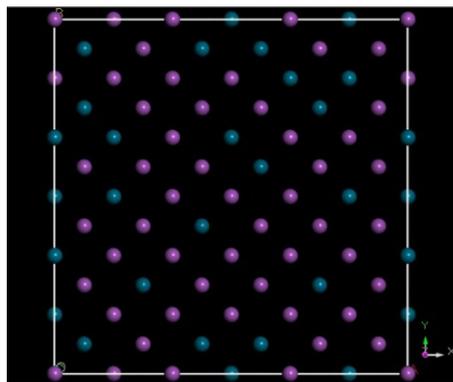
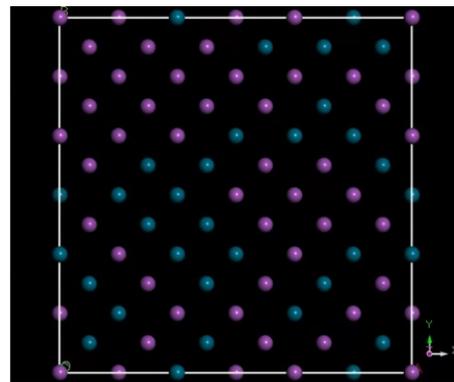
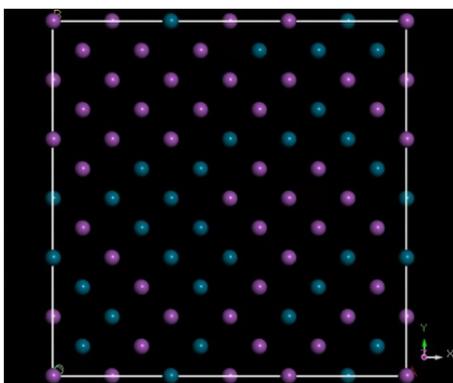
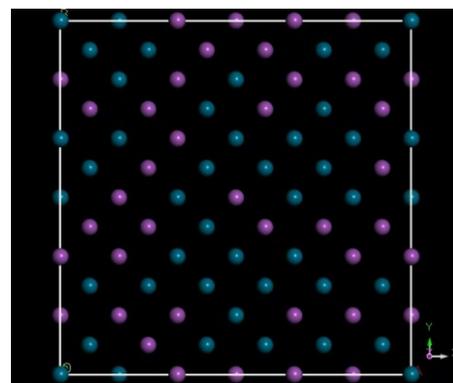
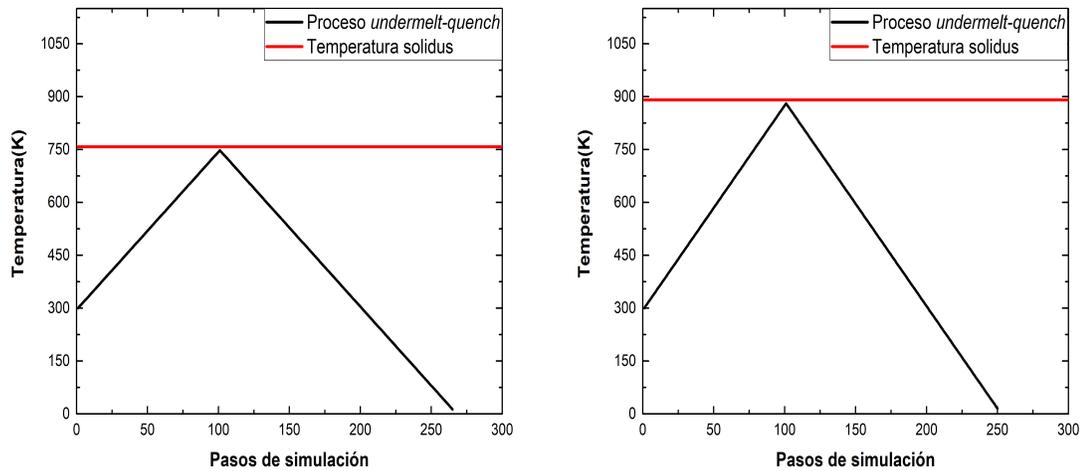
(a) $Pd_{30}Bi_{70}$ (b) $\alpha PdBi_2$ (c) $\beta PdBi_2$ (d) $Pd_{50}Bi_{50}$

Figura 4.1: Muestras de las superceldas construidas para cada concentración estudiada. Los átomos de paladio son representados en color azul y los átomos de bismuto en color morado.

4.2. Proceso undermelt-quench

Una vez construidas las superceldas es necesario decidir sobre el tratamiento térmico que se aplicará a la aleación con el fin de lograr la amorfización.

El tratamiento térmico que se utilizó fue el denominado proceso *undermelt-quench* [41] el cual consiste en calentar la aleación hasta justo por debajo de la línea del solidus para después enfriar hasta temperaturas cercanas al cero absoluto. El proceso de calentamiento y enfriamiento puede variar dependiendo del material, este puede ser piramidal o tener mesetas, subidas y bajadas, sin embargo el rango de temperaturas que se manejan siempre serán por debajo de la línea del solidus.



(a) $PdBi_2$ y $Pd_{30}Bi_{70}$. Se dieron un total de 265 pasos. La temperatura máxima fue de 748 K y la mínima de 13.28 K.

(b) $Pd_{50}Bi_{50}$. Se dio un total de 250 pasos. La temperatura máxima fue de 881 K y la mínima de 15.31 K.

Figura 4.2: Proceso térmico *undermelt – quench*.

En la Figura 4.2 (a) se puede observar la forma piramidal del proceso *undermelt-quench* para las concentraciones $PdBi_2$. Dada la existencia de polimorfismo en esta concentración se utilizó esta rampa tanto para la fase α como para la fase β , la temperatura de transición de fase $\alpha \rightarrow \beta$ en esta concentración es de 683 K. Para la aleación $Pd_{30}Bi_{70}$ se utilizó el mismo proceso térmico ya que la proporción atómica es muy

similar a la de $PdBi_2$.

En la Figura 4.2 (b) se puede observar la forma piramidal del proceso *undermelt-quench* para la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$, la temperatura de transición de fase $\alpha \rightarrow \beta$ de esta concentración es de 483 K.

El número de pasos de simulación realizados en la fase de calentamiento es el mismo para ambas rampas, 100 pasos a partir de 300 K hasta 10 K por debajo de la línea del solidus. Los siguientes pasos siguen la pendiente negativa del proceso de calentamiento hasta descender a temperaturas que no rebasaran los 10 K. El número de pasos cambiará dependiendo de la pendiente de calentamiento; una pendiente mayor resultará en un menor número de pasos.

Es necesario destacar que las rampas de temperatura mostradas son las que arrojaron mejores resultados ya que además de estas se hicieron pruebas con otras variantes (con meseta) que conducían a una recristalización del material.

4.3. Parámetros de la simulación molecular

Así como es de vital importancia elegir el proceso térmico de la amorfización es también vital una correcta elección de los parámetros que se van a utilizar durante la simulación molecular ya que es necesario garantizar que el trabajo vaya a concluir exitosamente con el menor costo en cuanto al tiempo de cómputo. Es necesario utilizar los parámetros correctos de los materiales que se están estudiando para lograr una simulación y cálculo de propiedades que correspondan a la mejor aproximación a la realidad.

Para realizar la dinámica molecular *ab initio* se utilizó el software *Dmol³* [42] que viene incluido en la Suite Materials Studio [42]. Como primer parámetro se deben asignar a cada átomo las velocidades con la que se iniciará la simulación molecular. Para asignar estas velocidades se utilizó el código computacional *velocities.py* desarrollado

por Rodríguez Aguirre [31, 32] el cual a una temperatura dada, (en este caso 300 K, temperatura inicial de la simulación), asigna a cada átomo velocidades aleatorias.

Otro de los parámetros a asignar y uno de los más importantes es el tiempo de paso o time step, ya que un tiempo de paso pequeño puede que no reproduzca con fidelidad las propiedades a calcular y un tiempo de paso muy grande puede provocar que la simulación falle inesperadamente [42]. El tiempo de paso viene descrito por la ecuación [43]:

$$t_s = \sqrt{\frac{M_{min}}{5}}, \quad (4.1)$$

donde M_{min} es la masa atómica del elemento más ligero y t_s está dado en femtosegundos (fs). Para el sistema trabajado se utilizó la masa atómica del paladio teniendo como resultado $t_s = 4.6$ fs. Investigaciones del grupo de trabajo [22, 31, 32, 33] han demostrado que un tiempo de paso t óptimo para la generación de estructuras amorfas es $t = 3t_s$; de esta manera se tiene $t = 13.81$ fs, el cual se aproximó a $t = 13$ fs.

En cuanto a los parámetros térmicos se utilizaron las rampas de temperatura de la Figura 4.2 descritos en el proceso *undermelt – quench*. Se utilizó el ensamble NVT, donde NVT hace referencia al ensamble canónico, el termostato Nose-Hoover [28, 29] el cual mantiene la relación entre la energía cinética del sistema y la temperatura indicada en cada paso de la dinámica molecular.

En los parámetros electrónicos se utilizó el espín no restringido. Se escogió la base *dnd*, la cual utiliza orbitales dobles con polarización; es decir, utiliza orbitales con momento angular mayor al del átomo en su estado base, esto permite una mayor exactitud en los cálculos. El pseudopotencial *dspp*, el cual sustituye a los electrones internos por un único potencial efectivo, reduciendo el costo computacional. Para la aproximación *LDA* se utilizó el potencial dado por Vosko, Wilk y Nusair [44] (*VWN*) y la ocupación térmica en los orbitales se fijó en 0.005 Ha. Se utilizó un radio de corte

de 6 Å, el cual sobrepasa el default de 4.5 Å para el paladio y 4.8 Å para el bismuto. Durante las pruebas iniciales se utilizaron ambos valores default en una misma dinámica molecular, esto daba como resultado estructuras que no correspondían a un material amorfo, por lo que se tomó la decisión de utilizar un parámetro mayor que englobara ambos radios de corte.

