



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIOS COMPUTACIONALES DE CELDAS DE PALADIO PLATA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FÍS. OSCAR ALEJANDRO IBAÑEZ MARTÍNEZ

TUTORA PRINCIPAL:

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

COMITÉ TUTOR:

DR. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

DR. RICARDO MÉNDEZ FRAGOSO
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 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.

Dedicatoria

A mamá y papá, que me han apoyado incondicionalmente en todo, con cada parte de mi corazón les dedico el esfuerzo puesto para la realización de esta tesis.

A mi abuelita, mamá Coco, a quien siempre recuerdo con mucho amor y cariño.

Oscar Alejandro Ibañez Martínez

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

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

Declaración de Autoría

Yo, Oscar Alejandro Ibañez Martínez, hago constar que esta tesis titulada, “Estudios Computacionales de Celdas de Paladio Plata” 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.

Fís Oscar Alejandro Ibañez Martínez

Vo.Bo.

Dra. Renela Valladares Mc Nelis

Fecha: _____

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mi tutora, la Dra. Renela María Valladares Mc Nelis, por guiarme y apoyarme en este camino recorrido a lo largo de mis estudios de maestría, así como en el proceso de investigación y escritura que posibilitó la culminación de esta tesis. Asimismo agradezco al Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente por permitirme estar en el grupo de investigación que él lidera, facilitándome un lugar de trabajo, donde pasé la mayor parte de mis días una vez terminada la pandemia.

Agradezco también a mi comité tutor conformado por el Dr. Ricardo Méndez Fragoso (Facultad de Ciencias, UNAM) y al Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca (Instituto de Física, UNAM) por su tiempo y sus comentarios hechos al trabajo de investigación.

Gracias al Dra. Estrella Ramos (IQ, UNAM), al Dr. Raúl Esquivel (IF, UNAM), a la Dra. Jacqueline Quintana (IQ, UNAM) y a la Dra. Vicenta Sánchez (FC, UNAM), por su tiempo y comentarios para mejorar este trabajo.

Agradezco enormemente al Programa de Becas Nacionales del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, CONAHCyT, por la beca otorgada durante los dos años de duración del plan de estudios de la maestría para realizar mis estudios, sin la cual no hubiera podido realizar este objetivo académico.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, principalmente a la Facultad de Ciencias, en donde realicé mis estudios de licenciatura y maestría, así como por darme la oportunidad de formar parte de ella como ayudante de profesor de la Dra. Renela Valladares. Además le doy gracias al Instituto de Investigaciones en Materiales, lugar donde desarrollé gran parte de esta investigación y conocí personas, académicos y administrativos,

que contribuyeron directa o indirectamente a este trabajo. 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 para los seminarios grupales.

Especial agradecimiento al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, PCeIM, por permitirme continuar mi formación académica con un enfoque interdisciplinario, el cual contribuyó a enriquecer mi formación científica y humana.

Un gran agradecimiento a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, DGTIC, por dejarme realizar gran parte de las simulaciones numéricas en la supercomputadora de Miztli, bajo el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-131, con la cual se pudieron realizar cálculos más grandes y precisos, así como por su eficiente respuesta y solución a los problemas que en ocasiones se presentaban.

La presente investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT, a cargo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA, de la UNAM, en los proyectos IN116520 y IN118223.

Quiero mencionar y agradecer a mis íntimos amigos Erick y Juan, por formar parte de mi vida, tanto personal como académica, dándome ánimos y consejos desde hace más de diez años; son y seguirán siendo sumamente importantes para mi. Igual agradezco a mi amiga Adriana que a pesar de la distancia, sé que puedo contar contigo para los buenos y malos momentos. A Gerardo, que al iniciar y terminar el posgrado juntos surgió un fuerte vínculo de amistad. A Samantha, que sin lugar a dudas se convirtió en una de mis personas más cercanas y queridas en muy poco tiempo.

Además, agradezco y muestro mi aprecio a todos mis compañeros y grandes amigos del Vallaclan: Dr. David Hinojosa, Dr. Isaías Rodríguez, M.C. Alejandro de León, Gerardo Antonio, Edgar Saynez, Flor Quiroga, Sebastián Vilchis y Salvador Villarreal por su amistad y por todas esas tardes de trabajo y de aprendizajes, pero también de risas y pláticas, que hicieron menos pesado el trabajo de la maestría.

Por otro lado, doy las gracias a mis amigos que hice en la Facultad de Ciencias: Samuel, Emiliano, Alejandro y Mariana, que hasta el día de hoy seguimos viviendo experiencias juntos. A mis amigas en la maestría Saret y Mariana que junto con los miembros del Vallaclan, tuvimos una bonita convivencia, dentro y fuera del posgrado.

Finalmente, a TODA mi familia, le agradezco todo el soporte y cariño que me ha brindado a lo largo de toda mi vida. En especial, quiero agradecer infinitamente a mi papá Edgar y mi mamá Verónica ya que nunca me ha faltado nada, y que sin ustedes lo que he logrado hasta ahora no hubiera sido posible. No tengo como agradecerles y espero que estas palabras puedan expresar al menos un poco de lo que siento; a ustedes les dedico este trabajo. A mis hermanos Eduardo y Jesús con los que he crecido y madurado. A mi abuelita, mamá Coco, que aunque ya no estés presente, te llevo a ti y a tus enseñanzas siempre conmigo en mi memoria y en mi corazón. A todos los quiero mucho, con todo mi ser, y siempre estaré para ustedes.

“ La vida de cada hombre es un camino hacia sí mismo, el intento de un camino, el esbozo de un sendero...” **Hermann Hesse.**

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Notación

- **DFT**: Density Functional Theory
- **LDA**: Local-density approximation
- **VWM**: Vosko Wilk Nusair
- **MD**: Molecular Dynamics
- **NVT**: Número de partículas, Volumen y Temperatura constantes
- **DNP**: Double Numercial basis with Polarization functions
- **eDoS**: electronic Density of States
- **vDoS**: vibrational Density of States
- **RDF**: Radial Distribution Function
- **PDF**: Pair Distribution Function

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Abstract

Facultad de Ciencias

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

MSc. Materials Science and Engineering

Computational Studies of Palladium-Silver Cells

by Fis. Oscar Alejandro Ibañez Martínez

In this project, computational simulations of palladium-silver amorphous cells were conducted at concentrations of $Pd_{100-x}Ag_x$ with $x = 50, 30, 15, x\%$ at, using the undermelt-quench method. Additionally, the obtained cells were hydrogenated to reach an 80% hydrogen concentration with respect to the amount of metal to produce palladium-silver-hydrogen amorphous cells in order to analyze the structural, electronic and vibrational changes induced by hydrogen in the metallic alloy. Furthermore, ordered hydrogenated cells were constructed, with the metallic atoms in the FCC crystalline sites and the hydrogens in both octahedral and tetrahedral interstitial sites, with the same atomic concentration as the amorphous hydrogenated cells. The simulations were performed using the DMol3 code employing Density Functional Theory (DFT). The research characterized the structures of the mentioned systems through Radial Distribution Functions, where a bimodality was found in the second peak for the metallic cells, characteristic of metallic amorphous systems, which is lost after hydrogenation. The Electronic Density of States (eDoS) was also calculated for all cells, revealing that the $D(E_F)$ decreases in hydrogenated alloys compared to those that are not, indicating a decrease in conductivity. Similarly, the Vibrational Density of States (vDoS) was calculated, showing that hydrogen induces the appearance of high-frequency vibrations.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Resumen

Facultad de Ciencias

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Estudios Computacionales de Celdas de Paladio Plata

por Fís. Oscar Alejandro Ibañez Martínez

En este proyecto se trabajó con simulaciones computacionales de celdas paladio-plata amorfas en concentraciones de $Pd_{100-x}Ag_x$ con $x = 50, 30, 15, x\% at$, usando el método *undermelt-quench*. Asimismo se hidrogenaron las celdas obtenidas hasta llegar a una concentración de 80% de hidrógeno con respecto a la cantidad de metal para producir celdas de paladio-plata-hidrógeno amorfas con el fin de analizar los cambios estructurales, electrónicos y vibracionales inducidos por el hidrógeno en la aleación metálica. Se construyeron además, celdas hidrogenadas ordenadas, con los átomos metálicos en los sitios cristalinos FCC y los hidrógenos tanto en los sitios intersticiales octaédricos, como en los tetraédricos, con la misma concentración atómica de las celdas hidrogenadas amorfas. Las simulaciones se hicieron utilizando el código DMol³ utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). En la investigación se caracterizaron las estructuras de los sistemas mencionados a través de las Funciones de Distribución Radial, donde se encontró una bimodalidad en el segundo pico para las celdas metálicas, característica de los sistemas amorfos metálicos, la cual se pierde después de hidrogenar. También se calculó la Densidad de Estados electrónicos (eDoS) para todas las celdas, encontrando que la $D(E_F)$ disminuye en las aleaciones hidrogenadas comparado con las que no lo están, indicando una disminución en la conductividad. De la misma manera se calcularon la Densidad de Estados vibracionales (vDoS), donde se observa que el hidrógeno provoca la aparición de vibraciones de alta frecuencia.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Índice general

Agradecimientos	v
Abstract	XI
Resumen	XIII
1 Introducción	1
§1.1 Sistema paladio-plata	3
§1.2 Sistema paladio-plata-hidrógeno	6
2 Marco teórico	9
§2.1 Ecuación de Schrödinger	9
§2.2 La Teoría de Funcionales de la Densidad	11
§2.2.1 Densidad electrónica	11
§2.2.2 Teoremas de Hohenberg–Kohn	12
§2.2.3 Ecuaciones de Kohn y Sham	15
§2.3 Dinámica Molecular <i>ab initio</i>	18
§2.4 DFT en el código <i>DMol³</i>	19
3 Sólidos	23
§3.1 Sólidos Cristalinos	24
§3.2 Amorfos	27
§3.3 Propiedades y caracterización	28
§3.3.1 Propiedades estructurales	29
§3.3.2 Propiedades electrónicas (eDoS)	31
§3.3.3 Propiedades vibracionales (vDoS)	33

4	Método y resultados	35
§4.1	Celdas metálicas	36
§4.1.1	Celdas amorfas	36
§4.1.2	Resultados y análisis	40
§4.2	Celdas hidrogenadas	48
§4.2.1	Celdas metálicas amorfas hidrogenadas	48
§4.2.2	Resultados y análisis	50
§4.2.3	Celdas ordenadas hidrogenadas	59
§4.2.4	Resultados y análisis	62
§4.3	Comparación de los resultados	75
5	Conclusiones	81

Índice de figuras

1.1	Diagrama de fases de la aleación $Pd_{100-x}Ag_x$	4
1.2	Parámetros de red de la solución sólida $Pd - Ag$	5
1.3	Diagrama de fases de la aleación $Pd - Ag - H$. $H/(Ag + Pd)$ vs $Ag \% at.$	7
1.4	Diagrama de fases de la aleación $Pd - Ag - H$. Parámetro de red vs $Ag \% at.$	8
2.1	Esquema del método autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.	20
3.1	Representación de puntos ordenados en forma de $Panal.$	24
3.2	Representación de una celda unitaria cúbica simple y una cúbica centrada en las caras.	25
3.3	Representación de los átomos vecinos a un átomo dentro de un cristal	26
3.4	Representación de átomos acomodados en los sitios intersticiales octaédricos y tetraédricos dentro de una celda FCC.	27
3.5	Representación de un sólido amorfo.	28
3.6	Esquema de $\rho(r)$ para un amorfo.	31
4.1	Superceldas iniciales construidas con estructura diamante para las aleaciones $Pd_{100-x}Ag_x(x \% at)$	36
4.2	Proceso <i>undermelt-quench</i> para la celda $Pd_{85}Ag_{15}$	38
4.3	Proceso de optimización geométrica para la celda $Pd_{85}Ag_{15}$	38
4.4	Superceldas amorfas metálicas del sistema $Pd_{100-x}Ag_x(x \% at)$	40
4.5	Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{50}Ag_{50}$.	41
4.6	Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{70}Ag_{30}$.	41
4.7	Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{85}Ag_{15}$.	42
4.8	eDoS totales debido a los orbitales s , p y d de las celdas metálicas amorfas. . .	43
4.9	eDoS para los sistemas amorfos $Pd_{100-x}Ag_x$ con $x = 50, 30, 15$	44

4.10	eDoS por elemento de las celdas metálicas amorfas.	45
4.11	vDoS totales de las celdas metálicas amorfas.	46
4.12	vDoS para los sistemas amorfos $Pd_{100-x}Ag_x$ con $x = 50, 30, 15$	47
4.13	Superceldas amorfas metálicas hidrogenadas del sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$	50
4.14	Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$	51
4.15	Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$	51
4.16	Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$	52
4.17	eDoS totales y de los orbitales s , p y d de las celdas metálicas amorfas hidrogenadas.	53
4.18	eDoS para los sistemas amorfos metálicos hidrogenados $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$	55
4.19	eDoS por elemento de las celdas metálicas amorfas hidrogenadas.	56
4.20	vDoS totales de las celdas metálicas amorfas hidrogenadas.	57
4.21	vDoS para los sistemas amorfos $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$	58
4.22	Hidrógeno en sitios octaédricos.	59
4.23	Hidrógeno en sitios tetraédricos.	60
4.24	Superceldas ordenadas del sistema $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$	61
4.25	Superceldas ordenadas del sistema $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$	61
4.26	Superceldas ordenadas del sistema $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$	61
4.27	Superceldas ordenadas metálicas hidrogenadas del sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$	62
4.28	Funciones de distribución de pares y radial de los sistemas ordenados Oct $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$	63
4.29	Funciones de distribución de pares y radial de los sistemas ordenados Tet $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$	64
4.30	eDoS totales y de los orbitales s , p y d de las celdas metálicas ordenadas Oct.	67
4.31	eDoS totales y de los orbitales s , p y d de las celdas metálicas ordenadas Tet.	68
4.32	eDoS para los sistemas ordenados metálicos hidrogenados Oct $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$	69
4.33	eDoS para los sistemas ordenados metálicos hidrogenados Tet $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$	69
4.34	eDoS por elemento de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Oct.	70

4.35 eDoS por elemento de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Tet.	71
4.36 vDoS totales de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Oct.	72
4.37 vDoS totales de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Tet.	73
4.38 vDoS para los sistemas ordenados Oct $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$	74
4.39 vDoS para los sistemas ordenados Tet $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$	74
4.40 eDoS para los sistemas $Pd_{50}Ag_{50}$	76
4.41 eDoS para los sistemas $Pd_{70}Ag_{30}$	76
4.42 eDoS para los sistemas $Pd_{85}Ag_{15}$	77
4.43 vDoS para los sistemas $Pd_{50}Ag_{50}$	78
4.44 vDoS para los sistemas $Pd_{70}Ag_{30}$	78
4.45 vDoS para los sistemas $Pd_{85}Ag_{15}$	79

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Índice de tablas

1.1	Propiedades importantes de <i>Pd</i> y <i>Ag</i>	3
4.1	Parámetros de las celdas metálicas inestables construidas	37
4.2	Temperaturas alcanzadas en el proceso de Dinámica Molecular.	37
4.3	Posición del primer y segundo pico de la PDF del sistema amorfo.	42
4.4	Parámetros de las celdas amorfas metálicas hidrogenadas construidas.	49
4.5	Posición del primer y segundo pico de la PDF del sistema amorfo hidrogenado.	52
4.6	Densidad de estados obtenida en el nivel de Fermi para las celdas metálicas e hidrogenadas.	54
4.7	Parámetros de las celdas ordenadas metálicas hidrogenadas	60
4.8	Posición de los picos de la PDF del sistema ordenado Oct.	65
4.9	Posición de los picos de la PDF del sistema ordenado Tet.	66

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 1

Introducción

La clasificación y caracterización de la materia en sus distintas fases a partir de sus propiedades macroscópicas y microscópicas es fundamental para un óptimo aprovechamiento de los recursos existentes, así como para la creación de nuevos materiales que permitan satisfacer nuestras necesidades diarias como seres humanos.

En la exploración de nuevos materiales, la mecánica cuántica se presenta como uno de los campos más importantes, en virtud de que es una herramienta muy potente que permite estudiar propiedades de naturaleza molecular y atómica a través del desarrollo de trabajos experimentales y teóricos. A su vez, el desarrollo de computadoras con mayor capacidad de procesamiento ha permitido la investigación más detallada de sistemas cada vez más complejos. En particular, el estado sólido de la materia es uno de los campos con mayor relevancia debido a su vasta variedad de aplicaciones en distintos campos como son la electrónica, la óptica, industria energética, etc. Dentro del estudio del estado sólido, los materiales cristalinos han abarcado gran parte del interés de los científicos a lo largo del tiempo debido a que su naturaleza periódica permite su análisis, ya sea experimental o teórico, con una dificultad menor comparado con sistemas no periódicos.

A pesar de la complicación de su estudio, la gran mayoría de los materiales encontrados no presentan periodicidad. Esto ha llevado a que también se vayan desarrollando diversas técnicas para tratar con sistemas no periódicos, tal y como son los materiales amorfos. Un grupo particularmente importante dentro de los materiales amorfos es el de los metales amorfos.

Una de las aleaciones metálicas de gran interés es la aleación de paladio-plata debido a su gran variedad de aplicaciones industriales, como por ejemplo, su utilidad en la separación y enriquecimiento de hidrógeno, así como en el almacenamiento de este último [1, 2]. Otra característica importante es que el sistema cristalino paladio-plata-hidrógeno es superconductor [3]. El objetivo del presente trabajo de investigación es estudiar las propiedades electrónicas, vibracionales y estructurales de la aleación amorfa de paladio-plata $Pd_{100-x}Ag_x$ en tres diferentes concentraciones atómicas $x = 50, 30, 15$ con $x\%$ at, utilizando simulaciones computacionales de primeros principios (*ab initio*). Se efectúa este estudio a través del cálculo de la distribución de estados electrónicos y vibracionales y la función de distribución de pares. Posteriormente, se le agrega hidrógeno a estas aleaciones, obteniendo el sistema paladio-plata-hidrógeno amorfo con la finalidad de compararlo con el sistema no hidrogenado. Por último, se construyen también celdas de paladio-plata-hidrógeno ordenadas con el propósito de estudiar el cambio en las propiedades mencionadas entre los sistemas amorfos y ordenados.

Hipótesis: La incorporación de hidrógeno en celdas amorfas de paladio-plata con diferentes concentraciones de plata ($Pd_{100-x}Ag_x$) puede inducir cambios significativos en las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de las aleaciones metálicas. Se espera que las celdas hidrogenadas presenten también modificaciones en su estructura atómica, así como cambios en la densidad de estados electrónicos y vibracionales. Por último se esperarían cambios de estas propiedades entre las celdas hidrogenadas ordenadas y las celdas hidrogenadas amorfas.

La estructura de este trabajo se organiza de la siguiente manera: En el primer capítulo se presenta una visión general con algunos datos de gran importancia sobre las aleaciones $Pd - Ag$ y $Pd - Ag - H$ utilizados para la realización de esta investigación. En el segundo capítulo se desarrolla la Teoría de las Funcionales de la Densidad y la Dinámica Molecular *ab initio*, las cuales se utilizan como base en el código utilizado, *DMol³*. En el tercer capítulo se examinan propiedades y caracterización tanto de los sólidos amorfos como de los sólidos cristalinos. En el cuarto capítulo se muestran los métodos seguidos para el estudio de la aleación metálica amorfa antes y después de la hidrogenación así como la construcción de los sistemas hidrogenados ordenados. En este mismo capítulo se presentan con detalle los resultados obtenidos. Finalmente, el quinto capítulo reúne las conclusiones derivadas del trabajo.

1.1. Sistema paladio-plata

Todos los elementos químicos están ordenados de manera creciente de acuerdo al número atómico (Z) en la Tabla Periódica, donde además se clasifican manteniendo un criterio de similitud entre sus propiedades. Las filas se denominan como periodos, y las columnas como grupos.

En particular, el paladio $Z = 46$ y la plata $Z = 47$ pertenecen a la familia de los elementos/metales de transición, que van desde el grupo 3 al 12, y tienen propiedades químicas y físicas muy similares debido a que se encuentran uno a lado del otro en la Tabla Periódica. También son parte de los llamados metales nobles o metales preciosos conformados por la plata (Ag), el oro (Au), el paladio (Pd), el platino (Pt), el rodio(Rh), el iridio (Ir), el rutenio (Ru) y el Osmio(Os). Estos elementos se caracterizan por tener densidades altas, temperaturas de fusión altas, reflectividad óptica, propiedades catalíticas y resistencia a la corrosión [4].

A continuación, en la Tabla 1.1 se muestran algunas características de la plata y el paladio.

Tabla 1.1: Propiedades importantes de *Pd* y *Ag* [5]

Elemento	Z	Radio Atómico[<i>pm</i>]	Masa Atómica[<i>u</i>]	Densidad Sólido[<i>g/cm</i> ³]	Parámetro de Red[<i>pm</i>]
Ag	47	134	107.8682	10.50	408.61
Pd	46	128	106.42	12.00	389.01

Ambos elementos puros presentan una estructura cristalina Cúbica Centrada en las Caras (FCC por sus siglas en inglés Face-Centered Cubic). La plata (y sus aleaciones) es utilizada para contactos eléctricos, baterías y joyería entre muchas otras aplicaciones. Es excepcionalmente dúctil y posee la mayor conductividad térmica y eléctrica entre todos los metales nobles. Presenta una resistencia alta a las reacciones con oxígeno a temperatura ambiente, así como a los ácidos orgánicos. Por otro lado, el paladio (y sus aleaciones) se utiliza en la industria de la joyería, como catalizador en reacciones químicas, en capacitores y se emplea en la producción de hidrógeno con un alto grado de pureza [4, 6].

Al combinarse el paladio y la plata para formar una aleación, esta sigue teniendo una estructura FCC en su fase sólida, tal como sus elementos por separado. También se pueden encontrar soluciones líquidas, así como una zona de coexistencia sólido-líquido para todas las concentraciones, como se muestra en el diagrama de fases mostrado en la figura 1.1. El sistema también puede alcanzar una fase gaseosa y tiene una miscibilidad completa para todas las concentraciones. Esta aleación es utilizada para la creación de membranas que permiten separar el hidrógeno de otros gases [7], así como para sensores y almacenamiento de gas H_2 [8, 9], entre otras aplicaciones. En el presente se trabajó con la aleación en la fase sólida, alcanzando temperaturas en el proceso de amorfización del material, el cual se explicará en la sección 4, por debajo de la línea del solidus.

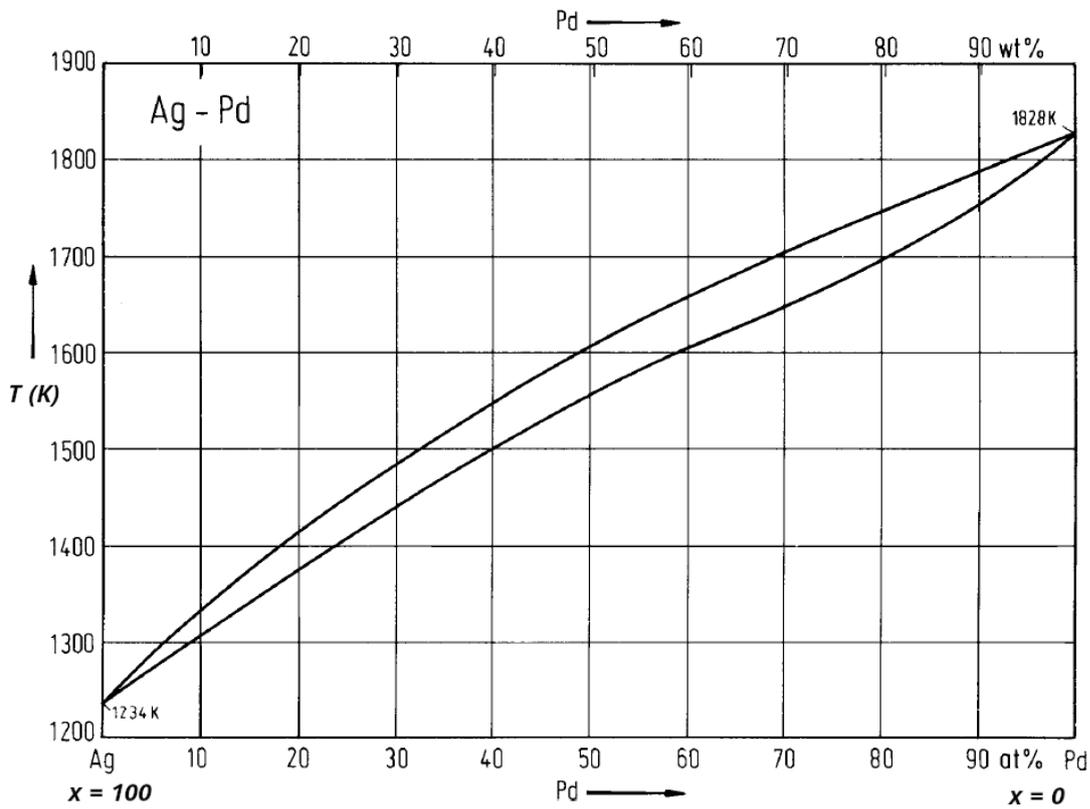


Figura 1.1: Diagrama de fases de la aleación $Pd_{100-x}Ag_x$. Imagen obtenida de Landolt-Börnstein [10].

Para un correcto estudio sobre la aleación $Pd_{100-x}Ag_x$ (x % at) es necesario conocer su densidad para cada concentración, a fin de emular un entorno atómico realista. Utilizando los parámetros de red experimentales recopilados en el trabajo de Karakuya y Thompson [11] (Figura 1.2) y conociendo además que la estructura cristalina es FCC y tiene 4 átomos, con parámetro de red a , se puede determinar la densidad de la aleación a través de la siguiente ecuación 1.1

$$\rho = \frac{4}{a^3} \frac{xM_{Pd} + (100 - x)M_{Ag}}{100} \frac{1}{0.6023}, \quad (1.1)$$

con x el porcentaje atómico de paladio y M_{Pd} y M_{Ag} las masas de los elementos. ρ queda expresado en g/cm^3 por el factor de conversión $\frac{1}{0.6023}$.

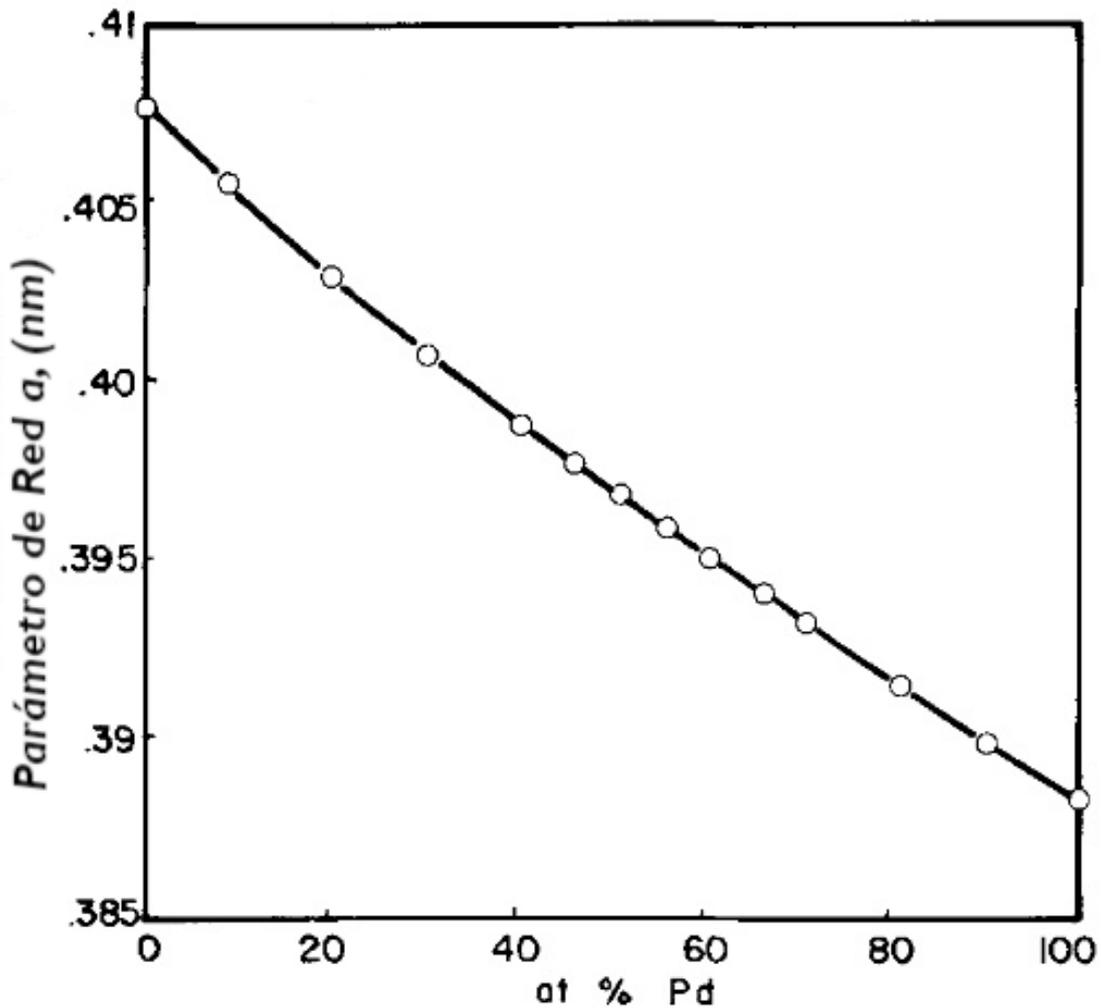


Figura 1.2: Parámetros de red de la solución sólida $Pd - Ag$.
Imagen obtenida de Karakuya y Thompson [11].

1.2. Sistema paladio-plata-hidrógeno

El hidrógeno $Z = 1$ es un elemento no metálico, y es el más abundante en el universo. En condiciones de temperatura y presiones ambiente se encuentra en forma de gas diatómico H_2 . Tiene una masa atómica de 1.00784 u y una electronegatividad de 2.20 [5]. Al hidrógeno se le conoce como un portador de energía, ya que no existe de forma aislada en la naturaleza, sino proviene de otras fuentes de energía. Sin embargo, para utilizarse en celdas de combustible de manera masiva hay que encontrar maneras más eficientes de producirlo, almacenarlo y distribuirlo [12], por lo que se ha recurrido a aleaciones metálicas que puedan contenerlo.

Las aleaciones metal-hidrógeno han sido ampliamente estudiadas a través de los años, ya que tienen diversas aplicaciones y un margen de estudio grande en ciencias básicas. Las membranas fabricadas con paladio se utilizan para la separación y purificación de hidrógeno puro. La aleación del paladio con la plata incrementa la capacidad de las membranas para permear el hidrógeno. Además aumenta su resistencia mecánica, ya que las expansiones y contracciones provocadas por la hidrogenación y deshidrogenación son menos notorias en la aleación de $Pd - Ag$, ya que los átomos de plata aumentan previamente el parámetro de red del material [13]. Por otro lado, aunque el paladio tiene una gran capacidad para absorber hidrógeno a temperatura ambiente, la aleación $Pd - Ag$ tiene una capacidad de solubilidad aún mayor, a pesar de que el hidrógeno es casi insoluble en la plata pura, lo que lo vuelve ideal para almacenar mayor cantidad de H para celdas de combustible, metiéndose en los sitios intersticiales de la red FCC [14, 15].

Otra propiedad interesante es el descubrimiento de superconductividad en el sistema $Pd - H$ [16]. Posteriormente al hallazgo de superconductividad en el $Pd - H$, se realizaron estudios en aleaciones de paladio con metales nobles (Ag, Au y Cu) hidrogenadas, y se encontró que la temperatura de transición superconductor T_c alcanza un valor mayor en comparación con la del paladio puro ($T_c = 8.8 K$ [16]). Se sabe que la aleación $Pd_{70}Ag_{30}$ hidrogenada es superconductor en su fase cristalina. En particular, en la proporción de 0.8 átomos de hidrógeno por cada átomo de metal, tiene un valor máximo de temperatura de transición superconductor: $T_c = 15.6 K$ [3].

En la aleación $Pd - H$ se pueden encontrar dos fases cristalinas FCC (o una combinación de ambas) a temperatura ambiente, la fase α y la fase β [17]. Esto se sigue conservando en la aleación $Pd - Ag - H$. La fase α se presenta cuando se tiene una cantidad de hidrógeno muy baja. En cambio, la fase β corresponde a un número mayor de átomos de hidrógeno en la aleación. También existe una fase intermedia $\alpha + \beta$. La cantidad de hidrógeno necesaria para pasar de una fase a otra depende de la cantidad de plata. En la figura 1.3, se presenta un diagrama de fases, en el cual, la razón entre el hidrógeno y la cantidad de átomos de metal $H/(Pd + Ag) = H/M$ se grafica como función de la concentración de plata. Se observan las líneas denominadas como α_{max} y β_{min} que representan la isoterma, a temperatura ambiente, del límite superior e inferior, respectivamente, para el cambio de fase. Después de 27% de plata se pierde la distinción entre fases de alta y baja hidrogenación. La línea γ muestra el punto crítico de la separación entre las fases α y β . Por último, la línea δ representa la transición paramagnética a diamagnética del material [18].

