

UNAM
POSGRADO

Ciencia e Ingeniería
de Materiales



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto
amorfo por simulación computacional *ab initio*”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A

Fís. Zaahel Mata Pinzón

Tutor: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

México, D. F.

2010





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.

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Después de haber revisado el trabajo escrito presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales MATA PINZON ZAAHEL, con número de cuenta 96374070 y cuyo título es "Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional *ab initio*".

considero que SI () NO () reúne los requisitos académicos necesarios de una tesis de MAE () ó DOC (), en este programa de posgrado.

ATENTAMENTE
Miembro del Jurado

Dr. Gerardo Jorge Vaizquez Fonseca (Firma)
Grado y nombre completo

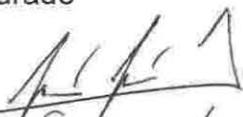
F-Voto Aprobatorio

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Después de haber revisado el trabajo escrito presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales MATA PINZON ZAAHEL, con número de cuenta 96374070 y cuyo título es "Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional *ab initio*".

considero que SI () NO () reúne los requisitos académicos necesarios de una tesis de MAE () ó DOC (), en este programa de posgrado.

ATENTAMENTE
Miembro del Jurado


Dr. Gerardo García Naumis (Firma)
Grado y nombre completo

F-Voto Aprobatorio

UN M

Ciencia e Ingeniería
de Materiales

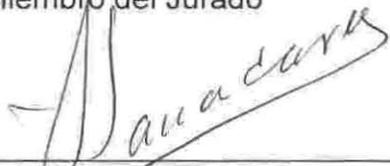
COORDINACION DEL POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES EDIFICIO "P", UNAM
CIRCUITO EXTERIOR, CIUDAD UNIVERSITARIA
04510 MEXICO, D.F.
TEL: 56224730 Y 56224731
pceim@posgrado.unam.mx

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Después de haber revisado el trabajo escrito presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales MATA PINZON ZAAHEL, con número de cuenta 96374070 y cuyo título es "Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional *ab initio*".

considero que SI () NO () reúne los requisitos académicos necesarios de una tesis de MAE () ó DOC (), en este programa de posgrado.

ATENTAMENTE
Miembro del Jurado



(Firma)

Grado y nombre completo

DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CIMENTE

F-Voto Aprobatorio

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Después de haber revisado el trabajo escrito presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales MATA PINZON ZAAHEL , con número de cuenta 96374070 y cuyo título es "Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional *ab initio*".

considero que SI (X) NO () reúne los requisitos académicos necesarios de una tesis de MAE (X) ó DOC (), en este programa de posgrado.

ATENTAMENTE
Miembro del Jurado

Dr. Ilya Kaplan Savitsky



(Firma)

Grado y nombre completo

F-Voto Aprobatorio

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Después de haber revisado el trabajo escrito presentado por el alumno(a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales MATA PINZON ZAAHEL , con número de cuenta 96374070

y cuyo título es "Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional *ab initio*".

considero que SI () NO () reúne los requisitos académicos necesarios de una tesis de MAE () ó DOC (), en este programa de posgrado.

ATENTAMENTE
Miembro del Jurado

Francisco Morales Leal

Dr. Francisco Morales Leal (Firma)
Grado y nombre completo

F-Voto Aprobatorio

Para aquellos que estuvieron cuando la “*desventura*”, la “*calamidad*”, la ira y la tristeza hacían presa de mí...

... muy seguido, por cierto.

Mi agradecimiento:

A mis padres, que han dado todo por mí y sin aparente retribución. Los títulos que he logrado han sido por ustedes y para ustedes.

A mi familia, por el apoyo emocional y soporte espiritual, aunque sea a larga distancia.

A mis amigos, los que han estado en las buenas y en las malas. Sin dar nombres, todo mi reconocimiento por su valentía al darme su amistad.

Al Doctor Ariel Valladares por su apoyo y dedicación en la dirección de este trabajo, así como por las interesantes discusiones que enriquecieron esta tesis. Al Dr. Pablo de la Mora por sus aportaciones, especialmente aquellas que me guiaron en el entendimiento de la topología del bismuto cristalino. A la Dra. Renela Valladares por sus atinadas observaciones que orientaron la línea de trabajo de este proyecto.

A los Doctores Gerardo Vázquez Fonseca, Gerardo García Naumis, Francisco Morales Leal e Ilya Kaplan Stavitsky por sus valiosas observaciones y comentarios que reforzaron el contenido de esta tesis.

A la DGAPA-UNAM que a través del proyecto PAPIIT IN-119908 brindó apoyo financiero para la realización de mi tesis.

Índice

	Pág.
Introducción	1
Capítulo I	
<i>Generalidades sobre la estructura de los sistemas amorfos</i>	5
I.I. Propiedades generales de los sistemas amorfos.	6
I.II Funciones de distribución radial como método de caracterización.	8
I.III Metales amorfos	12
I.III.I. Propiedades generales de los metales amorfos.	12
I.IV Métodos para la descripción de materiales amorfos por simulación computacional <i>ab initio</i> .	14
Capítulo II	
<i>El Bismuto</i>	17
II.II. Estructura del bismuto.	17
II.II.I. Estructura del bismuto cristalino.	17
II.II.II. Estructura del bismuto amorfo.	20
II.II.III. Método para la descripción de la estructura del bismuto amorfo por simulación computacional.	25

Capítulo III

<i>Sustento teórico e implementación</i>	33
III.I Teoría de las Funcionales de la Densidad	33
III.I.I La ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos electrones y el problema electrónico.	34
III.I.II La densidad electrónica como variable principal	36
III.I.III Las ecuaciones de Kohn y Sham	39
III.I.IV Implementación de la DFT en DMol ³	44
III.II. La densidad de estados electrónicos.	46
III.II.I Implementación para el cálculo de la densidad de estados electrónicos en DMol ³ .	47
III.III. La densidad de estados vibracionales.	47
III.III.I Implementación para el cálculo de los modos vibracionales en DMol ³ .	49

Capítulo IV

<i>Análisis y resultados</i>	51
IV.I. Método.	51
IV.II. Propiedades electrónicas.	54
IV.II.I El caso cristalino	54
IV.II.II El caso amorfo	61
IV.III. Propiedades vibracionales.	69
IV.III.I El caso cristalino	70
IV.III.II El caso amorfo	72
Conclusiones	77
Referencias	79

Introducción

Se sabe que las propiedades de un material dependen de su topología atómica. Así, materiales que tienen la misma estructura geométrica pero diferentes átomos tienen propiedades distintas. Tal es el caso de los materiales cristalinos formados por los elementos de grupo IV de la Tabla periódica, porque si bien carbono, silicio y germanio pueden tener la misma estructura geométrica, la llamada estructura de diamante, sus propiedades eléctricas por ejemplo, difieren. Mientras que el carbono en forma de diamante es un aislante, tanto silicio como germanio con la misma estructura son semiconductores. Por otro lado, si los átomos que forman una estructura dada son los mismos, sus propiedades dependen de la geometría de su arreglo atómico. Por ejemplo, las propiedades eléctricas del carbono en estructura de diamante son diferentes a las del carbono en forma de grafito; mientras que el primero es un aislante como ya se dijo, el segundo es un semimetal. El carbono siendo un material polifacético se presenta en un gran número de estructuras geométricas con un amplio abanico de propiedades físicas y químicas; tal es el caso de las cadenas poliméricas, de los fulerenos de los nanotubos, para mencionar sólo algunos.

Un ejemplo interesante de esta correlación entre estructura y propiedades es el caso del bismuto, pues es un material que posee propiedades muy distintas si se le encuentra en estado amorfo o en estado cristalino. Como principal peculiaridad está el hecho de no presentar superconductividad en estado cristalino, al menos a temperaturas por encima de 10^{-2} K en estado de bulto (*bulk state*). Sin embargo, cuando el bismuto se amorfiza por condensación a 4.2 K desde su fase de vapor, muestra superconductividad a una temperatura relativamente alta (~ 6 K). Entonces, la fase amorfa metaestable en el Bi se relaciona con la aparición de su fase superconductora [FUJIME, 1966], y por esto importante entender y estudiar cuáles son los cambios en las propiedades del bismuto cuando éste pasa de su estado cristalino a su fase amorfa para ver si es posible comprender su paso de material normal a superconductor.

En el modelo de Bardeen, Cooper y Schrieffer de la superconductividad (modelo BCS), la temperatura de transición de un superconductor (T_c) está

relacionada con la densidad de estados en el nivel de Fermi $N(E_F)$, con la intensidad del acoplamiento atractivo electrón-electrón V mediada por fonón, y con la temperatura de Debye Θ_D , a través de la ecuación

$$T_c = 1.13\Theta_D \exp\left[-\frac{1}{N(E_F)V}\right].$$

Es por ello que en este trabajo nos hemos enfocado a calcular las densidades de estados electrónicas y vibracionales tanto para la fase amorfa como para la cristalina con el fin de ver si hay un cambio importante en ellas que nos permita visualizar el por qué de la aparición de sus propiedades superconductoras en el estado amorfo. Por ello resulta importante el estudio de las propiedades de sus densidades de estados electrónicas y vibracionales, principalmente para el estado amorfo y su comparación con el estado cristalino. Evidentemente también resulta importante estudiar los posibles cambios de la interacción atractiva electrón-electrón yendo del bismuto cristalino al amorfo, pero ésta es una tarea en la que seguimos trabajando.

Cuando Buckel y Hilsch [BUCKEL, 1954] observaron el estado amorfo en Bismuto (Bi) y Galio puros preparados por condensación a baja temperatura, el comportamiento de las estructuras fue el foco de atención de la investigación. Cuando Duwez *et. al.* [DUWEZ, 1960] tuvieron éxito al preparar vidrios metálicos mediante el enfriamiento rápido de líquidos, este nuevo campo de estudio llamó la atención de la investigación de su época. En últimas fechas, una de las formas más socorridas por los teóricos para determinar las propiedades de estos materiales es el uso de las simulaciones. En gran parte se debe a que mediante estos experimentos computacionales se pueden estudiar muestras difíciles de evaluar en el laboratorio, y se pueden utilizar para predecir o explicar el comportamiento de muestras reales.

Pero ¿cómo generar la fase amorfa del bismuto? Los sólidos amorfos se encuentran en un campo del estado sólido poco estudiado. Una de las razones es la complejidad que ofrecen estos materiales debido a la falta de periodicidad y al gran número de entes que los conforman lo que dificulta la elaboración de una teoría general que describa sus propiedades y las correlacione con sus estructuras. A fines de la década de los noventa, nuestro grupo de trabajo propuso un método para crear estructuras amorfas artificiales, poniendo en práctica simulaciones *ab initio* con temperaturas y tiempos de paso que no son necesariamente las “correctas” desde el punto de vista del movimiento de los átomos. Sin embargo, el movimiento de los átomos en nuestras simulaciones genera diferentes tipos de estructuras amorfas cuyas RDF son bastante apegadas a las obtenidas experimentalmente. Esto es, el tiempo de paso, la temperatura del recocido, y el código computacional, se utilizan para generar las estructuras amorfas, las cuales son caracterizadas por sus RDF y son comparadas directamente con las curvas experimentales [VALLADARES, 2008]. La implementación del método se da a través del código FAST STRUCTURE, que resulta esencial en la amorfización, donde el procedimiento térmico desarrollado para

amorfizar estructuras de algunos elementos semiconductores, partiendo de superceldas cúbicas, consiste en calentar las muestras hasta justo por debajo de su temperatura de fusión [ALVAREZ, 2002], [VALLADARES, 2001]. Aquí se realiza un calentamiento lineal de la supercelda cristalina desde la temperatura ambiente de 300K hasta una temperatura por debajo del punto de fusión. Enseguida se enfría el sistema variando linealmente la temperatura hasta 0 K (con la pendiente negativa a la de calentamiento). Finalmente se ejecutan una serie de procesos de recocido para relajar la estructura del sistema partiendo de una temperatura de 300 K y sometándose después a un enfriado hasta 0 K, (ver [ALVAREZ, 2002]). En este trabajo se describe la aplicación de este proceso, conocido coloquialmente en nuestro grupo como el proceso San Diego, y algunas de sus variantes. Con él hemos generado estructuras atómicas amorfas cuyas RDFs se comparan favorablemente con las experimentales. Son estas estructuras las que habremos de utilizar para calcular las propiedades electrónicas y vibracionales que nos permitan intuir el origen de la superconductividad en la fase amorfa.

En este trabajo se analizan las propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo partiendo de un método computacional basado en técnicas de primeros principios (Teoría de las Funcionales de la Densidad) y comparando dichos resultados con su contraparte cristalina, analizada también por el mismo método. Los resultados de la simulación son comparados con los obtenidos experimentalmente, cuando éstos existen, con la finalidad de dar validez a los cálculos. Con este objetivo se le dio la siguiente estructura a esta tesis: En el primer capítulo se mencionan los aspectos básicos de la estructura de los materiales amorfos, así como los métodos utilizados para caracterizarlos y modelarlos. En el segundo capítulo se habla de la estructura del bismuto y el método que se utilizó para obtener el modelo computacional. En el tercer capítulo se habla de los aspectos teóricos del código utilizado para este trabajo. Al final, en el cuarto capítulo, se muestran los resultados obtenidos y el análisis de los datos calculados, ya que se observan cambios sustanciales en la estructura electrónica y vibracional para las fases cristalina y amorfa.

Capítulo I

Generalidades sobre la estructura de los sistemas amorfos

En general, los materiales sólidos no tienen una estructura ordenada. La deficiencia en el orden de la estructura en un material es un aspecto muy común en la naturaleza y sin embargo poco comprendido. El orden en los sólidos no sólo se refleja en la forma estructural sino también en sus propiedades intrínsecas, así, un material desordenado puede tener propiedades sumamente distintas a su contraparte ordenada [WHITE, 1979].

Los estados en la materia suelen ser divididos en tres casos, *i.e.* sólido, líquido y gaseoso. A fines del siglo XIX se hicieron grandes avances en la teoría para la descripción del estado gaseoso, así como durante el siglo XX el avance se dio para la teoría del estado sólido. En contraste con estas últimas teorías, el estado amorfo parece no haber tenido grandes avances, en gran medida debido a los siguientes hechos:

-En el estado gaseoso, los átomos están distribuidos de manera aleatoria y su movimiento parece ser completamente irregular.

-En el estado sólido, particularmente en los cristales, los átomos presentan oscilaciones pequeñas alrededor de una posición de equilibrio completamente definida en una red tridimensional y periódica.

En estos casos extremos, la distribución atómica contribuye a la construcción de modelos “simples” para describir su estructura. Sin embargo, la distribución atómica en el estado amorfo es más irregular comparada con la de un sólido cristalino, pero mucho más ordenada si es que se le compara con la de un gas, pues los átomos en el estado amorfo presentan un ordenamiento en la región de los vecinos más cercanos. Esta situación ambigua obstaculiza la construcción de un modelo para la estructura del estado amorfo y por eso la teoría ha progresado lentamente.

Los llamados estados amorfo y vidrioso (*glassy*), generalmente se alcanzan al enfriar rápidamente un material que se ha fundido previamente y, para el caso de los metales amorfos, se tiene una distribución atómica similar a la de un líquido [WASEDA, 1980]. Esencialmente existen dos tipos de sólidos amorfos a temperatura ambiente, (i) los sistemas semiconductores (semiconductores amorfos) que usualmente se encuentran en redes tetracoordinadas y (ii) las aleaciones metálicas amorfas (vidrios metálicos o “*glassy metals*”). Los últimos aparecen en un estado similar a una fotografía congelada de un líquido metálico muy denso y compuesto de al menos dos componentes distintos, pues aparentemente los metales puros no se encuentran en estado amorfo de manera estable o metaestable, excepto si se encuentran en películas delgadas depositadas en sustratos a muy baja temperatura [KOVALENKO, 2001]. Existe mucho interés en el desarrollo de los vidrios metálicos porque exhiben propiedades electrónicas, magnéticas y mecánicas de gran utilidad y por tanto desde su descubrimiento hace más de 50 años, los vidrios metálicos y los semiconductores amorfos han pasado de ser simples curiosidades de laboratorio a ser materiales realmente usados en la ingeniería.

I.I. Propiedades generales de los sistemas amorfos

El desorden topológico, o geométrico, es una forma de aleatoriedad en la cual no existe ningún tipo de periodicidad traslacional. En general existen varios grados de desorden topológico, *i.e.* ciertos materiales amorfos tienen una considerable “cantidad” de orden a corto alcance (orden local), mientras que otros tienen solo una pequeña “cantidad”. En ambos casos se carece de orden a largo alcance (LRO por sus siglas en inglés: *Long Range Order*). Podemos decir que todos los materiales amorfos (o vidriosos) son definidos por su falta de periodicidad [ELLIOT, 1983], sin embargo es sólo una definición operacional pues únicamente se refiere al sentido topológico (o geométrico), y hace referencia a aquellos materiales en donde ya no se cumple la simetría de traslación de ninguna forma. Así, en un material amorfo se pierde por completo la noción de periodicidad del cristal al no poder hablar de una celda primitiva que se repita. Aunque los sistemas amorfos carecen de periodicidad, sería erróneo asumir que las posiciones de los átomos (o moléculas) en un material

desordenado están distribuidas en el espacio simplemente al azar. Estos preservan un orden a corto alcance (SRO por sus siglas en inglés: *Short Range Order*) semejante al que se tiene en el material en estado cristalino (entiéndase que la estructura a muy cortas distancias es parecida en cierta medida, tanto de sistemas amorfos como cristalinos, Ver **Figura 1.1**).

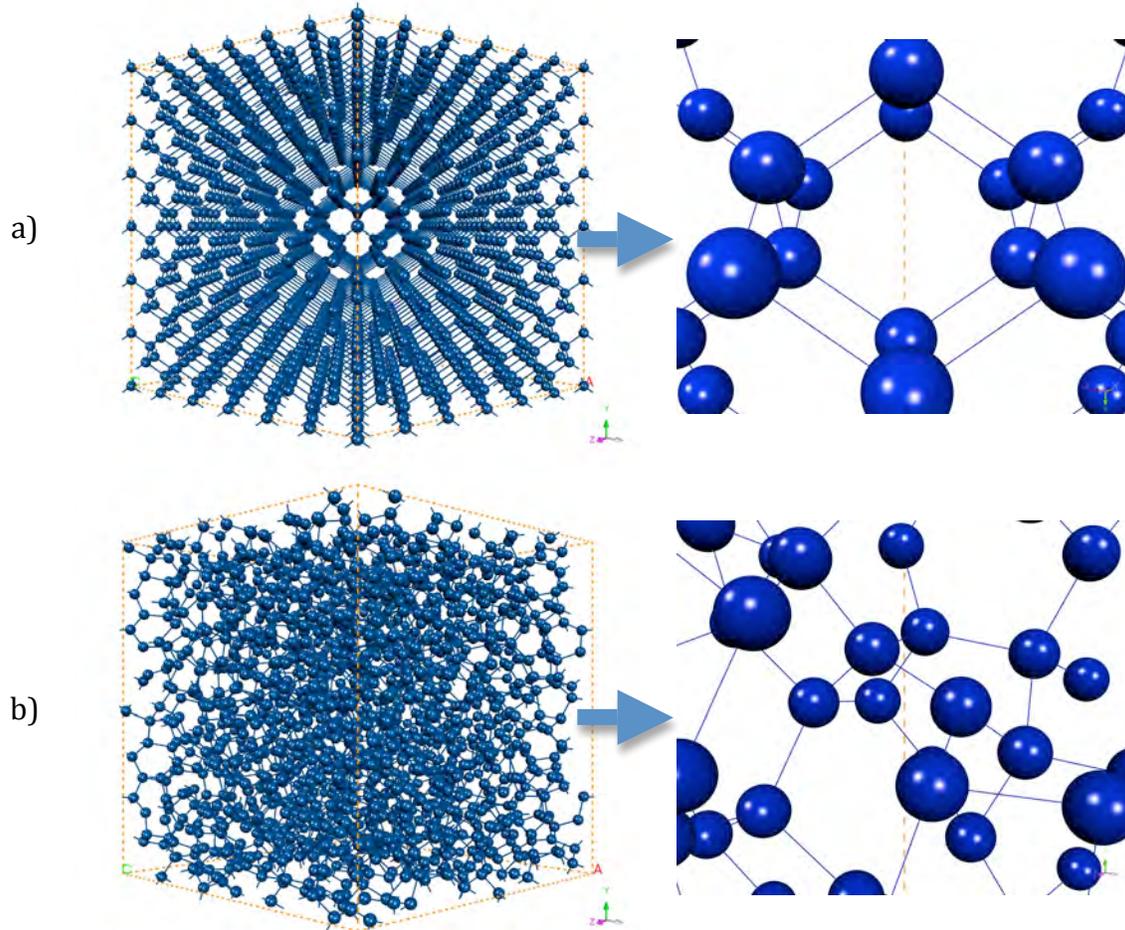


Figura 1.1 Muestra esquemática de superceldas a) cristalina y b) amorfa para un material determinado. Se puede notar que la falta de periodicidad en b) conserva en promedio las propiedades locales del sistema cristalino *i.e.* el número de enlaces en promedio para los átomos en la estructura amorfa será similar al número de enlaces que tiene el material en su fase cristalina.

En un material, el LRO se refiere a la situación en la cual el valor de alguna propiedad en algún punto dado del sistema está correlacionado con el valor de la misma propiedad, pero en un punto infinitamente lejano. La naturaleza exhibe varios de comportamientos relacionados con el orden a largo alcance, quizá el más familiar de todos sea el caso del sólido cristalino. En este caso la propiedad a la que se podría referir el término orden a largo alcance es la densidad de masa [WHITE, 1979].

De manera contraria al orden a largo alcance, la situación en la que el valor de una cierta propiedad para un punto de un sistema se encuentra correlacionada con el valor de esta misma propiedad a una distancia del orden de primeros o segundos vecinos, constituye el SRO. Una forma de visualizar, entender y caracterizar la estructura de los materiales desordenados es a través de funciones de distribución, con las cuales se puede notar de manera un poco más precisa el tipo de orden que estos materiales poseen y las cuales se tratan en la siguiente sección.

I.II Funciones de distribución radial como método de caracterización

Una mejor descripción de la estructura de un sistema amorfo se puede obtener mediante un conjunto de funciones de correlación llamadas Funciones de Distribución Radial (RDF por sus siglas en inglés: *Radial Distribution Function*). Estas se pueden obtener fácilmente, para los modelos computacionales de sistemas amorfos, a partir de la simple operación de contar el número de átomos que se encuentran entre una distancia r y $r + dr$ alrededor de un átomo dado, y promediando dicho número para cada uno de los átomos del sistema.

Dado que en la práctica este tipo de funciones se obtienen mediante datos de difracción, la información que arrojan juega un rol muy importante desde el punto de vista experimental en la discusión de las propiedades y la estructura de los sistemas no cristalinos. Si las propiedades físicas que dependen del SRO no son sensibles a la presencia de LRO, las mismas propiedades serán muy similares en ambas fases para la mayoría de los casos.

Como argumenta Binder [BINDER, 2005], una de esas propiedades es la densidad ρ del material, la cual a menudo tiene variaciones débiles en la transición vítrea¹ y no tiene ninguna discontinuidad, en vez de eso, se observa un rizo redondeado en la curva ρ vs. T .

Para comprender las propiedades físicas de los materiales amorfos con mayor detalle, es necesario caracterizar primero con mayor precisión la estructura y el SRO que éstos poseen. Asumiendo una descripción del sistema en términos de la mecánica estadística clásica, es muy útil definir una densidad local de partículas de la siguiente manera

¹La transición vítrea es una pseudotransición termodinámica que se da para obtener materiales vítreos en la cual un líquido cambia de un comportamiento “como de líquido” a un comportamiento “como de sólido”.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (I.1)$$

Para ser específicos, se tiene que asumir que las N partículas del sistema se encuentran en un volumen V fijo, a una temperatura T constante y en una fase pura (por ejemplo completamente amorfa). Así, el equilibrio térmico requiere que la densidad local promedio en el ensamble elegido sea constante, y de igual forma para la densidad promedio del sistema entero, por lo tanto

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho = \frac{N}{V} \quad (I.2)$$

Ahora estamos interesados en la función de correlación espacial entre las fluctuaciones de la densidad entre dos puntos separados una distancia \mathbf{r} . En un sólido amorfo esta correlación depende únicamente de la separación \mathbf{r} y por lo tanto obtenemos

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') &= \langle [\rho(\mathbf{r}') - \rho][\rho(\mathbf{r}'') - \rho] \rangle \\ &= \langle \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'') \rangle - \rho^2 \\ &= \sum_i \sum_j \langle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j) \rangle - \rho^2 \end{aligned} \quad (I.3)$$

La doble suma en la ecuación anterior puede separarse en $i = j$ e $i \neq j$, definiendo entonces $\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}''$ tenemos

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{N}{V} \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle - \rho^2 \\ &= \rho \delta(\mathbf{r}) + \rho^2 g(\mathbf{r}) - \rho^2 \end{aligned} \quad (I.4)$$

donde se ha introducido la función de distribución de pares $g(\mathbf{r})$ de forma tal que:

$$\begin{aligned} \rho^2 g(\mathbf{r}) &\equiv \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle \\ &= \rho \sum_{j(\neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle \end{aligned} \quad (I.5)$$

Esta función se puede interpretar como la probabilidad condicional de encontrar otra partícula a una distancia \mathbf{r} dada una partícula origen. Debido a que la función de distribución de pares es un caso especial de una función de distribución radial, la llamaremos RDF de manera indistinta.

Puesto que un sólido amorfo es isotrópico, como fue enfatizado arriba, $g(\mathbf{r})$ no depende de la dirección \mathbf{r} , sino del valor absoluto $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ de la distancia entre las dos partículas consideradas. De esta forma $g(\mathbf{r}) = g(r)$ es la ya mencionada función de distribución radial a la que nos referimos al inicio de la sección. La RDF

está directamente relacionada con los experimentos de difracción en amorfos mediante el factor de estructura $S(k)$ de la siguiente manera

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^\infty [S(k) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk, \quad (I.6)$$

donde k es la dirección en el espacio recíproco, ρ es la densidad numérica antes mencionada y r es la posición en el espacio real.