Para las concentraciones $\alpha PdBi_2$, $\beta PdBi_2$ y $Pd_{50}Bi_{50}$ se realizó el proceso *undermelt-quench* para cada una de las celdas construidas. Dado que la distribución aleatoria de los átomos dentro de cada celda es distinta, las velocidades iniciales asignadas a cada átomo son también distintas.

Para la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$ se construyó una única supercelda; se realizaron tres procesos de amorfización, variando en cada proceso, los parámetros correspondientes a las velocidades iniciales de cada átomo. Esto para observar si el cambio en las velocidades iniciales afectaría la estructura final obtenida.

El siguiente paso tras la dinámica molecular *ab initio* es efectuar una optimización geométrica de la supercelda con el fin de reducir esfuerzos y garantizar que los átomos se encuentren en una posición de mínima energía local. Una vez terminada la optimización geométrica se procede a realizar la caracterización del material resultante mediante el cálculo de su función de distribución de pares $g(r)$.

Al comprobar que la $g(r)$ del material estudiado corresponde a la de un sólido amorfo se continúa con el cálculo de sus propiedades electrónicas y vibracionales. Para la optimización geométrica, cálculo de densidad de estados electrónicos y cálculo de densidad de estados vibracionales, se utilizaron los mismos parámetros electrónicos utilizados en la dinámica molecular.

Este método se utilizó también para el cálculo de propiedades de las superceldas cristalinas construidas $\alpha PdBi_2$, $\beta PdBi_2$, $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ y $\beta Pd_{50}Bi_{50}$. Los parámetros del proceso térmico, optimización geométrica, cálculo de densidad de estados electrónicos

y cálculo de densidad de estados vibracionales son los mismos que se utilizaron para la generación de las estructuras amorfas.

Durante el cálculo de las propiedades vibracionales de las celdas cristalinas, en particular de la aleación $\beta PdBi_2$, los resultados arrojaron alrededor de 40 modos vibracionales negativos, por lo que se buscó un método para corregir estos resultados. Esto se logró al aplicar el proceso *undermelt-quench* a la supercelda cristalina $\beta PdBi_2$.

Dado que la estructura de partida es estable, al realizar el proceso térmico los átomos oscilan alrededor de su punto de equilibrio sin llegar a la amorfización. Posteriormente se realizó una optimización geométrica y se procedió al cálculo de la eDoS y vDoS.

Este método para corregir los modos vibracionales negativos puede añadirse a los métodos que ya se mencionan en la literatura [45].

Capítulo 5

Resultados

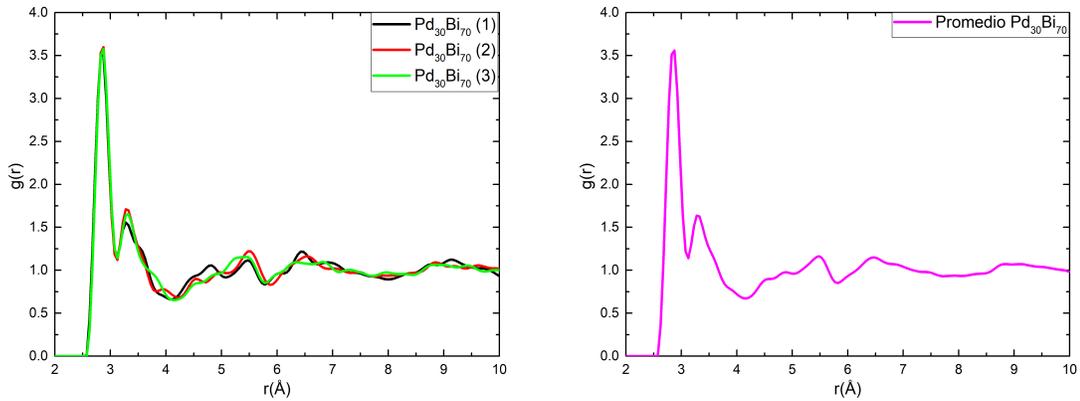
Como preámbulo a la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, se hará una breve síntesis del tiempo de cómputo involucrado; se efectuaron cálculos para 4 estructuras cristalinas y 13 estructuras amorfas. El tiempo de cómputo utilizado en el cluster (de este grupo de trabajo) del IIM para la generación de cada una de las estructuras atómicas amorfas fue de aproximadamente 60 horas en 32 procesadores, no se generaron estructuras cristalinas en el IIM; mientras que el tiempo de cálculo en Miztli fue de 24 horas en 60 procesadores para generar cada estructura amorfa y para cada estructura cristalina fue de 6 horas en 60 procesadores. El tiempo de cómputo utilizado en Miztli para el cálculo de la eDoS fue de 3 horas en 60 procesadores para cada una de las 13 estructuras atómicas amorfas y de las 4 estructuras cristalinas.

Para el cálculo de la vDoS el tiempo de cómputo utilizado en Miztli fue de cuando menos 240 horas (fue necesario reiniciar los cálculos varias veces para que terminaran) una vez mas en 60 procesadores para cada una de las 13 estructuras atómicas amorfas y 70 horas aproximadamente para cada una de las 4 estructuras cristalinas . Es necesario mencionar además, que se uso tiempo de cálculo adicional para las pruebas iniciales y optimización de parámetros.

5.1. Estructura topológica.

5.1.1. $Pd_{30}Bi_{70}$

En la Figura 5.1 se pueden observar las funciones de distribución de pares calculadas para la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$, la supercelda de inicio es la misma para los 3 cálculos realizados, es decir, que coinciden en su totalidad en cuanto a distribución y posicionamiento de los átomos, la diferencia radica en las velocidades iniciales, velocidades que como se mencionó anteriormente fueron asignadas aleatoriamente mediante el código *velocities.py* [31, 32].



(a) Comparación de las $g(r)$ s totales para la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$. Para diferenciar entre una estructura final y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las $g(r)$ s obtenidas de las 3 estructuras amorfas $Pd_{30}Bi_{70}$.

Figura 5.1: Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $Pd_{30}Bi_{70}$.

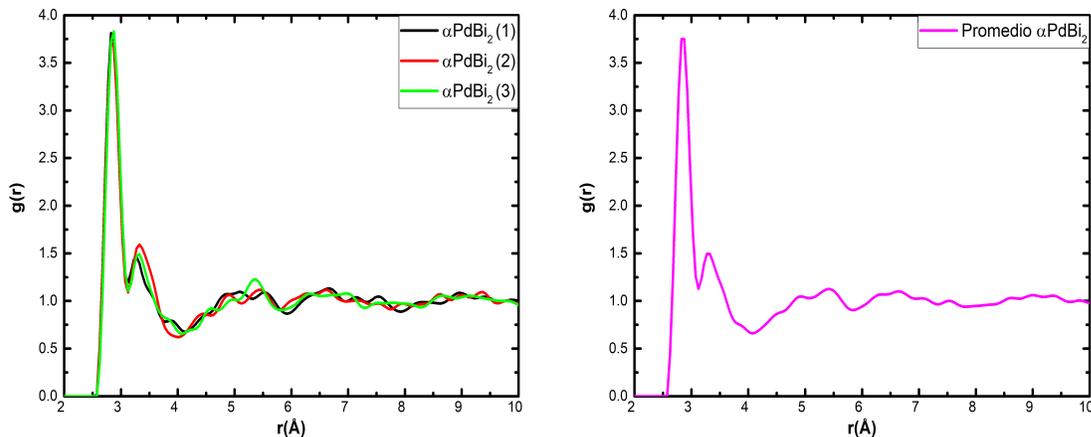
El cambio en las velocidades iniciales dentro de la dinámica molecular afecta al resultado final, sin embargo las curvas siguen presentando la bimodalidad característica de las aleaciones metálicas amorfas. En la Figura 5.1 (b) se observa el promedio de las 3 curvas obtenidas y la bimodalidad característica de las aleaciones amorfas metálicas.

5.1.2. $PdBi_2$

La existencia del polimorfismo permitió trabajar las dos fases existentes para esta concentración, a continuación se presentarán los resultados por fases y se hará una comparación final.

Fase de baja temperatura ($T < 683K$) $\alpha PdBi_2$

Se puede observar en la Figura 5.2 (a) la similitud en los picos de los primeros vecinos y las fluctuaciones generadas entre 4 Å y 6 Å. En la Figura 5.2 (b) se muestra la $g(r)$ promedio calculada de las 3 muestras y se aprecia de mejor manera la bimodalidad indicativa de un metal amorfo.

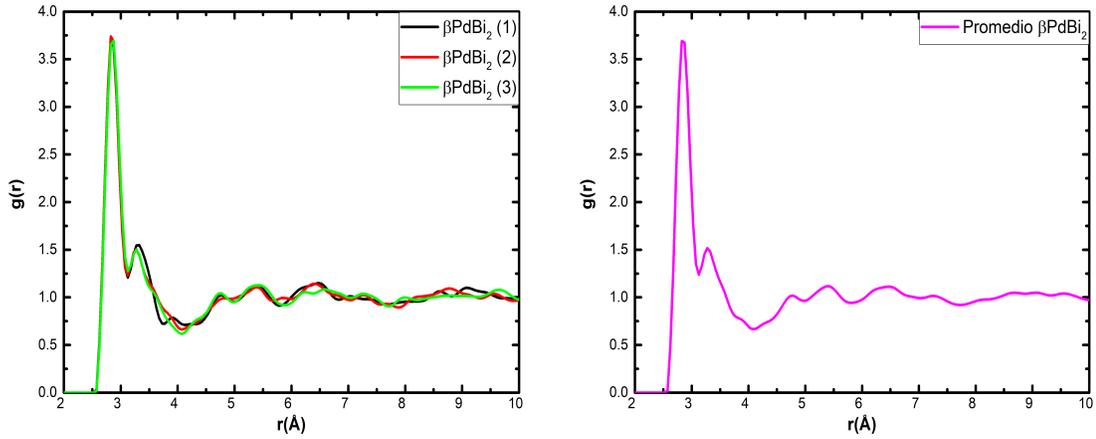


(a) Comparación de las $g(r)$ s totales para la concentración $\alpha PdBi_2$. Para diferenciar entre una estructura final y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las $g(r)$ s obtenidas de las 3 estructuras amorfas $\alpha PdBi_2$.