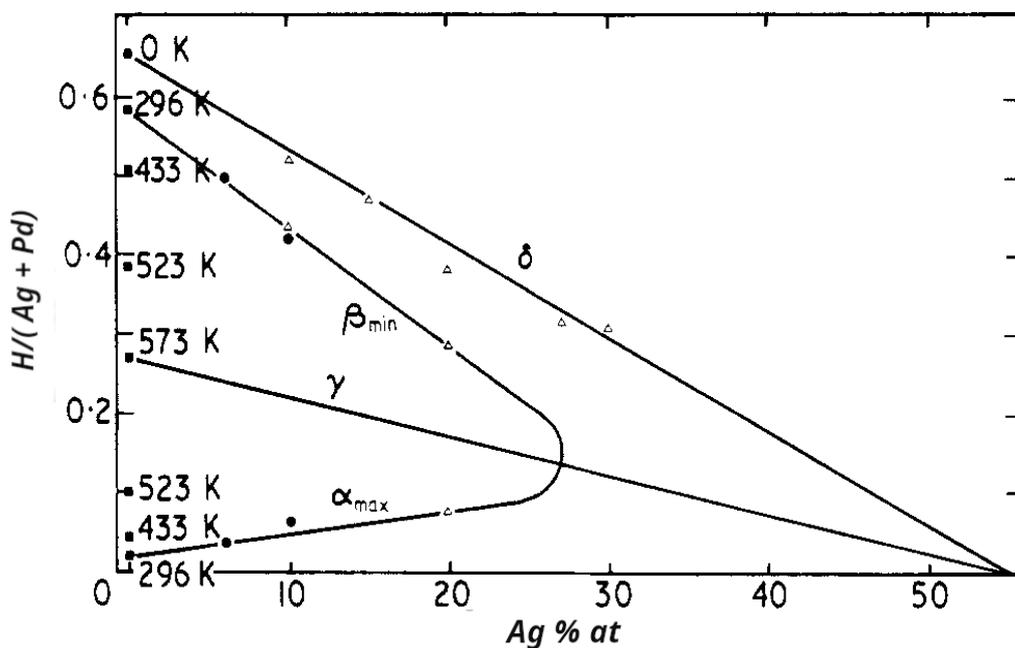


Figura 1.3: Diagrama de fases de la aleación $Pd - Ag - H$. $H/(Ag + Pd)$ vs $Ag\% at$. Las líneas α_{max} y β_{min} representan el contenido crítico de hidrógeno para cada fase a 296K. γ muestra el punto crítico de la separación de fases. δ representa la transición paramagnética a diamagnética. Imagen obtenida de Carlow & Meads [18].

Ahora, en la Figura 1.4, se muestra otro diagrama de fases, esta vez graficando el parámetro de red del cristal como función de la concentración de plata. El parámetro de red crece conforme se agrega plata. El cambio de fases $\alpha \rightarrow \beta$, que se da al agregar más hidrógeno al sistema, también conlleva una expansión de la celda. Nuevamente se indican las líneas α y β , correspondientes a la isoterma de cambio de fase a temperatura ambiente.

En el presente trabajo se van a investigar y estudiar las propiedades electrónicas y vibracionales obtenidas al amorfizar las aleaciones $Pd - Ag$ y $Pd - Ag - H$. Se calcularán además, estas mismas propiedades en sistemas *ordenados* con las concentraciones antes mencionadas (de cada elemento) utilizadas en las celdas amorfas.

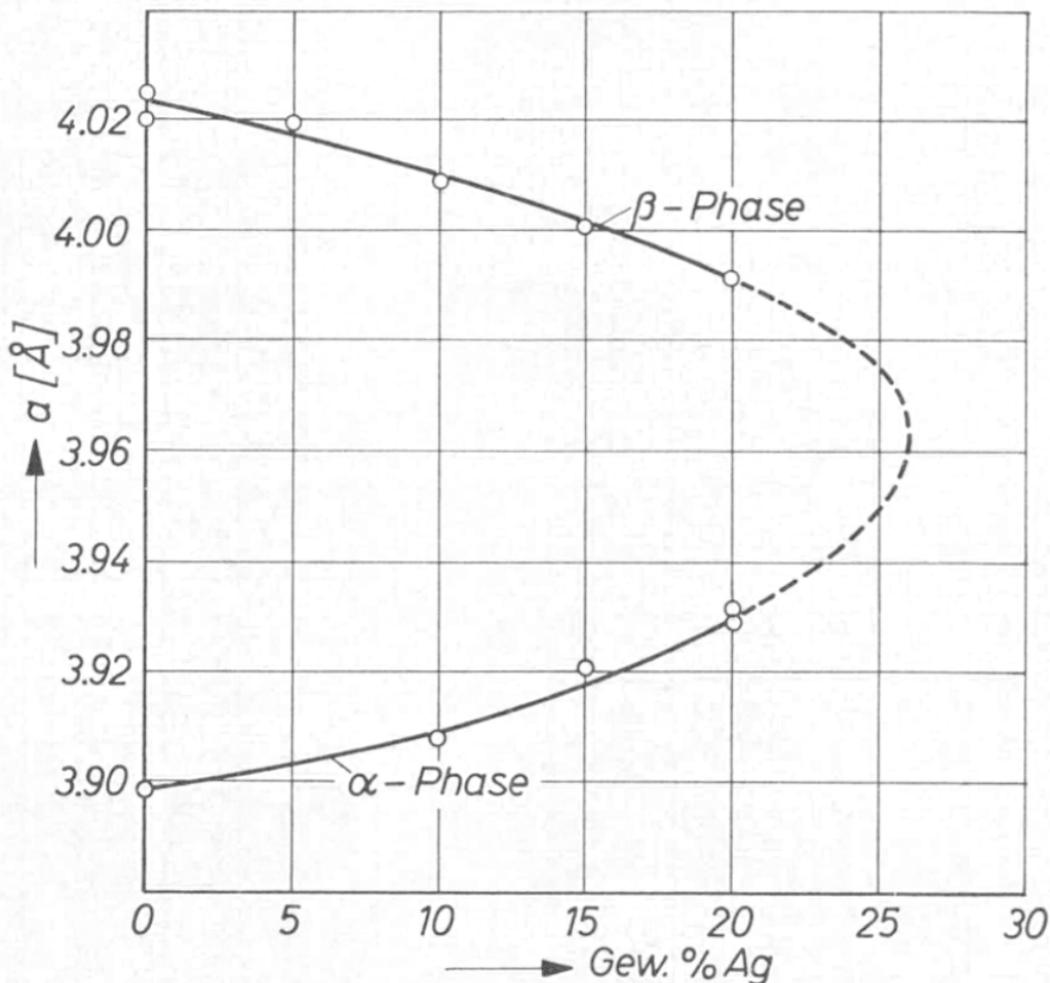


Figura 1.4: Diagrama de fases de la aleación $Pd - Ag - H$. Parámetro de red vs $Ag\% at.$ α y β representan el contenido crítico de hidrógeno para las fases a temperatura ambiente. Imagen obtenida de Brodowsky & Poeschel [19].

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo describe la evolución temporal de los sistemas cuánticos. Para el caso de una partícula con masa m dentro de un potencial V , la ecuación de Schrödinger es

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ es la función de onda de una partícula localizada en \mathbf{r} al tiempo t . Para los sistemas donde el potencial no depende del tiempo, es posible separar la función de onda en una parte espacial y una temporal [20]

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})T(t), \quad (2.2)$$

Si se define el operador Hamiltoniano como $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$ para obtener la energía total del sistema (energía cinética y energía potencial), entonces, la ecuación de Schrödinger estacionaria o independiente del tiempo para una partícula queda como una ecuación de eigenvalores

$$\hat{H}_{es}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

donde E es la energía del sistema.

Para sistemas donde hay N electrones de masa m y M núcleos (que pueden ser distintos cada uno con su propia masa, m_α), el Hamiltoniano \hat{H} queda de la siguiente manera

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha}^M \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{\alpha\beta}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{\alpha i}}, \quad (2.4)$$

donde $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|$ es la distancia entre el núcleo α -ésimo y el núcleo β -ésimo, $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre el electrón i -ésimo y el electrón j -ésimo y $\mathbf{r}_{\alpha i} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|$ es la distancia entre el núcleo α -ésimo y el electrón i -ésimo. El primer término del Hamiltoniano corresponde a la energía cinética de los núcleos, el segundo a la energía cinética de los electrones, el tercero a la interacción núcleo-núcleo, el cuarto a la interacción electrón-electrón y el quinto a la interacción núcleo-electrón [21]. Asimismo la función de onda del sistema queda como $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$.

Por lo tanto, aplicando el operador \hat{H} a la función de onda del sistema se obtiene la energía del sistema. No obstante, resolver la ecuación exacta para un material real es imposible, debido al gran número de átomos que lo forman. Por lo que es necesario hacer algunas aproximaciones para realizar los cálculos.

Debido a que los núcleos atómicos son mucho más masivos que los electrones, el término de la energía cinética de los núcleos en el Hamiltoniano (ecuación 2.4) se puede despreciar y por tanto es razonable suponer a los núcleos fijos. Además, el término de la interacción núcleo-núcleo se vuelve constante para cada configuración nuclear, ya que el término $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$ no cambia al fijarse las posiciones nucleares. A los razonamientos anteriores, se les conoce como la aproximación Born-Oppenheimer [21, 22], la cual permite escribir el Hamiltoniano con los términos restantes de la ecuación 2.4

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + V_{NN}, \quad (2.5)$$

donde

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{\alpha i}}, \quad (2.6)$$

y

$$V_{NN} = \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{4\pi\epsilon_0\mathbf{r}_{\alpha\beta}}. \quad (2.7)$$

Dado que el término 2.7 es constante, no afecta a las eigenfunciones del operador y solamente se agrega a los eigenvalores, lo que permite quedarse con una ecuación de Schrödinger puramente electrónica

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}. \quad (2.8)$$

con ψ_{el} la función de onda electrónica, la cual ya no tiene como variables a las posiciones nucleares, y solo depende de ellas paramétricamente, es decir, que para cada disposición nuclear se tiene una ψ_{el} .

Ahora, tomando en cuenta que cada vector de posición consta de 3 coordenadas espaciales, se tiene una ecuación de $3N$ variables, la cual sigue siendo muy complicada de enfrentar. Una de las opciones para resolver esta dificultad es con el uso de la densidad de carga electrónica a través de La Teoría de Funcionales de la Densidad.

2.2. La Teoría de Funcionales de la Densidad

2.2.1. Densidad electrónica

De ahora en adelante se referirá a la función de onda electrónica del sistema de N electrones como $\psi_{el} \equiv \psi$. La probabilidad de encontrar al sistema dentro de las coordenadas espaciales entre $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ y $(\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N)$ está dada por

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.9)$$

La ecuación 2.9 es la probabilidad simultánea de encontrar al electrón 1 en \mathbf{r}_1 , al electrón 2 en \mathbf{r}_2 y así de manera análoga para cada uno de los N electrones en su volumen infinitesimal respectivo. Como la función de onda está normalizada, la integración sobre todo el espacio de la probabilidad 2.9 es igual a uno. El término $|\psi|^2$ es lo que se conoce como densidad de probabilidad.

Ahora, para calcular la probabilidad de encontrar al electrón 1 dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$, no es de interés saber exactamente dónde se encuentran el resto de los $N - 1$ electrones, por lo que hay que tomar en cuenta todas sus posibles localizaciones, esto es, la integral sobre todo el volumen de ψ de los electrones 2 hasta N [21]

$$\left[\int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \right] d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

Dado que los electrones son partículas indistinguibles entre sí, la ecuación 2.10 se puede aplicar a cualquier electrón del sistema. Como el sistema tiene N electrones, entonces la probabilidad de encontrar un electrón en $d\mathbf{r}$ es N veces la ecuación 2.10. Por otro lado, el número de electrones por unidad de volumen en un estado dado es la densidad electrónica, lo que es equivalente a obtener la densidad de probabilidad de encontrar un electrón alrededor de \mathbf{r}

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.11)$$

Es importante notar que la expresión 2.11 es una función que solamente depende de 3 variables espaciales. Además, por definición, se cumple que [23]

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.12)$$

2.2.2. Teoremas de Hohenberg–Kohn

Considerando un sistema donde los electrones están sujetos a un potencial externo, como el de los electrones alrededor de núcleos fijos, se puede reescribir el término de interacción núcleo-electrón de la ecuación 2.6

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{\alpha}}. \quad (2.13)$$

Reescribiendo el Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}} + \sum_i^N v_{ext}(\mathbf{r}_i). \quad (2.14)$$

La Teoría de Funcionales de la Densidad está basada en los teoremas de Hohenber y Kohn publicados en 1964 [24]:

- **Teorema I.** Para cualquier sistema de partículas que interactúan dentro de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_i^N v_{ext}(\mathbf{r}_i)$, dicho potencial está determinado unívocamente, excepto por una constante, por la densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$.
- **Demostración:** La demostración se sigue de reducción al absurdo. Suponiendo dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} que difieren en más que una constante, los cuales originan la misma densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$; los Hamiltonianos formados por estos potenciales externos H y H' son distintos solamente en los potenciales externos, y por tanto, cada uno tiene su función de onda del estado base, $\Psi(\mathbf{r})$ y $\Psi'(\mathbf{r})$, con su correspondiente energía basal $\langle \Psi|H|\Psi \rangle = E_0$ y $\langle \Psi'|H'|\Psi' \rangle = E'_0$, donde $E_0 \neq E'_0$. Utilizando Ψ' como función prueba, se tiene que

$$\begin{aligned}
E_0 &< \langle \Psi'|H|\Psi' \rangle = \langle \Psi'|H'|\Psi' \rangle + \langle \Psi'|H - H'|\Psi' \rangle \\
&= E'_0 + \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N [V_{ext} - V'_{ext}] |\Psi'(\mathbf{r})|^2 \\
&= E'_0 + \sum_i^N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N [v_{ext}(\mathbf{r}_i) - v'_{ext}(\mathbf{r}_i)] |\Psi'(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15) \\
&= E'_0 + N \int d\mathbf{r} [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi'(\mathbf{r})|^2 \\
&= E'_0 + \int d\mathbf{r} [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}),
\end{aligned}$$

obteniendo así

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\mathbf{r}) [v_{ext} - v'_{ext}] d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Ahora utilizando la función de onda Ψ para el Hamiltoniano H y repitiendo el procedimiento anterior, se tiene que

$$E'_0 < E_0 + \int \rho_0(\mathbf{r}) [v_{ext} - v'_{ext}] d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

Sumando las desigualdades 2.16 y 2.17 se llega a que

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0, \quad (2.18)$$

lo cual es una contradicción. Por tanto se concluye que la densidad del estado base determina de manera única al potencial externo, salvo por una constante [25].

- **Teorema II.** Existe una funcional universal de la energía $E[\rho]$ dada en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, válida para cada potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para cada $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, la energía exacta del estado base del sistema es el valor mínimo global de esta funcional, y la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza la funcional es exactamente la densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$.

- **Demostración:** Como la energía del estado base es una funcional de la densidad electrónica, también lo son sus componentes. Entonces, separando la funcional de la energía en energía cinética, la interacción entre electrones y el potencial externo, se tiene que

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.19)$$

Los primeros dos términos son universalmente válidos, ya que la forma de esas funcionales no dependen del sistema en cuestión. Agrupando estos términos independientes se define la funcional de *Hohenberg-Kohn*:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (2.20)$$

Consideremos una densidad electrónica de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ asociada con un potencial externo \tilde{V}_{ext} , y que define su propio Hamiltoniano \tilde{H} y por consiguiente su propia función de onda $\tilde{\Psi}$. Esta función de onda se puede utilizar como una función de prueba para el Hamiltoniano \hat{H} generado por el potencial externo verdadero V_{ext} . Entonces, por el principio variacional

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

De esta manera se comprueba que la funcional de la energía proporciona la energía más baja, es decir, la energía del estado base, sí y solo sí, la densidad de entrada es la verdadera densidad del estado base [25].

Recapitulando, el primer teorema implica que al estar determinado el potencial externo V_{ext} y por tanto el Hamiltoniano, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas por la densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$. Por otro lado, el segundo teorema implica que la funcional de la energía $E[\rho]$ determina la energía y la densidad del estado base.

La gran importancia de la funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$, definida en la ecuación 2.20, radica en que si se conociera su forma exacta, se resolvería la ecuación de Schrödinger de manera exacta y no aproximada. Además, al ser de carácter universal, aplicaría para cualquier tipo de sistema. Sin embargo, las funcionales de la energía cinética $T[\rho]$ y de la interacción entre electrones $E_{ee}[\rho]$ no se conocen de manera exacta, por lo que es necesario aplicar otras aproximaciones.

2.2.3. Ecuaciones de Kohn y Sham

Kohn y Sham sugirieron, en 1965, una manera para aproximar la funcional universal [26]. La idea principal es la de trabajar con el sistema de muchas partículas a través de otro sistema pero conformado por partículas no interactuantes cuya densidad del estado base $\rho(\mathbf{r})$ sea la misma que la del sistema original [27].

Primero, hay que reescribir la funcional $F_{HK}[\rho]$ definida en la ecuación 2.20 como

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho], \quad (2.22)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética del sistema hipotético de partículas que no interactúan. El segundo término es la interacción tipo Coulomb conocida como energía de Hartree $E_H[\rho]$. Por último, el tercer término es la funcional de la energía de intercambio y correlación, en el cual están incluidas las interacciones no contempladas del sistema de muchos electrones, junto con los efectos del principio de exclusión de Pauli y la contribución real de la energía cinética. Entonces, la funcional de la energía de la ecuación 2.19 queda

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.23)$$

Para mapear el problema de muchos cuerpos en el sistema de partículas que no interactúan con la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ que el original es necesario minimizar la funcional de la energía definida en 2.19.

Cuando una funcional tiene la forma de

$$F[\phi] = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}, \phi(\mathbf{r})), \quad (2.24)$$

su derivada funcional es

$$\frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} = \frac{\partial f}{\partial \phi}. \quad (2.25)$$

Entonces, utilizando 2.25 para derivar la funcional de la energía

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

con μ el multiplicador de Lagrange que cumple con la restricción de que hay un número entero de partículas. Se pueden agrupar los últimos 3 términos en un potencial efectivo llamado V_{ef} que representa el potencial de un sistema de electrones no interactuantes

$$V_{ef} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Además, el término de la derivada de E_{xc} se denomina como el potencial de intercambio y correlación

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.28)$$

Al definir el potencial V_{ef} se tiene ahora un problema de una sola partícula, con su respectivo hamiltoniano \hat{H}_{ef} definido como

$$\hat{H}_{ef} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ef}. \quad (2.29)$$

Este hamiltoniano nos define un sistema de ecuaciones de Schrödinger acopladas, las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$H_{ef}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

donde ψ_i son los llamados orbitales de Kohn-Sham.

Por otro lado, la densidad electrónica del estado base está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.31)$$

donde la suma es sobre los N eigenestados más bajos de \hat{H}_{ef} . Ahora, es posible calcular el término de la energía cinética T_S de manera exacta

$$T_S = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int d\mathbf{r} V_{ef}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

Las ecuaciones de Kohn y Sham permiten obtener de manera exacta casi todas las contribuciones energéticas de los electrones. Las partes desconocidas están incluidas dentro de la funcional $E_{xc}[\rho]$. Por lo que aún hay que realizar aproximaciones a esta funcional.

Para los cálculos hechos para esta investigación se utilizó la *aproximación local de la densidad*, LDA por sus siglas en inglés. Este modelo está basado en la idea de un gas uniforme de electrones, donde los electrones se mueven sobre una distribución de carga positiva, dando como resultado un conjunto eléctricamente neutro. Entonces, escribiendo la funcional E_{xc} como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

con $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ la energía de intercambio y correlación por partícula en el gas uniforme con densidad $\rho(\mathbf{r})$; esta cantidad puede ser dividida en las contribuciones de intercambio y de correlación por separado

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.34)$$

Para la parte de la energía de correlación no se tiene una funcional explícita. Debido a esto, varios autores han presentado expresiones analíticas tratando de resolver el problema. La representación que se utilizará es la desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair en 1980, la cual da lugar a la funcional LDA-VWN.

2.3. Dinámica Molecular *ab initio*

Conocer la trayectoria que siguen los átomos dentro de un material es de gran relevancia ya que algunas propiedades están descritas por su movimiento en función del tiempo. Aquí es donde entra la Dinámica Molecular (MD por sus siglas en inglés de Molecular Dynamics), que describe la propagación de partículas a través de las ecuaciones de movimiento clásicas. El término *ab initio* hace alusión a que en el potencial analítico utilizado en el proceso de MD está calculado a partir de primeros principios [28]. Entonces, las ecuaciones de movimiento para una partícula de masa M_I

$$\ddot{\mathbf{R}}_I = \frac{F_I(\mathbf{R}_I)}{M_I} = -\frac{\nabla E_P}{M_I}, \quad (2.35)$$

donde E_P es la energía potencial a la cual está sometida la partícula I , y $F_I(\mathbf{R}_I)$ es la fuerza que actúa sobre la misma al tiempo t . Estas ecuaciones se resuelven con métodos numéricos como el algoritmo de Verlet, con pasos de tiempo discretos δt :

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \delta t) + (\delta t)^2 \frac{F_I(\mathbf{R}_I)}{M_I}. \quad (2.36)$$

La elección de un tiempo de paso correcto es vital para el éxito de la simulación, sin embargo, solo se le mencionará como un parámetro utilizado en el método.

Ahora, si se combina la dinámica molecular clásica con la teoría de estructura electrónica, se tiene la llamada Dinámica Molecular *ab initio*. Entonces, la fuerza responsable de mover a los núcleos, y por consiguiente, su movimiento, se calcula utilizando la densidad electrónica del estado base obtenida previamente con DFT.

Para que la MD sea comparable con resultados experimentales, hay que simular un entorno donde los átomos sean capaces de intercambiar calor con los alrededores, debido a que los sistemas reales por lo regular están intercambiando calor con alguna fuente externa o el ambiente. Esto se reproduce con *ensamble canónico*, donde el número de átomos N , el volumen V y la temperatura T se mantienen constantes. Una manera de controlar la temperatura dentro de la dinámica es con el algoritmo determinista del termostato Nosé-Hoover [29, 30, 31].

2.4. DFT en el código *DMol*³

Computacionalmente, las ecuaciones de Kohn-Sham generalmente se resuelven a través del método iterativo de *campo autoconsistente*. Para construir el Hamiltoniano \hat{H}_{ef} que define las ecuaciones de Kohn-Sham (2.29), es necesario una densidad electrónica de entrada, ρ^{in} , para la energía de Hartree y el potencial de intercambio y correlación. Después, se calculan las eigenfunciones de \hat{H}_{ef} (ecuación 2.30), y se obtiene (ecuación 2.31) una densidad electrónica de salida, ρ^{out} , de tal manera que

$$\hat{H}_{ef}[\rho^{in}]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

$$\rho^{out}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.38)$$

Para un potencial externo dado, se dice que una densidad ρ^* es autoconsistente cuando se cumple que $\rho^*(\mathbf{r}) = \rho^{in}(\mathbf{r}) = \rho^{out}(\mathbf{r})$, lo cual ocurre cuando se ha encontrado la densidad electrónica del estado base que resuelve el sistema de ecuaciones de Kohn-Sham [32]. Entonces, el método computacional de campo autoconsistente, se basa en realizar una serie de cálculos iterativos, donde, a partir de una densidad electrónica inicial estimada, se llega a $\rho^*(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ que es solución del sistema de Kohn-Sham. Este proceso se muestra en el esquema de la figura 2.1.

La aproximación local de la densidad en el código computacional *DMol*³ para la energía de intercambio y correlación incluye las representaciones de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [33], y la de Perdew y Wang (PWC) [34], aunque igualmente el código contiene aproximaciones no locales (también llamadas corregidos por gradiente) y funcionales híbridas. Asimismo, *DMol*³ utiliza orbitales atómicos numéricos, en lugar de funciones analíticas, como funciones base para la construcción de la densidad electrónica [35]. Generalmente, para mejorar la descripción de la densidad electrónica del estado base del sistema, se utilizan bases más grandes, tomando un mayor número de orbitales, lo cual otorga mayor grado de libertad variacional en el proceso. Adicionalmente se pueden utilizar orbitales numéricos con momento angular mayor, llamadas funciones de polarización, las cuales aumentan la precisión de los cálculos debido a que el ambiente electrónico de un átomo en general no es esférico [24].

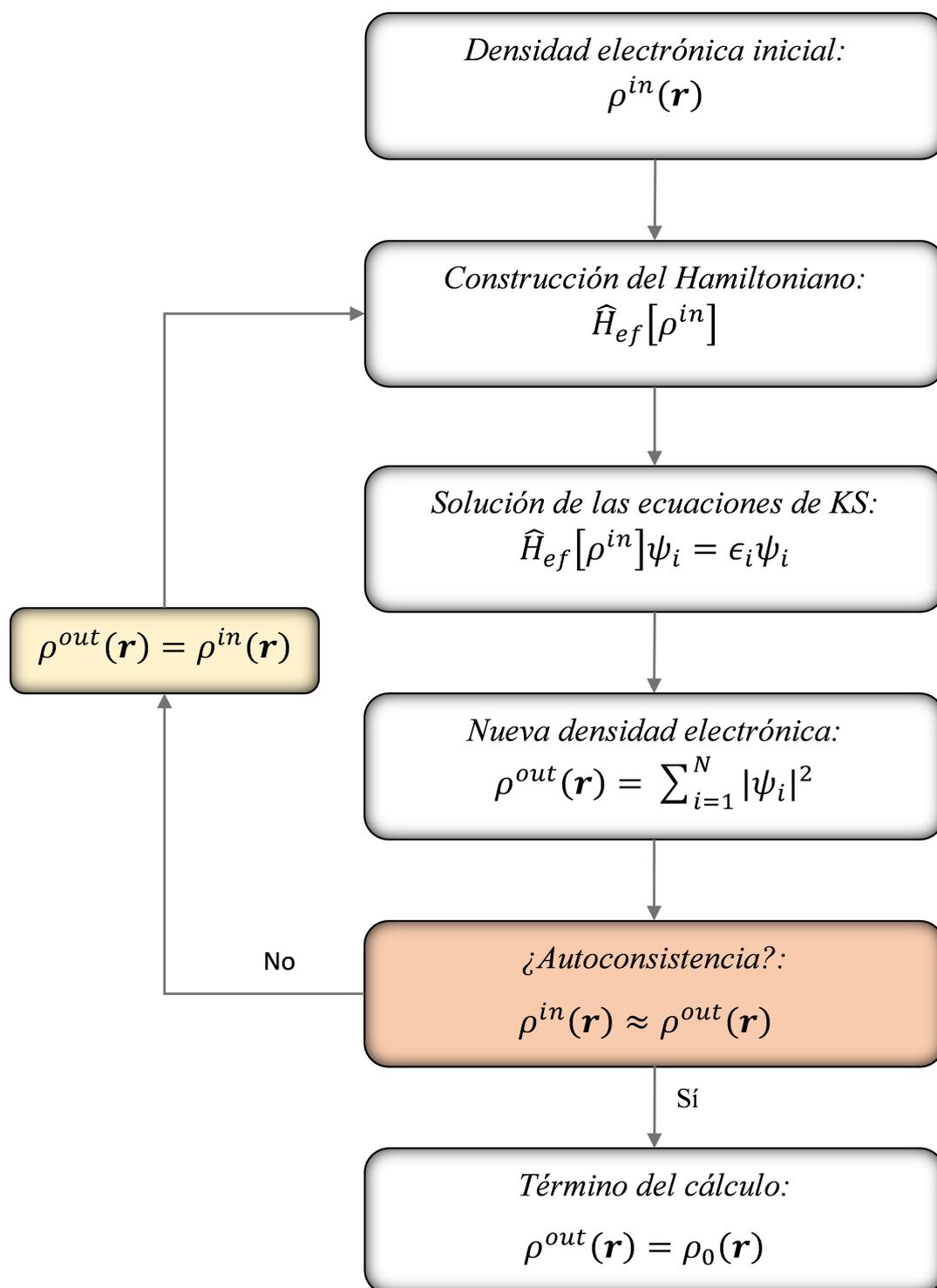


Figura 2.1: Esquema del método autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

Para disminuir los tiempos de cálculo, *DMol*³ hace uso de los llamados *pseudopotenciales*, los cuales reemplazan algunas de las funciones base, por formas analíticas o numéricas simplificadas. La idea principal de la aproximación con pseudopotenciales, consiste en no utilizar todos los electrones del sistema. En su lugar, se considera al sólido como una colección de electrones de valencia (que son los que contribuyen a los enlaces químicos) y los electrones internos, que al estar más fuertemente atraídos por el núcleo atómico se consideran como si estuvieran congelados, por lo que los electrones internos no se ven afectados por cambios estructurales. Los electrones internos son reemplazados, junto con el potencial de Coulomb, por un pseudopotencial más débil dentro del radio de corte (ya que no tiene estados ligados), pero que reproduce el mismo efecto que el potencial original fuera del radio de corte. Este pseudopotencial, actúa sobre nuevas funciones de onda, las cuales se pueden representar por un número menor de funciones, reduciendo así la carga computacional [24, 35].

Por otro lado, el código *DMol*³ permite la realización de procesos de dinámica molecular en un ensamble canónico NVT, con el termostato Nose-Hoover que se mencionó en la sección anterior. También es posible realizar una optimización geométrica de las estructuras, la cual consiste en encontrar las coordenadas de los átomos que minimizan la energía, y así liberando esfuerzos en el sistema para obtener celdas estables.

Los parámetros de convergencia específicos para las simulaciones computacionales realizadas para los sistemas de este proyecto de investigación se mencionan en el capítulo 4 de Método y Resultados.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 3

Sólidos

Comúnmente, los estados de la materia se dividen en tres grandes grupos, sólido, líquido y gaseoso. Cada estado tiene propiedades y características microscópicas y macroscópicas distintas que los diferencian de los otros. Uno de los más estudiados es el estado sólido, debido al interés tanto científico como tecnológico, dada la utilidad de los sólidos. A muy grandes rasgos, un material sólido tiene una forma y volumen definido, además de ser resistente a fuerzas aplicadas sobre su superficie. Esto es gracias a que los átomos se enlazan entre sí de manera más fuerte, en comparación con los otros estados de la materia, lo que implica que tengan menos libertad de movimiento.

Un aspecto fundamental del estado sólido es la manera en que los átomos, moléculas, o grupos de estos se acomodan dentro de un material sólido, ya que, conocer tanto la estructura y el orden de los átomos, como las fuerzas que los mantienen juntos, es fundamental para el entendimiento de su comportamiento y sus propiedades. El arreglo interno, como la periodicidad y el orden, sea de corto y/o largo alcance, es lo que determina si un material es cristalino o amorfo.

Por otro lado, es necesario contar con maneras de caracterizar al sólido. En el presente capítulo se explican los conceptos de sólidos cristalinos y amorfos. También se exponen los métodos utilizados para la caracterización de los sistemas estudiados.

3.1. Sólidos Cristalinos

En un sólido cristalino se observa un arreglo microscópico de pequeñas unidades (ya sea átomos, moléculas, etc), ordenado y con periodicidad que se extiende por todo el espacio. Por esta razón se dice que una sustancia cristalina tiene orden de corto y largo alcance. Para describir este arreglo, hay que aplicar el concepto de **red**, la cual es un conjunto de puntos con posiciones dadas a través de vectores generadores ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$), de tal manera que cada punto de la red es alcanzado con una traslación

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (3.1)$$

con n_1, n_2 y n_3 números enteros. Igualmente, se puede definir a una red como un conjunto de puntos cuyos alrededores son equivalentes. Es decir, que el entorno alrededor de un punto en particular, es idéntico al entorno alrededor de otro punto cualquiera. Es importante recalcar que no todos los arreglos periódicos corresponden a una red, como es el caso del arreglo periódico conocido como *Panal* [36], tal y como se observa en la figura 3.1, donde los puntos P y R no son equivalentes, ya que R no tiene un vecino próximo arriba, como sí lo tiene P .

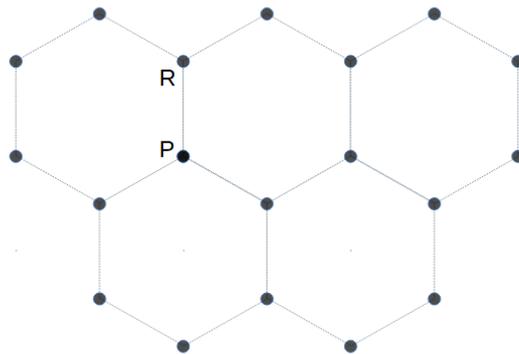


Figura 3.1: Representación de puntos ordenados en forma de *Panal*.

En un espacio tridimensional, estas redes, conocidas igualmente como **redes de Bravais**, están limitadas a catorce, las cuales difieren en su simetría. Las redes se pueden construir a partir de las **celdas unitarias**, las cuales son estructuras que llenan completamente el espacio, sin superponerse, al trasladarlas a través de los vectores generadores de la red.

Las celdas unitarias pueden contener varios puntos de la red, sin embargo, las celdas unitarias que solamente contienen un punto se conocen como **celdas primitivas**. Dado un punto de la red, otra definición de suma importancia es el de **celdas de Wigner-Seitz**, las cuales se definen como la región en el espacio más cercana al punto que a cualquier otro punto de la red [37]. Para la construcción de la celda de Wigner-Seitz se escoge un punto de la red. Luego se traza una línea desde este punto hasta cada uno de los puntos vecinos (no solamente los primeros vecinos). Después se bisectan todas estas líneas. Los planos generados por estas bisectrices rodean al punto elegido, formando la celda de Wigner-Seitz [36]. Por último, los puntos de la red se pueden sustituir por átomos, grupos de átomos o moléculas, construyendo así la **base** del cristal.

Una de las redes es la **cúbica centrada en las caras** (o FCC por las siglas en inglés: Face-Centered Cubic). Como lo dice su nombre, esta red es generada por celdas unitarias cúbicas, como la de la figura 3.2(a), y además incluye un punto adicional sobre cada una de las caras del cubo (figura 3.2(b)). Veinticuatro elementos se cristalizan en una FCC [37], como es el caso del paladio y la plata. Estas celdas unitarias contienen cuatro átomos en total, mientras su **número de coordinación**, es decir, el número de vecinos próximos para un átomo dado, es de doce. Para la visualización de los primeros vecinos de un átomo dentro de un sistema cristalino FCC, en la figura 3.3 se muestra una celda FCC multiplicada espacialmente por dos en cada dirección, donde se toma un átomo y se señalan los átomos más cercanos a través de enlaces.