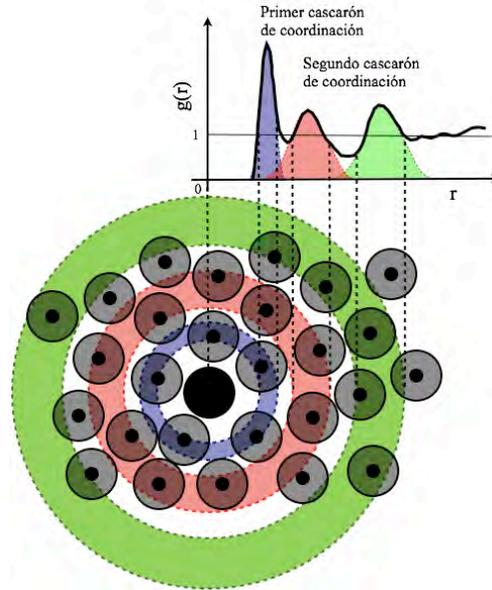


Figura I.2 Explicación esquemática de la función de distribución radial $g(r)$ para un material amorfo monoatómico. El átomo en el origen se muestra en negro, las regiones en color azul y rojo representan a los átomos que contribuyen para el primero y segundo cascarón de coordinación respectivamente.

Ahora se discutirá la interpretación física de la información que se puede obtener de $g(r)$. Geométricamente es obvio que para distancias muy pequeñas la distribución será esencialmente cero, debido a que los átomos no pueden encimar sus cascarones electrónicos. En la **Figura I.2** se puede notar que cada pico representa en sí una distribución atómica para las distintas capas de coordinación del material.

Dependiendo de la densidad o la temperatura del material, se pueden distinguir uno o dos picos secundarios (cascarones de coordinación), pero conforme aumenta r la función tenderá a 1 ($g(r \rightarrow \infty) \rightarrow 1$). Se puede definir el primer cascarón de coordinación con los átomos que se encuentran entre $r = 0$ y el primer mínimo entre el primero y el segundo máximo en la función $g(r)$, aunque en realidad se puede definir un número de coordinación efectivo como sigue [BINDER, 2005]

$$n = \int_0^{R_1} g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (I.6)$$

donde n es el número de vecinos encontrados en promedio hasta una distancia dada R_1 . La elección de la distancia R_1 es un dato ambiguo sin embargo en este trabajo los datos que se reportan para la coordinación a primeros vecinos son tomados con R_1 = primer mínimo de la RDF.

Con la definición anterior se pueden puntualizar números de coordinación para cascarones de coordinación de órdenes superiores en los que, dependiendo de la fase en la que se encuentre el material estudiado, la RDF tendrá diferentes formas características para cada fase [BINDER, 2005]. Estos casos podrían ser un gas ideal, un material amorfo o líquido y un material cristalino a una temperatura distinta de cero. Para el caso del gas ideal, $g(r) \equiv 1$ y entonces $J(r) = 4\pi r^2 g(r)$ es sólo una parábola, mientras que para el caso del material amorfo, esta parábola es modulada por la función $g(r)$. Ambos casos se muestran en la **Figura I.2a** y **Figura I.2b** respectivamente. Finalmente para el caso de un material cristalino $g(r)$ es una serie de funciones delta **Figura I.2c**.

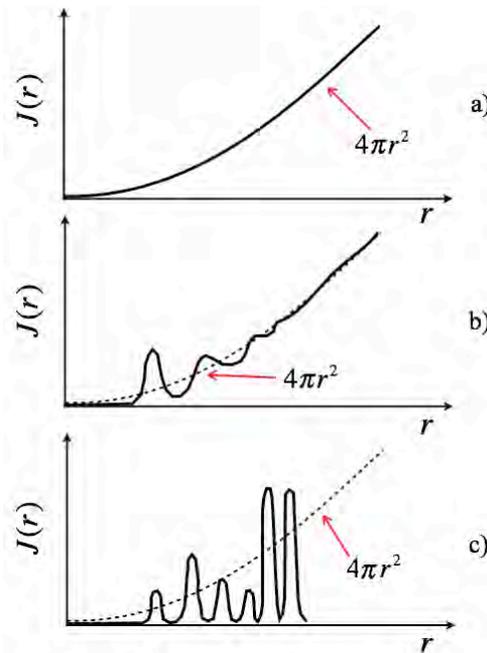


Figura I.2 Formas esquemáticas de la RDF, en términos de su estado de agregación a) gaseoso, b) amorfo y c) cristalino.

I.III. Metales amorfos.

Los vidrios metálicos, los cuales también son conocidos como metales amorfos, son una relativamente nueva clase de materiales no cristalinos que exhibe propiedades interesantes. Poseen tanto una alta dureza como una alta resistencia a la corrosión. Están formados principalmente por elementos metálicos, y por tanto sus propiedades eléctricas y mecánicas son similares a los metales que los constituyen [WASEDA, 1980]. En la segunda mitad del siglo XX, se descubrió que un sólido no cristalino metálico se puede obtener a partir de la condensación del vapor de un metal sobre un sustrato frío (condensación a baja temperatura). Este resultado fue descubierto accidentalmente mientras se investigaba la influencia de los defectos de la red en la superconductividad. La técnica fue extendida varios años después enfriando un metal a partir del fundido, este trabajo tampoco se centraba en la obtención de estructuras amorfas. El mérito de los trabajos mencionados arriba, fue desarrollar dos diferentes métodos para la obtención de metales no cristalinos, lo que llevó a las primeras investigaciones sobre las propiedades de estos sistemas.

Durante los siguientes treinta años, las técnicas de enfriado desde el vapor (vapour quenching) y enfriado desde el fundido (melt quenching) se han mejorado y aplicado en la producción de una amplia variedad de fases amorfas en aleaciones [HÄUSSLER, 1994].

I.III.I. Propiedades generales de los metales amorfos

Los patrones de difracción tomados a los metales amorfos muestran una imagen uniformemente iluminada, en las cuales no se distinguen los anillos bien definidos típicos de los materiales policristalinos. En vez de esto se percibe la presencia de halos en los patrones de difracción, lo cual sugiere cualitativamente que la presencia de la fase cristalina está ausente, al menos en longitudes mayores que 30 Å de diámetro. La difracción de rayos X se usa frecuentemente para la descripción cualitativa de la estructura de los vidrios metálicos [WASEDA, 1980].

Debido a que el estado amorfo es un estado metaestable, las preguntas relativas a su estabilidad son muy importantes. En sí, la estabilidad está íntimamente relacionada con las características estructurales. El estado amorfo tiene muchas similitudes con el estado líquido y puede ser incluso considerado como un líquido sobreenfriado aunque en sí, la fase amorfa y líquida tienen diferencias al comparar sus RDF's. Las propiedades físicas, tales como la estructura iónica y electrónica así como las propiedades de transporte electrónico, son

dependientes de la temperatura y se pueden extrapolar de un estado a otro en la mayoría de los casos [HÄUSSLER, 1994]. En la **Figura 1.3** se muestra la comparación de la estructura para el estado amorfo y el estado líquido en metales amorfos. En general, las características de dichas fases son muy similares, con la excepción de la protuberancia en el segundo pico de la RDF para la fase amorfa [WASEDA, 1980].

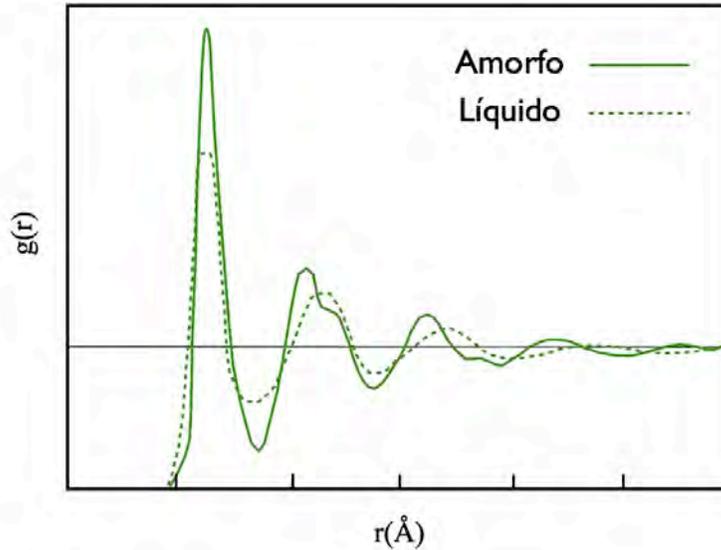


Figura 1.3 Comparación directa entre las RDF de dos muestras experimentales, líquida y amorfa para níquel [WASEDA,1980].

La razón entre las posiciones de los picos, (PPR por sus siglas en inglés: *Peak Position Ratio*) en las RDF para los metales amorfos, puede dar una idea de que tan amorfo es el material y es utilizado para estimar la región de SRO. La razón entre el primero y segundo pico (r_1 y r_2 respectivamente) en la RDF para el estado amorfo en los metales es casi una constante cuyo valor es ~ 1.67 , mientras que para el estado líquido es de ~ 1.85 . Para el estado amorfo cabe resaltar que el valor 1.67 es cercano al valor $c/a = 1.63$ que es el valor promedio en el caso del empaquetamiento hexagonal compacto [WASEDA, 1980].

En los materiales cristalinos, como consecuencia del LRO, los límites de la zona de Brillouin en el espacio \mathbf{k} son muy agudos, mientras que en los sistemas amorfos la ausencia de orden a largo alcance provoca que esta característica desaparezca. Por otro lado, la ausencia de LRO causa que las anisotropías desaparezcan lo que afecta drásticamente muchas de las propiedades del material, tales como los estados electrónicos y las excitaciones colectivas como fonones, por lo tanto las propiedades de transporte electrónico se ven sumamente afectadas.

I.IV Métodos para la descripción de materiales amorfos por simulación computacional *ab initio*.

Desde que Buckel [BUCKEL, 1954] caracterizó el primer material amorfo a mediados de la década de 1950, se han desarrollado varios modelos y métodos para la descripción de los sistemas amorfos. Los modelos estructurales pueden ser una valiosa ayuda para determinar la estructura de los sólidos amorfos. Un modelo construido usando conocimientos sobre la química del sistema (como puede ser el orden local), y cuyas propiedades de dispersión calculadas se ajusten bien al experimento, puede dar una introspección adicional considerable de la distribución atómica, lo cual no se puede obtener de ninguna otra manera. Debe ser subrayado que un modelo estructural, de cualquier tipo, es una idealización de la estructura verdadera de un sólido amorfo y a diferencia de un cristal, no hay una estructura única para un material amorfo. Por lo tanto, la mayoría de los modelos estructurales construidos hasta la fecha no toman en cuenta el proceso de crecimiento y las morfologías resultantes que ocurren en los sistemas amorfos reales. Los primeros modelos atómicos para la descripción de materiales amorfos, particularmente para α -Si y α -Ge, aparecieron en la literatura hace cuarenta años. En 1968, Grigorovici y Manaila [GRIGOROVICI, 1968] así como Coleman y Thomas [COLEMAN, 1968], sugirieron estructuras basadas en arreglos de poliedros de Voronoi simplificados y empaquetados compactamente [VALLADARES, 2008].

Debido a que la visualización de un modelo es muy importante, muchos prototipos estructurales para la descripción de sistemas amorfos se han basado en modelos físicos simples, usando el modelo de Calotte (*ball-and-stick model*), para Redes Aleatorias Continuas (CRN por sus siglas en inglés: *Continuous Random Network*) en el caso de modelos para materiales covalentes. Para el caso de los sólidos metálicos se usan los modelos de Red de Empaquetamiento Aleatorio (RPN por sus siglas en inglés: *Random Packing Network*) y el de Empaquetamiento Aleatorio Denso (DRP por sus siglas en inglés: *Dense Random Packing*) [ELLIOT, 1983]. De acuerdo a Torquato, Truskett y Debenedetti [TORQUATO, 2000], estos modelos carecen de una definición matemáticamente precisa de dichos empaquetamientos, por lo que propusieron un modelo que corrige estas fallas con la introducción del concepto de “estados atestados al máximo de forma aleatoria” (*maximally random jammed states*).

En las últimas dos décadas, muchos modelos se han construido usando la computadora, particularmente los modelos de DRP y RPN, a menudo añadiendo átomo por átomo para simular un crecimiento real o mediante el posicionamiento aleatorio de átomos comenzando ya sea desde una estructura cristalina u otra amorfa, como en las simulaciones tipo Monte Carlo (la aproximación Monte Carlo consiste en elegir átomos al azar y moverlos en una dirección arbitraria y solo si este movimiento resulta en un mejoramiento en el ajuste de la RDF calculada con

respecto a la curva experimental, el movimiento es aceptado). El proceso se continúa hasta que la desviación cuadrática media sea menor que una cierta cantidad.

Para esta tesis, se utilizaron estructuras generadas mediante los llamados métodos de dinámica molecular, que difieren de todos los métodos computacionales para generar estructuras amorfas pues, como su nombre lo indica, involucra el estudio de la evolución temporal del movimiento clásico de una colección de átomos o moléculas interactuando a través de un potencial interatómico dado. Lo anterior como función de la temperatura o alguna otra variable termodinámica del sistema. De esta forma el proceso de evolución en el cambio de fase o desordenamiento de los átomos del sistema se puede seguir, y lo más importante, se puede conocer la historia térmica (trayectorias y momentos) de todos los átomos en el sistema. En la práctica, un pequeño número de átomos es confinado a una supercelda cuya densidad concuerda con la densidad del líquido o sólido bajo investigación. A los átomos se les asignan velocidades aleatorias que cumplen con una distribución de Boltzmann que corresponde a una temperatura dada. Al final, se resuelven las ecuaciones de movimiento newtonianas en una serie de pasos de tiempo de longitud finita, dando como resultado una “película” donde se muestra la evolución como consecuencia de las interacciones atómicas para cada paso de tiempo [ELLIOT, 1983].

Los intentos computacionales para generar estructuras amorfas con topologías razonables se pueden clasificar en dos extremos:

i) Cálculos que se realizan en muestras que son esencialmente construidas cambiando enlaces y ajustando ángulos diedrales. Estos usan potenciales con parámetros clásicos *ad hoc* construidos con el propósito de describir ese modelo en específico.

ii) Métodos cuánticos, ya sea parametrizados o *ab initio*, que pueden iniciarse con procesos térmicos para generar las estructuras amorfas con el propósito de estudiar de sus propiedades físicas.

La ventaja en los cálculos de tipo i) es que se pueden hacer sobre superceldas muy grandes. Sin embargo, y debido a que los parámetros que se usan son específicos para un tipo de sistema, la generalidad del método se ve restringida pues las interacciones no pueden ser transferidas a otros materiales amorfos. Además, es muy difícil generar modelos de potenciales con la suficiente universalidad, de modo que incluso si la RDF se describe bien, no significa necesariamente que otras propiedades del sistema estén bien descritas [VALLADARES, 2008].

Los métodos *ab initio* intentan contestar todas las preguntas desde primeros principios y son generalmente aplicables sin ajuste de parámetros. Estos métodos son muy demandantes en cuanto a recursos de computo y están limitados a manejar un número relativamente pequeño de átomos, es decir, superceldas pequeñas pero con la ventaja de ser un método más general y aplicable a diferentes sistemas. Una de las principales dificultades en la simulación de la estructura de materiales

amorfo, es crear la distribución atómica que se asemeje a los arreglos atómicos en la estructura real. En principio esto se pueden lograr a través de un recocido simulado (Car y Parrinello [CAR, 1985]) siguiendo las condiciones que se usan en el laboratorio para crear estructuras amorfas. En la práctica, tales simulaciones se encuentran fuera del alcance, aun y cuando se usan potenciales clásicos para modelar las interacciones. Lo anterior se debe a que el tiempo de paso computacional es determinado por el movimiento individual de los átomos, y es varios órdenes de magnitud más pequeño que las escalas de tiempo en las cuales se crean las estructuras en el laboratorio .

Desde 1985 la dinámica molecular de Car y Parrinello [CAR, 1988] con el método de enfriamiento desde el fundido de superceldas periódicamente continuas [STICH, 1991], ha sido ampliamente utilizado para generar de forma *ab initio* estructuras amorfas de semiconductores tetraedralmente enlazados. Sin duda alguna el trabajo pionero de Car y Parrinello ha sido una premisa en el desarrollo del campo y ha impregnado todos los esfuerzos hasta el presente.

Con estas ideas en mente, nuestro grupo de trabajo propuso un método para crear estructuras amorfas artificiales, poniendo en práctica simulaciones *ab initio* con temperaturas y tiempos de paso que no son necesariamente las “correctas” desde el punto de vista del movimiento de los átomos. Así, el movimiento de los átomos en nuestras simulaciones no es necesariamente el “real”, sin embargo generan diferentes tipos de estructuras amorfas cuyas RDF son bastante apegadas a las obtenidas experimentalmente. Esto es; el tiempo de paso, la temperatura del recocido, y el código computacional, se utilizan para generar las estructuras amorfas, las cuales son caracterizadas por su RDF y son comparadas directamente con las curvas experimentales [VALLADARES, 2008]. La implementación del método se da a través del código FAST STRUCTURE, donde el procedimiento térmico desarrollado para amorfizar estructuras de algunos elementos semiconductores (partiendo de superceldas cúbicas) consiste en calentar las muestras hasta justo por debajo de su temperatura de fusión [ALVAREZ, 2002], [VALLADARES, 2001]. El procedimiento consiste en un calentamiento lineal lento de la supercelda cristalina desde la temperatura ambiente de 300K hasta una temperatura por debajo del punto de fusión. Enseguida se enfría el sistema variando linealmente la temperatura hasta 0 K (con la pendiente negativa a la de calentamiento). Finalmente se ejecutan una serie de procesos de recocido para relajar la estructura del sistema partiendo de una temperatura de 300 K, y sometiéndose después a un enfriado hasta 0 K, este proceso se ejecuta seis veces (ver [ALVAREZ, 2002]).

Capítulo II

El Bismuto

II.I. Estructura del bismuto.

El bismuto (*Bi*) es un elemento del grupo **VA** de la Tabla Periódica, su número atómico es 83 y su peso atómico es 208.980 g/Mol. En su fase cristalina, tiene una estructura romboedral ($R\bar{3}m$, 166) y su punto de fusión es de 544.4 K. Es uno de los pocos metales que se expande al solidificarse y su conductividad térmica es menor que la de cualquier otro metal, con excepción del mercurio. También es el elemento que posee el mayor efecto Hall por lo que puede disminuir aun más su conductividad en presencia de campos magnéticos. En casi todos los compuestos el *Bi* está en forma trivalente, aunque en ocasiones puede ser pentavalente o monovalente. Aunque el *Bi* se considera como un metal debido a sus propiedades físicas (i.e. propiedades electrónicas) no tiene la estructura compacta que caracteriza a estos materiales en su estado cristalino.

II.I.I. Estructura cristalina del bismuto

En su estado cristalino, en general, los elementos del grupo **VA** de la Tabla Periódica tienen cinco electrones de valencia aunque su número de coordinación es 3 en su estado puro. Todos estos elementos poseen una estructura romboedral con una base de dos átomos, donde cada átomo está enlazado con otros tres, creando así

capas de hexágonos plegados (estructura de doble capa (**Figura II.2a**)). Esto se expresa por la elevación o depresión de otros átomos fuera del plano donde se fije un átomo de referencia (**Figura II.2b**).

Al menos en el *Bi* cristalino, cada átomo se enlaza de manera covalente con sus tres vecinos más próximos (siempre en la misma capa) y el ángulo de enlace es casi 90° , lo que sugiere fuertemente que este enlace es debido a la interacción de orbitales *p* [BROG, 1992]. Se sabe que la distancia a primeros vecinos en el *Bi* es de $\sim 3.11 \text{ \AA}$, así como la distancia a segundos vecinos es de $\sim 3.48 \text{ \AA}$ [WYCKOFF, 1963]. Estas longitudes representan respectivamente la distancia de enlace intracapa (entre los átomos dentro de la capa) y el enlace intercapa (entre dos capas). Las distancias a segundos vecinos son considerablemente más pequeñas que el diámetro de van der Waals para el *Bi* ($\sim 4 \text{ \AA}$), lo cual indica que existe un enlace de valencia intercapa muy estrechamente relacionado con el enlace intracapa. Así, y puesto que el llenado de las subcapas de valencia se obtiene al formar el enlace intracapa, algunos electrones en orbitales híbridos, tales como los del tipo sp^3d o sp^3d^3 , serán requeridos para explicar los enlaces débiles intercapa y satisfacer así su disposición cúbica simple distorsionada. Además, dado que el *Bi* tiene sólo cinco electrones de valencia, estos orbitales híbridos no se llenarán por completo lo cual le da a este sólido cristalino propiedades metálicas [PEARSON, 1972].

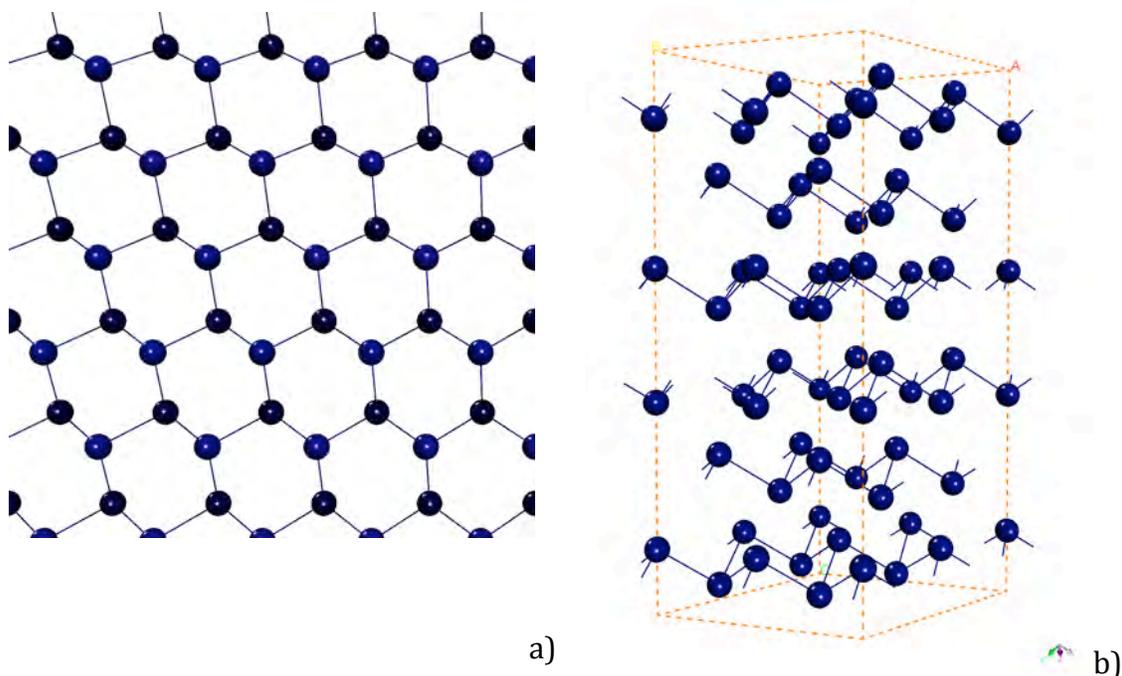


Figura II.2: Estructura característica de doble capa de los elementos *As*, *Sb* y *Bi*. En a) se muestran los arreglos de hexágonos plegados que forman los enlaces intracapa en una vista perpendicular al plano de la bicapa y en b) se muestra los enlaces intercapa en una vista paralela al plano de la bicapa al plano.

Siguiendo con las ideas anteriores, podemos ver que los semimetales pentavalentes $As([Ar]3d^{10}4s^24p^3)$, $Sb([Kr]4d^{10}5s^25p^3)$ y $Bi([Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3)$, tienen una estructura cristalina que provoca que por cada celda primitiva se encuentre un número par de electrones de conducción, por tanto estos elementos se encuentran muy cerca de ser aislantes. Lo anterior sucedería de no ser por un pequeño traslape en las bandas, que da lugar a un muy pequeño número de portadores de carga formando una superficie de Fermi, para el caso del Bi , que consiste de varios "bolsillos" (*pockets*) excéntricos de electrones y huecos con forma elipsoidal (**Figura II.3**). La densidad de electrones, así como la densidad de huecos (pues ambas están compensadas en los semimetales), se encuentra alrededor de $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 10^5 por debajo de un metal típico. La forma de la superficie de Fermi en el Bi implica un área pequeña y por lo tanto una baja densidad de niveles para la energía de Fermi. Esta es la causa por la cual el término lineal en la capacidad calorífica del Bi es sólo alrededor de 5% del valor que debería corresponder a un elemento pentavalente. Por lo anterior, las propiedades metálicas del Bi dependen de los enlaces intercapa, ya que por sí solos, los estados de valencia que describen el enlace intracapa satisficaría las condiciones para un material semiconductor. Experimentalmente no existe una forma correspondiente a un sólido amorfo para el Bi a temperatura ambiente y la estructura amorfa que se conoce tiene propiedades superconductoras, pero ésta sólo es estable a bajas temperaturas [PEARSON, 1972].

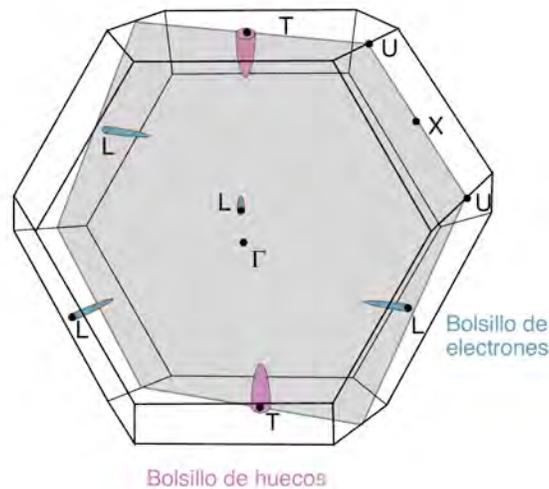


Figura II.3: Esquema ilustrativo para la superficie de Fermi en el bismuto cristalino [HOFMANN, 2006].