Figura 5.2: Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $\alpha PdBi_2$.

Se observa un pico alrededor de los primeros vecinos ubicado en 3 Å; este pico es una reminiscencia del cristal $PdBi_2$ ya que la distancia paladio-paladio en la celda unitaria corresponde a 3.3 Å.

Fase de alta temperatura ($T > 683K$) $\beta PdBi_2$ 

(a) Comparación de las $g(r)$ s totales para la concentración $\beta PdBi_2$. Para diferenciar entre una estructura final y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las $g(r)$ s obtenidas de las 3 estructuras amorfas $\beta PdBi_2$.

Figura 5.3: Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $\beta PdBi_2$.

En la Figura 5.3 (a) se observa la función de distribución de pares de cada supercelda creada para la concentración $\beta PdBi_2$. De la misma manera, todas presentan la bimodalidad entre 4 Å y 6 Å que caracteriza a un metal amorfo. La bimodalidad es aún mas notoria en esta fase y se puede observar en el promedio calculado en la Figura 5.3 (b).

Se observa un pico alrededor de los primeros vecinos ubicado en 3 Å; este pico es una reminiscencia del cristal $PdBi_2$ ya que la distancia paladio-paladio en la celda unitaria corresponde a 3.3 Å.

La comparación del promedio de las $g(r)$ calculadas de las dos fases existentes en $PdBi_2$ se muestra en la Figura 5.4.

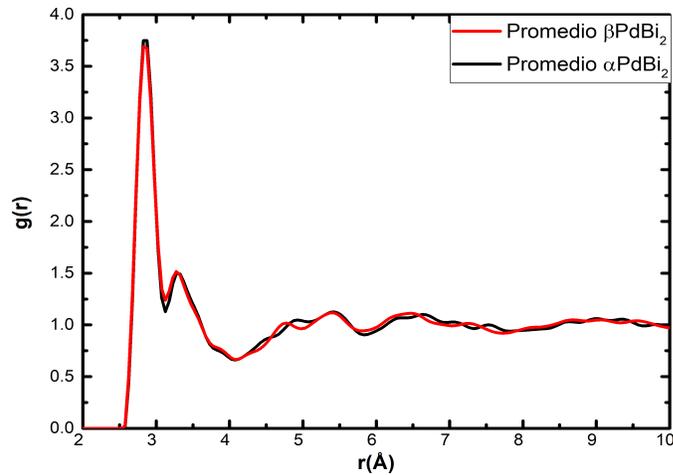
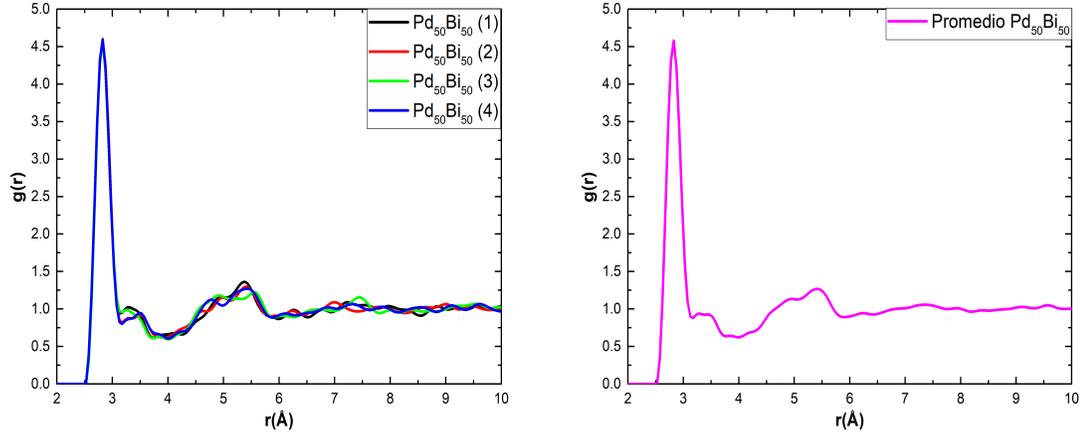


Figura 5.4: Comparación de los promedios de las fases de la concentración $PdBi_2$

Se observa en la Figura 5.4 que los picos correspondientes a los primeros y segundos vecinos de ambas fases coinciden a excepción del localizado cerca de 4.8 Å. Por lo que se puede decir que las $g(r)$ promedio de ambas fases parecen indistintas, indicando que el carácter polimórfico se pierde en los amorfos, como se esperaba.

5.1.3. $Pd_{50}Bi_{50}$

En la Figura 5.5 (a) se puede ver que el pico para primeros vecinos de las 4 muestras prácticamente es el mismo. Se aprecia en todas ellas la bimodalidad de los amorfos metálicos entre 4 Å y 6 Å; de nuevo, la diferencia en las curvas en esa área es atribuida a la distribución de los átomos dentro de las superceldas. En la Figura 5.5 (b) se observa el promedio calculado de las 4 muestras. Se puede notar que el pico ubicado alrededor de 3.3 Å es mas pequeño en comparación con el que aparece en esa misma área en las concentraciones $Pd_{30}Bi_{70}$ y $PdBi_2$, es decir que el aumento de paladio en las concentraciones provoca esta disminución.



(a) Comparación de las $g(r)$ s totales para la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$. Para diferenciar entre una estructura final y otra se colocó una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las $g(r)$ s obtenidas de las 4 estructuras amorfas $Pd_{50}Bi_{50}$.

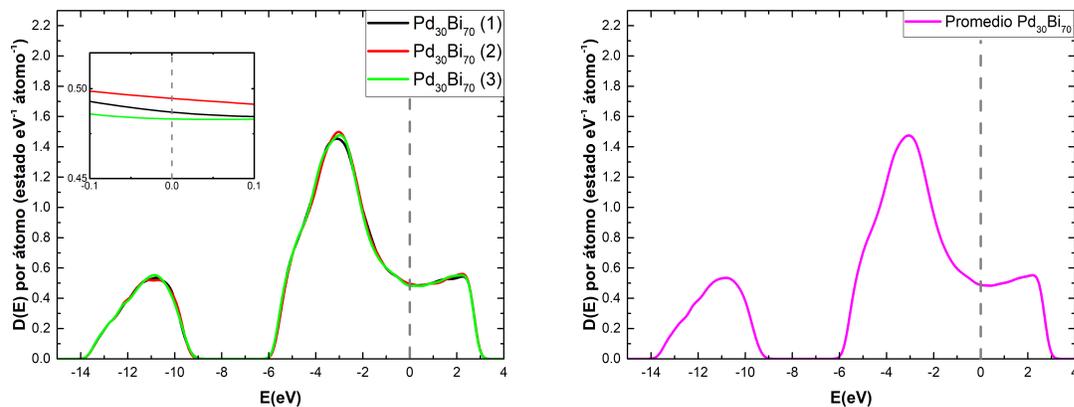
Figura 5.5: Funciones de distribución de pares $g(r)$ calculadas para $Pd_{50}Bi_{50}$.

5.2. Densidad de estados electrónicos eDoS

5.2.1. $Pd_{30}Bi_{70}$

Se puede observar en la Figura 5.6 la densidad de estados electrónicos total y la promediada de todas las superceldas amorfizadas de la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$, no se puede comparar con su respectivo cristal ya que no existe una estructura cristalina reportada para esta concentración.

En ambas Figuras 5.6 la línea vertical punteada en gris indica el nivel de Fermi. Se observa que al nivel de Fermi la densidad de estados electrónicos es diferente de cero. Además se observa la existencia de una brecha entre -9 eV y -6 eV y la existencia de dos bandas, la primera atribuida principalmente a la banda s del bismuto que va desde -14 eV hasta -9 eV y la segunda que va desde -6 eV y se extiende por encima del nivel de Fermi. El pico en -3 eV es atribuido principalmente a la banda d del paladio; al nivel de Fermi la mayor contribución es debido a la banda p del bismuto, como se ve en la Figura 5.7.



(a) Comparación de las eDoS totales para la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las eDoS obtenidas de las 3 estructuras amorfas $Pd_{30}Bi_{70}$.

Figura 5.6: Densidad de estados electrónicos eDoS calculadas para $Pd_{30}Bi_{70}$ amorfa.

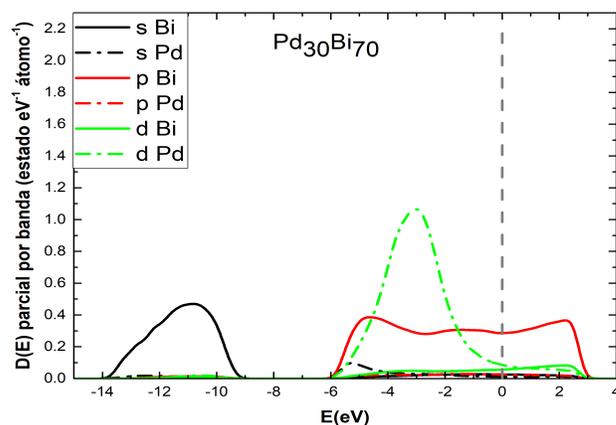


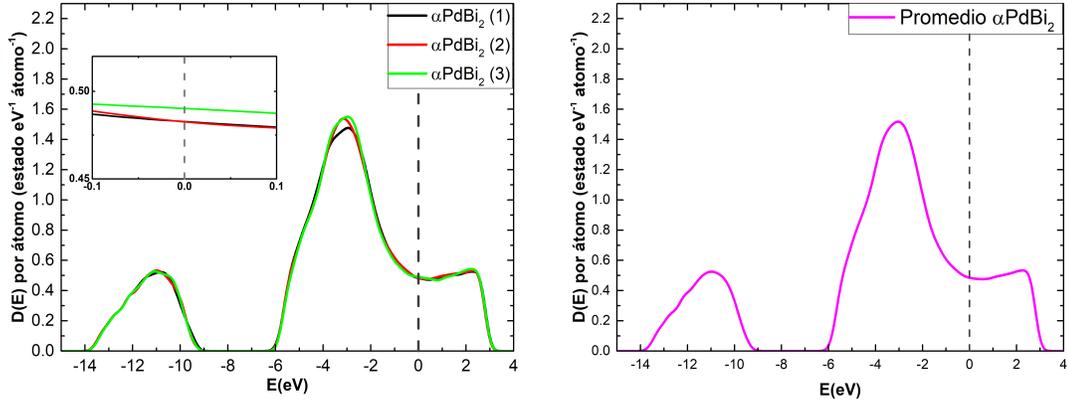
Figura 5.7: Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfas $Pd_{30}Bi_{70}$.