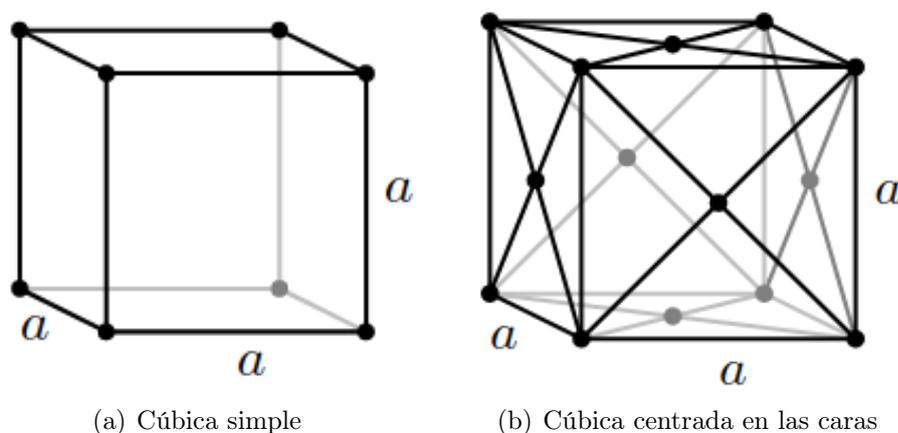
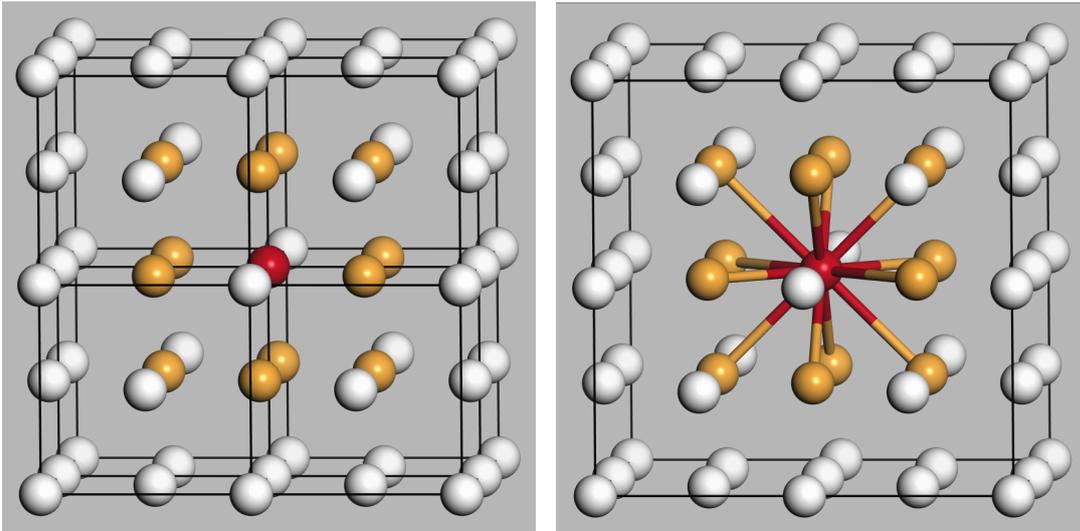


Figura 3.2: Representación de una celda unitaria cúbica simple y una cúbica centrada en las caras. Imágenes obtenidas de Simon [36].



(a) Supercelda FCC multiplicada espacialmente por dos en cada dirección

(b) Representación de los átomos vecinos más cercanos de un átomo en una FCC

Figura 3.3: Representación de los átomos vecinos a un átomo seleccionado dentro de un cristal formado por la multiplicación espacial de una FCC. El átomo seleccionado (rojo) tiene doce vecinos próximos (amarillos).

Tal y como se mencionó en la sección 1.1, la aleación de paladio-plata en su fase sólida tiene una estructura FCC. No obstante, la aleación no puede ser considerada como cristalina por la falta de periodicidad, sino que es una **solución sólida**; la cual es la mezcla de dos o más elementos, cuyos átomos se acomodan en los sitios de alguna estructura cristalina. La mayoría de las soluciones sólidas entre metales son del tipo sustitucional, que se forman por la sustitución de átomos de la red cristalina de un elemento por otro; generando un tipo de desorden, y perdiendo la periodicidad. Esto es posible solo si los átomos sustitutos tienen un tamaño similar al que reemplazan. Además, para que se dé una solubilidad total, es necesario que los elementos por separado tengan la misma estructura cristalina [38], como es el caso del paladio y la plata.

Por otro lado, existen sitios interiores dentro de los cristales, llamados **sitios intersticiales**, en los cuales se pueden acomodar átomos (por ejemplo hidrógeno para el caso de este trabajo), formando soluciones sólidas de tipo intersticial. Hay dos tipos de sitios intersticiales dentro de las estructuras FCC: los sitios **octaédricos** y los **tetraédricos**. Un átomo en un sitio octaédrico tiene un número de coordinación de seis, mientras que uno que ocupa un sitio

tetraédrico tiene un número de coordinación de cuatro.

Para que un átomo se pueda colocar dentro de un sitio intersticial, es necesario que este sea pequeño en comparación con los átomos de la red FCC. En el caso concreto de los sistemas FCC Metal-Hidrógeno, el hidrógeno acomodado en los sitios intersticiales empuja a los átomos metálicos y provoca que la celda se expanda [39]. En la figura 3.4, se muestra una representación de átomos en los sitios octaédricos, figura 3.4(a), y tetraédricos, figura 3.4(b), dentro de una celda FCC.

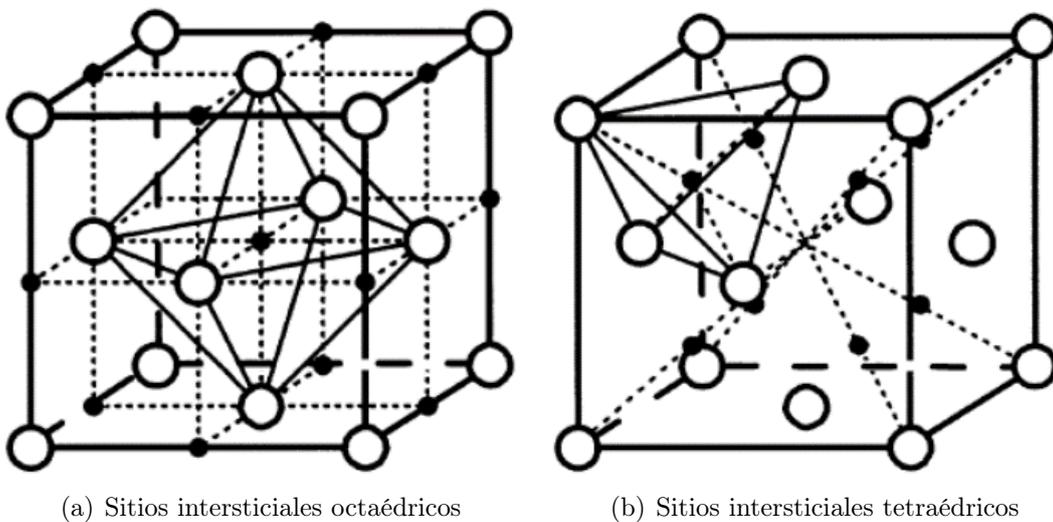


Figura 3.4: Representación de átomos (puntos de color negro) acomodados en los sitios intersticiales octaédricos (a) y tetraédricos (b) dentro de una celda FCC (puntos de color blanco). Imágenes obtenidas de Tanaka y Yoshinari [39].

3.2. Amorfos

En un sólido se puede presentar desorden de distintos tipos, como es el caso del desorden sustitucional en las aleaciones metálicas, el desorden de espín, el desorden vibracional y el desorden topológico, entre otros [40]. A diferencia de los sólidos cristalinos, los materiales amorfos tienen una configuración desordenada, topológicamente hablando. Los amorfos tienen un orden de corto alcance, que se extiende solamente a primeros vecinos de distancia. Sin embargo, carecen de orden traslacional de largo alcance y no tienen periodicidad, como se puede observar en la figura 3.5. Ejemplos característicos son los plásticos y vidrios.

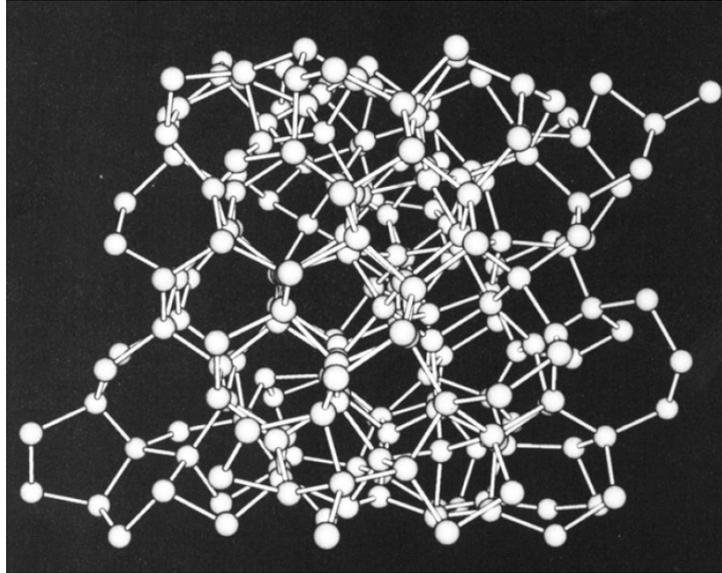


Figura 3.5: Representación de un sólido amorfo. Las esferas representan átomos, y las líneas representan enlaces. Imagen obtenida de Weaire y Wooten [41].

Uno de los métodos más utilizados para amorfizar algún material, consiste en el rápido enfriamiento del material en estado líquido. Así se evita la recristalización al impedir el reordenamiento de los átomos, aunque existen otras maneras de inducir la amorfización, como la adición de impurezas, o la deposición del vapor, entre otros [42, 43].

Computacionalmente, también se han desarrollado maneras para modelar materiales amorfos, en los que se incluyen métodos Monte Carlo, Monte Carlo inverso y métodos que utilizan Dinámica Molecular [44] tal y como se hizo en este proyecto de investigación.

3.3. Propiedades y caracterización

La periodicidad en un cristal es la base para su descripción y para la comprensión de sus propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales, etc. La falta de periodicidad en un amorfo presenta dificultades a la hora de estudiar la estructura del material, tanto de manera teórica como experimental. Es necesario, por tanto, hacer uso de otras herramientas como son las funciones de distribución y Densidades de Estados, que permitan el análisis y caracterización de las propiedades y estructura del material, las cuales se describen en esta sección.

3.3.1. Propiedades estructurales

Para un cristal se pueden definir de manera precisa parámetros de distancia y posición para los átomos. Sin embargo, para un material no cristalino, por ejemplo amorfos o líquidos, esto no es posible con el poder de cómputo actual, por lo que para su caracterización estructural se recurre a la **Función de Distribución Radial** (RDF, por las siglas en inglés de Radial Distribution Function) [45, 46, 47].

Considerando N átomos localizados en las posiciones r_1, r_2, \dots, r_N se define la función de densidad numérica de un cuerpo $n^1(\mathbf{r})$ y la función de densidad numérica de dos cuerpos $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. La función $n^1(\mathbf{r})$ indica el número promedio de átomos dentro de un volumen $d\nu$ y por tanto representa la probabilidad de encontrar una partícula en ese intervalo. Entonces, la integral sobre todo el volumen V , es N . Por otra parte, $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ indica el número de configuraciones de las partículas en \mathbf{r} y \mathbf{r}' en $d\nu$ y $d\nu'$ respectivamente. Por lo que la integral sobre V es $N(N - 1)$. De lo anterior se tiene que

$$\int_V n^1(\mathbf{r}) d\nu = N, \quad (3.2)$$

$$\int_V \int_V n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\nu d\nu' = N(N - 1). \quad (3.3)$$

Se sigue, de combinar las ecuaciones 3.2 y 3.3, que

$$\int_V n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\nu' = (N - 1)n^1(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

En general, $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq n^1(\mathbf{r})n^1(\mathbf{r}')$ porque la probabilidad de que \mathbf{r}' esté ocupado depende de la probabilidad de que \mathbf{r} esté ocupado. En consecuencia, se define la *función de correlación de pares* $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ tal que

$$n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^1(\mathbf{r})n^1(\mathbf{r}')g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.5)$$

En un sistema homogéneo, la función de densidad numérica de un cuerpo es independiente de \mathbf{r} , cumpliendo que $n^1(\mathbf{r}) = n^1(\mathbf{r}') = \rho_0 = N/V$ donde ρ_0 es la densidad numérica por unidad de volumen, y se construye bajo la suposición de que el volumen y el número de partículas son constantes en el tiempo. En esa misma línea, $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ queda en términos de función de $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Con este razonamiento, es posible reescribir la ecuación 3.5 como

$$n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_0^2 g(r). \quad (3.6)$$

La $g(r)$ se define como *Función de Distribución de Pares* (PDF por sus siglas en inglés de Pair Distribution Function). La PDF proporciona información de la estructura del amorfo, ya que $\rho(r) = \rho_0 g(r)$ es la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r desde un átomo origen.

La probabilidad $\rho_0 g(r)$ tiende a ρ_0 conforme r crece, por lo que se cumple

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1. \quad (3.7)$$

El número promedio de partículas que se encuentran entre dos capas esféricas e isotrópicas de radio R y $R + dR$ está determinado por la *Función de Distribución Radial* (RDF por sus siglas en inglés de Radial Distribution Function)

$$j(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r). \quad (3.8)$$

Como la ecuación 3.8 está determinada por $g(r)$, $j(r)$ oscila alrededor de la parábola dada por $4\pi r^2 \rho_0$. Luego, debido a la ecuación 3.7 se cumple que conforme r crece, la ecuación 3.8 tiende a hacia esta parábola, perdiendo las fluctuaciones.

En la figura 3.6 se muestra la idea geométrica de $\rho(r)$, donde se dibujan las esferas de coordinación alrededor de un átomo origen arbitrario. Las x que corresponden a un pico en la gráfica de $\rho(r)$ es la distancia interatómica promedio.

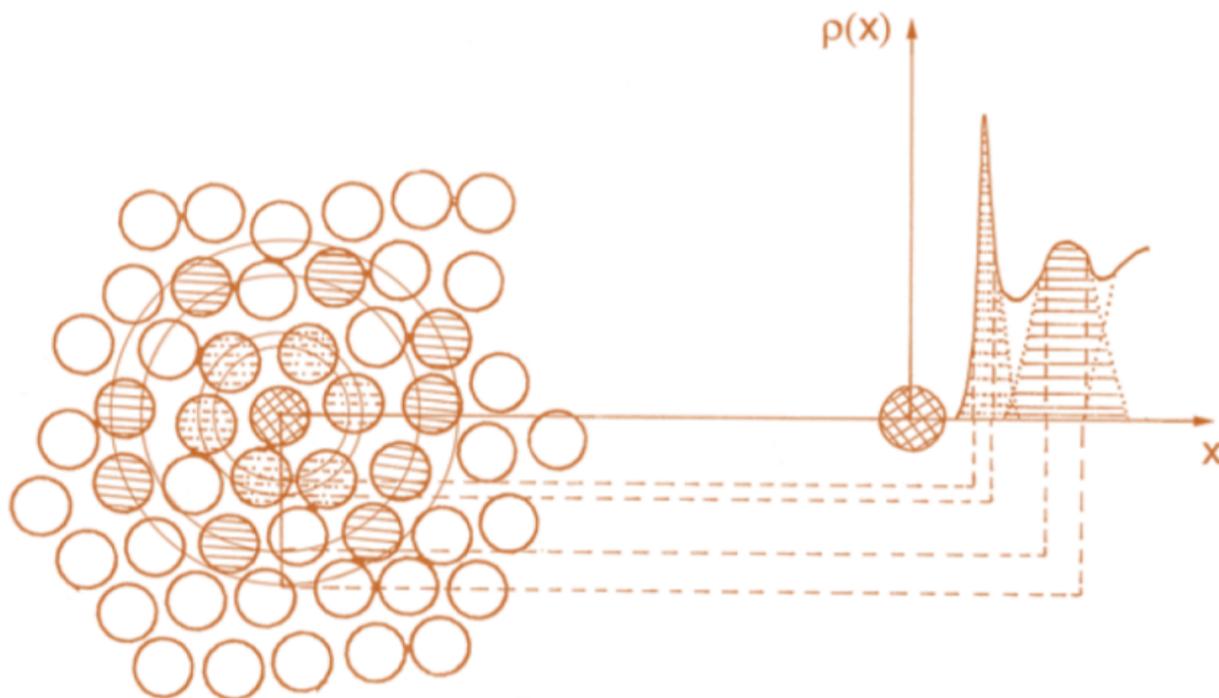


Figura 3.6: Esquema de $\rho(r)$ para un amorfo. Imagen obtenida de Ossi [46]

3.3.2. Propiedades electrónicas (eDoS)

La Densidad de Estados se refiere al número de estados en un nivel energético, ya sea de electrones, fotones o fonones de un material. En particular, la Densidad de Estados Electrónicos (eDoS por sus siglas en inglés de electron Density of States) indica la cantidad de estados electrónicos disponibles por unidad de energía. Es decir, cuantifica cómo se empaquetan los electrones en determinados niveles de energía de un sistema.

La eDoS varía desde cero, que corresponde a niveles de energía inaccesibles para los electrones, hasta ciertos valores de ocupación accesibles para los electrones del material a una energía específica. Por tanto, hay una correlación directa entre la eDoS y la cuantización de la energía descrita por la mecánica cuántica [48]. Se pueden obtener propiedades electrónicas importantes a través de la eDoS, como la banda prohibida en materiales semiconductores y aislantes, o por el contrario, saber si el material es conductor eléctrico.

En un sólido cristalino perfecto, la periodicidad permite estudiar matemáticamente el comportamiento de los electrones, aprovechando su simetría traslacional. Los estados electrónicos se escriben como funciones de onda de Bloch

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (3.9)$$

donde la función $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la red cristalina, y si un vector de traslación \mathbf{R}_1 conecta los puntos de la red, entonces $u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_1) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. El término de la exponencial representa una onda plana, con \mathbf{k} el vector de onda. Las energías permitidas de los electrones en el sólido se pueden expresar en función de su vector de onda k , $E(\mathbf{k})$ en el *espacio recíproco* k generado por estos mismos vectores.

Sin embargo, para materiales no periódicos, no es posible definir un espacio recíproco, y por consiguiente tampoco se puede expresar la energía como función de \mathbf{k} . La manera de resolver este inconveniente, es utilizar una descripción que sea válida tanto para sistemas cristalinos como amorfos. Con este fin, la eDoS por unidad de volumen V se escribe como

$$D(E) = \frac{1}{V} \sum_n \delta(E - E_n), \quad (3.10)$$

donde E_n es la energía del estado n y E es la energía de referencia [49]. Los electrones van ocupando los estados permitidos en el sólido, empezando desde la energía más baja disponible en el material. La energía del nivel más alto ocupado es la Energía de Fermi E_F . Luego, el número total de estados disponibles N está dado por la integral

$$N(E) = \int_{-\infty}^{E_F} D(E) dE. \quad (3.11)$$

Si existen estados permitidos justo por encima del nivel de Fermi, entonces se trata de un material conductor, ya que los electrones pueden acceder fácilmente a estos estados energéticos. Por otro lado, si existe una brecha energética prohibida entre los estados ocupados y desocupados, se tiene un material semiconductor o aislante, ya que no existen niveles energéticos dentro de dicha brecha, y es necesaria la aplicación de una perturbación energética mayor para lograr que los electrones accedan a los siguientes estados disponibles del material.

3.3.3. Propiedades vibracionales (vDoS)

Es de gran importancia estudiar el comportamiento dinámico de los átomos en un sólido, tal y como lo son las excitaciones vibracionales de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las vibraciones atómicas se manifiestan de distintas maneras, como en el transporte de calor o interacción electromagnética que interactúa con las vibraciones. Propiedades como el calor específico de la red, se determinan con el espectro de vibración.

Hay distintas maneras para calcular las vibraciones de los átomos dentro de un sólido, ya sea cristalino o amorfo. En particular, una de las herramientas más utilizadas para este propósito es el de la aproximación armónica, la cual consiste en expandir la energía potencial hasta el término cuadrático como función del desplazamiento desde el equilibrio. Esta aproximación supone que las excitaciones vibracionales son no interactuantes. El hamiltoniano para las vibraciones de la red se puede escribir como

$$\hat{H} = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \dot{s}_{n\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} S_{n\alpha i} S_{n'\alpha' i'}, \quad (3.12)$$

donde n corre sobre el número total de celdas de Wigner-Seitz en el volumen del material, α es el índice del número de átomos en la base del cristal, e i representa cada coordenada cartesiana. M_α es la masa del átomo α -ésimo. $S_{n\alpha i}$ es el desplazamiento del equilibrio. Por último, $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ es la matriz de fuerza que indica la fuerza en la dirección i actuando en el átomo α en la celda n cuando el átomo α' en la celda n' es desplazado en la dirección i' .

La ecuación de movimiento se escribe como:

$$M_\alpha \ddot{S}_{n\alpha i} = - \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} S_{n'\alpha' i'} \quad (3.13)$$

la cual tiene una solución periódica en el tiempo dada por la expresión

$$S_{n\alpha i}(t) = M_\alpha^{-1/2} u_{n\alpha i} \exp(-i\omega t) \quad (3.14)$$

donde $u_{n\alpha i}$ es independiente del tiempo. Ahora, introduciendo una matriz, conocida como matriz dinámica $D_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} / \sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}$, se puede reescribir la ecuación de movimiento

3.13 como

$$\omega^2 u_{n\alpha i} = \sum_{n'\alpha'i'} D_{n\alpha i n'\alpha'i'} u_{n'\alpha'i'} \quad (3.15)$$

donde la matriz D es real y simétrica y tiene $3Nr$ valores propios ω_j^2 , con r el número de átomos de la base. En consecuencia, diagonalizando la matriz dinámica D se encuentran las frecuencias de vibración de los átomos.[49]

Para un sistema cristalino se puede aprovechar su simetría traslacional para escribir los eigenvectores como funciones de onda de Bloch

$$u_{n\alpha i} = c_{\alpha i} \exp(iq \cdot R_n) \quad (3.16)$$

donde R_n es un vector en la celda Wigner-Seitz. El vector de onda q dicta la dirección de propagación de la onda plana. Los eigenvalores quedan caracterizados por q : $\omega_j \equiv \omega_j(q)$. El número de átomos en la base determina el número de "bandas" del espectro de frecuencias en la primera zona de Brillouin. Se puede analizar el comportamiento de $\omega_j(q)$ cuando $q \rightarrow 0$. Las bandas cuyas frecuencias $\omega_j(q) \rightarrow 0$ cuando $q \rightarrow 0$ se conocen como **bandas acústicas**, donde los átomos de la base se mueven en fase. En las bandas restantes, los $\omega_j(q)$ tienden a un valor finito cuando $q \rightarrow 0$ y se conocen como **bandas ópticas**, donde los átomos de la base vibran en direcciones opuestas [49, 50].

En sólidos amorfos, al no haber periodicidad, no tiene sentido introducir el vector de onda q y por tanto no es útil para clasificar los modos de vibración. Por lo que es necesario encontrar una manera de describir los modos vibracionales que sea útil tanto para materiales cristalinos como para materiales amorfos. Para esto se utiliza la Densidad de Estados vibracionales (vDoS por sus siglas en inglés de vibrational Density of States), $F(\omega)$. Luego, $F(\omega)d\omega$ es el número de estados con frecuencias entre ω y $d\omega$. De manera análoga a la eDoS, la vDoS queda definida como

$$F(\omega) = \sum_q \delta(\omega - \omega_q), \quad (3.17)$$

con q etiquetando los eigenestados vibracionales (q ya no se refiere al vector de onda de las funciones de Bloch) [49, 51].

Capítulo 4

Método y resultados

Este capítulo, está dividido en tres secciones: celdas metálicas 4.1, celdas hidrogenadas 4.2 y comparación de los resultados 4.3. En la primera sección, se presenta el método de amorfización *undermelt-quench* con el que se construyeron las celdas amorfas de la aleación paladio-plata. Se trabajaron tres celdas amorfas metálicas de $Pd_{100-x}Ag_x$ con $x = 50, 30, 15$. Posteriormente, en la segunda sección, se efectúan las simulaciones para la aleación paladio-plata-hidrógeno a través de tres celdas amorfas metal-hidrógeno y seis celdas ordenadas metal-hidrógeno (tres celdas donde el hidrógeno se pone en sitios intersticiales octaédricos y tres celdas donde el hidrógeno se pone en sitios intersticiales tetraédricos) de $Pd_{100-x}Ag_xH_y$ con $x = 50, 30, 15$ y con $y = 80$. La última sección está dedicada a las comparaciones entre los sistemas simulados, para ver los posibles efectos debido a la hidrogenación de la aleación metálica tanto en su fase ordenada como amorfa. En total, se cuentan con doce celdas estudiadas en este proyecto.

Se incluye el análisis y discusión de los resultados de las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales para cada una de las celdas. Para esto se hizo uso de las herramientas descritas en el capítulo anterior de sólidos: Funciones de Distribución de Pares, Funciones de Distribución Radial, Densidades de Estados Electrónicos y Densidades de Estados Vibracionales.

4.1. Celdas metálicas

4.1.1. Celdas amorfas

Con el propósito de obtener las celdas amorfas se partirá de celdas con una estructura cristalina distinta a la estructura estable FCC de la aleación. Para la construcción de las celdas cristalinas, se tomó como base la celda unitaria del silicio cristalino con estructura tipo diamante, la cual fue multiplicada espacialmente por tres en cada dirección para obtener una supercelda de doscientos dieciséis átomos de silicio. Se escogió esta celda inicial para partir de una celda inestable para el proceso de amorfización, el cual se explicará más adelante. Sustituyendo aleatoriamente los átomos de silicio, utilizando un programa escrito por Rodríguez Aguirre [52], por átomos de plata y paladio, de acuerdo a la concentración atómica requerida para la aleación $Pd_{100-x}Ag_x$ $x = 50, 30, 15$, se obtuvieron tres superceldas metálicas, mostradas en la figura 4.1. Las esferas azul oscuro representan a los paladios y las azul claro a las platas.

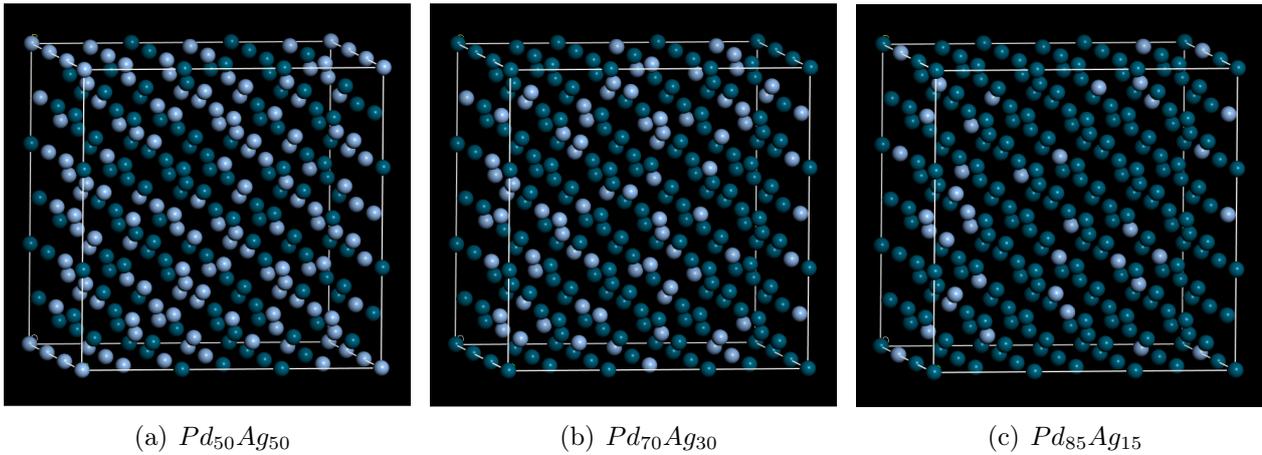


Figura 4.1: Superceldas iniciales construidas con estructura diamante para las aleaciones $Pd_{100-x}Ag_x$ (x % at).

Con el fin de contar con simulaciones que representen a la aleación real, es importante ajustar las densidades de la celda de acuerdo a su concentración atómica. Empleando la ecuación 1.1, con los parámetros de red reportados en [11], y los datos de la masa atómica de la plata y el paladio presentadas en la tabla 1.1, se extrapolaron sus densidades correspondientes. Con esto, se calcularon las densidades necesarias para las celdas iniciales.

Para ajustar la densidad de cada una de las superceldas, se modificaron sus parámetros de red, conservando tanto las posiciones atómicas como la estructura diamante. En la tabla 4.1 se encuentran los valores de la densidad y el parámetro de red de cada supercelda metálica inestable construida.

Tabla 4.1: Parámetros de las celdas metálicas inestables construidas

Sistema $Pd_{100-x}Ag_x$ (x % at)	Densidad Sólido [g/cm ³]	Parámetro de Red [pm]
$Pd_{50}Ag_{50}$	11.3874	14.9992
$Pd_{70}Ag_{30}$	11.6691	14.8640
$Pd_{85}Ag_{15}$	11.8589	14.7739

Una vez construidas las celdas cristalinas, se comenzó con el procedimiento de amorfización utilizando el método *undermelt-quench* [53]. Este método consiste en aplicar un proceso de dinámica molecular *ab initio* a las celdas generadas a partir de una celda cristalina inestable, calentándolas linealmente justo por debajo de la línea del "solidus", para después enfriarlas linealmente hasta llegar a una temperatura cercana a 0 K. Las temperaturas alcanzadas se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Temperaturas alcanzadas en el proceso de Dinámica Molecular.

Sistema	Temperatura alta [K]	Temperatura baja [K]	Tasa [K/paso]
$Pd_{50}Ag_{50}$	1520	7.2	12.2
$Pd_{70}Ag_{30}$	1610	11.8	13.1
$Pd_{85}Ag_{15}$	1700	6	14

El calentamiento de las celdas comienza a 300 K, subiendo linealmente en 100 pasos hasta la temperatura estipulada en la tabla 4.2 como "Temperatura alta". Estas temperaturas se escogieron 43 K por debajo de la línea del solidus, la cual se observa en la figura 1.1, a fin de asegurar que en el proceso no se cambie de estado de agregación. Después, las celdas se enfrían linealmente hasta el valor marcado como "Temperatura baja". Igualmente en la tabla 4.2 se estipula la tasa temperatura/paso ocupada para cada aleación. En la figura 4.2 se muestran, a manera de ejemplo, el esquema ideal de la rampa de temperatura y la rampa real de la dinámica molecular *ab initio* del *undermelt-quench* para la celda de $Pd_{85}Ag_{15}$.

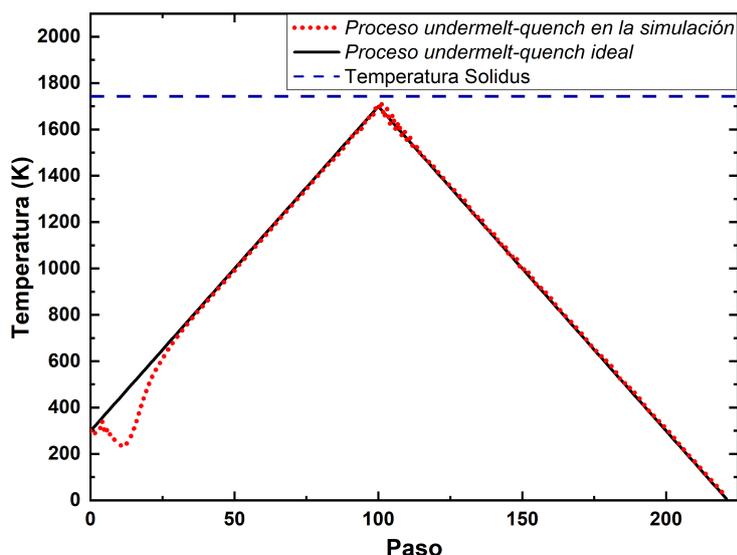


Figura 4.2: Proceso *undermelt-quench* para la celda $Pd_{85}Ag_{15}$.

Al finalizar este proceso de Dinámica Molecular con el método *undermelt-quench* [53], a las celdas se les aplica una Optimización Geométrica, la cual libera esfuerzos para encontrar un valor más bajo de energía (figura 4.3), encontrando de esta manera una estructura amorfa, con una configuración metaestable (la estructura cristalina es la más estable). El proceso se repitió para cada concentración estudiada.

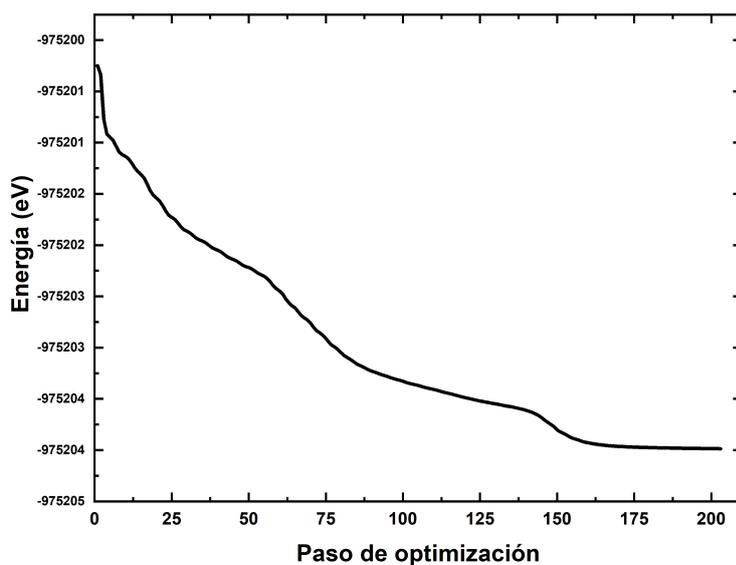


Figura 4.3: Proceso de optimización geométrica para la celda $Pd_{85}Ag_{15}$.