Es interesante notar que la estructura cristalina del Bi es una leve distorsión de una red de Bravais cúbica simple, como resultado es un sorprendente ejemplo de la importancia que juega la estructura al determinar las propiedades metálicas. Sin esa pequeña distorsión el Bi tendrían un número impar de electrones en su celda primitiva y por lo tanto serían un muy buen conductor. Así, la estructura de bandas

introducida por una leve distorsión de la red produce un cambio en el número efectivo de portadores del orden de 10^5 [ASHCROFT,1976]. Esta relación estrecha entre la estructura en el *Bi* y sus propiedades lo hacen interesante de estudiar. Sobre todo si se toma en cuenta que este material no presenta superconductividad, al menos a temperaturas por encima de 10^{-2} K en estado de bulto (bulk state). Por otro lado, si se prepara por condensación a 4.2 K desde su fase de vapor muestra superconductividad a una temperatura relativamente alta (~ 6 K). Entonces la fase metaestable amorfa en el *Bi* se relaciona con la aparición de su fase superconductora [FUJIME, 1966]. Con el propósito de contrastar, a continuación se tratarán las características estructurales más relevantes en el bismuto amorfo observadas por los experimentos.

II.II.I. Estructura del bismuto amorfo.

Para obtener la estructura del *Bi* en su estado amorfo, varios autores hacen referencia tanto a la fase sólida como a la líquida de películas delgadas de *Bi* y toman muestras a distintas temperaturas. Algunos autores enfrían sus muestras por debajo del punto de fusión manteniendo la fase líquida. A este estado se le denomina sobreenfriado (*supercooled* en inglés). En seguida se presenta una revisión de algunos trabajos experimentales que presentan RDF para el bismuto amorfo. Esto con la finalidad de validar los modelos obtenidos en trabajos anteriores ([MATA, 2008]) y que se utilizarán para los cálculos en esta tesis.

i) Chamberlain 1950

El trabajo de Chamberlain [CHAMBERLAIN, 1950] se enfoca más al desarrollo de la parte experimental para la caracterización de líquidos, sin embargo, el autor hace notar que la forma de la RDF para la estructura de bismuto líquido que analiza, es similar a la de un amorfo, como ya se ha mencionado en páginas anteriores. El método de caracterización que usa está basado en la difracción de neutrones por una muestra de bismuto a una temperatura de 583 K. Chamberlain concluye que en el bismuto es difícil contar los vecinos más cercanos porque éstos no se distinguen fácilmente de los átomos que se encuentran a mayores distancias. Calcula que a 4Å hay ocho átomos y que los picos significativos se encuentran en 3.2Å y 6.7Å , y las deficiencias en 5.3Å y 7.7Å . Se muestra la RDF obtenida por Chamberlain en la **Figura II.4** y los datos correspondientes en la **Tabla II.1** al final de la sección II.I.

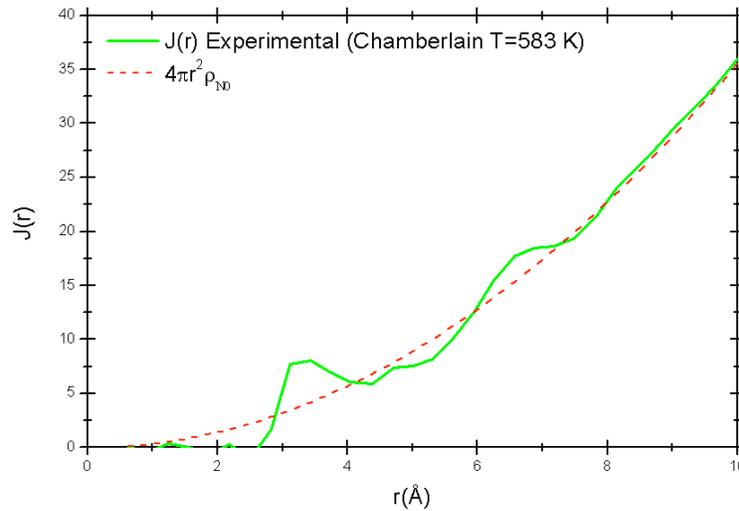


Figura II.4 RDF experimental obtenida por Chamberlain [CHAMBERLAIN, 1950] a una temperatura de 583 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base ρ_{N_0} .

ii) Takagi 1955

Takagi [TAKAGI, 1955] usa difracción de electrones sobre películas delgadas de *Bi* en estado sobreenfriado preparadas por evaporación, para caracterizar la muestra a varias temperaturas. El método consiste en depositar una película de bismuto en un sustrato a 673 K al cual se le hace disminuir la temperatura para cristalizar la muestra. Después se vuelve a calentar a 673K para enfriar muy gradualmente y así obtener las muestras en su estado sobreenfriado. Takagi reporta que para una temperatura de 383K se observan cuatro picos en 3.3Å, 4.5Å, 5.5Å y 6.5Å (**Figura II.5**) y el número de átomos bajo el primer pico (número de coordinación) es 6. Takagi menciona que el hecho de que el número de átomos bajo el primer pico sea 6 en el estado sobreenfriado (por debajo del punto de solidificación), indica que la estructura en este estado es prácticamente la misma que para la del sólido amorfo. En esta tesis solo se reportarán las características de la temperatura más baja pues se menciona que es la estructura más parecida a la de un sólido amorfo.

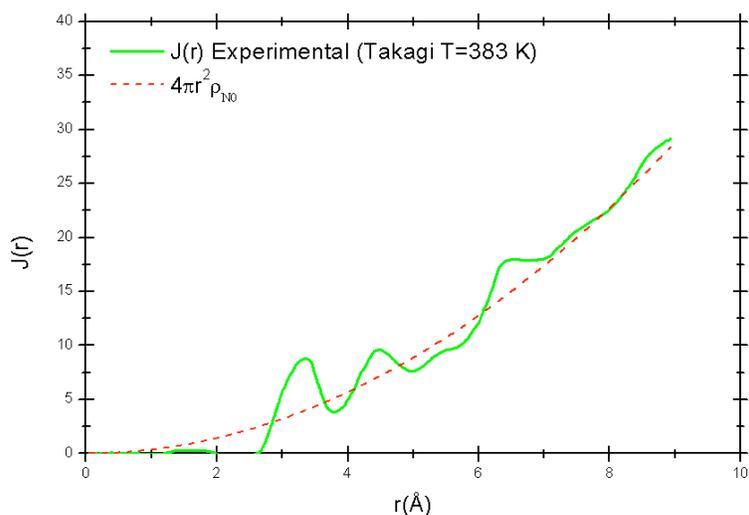


Figura II.5: RDF experimental obtenida por Takagi [TAKAGI, 1955] a una temperatura de 583 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base ρ_{N0} .

iii) Fujime 1966

Fujime [FUJIME, 1966] hace un estudio de caracterización por difracción de electrones de películas delgadas de bismuto preparadas por condensación a baja temperatura (*low temperature condensation*). El método consiste en evaporar bismuto y condensarlo en un sustrato a una temperatura de 4.2K, donde se hace incidir un haz de electrones para caracterizar la película.

Fujime encuentra que las posiciones de los picos principales se localizan en 3.28Å , 4.5Å y 6.5Å donde la silueta de la RDF obtenida es muy similar a la de un líquido, como se concluye en la mayoría de los trabajos ya mencionados. Al determinar el área bajo el primer pico de la curva experimental, obtiene un número de coordinación de 5.0. También utiliza otro método, el cual consiste en prolongar con una recta el primer pico hasta que corte el eje de las abscisas para así poder calcular el área debajo de la curva ajustada. Haciendo lo anterior, el número de coordinación varía hasta 5.6. Fujime utiliza dicho argumento, entre otros, para concluir que la muestra bajo estudio es un sólido amorfo, aunque la RDF obtenida tenga la silueta de una producida por un líquido, pues el número de coordinación es menor que el obtenido por los experimentos que utilizan muestras sobreenfriadas. En resumen, los resultados obtenidos por Fujime se muestran en la **Tabla II.1** y la **Figura II.6**.

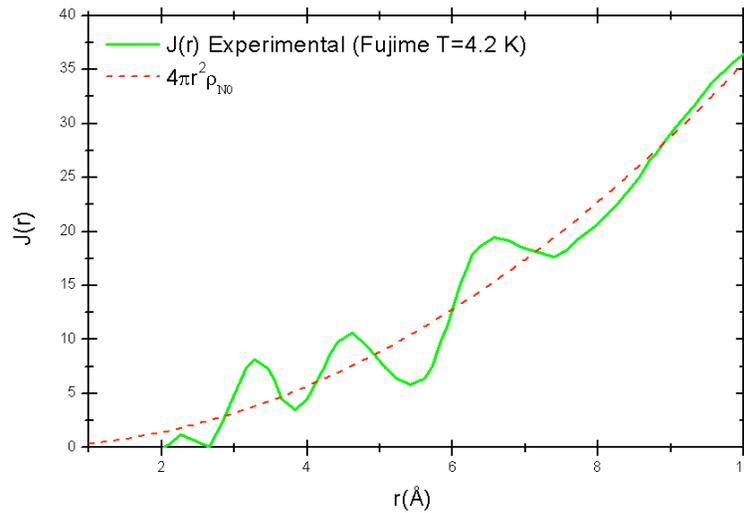


Figura II.6: RDF experimental obtenida por Fujime. [FUJIME, 1966] para una temperatura de 4.2 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base.

iv) Richter 1969

Richter [RICHTER, 1969] determina la RDF reducida $G(r)$ para una muestra de α -Bi sólido basándose en los datos obtenidos en el trabajo de Buckel [BUCKEL, 1954]. Por su parte, Buckel obtiene el patrón de difracción depositando una película de bismuto en un sustrato a 4.2K en la que hace incidir electrones para caracterizarla. En su análisis, Richter argumenta que la estructura del sólido amorfo tiene un doble arreglo, al igual que la del líquido, con una periodicidad dada en términos de la distancia del primer pico [RICHTER, 1969]. Con esto argumenta que el análisis de distribución radial que hace este autor junto con Steeb [RICHTER, 1958], sugiere que el estado de agregación atómica en la fase metaestable (amorfa) muestra un halo muy similar al de la fase líquida. En su análisis obtienen que el pico principal en la RDF se encuentra en 3.32Å y el número de coordinación estimado es de 6.7.

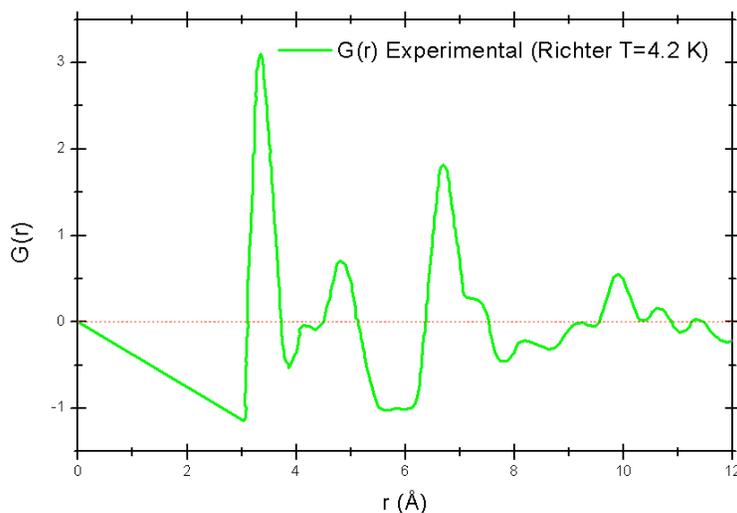


Figura II.7: RDF experimental obtenida por Richter [RICHTER, 1969] a partir del trabajo experimental de Buckel. [BUCKEL, 1954] para una temperatura de 4.2 K.

Todos los resultados anteriores se resumen en la **Tabla II.1**.

Autor	Estado de la muestra	Temperatura (K)	Primer pico		Distancia al segundo pico (Å)	Distancia al Tercer pico (Å)
			Distancia (Å)	Número de coordinación		
Chamberlain (N)	Líquido	583	3.2	8	---	6.7
Takagi (E)	Líquido sobreenfriado	383	3.3	6	4.5	5.5 (6.5)
Fujime (E)	Sólido amorfo	4.2	3.28	5.1-5.6	4.5	6.5
Richter (E)	Sólido amorfo	4.2	3.32	6.7	4.7	6.7

Tabla II.1: Se muestra en resumen los resultados obtenidos por cada trabajo experimental, así como el método utilizado para la caracterización (N = neutrones, E = electrones). Entre paréntesis se encuentran las posiciones que Takagi reporta como cuartos picos, sin embargo en este trabajo se usan para comparar nuestros terceros picos.

Como se puede observar (**Tabla II.2**), el PPR para todos los casos es bastante diferente al que se da en el caso general de la mayoría de los metales amorfos (~ 1.67) lo que hace pensar que el bismuto amorfo conserva parte de ese carácter covalente que presenta al enlazarse en su estado cristalino.

Autor	Estado de la muestra	Temperatura (K)	Distancia al primer pico (Å)	Distancia al segundo pico (Å)	PPR (adimensional)
Chamberlain	Líquido	583	3.2	---	---
Takagi (E)	Líquido sobreenfriado	383	3.3	4.5	1.36
Fujime (E)	Sólido amorfo	4.2	3.28	4.5	1.37
Richter (E)	Sólido amorfo	4.2	3.32	4.7	1.26

Tabla II.2: Se muestra el cálculo del PPR hecho en este trabajo para cada trabajo experimental consultado.

II.II. Método para la descripción de la estructura del bismuto amorfo por simulación computacional.

En trabajos anteriores [MATA, 2008] se propusieron métodos para generar computacionalmente una estructura confiable de *a-Bi*. En dicho trabajo se siguió el esquema propuesto en nuestro grupo de trabajo poniendo en práctica simulaciones *ab initio* (ver [VALLADARES, 2008]), pero modificando ligeramente los procesos térmicos.

Como primer paso se construyó una supercelda cristalina de *Bi* con 64 átomos y una densidad de masa de $9.8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, la cual es la densidad del cristal de *Bi*. Es necesario aclarar que no se construyó la supercelda con la simetría natural del *Bi* (grupo espacial 166, $R\bar{3}m$), sino que se recurrió a una del tipo diamante, esto para partir de una estructura de poca estabilidad para que el desacomodo de los átomos sea más eficiente. Como se mencionó antes, la implementación se llevó a cabo con el código FAST STRUCTURE donde la forma de los ciclos de recocido simulado implementados en [ALVAREZ, 2002] y [VALLADARES, 2001] se cambió por la siguiente:

Se realiza un calentamiento lineal de una supercelda cristalina de *Bi* desde una temperatura de 300 K hasta 540 K en 100 pasos de simulación. A partir de este punto se probaron dos tipos de procesos térmicos diferentes para comparar con los resultados experimentales

1. Se mantiene a esta temperatura de 540 K durante (a) 100 (ver **Figura II.8**), (b) 200, o (c) 300 pasos de simulación para dar oportunidad a que la estructura se relaje a esa temperatura y finalmente se enfría rápidamente hasta 0 K en un paso de simulación. Este proceso ha sido probado con éxito por el grupo de trabajo en

simulaciones hechas con aluminio y para otras aleaciones metálicas [VALLADARES, 2004].

2. Se enfría el sistema variando linealmente la temperatura hasta 0 K en 225 pasos (ver **Figura II.9**). Esta es una forma truncada del proceso que se ha puesto en práctica por el grupo de trabajo para semiconductores con buenos resultados.

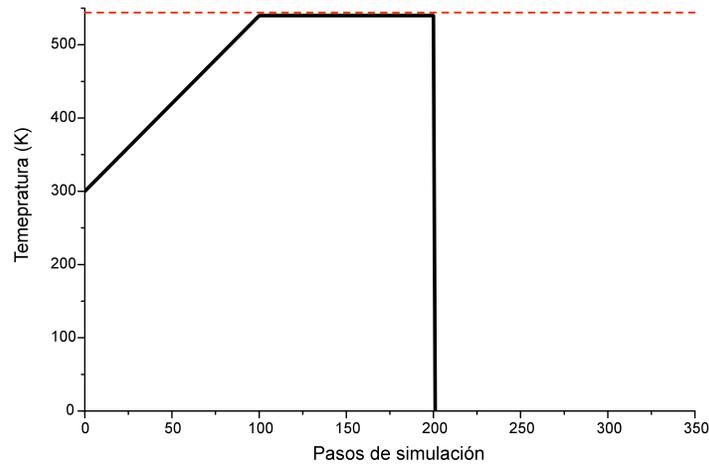


Figura II.8: Gráfica representativa del proceso térmico tipo 1 que se lleva a cabo para amorfizar la supercelda de bismuto. Se muestra a manera de ejemplo la forma para el proceso en el cual se hicieron 100 pasos a temperatura constante. La línea roja punteada representa la temperatura de fusión del *Bi*.

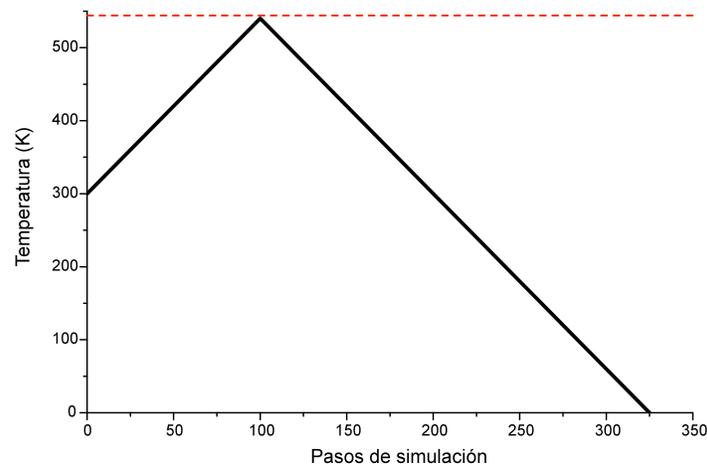


Figura II.9: Gráfica representativa del proceso térmico tipo 2 que se lleva a cabo para amorfizar la supercelda de bismuto. La línea roja punteada representa la temperatura de fusión del *Bi*.

De aquí en adelante se denotará de la siguiente manera a los procesos empleados para este trabajo:

Notación	Descripción del proceso	Forma cualitativa del proceso	Proceso tipo:
100m100nvt1q	Se calienta en 100 pasos, se mantiene en temperatura constante durante 100 pasos y se enfría en un paso.	Figura II.8	1.a
100m200nvt1q	Se calienta en 100 pasos, se mantiene en temperatura constante durante 200 pasos y se enfría en un paso.	Figura II.8	1.b
100m300nvt1q	Se calienta en 100 pasos, se mantiene en temperatura constante durante 300 pasos y se enfría en un paso.	Figura II.8	1.c
100m225q	Se calienta en 100 pasos y se enfría en 225 pasos.	Figura II.9	2

Tabla II.2: Se presenta la notación que se usará, y la correspondencia con lo descrito anteriormente

Finalmente se optimiza la geometría del modelo con los mismos parámetros, es decir, se busca un estado de mínima energía relativa para tener una mayor seguridad de que la estructura obtenida es la más estable posible con un método basado en el algoritmo BFGS² de minimización.

En la **Figura II.10** se muestran las RDFs asociadas a las estructuras amorfas que se obtienen del proceso anteriormente descrito. A los datos de la RDF derivados de la simulación se les realiza un suavizado mediante una Transformada Rápida de Fourier a 3 puntos (3pFFT) en Origin Lab 7.1, un software para análisis de datos. Lo anterior para que el efecto de tener pocos átomos sea minimizado, esto es, para simular superceldas con un número muy grande de átomos. Como se puede observar en la figura los cuatro procesos presentan un comportamiento muy similar. En la **Tabla II.3** se describen las posiciones de los picos para cada proceso.

² En matemáticas, el método BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) es una técnica cuasi-Newtoniana para resolver un problema no restringido de optimización no lineal. Este se deriva del método de optimización de Newton, el cual hace una búsqueda del punto estacionario de una función (donde el gradiente sea igual a cero), asumiendo que la función puede ser aproximada localmente por su serie de Taylor a segundo orden alrededor del punto de optimización. Los Métodos cuasi-Newtonianos son una generalización del método de la secante para varias dimensiones.

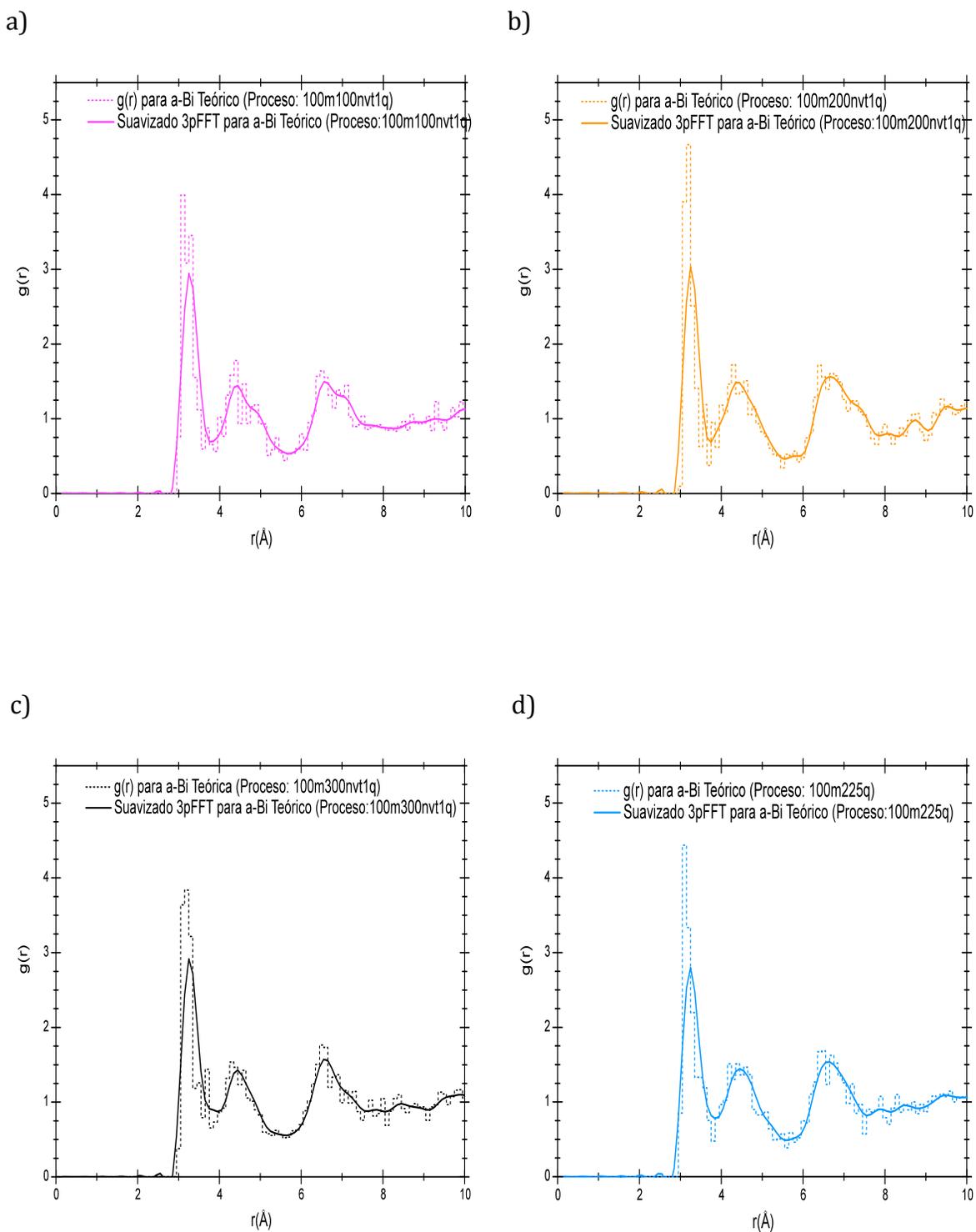


Figura II.10: RDFs Teóricas obtenidas en este trabajo para los procesos: a) 100m100nvt1q, b) 100m200nvt1q, c) 100m300nvt1q, d) 100m225q. Las líneas punteadas se refieren a los datos obtenidos directamente del cálculo computacional. La línea continua se refiere al suavizado mediante una Transformada Rápida de Fourier a 3 puntos.

Proceso $g(r)$	Posición del pico (Å)		
	Primer pico	Segundo pico	Tercer pico
100m100nvt1q	3.25	4.45	6.55
100m200nvt1q	3.25	4.35	6.65
100m300nvt1q	3.25	4.45	6.55
100m225q	3.25	4.45	6.65

Tabla II.3: Se presenta la comparación entre los picos para las RDFs teóricas obtenidas para cada tipo de proceso descrito en este trabajo. Las posiciones de los picos se tomaron para el valor más alto del intervalo, pues para algunas gráficas existen protuberancias cercanas.

Como se puede observar en la **Figura II.11** el comportamiento de las cuatro RDF calculadas de la simulación es muy similar, por esto se tomarán los procesos 100m225q y 100m300nvt1q como representativos.

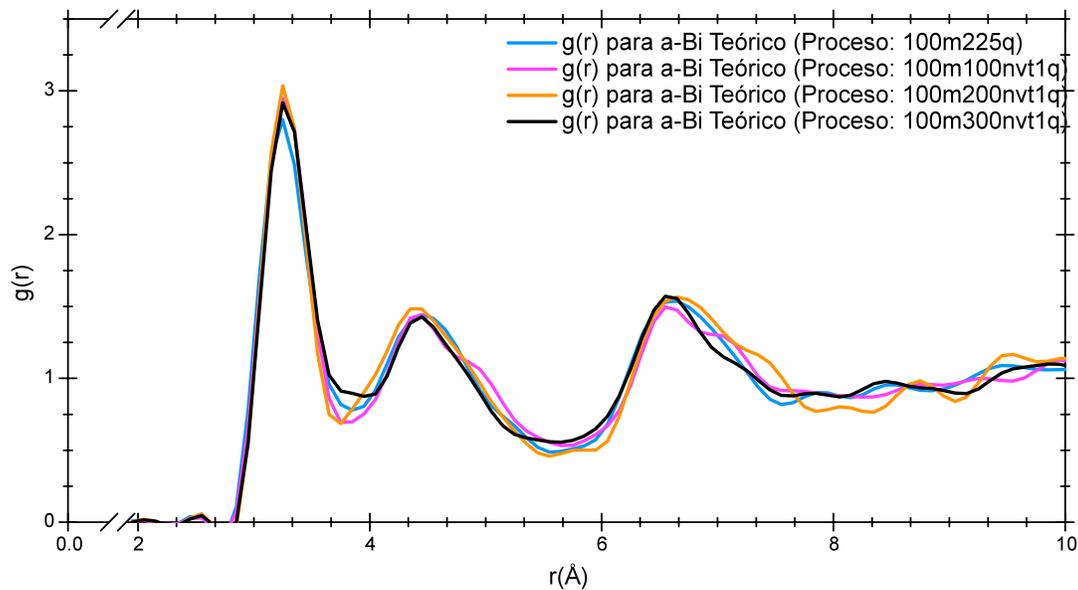


Figura II.11: Comparación de RDFs teóricas obtenidas para todos los procesos en la simulación de la estructura del bismuto amorfo [MATA,2008].