5.2.2. $PdBi_2$

Fase de baja temperatura ($T < 683K$) $\alpha PdBi_2$

Como se puede observar en el recuadro de la Figura 5.8 (a), en el nivel de Fermi las curvas son bastantes similares, empalmándose la correspondiente a la muestra 1 y

la correspondiente a la muestra 2. En la Figura 5.8 (b) vemos el promedio que más adelante será comparado con el promedio de la fase β .



(a) Comparación de las eDoS total para la concentración $\alpha PdBi_2$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las eDoS obtenidas de las 3 estructuras amorfas $\alpha PdBi_2$.

Figura 5.8: Densidad de estados electrónicos eDoS calculadas para $\alpha PdBi_2$ amorfo.

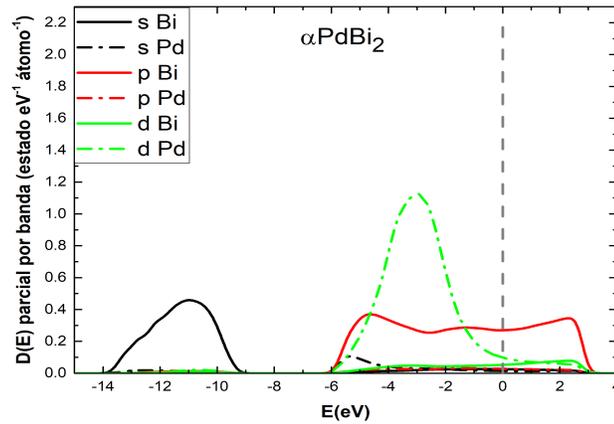


Figura 5.9: Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfas $\alpha PdBi_2$.

Como se observa en la Figura 5.9, al nivel de Fermi, la contribución a la densidad de estados es mayormente dada por la banda p del bismuto. En la Figura 5.10 se puede ver la similitud que existe entre la eDoS de la fase α amorfa y la de la muestra

crystalina (calculada). Como se ve en el recuadro, la densidad de estados en el nivel de Fermi es mayor para el amorfo que para el cristalino.

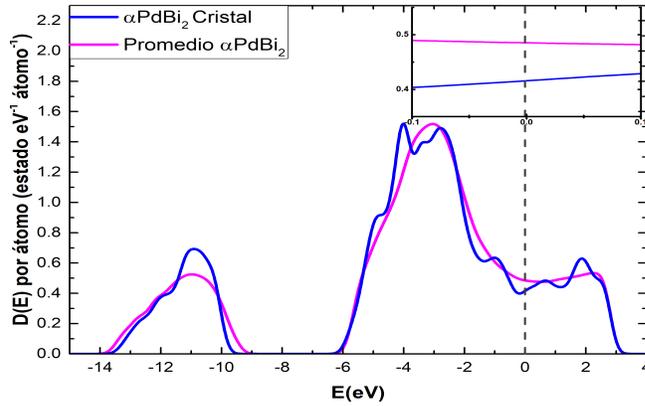
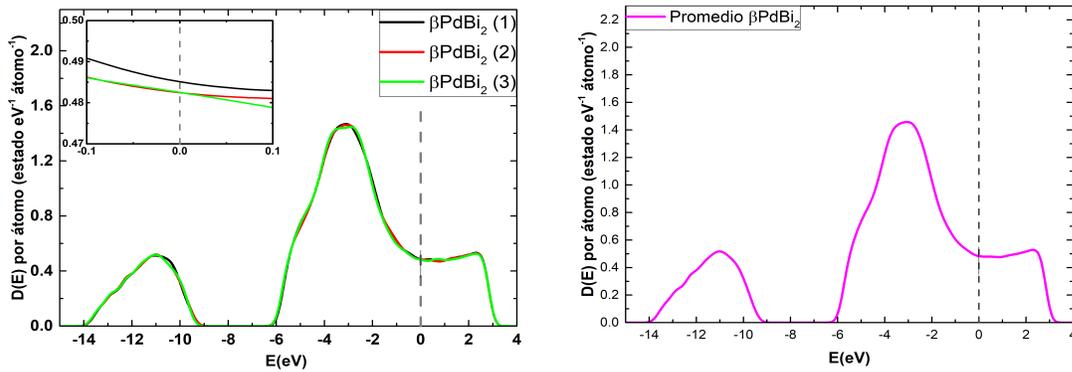


Figura 5.10: Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina (calculada) para la concentración $\alpha PdBi_2$.

Fase de alta temperatura ($T > 683K$) $\beta PdBi_2$



(a) Comparación de las eDoS totales para la concentración $\beta PdBi_2$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las eDoS obtenidas de las 3 estructuras amorfas $\beta PdBi_2$.

Figura 5.11: Densidad de estados electrónicos eDoS calculadas para $\beta PdBi_2$ amorfo.

En la Figura 5.11 se ve de nuevo la gran similitud entre la densidad de estados electrónicos de las tres muestras y las calculadas para las concentraciones anteriores.

En esta es aún más notorio el empalme de las curvas en el nivel de Fermi. La Figura 5.11 (b) muestra el promedio de las eDoS totales que será comparada con la fase α .

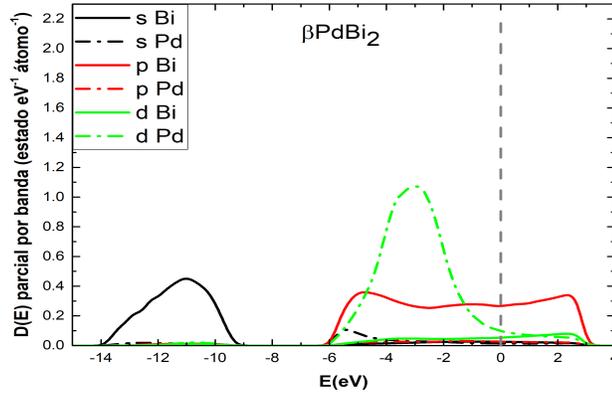


Figura 5.12: Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfas $\beta PdBi_2$.

De igual forma que en $Pd_{30}Bi_{70}$ y $\alpha PdBi_2$, la primera banda es debida principalmente a la banda s del bismuto. El pico en la segunda banda es debido a la banda d del paladio, con una contribución mayor en el nivel de Fermi debido a la banda p del bismuto, como se ve en la Figura 5.12. En la Figura 5.13 se observa una diferencia notable en la forma de la eDoS para el sistema amorfo y cristalino (calculado). Un acercamiento al nivel de Fermi indica un aumento en la densidad de estados electrónicos en las muestras amorfas.

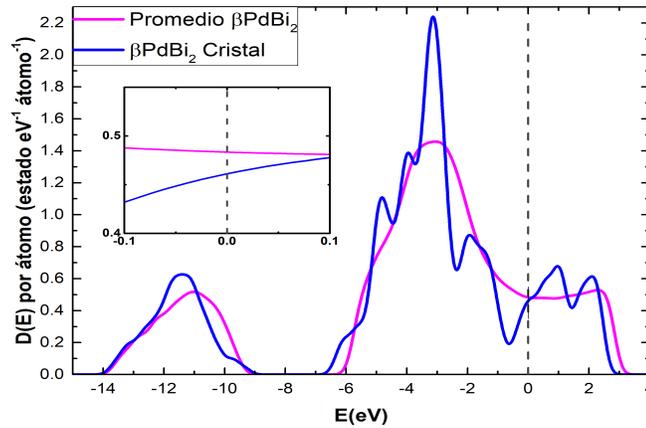


Figura 5.13: Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina (calculada) para la concentración $\beta PdBi_2$.

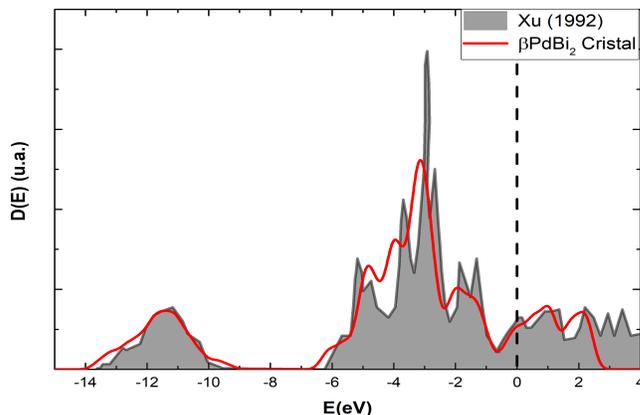


Figura 5.14: Comparación de la densidad de estados electrónicos del cristal $\beta PdBi_2$. El fondo gris se presenta el cálculo realizado por Xu [46], la línea roja representa el cálculo de esta tesis.

La comparación del cálculo realizado por Xu [46] con el cálculo realizado en esta tesis se ve en la Figura 5.14. Se observa una gran similitud en la posición de los picos; alrededor de -11 eV, -3 eV, -2 eV, el valle alrededor de -1 eV y la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. Los resultados de Xu coinciden con lo reportado experimentalmente [47].