Parámetros de la simulación

Para la Dinámica Molecular *ab initio* se utilizó el ensamble canónico NVT, el cual mantiene constante el número de átomos (N), el volumen (V) y la temperatura (T) de la supercelda con el termostato Nosé-Hoover (desarrollado por Shüichi Nosé [29, 30] y modificado por William Hoover [31]). Este termostato trabaja a través de la relación de la temperatura y la energía cinética de las partículas, y es un proceso determinista. Para establecer las velocidades iniciales de los átomos con las cuales comenzará la dinámica, se utilizó un código computacional escrito por Rodríguez Aguirre et al [52] que asigna velocidades aleatorias. El tiempo de paso (*time step*) para los procesos de Dinámica Molecular es uno de los parámetros más importantes debido a que es uno de los factores determinantes en la precisión de las simulaciones, así como del costo computacional. Para este trabajo se utilizó un $t_{step} = 13$ fs, el cual se estableció por un proceso de ensayo y error probando con distintos valores hasta encontrar el óptimo que permite el movimiento de los átomos suficiente para que se amorfece. Como pseudopotencial se eligió el *Density Functional Semicore Pseudopotential (dspp)*, que se generó a través de ajustar resultados de DFT “*all-electron*” con correcciones relativistas [54]. Para los parámetros electrónicos se utilizó *espín no restringido*, base atómica *dnp* (Double Numerical plus polarization) que incluye una función de polarización p para los átomos de hidrógeno, con un radio de corte para el pseudopotencial y las funciones que la componen de 4.5 Å. Como funcional *LDA* se empleó la *VWN*, desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair [33]. La ocupación térmica fue de 0.005 Ha. Además, para los ciclos auto-consistentes se utilizó un valor de tolerancia de 1×10^{-4} Ha (es decir que si la diferencia de los cálculos de energía del paso anterior y del actual es menor a este valor de tolerancia, entonces se terminan los ciclos autoconsistentes y la simulación continua al siguiente paso). Además se usó una malla de integración en el espacio recíproco k de 1x1x1, tomando solo el punto *gamma*, es decir, solamente se toma el origen en el espacio recíproco como muestreo.

Por último, para la Optimización Geométrica se utilizó una tolerancia para los ciclos auto-consistentes de 1×10^{-6} Ha, siendo un parámetro más fino en comparación con la dinámica molecular; mientras que para los valores de convergencia entre cada ciclo de optimización se usaron 1×10^{-4} Ha para el cambio máximo de la energía, 2×10^{-3} HaÅ⁻¹ como fuerza máxima y 5×10^{-3} Å, como desplazamiento máximo.

4.1.2. Resultados y análisis

Funciones de distribución

Las figuras 4.4 son las respectivas celdas metálicas amorfizadas que se obtuvieron una vez finalizado el proceso *undermelt-quench* de dinámica molecular y su posterior optimización geométrica a partir de las celdas iniciales de la figura 4.1. Se puede notar el movimiento de los átomos, con respecto a su posición inicial, debido a la dinámica molecular.

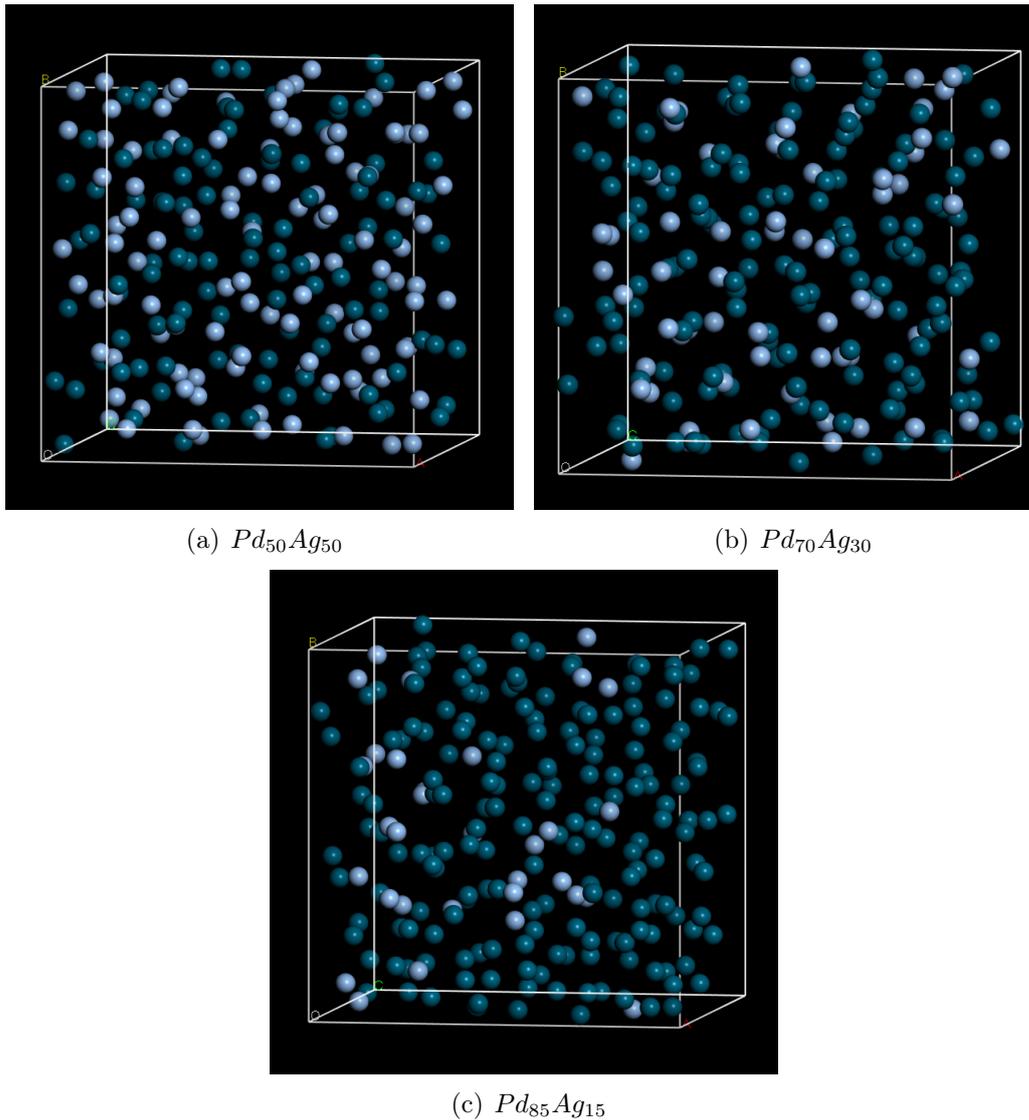


Figura 4.4: Superceldas amorfas metálicas del sistema $Pd_{100-x}Ag_x$ (x % at).

Se calcularon las PDF ($g(r)$) totales y parciales de cada una de las tres concentraciones, con el fin de comprobar que las estructuras finales fueran efectivamente amorfas y no hayan

sufrido una recristalización. Se calcularon también sus RDF ($j(r)$) totales. Para las $g(r)$ de cada configuración se utilizó un ancho de histograma de 0.05 \AA y un filtro de tres puntos en la Transformada Rápida de Fourier o FFT (por sus siglas en inglés de Fast Fourier Transform) para el suavizado de la gráfica usando OriginPro 2018. Los resultados se muestran en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7. Del lado izquierdo se encuentran las correspondientes $g(r)$ s parciales junto con la $g(r)$ total. Del lado derecho están las $j(r)$ totales de la misma concentración.

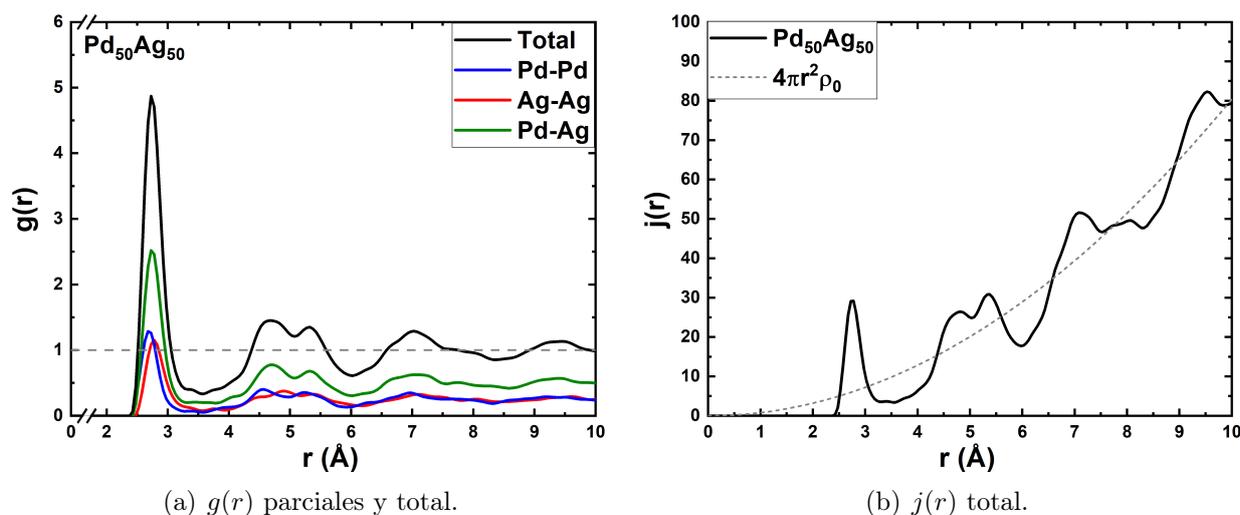


Figura 4.5: Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{50}Ag_{50}$.

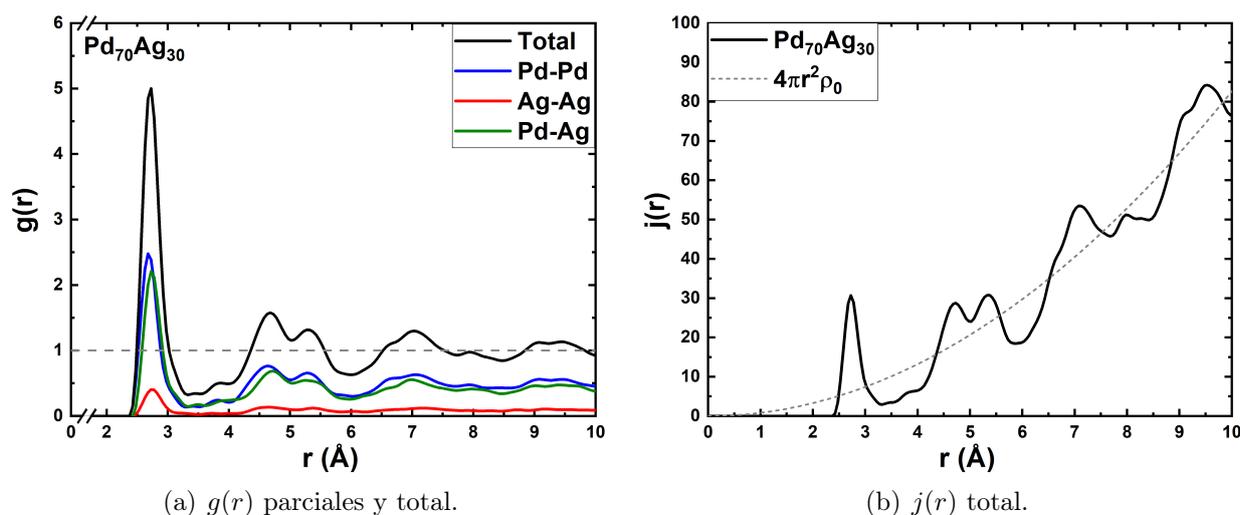


Figura 4.6: Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{70}Ag_{30}$.

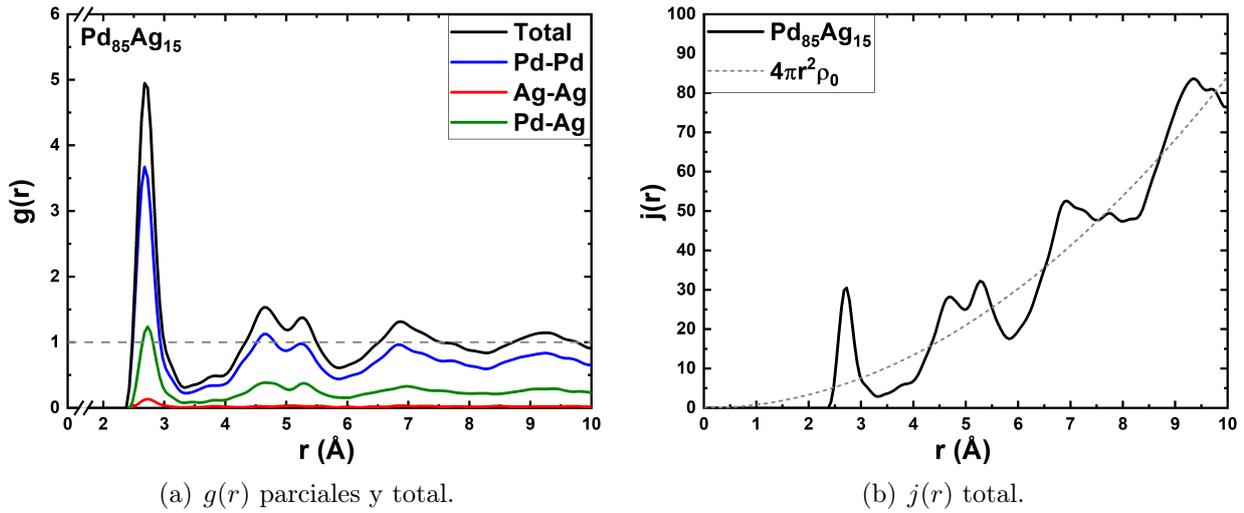


Figura 4.7: Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{85}Ag_{15}$.

En la tabla 4.3 se presentan los valores de r para el primer pico, el cual indica la distancia más probable a la que se encuentran los primeros vecinos, y del segundo pico (que es bimodal) de las gráficas de las PDF totales, el cual indica la distancia de los segundos vecinos.

Tabla 4.3: Posición del primer y segundo pico de la PDF del sistema amorfo.

Sistema $Pd_{100-x}Ag_x$ (x % at)	Primer máximo [Å]	Bimodalidad [Å]
$Pd_{50}Ag_{50}$	2.725	4.675 & 5.325
$Pd_{70}Ag_{30}$	2.725	4.675 & 5.275
$Pd_{85}Ag_{15}$	2.675	4.675 & 5.275

De la tabla anterior se observa que la distancia del primer pico es la misma para las concentraciones de 50% y 30% de plata, mientras que para la muestra con 15% existe una variación mínima del 2%. Una característica de gran importancia que se observa en las $g(r)$ presentadas (figuras 4.5(a), 4.6(a) y 4.7(a)) es la bimodalidad del segundo pico, la cual es característica de los metales amorfos [49, 55]. Esta se encuentra alrededor de 5 Å. La distancia de la primera parte de la bimodalidad es la misma para todas las concentraciones estudiadas, y no se ve afectada por la cantidad de plata que se le agregue al sistema, mientras que para la segunda parte de la bimodalidad existe una variación del 0.9% en la concentración de 50% de plata en comparación con las otras dos concentraciones. En todos los casos la altura del primer máximo de la bimodalidad es mayor que el segundo. Las gráficas obtenidas son características de sistemas amorfos, indicando que efectivamente se generaron celdas amorfas.

Densidades de estados electrónicos

Ahora, para el estudio de la estructura electrónica de las aleaciones amorfas generadas, se calculó la Densidad de Estados Electrónicos, eDoS, total para cada una de las celdas construidas (ver figura 4.8) con la finalidad de visualizar el número de estados electrónicos disponibles en un nivel energético. Asimismo, se muestra la contribución de los orbitales s , p y d a la eDoS total. Todas las gráficas de las eDoS fueron normalizadas respecto al número total de átomos de la celda, doscientos dieciséis.

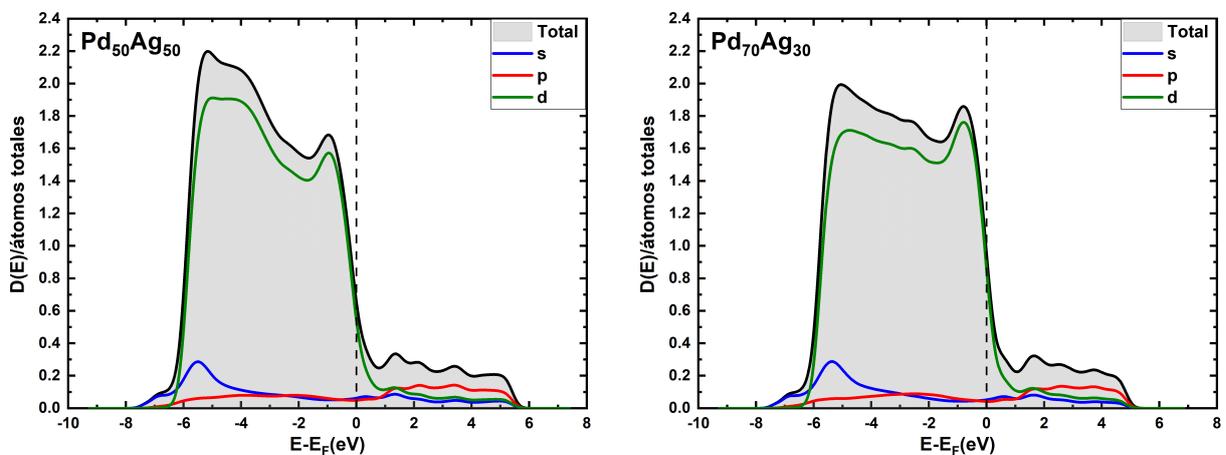
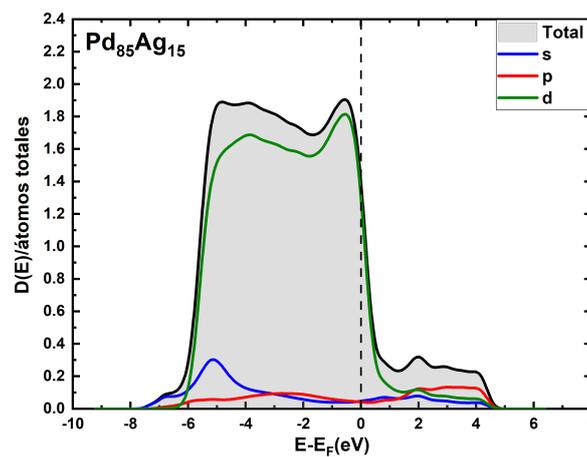
(a) $Pd_{50}Ag_{50}$ (b) $Pd_{70}Ag_{30}$ (c) $Pd_{85}Ag_{15}$

Figura 4.8: eDoS totales debido a los orbitales s , p y d de las celdas metálicas amorfas.

Hay que notar que la contribución más significativa a la eDoS en el nivel de Fermi, $D(E_F)$, proviene del orbital d para todas las concentraciones. Entretanto, la aportación de los orbitales s y p es mucho menor. La contribución mas grande del orbital s se encuentra en el intervalo de $-6 eV$ a $-4 eV$. Asimismo, existe un crecimiento de la banda d entre $-2 eV$ y el nivel de Fermi, pero las bandas s y p se mantienen prácticamente constantes. Este crecimiento de la banda d en dicho intervalo provoca que la eDoS se asemeje más a un rectángulo para la concentración $Pd_{85}Ag_{15}$, pareciéndose más al modelo propuesto por Friedel para la banda d , para metales de transición puros [56].

En la figura 4.9 se sobreponen las eDoS totales correspondiente a cada concentración.

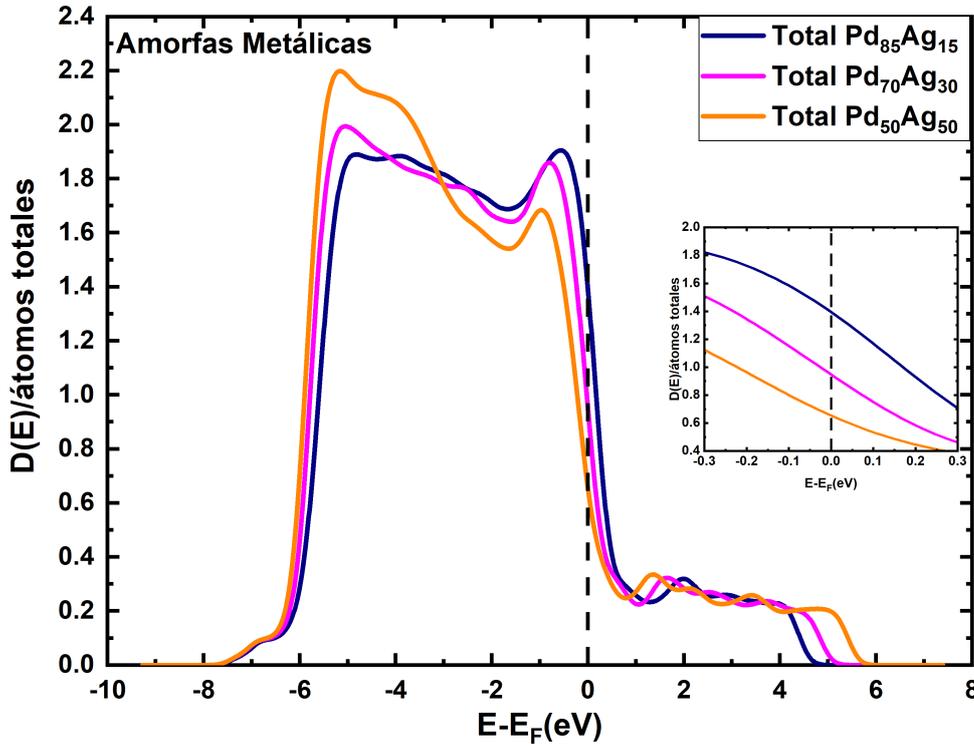


Figura 4.9: eDoS para los sistemas amorfos $Pd_{100-x}Ag_x$ $x = 50, 30, 15$. El inset muestra la $D(E)$ alrededor de la E_F .

Es posible apreciar de manera cualitativa, que entre menor sea la cantidad de plata dentro del sistema, y por tanto, mayor sea la de paladio, la $D(E_F)$ aumenta, lo que concuerda con el aumento del número de estados ocupados en la banda d observado en la figura 4.8. También hay un pequeño desplazamiento hacia la derecha, conforme disminuye el porcentaje de plata,

de las gráficas de eDoS alrededor de -6 eV, así como una disminución del número de estados electrónicos disponibles para esa misma energía.

A continuación, en la figura 4.10 se presentan las eDoS parciales por cada elemento del sistema, para visualizar los estados electrónicos disponibles del paladio y de la plata y su correspondiente contribución a la eDoS total (la suma de los resultados parciales dan el total). Estas gráficas están normalizadas por el número total de átomos: doscientos dieciséis.

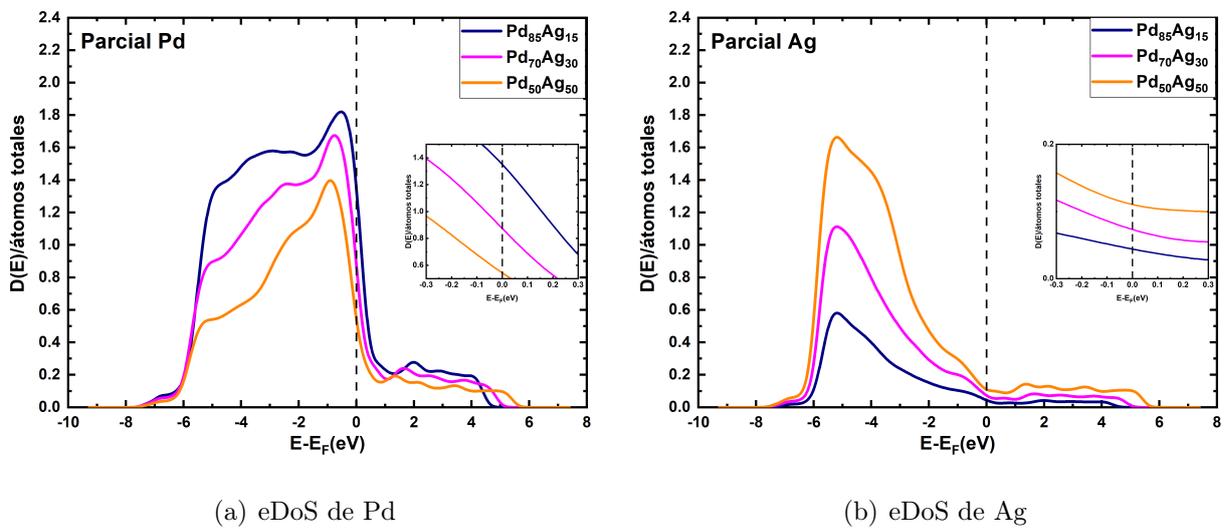


Figura 4.10: eDoS por elemento de las celdas metálicas amorfas. Los inset muestran la $D(E)$ alrededor de la E_F .

Como se observa en las figuras 4.10 la forma de las eDoS no cambia de manera significativa entre las diferentes aleaciones. Se puede notar que los picos presentes entre -6 y -5 eV en las eDoS totales de la figura 4.9, provienen principalmente de la contribución de los átomos de plata, mientras que los picos entre -1 eV y 0 (correspondiente a E_F) son por el paladio. Los estados disponibles $D(E_F)$ son menores para la parcial de Ag (figura 4.10(b)), en comparación con los de Pd (figura 4.10(a)). Además, como es de esperarse, las eDoS por elemento concuerdan con la cantidad de átomos por especie. Es decir, para el sistema con mayor cantidad de paladio $Pd_{85}Ag_{15}$, la gráfica de eDoS muestra una cantidad mayor de estados electrónicos ocupados en comparación con la del sistema $Pd_{50}Ag_{50}$. Por otro lado, para las gráficas de las eDoS de la plata, se invierten los papeles.

Densidades de estados vibracionales

La Densidad de Estados Vibracionales, ν DoS, brinda información acerca del movimiento vibracional de los átomos del sólido, tal y como se discutió en la sección 3.3.3 de Vibracionales. En la figura 4.11 se presentan las ν DoS para las aleaciones paladio plata amorfas. Como en el caso de las gráficas de eDoS, se empleó un suavizado con un filtro de tres puntos FFT.

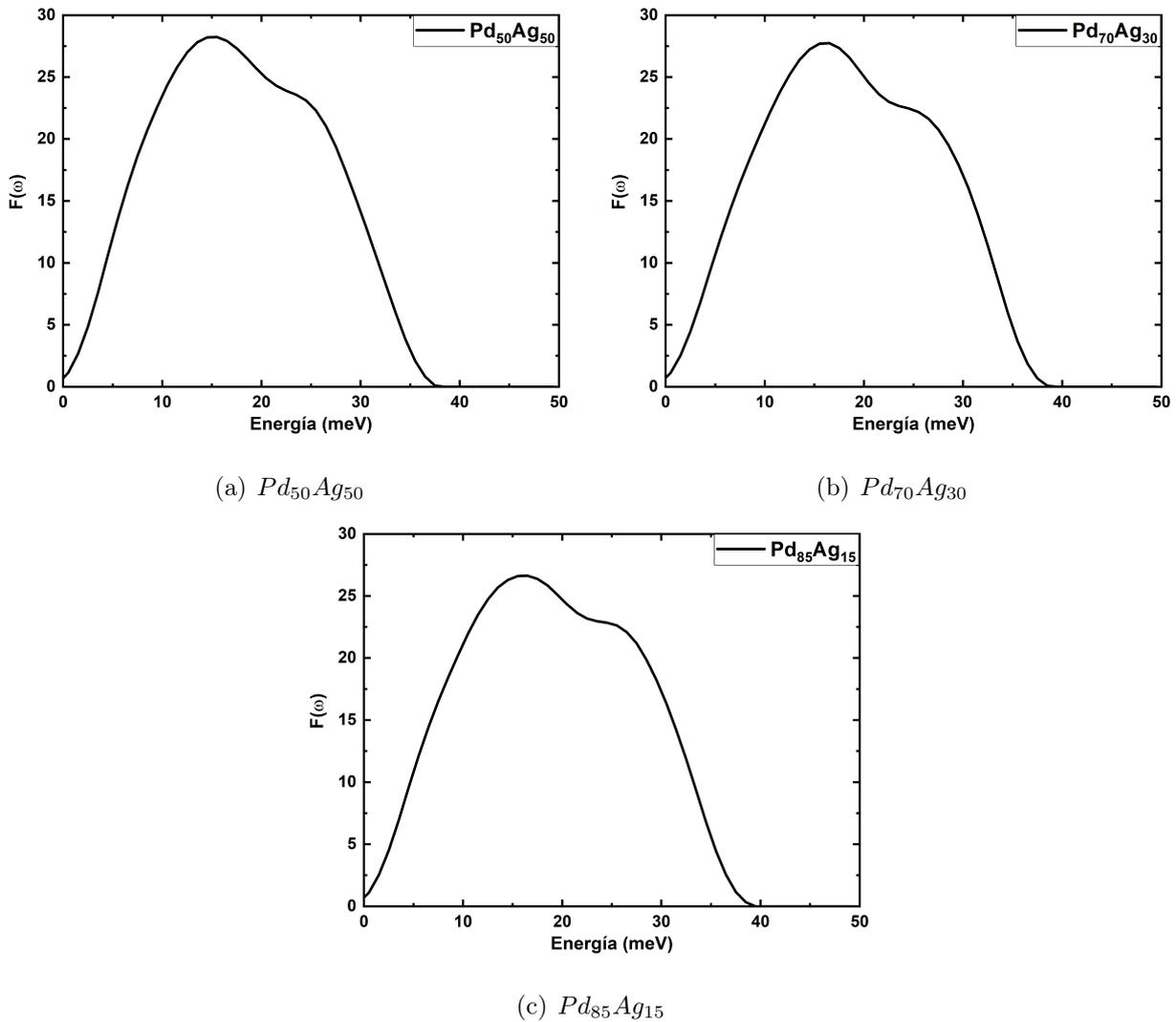


Figura 4.11: ν DoS totales de las celdas metálicas amorfas.

Se observa que los fonones para las tres concentraciones se encuentran entre 0 y 40 meV . Entre 20 y 30 meV se aprecia una tendencia a formarse un segundo pico, sin embargo, la gráfica sigue siendo decreciente.

Para una comparación mejor entre las vDoS obtenidas, en la figura 4.12 se superponen las gráficas de los tres sistemas.

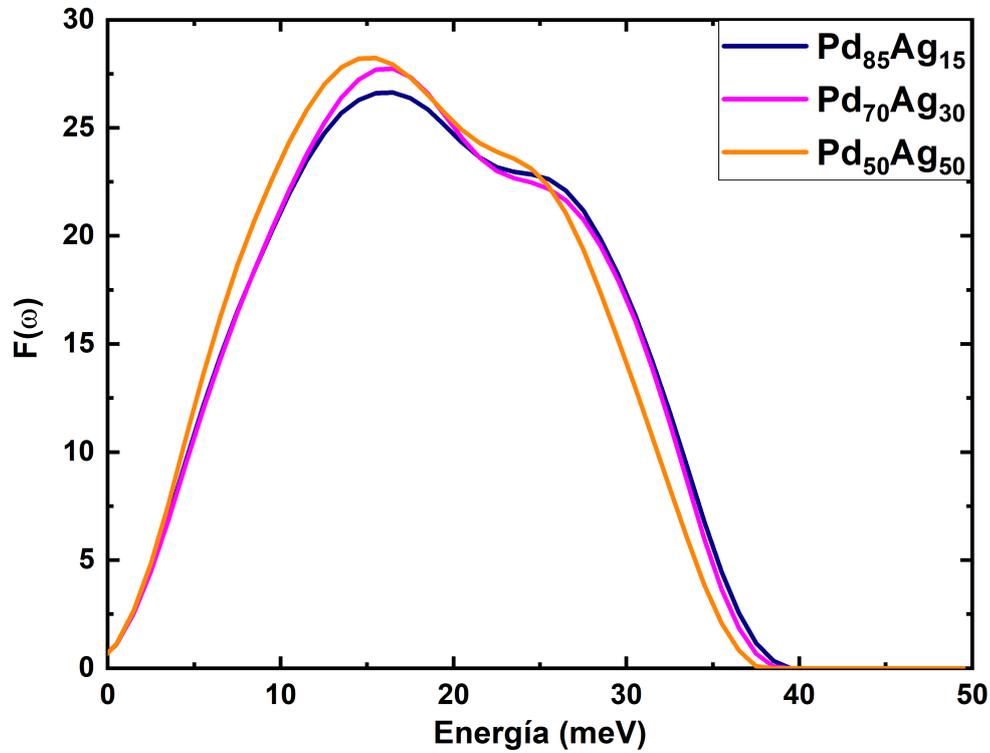


Figura 4.12: vDoS para los sistemas amorfos $Pd_{100-x}Ag_x$ con $x = 50, 30, 15$.

La energía máxima de vibración alcanzada para el sistema $Pd_{50}Ag_{50}$ es de 37.5 meV , mientras que para las concentraciones $Pd_{70}Ag_{30}$ y $Pd_{85}Ag_{15}$ alcanzan el valor de 38.5 . Las vDoS de las aleaciones con 30% y 15% de plata se superponen con excepción en las energías de 10 a 20 meV , donde la gráfica correspondiente a la $Pd_{85}Ag_{15}$ tiene menor altura.