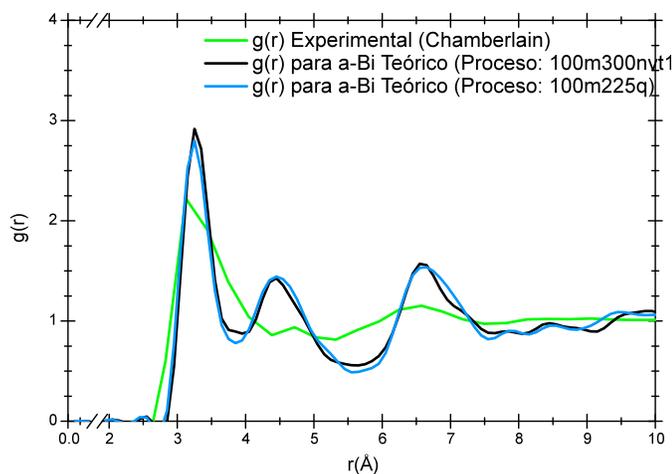
Teniendo las RDFs es factible computar el número de coordinación a través del cálculo del área bajo el primer pico de la función $J(r)$ y tomando como límite superior de integración el primer mínimo de dichas gráficas. En la **Tabla II.4** se presentan los resultados del cálculo para el número de coordinación de todas las muestras.

Proceso	Número de coordinación
100m100nvt1q	5.9
100m200nvt1q	5.8
100m300nvt1q	5.9
100m225q	5.8

Tabla II.4: Se presenta el número de coordinación calculado a partir de las $J(r)$ s teóricas.

Como complemento para la información anterior se hace una comparación directa con las RDF experimentales para dar validez a la simulación. Para poder comparar las gráficas $g(r)$ anteriores con las experimentales, las cuales se pueden encontrar en la forma $g(r)$, $G(r)$ o $J(r)$, es necesario transformarlas a la misma representación. Se elige la forma $g(r)$ pues así es mucho más evidente la posición de los picos y, por lo tanto, más fácil la comparación.

a)



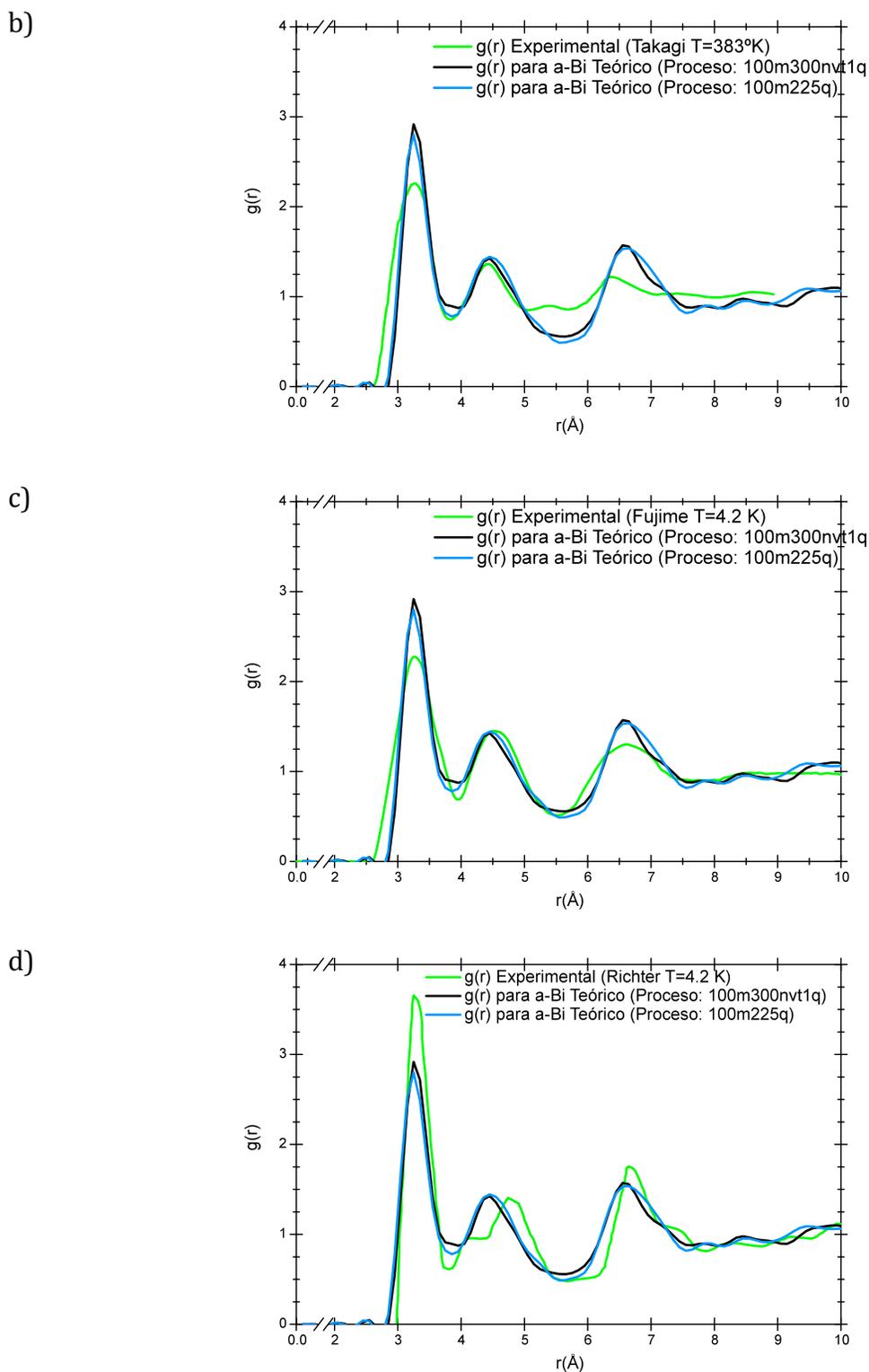


Figura 11.12: Comparación de las RDFs teóricas 100m300nvt1q y 100m225q con los experimentos a) Chamberlain [CHAMBERLAIN, 1950], b) Takagi [TAKAGI, 1955], c) Fujime [FUJIME, 1966] y d) Richter [RICHTER, 1969]

Como se puede observar en la **Figura II.12**, las estructuras obtenidas computacionalmente se asemejan en buena medida a las estructuras del *a-Bi* extraídas de los experimentos, se harán nuevos cálculos sobre las primeras para conseguir información relacionada con las propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo el cual es el objetivo principal de esta tesis. Para ello, en el siguiente capítulo se darán los mecanismo teóricos que requieren los procesos utilizados para la realización de este trabajo.

Capítulo III

Sustento teórico e implementación

III.I. Teoría de las Funcionales de la Densidad

Se ha dicho que la mayoría de las propiedades macroscópicas de los materiales depende fuertemente de los fenómenos microscópicos, lo que involucra en cierta manera a la mecánica cuántica para su correcta descripción. En las últimas cuatro décadas, la habilidad para tratar las propiedades cuánticas fundamentales de los materiales ha tenido grandes mejoras. Lo anterior se debe en gran medida al avance y desarrollo del supercómputo, pues así se han podido hacer aproximaciones que generan datos comparables con los resultados experimentales. La gran dificultad para describir teóricamente a los sólidos, es debida a que están compuestos por una enorme cantidad de átomos. Por esto, se hace extraordinariamente difícil calcular la interacción entre los componentes de dichos cuerpos. Y no sólo eso, dichas interacciones son de muchos tipos lo que dificulta aún más su estudio, incluyendo los problemas de correlación entre los electrones.

A partir de 1920, se comenzó a tratar de resolver el problema de una manera alternativa, esto es, tratando a la parte más correlacionada del sistema (los electrones) como una densidad de carga. Así nace la idea detrás de la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés: *Density Functional Theory*), cuyo objetivo principal es reemplazar una función de onda electrónica de muchos cuerpos (la cual depende de $3N$ variables) por una densidad electrónica $\rho(r)$ como cantidad fundamental, que sólo dependa de tres variables. En 1927 Thomas y Fermi [THOMAS, 1927] [FERMI, 1928] resolvieron el problema de una densidad uniforme de

electrones $\rho(r)$ no correlacionados vía un tratamiento estadístico. No obstante la importancia histórica del modelo de Thomas-Fermi, éste se ha considerado como un modelo simplificado sin mucha importancia real para predicciones cuantitativas, ya que no considera la correlación electrónica. Un avance muy significativo lo dieron Hohenberg y Kohn en 1964 [HOHENBERG, 1964], pues fueron los primeros en establecer la teoría de una manera más rigurosa.

El método más usado en la DFT es el propuesto por Kohn y Sham en 1965 [KOHN, 1965]. Ante la dificultad de tratar el problema de muchos electrones que interactúan en un potencial externo y estático, Kohn y Sham redujeron el problema tratando a los electrones como cuasipartículas que se mueven en un potencial efectivo. Este potencial incluye el potencial externo (debido a los núcleos) y los efectos de interacción coulombiana entre los electrones.

III.I.I. La ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos electrones y el problema electrónico.

Cualquier problema relacionado con la estructura electrónica de la materia se puede intentar resolver mediante la ecuación de Schrödinger. En la mayoría de los casos se puede solucionar dicha ecuación sin dependencia temporal entre interacciones, por lo que nos enfocaremos en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de N electrones, la cual está dada por

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E_{elec}|\Psi\rangle \quad (\text{III.1})$$

donde E_{elec} es la energía electrónica, $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \equiv \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A)$ es la función de onda para un sistema de N electrones y M núcleos, y \hat{H} es el hamiltoniano. La distancia entre el i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo está dada por $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$; la distancia entre el i -ésimo electrón y el j -ésimo electrón estará dada por $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$; y la distancia entre el A -ésimo y el B -ésimo núcleo estará dada por $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. En unidades atómicas, el hamiltoniano para N electrones y M núcleos está dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{III.2})$$

En la ecuación anterior m_A es la relación entre la masa del núcleo A y la masa de un electrón, y Z_A es el número atómico de dicho núcleo. Los laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 involucran derivadas respecto a las coordenadas del i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo.

El primer término en la ecuación (III.2) es el operador de energía cinética de los electrones; el segundo es el operador de energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos; el cuarto representa la repulsión entre los electrones y el quinto entre los núcleos respectivamente [SZABO, 1996].

Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven más lentamente, por lo tanto, se puede considerar que los electrones en el sistema se mueven en un campo de núcleos fijos lo que en esencia representa la aproximación Born-Oppenheimer. Así, el segundo término de la ecuación (III.2), que corresponde a la energía cinética de los núcleos, puede ser despreciado. De la misma manera, el último término, que corresponde a la repulsión entre los núcleos, se puede considerar constante. Así, cualquier constante sumada a un operador es añadida a los valores propios de éste y no tiene efecto alguno sobre sus funciones propias. Los términos restantes en (III.2) son llamados el hamiltoniano electrónico, el cual describe el movimiento de los N electrones en el campo de las M cargas puntuales,

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + V_{ee}. \quad (III.3)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger que involucra el hamiltoniano electrónico se puede escribir como,

$$H_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (III.4)$$

donde, $\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$ es la función de onda electrónica que describe el movimiento de los electrones. Ésta depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, pero depende paramétricamente de las coordenadas nucleares, al igual que la energía electrónica $E_{elec} = E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\})$.

Por dependencia paramétrica se puede entender que para diferentes disposiciones de los núcleos, Ψ_{elec} es una función diferente para las coordenadas electrónicas. Las coordenadas de los núcleos no aparecen explícitamente en Ψ_{elec} . La energía total para los núcleos fijos debe también incluir la constante nuclear de repulsión de tal forma que,

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (III.5)$$

Las ecuaciones (III.3) a (III.5) constituyen en sí, el problema electrónico y una manera de solucionarlo es a través de la DFT, la cual utiliza al principio variacional como herramienta [SZABO, 1996].

En pocas palabras, el principio variacional pretende llegar a una función lo más próxima posible a la solución exacta del sistema en el cual estamos interesados partiendo de una función inicial de prueba. El Principio variacional dice:

Dado un sistema cuyo hamiltoniano es \hat{H} , si Ψ es cualquier función bien portada, normalizada y que satisface las condiciones a la frontera del problema, entonces:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle = E_\alpha, \quad (\text{III.6})$$

donde $E_0 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots E_\alpha \leq \dots$.

Con este método, la estrategia para encontrar la energía y la función de onda del estado base, consiste en minimizar una funcional de energía $E[\Psi]$ buscando a través de todas las N funciones electrónicas aceptables; es decir, las funciones prueba deben ser continuas y finitas en todo punto para asegurar que tengan sentido físico. Así, la función que proporcione la energía menor será $|\Psi_0\rangle$, y para ésta E_0 será la energía del estado base. Lo anterior podemos expresarlo como

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{III.7})$$

donde $\Psi \rightarrow N$ indica que Ψ es alguna de las N funciones de onda permitida. Dado que una inspección sobre todas las funciones elegibles no es posible, se puede aplicar también el principio variacional a un subconjunto de todas las posibles funciones. Es importante darse cuenta que al restringir la búsqueda a un subconjunto, la función de onda exacta en sí puede no ser identificada a menos que esté incluida en el subconjunto, lo cual es bastante improbable.

III.I.II. La densidad electrónica como variable principal

En general, los estudios teóricos sobre las propiedades de los materiales requieren información que puede ser provista mediante una descripción detallada de sus propiedades electrónicas. A través de este conocimiento, se puede obtener información valiosa sobre propiedades estructurales, mecánicas, eléctricas, ópticas, y térmicas. En principio, si consideramos propiedades estáticas e independientes

del tiempo se podrían obtener mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger en el marco de la aproximación Born-Oppenheimer. La forma tradicional de resolver problemas en física cuántica, refiere a Ψ como una cantidad central. La razón es que al conocer Ψ o una buena aproximación de ella, se tiene acceso a toda la información del sistema bajo estudio. Una manera para lograrlo fue propuesta por Hartree y Fock, sin embargo el método está basado en complicadas funciones de onda de muchos electrones. En esencia, la aproximación de Hartree-Fock intenta reemplazar el complicado problema de muchos electrones por un problema de un solo electrón en el cual la repulsión electrón-electrón es tratada de manera promedio. En este sentido existen varias dificultades dentro de las cuales sobresalen las dos siguientes:

- La función de onda tiene una forma muy complicada y depende de $4N$ variables, tres espaciales y una de espín por cada electrón.
- Los sistemas que se estudian en estado sólido están conformados por muchos átomos, y por tanto, por muchos más electrones. Así, cualquier tratamiento al problema que esté basado en encontrar la función de onda tendrá un tamaño gigantesco.

Lo último hará que sea muy difícil resolver el problema por este método, haciendo también la interpretación costosa e inaccesible a la intuición. Aquí entra la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, una variable que considera a todas las partículas al mismo tiempo, independientemente del tamaño del sistema.

La interpretación probabilística que da la mecánica cuántica a la función de onda, da lugar a tomar directamente a la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como variable. Se puede definir $\rho(\mathbf{r})$ como la siguiente integral sobre todas las coordenadas de espín y sobre todas (excepto una) de las coordenadas espaciales

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (\text{III.8})$$

En la ecuación anterior, $\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ pero con una dirección de espín arbitraria. Esto es, cada $d\mathbf{x}_i$ es un elemento que contiene tanto las direcciones de espín ds_i como su volumen espacial asociado $d\mathbf{r}_i$, por lo tanto $d\mathbf{x}_i = ds_i d\mathbf{r}_i$. Si tomamos en cuenta que los electrones son indistinguibles (no hay diferencia alguna entre ellos), entonces la probabilidad de encontrar a un electrón cualquiera dentro del elemento de volumen $d\mathbf{r}$ estará dada por N veces la probabilidad para un solo electrón. Los restantes $N-1$ electrones tienen posiciones arbitrarias y un estado de espín representadas por Ψ . Hablando estrictamente, $\rho(\mathbf{r})$ es una densidad de probabilidad, pero se le llama densidad electrónica por comodidad. Por esta razón $\rho(\mathbf{r})$ es una función no negativa que depende de tres

variables espaciales, y al ser integrada sobre todo el espacio arroja el número total de electrones.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (\text{III.9})$$

A diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es una observable y puede ser medida experimentalmente. Una de las características más importantes de $\rho(\mathbf{r})$ es que para cualquier posición atómica exhibe un máximo con un valor finito debido a la carga positiva del núcleo. Aquí, el gradiente de la densidad electrónica tiene una discontinuidad de lo que resulta una cúspide, consecuencia de la singularidad en la parte coulombiana del hamiltoniano.

El concepto de densidad electrónica da una respuesta a la pregunta, “qué tan factible es encontrar a un electrón con espín cualquiera, en un elemento de volumen dado sin importar dónde están los demás” [KOCH, 2001]. Lo anterior se puede extender a encontrar un par de electrones simultáneamente (cada uno con diferente espín) en dos elementos de volumen, digamos $d\mathbf{r}_1$ y $d\mathbf{r}_2$, mientras los $N-2$ electrones restantes pueden tener una posición arbitraria. Esto da lugar a la densidad electrónica de pares, la cual es de gran importancia pues contiene información correspondiente a la correlación electrónica del sistema y con las mismas propiedades de la densidad para una partícula. Esta se define de la siguiente manera:

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (\text{III.10})$$

Los primeros pasos fueron dados por Thomas y Fermi (ver [SZABO, 1996]), tratando el problema de la densidad electrónica de manera aproximada y enfocándose en calcular todas las propiedades a partir de $\rho(\mathbf{r})$. De esta manera se puede usar un tratamiento estadístico para asumir que el número de electrones, así como la densidad, son cantidades exactas debido a la gran cantidad de partículas.

J. C. Slater [SLATER, 1951] se concentró en transformar todo el problema de N cuerpos de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en N problemas de un solo cuerpo. A las formulaciones de este tipo se les llamó Métodos X_α y están basados en la aproximación de Hartree-Fock, pero aproximan las partes de intercambio del hamiltoniano a través de funciones simples de la densidad electrónica [SPRINGBORG, 1999].

Mientras estas propuestas son construidas de manera aproximada, es decir, a partir de cálculos para $\rho(\mathbf{r})$ o de funciones de onda de muchos electrones $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, Hohenberg y Kohn probaron en su trabajo seminal que la densidad electrónica del estado base determina unívocamente el potencial externo V_{ext} . Esto

significa que la densidad electrónica en el espacio tridimensional de posiciones es suficiente para construir todo el hamiltoniano de una ecuación tipo Schrödinger independiente del tiempo, y una vez que éste se conoce, se puede resolver la ecuación para así obtener cualquier propiedad del estado base. Dicho de otra forma, cualquier propiedad del estado base es una funcional de $\rho(\mathbf{r})$. La demostración es muy elegante y está basada en el principio variacional (ver [HOHENBERG, 1964] o [PARR, 1989]), sin embargo no la escribiremos en esta tesis y solo se hará referencia a dos cosas que son importantes de resaltar. Primero, se crean bases teóricas firmes para la aproximación de Thomas-Fermi y métodos basados en ella, demostrando que pueden ser muy precisos. Segundo, el teorema Hohenberg-Kohn sólo prueba la existencia, mas no describe como obtener la energía.

La energía electrónica total E es una propiedad del estado base y de acuerdo con el teorema de Hohenberg y Kohn, E es una funcional de la densidad electrónica

$$E = E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{III.11})$$

Hohenberg y Kohn demostraron también que cualquier densidad $\rho(\mathbf{r})$ obedece la ecuación

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{III.12})$$

para cualquier $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ si $\rho(\mathbf{r})$ representa al estado base, es decir, existe un principio variacional para la funcional de energía. La gran importancia de los teoremas de Hohenberg-Kohn radica en el hecho de que muestran que no es necesario calcular la función completa de N cuerpos, sino que es suficiente conocer la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ para obtener todas las propiedades del estado base [SPRINGBORG, 1997].

III.I.III. Las ecuaciones de Kohn y Sham

A principio de la década de los sesenta el problema electrónico fue retomado por W. Kohn y L. J. Sham, reformulando el cálculo de la energía electrónica total como una funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, y resolviendo un conjunto de ecuaciones similares a la de Schrödinger. Esta aproximación formó las bases para casi todas las aplicaciones prácticas del formalismo de las funcionales de la densidad.

La energía cinética total para un sistema, es una propiedad del estado base y puede ser determinada a partir del momento de la densidad, por lo que resulta ser una funcional de la densidad electrónica

$$T = T[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{III.13})$$

Más aún, la energía relacionada al potencial externo se puede escribir como una funcional de $\rho(\mathbf{r})$ de la siguiente manera:

$$\int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{III.14})$$

De la misma manera, se puede escribir la energía electrostática clásica en términos de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int V_C \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{III.15})$$

Así, podemos escribir $E[\rho]$ como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) \left[V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + \xi_{xc}[\rho] \quad (\text{III.16})$$

donde $\xi_{xc}[\rho]$ es cualquier cosa no contenida en los otros términos. Éste es conocido como el término o funcional de energía de intercambio y correlación.

Aplicando el principio variacional expuesto por Hohenberg y Kohn e incluyendo la restricción para el número de electrones (ecuación (III.9)) vía multiplicadores de Lagrange tendremos:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0, \quad (\text{III.17})$$

en la que al sustituir la funcional de energía (ecuación (III.16)) obtendremos

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} = \mu, \quad (\text{III.18})$$

donde el multiplicador de Lagrange μ es, por construcción, el potencial químico.

Kohn y Sham comparan este resultado con el obtenido para N partículas no interactuantes (fermiones) moviéndose en un potencial externo V_{ef} , el cual es construido de tal manera que la densidad total del sistema sea la misma que para el sistema real. Entonces el equivalente de la ecuación (III.18) para este caso queda de la siguiente manera,

$$\frac{\delta \tilde{T}[\rho]}{\delta \rho} + V_{ef}(\mathbf{r}) = \mu \quad (\text{III.19})$$

en donde $\tilde{T}[\rho]$ es la energía cinética para las partículas no interactuantes, o cuasielectrones, pero teniendo en cuenta que no es la misma para el sistema físico (es una aproximación).

La ventaja de plantear a los electrones de esta manera es que la ecuación de Kohn-Sham (que es una ecuación tipo Schrödinger), se puede separar en N ecuaciones de una sola partícula de la forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{III.20})$$

El estado base para este sistema se caracteriza por ocupar los N orbitales de mínima energía para cada partícula y la densidad total está dada a través de la ecuación

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{III.21})$$

Debe notarse que, por construcción, la densidad $\rho(\mathbf{r})$ iguala a la densidad electrónica para el sistema real de interés, pero los orbitales para cada partícula y las energías ε_i no son las energías ni los orbitales de los electrones, aunque en muchos casos constituyen una buena aproximación.

Igualando las ecuaciones (III.18) y (III.19), vemos que

$$\begin{aligned} V_{ef}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} + \left(\frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta \tilde{T}}{\delta \rho} \right) \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

Aquí se ha introducido la funcional de intercambio y correlación, el cual se puede escribir como

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (\text{III.23})$$

donde la energía de intercambio y correlación tiene la forma

$$E_{xc} = \xi_{xc} + (T - \tilde{T}). \quad (\text{III.24})$$

Aunque la densidad electrónica del sistema real iguala a la de los cuasielectrones, no sucede lo mismo con su energía total, pues esta última es simplemente la suma de las energías ε_i de los orbitales ocupados, mientras que la energía total para el sistema electrónico se puede escribir de la siguiente manera,

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{exr}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_c(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{III.25})$$

Esta ecuación se puede escribir utilizando las ecuaciones (III.20) y (III.22) de la siguiente forma:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho], \quad (\text{III.26})$$

es decir, la suma de las energías de cada partícula es modificada debido a varias contribuciones como por ejemplo, las interacciones debidas a los demás electrones (interacciones electrón-electrón).

Si se compara lo anterior con el método de Hartree-Fock, se puede encontrar una relación directa entre cada uno de los términos de la energía en la ecuación de Hartree-Fock (E_{HF}) y el formalismo de las funcionales de la densidad de Kohn-Sham (ecuación (III.24)), exceptuando el término de correlación. Entonces, V_{xc} y E_{xc} son funcionales de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y están relacionadas a través de la ecuación (III.23). De esta manera, V_{xc} es una función de las coordenadas tridimensionales de posición, pero depende del comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$ en todo el espacio y por tanto su forma precisa es desconocida. Hay que hacer notar que esta función se encuentra de manera autoconsistente, al igual que en el esquema de Hartree-Fock.

La experiencia ha mostrado que la llamada Aproximación Local de la Densidad (LDA por sus siglas en inglés *Local Density Approximation*) da con frecuencia una buena aproximación a sistemas reales, aunque se basa en la hipótesis de un gas uniforme de electrones. En dicho sistema los electrones se mueven en una distribución de carga positiva tal que el ensamble total es eléctricamente neutro. El número de electrones N así como el volumen Vol del gas se consideran que tienden a infinito, mientras que la densidad electrónica homogénea $N / Vol = \rho_{\text{hom}}$ permanece finita y tiene un valor constante en cualquier lugar. Este modelo de un gas homogéneo, está muy lejano de cualquier situación real en átomos y moléculas, los cuales usualmente están caracterizados por fuertes variaciones de la densidad. Sin embargo, la razón por la cual el gas uniforme de electrones ocupa un lugar importante en la teoría de las funcionales de la densidad es que es el único sistema para el cual se pueden conocer las funcionales de la energía de intercambio y

correlación de forma exacta, o al menos con muy buena aproximación y con resultados razonables.