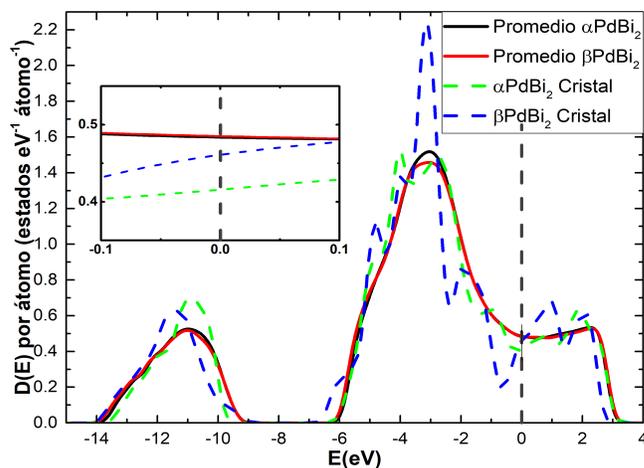
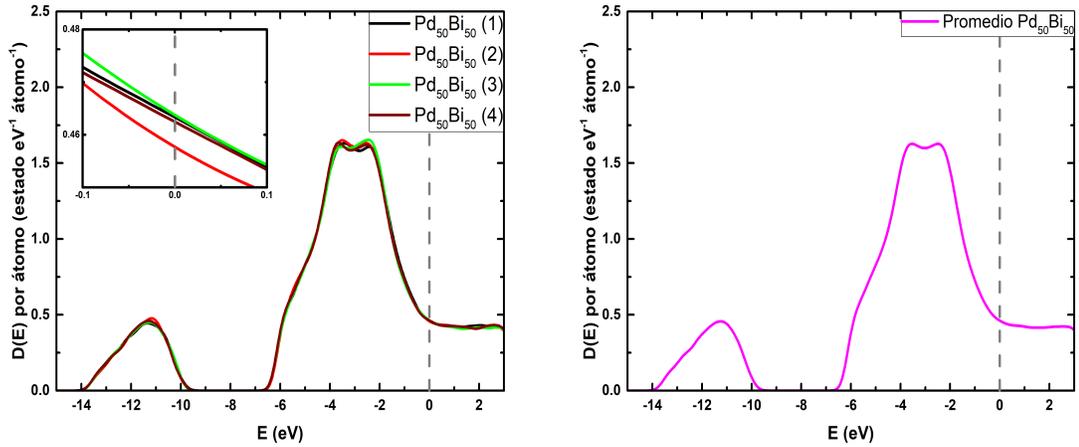


Figura 5.15: Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfas y las muestras cristalinas (calculadas) para las concentraciones $\alpha PdBi_2$ y $\beta PdBi_2$.

Como se puede ver en la Figura 5.15 la densidad de estados electrónicos promedio son similares para $\alpha PdBi_2$ y $\beta PdBi_2$, lo que indica la irrelevancia de la existencia de las fases cristalinas en el material amorfo. Alrededor del nivel de Fermi se puede ver que ambos compuestos amorfos presentan un aumento de la densidad de estados.

5.2.3. $Pd_{50}Bi_{50}$



(a) Comparación de las eDoS total para la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las eDoS obtenidas de las 4 estructuras amorfas $Pd_{50}Bi_{50}$.

Figura 5.16: Densidad de estados electrónicos eDoS calculados para $Pd_{50}Bi_{50}$.

La Figura 5.16 muestra dos bandas la primera que va desde -14 eV hasta -10 eV y la segunda que va desde -7 eV hasta por encima del nivel de Fermi donde se observa que a excepción de la muestra 2, las demás curvas parecen estar muy próximas. Es de notar que la primera banda es similar en forma y altura a las calculadas para las concentraciones amorfas $Pd_{30}Bi_{70}$ y $PdBi_2$.

En la Figura 5.17 se observa que la primera banda es debido a la banda s del bismuto. En la segunda banda se observa una bimodalidad alrededor de -3 eV atribuida a la banda d del paladio. De igual manera la mayor contribución en el nivel de Fermi

es atribuido a la banda p del bismuto.

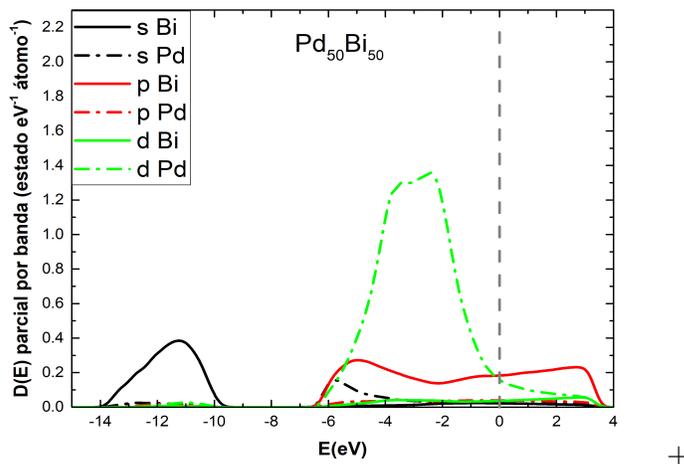


Figura 5.17: Densidad de estados electrónicos parciales por bandas de las muestras amorfas $Pd_{50}Bi_{50}$.

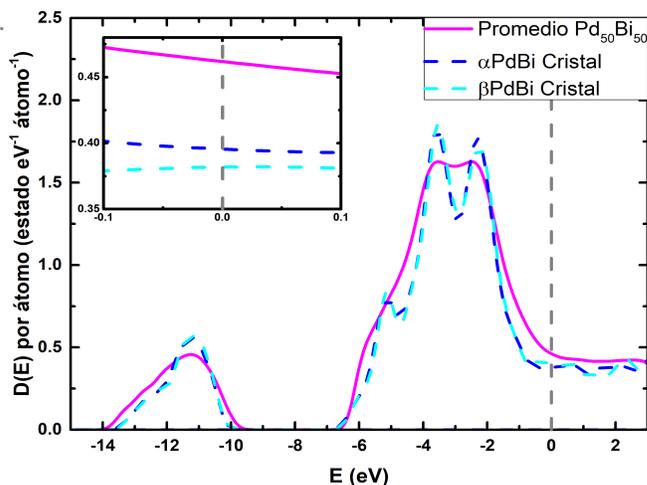


Figura 5.18: Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina (calculadas) para las fases $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ y $\beta Pd_{50}Bi_{50}$.

La Figura 5.18 muestra la comparación entre el promedio de la densidad de estados electrónicos de las 4 muestras amorfas y la densidad de estados electrónicos cristalina para las fases α y β de la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$. En ambas muestras cristalinas se observa una bimodalidad alrededor -3 eV que mantiene una mínima remanencia en el material amorfo, ya que este presenta la misma bimodalidad pero de manera muy

suave, aunque apreciable. En el nivel de Fermi se puede ver que el material amorfo presenta una mayor densidad de estados electrónicos en comparación con sus contrapartes cristalinas sobre todo para la fase β .

5.2.4. Resultados generales eDoS

La Figura 5.19 muestra una comparación de las eDoS promedio entre todas las concentraciones. Todas muestran bandas similares, alrededor -14 eV y -9 eV, se observa como el pico en esta zona decrece conforme decrece la cantidad de bismuto, ya que esta es principalmente atribuida a este elemento. Como se esperaba, el pico alrededor de -3 eV aumenta conforme se aumenta el paladio. Al nivel de Fermi se observa que las muestras con mayor proporción de bismuto presentan una mayor densidad de estados electrónicos, esto debido a que en todas las concentraciones la banda p del bismuto era la mayor contribuyente.

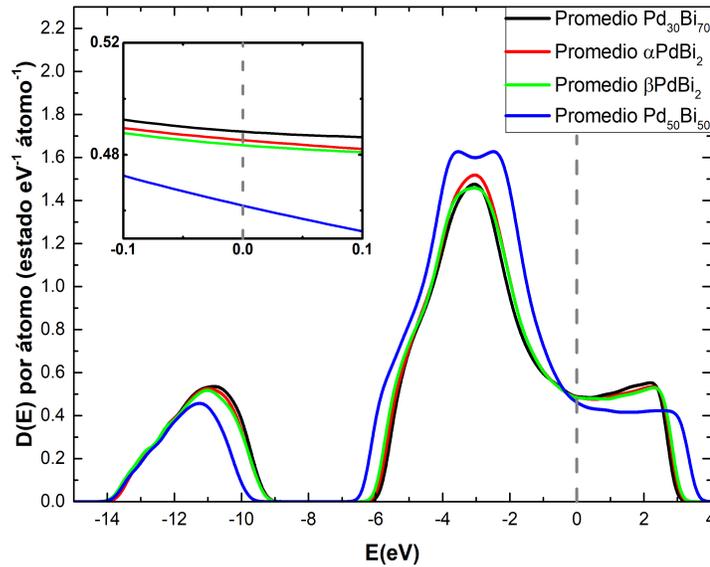


Figura 5.19: Comparación de la densidad de estados electrónicos promedio entre todas las concentraciones amorfas.

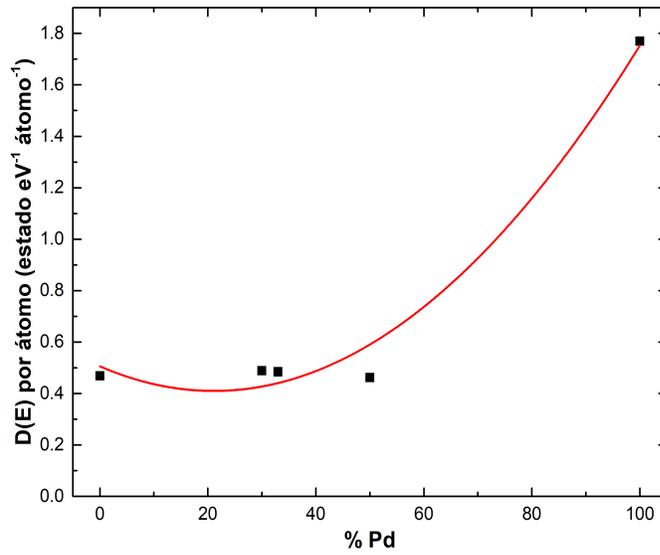


Figura 5.20: Densidad de estados en el nivel de Fermi para el sistema paladio-bismuto amorfo.

