



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“Propiedades electrónicas y vibracionales y su influencia en la
superconductividad del bismuto amorfo y sus aleaciones con plomo,
talio y antimonio”

T E S I S

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

PRESENTA:
M. en C. ZAAHEL MATA PINZÓN

TUTOR:
DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS
INSTITUTO DE FÍSICA

CD. MX.

DICIEMBRE DE 2016



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.

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 en todo momento.

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.

A los Doctores Ariel Valladares, Francisco Morales Leal y Fernando Magaña 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, a la Dra. Vicenta Sánchez, el Dr. Raúl Escamilla y el Dr. Gerardo Vázquez Fonseca por haber revisado y corregido este trabajo.

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

A CONACYT por el apoyo económico otorgado mediante la beca para realizar los estudios de posgrado.

Contenido

Resumen	3
Abreviaturas usadas	5
Introducción	7
Capítulo 1. Generalidades sobre la estructura de los sistemas amorfos	9
1.1 Propiedades generales de los sistemas amorfos	10
1.2 Funciones de distribución radial como método de caracterización	12
1.3 Metales amorfos.	15
1.3.1 Propiedades generales de los metales amorfos	16
1.4 Métodos para la descripción de materiales amorfos por simulación computacional ab initio.	18
Capítulo 2. Sustento Teórico	21
2.1 Teoría de Funcionales de la Densidad	22
2.1.1 La Ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos electrones y el problema electrónico	22
2.1.2 El Principio variacional	23
2.1.3 La densidad electrónica como variable principal	24
2.1.4 Las ecuaciones de Kohn y Sham	27
2.1.5 Cálculo de la energía vía la Funcional de Harris	31
2.2 Dinámica molecular	32
2.3 Relaciones importantes de los electrones en los metales	34
2.3.1 La densidad de estados electrónicos	35
2.3.2 Transformaciones integrales	36
2.3.3 Funciones termodinámicas	37
2.1 Relaciones importantes de las vibraciones en los metales	38
2.1.1 La Matriz Dinámica	38
2.1.2 Fonones como un gas de Bose-Einstein	40
2.1.3 Los momentos en la vDOS y las Temperaturas de Debye	42
2.2 Relaciones importantes en la interacción electrón-fonón y la Superconductividad	43
2.2.1 La temperatura de transición superconductor	44
2.2.2 Los Momentos para la Distribución de Eliashberg	45
Capítulo 3. Los Elementos de Estudio	47
3.1 El Bismuto	47
3.1.1 Estructura del bismuto.	47
3.1.2 Estructura del bismuto amorfo.	49
3.2 El Plomo	53
3.3 El Talio	54
3.4 El Antimonio	54
Capítulo 4. Método e implementación	55
4.1 Método para la descripción de la estructura del bismuto amorfo por simulación computacional.	56
4.1.1 Implementación computacional en Cerius ²	57

4.1.2 Implementación de la DFT en DMol ³	60
4.1.3 Implementación para el cálculo de la densidad de estados electrónicos en DMol ³	62
4.1.4 Implementación para el cálculo de los modos vibracionales en DMol ³	63
Capítulo 5. <i>Análisis y Resultados para el Bismuto Amorfo</i>	65
5.1 Bismuto	65
5.1.1 Propiedades Estructurales del Bi	65
5.1.2 Propiedades Electrónicas del Bi	71
5.1.3 Propiedades Vibracionales del Bi	75
5.1.4 El Bismuto y la Superconductividad	79
Capítulo 6. <i>Las Aleaciones con plomo, talio, y antimonio</i>	85
6.1 Propiedades Estructurales en las aleaciones Bi _{1-x} A _x	85
6.2 Propiedades Electrónicas en las aleaciones Bi _{1-x} A _x	89
6.3 Propiedades Vibracionales en las aleaciones Bi _{1-x} A _x	92
6.4 Superconductividad en las aleaciones Bi _{1-x} A _x	98
Conclusiones	112
Apéndice A	115
Apéndice B	117
Referencias	119

Resumen

En este trabajo se analizan las propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo puro y sus aleaciones con Plomo, Talio y Antimonio, usando un método computacional basado en técnicas de primeros principios con el objeto de determinar cuales son las características que fomentan la superconductividad. Para el caso del bismuto puro se calculan las Funciones de Distribución Radial, Distribución de Angulos Planos, Densidades de Estados Electrónicos y Vibracionales tanto de la estructura amorfa como cristalina para indagar el tipo de cambios que provocan que en el estado amorfo exista la superconductividad y en el cristalino no se haya reportado, al menos no por arriba de 50 mK. Al comparar estas propiedades se encuentran diferencias sustanciales como un aumento de aproximadamente 4 veces el número de estados en el nivel de Fermi, para el caso del amorfo; la densidad estados vibracionales del amorfo manifiesta una acumulación notable de modos vibracionales a bajas frecuencias acompañada con la desaparición de la "brecha" en las frecuencias intermedias que presenta el cristalino. Con los resultados de las simulaciones para el bismuto amorfo puro y usando los resultados experimentales se realizan estimaciones de una posible temperatura de transición para el cristalino, en el supuesto de que los factores relevantes sean la Densidad de Estados Electrónicos y la Densidad de Estados Vibracionales. Estas estimaciones nos conducen a predecir un límite superior para la temperatura de transición superconductor del orden de 1.3 mK para el cristalino. Si se incorpora la intensidad del acoplamiento electrón-fonón, determinada mediante el enfoque de McMillan, entonces el límite superior disminuirá y se espera que $T_c(\lambda) \ll 1.3$ mK. Esto podría explicar por qué la superconductividad cristalina no se ha observado todavía.