4.2. Celdas hidrogenadas

4.2.1. Celdas metálicas amorfas hidrogenadas

El proceso de hidrogenación consistió en insertar átomos de hidrógeno dentro de las celdas metálicas amorfas del sistema $Pd_{100-x}Ag_x$ con $x = 50, 30, 15$, descritas en la sección 4.1.1, hasta llegar a una concentración de 80% de hidrógeno con respecto a la cantidad de metal. Es decir, 8 átomos de hidrógeno por cada 10 átomos de metal. Esta concentración se eligió debido a que, como se menciona en la sección 1.2 del sistema paladio-plata-hidrógeno, se sabe que la aleación cristalina $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ es superconductora y tiene un valor máximo de $T_c = 15.6$ K, por lo que como primer paso para un trabajo futuro, se decidió estudiar las propiedades electrónicas y vibracionales con esta concentración de hidrógeno para sistemas amorfos y ordenados. Para esto se agregaron de manera aleatoria 173 átomos de hidrógeno a cada una de las celdas, con ayuda de un código escrito por López Rebuerta [57], obteniendo así superceldas de $Pd - Ag - H$ de 389 átomos en total. De ahora en adelante se utilizará la notación $Pd_{100-x}Ag_xH_y$ con $y = 80$ para hacer notar la proporción de hidrógeno con respecto al paladio y plata.

Una vez hidrogenadas las celdas, se ajustaron sus densidades utilizando los datos de los parámetros de red reportados. Para la concentración $Pd_{85}Ag_{15}$ existen dos fases sólidas, α y β [19], con parámetros de red distintos, donde la fase α corresponde a un sistema con densidad mayor, mientras que β a uno de menor densidad. La primera fase se reporta para hidrogenaciones bajas, mientras que la segunda para hidrogenaciones altas. De acuerdo al diagrama de fase mostrado en la figura 1.3 (de la sección 1.2) para un sistema con 15% de plata se observa que β_{min} (línea donde ocurre el cambio de fases β a $\beta + \alpha$ a 296K) corresponde a una razón de $H/M \approx 0.4$, por lo que para la concentración de 85% de paladio se utilizarán los datos para la fase β hidrogenada: $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}\beta$. Sin embargo, a partir de ahora a esta concentración se le referirá como $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$, obviando que se está considerando a la aleación dentro de la fase β . Para las celdas $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ y $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ de acuerdo a cálculos realizados se espera un aumento máximo de 2% en los parámetros de red de la celda al meter hidrógeno [58, 59, 60], por lo que se tomó como referencia esto para el ajuste de densidades.

En la tabla 4.4 se muestran las densidades y parámetros de red de las superceldas metálicas con hidrógeno.

Tabla 4.4: Parámetros de las celdas amorfas metálicas hidrogenadas construidas.

Sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$	Densidad Sólido $[g/cm^3]$	Parámetro de Red $[pm]$
$Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$	10.7711	15.3183
$Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$	11.0581	15.1709
$Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$	11.1385	15.1238

Estas celdas se sometieron a un nuevo procedimiento de Dinámica Molecular *ab initio*, esta vez manteniendo la temperatura constante en $300K$. Finalmente, se les realizó una optimización geométrica.

Parámetros de la simulación

La Dinámica Molecular *ab initio* se hizo en 300 pasos a una temperatura constante de 300 K y se utilizaron los mismos parámetros usados para las celdas metálicas: ensamble canónico *NVT* con termostato *Nosé-Hoover simple*, pseudopotencial *dspp* con radio de corte de 4.5 \AA , funcional *LDA-VWN*, ocupación térmica 0.005 Ha , una tolerancia para los ciclos autoconsistentes de $1 \times 10^{-4} \text{ Ha}$ y una malla de integración en el espacio recíproco k de $1 \times 1 \times 1$. El único parámetro que se modificó fue el del tiempo de paso, cambiando a $t_{step} = 1 \text{ fs}$. Esto con la intención de que el movimiento de los átomos sea principalmente de los hidrógenos, que tienen una masa mucho menor en comparación con los átomos metálicos. Un tiempo de paso mayor provocaría que los hidrógenos se movieran a velocidades muy grandes, ocasionando errores en la simulación.

Para la Optimización Geométrica nuevamente se utilizaron los parámetros de las celdas metálicas: tolerancia de los ciclos autoconsistentes de $1 \times 10^{-6} \text{ Ha}$, para el cambio máximo de energía convergencia $1 \times 10^{-4} \text{ Ha}$, para la fuerza máxima $2 \times 10^{-3} \text{ Ha\AA}^{-1}$ y para el desplazamiento máximo $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

4.2.2. Resultados y análisis

Funciones de distribución

En la figura 4.13 se muestran las celdas finales una vez terminada la dinámica molecular y la optimización de geometría después del proceso de hidrogenación para las superceldas metálicas amorfas. Nuevamente, las esferas azul oscuro representan los paladios, las azul claro a la plata. El hidrógeno queda representado por las esferas de color blanco.

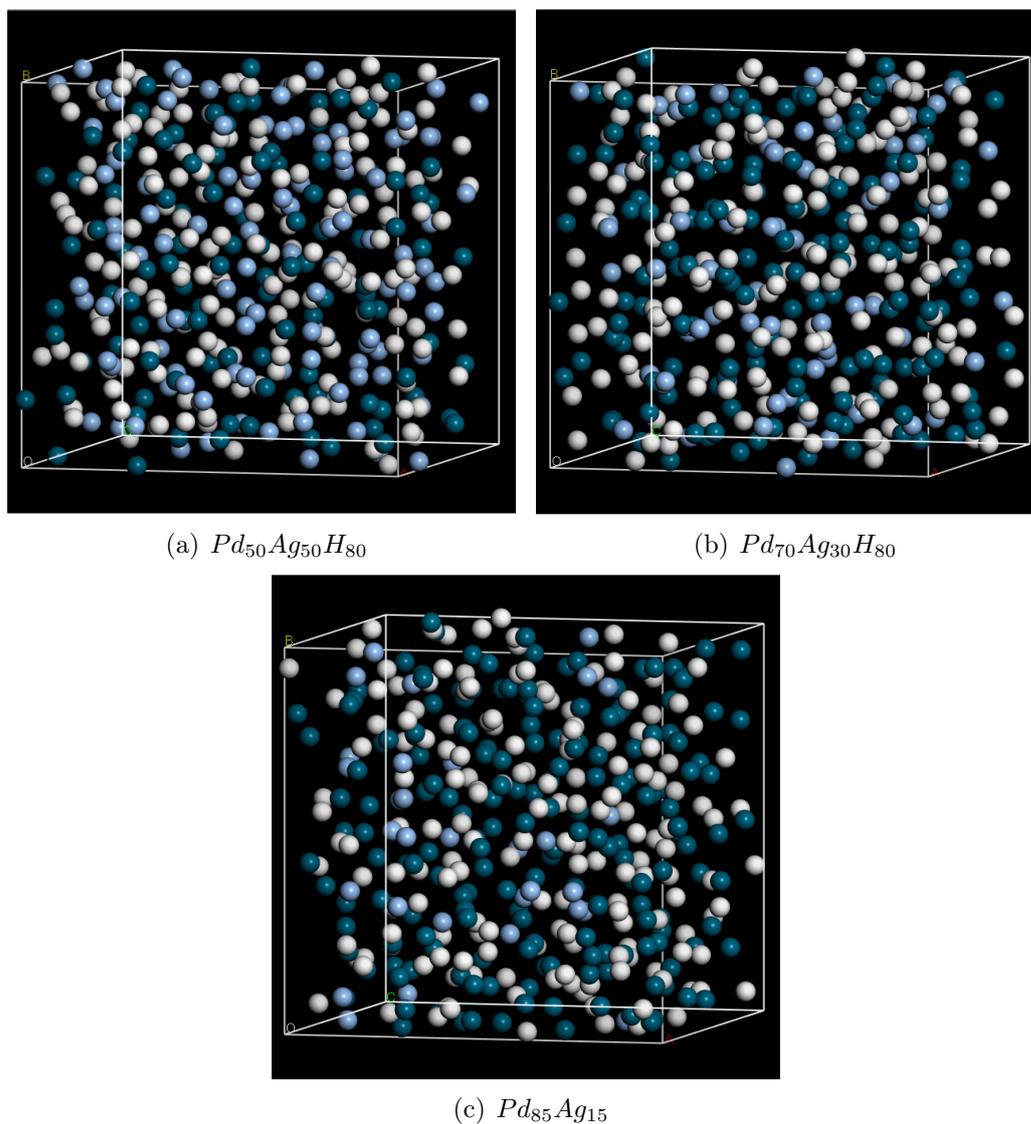


Figura 4.13: Superceldas amorfas metálicas hidrogenadas del sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$. Las esferas azul oscuro representan los paladios, las azul claro a la plata y las esferas de color blanco al hidrógeno.

También, se calcularon sus PDF, tanto parciales como total. Los resultados se muestran en las figuras 4.14, 4.15 y 4.16, donde se presentan junto con su RDF total. Igual que para las $g(r)$ s de las celdas metálicas amorfas, se utilizó un ancho de histograma de 0.05 \AA y un filtro de 3 puntos en la FFT para el suavizado. Al ser un sistema ternario, el número de $g(r)$ s parciales es de seis, en lugar de tres como en el sistema binario.

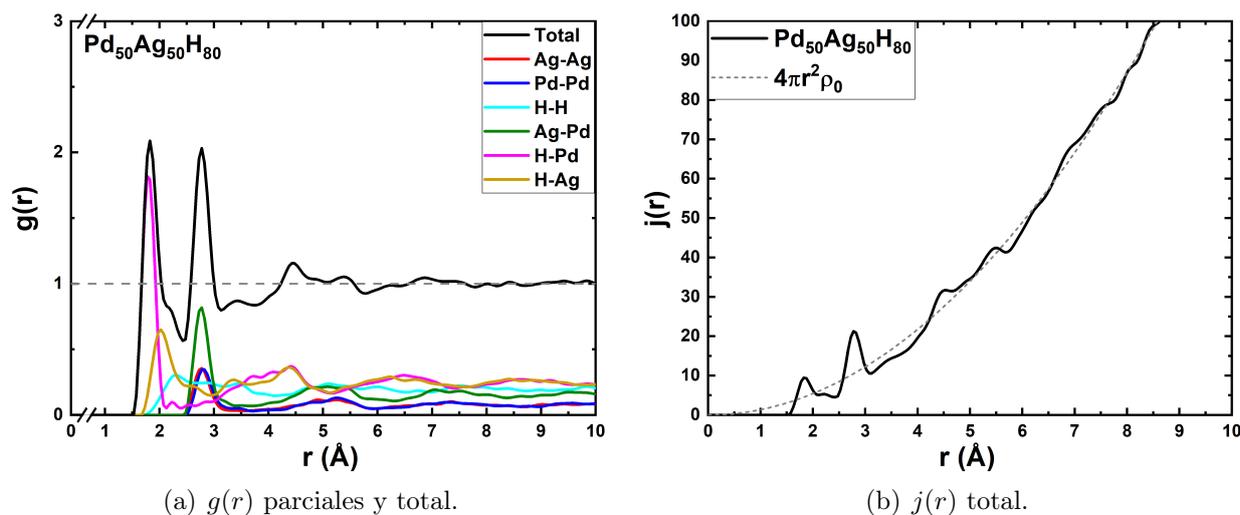


Figura 4.14: Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}\text{H}_{80}$.

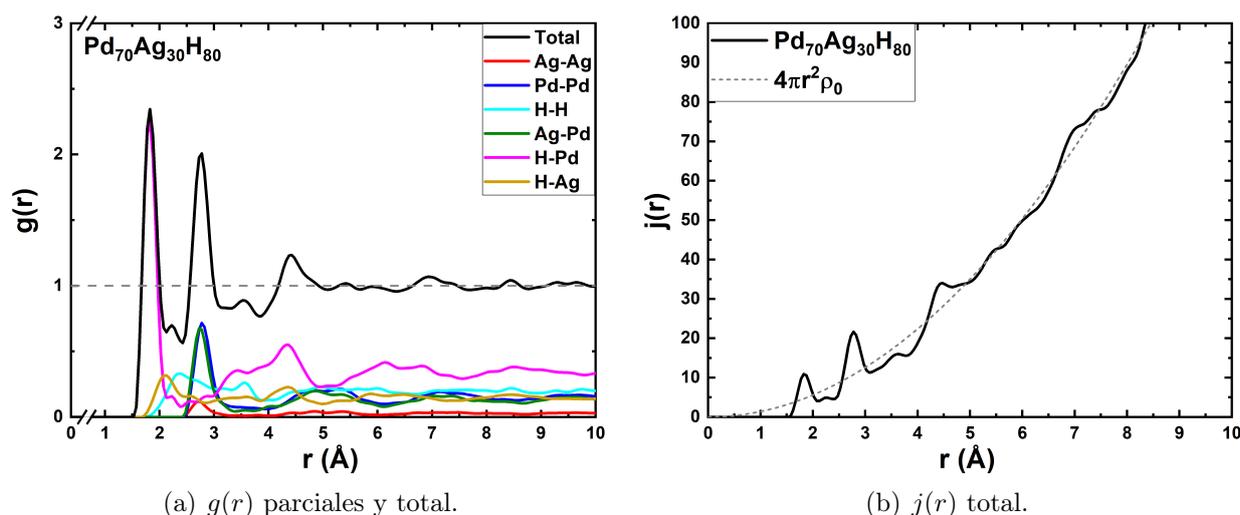


Figura 4.15: Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{30}\text{H}_{80}$.

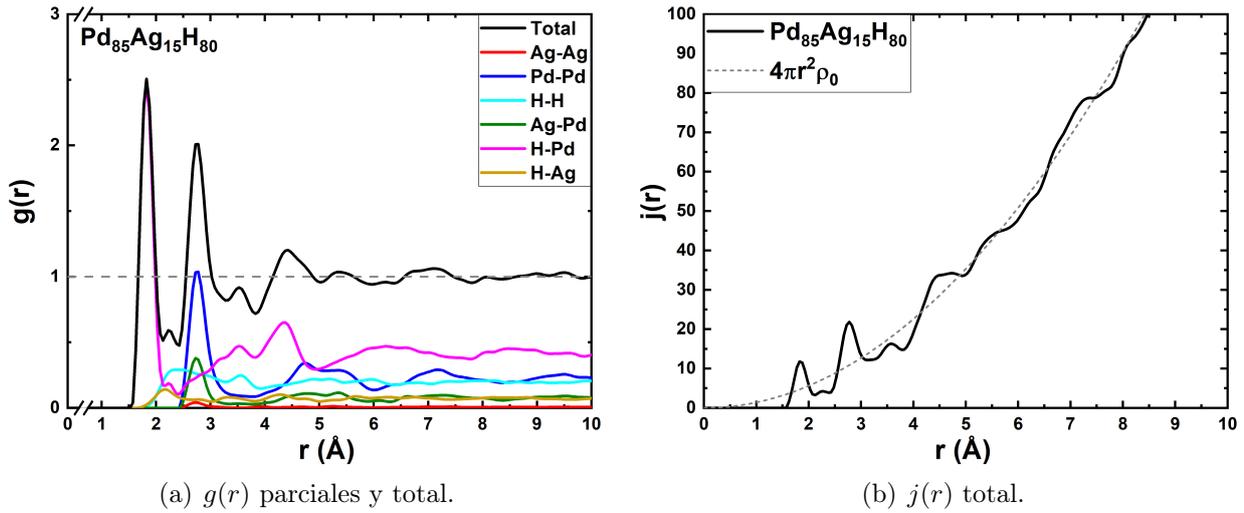


Figura 4.16: Funciones de distribución de pares $g(r)$ y radial $j(r)$ del sistema amorfo $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$.

Comparando las gráficas 4.14(a), 4.15(a) y 4.16(a) con las mostradas en 4.5(a), 4.6(a) y 4.7(a) para las celdas amorfas sin hidrógeno, se observa la pérdida de la bimodalidad del segundo pico. Además, es evidente la pérdida de la poca estructura que conservaban las celdas amorfas metálicas al hidrogenarlas, ya que después del tercer pico la $g(r)$ tiende a uno y no se observan más picos. Por otro lado, se forma un pequeño pico entre el primer y segundo máximo, el cual se hace más evidente en el sistema con más cantidad de paladio, lo cual podría indicar la presencia de un átomo fuera de la primera y segunda esfera de coordinación. En la tabla 4.5, se presenta la distancia r del primer y segundo pico pertinente a cada muestra.

Tabla 4.5: Posición del primer y segundo pico de la PDF del sistema amorfo hidrogenado.

Sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$	Primer máximo [Å]	Segundo máximo [Å]
$Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$	1.825	2.775
$Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$	1.825	2.775
$Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$	1.825	2.775

Los primeros y segundos picos coinciden en las tres concentraciones. Contrastando los datos de la tabla anterior con los expuestos en la tabla 4.3 se observa una disminución en la distancia a la cual se encuentran los dos primeros máximos. Esto concuerda con el incremento de 80% en el número de átomos en la celda, mientras que los parámetros de red no crecen de manera significativa, lo que provoca una reducción de la distancia entre primeros vecinos al

tener mayor número de átomos dentro de un volumen de celda similar (ver tablas 4.1 y 4.4).

Densidades de estados electrónicos

Para el análisis de la estructura electrónica de las aleaciones amorfas hidrogenadas se calculó la eDoS total para cada una de las celdas obtenidas después de la hidrogenación. Se presenta la contribución de los orbitales s , p y d a la eDoS total en la figura 4.17. Las eDoS fueron normalizadas entre el número total de átomos en la celda, que son trescientos ochenta y nueve (número de átomos del sistema amorfo inicial más los átomos de hidrógeno insertados).

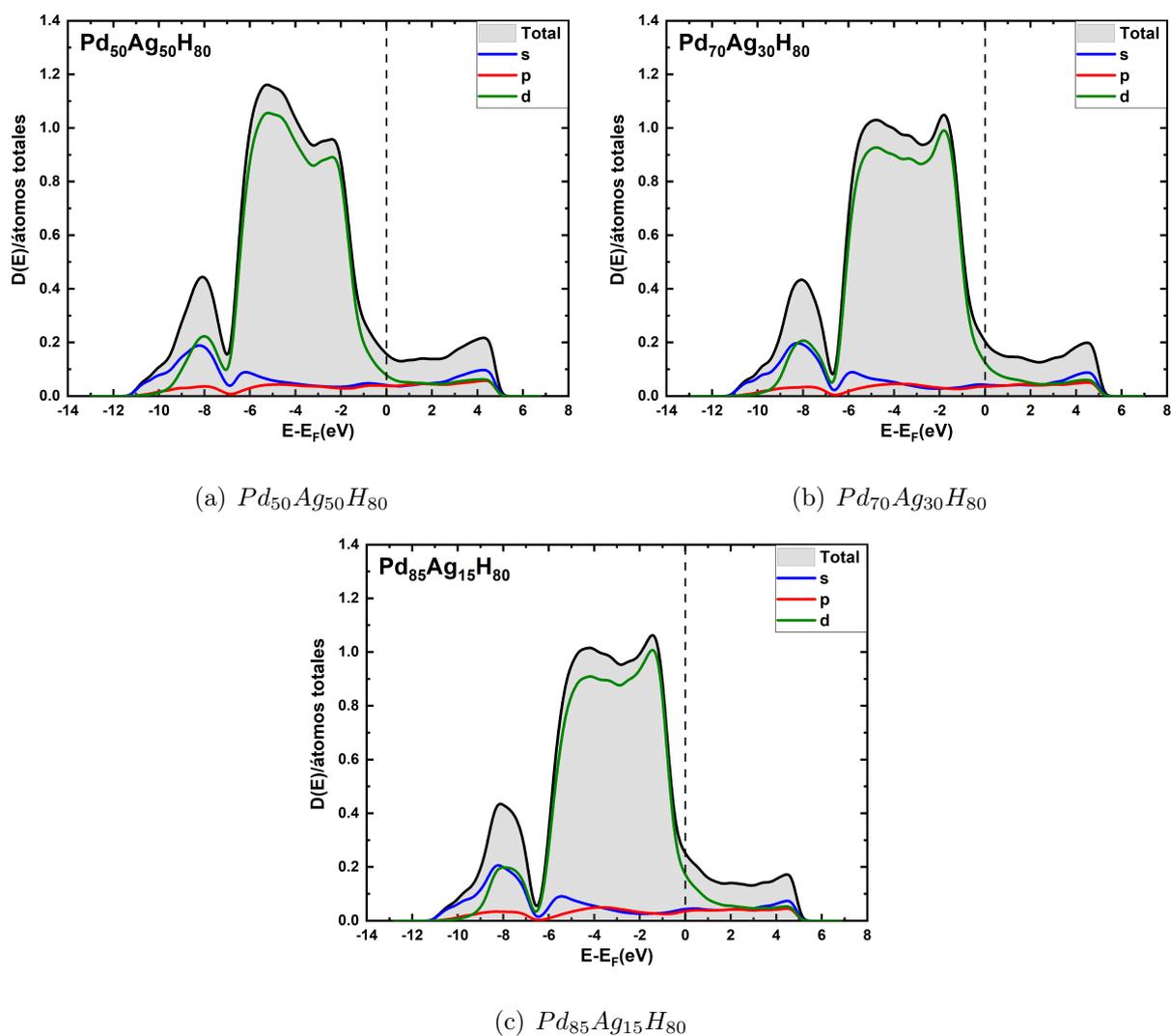


Figura 4.17: eDoS totales y de los orbitales s , p y d de las celdas metálicas amorfas hidrogenadas.

Lo primero que se puede notar es la aparición de un pico entre $-12 eV$ y $-7 eV$, compuesto principalmente por las contribuciones de la banda d y de la banda s . Esto es coherente con la inserción de hidrógeno en el sistema, ya que aportan electrones del nivel energético $1s$. Al observar las eDoS de las muestras amorfas sin hidrogenar (figura 4.8) no existe este primer pico en los niveles energéticos profundos. Igualmente la densidad de estados en el nivel de Fermi $D(E_F)$ es menor para las superceldas hidrogenadas, ya que baja la contribución de los electrones de la banda d , aunque estos siguen aportando la mayoría de estados para la eDoS total. El orbital p tiene una contribución de estados pequeña.

En la tabla 4.6 se muestran los valores de la $D(E_F)$ obtenidos, para las celdas metálicas y las celdas metálicas hidrogenadas, recordando que los valores están normalizados entre sus respectivos número de átomos dentro de la celda.

Tabla 4.6: Densidad de estados obtenida en el nivel de Fermi para las celdas metálicas e hidrogenadas.

Sistema Pd_{100-x}Ag_x (x % at)	Celdas sin hidrógeno $D(E_F)/216$	Celdas con hidrógeno $D(E_F)/389$
$Pd_{50}Ag_{50}$	0.64495	0.15716
$Pd_{70}Ag_{30}$	0.93561	0.20326
$Pd_{85}Ag_{15}$	1.38828	0.25176

En un principio podría parecer que la disminución de la eDoS en el nivel de Fermi se da por los efectos de la normalización al tener ciento setenta y tres átomos más en las celdas con hidrógeno en comparación con las que no tienen hidrógeno. Sin embargo, como se verá en la sección de comparación de resultados 4.3 realizando una normalización distinta, la cantidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi efectivamente disminuye al hidrogenar el sistema metálico.

En la figura 4.18 se sobreponen las eDoS totales correspondiente a cada celda amorfa metálica hidrogenada. Como en el caso sin hidrógeno, se aprecia que entre menor sea la cantidad de plata dentro del sistema, la $D(E_F)$ aumenta. Incluso, se sigue conservando el desplazamiento hacia la derecha de las gráficas. Al ser la misma cantidad de hidrógeno agregada al sistema, el primer pico es similar en los tres casos debido al hidrógeno.

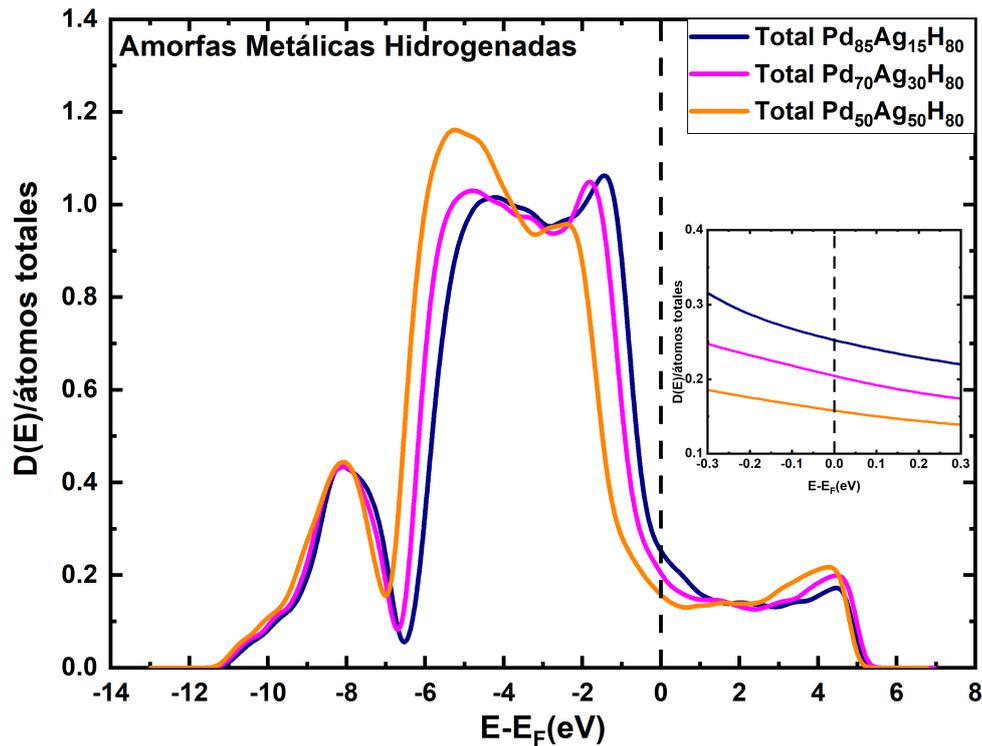


Figura 4.18: eDoS para los sistemas amorfos metálicos hidrogenados $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$. El inset muestra la $D(E)$ alrededor de la E_F .

Los estados electrónicos alrededor de $-8 eV$ de las tres concentraciones son muy similares. Además hay que notar que el valle entre $-7 eV$ y $-6 eV$ es más profundo para la celda $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$, mientras que el de menor profundidad es el de $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$, lo que podría deberse al corrimiento hacia la derecha de la banda d conforme aumenta la cantidad de paladio.

Como en el caso de las celdas metálicas amorfas, en la figura 4.19 se presentan las eDoS por elemento de las aleaciones para observar su contribución a la eDoS total. Las gráficas están normalizadas al número de átomos totales (trescientos ochenta y nueve).

Las gráficas de las eDoS por elemento de las aleaciones metálicas hidrogenadas amorfas se comportan de manera similar a las de las aleaciones sin hidrógeno, ya que nuevamente, entre mayor cantidad de un elemento (mayor concentración en la aleación) haya, más estados electrónicos hay en la gráfica de eDoS que le corresponde, al tener más estados electrónicos disponibles. Para el caso de las eDoS del hidrógeno, las gráficas están prácticamente encima una de otra, ya que el hidrógeno es algo que se mantiene constante para las tres celdas.

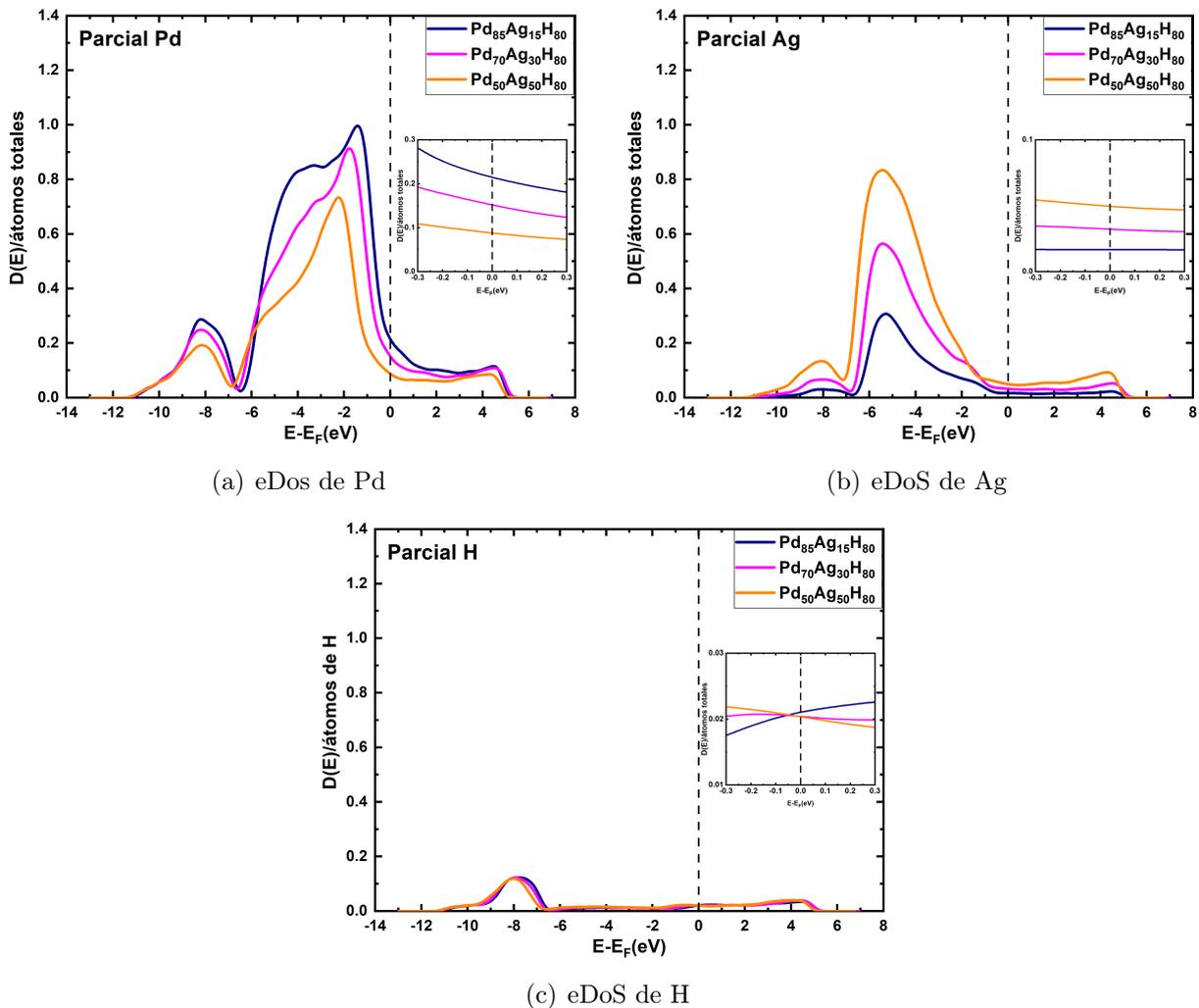


Figura 4.19: eDoS por elemento de las celdas metálicas amorfas hidrogenadas. Los inset muestran la $D(E)$ alrededor de la E_F .

La principal contribución del hidrógeno a la eDoS total se da entre -10 eV y -6 eV. Sin embargo, las parciales de paladio y de plata también tienen la contribución más grande en esta zona. Al compararlas con las eDoS por elemento de las celdas metálicas (4.8), se observa que no existía el primer pico, y que este apareció al hidrogenar las celdas. Sumados, estos estados electrónicos, explican el primer pico entre -12 eV y -7 eV en las eDoS totales de la figura 4.18.

El pico en la gráfica de Ag en la figura 4.19(b), parece estar más suavizado que el de la figura 4.10(b), pero sigue conservando gran parte de su forma cargada hacia la izquierda. Algo similar ocurre con las gráficas 4.19(a) y 4.10(a) del Pd, pero hay un descenso significativo en la $D(E_F)$ y una contracción de la anchura de la banda.

En la figura 4.19(c), correspondiente a la eDoS del hidrógeno, en $D(E_F)$, existe una pequeña variación de la aleación $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$ en comparación con las de $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ y $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$, ya que la gráfica parece ir de forma ascendente y no de forma descendente. Sin embargo, los valores de $D(E_F)$ son esencialmente los mismos en los tres sistemas para la parcial de H.

Densidades de estados vibracionales

En la figura 4.20 se presentan las vDoS para las aleaciones paladio-plata-hidrógeno amorfas. Igualmente, se empleó un suavizado con un filtro de tres puntos FFT.