Concentración	eDoS
Bi amorfo	0.469 [48]
$Pd_{30}Bi_{70}$ amorfo	0.488
$\alpha PdBi_2$ amorfo	0.485
$\beta PdBi_2$ amorfo	0.483
$Pd_{50}Bi_{50}$ amorfo	0.461
Pd amorfo	1.77 [31]

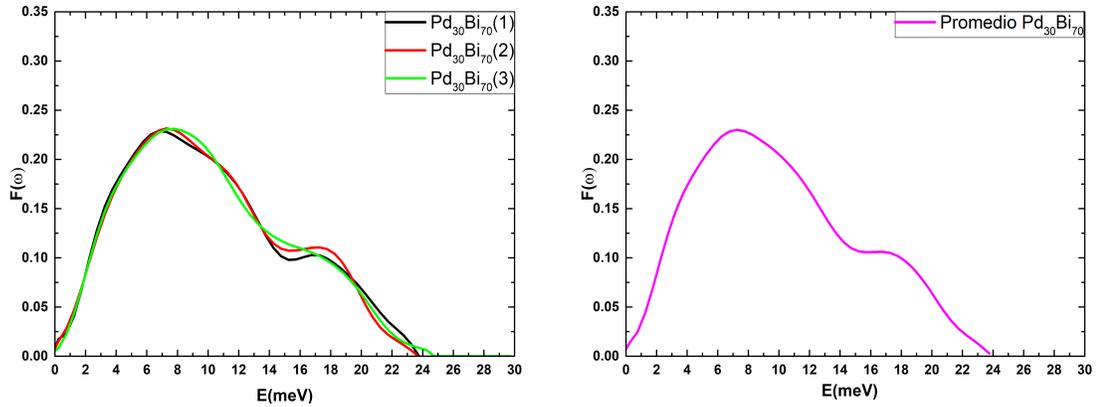
Tabla 5.1: eDoS en el nivel de Fermi.

De la Figura 5.20 y la Tabla 5.1 se puede observar que las aleaciones $Pd_{30}Bi_{70}$, $\alpha PdBi_2$ y $\beta PdBi_2$ presentan una mayor densidad de estados electrónicos que el bismuto amorfo puro y como va disminuyendo conforme aumenta el porcentaje de paladio en la aleación.

5.3. Densidad de estados vibracionales vDoS

5.3.1. $Pd_{30}Bi_{70}$

En la Figura 5.21 se puede observar una curva continua para la densidad de estados vibracionales que va desde 0 hasta 24 meV, presentando un pico bien localizado y ancho en 7 meV seguido de un hombro que va de 14 meV hasta aproximadamente 18 meV. En general las curvas para las tres muestras son similares a excepción del hombro localizado entre 14 meV y 18 meV.



(a) Comparación de las vDoS totales para la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las vDoS obtenidas de las 3 estructuras amorfas $Pd_{30}Bi_{70}$.

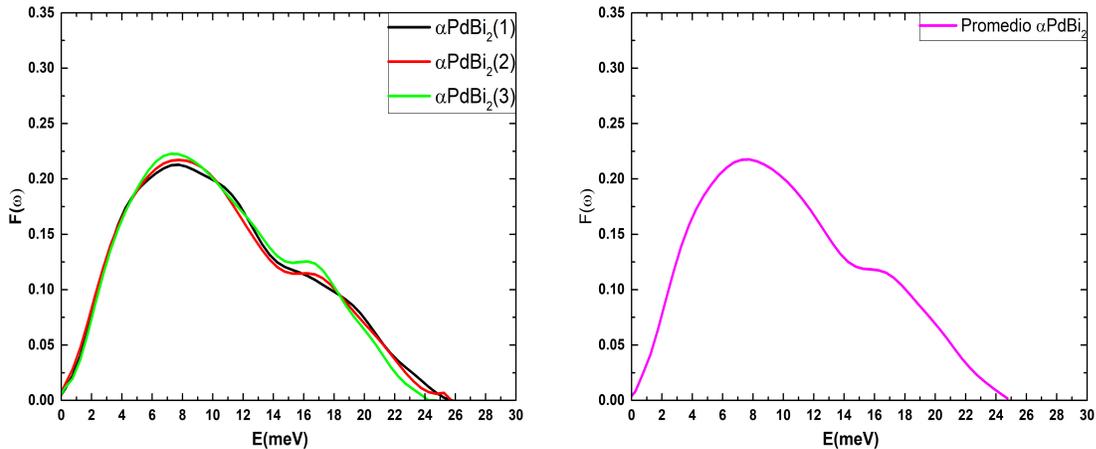
Figura 5.21: Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $Pd_{30}Bi_{70}$ amorfo.

La curva púrpura en 5.21 (b) representa el promedio de cálculos para esta concentración, siendo ésta la que utilizaremos para la comparación con otras concentraciones. Esta concentración no cuenta con una estructura cristalina reportada, por lo que no se realizó un cálculo de estados vibracionales cristalinos.

5.3.2. $PdBi_2$

Fase de baja temperatura ($T < 683$ K) $\alpha PdBi_2$

Para la fase de baja temperatura $\alpha PdBi_2$ se puede observar una curva similar a la de la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$. Para esta concentración la vDoS corre hasta 26 meV, con una pico ancho y bien definido en 8 meV seguido de un hombro que va desde 14 meV hasta alrededor de 16 meV. En la Figura 5.22 se puede ver el promedio de los cálculos de todas las muestras amorfas y en la Figura 5.16 se observa su comparación con los resultados para las vDoS del sistema cristalino (calculada).



(a) Comparación de las vDoS totales para la concentración $\alpha PdBi_2$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las vDoS obtenidas de las 3 estructuras amorfas $\alpha PdBi_2$.

Figura 5.22: Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $\alpha PdBi_2$.

Observando la línea punteada azul de la Figura 5.23, puede verse un hombro localizado en 4 meV; 3 picos bien definidos, el primero localizado en 9 meV, cercano a la energía para el pico principal del sistema amorfo, el segundo pico se puede relacionar con el hombro mencionado para el amorfo entre 14 meV y 16 meV, el tercer pico localizado en 21 meV no parece tener ya una relación con la curva suave que se presenta en esa zona para el sistema amorfo.

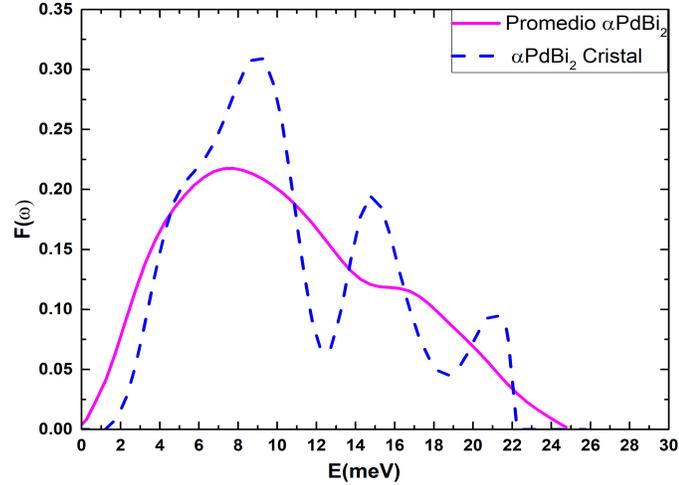
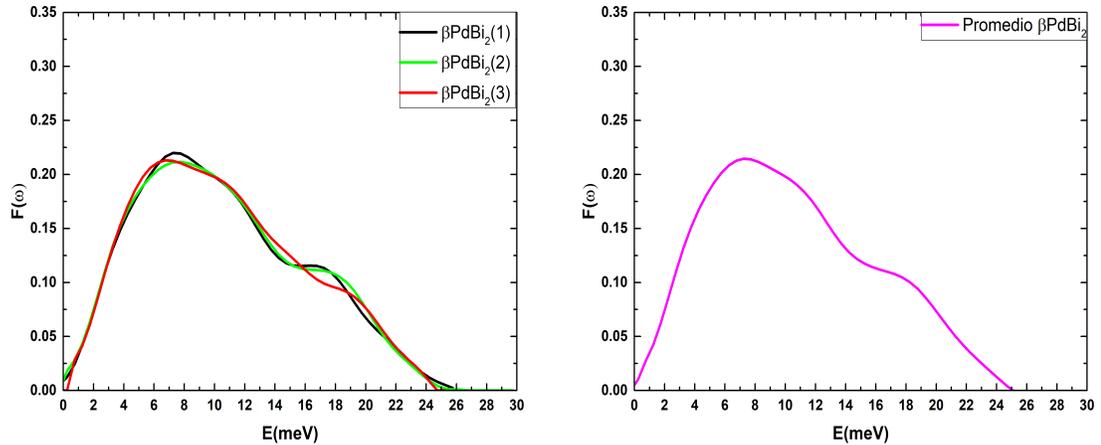


Figura 5.23: Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina (calculada) para la concentración $\alpha PdBi_2$.

Fase de alta temperatura ($T > 683$ K) $\beta PdBi_2$

En la Figura 5.24 de igual manera se puede observar un pico bien localizado y ancho ubicado en 7 meV seguido de un hombro que va desde 15 meV hasta 18 meV, el total de la vDoS corre desde 0 hasta cerca de 26 meV. La comparación entre el promedio de las vDoS amorfas y la cristalina (calculada) se presenta en la Figura 5.25.



(a) Comparación de las vDoS totales para la concentración $\beta PdBi_2$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó entre paréntesis una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las vDoS obtenidas de las 3 estructuras amorfas $\beta PdBi_2$

Figura 5.24: Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $\beta PdBi_2$ amorfo.

Se observa que la línea punteada azul correspondiente al sólido cristalino presenta dos picos bien definidos, uno ubicado cerca de 7 meV que podemos comparar con el pico bien definido de su contraparte amorfa. El segundo pico correspondiente a una energía de 14 meV no parece tener una comparación con la curva del material amorfo.