Suponiendo entonces que la densidad es constante, la dependencia de V_{xc} y E_{xc} con la densidad está completamente determinada a través de la dependencia con el número ρ_{hom} (la densidad en el marco de la LDA). Más aún, el gas homogéneo de electrones constituye un sistema simple tal que se pueden llevar a cabo cálculos teóricos altamente precisos, donde la energía cinética y la energía coulombiana pueden calcularse. Así es posible obtener por comparación $E_{xc}[\rho_{\text{hom}}]$ y subsecuentemente $V_{xc}[\rho_{\text{hom}}]$ (véase ecuación (III.16)). De esta manera se obtienen dos curvas, una para E_{xc} y otra para V_{xc} (relacionadas a través de la ecuación (III.23)) y finalmente cada una puede ajustarse por una función analítica simple, satisfaciéndose aún la ecuación (III.23). Existen varios métodos para aproximar el funcional de correlación, entre los cuales destaca por su precisión el dado por Vosko, Wilk y Nusair [VOSKO, 1980].

Como vimos, V_{xc} es función de la posición, lo que permite calcular su valor en un punto \mathbf{r}' distinto mediante la densidad del gas de electrones en ese punto $\rho_{\text{hom}} = \rho(\mathbf{r}')$, y utilizando el método antes mencionado. Excepto por el ajuste final, estas aproximaciones son, en principio, exactas debido a la homogeneidad del gas de electrones y por esto todos los efectos debidos a las variaciones en $\rho(\mathbf{r})$ son despreciados. Más aún, como todas las cantidades relevantes involucradas en la aproximación dependen de integrales sobre todo el espacio, algunos de los errores en el ajuste son, en promedio, ignorados [SPRINGBORG, 1997]. Cabe mencionar que este tipo de aproximaciones no hace uso de parámetros y por lo tanto el método se vuelve *ab initio*³ o de primeros principios.

En el marco de lo dicho hasta ahora, podemos escribir la forma aproximada de V_{xc} tomando en cuenta a la energía como sigue

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{III.27})$$

por la cual

³ La expresión latina *ab initio* significa desde el principio y se puede usar en diferentes contextos. En ciencias, especialmente física y química, se dice que un cálculo es “*ab initio*” (o “a partir de primeros principios”) cuando sólo asume leyes básicas bien establecidas, excluyendo por ejemplo parámetros externos o experimentales.

$$V_{xc} = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc} = \varepsilon_{xc} + \rho \cdot \frac{\delta}{\delta\rho} \varepsilon_{xc}. \quad (\text{III.28})$$

Con todo esto podemos decir que, en el marco de la LDA, ε_{xc} y V_{xc} son funciones y no funcionales; además, no obstante su simplicidad, la LDA ha sido sumamente exitosa para predecir, describir y entender las propiedades de los materiales aunque para muchos casos no sea suficiente.

La gran ventaja de la DFT es que las ecuaciones resultantes son computacionalmente más simples de resolver que su equivalente en Hartree-Fock, lo que hace posible resolver sistemas mucho más complicados (en cuanto a tamaño, estructura o cualquier otra medida) [SPRINGBORG, 1997].

III.I.IV. Implementación de la DFT en DMol³

En este trabajo se usó DMol³, un paquete dentro de la suite Materials Studio Modeling 4.0 para hacer cálculos de energía implementando la DFT basado en los trabajos de Delley [DELLEY, 1990][DELLEY, 2000]. DMol³ construye la densidad de carga a partir de una función de onda Φ que, como en otros métodos de orbitales moleculares ([SLATER, 1972]), se toma como el producto antisimétrico de funciones de onda de una partícula (i.e. determinantes de Salter) de la forma

$$\Phi = A(N) |\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_N(1)|. \quad (\text{III.29})$$

Cuando los orbitales moleculares son ortonormales, entonces

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (\text{III.30})$$

y así, la densidad de carga toma la forma de una suma como en la ecuación (III.21).

Los orbitales moleculares se expanden en términos de una combinación lineal de los orbitales atómicos, entonces

$$\psi_i = \sum_{i\beta} C_{i\beta} \chi_\beta, \quad (\text{III.31})$$

donde χ_β son funciones de la base atómica, y $C_{i\beta}$ son los coeficientes de la expansión. Las χ_β es un conjunto de bases que es asignado dependiendo del problema, en este caso, es un conjunto de bases orbitales numéricas que, a

diferencia de los orbitales moleculares, no es una base ortonormal. Lo anterior provoca que la ecuación (III.20) se reescriba de la siguiente manera [MANUAL DE DMOL³, 2005]

$$\hat{H}_{\beta\beta'} C_{i\beta\beta'} = \varepsilon_{i\beta\beta'} S_{\beta\beta'} C_{i\beta\beta'} \quad (III.32)$$

$$\left\langle \chi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}_1) \right| \chi_{\beta'}(\mathbf{r}_1) \right\rangle C_{i\beta\beta'} = \varepsilon_{i\beta\beta'} \left\langle \chi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \left| \chi_{\beta'}(\mathbf{r}_1) \right\rangle C_{i\beta\beta'}$$

Debido a que $\hat{H}_{\beta\beta'}$ depende de $C_{i\beta\beta'}$, la ecuación anterior se debe resolver de forma iterativa con el procedimiento siguiente:

1. Se elige un conjunto inicial para $C_{i\beta}$.
2. Se construye un conjunto inicial de orbitales moleculares ψ_i .
3. Se construye $\rho(\mathbf{r})$ a través de la ecuación (III.21).
4. Usando $\rho(\mathbf{r})$ se construye el potencial de interacción coulombiano V_C y el potencial de intercambio y correlación V_{xc} .
5. Se construye $\hat{H}_{\beta\beta'}$.
6. Se resuelve la ecuación (III.32) para encontrar un nuevo conjunto de valores para $C_{i\beta}$.
7. Se construye un nuevo conjunto de funciones ψ_i y una nueva $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho_{nueva}(\mathbf{r})$.
8. Si $\rho_{nueva}(\mathbf{r}) = \rho_{vieja}(\mathbf{r})$ entonces se evalúa la energía total como sigue

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \left\langle \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho] - E_{xc}[\rho] \right] \right\rangle + V_{ext} \quad (III.33)$$

9. Si $\rho_{nueva}(\mathbf{r}) \neq \rho_{vieja}(\mathbf{r})$ entonces se regresa al paso 4.

[MANUAL DE DMOL³, 2005]

Al utilizar pseudopotenciales el esfuerzo computacional se reduce notablemente, además de que es una técnica teórica muy usada. Con éste método algunas de las funciones de la base atómica se reemplazan por una forma analítica o numérica más simple. Con lo anterior, los elementos de matriz correspondientes a estas funciones solo se necesitan calcular una sola vez y son excluidos del ciclo autoconsistente.

En general, en la aproximación de pseudopotenciales se reemplazan los electrones mas internos por las funciones antes mencionadas, haciendo que éstos se consideren como congelados (*frozen*). Así, las propiedades del material calculadas se hacen con la suposición de que los electrones internos se verán envueltos en el enlace químico y no cambian como resultado de modificaciones estructurales.

En este trabajo se utilizaron pseudopotenciales que fueron generados al ajustar resultados involucrando a todos los electrones para un átomo aislado tratado de manera relativista (dspp, por su siglas en inglés *Density Functional Semi-core Pseudopotential*) [MANUAL DE DMol³,2005].

Al obtener la energía total del sistema de esta forma, es posible calcular tanto las propiedades electrónicas como las fonónicas, pues ambas están ligadas directa o indirectamente con la energía total del sistema. Al hacer un cálculo como el antes mencionado, se están computando directamente los valores de la energía, así se generan todos los estados disponibles para los electrones del sistema. Al hacer estadística sobre estos estados se obtiene la densidad de estados electrónicos.

III.II. La densidad de estados electrónicos.

La densidad de estados electrónicos (DOS por sus siglas en inglés *Density Of States*) es el número de estados de energía de un sistema por intervalo de energía. En términos más precisos, es la razón que hay entre el número de niveles con una cierta energía y la energía que éstos tienen.

En estructuras periódicas los estados se describen por el cuasivector \mathbf{k} , y el espectro de energía se determina por la función de dispersión $E_{\lambda}(\mathbf{k})$, donde λ denota la banda. Para estas estructuras, la densidad de estados por celda unitaria puede representarse como

$$\begin{aligned}
 N(E) &= \frac{1}{N} \sum_{\lambda \mathbf{k}} \delta(E - E_{\lambda}(\mathbf{k})) \\
 &= \frac{v_0}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_{\lambda}(\mathbf{k})|}
 \end{aligned}
 \tag{III.34}$$

donde N es el número total de celdas, $\delta(x)$ es la función delta de Dirac, v_0 es el volumen de la celda unitaria [POOLE, 2004].

III.II.I. Implementación para el cálculo de la densidad de estados electrónicos en DMol³.

Como se dijo anteriormente, al aproximar la energía total con $E[\rho]$ y expandir en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO por sus siglas en inglés *Linear Combination of Atomic Orbitals*), la energía del sistema se describe en términos de valores numéricos para cada estado. Así, como resultado de un cálculo de energía se obtendrá una lista con el valor de la energía para cada nivel y su respectiva ocupación. Al hacer estadística sobre la lista, esto es, al contar cuantos estados se tiene por intervalo de energía el resultado será un histograma de los conteos que representa la DOS del sistema. A dichos histogramas se les aplica un suavizado con una transformada rápida de Fourier para disminuir el efecto de tener pocos átomos en el sistema.

III.III. La densidad de estados vibracionales.

En el caso de las frecuencias normales de vibración en un sólido, se puede tomar la aproximación armónica clásica para tomar en cuenta el movimiento de cada átomo del sistema, y de esta forma calcular la densidad de estados vibracionales (VDOS por sus siglas en inglés *Vibrational Density Of States*).

Para dar una solución clásica al problema de las vibraciones en un sólido podemos tomar la energía cinética como lo hace Wilson [WILSON, 1955]

$$\begin{aligned}
2T &= \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\left(\frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right], \\
&= \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\Delta \dot{x}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{y}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{z}_{\alpha}^2 \right]
\end{aligned} \tag{III.35}$$

Resulta conveniente remplazar las coordenadas Δx_{α} , Δy_{α} , Δz_{α} por un nuevo conjunto de coordenadas q_i con $i = 1, \dots, 3N$ de tal forma que

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots etc. \tag{III.36}$$

A esta forma se le conoce como las coordenadas de desplazamiento pesadas por la masa. Así, la energía cinética queda de la forma

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N \dot{q}_i^2 \tag{III.37}$$

y así la energía potencial será una función del desplazamiento y, por tanto, también de q_i . Cuando los desplazamientos son pequeños, la energía potencial V se puede expresar como una serie de potencias en términos de q_i :

$$\begin{aligned}
2V &= 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + O(q_i^4) \\
&= 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} f_i q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j + O(q_i^4)
\end{aligned} \tag{III.38}$$

Si elegimos que la energía de equilibrio sea cero, entonces $V_0 = 0$, y más aún cuando todas las q_i son cero (*i.e.* $q_i = 0$, $i = 1, 2, 3, \dots$) los átomos se encuentran en sus posiciones de equilibrio y por lo tanto la energía debe de ser mínima

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = f_i = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N. \tag{III.39}$$

Así, para amplitudes de vibración suficientemente pequeñas se pueden despreciar los términos de órdenes altos, de tal forma que

$$\begin{aligned}
 2V &= \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \\
 &= \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j
 \end{aligned}
 \tag{III.40}$$

donde $f_{ij} = f_{ji}$.

III.III.I Implementación para el cálculo de los modos vibracionales en DMol³

Las frecuencias armónicas se calculan al diagonalizar la matriz f_{ij} , donde la raíz cuadrada de sus valores propios, serán las frecuencias buscadas.

En DMol³ no se pueden obtener analíticamente las segundas derivadas, por lo que son calculadas por diferencias finitas de las primeras derivadas. Los gradientes se calculan en geometrías desplazadas y las segundas derivadas se calculan numéricamente.

El algoritmo usado es el de diferenciación de punto central (o de dos puntos) para obtener las segundas derivadas [MANUAL DE DMol³,2005]

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \cong \frac{1}{2\Delta} \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} E(q_j + \Delta) - \frac{\partial V}{\partial q_i} E(q_j - \Delta) \right].
 \tag{III.41}$$

Como resultados del cálculo se obtendrá una lista de valores que representan las frecuencias normales de vibración del modelo. Haciendo estadística, al igual que en el caso de la DOS, se obtendrá un histograma que representa la VDOS.

En este capítulo se ha mencionado la forma en la que se realizaron los cálculos de esta tesis, a continuación se presentan los resultados obtenidos y el análisis respectivo.

Capítulo IV

Análisis y resultados

IV.I. Método.

La simulación numérica de un material comienza con el establecimiento del potencial de interacción en el sistema. La exactitud de dicho potencial determinará la validez de los resultados de la simulación. En el capítulo anterior se discutieron maneras alternativas para tratar el problema de muchos cuerpos de manera *ab-initio* donde el potencial de interacción es calculado a partir de la estructura electrónica del sistema. Así, es necesario dar condiciones para la simulación, esto es, se debe fijar el tamaño y la fineza del cálculo dependiendo de los recursos de cómputo y de la calidad del cálculo requerida para evaluar las propiedades del sistema. Como se dijo antes, el código para computar las propiedades de los modelos obtenidos es DMol³, que usa la DFT para hacer cálculos de diversas propiedades. Para tener un punto de comparación y dar validez a los resultados para los sistemas amorfos, se hicieron cálculos sobre una supercelda de 64 átomos de bismuto, pero en su estado cristalino ($R\bar{3}m$ [WYCOFF, 1963]). Para esto, se construyó dicha supercelda con cuatro veces la celda unitaria del *Bi* en las direcciones *b* y *c* y dos veces en la dirección *a*, como se muestra en la **Figura IV.1**. Se tomó esta celda pues de las reportadas es la única que tiene densidad $9.8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

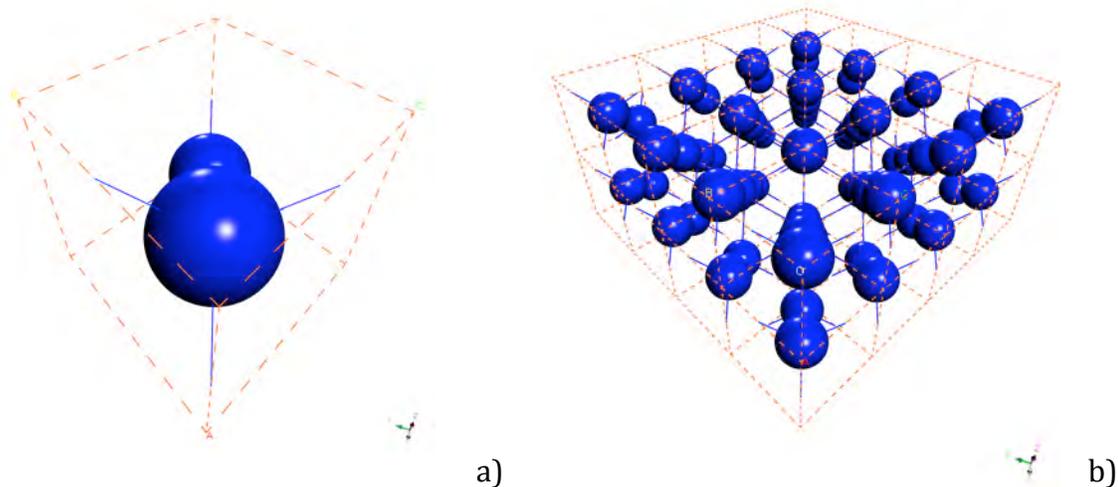


Figura IV.1 Se presentan a) la celda unitaria del bismuto $R\bar{3}m$ y b) la construcción de la supercelda cristalina (2 x 4 x 4 veces la celda unitaria) sobre la cual se hicieron cálculos en este trabajo.

Así mismo, los modelos amorfos obtenidos de Mata [MATA, 2008] sobre los cuales se hicieron los cálculos correspondientes fueron **Bi100m225q** y **Bi100m300nvt1q** (ver **Tabla II.2**) cuyas estructuras se muestran en la **Figura IV.2**.

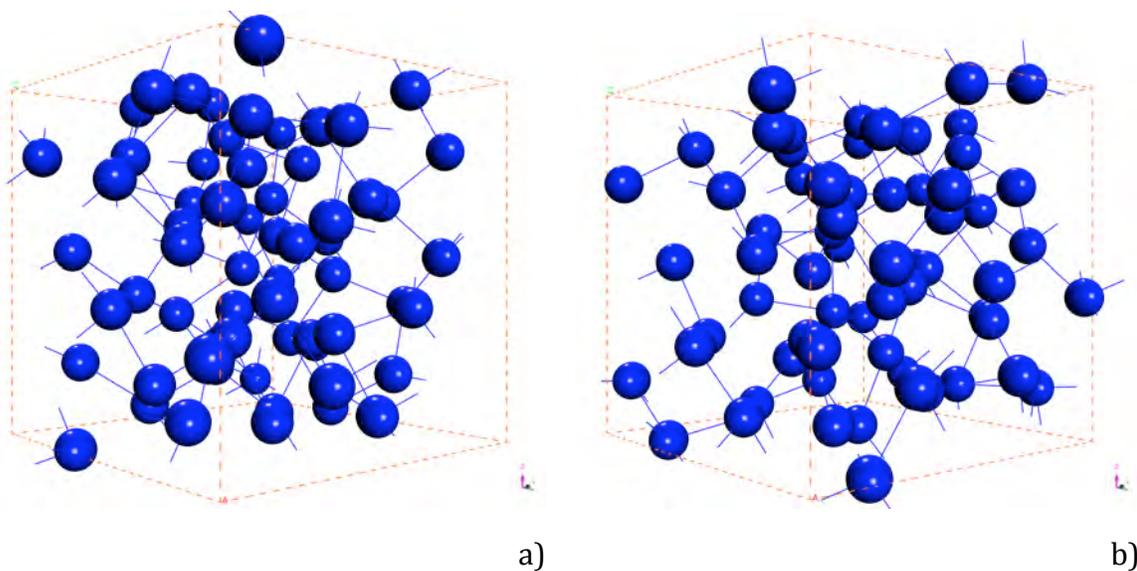


Figura IV.2 Se presentan las superceldas amorfas para los procesos a) **Bi100m225q** y b) **Bi100m300nvt1q** [MATA, 2008].

Las propiedades a calcular para los modelos son la densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés, *Density Of States*) y la densidad de

estados vibracionales (VDOS, por sus siglas en inglés, *Vibrational Density Of States*). Con la implementación computacional mencionada en el capítulo anterior, es necesario definir ciertos parámetros para tener completamente determinadas las variables del sistema. Así, en nuestro caso las variables computacionales para el cálculo de la energía (*single point energy*) del sistema son las siguientes:

Variable	Valor	Justificación
Bases atómicas	Doble numérica (dn)	Como se mencionó en el Capítulo III , se utilizan funciones base para describir las capas atómicas, de esta forma, la fineza del cálculo depende de la precisión de dicha descripción. Con el parámetro <i>doble numérico</i> (dn) se duplica el número de orbitales atómicos de valencia para aumentar así la precisión en el cálculo, optimizando el tiempo de cómputo.≠
Pseudo potenciales	dspp	El tomar un conjunto de bases para cada uno de los 83 electrones por átomo que se tienen en el caso del Bi tomaría un tiempo de cómputo muy largo. Por esta razón se usan pseudopotenciales dspp (ver Capítulo III), que sirven para representar a todos los electrones que no son de valencia reduciendo así el tiempo de cómputo.
Funcional de correlación	VWN	La funcional de Vosko, Wilk y Nussair (VWN), aproxima la energía de correlación en el marco de la LDA. En este trabajo se usa esta funcional para tener congruencia con el trabajo anterior [MATA, 2008], donde los cálculos estructurales fueron hechos con dicha funcional, además de que ha dado buenos resultados en nuestro grupo de trabajo.
Densidad auxiliar	Octupolar	La densidad auxiliar se utiliza para especificar el máximo momento angular en la expansión multipolar, lo que a su vez especifica la forma analítica de la densidad de carga. Debido a que en este trabajo se harán cálculos de densidad electrónica, se necesita una densidad auxiliar suficientemente precisa para la descripción.

Malla de integración	Fina	La malla de integración determina la precisión de los cálculos numéricos. Se eligió una malla de integración fina para tener un buen compromiso entre la precisión y el tiempo de cómputo.
Radio de corte	4.8 Å	El radio de corte determina la distancia a partir de la cual se hace que las funciones base se anulen. Para tener una buena interacción entre átomos se eligió que el radio de corte de dichas funciones alcanzara a los segundos vecinos, cuya distancia se encuentra, en promedio, a 4.8 Å (segundo mínimo de la RDF para los casos amorfos).

Tabla IV.1 Parámetros usados para todas las simulaciones en este trabajo.

IV.II. Propiedades electrónicas.

Al aplicar el proceso de cálculo DFT mencionado en el capítulo anterior, se obtiene un conjunto de valores para la energía de los electrones y otro para la energía de los modos vibracionales de cada modelo, con los cuales se calculan las respectivas densidades de estados. Lo anterior se logra contando el número de estados encontrados por intervalo de energía. Así, se obtienen histogramas de los conteos a los cuales se les aplica un suavizado cada curva para disminuir el efecto de tener pocos átomos en el sistema. En la siguiente sección se presentan los resultados de las propiedades electrónicas calculadas en este trabajo para el sistema cristalino de 64 átomos (**Bi64R-3m**) y las superceldas amorfas de 64 átomos obtenidas por Mata a partir de los procesos **Bi64100m225q** y **Bi64100m300nvt1q** [MATA, 2008].

IV.II.I El caso cristalino

Para validar los resultados de este trabajo se comparan los obtenidos para el caso cristalino con el trabajo experimental de Ley *et al.* [LEY, 1973], quienes obtienen la DOS para el bismuto cristalino usando la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés: *X-ray Photoemission Spectroscopy*). En la **Figura IV.3** se muestra la DOS calculada para el sistema **Bi64R-3m**.

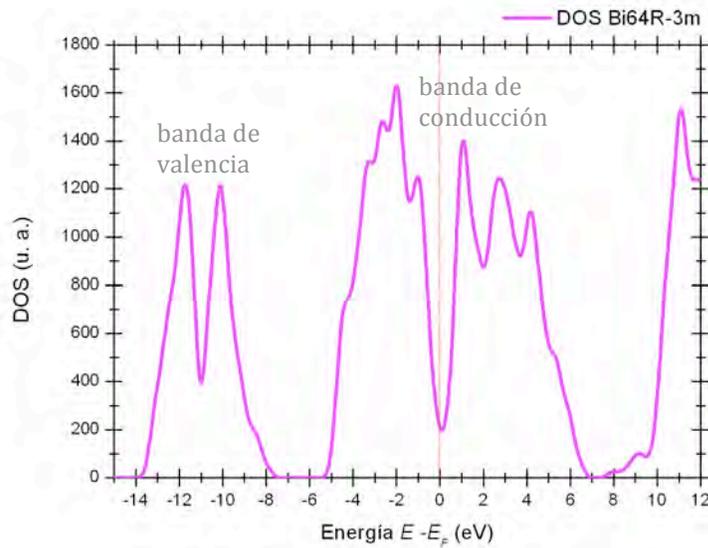


Figura IV.3 Densidad de estados electrónicos para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**.

En la figura anterior se muestran las bandas de valencia y conducción. Es evidente que alrededor del nivel de Fermi existe una pseudobrecha, indicativo de que el material es un semimetal como es bien sabido. La comparación directa con el experimento se muestra en la **Figura IV.4** donde las alturas de las DOS para ambos casos fueron normalizadas.

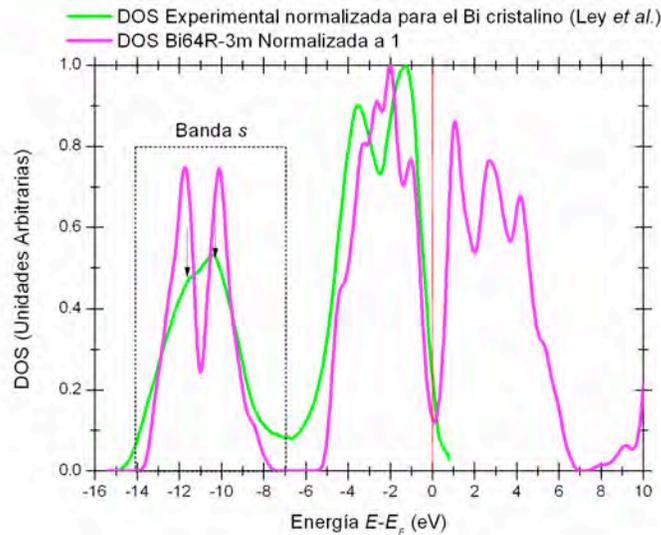


Figura IV.4 Comparación de la DOS obtenida en este trabajo para el caso cristalino con el experimento de Ley *et al.* [LEY, 1973]. Encerrada en un rectángulo punteado se muestra lo que Ley denomina la banda tipo *s*. También se señala el desdoblamiento experimental de dicha banda (ver flechas).

Ley *et al.* argumentan que el desdoblamiento en la banda s (picos en la DOS situados entre -14 eV y -8 eV) es una evidencia de la existencia de enlace covalente en el material y lo relacionan con la distancia a primeros vecinos en carbono, silicio, germanio y otros elementos. Para fundamentar su hipótesis, encuentran una relación lineal entre estos elementos y el bismuto. Las diferencias en altura entre la curva experimental y teórica pueden deberse a la baja resolución en el experimento y al hecho de que en nuestras simulaciones sólo usamos 64 átomos por celda, y puede distinguirse mucho más el desdoblamiento en la banda s en la curva teórica. También, puede notarse un desdoblamiento en la banda p en la curva experimental, esto se debe en gran medida al acoplamiento espín orbita y efectos relativistas en el *Bi*. Dicho desdoblamiento no es tan evidente en la curva teórica, sin embargo aparece en forma de pequeñas protuberancias en la región.

En nuestro caso, es posible obtener la población de electrones por banda en el cálculo de la DOS mediante un análisis de población de Mulliken, es decir, se puede ver a qué tipo de orbital corresponde cada banda en la DOS. En la **Figura IV.5** se muestra la DOS con dicho desglose para el caso **Bi64R-3m**.