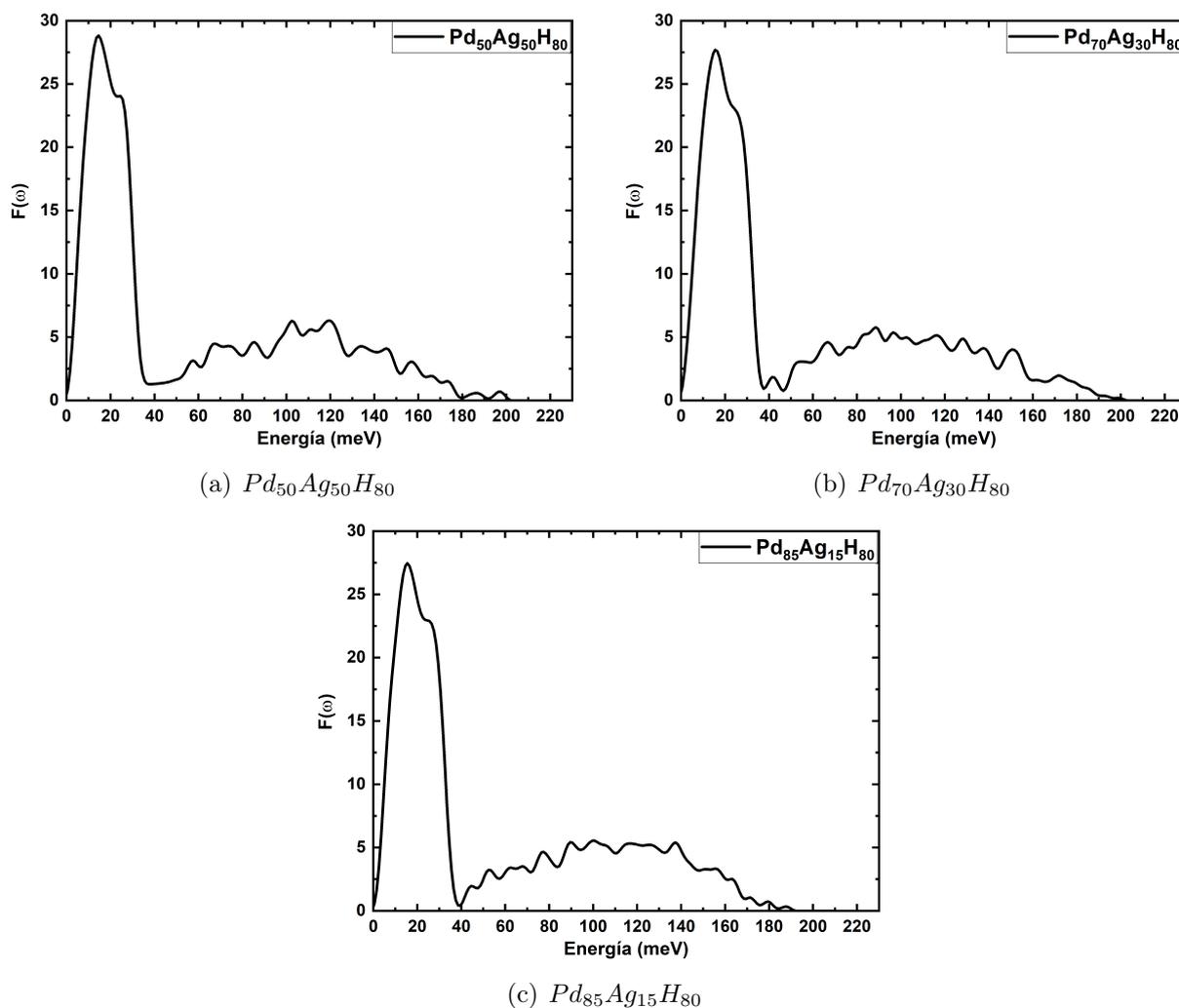


Figura 4.20: vDoS totales de las celdas metálicas amorfas hidrogenadas.

Las vibraciones ahora se encuentran entre 0 y 200 meV . Las vDoS tienen el mismo comportamiento que las vibraciones de las celdas metálicas amorfas entre 0 y 40 meV . Esto indica que el hidrógeno es el causante de la aparición de las vibraciones de altas frecuencias, mientras que los de baja frecuencias se deben a los átomos de paladio y plata.

En la figura 4.21 se muestra la superposición de las gráficas de vDoS de la figura 4.20 para contrastarlas.

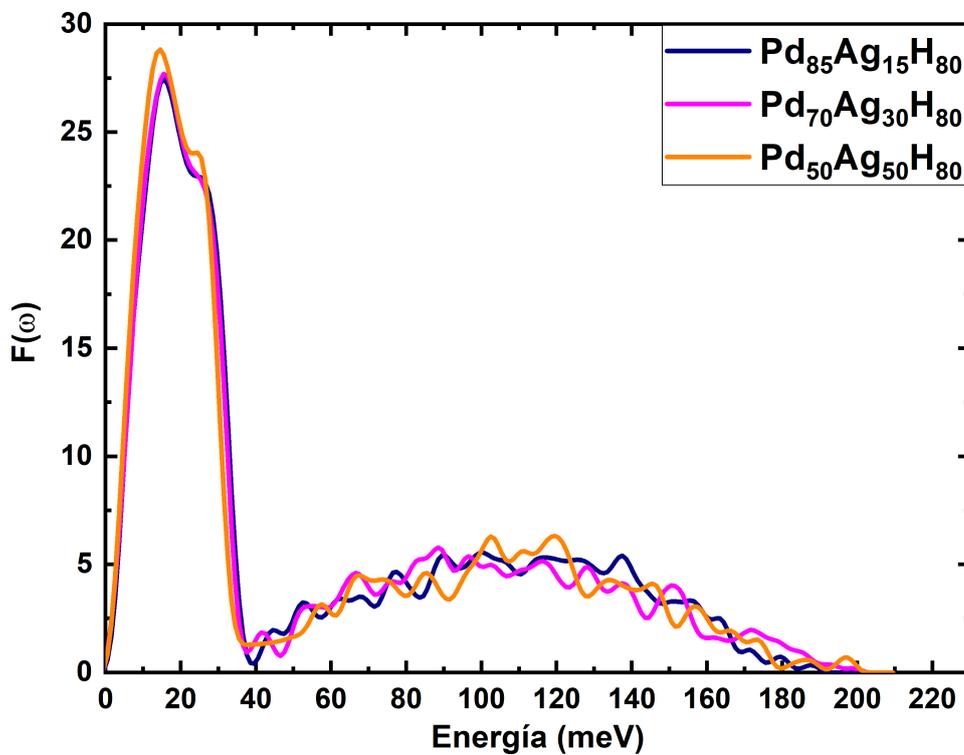


Figura 4.21: vDoS para los sistemas amorfos $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$.

Las energía máxima de vibración alcanzada para el sistema $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$ es de 201.5 meV , para $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ es de 202.5 y para $Pd_{85}Ag_{15}$ es de 191.5. Las vDoS después del los 40 meV presentan muchas oscilaciones, y deja de ser un comportamiento suave.

4.2.3. Celdas ordenadas hidrogenadas

Además de las celdas amorfas hidrogenadas, se construyeron celdas que se denominarán celdas ordenadas, utilizando la misma concentración que para los sistemas amorfos. Esto se hizo con el fin de tener una visión del comportamiento de sistemas ordenados (en lugar del sistema amorfo inicial) empezando con los átomos metálicos en los sitios FCC, mientras que los hidrógenos en sitios intersticiales, tetraédricos u octaédricos.

Para la construcción de estas celdas ordenadas, se partió de dos celdas unitarias FCC del paladio cristalino. A estas celdas se le agregaron átomos de hidrógeno en los sitios intersticiales: a una en los sitios octaédricos y a otra en los sitios tetraédricos, tal y como se muestra en las figuras 4.22 y 4.23. Después, estas celdas fueron multiplicadas espacialmente $4 \times 4 \times 3$ para obtener superceldas de ciento noventa y dos átomos de paladio, sin tomar en cuenta a los átomos de hidrógeno. La multiplicación espacial se hizo de esta manera con el objetivo de que el número de átomos metálicos se acercara lo más posible a los doscientos dieciséis de las celdas amorfas metálicas. Después se quitaron hidrógenos al azar para llegar al cociente de $H/M = 0.8$. Por último se sustituyeron algunos paladios por átomos de plata, construyendo así 6 superceldas de 346 átomos en total (tres con hidrógenos en los octaedros y tres en los tetraedros), cada una con su respectiva concentración atómica ($Pd_{100-x}Ag_x$ con $x = 50, 30, 15$) tomando como referencia solo los átomos de metal.

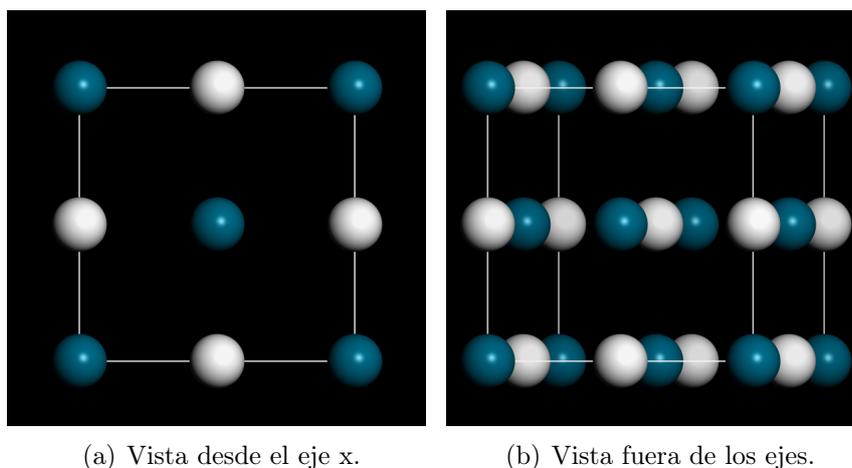


Figura 4.22: Hidrógeno en sitios octaédricos.

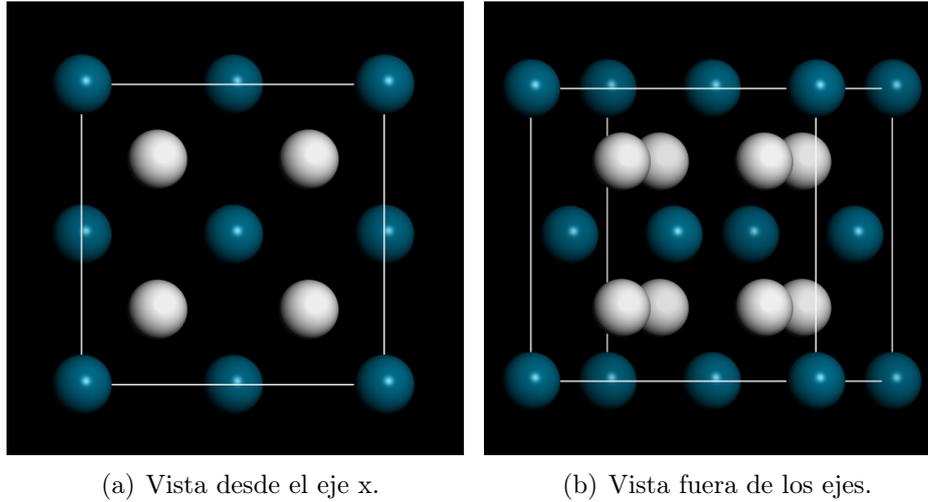


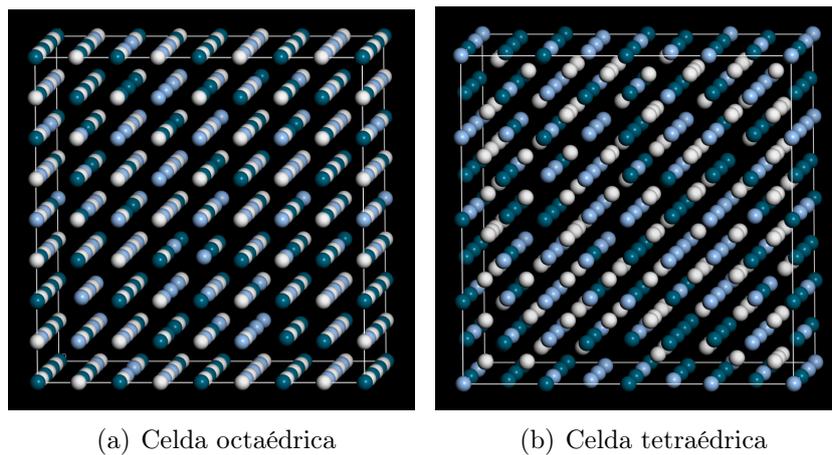
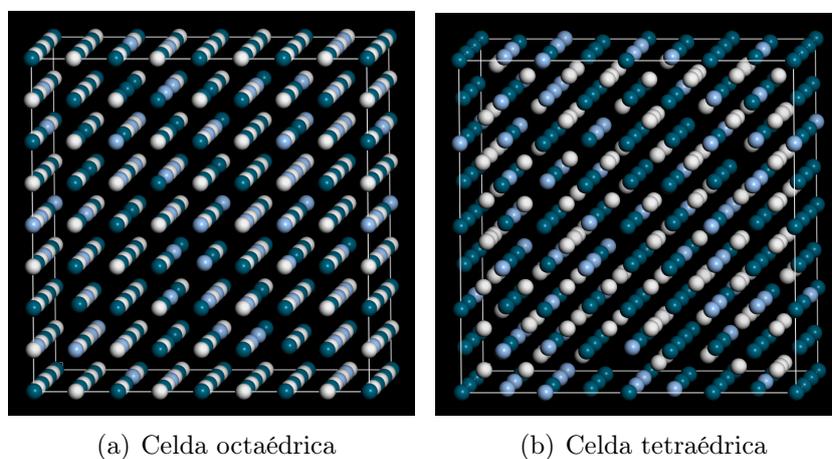
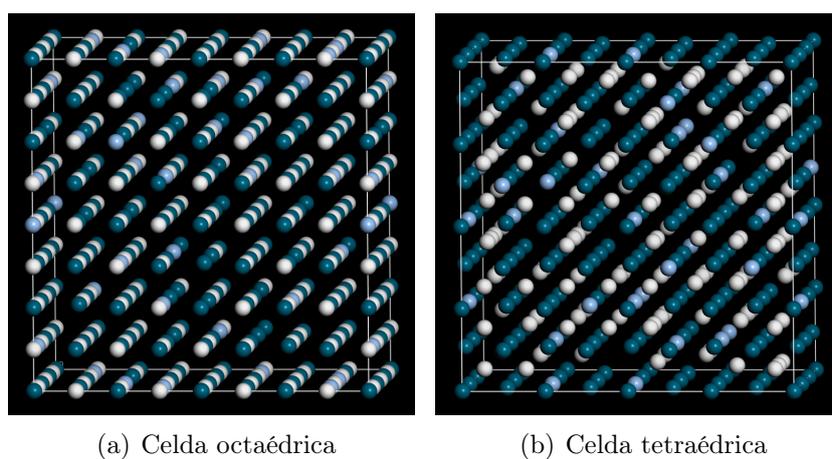
Figura 4.23: Hidrógeno en sitios tetraédricos.

Para simplificar los nombres a partir de ahora se llamarán celdas tetraédricas (Tet) y octaédricas (Oct) a las celdas en donde los átomos de hidrógeno se encuentran en los sitios intersticiales con el respectivo nombre. En las figuras 4.24, 4.25 y 4.26 se presentan la celdas Oct y Tet para los sistemas $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$, $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ y $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$ respectivamente. En la tabla 4.7 se muestran los parámetros de las superceldas construidas (ambos tipos tienen los mismos valores), considerando que la densidad de las celdas se mantuvo igual que de las superceldas amorfas metálicas hidrogenadas. Se tienen tres parámetros de red: dos son el mismo y uno es distinto debido a que ahora la supercelda no es cúbica.

Tabla 4.7: Parámetros de las celdas ordenadas metálicas hidrogenadas construidas.

Sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$	Densidad Sólido $[g/cm^3]$	Parámetros de Red $[pm]$		
		a	b	c
$Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$	10.7711	16.2109	16.2109	12.1582
$Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$	11.0581	16.0550	16.0550	12.0413
$Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$	11.1385	16.0053	16.0053	12.0039

Las celdas se mandaron a una optimización geométrica, sin dinámica molecular previa, con los mismos parámetros usados en las celdas amorfas hidrogenadas, con el fin de que los átomos de hidrógeno encuentren sus sitios de menor energía.

Figura 4.24: Superceldas ordenadas del sistema $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$.Figura 4.25: Superceldas ordenadas del sistema $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$.Figura 4.26: Superceldas ordenadas del sistema $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$.

4.2.4. Resultados y análisis

Funciones de distribución

Las celdas ordenadas optimizadas geoméricamente se presentan en la figura 4.27.

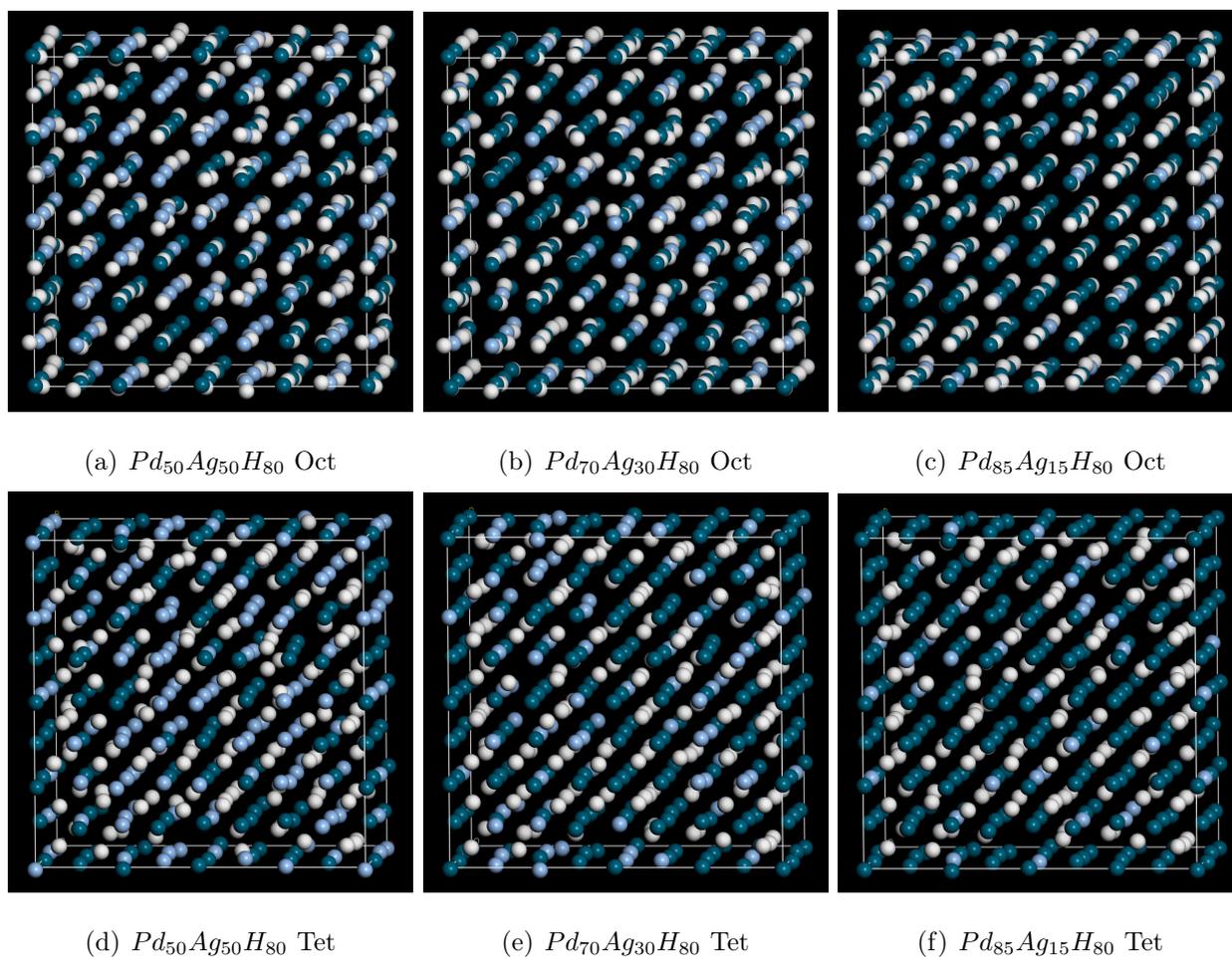


Figura 4.27: Superceldas ordenadas metálicas hidrogenadas del sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$.

En las figuras 4.28 y 4.29 se muestran las PDF y RDF de las aleaciones ordenadas, donde el primer conjunto es de las celdas Oct y el segundo de las Tet. Igualmente se utilizó un ancho de histograma de 0.05 \AA y un filtro de tres puntos en FFT.

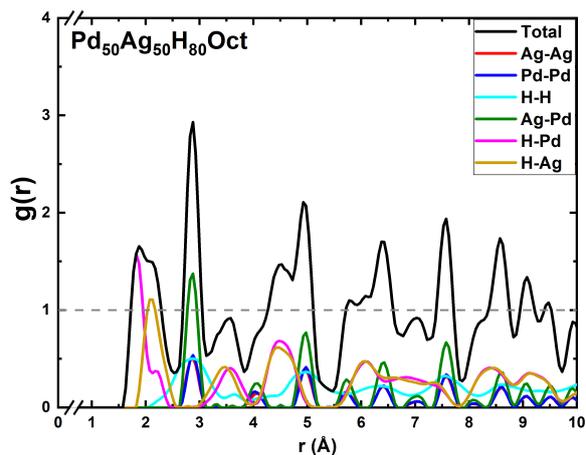
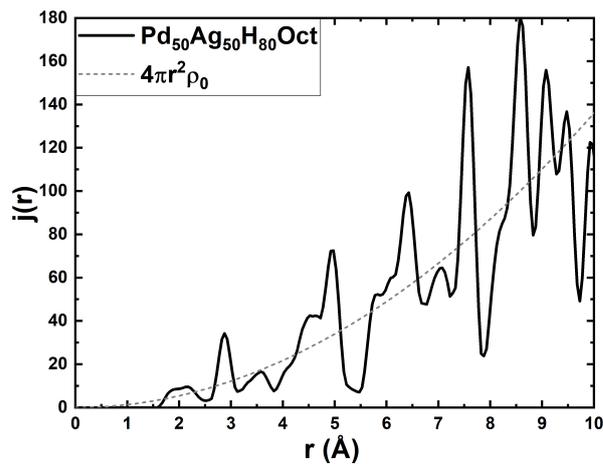
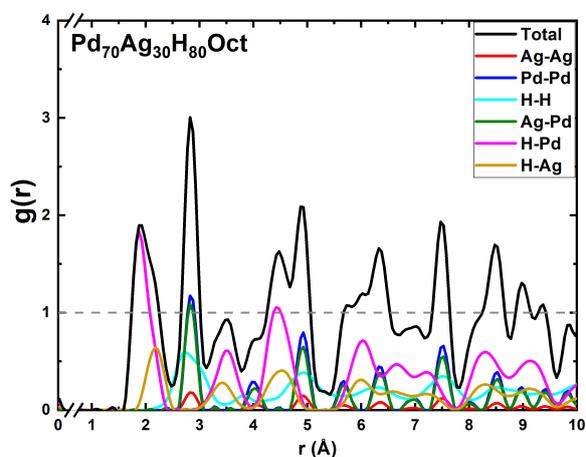
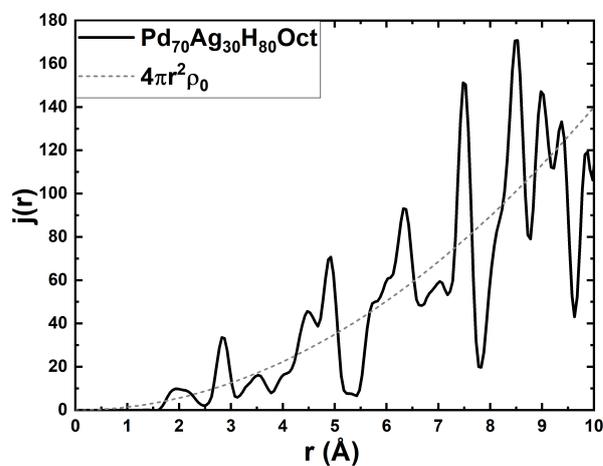
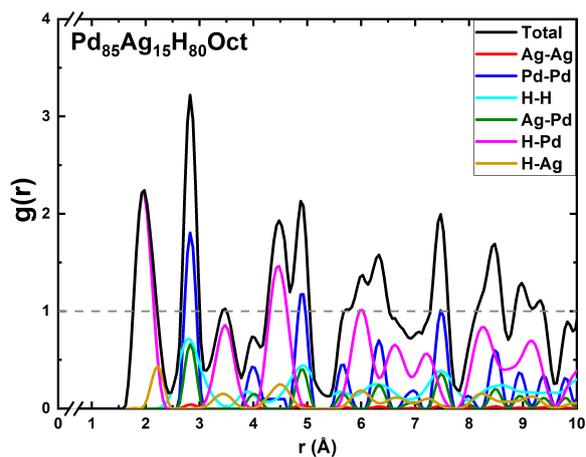
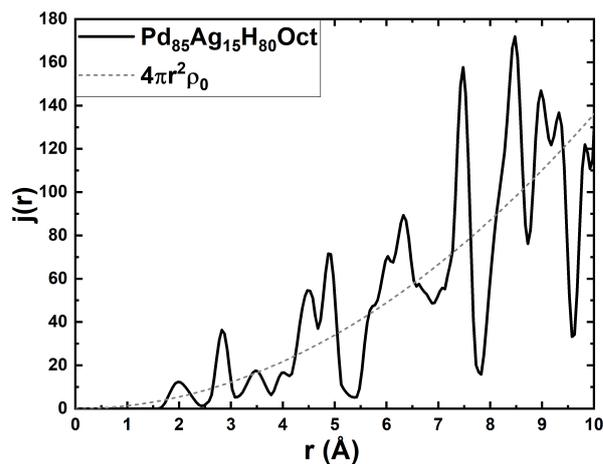
(a) $g(r)$ parciales y total $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Oct$.(b) $j(r)$ total $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Oct$.(c) $g(r)$ parciales y total $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}Oct$.(d) $j(r)$ total $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}Oct$.(e) $g(r)$ parciales y total $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}Oct$.(f) $j(r)$ total $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}Oct$.

Figura 4.28: Funciones de distribución de pares y radial de los sistemas ordenados Oct

$$Pd_{100-x}Ag_xH_{80}.$$

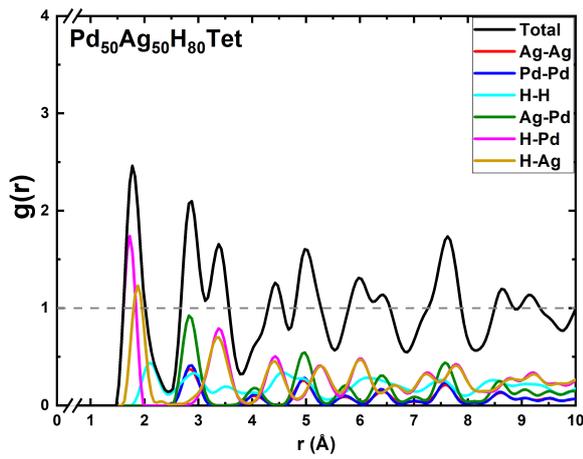
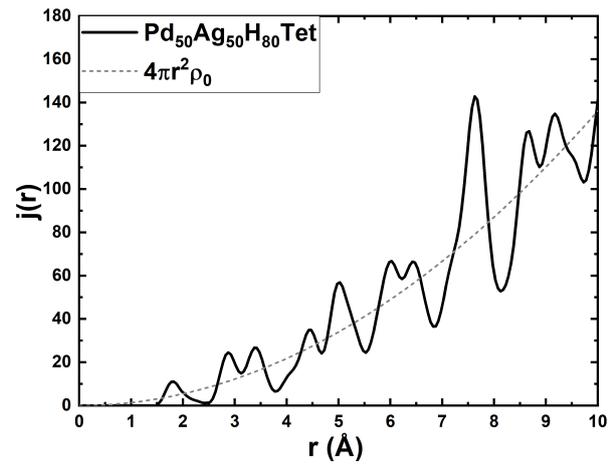
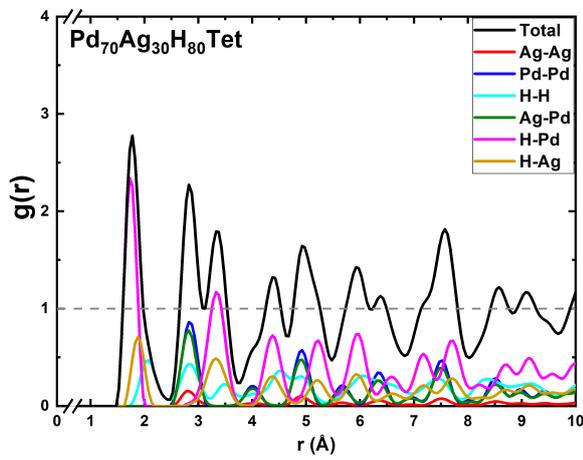
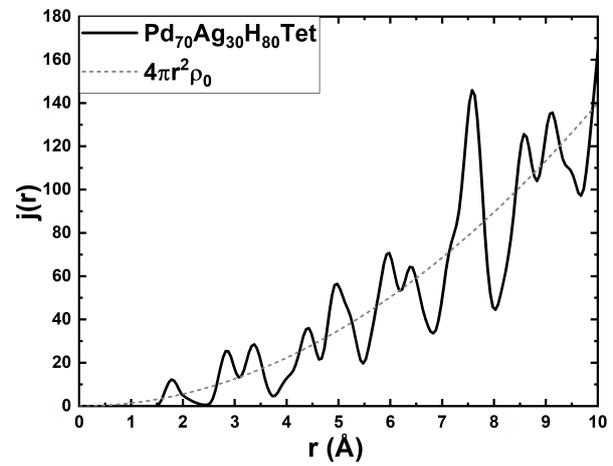
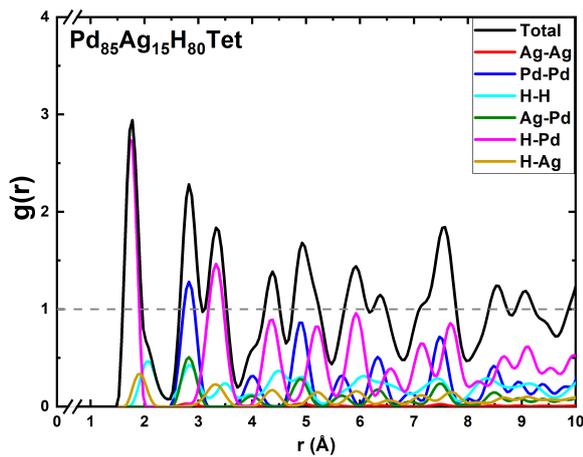
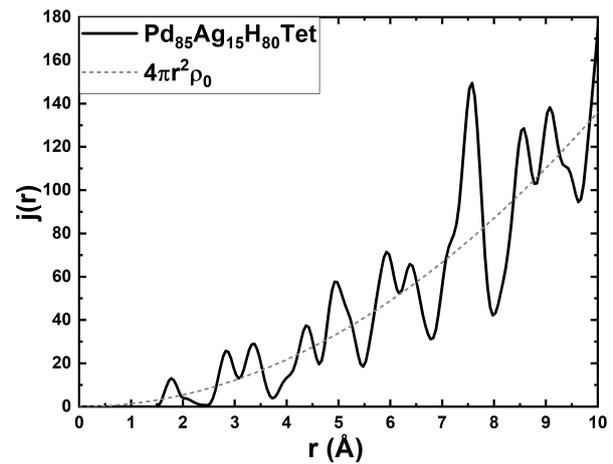
(a) $g(r)$ parciales y total $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$ Tet.(b) $j(r)$ total $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$ Tet.(c) $g(r)$ parciales y total $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ Tet.(d) $j(r)$ total $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ Tet.(e) $g(r)$ parciales y total $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$ Tet.(f) $j(r)$ total $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$ Tet.

Figura 4.29: Funciones de distribución de pares y radial de los sistemas ordenados Tet

$$Pd_{100-x}Ag_xH_{80}.$$

Las gráficas de las PDF presentan un ensanchamiento, ya que al mandar a optimizar la geometría del sistema para minimizar la energía de los átomos, hubo movimiento de los átomos, debido a los huecos que quedaron al quitar hidrógenos para obtener la concentración deseada de $H/M = 0.8$. No obstante, se sigue conservando la estructura ordenada, como muestran las RDF (figura 4.29), ya que sigue habiendo presencia de picos alrededor de la línea de $4\pi r^2 \rho_0$, los cuales no se desvanecen, al contrario que en el caso de los sistemas amorfos.

Para el caso de las celdas Oct, se tiene la presencia de un primer pico de menor altura que el segundo. La figura 4.28(a) exhibe un intento de bimodalidad en el primer pico, resultante de las parciales del hidrógeno con los átomos de paladio y plata, el cual va desapareciendo cuando la proporción de plata es menor, tal y como se advierte en las figuras 4.28(c) y 4.28(e). Otra diferencia apreciable entre los sistemas Oct es la profundidad del primer mínimo. Para $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$ este mínimo baja a un valor más cercano a cero, mientras que para las otras dos concentraciones tiene un valor mayor. Para las tres concentraciones, en el cuarto pico hay una bimodalidad, cuyo primer pico está formado principalmente por las contribuciones de las parciales de H-Pd y Ag-Pd, lo que explica el aumento de altura del pico a mayor cantidad de paladio dentro del sistema. Las aportaciones del segundo pico de la bimodalidad provienen de las parciales restantes. En la tabla 4.8 se encuentran las posiciones del primer y segundo pico para cada concentración de los sistemas ordenados Oct.

Tabla 4.8: Posición del primer y segundo pico de la PDF del sistema ordenado hidrogenado Oct.

Sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}Oct$	Primer máximo [Å]	Segundo máximo [Å]
$Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Oct$	1.875	2.875
$Pd_{70}Ag_{30}H_{80}Oct$	1.925	2.825
$Pd_{85}Ag_{15}H_{80}Oct$	1.975	2.825

Existe un desplazamiento en el primer máximo al aumentar el paladio en el sistema. El segundo máximo, en la aleación $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Oct$, está más alejado que el segundo máximo en las otras dos concentraciones que se encuentran en la misma posición.

Para las celdas Tet (figura 4.29), el primer pico es el más grande, formado por las contribuciones de las parciales de H-Pd y H-Ag, y un poco de la parcial de H-H; este pico crece conforme hay más paladio. El segundo pico muestra una clara bimodalidad, cuya primera parte tiene contribuciones principalmente de las parciales H-H, Ag-Ag, Pd-Pd y Ag-Pd; y la segunda parte es por las parciales de hidrógeno con los átomos metálicos. La posición del primero y las posiciones de los máximos de la bimodalidad se reportan en la tabla 4.9.