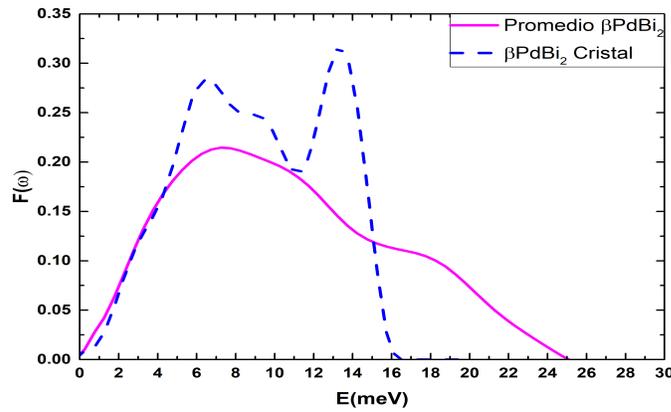
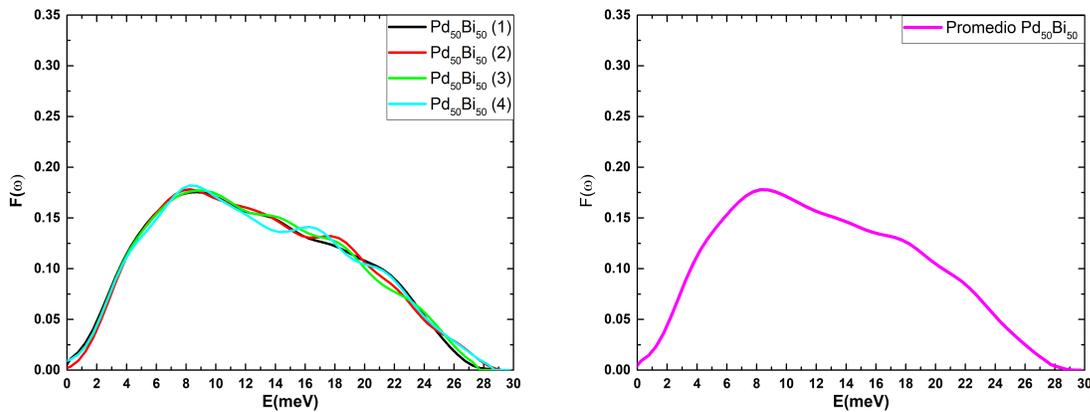


Figura 5.25: Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina, (calculada) para la concentración $\beta PdBi_2$.

5.3.3. $Pd_{50}Bi_{50}$



(a) Comparación de las vDoS totales para la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$. Para diferenciar entre una estructura y otra se colocó una etiqueta numérica.

(b) Promedio calculado a partir de las vDoS obtenidas de las 4 estructuras amorfas PdBi.

Figura 5.26: Densidad de estados vibracionales vDoS calculadas para $Pd_{50}Bi_{50}$ amorfo.

En la Figura 5.26 se puede observar que para esta concentración la vDoS se extiende desde 0 hasta 28 meV, con un pico bien definido alrededor de 8 meV. Para este caso y como se puede ver en 5.26 (b) el hombro que se apreciaba en las concentraciones anteriores ahora se encuentra mas difuso pudiendo decir que se encuentra alrededor de 16 meV y 19 meV.

Finalmente, la Figura 5.27 muestra en líneas punteadas las vDoS de los sistemas cristalinos para las dos fases existentes de la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$. En este caso las vDoS cristalinas (calculadas) presentan una gran similitud entre ellas a diferencia de las fases polimórficas de $PdBi_2$.

Se presenta una bimodalidad en los cristales, el primer pico de la bimodalidad se puede asociar con el primer pico presente en la curva para el sistema amorfo alrededor de 8 meV, el segundo pico de la bimodalidad se puede asociar a un ligero hombro cercano a 14 meV. El pico alrededor de 18 meV que se puede asociar con el hombro ahora difuso que se observa en las demás concentraciones.

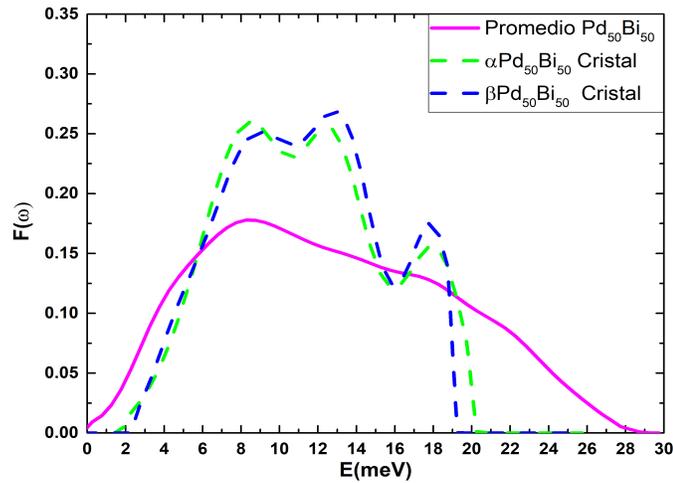


Figura 5.27: Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio de las muestras amorfas y la muestra cristalina para las concentraciones $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ y $\beta Pd_{50}Bi_{50}$.

5.3.4. Resultados generales vDoS

Como se ve en la Figura 5.28, todas las concentraciones amorfas presentan solo modos vibracionales de baja frecuencia; es decir, solo dentro de la banda acústica. A mayor bismuto el pico alrededor de 7 meV aumenta su tamaño y el rango de energía de la banda acústica disminuye.

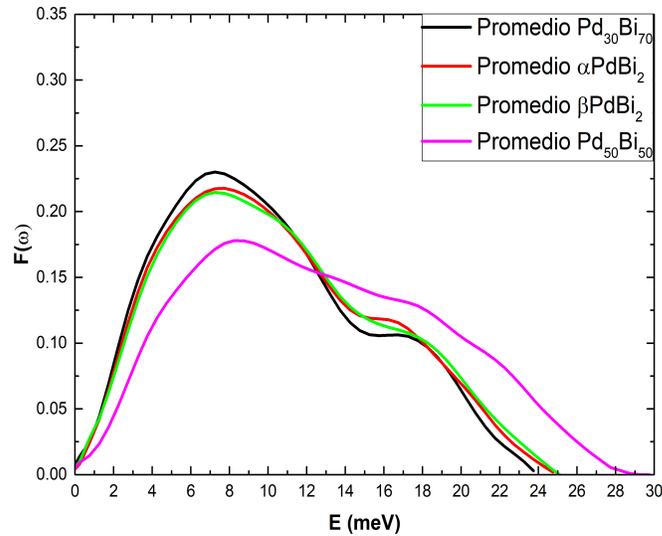


Figura 5.28: Comparación de la densidad de estados vibracionales promedio entre todas las concentraciones amorfas

Esto tiene sentido ya que el peso molecular del paladio es menor que el del bismuto. Como era de esperarse, en las estructuras amorfas el espectro de energía se expande y el valor de $F(\omega)$ disminuye relativo al de las estructuras cristalinas. En el grupo de trabajo se realizaron simulaciones para la aleación cobre-zirconio [49] con el mismo método, las cuales se comparan favorablemente con resultados experimentales, por lo que se espera que los resultados teóricos de la vDoS para el sistema paladio-bismuto, sean confiables y predictivos.

Capítulo 6

Conclusiones

En esta tesis se investigó el sistema paladio-bismuto amorfo en las concentraciones $\alpha PdBi_2$, $\beta PdBi_2$, $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$, $\beta Pd_{50}Bi_{50}$ y $Pd_{30}Bi_{70}$. Se investigaron también, estas mismas concentraciones en estado cristalino, a excepción de la concentración $Pd_{30}Bi_{70}$.

Se encontró que todas las estructuras inestables a las que se les aplicó el proceso *undermelt-quench* dieron como resultado en sus $g(r)$ s una curva representativa de un material amorfo en la que se aprecia una bimodalidad alrededor de los segundos vecinos, característica de las aleaciones metálicas amorfas. La bimodalidad característica de los amorfos metálicos es mas apreciable conforme aumenta la concentración de bismuto en el sistema. Mientras que el pico alrededor de los primeros vecinos ubicado en 3.3 Å va disminuyendo en altura; este pico es una reminiscencia del cristal $\beta PdBi_2$ ya que la distancia paladio-paladio en la celda unitaria corresponde a 3.3 Å.

Se observa que el cambio en las velocidades iniciales atómicas de la simulación y el cambio en la distribución atómica dentro de las superceldas influye poco en el cálculo de las propiedades electrónicas y vibracionales para una misma concentración. De ahí que el promedio de los cálculos de las muestras con diferentes condiciones iniciales es una buena aproximación.

Para los resultados obtenidos para la eDoS se ve en primer lugar que las fases polimórficas de cada concentración en fase amorfa parecen indistintas, es decir que el

carácter polimórfico se pierde en los amorfos. En la concentración $PdBi_2$ la eDoS al nivel de Fermi en ambas fases amorfas, α y β , presenta un incremento en comparación con la eDoS calculada para las fases cristalinas $\alpha PdBi_2$ y $\beta PdBi_2$. Esto es mas notable para la fase α . En la concentración $Pd_{50}Bi_{50}$ la eDoS al nivel de Fermi de la estructura amorfa presenta un incremento en comparación con la eDoS calculada para las fases cristalinas $\alpha Pd_{50}Bi_{50}$ y $\beta Pd_{50}Bi_{50}$. Esto es mas notable para la fase β . La eDoS al nivel de Fermi disminuye con el aumento de paladio en la concentración debido a que el principal contribuyente a la eDoS en esta zona es la banda p de del bismuto. El cálculo de la eDoS en $\beta PdBi_2$ cristalino dió como resultado eDoS similares a lo reportado experimentalmente.