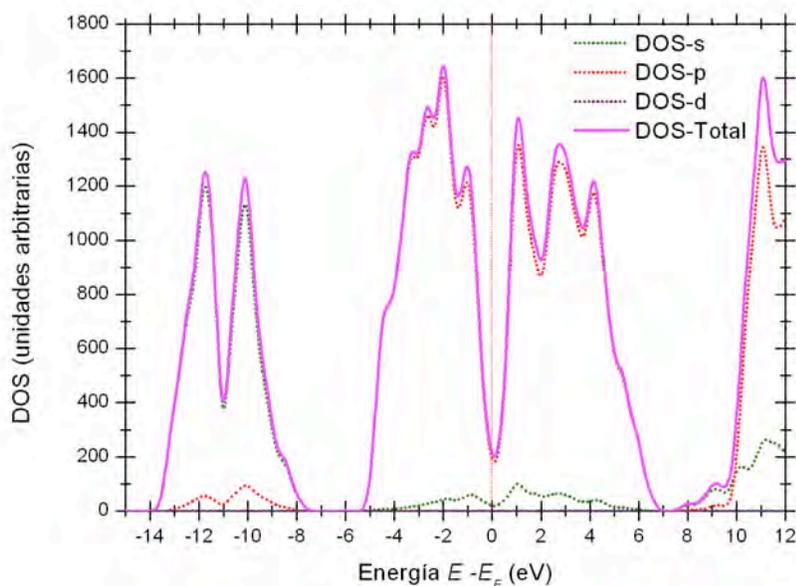


Figura IV.5 Densidad de estados electrónicos con las contribuciones de los orbitales s , p y d para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**. Es interesante notar que la forma de las densidades parciales es similar a la de la densidad total.

En la **Figura IV.5** se puede notar que alrededor de la energía de Fermi, las contribuciones a la densidad de estados total están dadas casi en su totalidad por los orbitales p y con una pequeña contribución de orbitales s . También se puede

verificar que para lo que Ley llama "la banda tipo s ", no solo hay electrones s , sino que hay una pequeña contribución de electrones p . Para ambas bandas los orbitales d también contribuyen como se hace notar en la **Figura IV.6**, lo que concuerda con la idea de que la hibridación que se presenta para el caso cristalino es del tipo sp^3d^2 , lo que los hace de carácter covalente cuando se trata del enlace intracapa como lo argumenta Ley. Como prueba de lo anterior se hace un mapeo de la densidad electrónica del caso cristalino, con este análisis es posible ver la distribución espacial de los electrones alrededor de los átomos. Así, si existen indicios de enlace covalente la distribución de los electrones se verá favorecida en las direcciones de enlace entre los átomos, y será más homogénea si es enlace metálico.

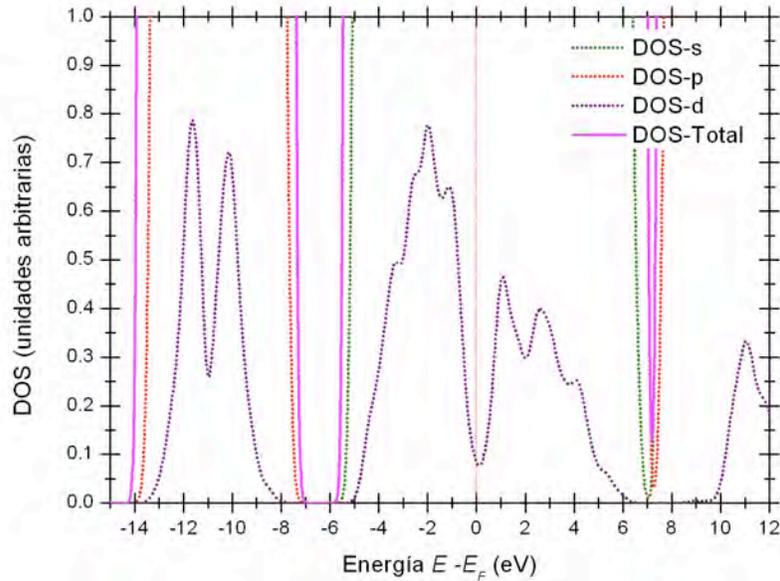


Figura IV.6 Densidad de estados electrónicos para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**. Se muestra una ampliación del intervalo (0,1) en el eje de las ordenadas para mostrar la existencia de electrones tipo d en las bandas.

En las **Figuras IV.7a-c** se muestran mapeos de 128 bandas de la densidad electrónica en la dirección cristalográfica (111) en cortes paralelos a la bicapa de átomos para el caso **Bi64R-3m**. Los valores en la escala se encuentran entre 0.00567 electrones / Å^3 y 6.059 electrones / Å^3 . En todos los mapeos se puede notar que la mayor densidad de electrones se encuentra alrededor de los átomos y que conforme se aumenta la distancia en la dirección radial el número de electrones

disminuye. Sin embargo, llega un momento en el que la densidad electrónica deja de tener simetría esférica y comienza a presentar caminos preferenciales de densidad no nula en la dirección de los primeros vecinos. Estos caminos son indicios de enlace covalente pues no se presentan en elementos puramente metálicos.

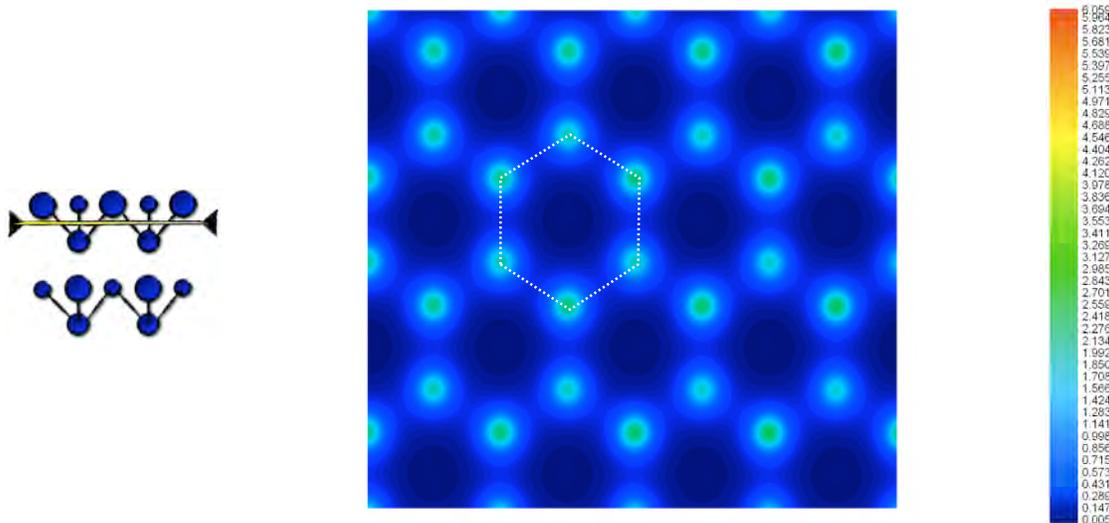


Figura IV.7a Densidad electrónica para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**. Se muestra un corte en la dirección (111) en un plano paralelo a la bicapa y dentro de la bicapa de átomos. El corte se hizo cerca de la mitad de la distancia entre primeros vecinos. Se pueden ver los caminos de forma hexagonal que unen a los átomos.

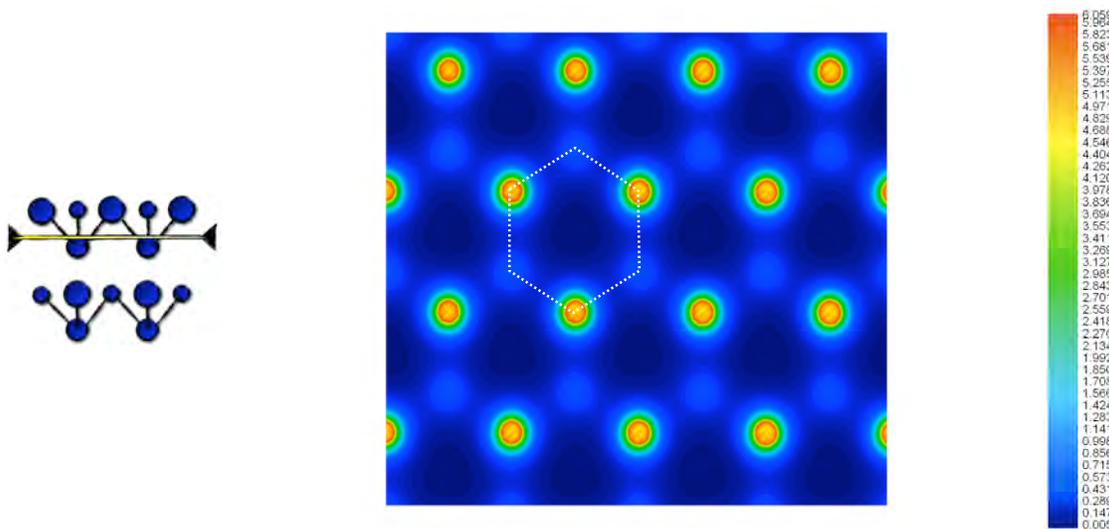


Figura IV.7b Densidad electrónica para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**. Se muestra un corte en la dirección (111) en un plano paralelo a la bicapa y dentro de la bicapa de átomos. El corte se hizo más cerca de una capa de átomos. También se pueden notar los caminos de densidad electrónica que unen un átomo de una capa inferior (círculos con mayor densidad) con sus tres vecinos de una capa superior (círculos con menor densidad).

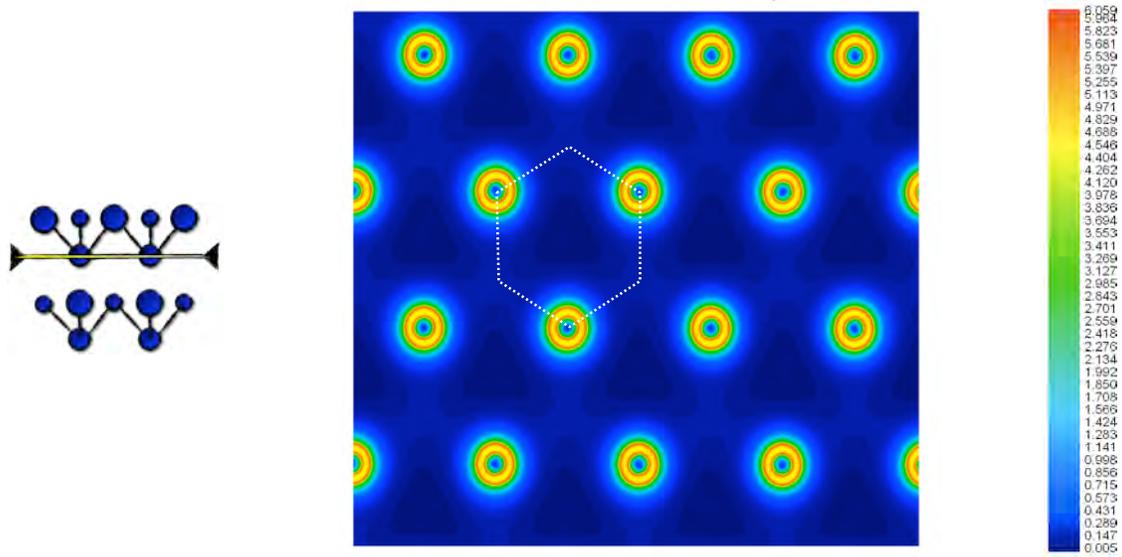


Figura IV.7c Densidad electrónica para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**. Se muestra un corte en la dirección (111) en un plano paralelo a la bicapa y dentro de la bicapa de átomos. El corte se hizo sobre una capa de átomos. Se siguen apreciando los caminos de densidad electrónica que unen las capas dentro de la bicapa.

Del mismo modo en la **Figura IV.8** se tomó un mapeo de la densidad entre las bicapas y uno perpendicular a las bicapas en la **Figura IV.9** para mostrar la diferencia de enlace.

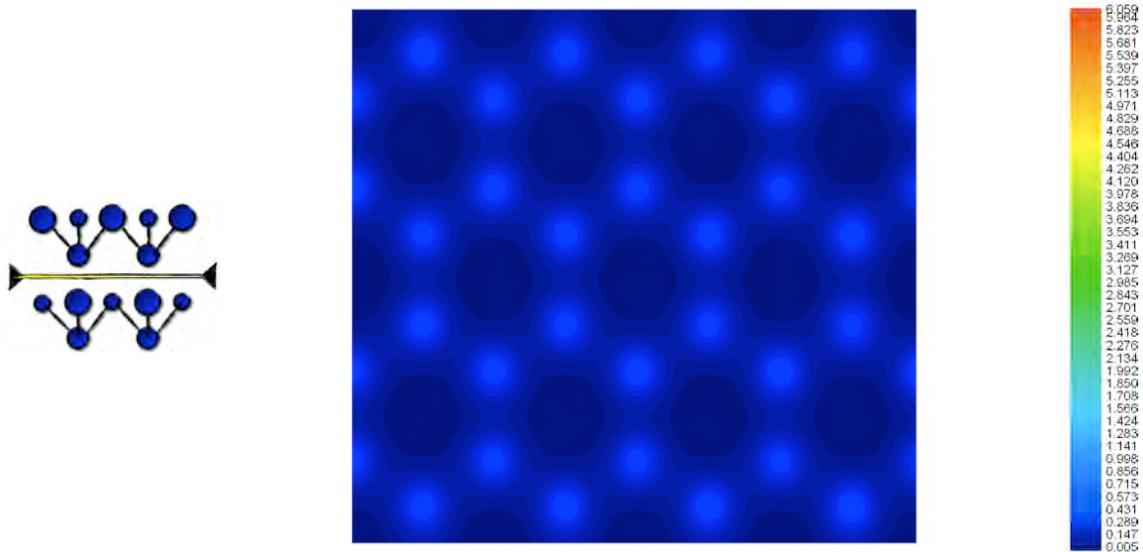


Figura IV.8 Densidad electrónica para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**. Se muestra un corte en la dirección (111) en un plano paralelo a la bicapa y entre bicapas de átomos. El corte se hizo a la mitad de la distancia entre bicapas (segundos vecinos). Aunque disminuidos, se pueden percibir los caminos de densidad electrónica que unen a las bicapas.

Tomando como referencia la **Figura IV.7a**, que se encuentra en un punto intermedio dentro de la bicapa de átomos, los caminos de baja densidad son mucho más marcados que en la **Figura IV.8** que se encuentra entre bicapas. Asimismo, en la **Figura IV.9** se reafirma lo dicho al ver que entre bicapas de átomos la densidad electrónica es más homogénea que dentro de la bicapa. Lo anterior confirma que el enlace intracapa es más covalente que el enlace intercapa.

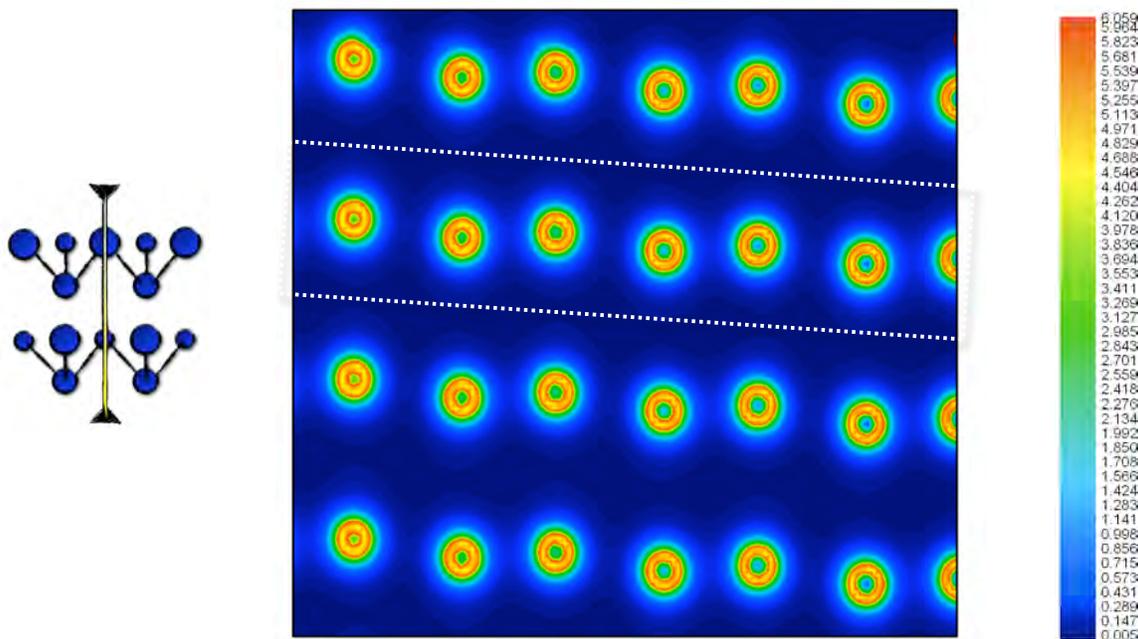


Figura IV.9 Densidad electrónica para la supercelda cristalina de 64 átomos **Bi64R-3m**. Se muestra un corte en la dirección $(1\bar{1}0)$ en un plano perpendicular a las bicapas de átomos. Se puede notar que la densidad electrónica entre bicapas es más baja que dentro de las bicapas de átomos. También son notorios los caminos de densidad electrónica entre átomos dentro de cada bicapa (encerrada entre las líneas punteadas).

Un estudio hecho por Gonze *et al.* [GONZE, 1990], muestra el mapeo de la pseudocarga⁴ de valencia para la dirección (111) en el bismuto, los cálculos son *ab initio* usando la aproximación de Hohenberg, Kohn y Sham. Tomando solo algunas curvas de nivel de la **Figura IV.7b** se hace una comparación de esta última con la de Gonze *et al.* en la **Figura IV.10**.

⁴ Se le denomina pseudocarga pues se genera a partir las cantidades descritas por los pseudopotenciales, y es correcta siempre y cuando los pseudopotenciales conserven la norma.

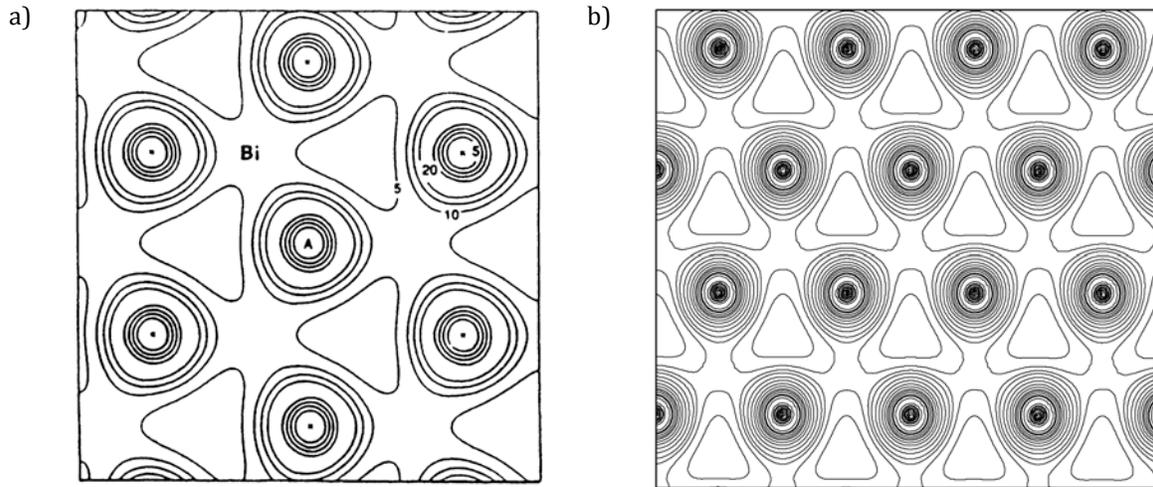


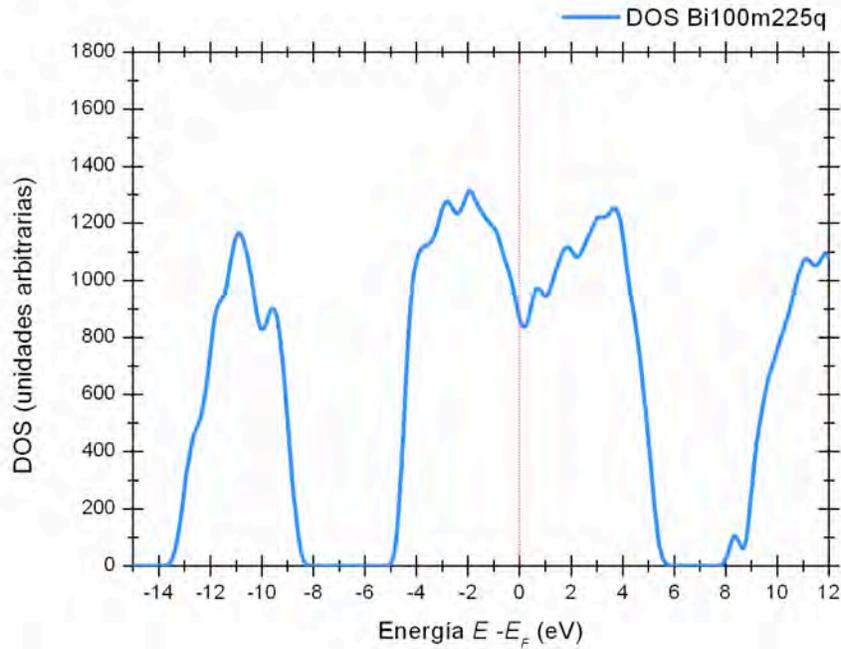
Figura IV.10 Mapeo de a) la densidad de pseudocarga de electrones de valencia para el caso de Gonze *et al.* [GONZE, 1990] y b) la densidad electrónica para nuestra supercelda cristalina **Bi64R-3m** que se encuentra rotada $+30^\circ$ respecto de a).

En la figura anterior se pueden percibir (en ambos casos) los “caminos” de baja densidad entre átomos de la bicapa, indicando un cierto grado de covalencia en el enlace.

IV.II.II El caso amorfo

En el caso de los modelos amorfos las diferencias con la contraparte cristalina, calculada en este trabajo, son notables. Comenzando por la banda *s*, el desdoblamiento que se da en el caso cristalino prácticamente desaparece de forma que los dos picos encontrados en la DOS cristalina se unen para borrar la pseudobrecha en dicha banda. De forma similar en la banda *p* la pseudobrecha que se forma alrededor del nivel de Fermi se pierde un poco, dando como resultado un aumento en la población alrededor de dicha energía. En la **Figura IV.11** se muestran las DOS calculadas correspondientes a los modelos amorfos de este trabajo.

a)



b)

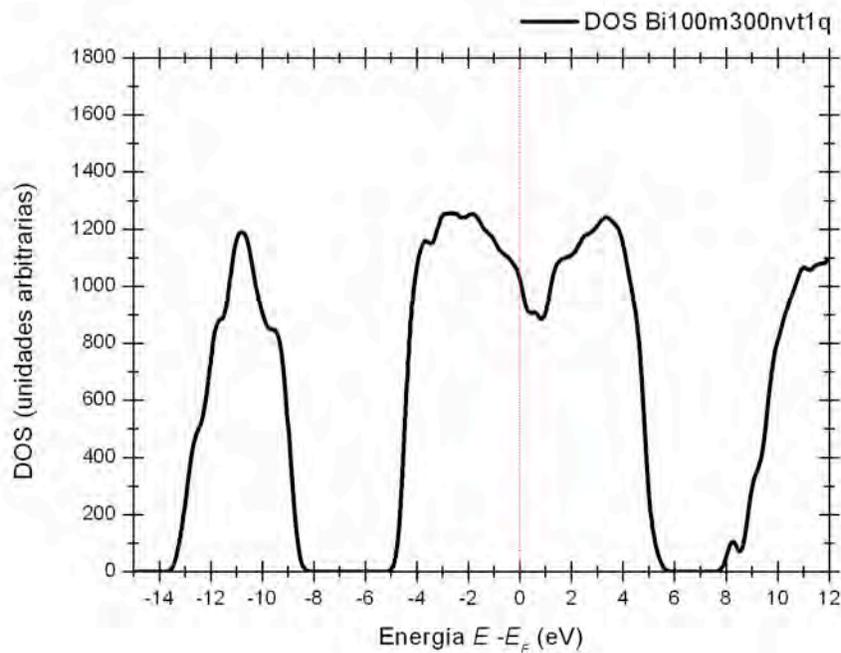


Figura IV.11 Densidad de estados electrónicos para los modelos amorfos a) $\text{Bi}_{64}\text{I}_{100}\text{m}_{225}\text{q}$ y b) $\text{Bi}_{64}\text{I}_{100}\text{m}_{300}\text{nvt}1\text{q}$. En ambos casos se puede notar la presencia de la pseudobrecha, aunque con una mayor altura y por lo tanto menos definida que en el caso cristalino.

A manera de comparación, en la **Figura IV.12** se presentan las DOS para los casos amorfo y cristalino donde es evidente el incremento en la altura de la DOS alrededor de la energía de Fermi. Dicho incremento en la altura es de alrededor de 4.0 veces en el caso de la supercelda amorfa **Bi64100m225q** (**Figura IV.11a**) y de 4.7 veces para el caso de la supercelda amorfa **Bi64100m300nvt1q** (**Figura IV.11b**); lo anterior tomando como punto de referencia la supercelda cristalina **Bi64R-3m**.