Tabla 4.9: Posición del primer y segundo pico de la PDF del sistema ordenado hidrogenado Tet.

Sistema $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ Tet	Primer máximo [Å]	Bimodalidad [Å]
$Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$ Tet	1.775	2.875 & 3.375
$Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ Tet	1.775	2.825 & 3.325
$Pd_{85}Ag_{15}H_{80}$ Tet	1.775	2.825 & 3.325

El primer máximo está a la misma distancia en las tres concentraciones. El segundo máximo, que corresponde a la primera parte y segunda parte de la bimodalidad mencionada, está más alejado para $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}$ Tet.

Comparando los datos de las tablas 4.8 y 4.9 se observa que los primeros vecinos de las celdas Tet se encuentran a menor distancia en comparación con los de las celdas Oct. Ahora, los datos de la tabla 4.5, muestran que la posición del primer máximo de las celdas metálicas amorfas hidrogenadas se encuentran entre los valores de las celdas ordenadas metálicas hidrogenadas Tet y Oct. La disposición del segundo máximo (en el caso de la celdas Tet se refiere al primer pico de la bimodalidad) es exactamente el mismo para las aleaciones Oct y Tet. Por otro lado, los segundos vecinos en los amorfos están más cercanos, en promedio, que los de los sistemas ordenados.

Densidades de estados electrónicos

Así como en los casos de las aleaciones metálicas amorfas y las aleaciones metálicas amorfas hidrogenadas, para los sistemas ordenados se calcularon sus eDoS totales y las contribuciones de los orbitales s , p y d .

En la figura 4.30 se presentan las eDoS de las celdas hidrogenadas Oct de cada concentración. En la figura 4.31 se muestran los resultados de las celdas hidrogenadas Tet. Todas las gráficas están normalizadas al número total de átomos de la celda, trescientos cuarenta y nueve.

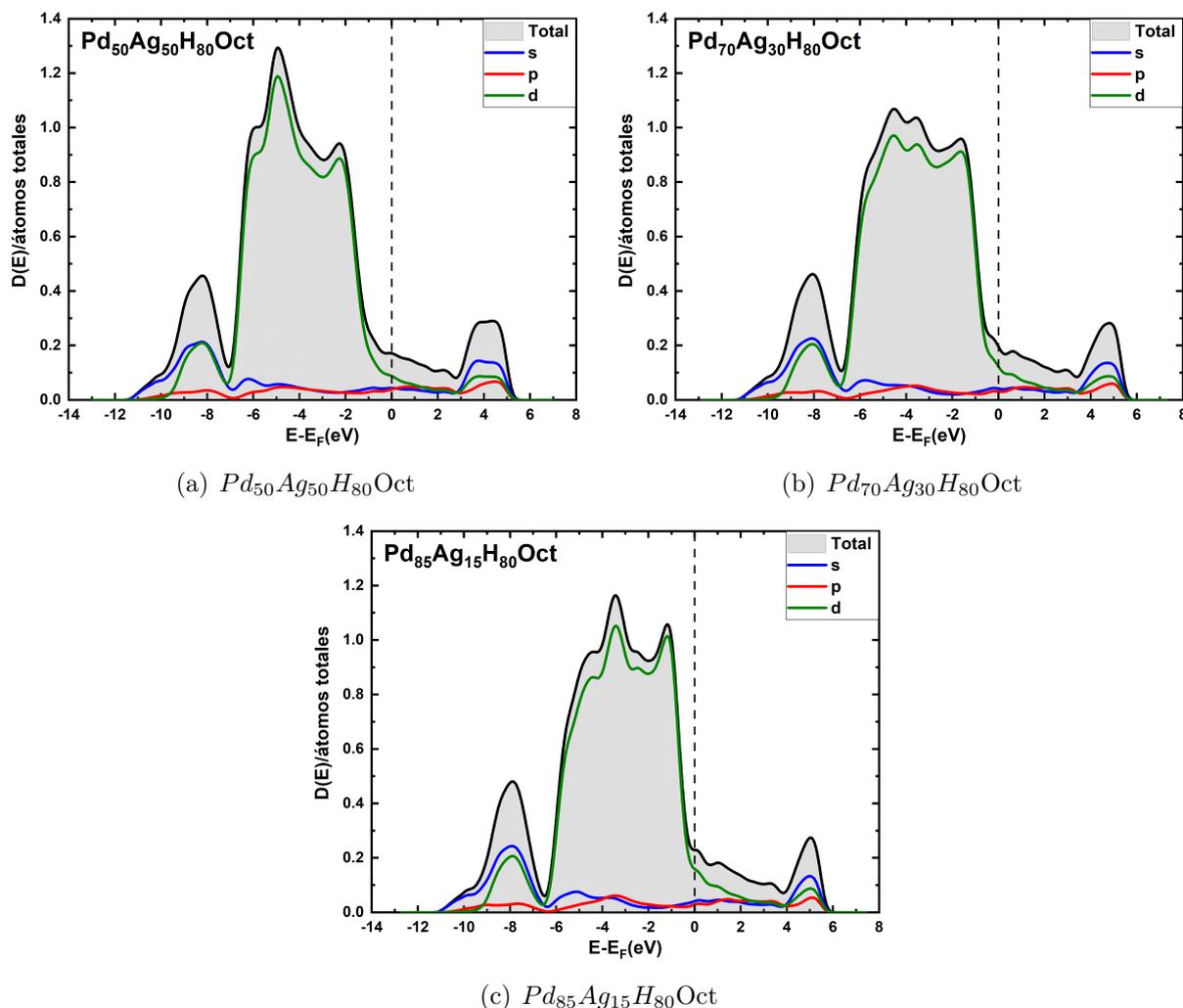


Figura 4.30: eDoS totales y de los orbitales s , p y d de las celdas metálicas ordenadas Oct.

En la figura 4.30(a) de la concentración $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Oct$ se ve un pico en la banda d en -5 eV, el cual se vuelve mucho menos visible para la concentración $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}Oct$ mostrado en la figura 4.30(b). Para la celda $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}Oct$ en la figura 4.30(c) esta contribución de la banda d vuelve a aparecer pero con menor magnitud que la del $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Oct$, y esta vez entre -4 y -3 eV.

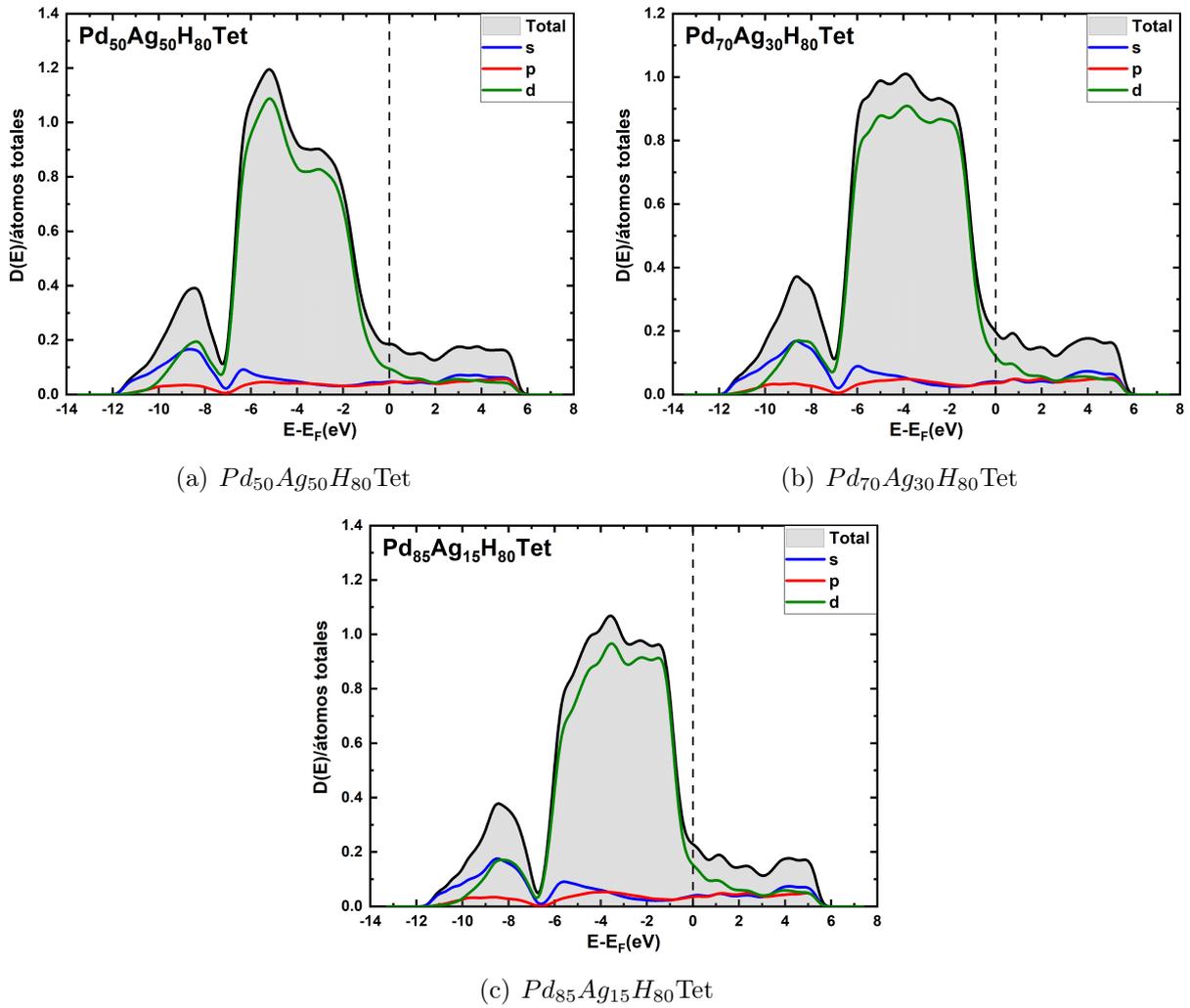


Figura 4.31: eDoS totales y de los orbitales s , p y d de las celdas metálicas ordenadas Tet.

De manera similar a las eDoS de las celdas Oct, en la figura 4.31(a) se aprecia un pico en la banda d entre -6 y -4 eV para la concentración $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Tet$, el cual desaparece para las otras dos concentraciones.

Las eDoS de las celdas Oct y Tet tienen su valor mínimo de energía en -12 eV. En ambos sistemas está presente el pico entre -12 y -6 eV, consistente con el sistema amorfo hidrogenado, recordando que éste no aparecía en las celdas metálicas sin hidrogenar.

En las figuras 4.32 y 4.33 se muestran las comparaciones de las eDoS entre las celdas Oct y Tet respectivamente.

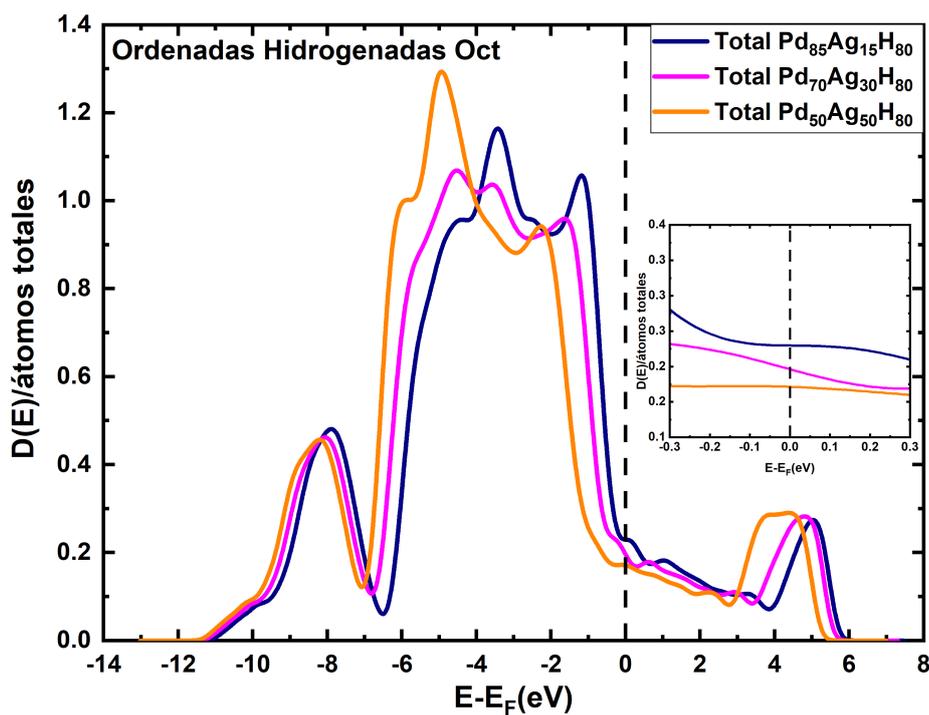


Figura 4.32: eDoS para los sistemas ordenados metálicos hidrogenados Oct $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$. El inset muestra la $D(E)$ alrededor de la E_F .

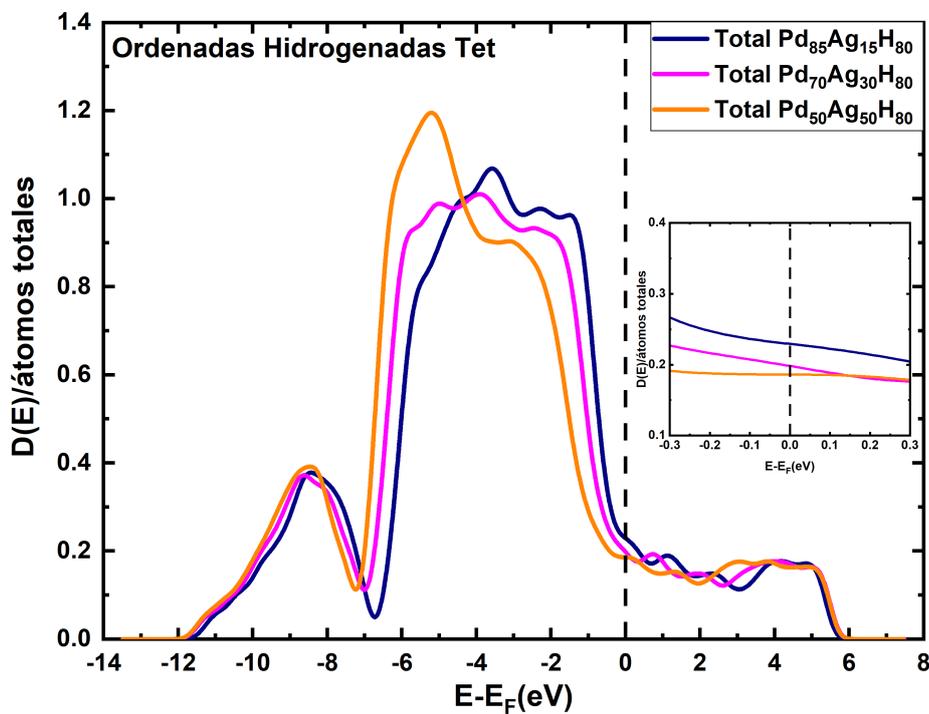


Figura 4.33: eDoS para los sistemas ordenados metálicos hidrogenados Tet $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$. El inset muestra la $D(E)$ alrededor de la E_F .

En ambos casos hay un pequeño incremento en la $D(E_F)$ al aumentar el paladio. Análogamente a lo realizado anteriormente en las secciones 4.1 y 4.2, en las figuras 4.34 y 4.35 se muestran las eDoS por especie atómica de las celdas Oct y Tet, para visualizar la contribución de cada elemento a la eDoS total.

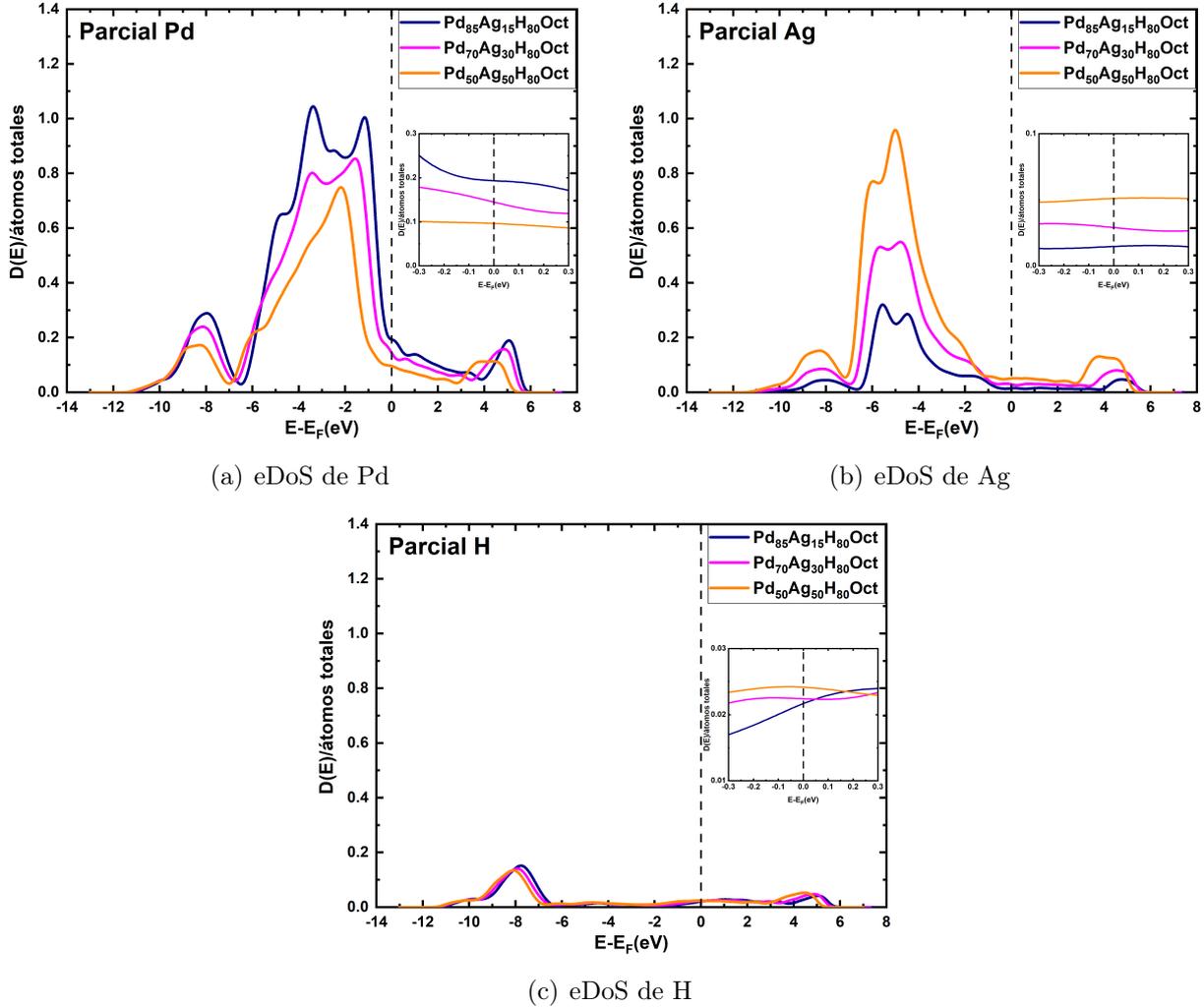


Figura 4.34: eDoS por elemento de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Oct. Los inset muestran la $D(E)$ alrededor de la E_F .

Analizando la figura 4.34(b) se observa que el pico de la figura 4.30(a) en $-5 eV$ proviene principalmente de la contribución de los átomos de plata a la eDoS total. La figura 4.34(b) muestra igualmente que esta contribución alrededor de $-5 eV$ disminuye de manera significativa para las concentraciones de 30% y 15% de Ag. De tal manera que para la concentración de $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}$ no existe un pico en $-5 eV$ (figura 4.30(b)). El otro pico mencionado fue el que está entre -4 y $-3 eV$ de la figura 4.30(b), que está dado por los átomos de paladio, como

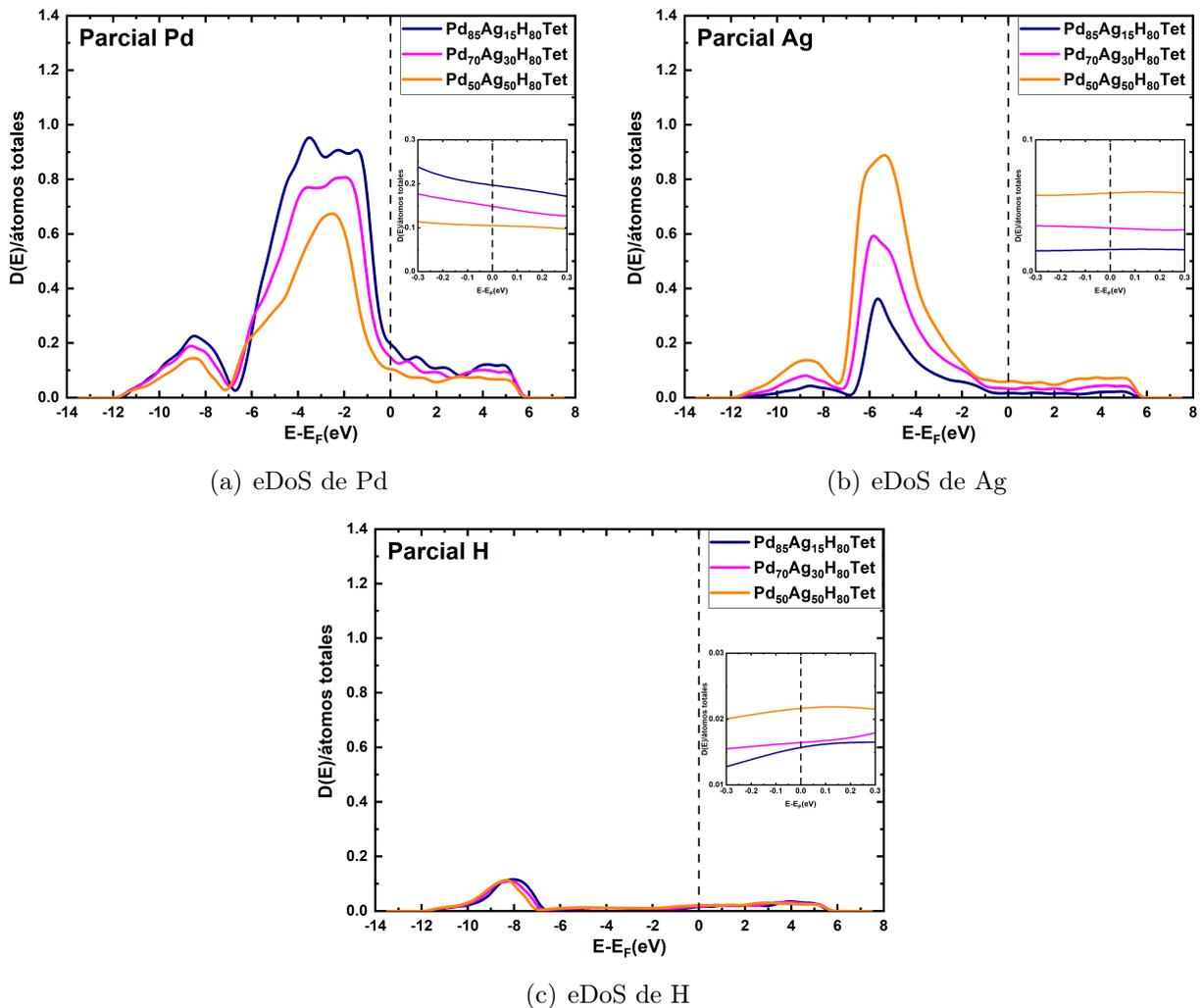


Figura 4.35: eDoS por elemento de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Tet. Los inset muestran la $D(E)$ alrededor de la E_F .

muestra la figura 4.34(a), y no por la plata. Asimismo, el pico de la figura 4.31(a) localizado entre -6 y -4 eV se deriva de los átomos de plata como se ve en la figura 4.35(b).

Es importante mencionar, que las eDoS de los sistemas amorfos, amorfos hidrogenados y de los sistemas ordenados hidrogenados, presentan en general un comportamiento similar de las parciales. La eDoS de la plata siempre muestra una tendencia de un pico hacia menores energías. Por otro lado, el paladio va formando un rectángulo entre más átomos de Pd haya en la celda, lo que concuerda con la forma propuesta por Friedel para la banda d (que como es la que más pesa dentro de las eDoS totales, es la que dicta la forma final), para metales de transición [56].

Densidades de estados vibracionales

En las figuras 4.36 y 4.37 se exponen las vDoS totales para las aleaciones paladio plata hidrógeno ordenadas Oct y Tet respectivamente.

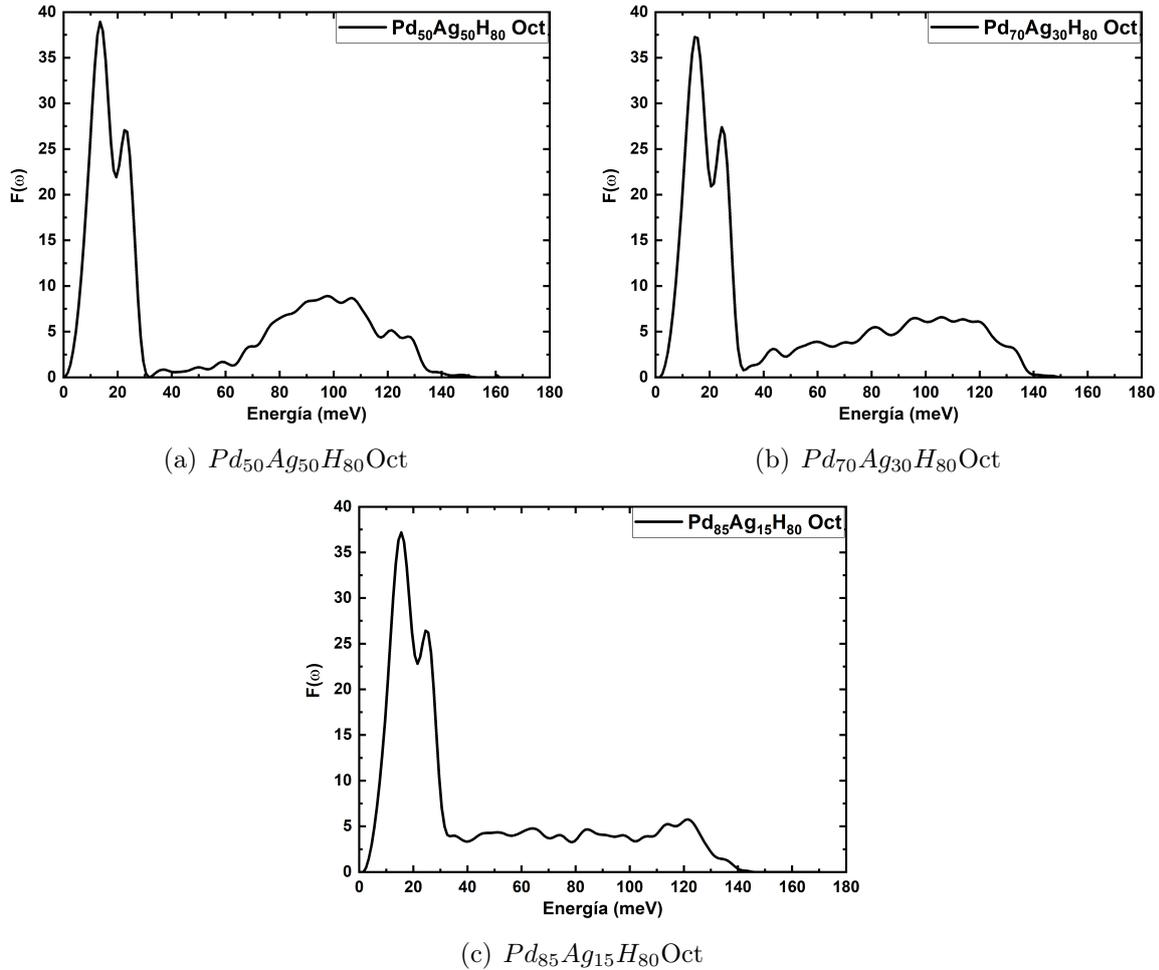


Figura 4.36: vDoS totales de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Oct.

Los estados vibracionales de las aleaciones Oct llegan hasta 150 meV , mientras que los de las aleaciones Tet se van hasta los 240 meV . Ambas tienen una bimodalidad en las vibraciones de baja frecuencia.

Para comparar los vDoS por tipo de celda, en las figuras 4.38 y 4.39 se superponen las gráficas.

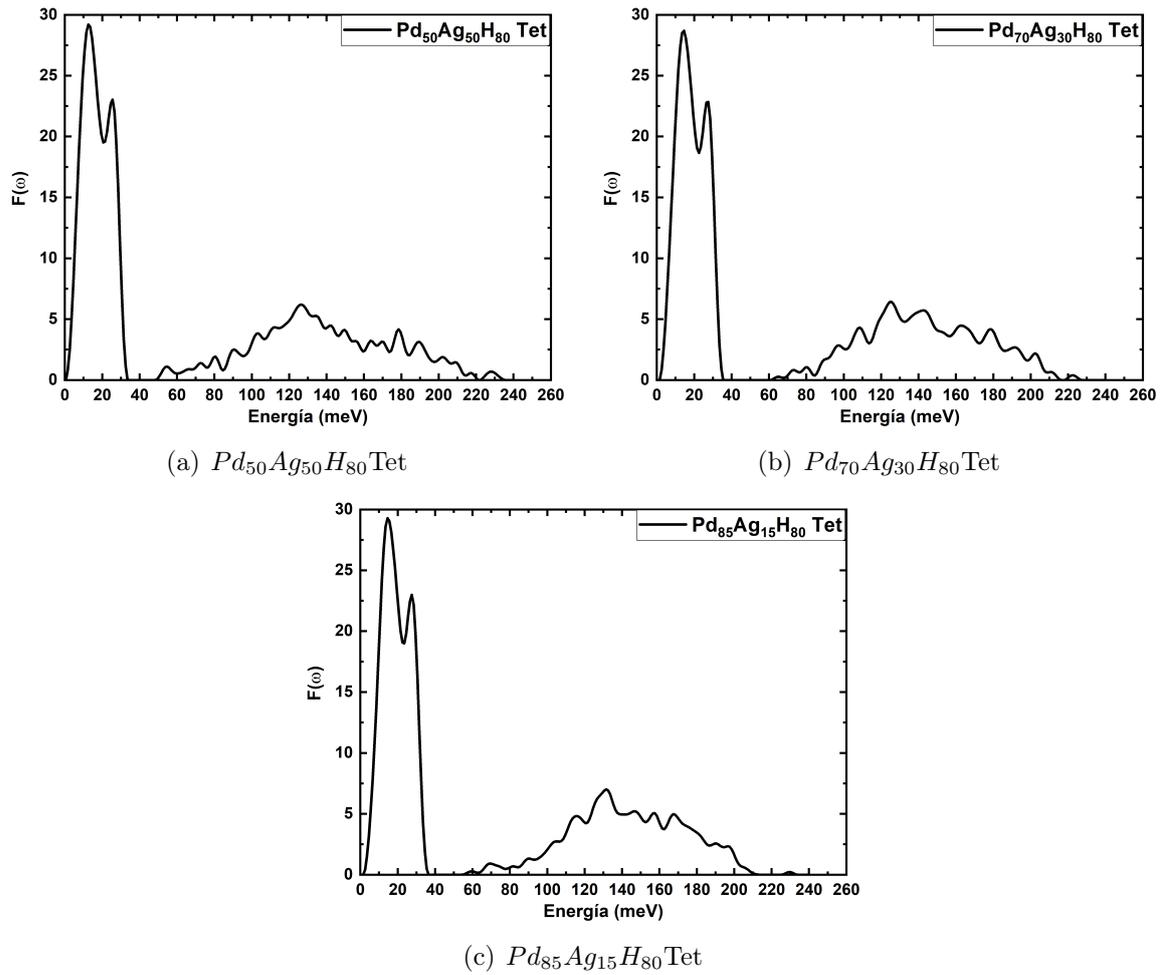


Figura 4.37: vDoS totales de las celdas metálicas ordenadas hidrogenadas Tet.

Como se observa en la figura 4.38, para las celdas Oct existe una diferencia evidente en las vibraciones de alta frecuencia. Para las celdas $Pd_{50}Ag_{50}H_{80}Oct$ y $Pd_{70}Ag_{30}H_{80}Oct$ los estados vibracionales bajan a cero alrededor de $30\ meV$ (aunque para la concentración con 70% no llega totalmente hasta cero). Sin embargo, los valores de $F(\omega)$ en el $Pd_{85}Ag_{15}H_{80}Oct$ no baja hasta cero, sino que se mantiene relativamente constante. Las vibraciones de baja frecuencia no tienen una variación tan notable entre las distintas concentraciones.

Por otro lado, los vDoS de las celdas Tet son muy parecidas entre sí en todo el rango, como lo muestra la figura 4.39. Las tres bajan a cero después de $30\ meV$, y además se genera una brecha en los estados vibracionales en las tres concentraciones Tet, lo que contrasta con los resultados de los sistemas Oct, donde no hay brechas.