Ahora analizando los resultados obtenidos para la vDoS se observa que el primer pico en la vDoS de todas las muestras amorfas permanece alrededor de 7 meV. El aumento de paladio en la concentración expande los rangos de energía y disminuye la densidad de estados vibracionales, y va haciendo mas difuso el hombro localizado alrededor de 14 meV y 18 meV de todas las concentraciones. Se pueden relacionar los picos de las vDoS cristalinas con el pico principal y el hombro de las vDoS de las muestras amorfas. De manera similar que para la eDoS, la vDoS de las fases polimórficas parecen indistintas, en decir que el carácter polimórfico se pierde en los amorfos. Se pudieron corregir los modos vibracionales negativos en $\beta PdBi_2$ cristalino. En el grupo de trabajo se realizaron simulaciones para la aleación cobre-zirconio con el mismo método, las cuales se comparan favorablemente con resultados experimentales, por lo que se espera que los resultados teóricos de la vDoS para el sistema paladio-bismuto, sean confiables y predictivos. El trabajo a futuro consiste en utilizar los cálculos realizados para estimar la temperatura critica superconductora de la aleación amorfa.

Apéndice A

Funciones termodinámicas y su relación con la eDoS y vDoS.

Dentro de la aproximación armónica en un sistema con N celdas unitarias, n átomos por celda, con ω_L la frecuencia mas grande de vibración y donde $F(\omega)$ es la densidad de estados vibracionales, se tiene que la contribución a algunas funciones termodinámicas debido a las vibraciones de la red, se pueden calcular de la siguiente manera [50]:

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) F(\omega) d\omega, \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) F(\omega) d\omega, \quad (\text{A.2})$$

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \operatorname{csch}^2 \frac{\hbar\omega}{2k_B T} F(\omega) d\omega, \quad (\text{A.3})$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right) F(\omega) d\omega. \quad (\text{A.4})$$

Donde ΔF es la energía libre de Helmholtz, ΔE es la energía interna, C_v es la capacidad calorífica a volumen constante y k_B es la constante de Boltzmann. En lo que se refiere a la eDoS, es posible tambien realizar la estimación de algunas propiedades

termodinámicas, ejemplo de ello es el cálculo de la C_v para metales a bajas temperaturas de la siguiente manera:

$$C_v = \frac{1}{N} \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F) T. \quad (\text{A.5})$$

Esta es la expresión para el calor específico electrónico en términos de la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi.

Bibliografía

- [1] Elliot S. R. Physics of amorphous materials, (John Wiley & Sons, 2007), 2nd edn.
- [2] Low Melting Point Alloys: A Review, Roshan Manoj A. K, Volume 08, Issue 04 (April – 2019). DOI:10.17577/IJERTV8IS040124
- [3] Burr, S.V. A preliminary study of the alloys palladium and bismuth, (Contribution to canadian mineralogy, 1942).
- [4] Okamoto, H. The Bi-Pd (Bismuth-Palladium) System. JPE 15, 191–194 (1994). <https://doi.org/10.1007/BF02646365>
- [5] Brasier J., Hume-Rothery W, he Equilibrium Diagram of the System Bismuth-Palladium, J. Less-Common Met., 1(2), 157-664 (1959). (Equi Diagram; Experimental).
- [6] Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials $\alpha - Bi_2Pd$ ($PdBi_2 - rt$) Crystal Structure. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1251701
- [7] Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials $\beta - Bi_2Pd$ ($PdBi_2$ ht) Crystal Structure. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0457487
- [8] Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials

- α - *BiPd*(*PdBi* rt) Crystal Structure. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1606834
- [9] Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials *BiPd* (*PdBi* ht) Crystal Structure. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1251008
- [10] Matthias B. T., Geballe T. H., and Compton V. B., Rev. Mod. Phys. 35 (1963) 1.
- [11] Zhuravlev N. and Zhdanov G. S., Zh Eksp. i Teoret. Fiz. 25, 485 (1953).
- [12] Alekseevskii N. E., Zhuravlev N. N., and ifanov I. I. I., Zh. Eksp. i Teoret. Fiz. 27, 125 (1954).
- [13] Zhuravlev N. N., Soviet Phys.—JETP 5, 1064 (1957).
- [14] Li H., Wang H., Gao W., Chen Z., Han Y., Zhu X., Tian M. Thickness Dependence of Superconductivity in Layered Topological Superconductor β -*PdBi*₂. *Nanomaterials* (Basel). 2021 Oct 24;11(26). <https://doi.org/10.3390/nano11112826>
- [15] Xu, X., Li, Y. and Chien, C.L. Anomalous transverse resistance in the topological superconductor β -*Bi*₂*Pd*. *Nat Commun* 13, 5321 (2022).
- [16] Alexandr I. Gusev, Andrej A. Rempel, Andreas J. Magerl Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds, 2001, Volume 47 ISBN : 978-3-642-07524-7.
- [17] Harald Ibach And Hans Lüth. Solid-State Physics. An Introduction to Principles of Materials Science. 4.a ed. Springer-Verlag, 2009.
- [18] Dhar, D, Statesofmatter. *Reson* 16, 1120–1131(2011). <https://doi.org/10.1007/s12045-011-0125-x>
- [19] Bernstein, Joel, Polymorphism in Molecular Crystals, 1st edn, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography (Oxford, 2007; online edn, Oxford Academic, 1 Jan. 2010). <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199236565.001.0001>, acceso el 2 Oct. 2023.

- [20] John M. Ziman. *Models of Disorder*. Cambridge University Press, 1979.
- [21] Yoshio Waseda. *The Structure of Non-Crystalline Materials*. McGraw-Hill Inc., 1980.
- [22] Rodríguez I. “Cálculo ab initio de propiedades estructurales y electrónicas en aleaciones de paladio”. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [23] G. Grinnvall, *Thermophysical properties of materials*, Enlarged and revised edition, The royal institute of technology Stockholm, elsevier science B.V, 1999.
- [24] Richard M. Martin. *Electronic Structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2008.
- [25] K. Burke, ABC of DFT, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697 April 10, 2007. <http://chem.ps.uci.edu/~kieron/dft/book/>
- [26] P. Hohenberg y W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Physical Review* 136 (3B), 1964, B864-B871.
- [27] Ab initio molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends Radu Iftimie, Peter Minary, and Mark E. Tuckerman *Authors Info Affiliations*.
- [28] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Molecular physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.
- [29] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of chemical physics*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984.
- [30] Loup Verlet, Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review* 156, (1967), 98. May 3, 2005. 102 (19) 6654-6659 <https://doi.org/10.1073/pnas.0500193102>
- [31] Rodríguez I. “Cálculo ab initio de propiedades estructurales y electrónicas en aleaciones paladio-hidrógeno (PdHx)”. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.

- [32] Santiago U., “Simulación de sistemas metálicos amorfos y porosos de elementos nobles.” Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [33] Hinojosa D. Estructura y propiedades de materiales complejos. La aleación Au-Ag. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [34] Density of bismuth (Bi): Data extracted from the Landolt-Börnstein book series and associated data bases. <https://materials.springer.com/interactive?systemId=29&propertyId=density&database=semiconductor>
- [35] Zhuravlev N.N., Structure of Superconductors. X Thermal, Microscopic and X-ray Investigation of the Bismuth-Palladium System. Soviet Physics JETP (translated from Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki) 5 (1957) 1064-1072.
- [36] Zhuravlev N.N., Physical-chemical investigation of some superconducting alloys of the Pd-Pb-Bi system (the PdBi-PdPb and PdBi₂-PdPb₂ sections). 31:4 (1976) 5-9.
- [37] Schubert K., Bhan S., Biswas T.K., Frank K., Panday P.K.: Einige Strukturdaten metallischer Phasen 13. Mitteilung. Naturwissenschaften 55 (1968) 542-543 (in German).
- [38] Gotze A., Sander J.M., Kohlmann H., Crystal structures and hydrogenation properties of palladium-rich compounds with elements from groups 12-16. Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences 71 (2016) 503-508 .
- [39] Ellner M. Crystal chemical investigation of the solid solutions of antimony and bismuth in palladium and platinum. Journal of Alloys and Compounds 436 (2007) 78-81.
- [40] Matthias Neubronner, Thomas Bodmer, Christof Hübner, Paul Bernd Kempa, Evangelos Tsotsas, Axel Eschner, Günther Kasperek, Fabian Ochs, Hans Müller-Steinhagen, Hans Werner, Martin H. Spitzner (2010) SpringerMaterials D6 Properties of Solids and Solid Materials VDI-Buch (VDI Heat Atlas) https://materials.springer.com/lb/docs/sm_nlb_978-3-540-77877-6_26 Accessed: 05-09-2023

- [41] Valladares A. A., in Glass Research Progress, edited by: Jonas C. Wolf and Luka Lange, Nova Science Publishers, Inc., 2008. Pp. 61-123
- [42] DMol3 Guide. Materials Studio 2016. 2016.
- [43] Fast Structure Simmulated Annealing, Users Guide, Release 4.0.0, San Diego, Molecular Simulations, Inc., Septiembre (1996).
- [44] S. Vosko, L. Wilk y M. Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". Canadian Journal of Physics 58 (8), 1980, pp. 1200-1211.
- [45] Pallikara I, Kayastha P, Skelton J.M, D Whalley L. The physical significance of imaginary phonon modes in crystals. Electronic Structure, Volume 4, Number 3,2022. doi 10.1088/2516-1075/ac78b3
- [46] R Xu et al 1992 J. Phys.: Condens. Matter 4 2389 DOI 10.1088/0953-8984/4/10/005
- [47] Ffluyi A, Indlekoler G and oclbnfen I990 J. No,r-Clysi. solids 1171118 336-9
- [48] Quiroga, F.B., Hinojosa-Romero, D., Valladares, A. The effect of negative pressures on the superconductivity of amorphous and crystalline bismuth. Sci Rep 12, 19278 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22261-6>
- [49] Villarreal S. Superconductivity in the Amorphous Cu_xZr_{1-x} System. An Ab Initio Approach. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, 2023
- [50] A.A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova. Theory of laticce Dynamics in the Harmonic Approximation. Ed. By Henry Ehrenreich, Frederick Seitz and David Turnbull. Second edition. Vol.3. Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Academic Press, Inc, 1971.