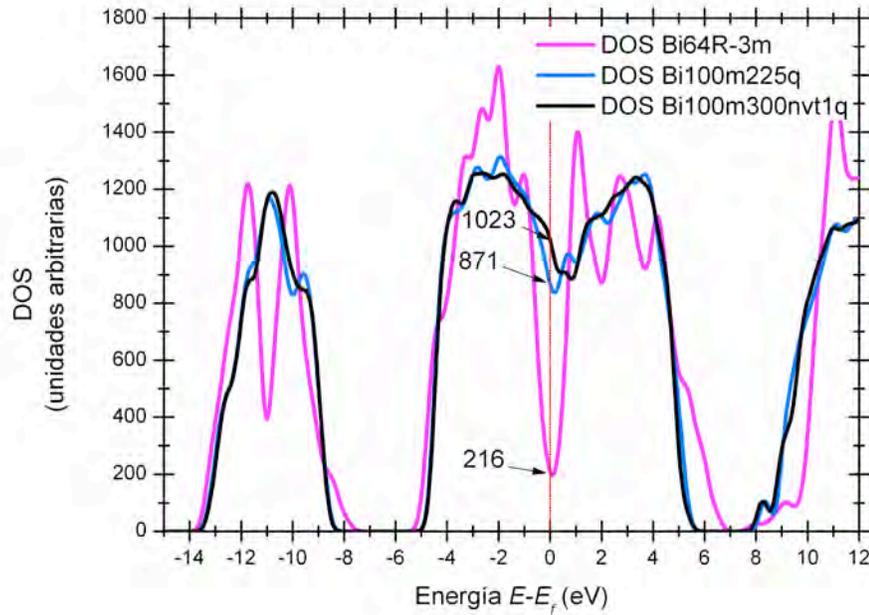
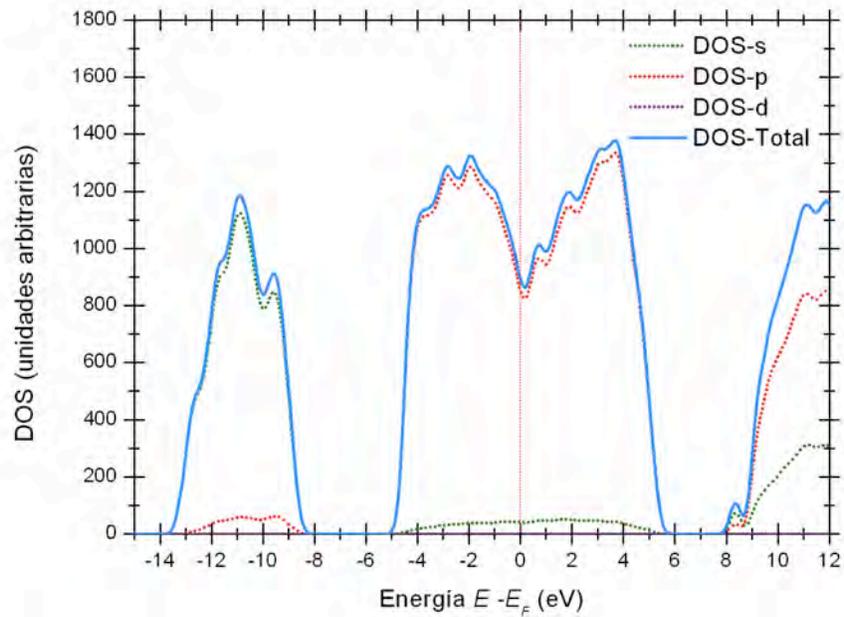


Figura IV.12 Comparación de las DOS para los casos estudiados en esta tesis. Las curvas azul y negra se refieren a los modelos amorfos (**Bi64100m225q** y **Bi64100m300nvt1q**) mientras que la curva rosa al caso cristalino (**Bi64R-3m**). Se puede notar la gran diferencia en la altura entre las curvas amorfas y cristalina para energías cercanas al nivel de Fermi.

De forma similar al caso cristalino, es posible obtener la población de electrones por banda para determinar que tipo de orbital le corresponde a cada una. En la **Figura IV.13** se muestra la DOS con dicho desglose para los casos amorfos, y al igual que en el caso cristalino se presenta la contribución de los estados *d* en la **Figura IV.14**. Observamos que en la **Figura IV.13** alrededor de la energía de Fermi, las contribuciones se dan principalmente por electrones tipo *p* con una pequeña contribución de electrones tipo *s*, y al igual que en el caso cristalino la contribución de los estados *d* es muy pequeña. Sin embargo la presencia de orbitales *d* puede indicar que la hibridación del caso cristalino se conserva en los amorfos, por lo menos en los casos donde la coordinación es similar a la del estado cristalino.

a)



b)

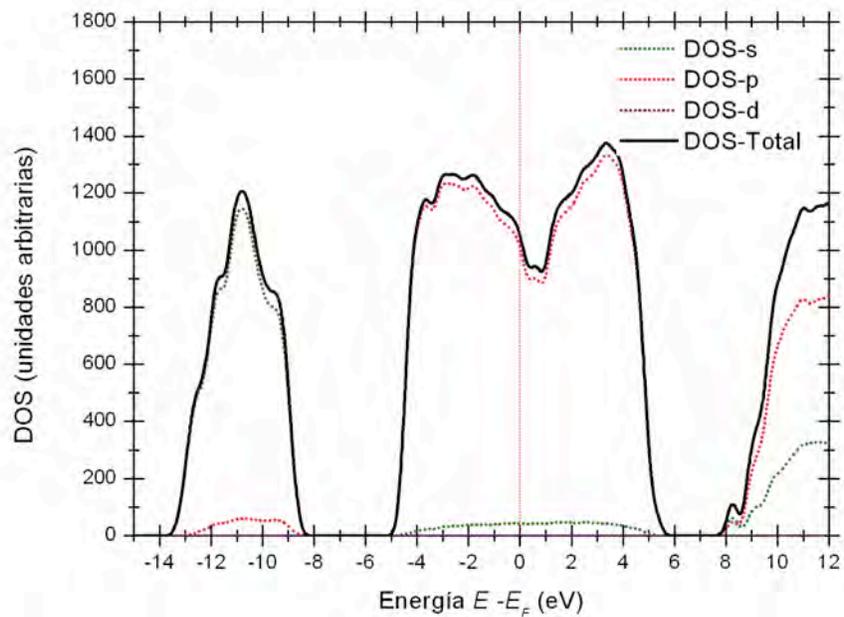
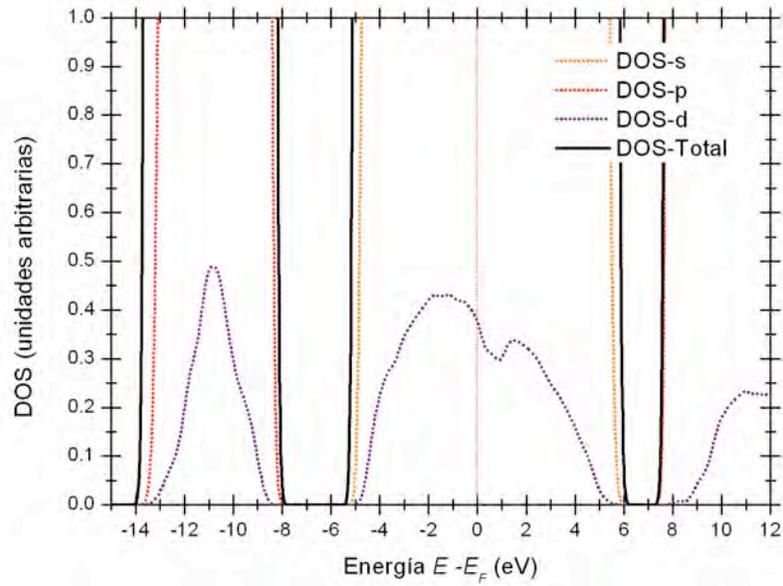


Figura IV.13 Densidad de estados electrónicos con las contribuciones de los orbitales *s*, *p* y *d* para los modelos amorfos a) **Bi64100m225q** y b) **Bi64100m300nvt1q**.

a)



b)

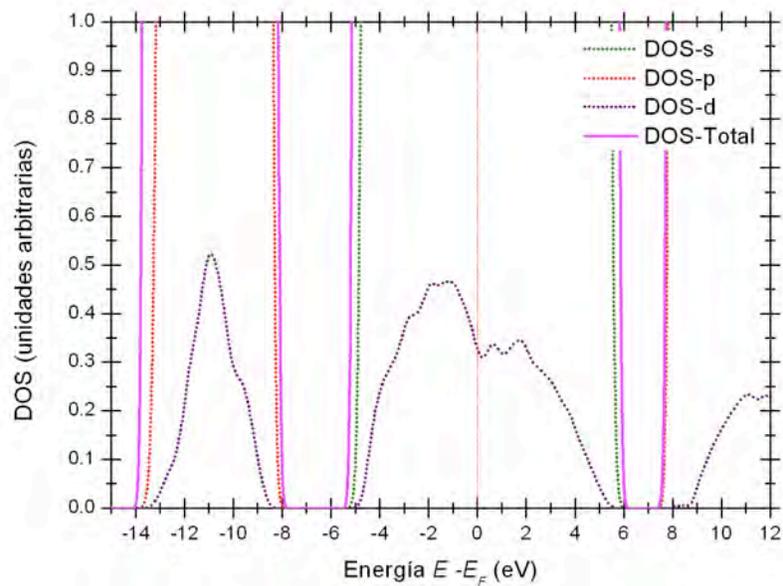


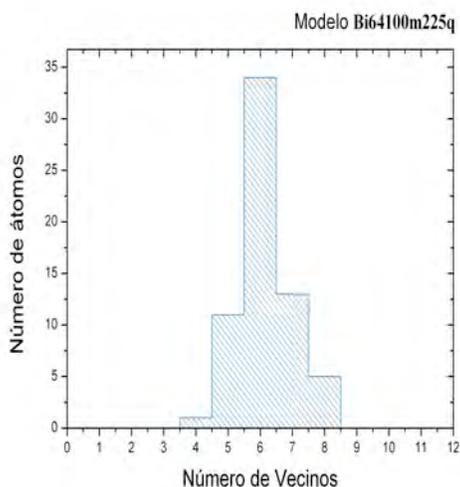
Figura IV.14 Densidad de estados electrónicos para los modelos a) **Bi64100m225q** y b) **Bi64100m300nvt1q**. Se muestra una ampliación del intervalo (0,1) en el eje de las ordenadas para mostrar la existencia de electrones tipo *d*.

Haciendo un análisis de coordinación a los 64 átomos de las superceldas amorfas, tomando como distancia máxima de enlace el primer mínimo de la RDF correspondiente (3.85 Å para ambos casos, ver **Figura II.11**), se encuentra que el máximo número de vecinos próximos para los casos **Bi64100m225q** y **Bi64100m300nvt1q** es de 8 (ver **Tabla IV.1**). Con base en lo anterior se puede decir que el carácter covalente en el estado amorfo podría perderse como función del número de vecinos próximos (puesto que el número de vecinos próximos en el estado cristalino a una distancia de 3.11 Å es 3), esto es, a medida que se pierde la estructura cristalina y aumenta el número de vecinos, el enlace se vuelve cada vez más metálico. Sin duda este hecho se ve reflejado en el aumento en la DOS cerca de la energía de Fermi como se puede notar en la **Figura IV.12**.

Bi64100m225q	Número de vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Número de átomos por cantidad de vecinos	0	0	0	1	11	34	13	5	0	0	0	0
Bi64100m300nvt1q	Número de vecinos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Número de átomos por cantidad de vecinos	0	0	0	0	10	23	22	9	0	0	0	0

Tabla IV.1 Coordinación por átomo para los modelos **Bi64100m225q** y **Bi64100m300nvt1q**. Se observa que no existen átomos que posean más de 8 vecinos ni menos de 4 vecinos.

a)



b)

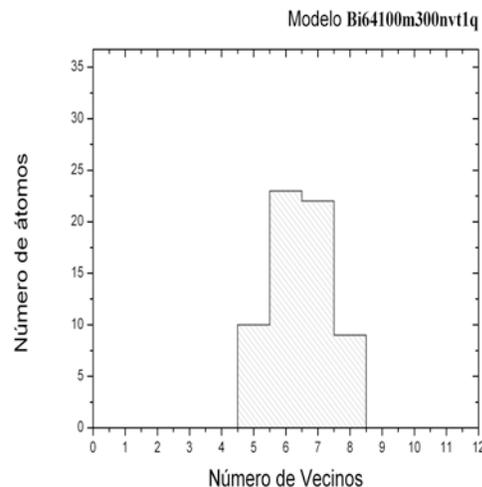
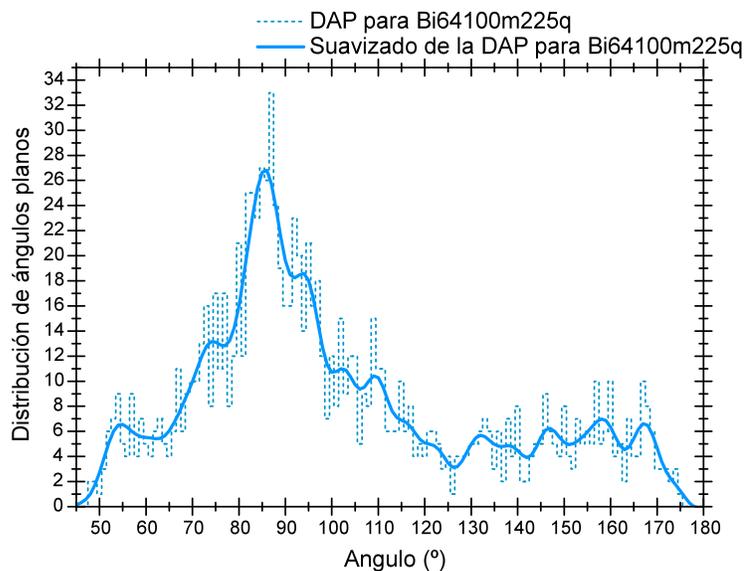


Figura IV.15 Distribución de vecinos próximos para los modelos amorfos **Bi64100m225q** y **Bi64100m300nvt1q** con base en la **Tabla IV.1**. El número máximo de vecinos para ambos casos no supera los 8 átomos.

Ahora, para el caso de las estructura amorfas la distribución de ángulos planos⁵ (DAP) (**Figura IV.16**) nos muestra un pico bien definido cercano a los 90°, cosa que refuerza y concuerda con el cálculo hecho a las estructuras, pues ese valor se asocia al enlace de orbitales híbridos tipo sp^3d^2 , además de ser un valor cercano al ángulo de enlace para el caso cristalino del bismuto (93.9°). Así, se puede argumentar que la hibridación en el caso amorfo sigue conservándose en cierta medida, y por lo tanto, en el orden a corto alcance la estructura tiene similitudes con su fase cristalina. También, al tener una estructura amorfa y aumentar el número de coordinación el número de posibilidades en los ángulos de enlace aumenta, como es evidente en la **Figura IV.16** pues la estructura muestra una dispersión de ángulos que va desde los 50° hasta los 170°. Esto es reflejo de un acomodo más de tipo metálico, pero sin llegar a un empaquetamiento compacto pues nunca se llega a una coordinación alta (por ejemplo 12 para los metales fcc), que es típica del enlace metálico. La falta de coordinación metálica puede ser consecuencia de la presencia de enlace covalente en las estructuras amorfas, aunque quizá en menor medida que en la estructura cristalina.

a)



⁵ Las distribuciones de ángulos planos fueron calculadas con un programa en Python desarrollado por Cesar Ulises Santiago Cortés (ulises_osa@gmail.com) para nuestro grupo de trabajo. El programa contabiliza el número de ángulos que forman 3 átomos considerando que éstos se encuentran a una distancia de enlace menor o igual a una r_{\max} .

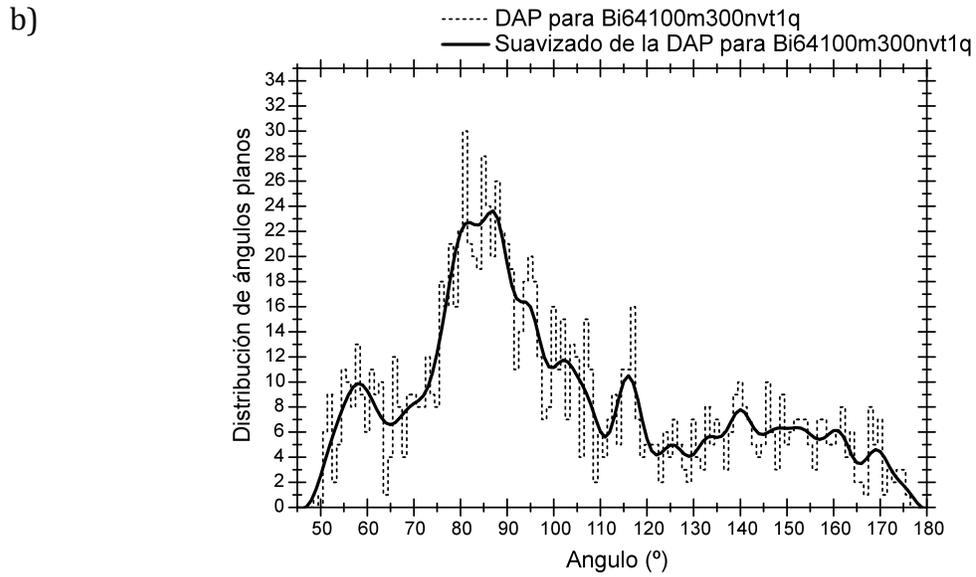
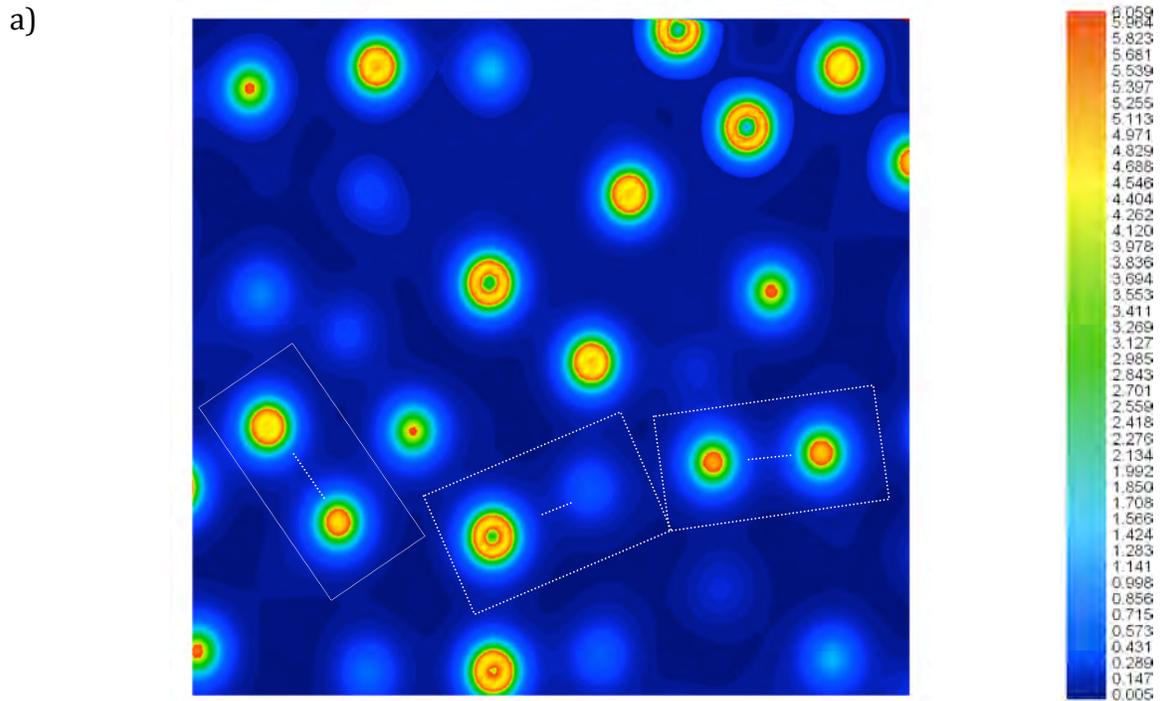


Figura IV.16 Distribución de ángulos planos para las superceldas amorfas a) **Bi64100m225q** y b) **Bi64100m300nvt1q**. En ambos casos se observa un pico cercano a los 90° .

En la **Figura IV.17** se muestran los mapeos de densidad electrónica para los dos modelos amorfos analizados en este trabajo.



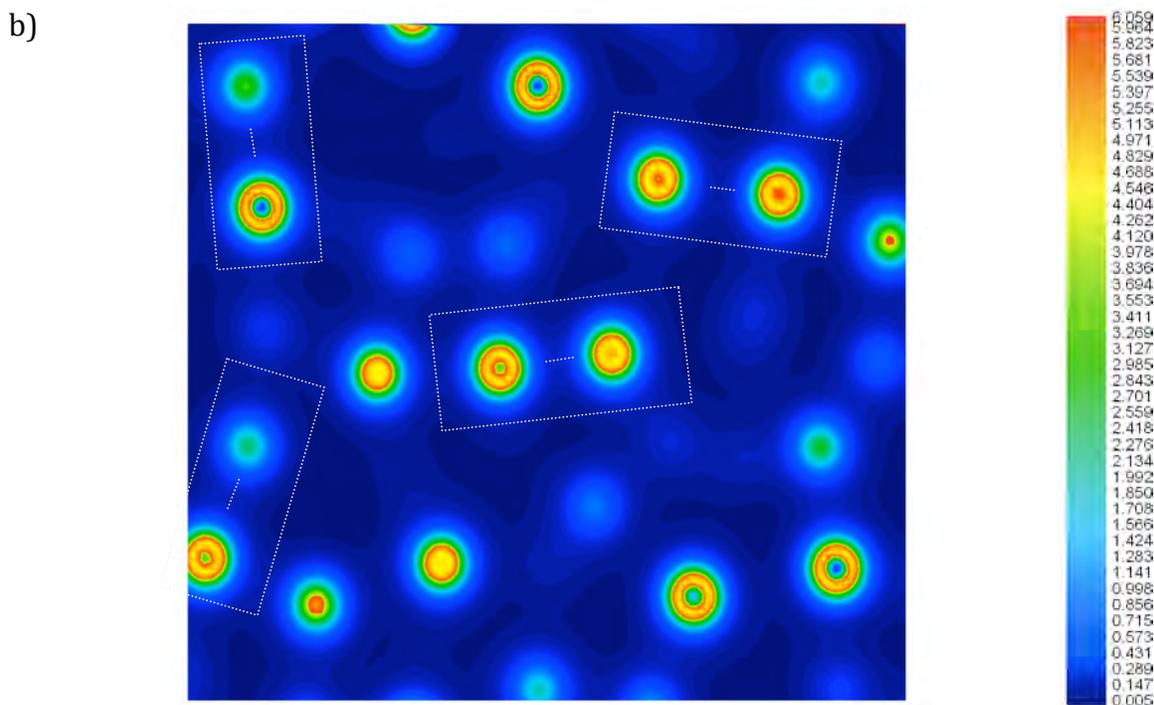


Figura IV.17 Mapeos de densidad electrónica para los modelos amorfos a) **Bi64100m225q** y b) **Bi64100m300nvt1q**. El corte se realizó en la misma dirección y posición en ambos modelos. Los recuadros muestran la existencia de covalencia remanente. Al disminuir el número de enlaces direccionados (densidad electrónica más homogénea), se puede pensar que el material se vuelve más metálico pero sin perder cierta covalencia.

En los mapeos anteriores es visible que el direccionamiento en la densidad electrónica es más escaso, solo hay algunas direcciones donde los caminos de baja densidad aparecen de forma evidente; la densidad entre los átomos es más homogénea.

IV.III. Propiedades vibracionales.

Al igual que con las propiedades electrónicas, y debido a la falta de estudios experimentales donde se reporten propiedades vibracionales para el caso amorfo, en este trabajo se calcula la VDOS para el modelo cristalino **Bi64R-3m** y se compara con los experimentos reportados; de esta manera esperamos validar nuestros resultados vibracionales para las muestras amorfas.

IV.III.I El caso cristalino

Para extraer la VDOS experimental para el Bi cristalino se digitalizaron los puntos de las curvas de dispersión recopiladas por O. Madelung, U. Rössler y M. Schulz [MADELUNG, 2006] de varios experimentos (ver **Figura IV.18**).

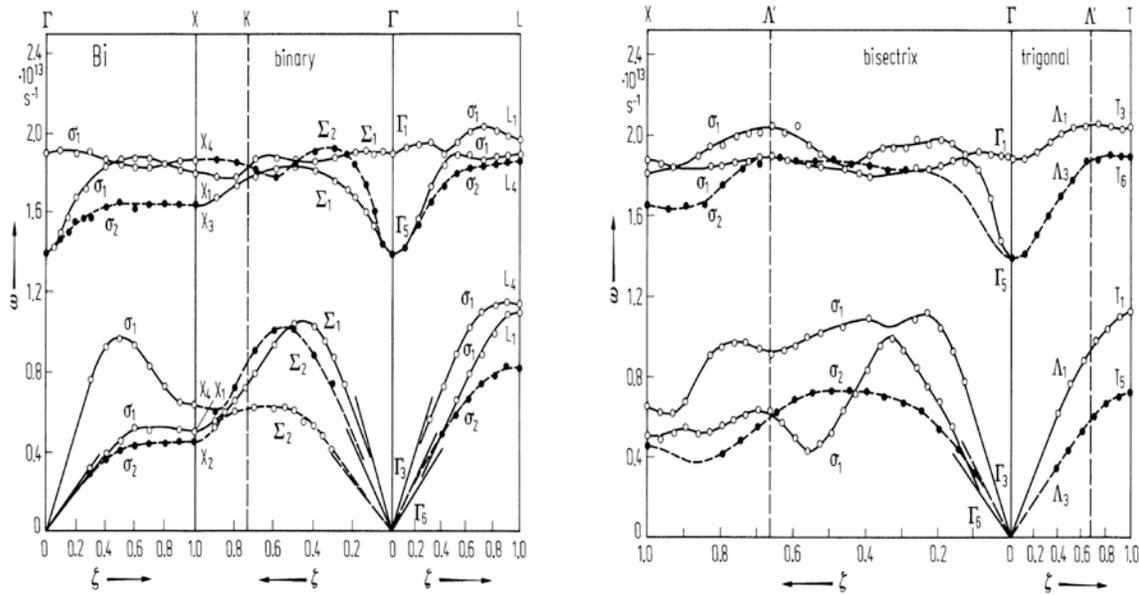


Figura IV.18 Se presentan las curvas experimentales de dispersión de fonones recopiladas por Madelung [MADELUNG, 2006]. ζ representa la dirección del vector de dispersión en la celda primitiva.