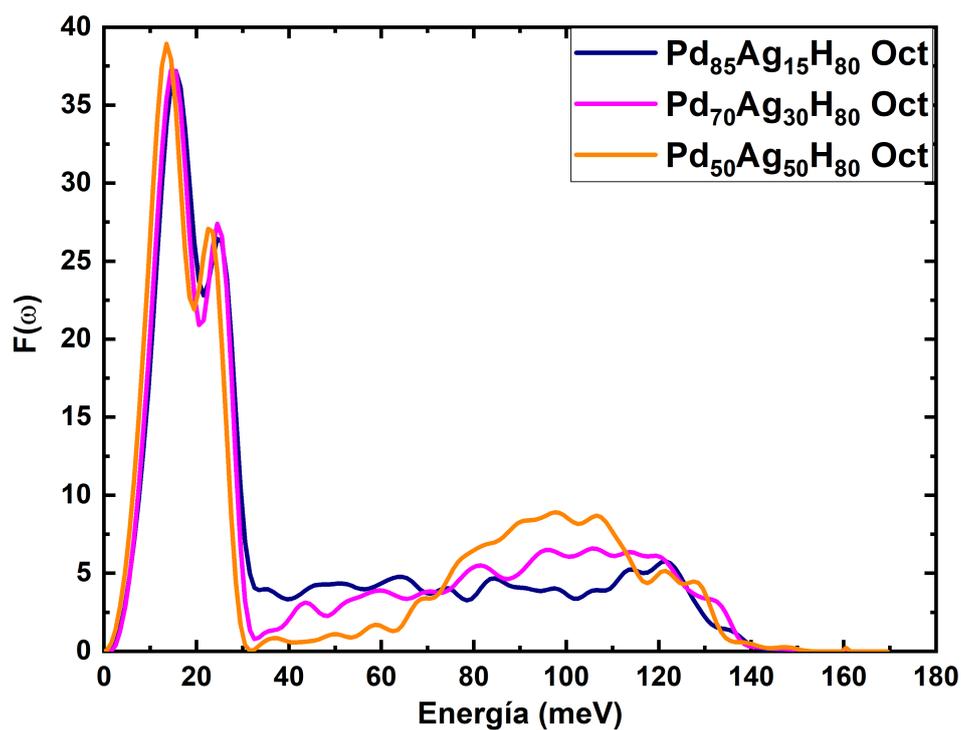


Figura 4.38: vDoS para los sistemas ordenados Oct $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$.

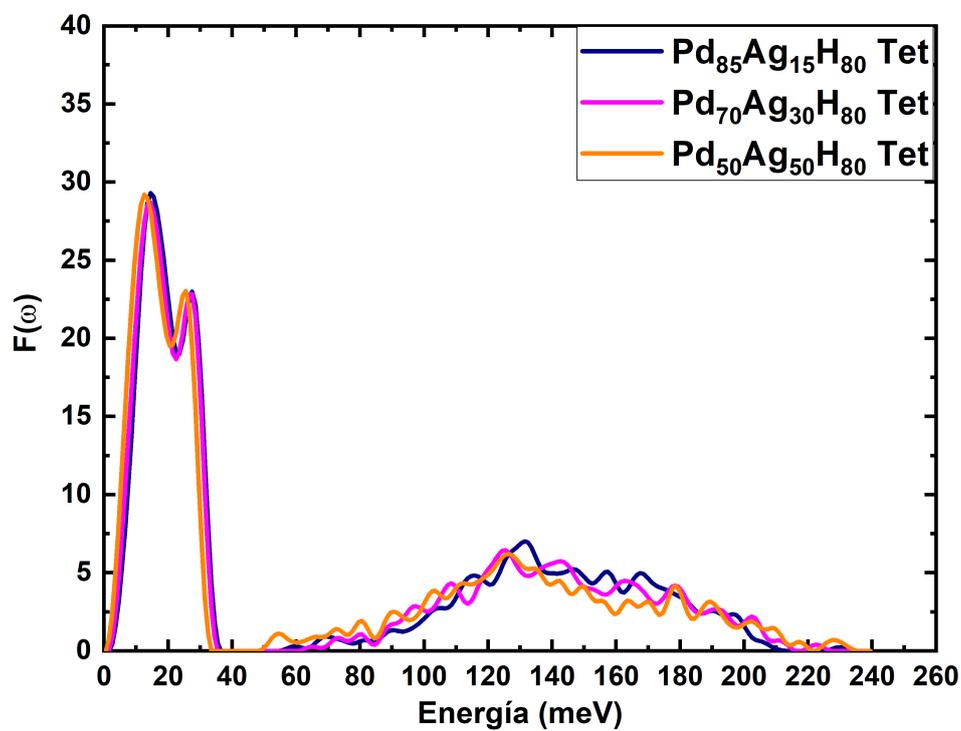


Figura 4.39: vDoS para los sistemas ordenados Tet $Pd_{100-x}Ag_xH_{80}$ con $x = 50, 30, 15$.

4.3. Comparación de los resultados

Una vez presentados el método de construcción de las celdas estudiadas y los resultados arrojados computacionalmente de las Densidades de Estados, tanto electrónicas como vibracionales, para cada uno de los sistemas amorfos y ordenados, se hará una comparación de los sistemas entre sí. En esta subsección se hace un análisis de los sistemas, separándolos por concentración de paladio y plata, en lugar de comparar los sistemas del mismo tipo (i.e. amorfos con amorfos, ordenados con ordenados, etc). El objetivo es visualizar los posibles efectos de la hidrogenación de las celdas metálicas amorfas, así como de las diferencias de utilizar aleaciones con distinto orden topológico (las celdas amorfas metálicas hidrogenadas y las celdas ordenadas metálicas hidrogenadas). A continuación se exhiben las comparaciones entre las Densidades de Estados electrónicos y vibracionales.

Densidades de estados electrónicos por concentración

Anteriormente, las gráficas de las eDoS estaban normalizadas al total de átomos de la celda estudiada, lo cual fue de utilidad para comparar sistemas con el mismo número de átomos. No obstante, para analizar los diferentes sistemas construidos se normalizará con el número de átomos metálicos. Entonces, las eDoS de las celdas amorfas metálicas con y sin hidrógeno, se normalizaron a doscientos dieciséis átomos. Las celdas ordenadas Oct y Tet se normalizaron a ciento noventa y dos. Esto permite ajustar las alturas de las eDoS a partir de un parámetro comparable. Los resultados se muestran en las figuras 4.40, 4.41 y 4.42. Los sistemas amorfos están etiquetados por una "a" antes del nombre, y los sistemas ordenados por una "o".

Tal y como se había mencionado al exponer los resultados de las celdas metálicas amorfas, hay menos estados electrónicos en el nivel de Fermi $D(E_F)$ para los sistemas hidrogenados. En contraste, $D(E_F)$ es muy similar para los sistemas hidrogenados amorfos y ordenados, ya que no existe variación significativa de los resultados entre hidrogenar un sistema amorfo e hidrogenar un sistema ordenado. La cantidad de estados electrónicos, más bien, está de acuerdo a la proporción de paladio en el sistema: A mayor número de paladíos, mayor es el valor en el nivel de Fermi, ya que crece la banda d , que es el orbital que más contribuye a la eDoS total.

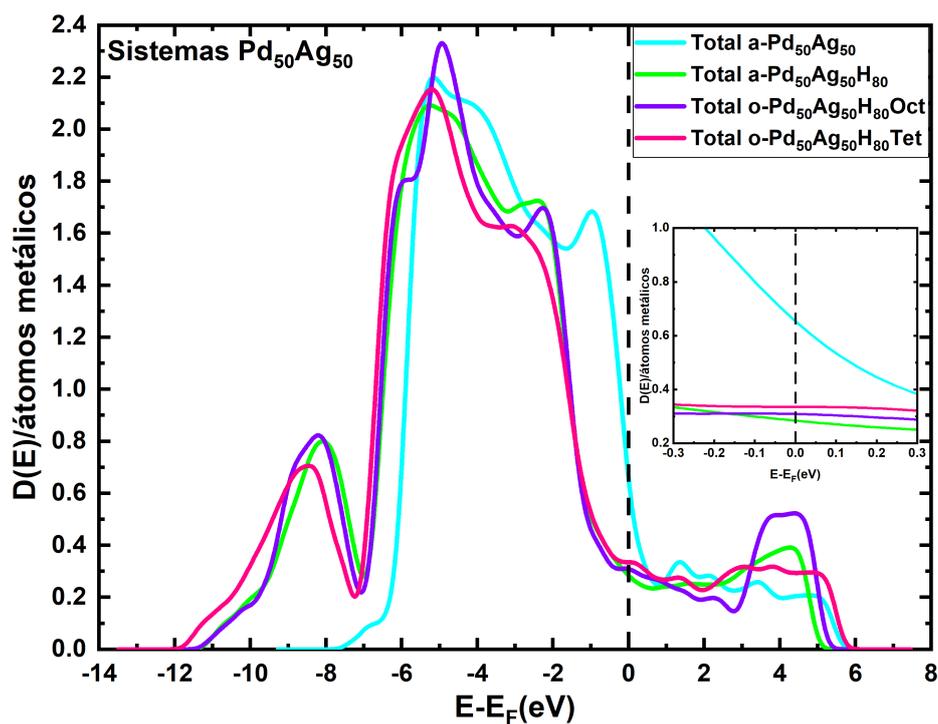


Figura 4.40: eDoS para los sistemas $Pd_{50}Ag_{50}$. El inset muestra la $D(E)$ alrededor de la E_F .

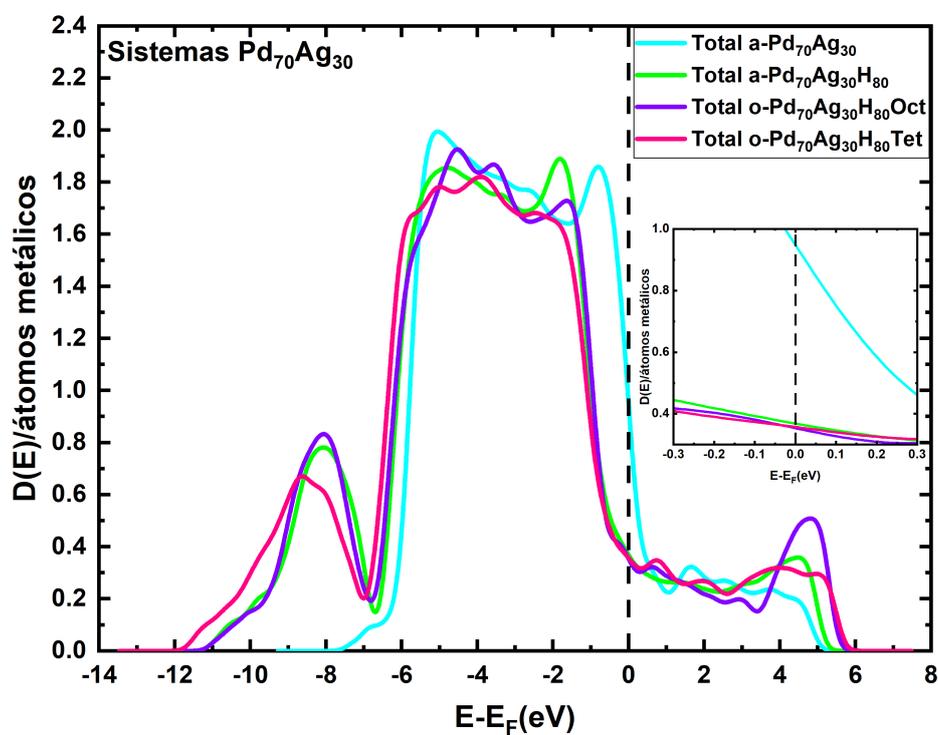


Figura 4.41: eDoS para los sistemas $Pd_{70}Ag_{30}$. El inset muestra la $D(E)$ alrededor de la E_F .

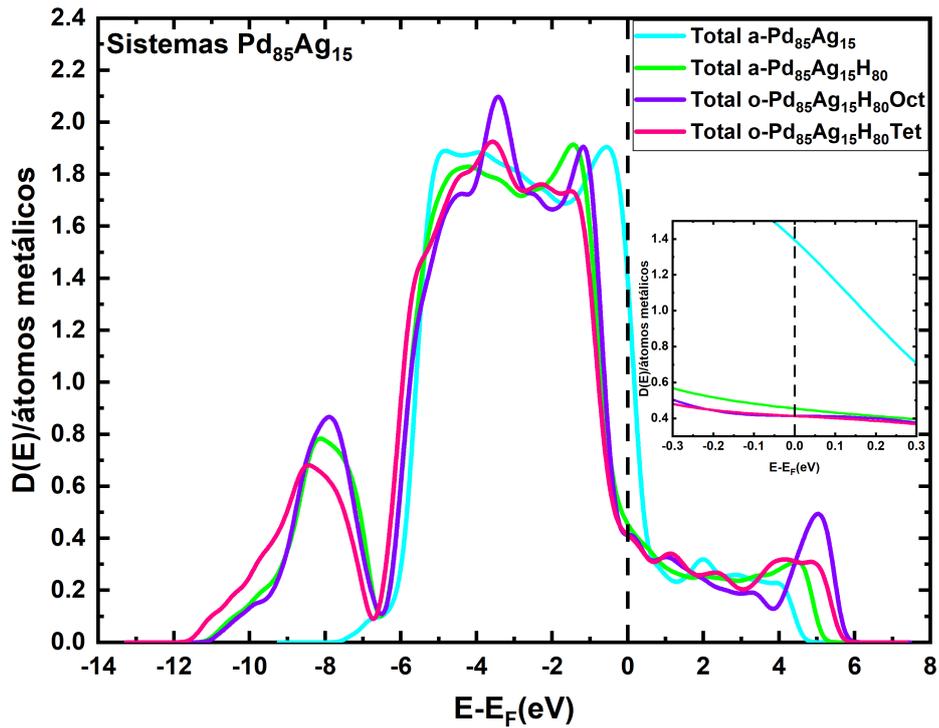


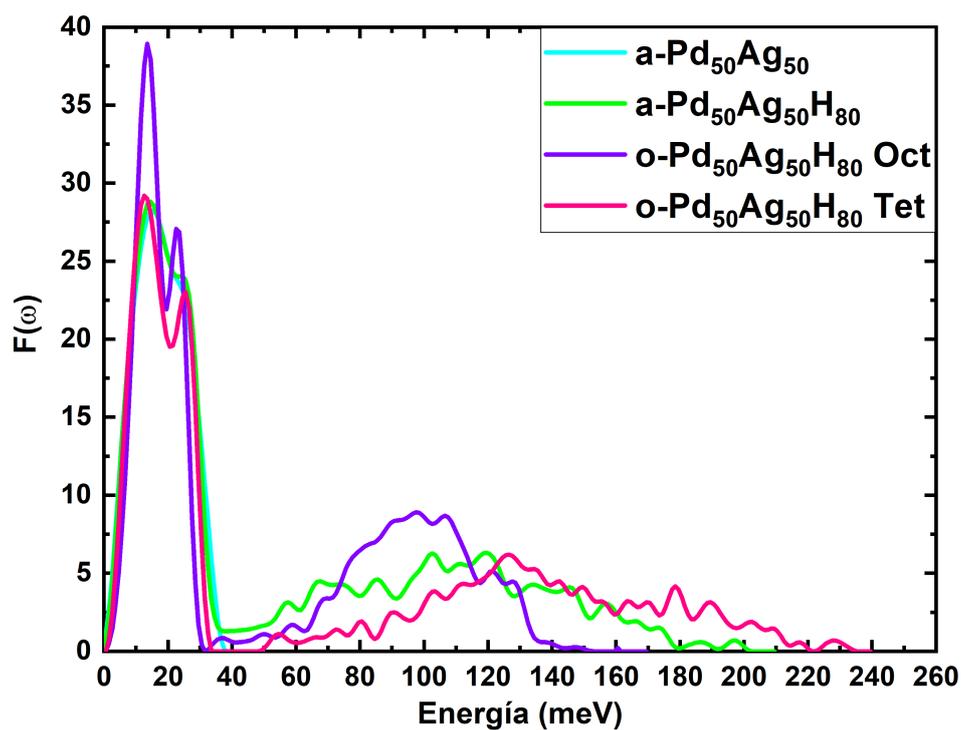
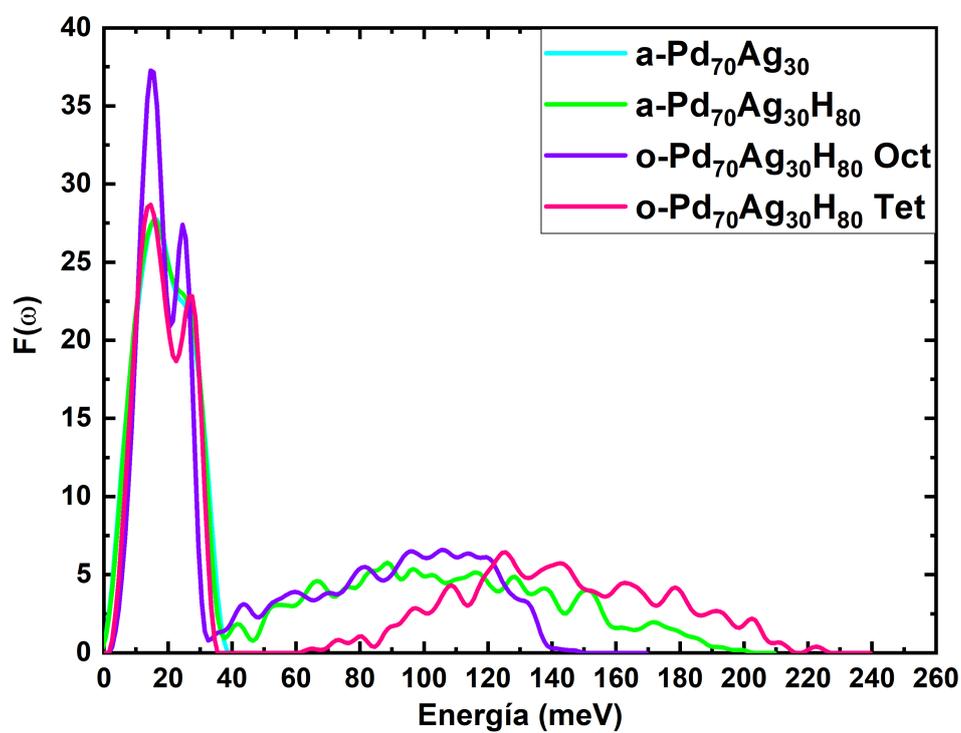
Figura 4.42: eDoS para los sistemas $Pd_{85}Ag_{15}$. El inset muestra la $D(E)$ alrededor de la E_F .

De igual manera, se confirma de manera más clara que el pico que aparece entre -12 y -7 eV es debido al hidrógeno, ya que propicia la aparición de estados electrónicos con menor energía que no existían en las celdas metálicas. La altura de este pico parece ser mayor para las celdas ordenadas Oct y amorfas hidrogenadas, y es menor para las Tet.

Densidades de estados vibracionales por concentración

A diferencia de los resultados de las eDoS, para las vDoS no se utilizó ninguna normalización, por lo que en este caso, los resultados se compararon directamente por concentración en las figuras 4.43, 4.44 y 4.45.

Las vDoS de los sistemas amorfos metálicos solamente están para bajas frecuencias, entre 0 y 40 meV y no tienen una diferencia perceptible con las vibraciones de los sistemas amorfos hidrogenados en ese mismo intervalo. si bien esto parece indicar que al hidrogenar el sistema amorfo, el hidrógeno promueve la aparición de modos de alta frecuencia, y no afecta de manera significativa los modos de la banda acústica, no se puede concluir a partir de estas vDoS totales.

Figura 4.43: vDoS para los sistemas $Pd_{50}Ag_{50}$.Figura 4.44: vDoS para los sistemas $Pd_{70}Ag_{30}$.

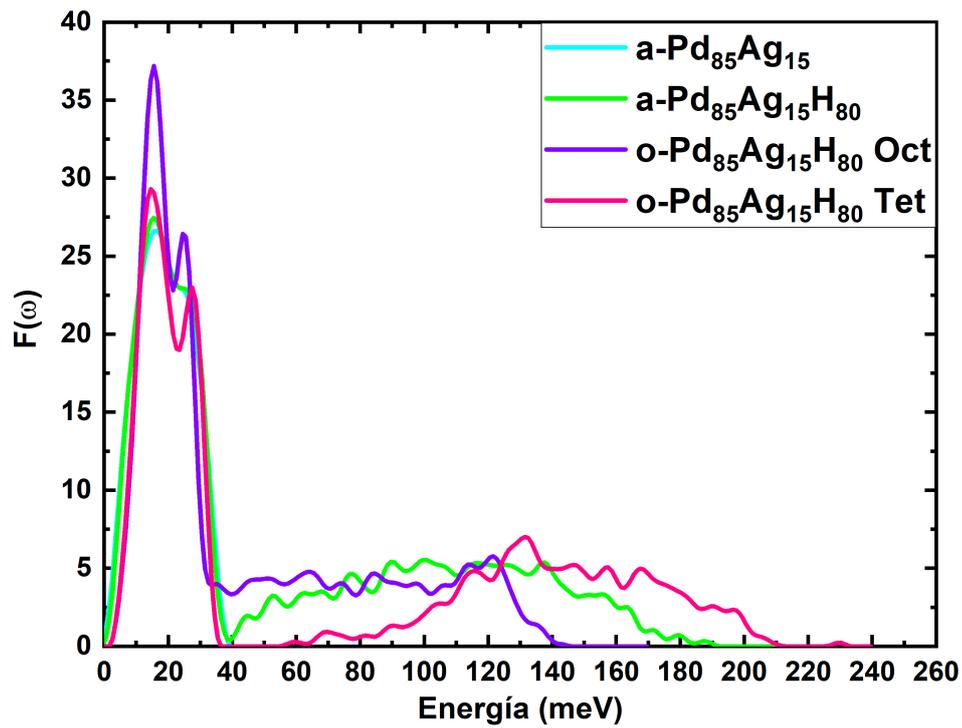


Figura 4.45: vDoS para los sistemas $Pd_{85}Ag_{15}$.

El pico de la banda acústica de las celdas ordenadas Oct es más alto en comparación con los demás sistemas. La altura del pico de las celdas ordenadas Tet y celdas amorfas hidrogenadas tienen una altura semejante.

Las principales diferencias entre las vDoS radican en la banda óptica. Las vibraciones de las celdas Tet alcanzan frecuencias de casi 240 meV , mientras que la banda óptica de las celdas Oct no se extiende más allá de 150 meV .

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo, se generaron de manera satisfactoria estructuras amorfas de la aleación paladio-plata para las concentraciones $Pd_{85}Ag_{15}$, $Pd_{70}Ag_{30}$ y $Pd_{50}Ag_{50}$ utilizando el método *undermelt-quench* y después de liberar esfuerzos en la estructura a través de la optimización geométrica. Los tres sistemas generados presentan una bimodalidad en el segundo pico de sus PDFs respectivas, la cual es una característica que se ha encontrado en metales amorfos.

Las eDoS obtenidas para las celdas metálicas amorfas mostraron una disminución de la $D(E_F)$ conforme aumenta la cantidad de plata en el sistema, lo que va de la mano con un corrimiento de la banda d hacia bajas energías. Por otro lado, las gráficas de vDoS también muestran un pequeño corrimiento hacia vibraciones de menor energía conforme incrementa el porcentaje de plata.

En las PDF para las celdas de paladio-plata-hidrógeno amorfas se observó la pérdida de la bimodalidad del segundo pico que se tenía para las celdas amorfas metálicas. Para las celdas ordenadas Oct y Tet se aprecia que en las estructuras finales existe un ensanchamiento de los picos. Esto puede atribuirse al movimiento de los átomos alrededor de sus posiciones iniciales después de la optimización geométrica, indicando que antes de esta optimización, las celdas no se encontraban en su estado de mínima energía.

Las eDoS de ambos tipos de celdas hidrogenadas (amorfas y ordenadas) siguen mostrando una disminución de la $D(E_F)$ conforme aumenta la cantidad de plata en el sistema.

Por otro lado, el análisis de las eDoS de los sistemas metálicos hidrogenados (amorfo y ordenados) mostró una disminución importante en el valor de la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi en comparación con el sistema metálico amorfo sin hidrógeno, lo que indica una disminución en la conductividad del material. No se encontró una variación significativa entre los sistemas hidrogenados ordenados (octaédricos y tetraédricos) y el amorfo hidrogenado, como se ve de las $D(E_F)$ s correspondientes. Entonces, parece ser que el ordenamiento de los átomos dentro de las celdas no es relevante para el valor de $D(E_F)$, al mantener la misma concentración de los elementos. Se observa también que el hidrógeno provocó la aparición de estados electrónicos con menor energía que no estaban presentes antes de hidrogenar las celdas metálicas, lo cual puede deberse a que el paladio atrae a los hidrógenos, atrapando más electrones en regiones de energía más profundas. Esto concuerda con las figuras de las contribuciones por elemento en las eDoS totales de los sistemas hidrogenados, donde se observa que el pico que aparece en las eDoS entre -12 y -7 eV proviene principalmente del Pd e H. No obstante, es necesario un estudio más detallado de los enlaces entre los elementos de la aleación.

Las vDoS de las celdas metálicas amorfas exhiben un comportamiento similar a las celdas metálicas amorfas hidrogenadas para vibraciones de baja energía. Sin embargo, la incorporación de hidrógeno resulta en la aparición de vibraciones de altas frecuencias (hasta los 200 meV). Estas vibraciones se siguen conservando en los sistemas hidrogenados ordenados, donde llegan a más altas energías para las celdas tetraédricas, donde los vecinos más próximos a los hidrógenos están a menor distancia comparada con los vecinos de los hidrógenos en las celdas octaédricas, causando modos de vibración más energéticos.

Al no encontrarse resultados experimentales de la aleación paladio-plata y paladio-plata-hidrógeno amorfo al momento de escribir este trabajo, los resultados obtenidos en este trabajo son predictivos.

El proyecto da para la realización de más estudios, no obstante por el tiempo se tuvo que parar aquí. Sin embargo, como ideas a futuro queda la obtención de los números de coordinación (tanto de las celdas metálicas amorfas como de las celdas metálicas hidrogenadas

amorfos) para mejorar el análisis de la estructura. Se deja para una investigación futura también, la obtención de resultados variando la proporción de hidrógeno. Sería de gran interés efectuar el cálculo de propiedades tales como la temperatura de transición superconductora en los sistemas amorfos a partir de los resultados conseguidos en este proyecto, ya que Stritzker [3] encontró que la temperatura de transición superconductora de las aleaciones cristalinas de paladio con metales nobles cambia de acuerdo a la concentración del metal noble, donde existe una concentración óptima que maximiza la T_c . En particular, se estima que la concentración óptima de metal noble para el sistema cristalino de paladio-plata es de $Pd_{70}Ag_{30}$ donde se observó una $T_c = 15.6$ K, por lo que se podría comparar con los resultados de un cálculo para la aleación amorfa.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Bibliografía

- [1] F. Lewis, J. Magennis, S. McKee, and P. Ssebuwufu, “Hydrogen chemical potentials and diffusion coefficients in hydrogen diffusion membranes,” *Nature*, vol. 306, no. 5944, pp. 673–675, 1983.
- [2] C. Picarda), O. Kleppa, and G. Boureaub), “High temperature thermodynamics of the solutions of hydrogen in palladium-silver alloys,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, no. 6, pp. 2710–2719, 1979.
- [3] B. Stritzker, “High superconducting transition temperatures in the palladium-noble metal-hydrogen system,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 268, no. 2, pp. 261–264, 1974.
- [4] G. Schlamp, “Noble metals and noble metal alloys,” in *Springer Handbook of Materials Data* (H. Warlimont and W. Martienssen, eds.), pp. 339–412, Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [5] H. Warlimont and W. Martienssen, *Springer handbook of materials data*. Springer, 2018.
- [6] H. Schmidbaur and J. L. Cihonski, “Noble metals (chemistry),” in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* (R. A. Meyers, ed.), pp. 463–492, New York: Academic Press, third edition ed., 2003.
- [7] J. J. Conde, M. Maroño, and J. M. Sánchez-Hervás, “Pd-based membranes for hydrogen separation: Review of alloying elements and their influence on membrane properties,” *Separation & Purification Reviews*, vol. 46, no. 2, pp. 152–177, 2017.
- [8] M. Wang and Y. Feng, “Palladium–silver thin film for hydrogen sensing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, no. 1, pp. 101–106, 2007.

- [9] *Simple Pd-Ag-H EAM Potentials for Hydrogen Storage Applications*, vol. Volume 2: Computer Technology and Bolted Joints of *Pressure Vessels and Piping Conference*, 07 2019.
- [10] B. Predel, “Ag-pd (silver-palladium): Datasheet from landolt-börnstein - group iv physical chemistry · volume 5a: “ac-au – au-zr” in springermaterials (https://doi.org/10.1007/10000866_54).” Copyright 1991 Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [11] I. Karakaya and W. Thompson, “The ag- pd (silver-palladium) system,” *Bulletin of alloy phase diagrams*, vol. 9, no. 3, pp. 237–243, 1988.
- [12] J. Brouwer, “On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future,” *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 2, pp. S9–S17, 2010.
- [13] H. Amandusson, L.-G. Ekedahl, and H. Dannelun, “Hydrogen permeation through surface modified pd and pdag membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 193, no. 1, pp. 35–47, 2001.
- [14] P. Perrot, N. Moelans, and N. Lebrun, “Silver-hydrogen-palladium,” *Noble metal ternary systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data, Berlin, Springer*, pp. 167–180, 2006.
- [15] Y. Lu, R. Jin, and W. Chen, “Highly efficient hydrogen storage with pdag nanotubes,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 6, pp. 2476–2480, 2011.
- [16] T. Skośkiewicz, “Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 76, no. 8, pp. 847–847, 1972.
- [17] T. B. Flanagan and W. Oates, “The palladium-hydrogen system,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 21, no. 1, pp. 269–304, 1991.
- [18] J. Carlow and R. Meads, “The iron-palladium-hydrogen alloy system.(mossbauer studies),” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 2, no. 5, p. 982, 1972.
- [19] H. Brodowsky and E. Poeschel, “Wasserstoff in palladium/silber-legierungen,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 44, no. 3_4, pp. 143–159, 1965.

- [20] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, second ed., 2005.
- [21] I. N. Levine, *Quantum chemistry*. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, seventh ed., 2013.
- [22] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [23] R. G. Parr, “Density functional theory of atoms and molecules,” in *Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29–November 3, 1979*, pp. 5–15, Springer, 1980.
- [24] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [25] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, second ed., 2001.
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [27] J. M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and O. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method: energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory*, vol. 167. Springer Science & Business Media, 2010.
- [28] J. Leszczynski, *Handbook of computational chemistry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [29] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Molecular physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.
- [30] 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.
- [31] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Physical review A*, vol. 31, no. 3, p. 1695, 1985.

- [32] N. D. Woods, M. Payne, and P. Hasnip, “Computing the self-consistent field in kohn–sham density functional theory,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, no. 45, p. 453001, 2019.
- [33] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [34] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy,” *Physical review B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992.
- [35] *DMOL3 guide Materials Studio 2018*. BIOVIA, 2017.
- [36] S. H. Simon, *The Oxford solid state basics*. OUP Oxford, 2013.
- [37] P. Hofmann, *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [38] L. D. Landau, A. I. Akhiezer, and E. M. Lifshitz, *General physics: mechanics and molecular physics*. Elsevier, 2013.
- [39] K. Tanaka and O. Yoshinari, “Hydrogen–metal systems: Basic properties (2),” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (K. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssi re, eds.), pp. 3913–3923, Oxford: Elsevier, 2001.
- [40] S. R. Elliott, “The structure of amorphous materials,” in *Properties and Applications of Amorphous Materials* (M. F. Thorpe and L. Tich y, eds.), pp. 1–11, Dordrecht: Springer Netherlands, 2001.
- [41] D. Weaire and F. Wooten, “The inextricably entangled skein,” in *Physics of Disordered Materials* (D. Adler, H. Fritzsche, and S. R. Ovshinsky, eds.), pp. 1–8, Boston, MA: Springer US, 1985.
- [42] R. A. Wesolowski, A. P. Wesolowski, and R. S. Petrova, *The World of Materials*. Springer, 2020.
- [43] G. Herzer, “Amorphous and nanocrystalline materials,” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 149–156, 2011.

- [44] B. Vessal and C. Catlow, “Amorphous solids,” *Computer Modeling in Inorganic Crystallography*, pp. 295–332, 1997.
- [45] Y. Waseda, “The structure of non-crystalline materials,” *Liquids and Amorphous Solids*, 1980.
- [46] P. Ossi, *Disordered materials: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [47] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*. John Wiley & Sons, 2008.
- [48] R. Marchiori, “Mathematical fundamentals of nanotechnology,” in *Nanostructures*, pp. 209–232, Elsevier, 2017.
- [49] S. R. Elliott, “Physics of amorphous materials,” *Longman Group, Longman House, Burnt Mill, Harlow, Essex CM 20 2 JE, England, 1983.*, 1983.
- [50] G. P. Srivastava, *The physics of phonons*. Routledge, 2019.
- [51] A. Togo and I. Tanaka, “First principles phonon calculations in materials science,” *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1–5, 2015.
- [52] I. Rodríguez Aguirre, *Cálculo ab initio de propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales en aleaciones de paladio*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [53] A. A. Valladares, “A new approach to the ab initio generation of amorphous semiconducting structures. Electronic and vibrational studies,” in *Glass materials research progress* (J. C. Wolf and L. Lange, eds.), pp. 61–123, New York: Nova Science Publishers, 2008.
- [54] B. Delley, “Hardness conserving semilocal pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 15, p. 155125, 2002.
- [55] N. H. March, R. A. Street, and M. P. Tosi, *Amorphous solids and the liquid state*. Springer Science & Business Media, 1985.
- [56] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Clarendon Press, 1993.
- [57] S. V. López Rebuelta, “Comunicación privada.”

- [58] S. Axelrod and A. Makrides, “X-ray studies of hydrogen—silver—palladium electrodes,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, no. 8, pp. 2154–2159, 1964.
- [59] A. Williams, J. Kübler, and C. Gelatt Jr, “Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations,” *Physical Review B*, vol. 19, no. 12, p. 6094, 1979.
- [60] D. Papaconstantopoulos, E. Economou, B. Klein, and L. Boyer, “Electronic structure and superconductivity in pd-ag-h and pd-rh-h alloys,” *Physical Review B*, vol. 20, no. 1, p. 177, 1979.