A los datos digitalizados se les aplicó el mismo proceso estadístico que a los modelos obtenidos en este capítulo; es decir, suavizamos cada punto con curvas gaussianas de 0.2 meV de desviación estándar y sumamos dichas curvas. La gráfica resultante de este análisis se muestra en la **Figura IV.19**.

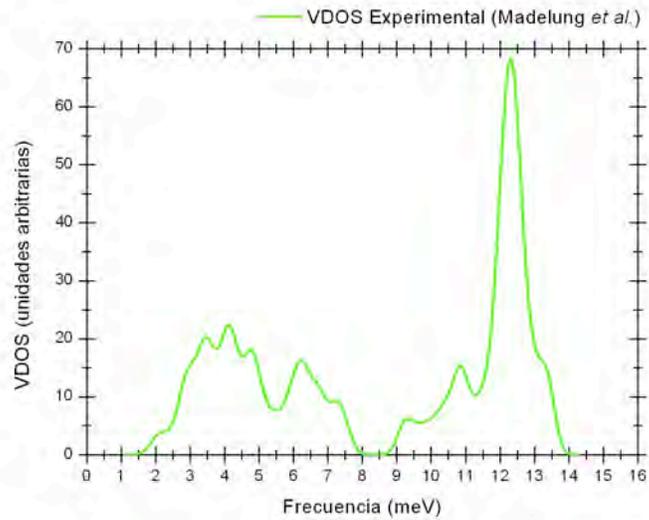


Figura IV.19 VDOS experimental calculada por nosotros a partir de los datos de Madelung *et al.* [MADELUNG, 2006]. Se distinguen las ramas acústica (bajas energías) y óptica (altas energías) separadas por una brecha localizada entre 8 y 9 meV.

Del mismo modo, a partir de los datos arrojados por nuestras simulaciones se generó la siguiente curva de densidad de estados vibracionales para el modelo **Bi64R-3m**.

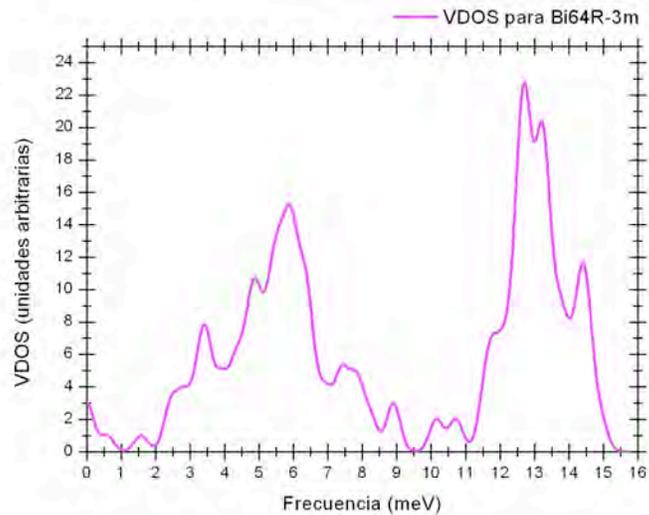


Figura IV.20 VDOS teórica calculada para el modelo cristalino **Bi64R-3m**. Al igual que en el caso experimental, se distinguen las ramas acústica y óptica, aunque en este caso la brecha se encuentra menos definida y desplazada 1 meV hacia las altas energías.

Para poder hacer una comparación directa entre las gráficas anteriores es necesario normalizar las curvas en el eje y . En la **Figura IV.21** Se puede notar que las VDOS en el caso experimental y teórico, son muy similares y se tiene un buen acuerdo entre las dos. Sin embargo, para el caso teórico existe un pequeño desplazamiento (alrededor del 5%) hacia las altas energías en el pico óptico, y una mayor densidad de estados en el segundo pico de la rama acústica, lo anterior tomando como referencia la curva experimental. La causa probable de estas diferencias es la falta de estadística por parte de los cálculos debido al bajo número de átomos (64). Asimismo, debido a la forma de suavizar los datos, el inicio y fin de las curvas se ve afectado dando como resultado un ensanchamiento de los picos. Esta es otra posible causa de las diferencias entre las gráficas experimental y teórica.

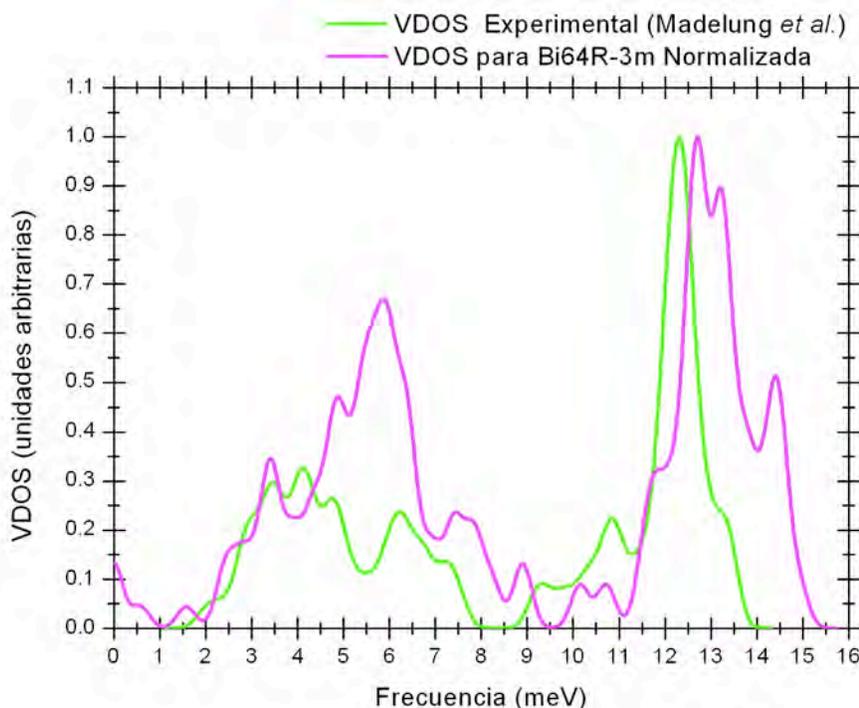
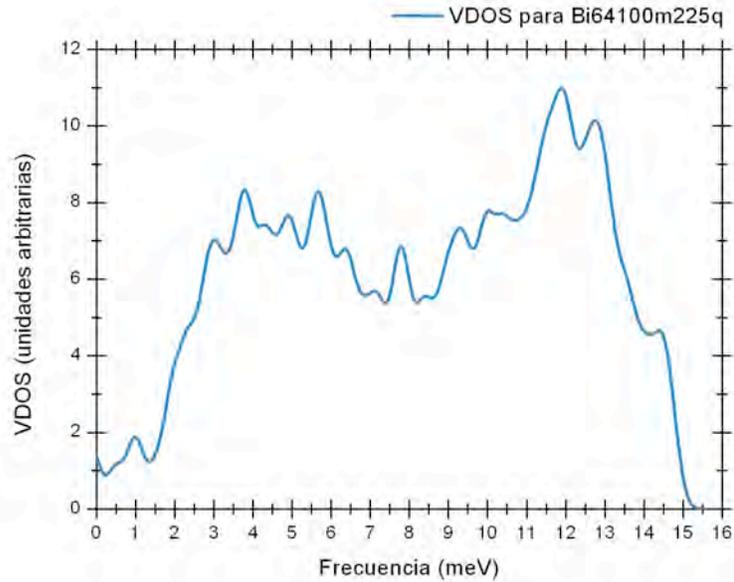


Figura IV.21 Comparación directa entre las VDOS teórica (calculada para el modelo cristalino **Bi64R-3m**) y la experimental calculada a partir de los datos de Madelung *et al.* [MADELUNG, 2006].

IV.III.II El caso amorfo

De la misma forma que en el caso cristalino, se calcularon las VDOS para los casos **Bi64100m225nvt** y **Bi64100m300nvt1q**, cuyas gráficas se muestran en la **Figura IV.22**.

a)



b)

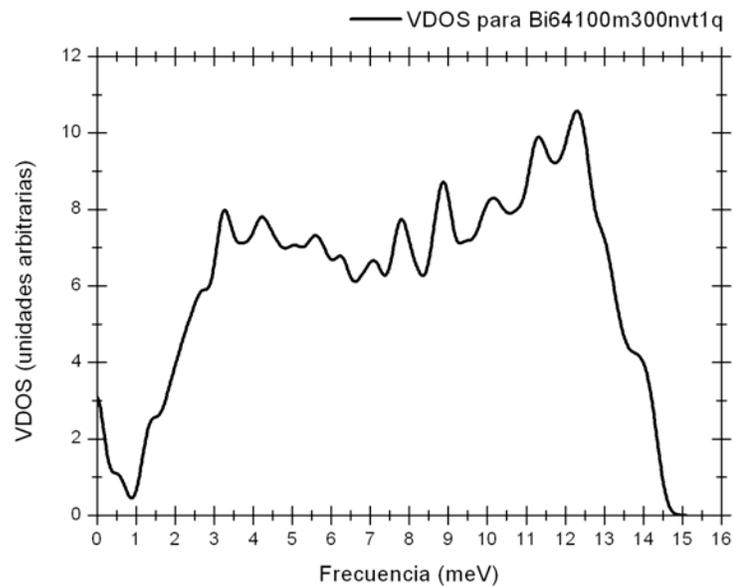


Figura IV.22 Densidades de estados vibracionales para los modelos amorfos a) **Bi64100m225q** y b) **Bi64100m300nvt1q**.

La forma de las VDOS para los casos amorfos es notablemente diferente a la del caso cristalino, teniendo un incremento de densidad en las frecuencias bajas, lo que borra la brecha entre los picos acústicos y ópticos del caso cristalino. Lo anterior queda de manifiesto en la **Figura IV.23** donde se muestra la comparación

entre los resultados teóricos de las VDOS normalizadas para el caso cristalino y para los amorfos obtenidos en esta tesis.

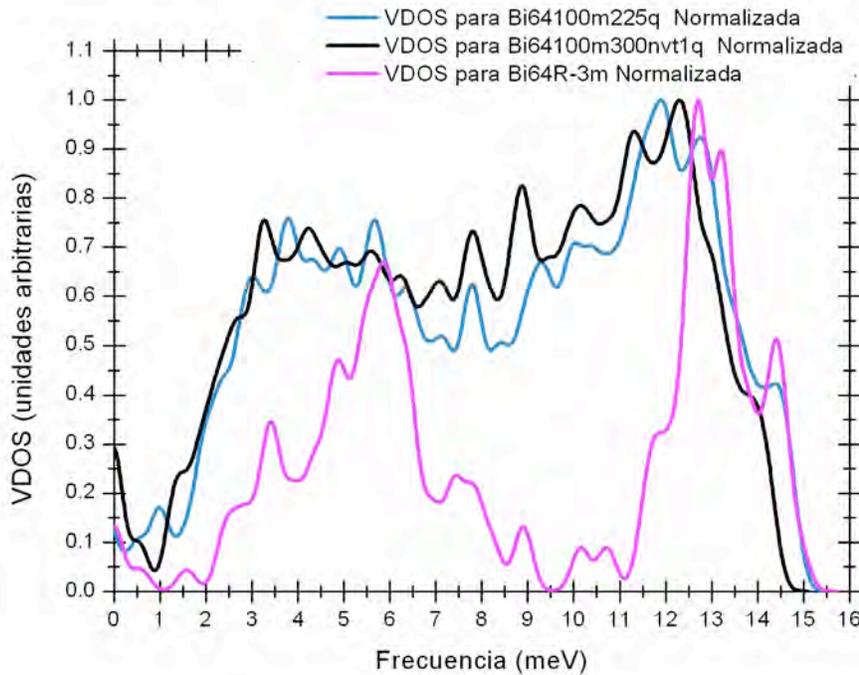


Figura IV.23 Comparación directa entre las VDOS teóricas cristalinas y amorfas calculadas en este trabajo.

Para tener una idea más clara del incremento de modos de baja frecuencia, en la **Figura IV.24** se muestran gráficas de VDOS divididas por el cuadrado de la frecuencia, ésto con la intención de comparar con la aproximación armónica a bajas energías y resaltar el exceso de modos de baja frecuencia como lo hacen Naumis y Flores-Ruiz [NAUMIS, 2008]. Ellos argumentan que los modos de baja frecuencia son esenciales para la estabilidad en los materiales vítreos, y muestran la existencia de dichos modos tomando datos experimentales para los espectros vibracionales de diferentes compuestos vítreos, comparándolos con sus contrapartes cristalinas.

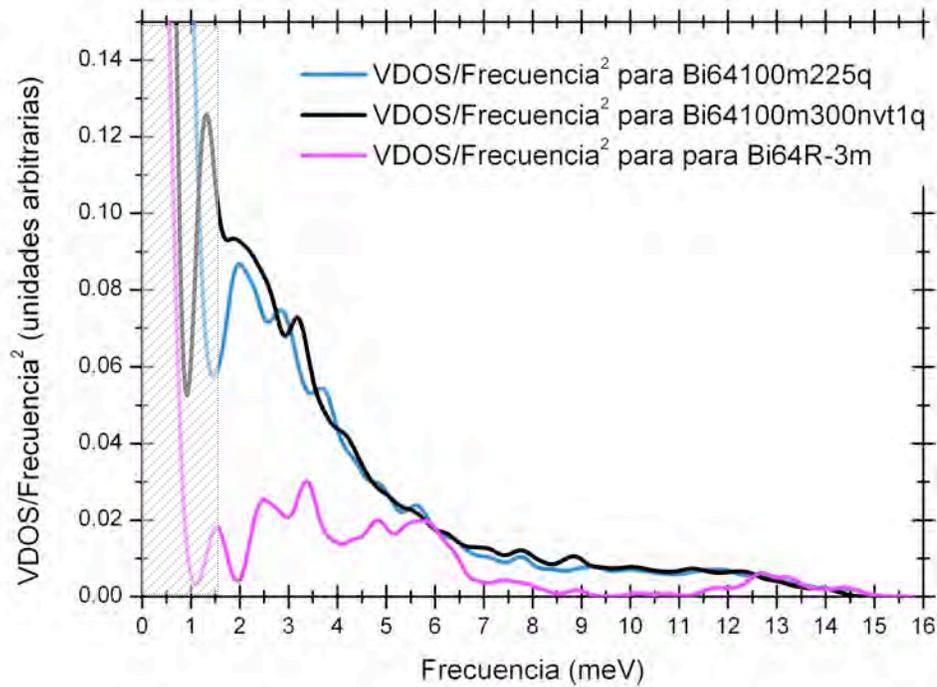


Figura IV.24 Gráficas de las VDOS divididas por el cuadrado de la frecuencia para resaltar el exceso de modos de baja frecuencia presentes en los modelos aquí estudiados. La zona sombreada representa el intervalo donde se encuentran las frecuencias anómalas en nuestros cálculos.

En nuestro caso, y debido a que a muy bajas frecuencias existe un número de estados diferentes de cero, al dividir por el cuadrado de la frecuencia se produce una singularidad. Estas frecuencias anómalas se pueden observar en la **Figura IV.23** en la región entre 0 y 1.5.

Cabe mencionar que aunque la existencia de estas frecuencias es normal, debido al bajo número de átomos que se manejó en nuestras simulaciones, la altura de las frecuencias muy cercanas a cero no es la correcta debido a la falta de estadística, lo que provoca irregularidades en la forma de las curvas. Otra causa probable para la existencia de dichas frecuencias es la falta de una segunda optimización de la energía con el código DMol³ para todos los modelos, con la finalidad de acoplar la estructura al nuevo código.

Resumiendo, los resultados que hemos encontrado en este capítulo son:

1. Que las densidades de estados electrónicos y vibracionales para el bismuto cristalino que calculamos, al empatar razonablemente con los experimentos, validan los cálculos que realizamos para los modelos amorfos.

2. Que la densidad de estados electrónicos, para el caso cristalino como para el amorfo, contiene electrones tipo s , p y d en el nivel de Fermi, lo que indica la posible presencia de algún tipo de hibridación que involucre a estos estados.

3. Que en el caso cristalino se puede notar la presencia de covalencia al encontrarse caminos de densidad electrónica entre átomos vecinos. En el amorfo se encuentran los mismos caminos pero con una densidad más baja, apoyando la suposición de que el bismuto se vuelve más metálico (densidad más homogénea) al amorfizarse. Esto dentro de los límites en la densidad de carga utilizados en este trabajo.

4. Que al comparar la densidad de estados cerca del nivel de Fermi para el caso cristalino con la de los amorfos, se percibe un incremento de 4 y 4.7 veces dicha densidad, lo que concuerda con la idea de que el material se vuelve más metálico.

5. Que la densidad de estados vibracionales calculada para el caso cristalino tiene un buen acuerdo con las densidades obtenidas de los resultados experimentales, validando los cálculos que realizamos para los modelos amorfos.

6. Que al comparar las densidades de estados vibracionales calculadas para el caso cristalino y para los amorfos, se observa un aumento significativo en la zona de las bajas frecuencias de los amorfos, lo que es de esperarse. Cabe mencionar que la presencia de modos de baja frecuencia es un factor importante para la aparición de la fase superconductora.

Conclusiones

Se calcularon de manera satisfactoria las densidades de estados electrónicos y vibracionales para el bismuto amorfo validándolos a partir del cómputo de dichas propiedades para el caso cristalino.

Como primer punto importante se puede destacar la diferencia entre el bismuto cristalino y el amorfo en las densidades, tanto electrónicas como vibracionales. Esto es una muestra de que la estructura atómica afecta de manera significativa la parte microscópica de un material.

Se puede decir que, dado que la estructura electrónica se ve sumamente afectada al haber un ambiente mas homogéneo en el caso amorfo, el material se vuelve más metálico, lo que se ve reflejado en un aumento en la DOS alrededor del nivel de Fermi para el bismuto amorfo, en comparación con el bismuto cristalino.

Debido al tipo de enlace, o a un cierto grado de covalencia en el bismuto amorfo, éste no llega a ser completamente metálico. Esto se nota en el número de vecinos próximos, pues para el caso de materiales amorfos metálicos el número de vecinos llega a ser de 11 (como es el caso del aluminio [VALLADARES, 2008]), y para el caso del bismuto amorfo el número de vecinos es en promedio 6, teniendo un máximo de 8 vecinos por átomo.

Existen cambios en la densidad de estados vibracionales y electrónicos en el bismuto amorfo y por lo tanto dichas características para el estado amorfo parecen ser más proclives para la aparición de la superconductividad. Al verse afectadas las DOS y la VDOS uno esperaría que la temperatura crítica también se viera afectada favorablemente, puesto que el número de estados cerca del nivel de Fermi en la DOS para el estado amorfo es aproximadamente cuatro veces mayor que en el cristalino y que las propiedades vibracionales también cambian, lo que se ve reflejado en un

aumento en la VDOS a bajas frecuencias, que es un factor importante para que se den las propiedades superconductoras.

Debido a que las propiedades calculadas dependen en cierta medida del número de átomos, es necesario considerar un mayor número de éstos (manejable de forma *ab initio* tomando en cuenta los recursos de cómputo) para mejorar los resultados.

Las propiedades calculadas en este trabajo se deben tomar con mucho cuidado y con herramientas de computo más precisas para poder llegar a una conclusión más acertada. Para esto se requiere calcular la función de Eliashberg, que incluye un término de acoplamiento electrón-fonón y de la cual se pueden obtener muchos de los parámetros superconductores para un material determinado. Sin embargo con los resultados obtenidos en este trabajos se pueden sacar algunas conclusiones en este sentido, ya que, fijándose en las ecuación BCS para la T_c , un aumento en $N(E_F)$ se reflejaría en un incremento en la T_c y los modos de baja frecuencia parecen indicar una inclinación a la superconductividad.

En el futuro esperamos encontrar resultados más confiables que nos permitan dilucidar el papel de la DOS, la VDOS y la función de acoplamiento electrón-fonón, para así estudiar de manera más fundamentada las propiedades superconductoras del bismuto amorfo.

Referencias

ÁLVAREZ Ramírez, Fernando. Tesis doctoral: *Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas de silicio amorfo puro y contaminado*, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, 2002.

ASHCROFT, Neil W., MERMIN, N. David. *Solid State Physics*, Philadelphia, Saunders College, 1976.

DELLEY, B. Journal of Chemical Physics, **113**: 7756, 2000.

DELLEY, B. Journal of Chemical Physics, **92**: 508, 1990.

BARDEEN, John. Physical Review, **108**: 1175, 1957.

BARDEEN, John and PINES, David. Physical Review, **99**: 1140, 1955.

BINDER, Kurt, KOB, Walter. *Glassy Materials and disordered solids: an introduction to their statistical mechanics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005.

BROG, R. J., DIENES, G. J. *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press, 1992.

BUCKEL, W. Zeitschrift für Physik, **138**: 136, 1954.

CAR, R., PARRINELLO, M. Physical Review Letters, **55**: 2471, 1985.

CARBOTTE, J. P.; DYNES R.C. Physical Review, **172**: 476, 1968.

CHAMBERLAIN, Owen. Physical Review, **77**: 305, 1950.

CHEN, J. T., CHEN, T. T., LESLIE, J. D. Y SMITH H. J. T. Physical Review Letters, **22**: 526, 1969.

- COLEMAN, M. V., THOMAS, D. J. D. Physica Status Solidi, **25**: 241, 1968.
- DUWEZ, P., WILLENS, R.H., KLEMENT Jr., W.J. Journal of Applied Physics, **31**: 1136, 1960.
- ELLIOT, Stephen Richard. *Physics of amorphous materials*, London, Longman Scientific & Technical, 1990.
- FERMI, Enrico. Zeitschrift für Physik, **48**: 73-9
- FRÖHLICH, H. Physical Review, **79**: 845, 1950.
- FRÖHLICH, H. Proceedings of the Royal Society A, **215**: 291, 1952.
- FUJIME, Satoru. Japan Journal of Applied Physics, **5**: 764, 1966.
- GONZE, X., MICHENAEUD, J. P., VIGNERON, J. P. Physical Review B, **41**(17): 11827, 1990.
- GRIGOROVICI, R., MANAILA, R. Thin Solid Films **1**: 343, 1968.
- GRIMVALL, Göran. *Electron-Phonon Interaction in Metals*, North-Holland Publishing Co., 1981.
- HÄUSSLER, P. en *Glassy Metals III Amorphization Techniques, Catalysis, Electronic and Ionic Structure*, Edited by H. Beck and H.-J. Güntherodt, Springer-Verlag, 1994.
- HOFMANN, Ph. Progress in Surface Science **81**: 191–245, 2006.
- HOHENBERG, P., KOHN, W. Physical Review, **136**: B864, 1964.
- KOCH, Wolfram, HOLTHAUSEN, Max C. *A Chemist Guide to Density Functional Theory*, 2nd edition, Wiley Verlag, 2001.
- KOHN, W., SHAM, L. J. Physical Review, **140**: A1133, 1965.
- KOVALENKO, N. P., KRASNY, Yu. P., KREY, U. *Physics of Amorphous Metals*, Wiley-VCH Verlag, 2001.
- LEY, L, POLLAK, R. A., KOWALCZY, S. P., MCFEELY, R., SHIRLEY, D. A. Physical Review, **6**: 641, 1973.
- MATA Pinzón, Zaahel. Tesis de Licenciatura: *Simulaciones computacionales para generar celdas amorfas de bismuto*, Facultad de Ciencias, (Físico)-UNAM, 2008.
- Manual de DMol3 para Accelrys Materials Studio (2005).
- MADLUNG, O. *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Subvolume C: Non-Tetrahedrally bonded elements and binary*

compounds I, Springer Verlag, 1998.

McMILLAN, W. L. Physical Review, **167**: 331, 1968.

NAUMIS, Gerardo, FLORES-RIUZ, M. Hugo. Physical Review B, **78**: 94203, 2008.

PARR, Robert G. y YANG, Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; New York; Oxford University Press, 1989.

PEARSON, W. B. *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*, E.U.A., Wiley-Interscience, 1972.

POOLE, CHARLES P. *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics*, Elsevier Academic Press, 2004.

RICHTER, H. The Journal of Vacuum Science and Technology, **6**: 855, 1969.

RICHTER, H., BREITLING, C. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, **13a**: 998, 1958.

SLATER, J. C. Advances in Quantum Chemistry, **6**: 1, 1972.

SLATER, J. C. Physical Review, **81**: 385, 1951.

SPRINGBORG, Michael. *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science*, New York, John Wiley & Sons, 1997.

SPRINGBORG, Michael. *Density Functional Theory: A Bridge Between Chemistry and Physics* by P. Geerlings (Editor), Frank De Proft (Editor), Wilfried Langenaeker (Editor), Vub Brussels University Press, 1999.

STICH, I., CAR, R. and PARRINELLO M. Physical Review Letters, **63**: 2240, 1991. Physical Review B **44**: 4262, 1989.

SZABO, Attila & OSTLUND, Neil S. *Modern Quantum Chemistry*; New York; Dover Publications Inc, 1996.

TORQUATO, S., TRUSKETT, T. M., DEBENEDETTI, P. G. Physical Review Letters, **84**(10): 2064, 2000.

TAKAGI, Meiko. Journal of the Physical Society of Japan, **11**: 396, 1955.

THOMAS, L. H. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **23**: 542, 1927.

VALLADARES, Ariel A. en *A New Approach to the ab initio generation of amorphous semiconductors structures. Electronic and vibrational studies*, Glass Materials Research Progress, WOLF, Jonas C & LANGE Luka editors, Nova Science Publishers, 2008.

VALLADARES, Ariel A. Liquid and Amorphous Metals XII - Proceedings of the 12th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, **353**: 2959, 2008

VALLADARES, Ariel A., ALVAREZ, F., LIU, Z., STICH, J., HARRIS, J. European Physical Journal B, **22**: 443, 2001.

VOSKO, S. H. & WILK, L.; NUSAIR, M. Canadian Journal Physics, **58**: 1200, 1980.

WASEDA, Yoshio. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and amorphous solids*, McGraw-Hill, 1980.

WASEDA, Yoshio. *The Structure Of Non-crystalline Solids*, McGraw Hill International, 1980.

WHITE, Robert M., GEBALLE, Theodore H. *Long Range Order In Solids*, Academic Press, 1979.

WILSON, E. Bright Jr., DECIUS, J. C., CROSS, Paul C. *Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Spectra*, 1955.

WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structures 1, 7*, Second edition, Interscience Publishers, New York, New York, 1963.