Para el caso de las aleaciones se calculan las Funciones de Distribución Radial, Distribuciones de Angulos Planos, las Densidades de Estados Electrónicos y Vibracionales para determinar cómo cambian estas propiedades dependiendo de la concentración de Plomo, Talio y Antimonio, además de calcular semiempíricamente las temperaturas de transición superconductor mediante varias aproximaciones. Se observan cambios tanto en la densidad de estados electrónicos como vibracionales que pueden estar relacionados con la variación de la temperatura de transición y con el acoplamiento electrón-fonón, y que concuerdan con las tendencias de las propiedades antes mencionadas.

Abreviaturas usadas

$F(\omega)$		Distribución de Estados Vibracionales
$\alpha^2 F(\omega)$		Función de Eliashberg
$\alpha^2(\omega)$		función de acoplamiento electrón-fonón
λ		Constante de Acoplamiento electrón-fonón
100m225q		Proceso de Recocido Simulado con 100 pasos de fundido desde una temperatura de 300 K hasta 544 K y 225 pasos de enfriado desde 544 K hasta 0 K computacional.
AP	<i>Acoustic Peak</i>	Pico Acústico
ARPES	<i>Angle-Resolved Photo Emission Spectroscopy</i>	Espectroscopia por Fotoemisión de Resolución Angular
<i>a-X</i>	<i>amorphous-X</i>	Se refiere a que la sustancia X es amorfa. Ejemplo: <i>a-Bi</i> = bismuto amorfo
<i>Bi</i>		Bismuto
$\text{Bi}_{(1-x)}\text{A}_x$		Aleación de bismuto con A=Pb, Tl, Sb
Bi216		Supercelda de bismuto de 216 átomos
CRN	<i>Continous Random Network</i>	Redes Aleatorias Continuas
DFT	<i>Density Funtional Theory</i>	Teoría de las Funcionales de la Densidad
DRP	<i>Dense Random Packing</i>	Empaquetamiento Aleatorio Denso
eDOS	<i>electron Density Of States</i>	Densidad de Estados Electronicos
<i>e-ph</i>	<i>electron-phonon</i>	electrón-fonón
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i>	Transformada Rápida de Fourier
G-B		Garland y Bennemann
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
LDA	<i>Local Density Aproximation</i>	Aproximación Local de la Densidad
LRO	<i>Long Range Order</i>	Orden de Largo Alcance
Mc		McMillan
$N(E_F)$		Número de estados en el nivel de Fermi
OP	<i>Optical Peak</i>	Pico Óptico
PAD	<i>Plane Angle Distribution</i>	Distribución de Ángulos Planos
<i>Pb</i>		Plomo
PDF	<i>Pair Distribution Function</i>	Función de Distribución de Pares
PPR	<i>Peak Position Ratio</i>	Razón entre la posición de los picos
RDF	<i>Radial Distribution Function</i>	Función de Distribución Radial
RPN	<i>Random Packing Network</i>	Red de Empaquetamiento aleatorio

<i>Sb</i>		Antimonio
SRO	<i>Short Range Order</i>	Orden de Corto Alcance
T_c		Temperatura de Transición Superconductora
<i>Tl</i>		Talio
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>	Espectroscopia por Fotoelectrones de Ultravioleta
vDOS	<i>vibrational Density Of States</i>	Densidad de Estados Vibracionales
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>	Espectroscopia por Fotoelectrones de Rayos X
<i>x-X</i>	<i>crystalline-X</i>	Se refiere a que la sustancia X es cristalina. Ejemplo: <i>x-Bi</i> = bismuto cristalino

Introducción

La naturaleza ha puesto al alcance de la raza humana diferentes tipos de materiales y estos, han sido aprovechados por sus propiedades específicas según las necesidades cotidianas. La capacidad del ser humano para usar el entorno en su beneficio es la herramienta más poderosa de nuestra especie, pues al darse cuenta de que las diferentes sustancias y materiales a su alrededor poseen diferentes propiedades, el hombre ha logrado hacer, desde armas contundentes y lanzas de madera hasta la manufactura fibras de carbono y circuitos integrados; todo esto por la simple observación y aprovechamiento de las propiedades de los materiales.

La noción de “propiedad” está relacionada con la respuesta que tiene un material a un estímulo en específico, y a la magnitud de la respuesta a dicho estímulo. Las propiedades de los materiales en general dependen fuertemente de la estructura de los mismos, es decir, la forma en la que sus componentes se encuentran constituidos y organizados. Un ejemplo común es el carbono, que puede ser el mejor aislante y el material más duro que se conoce, si sus átomos se encuentran ordenados en una estructura tipo diamante; o un semiconductor quebradizo si se le encuentra ordenado en una estructura hexagonal compacta como el grafito. Al cambiar la forma en la que los átomos del material están ordenados, la interacción entre éstos cambia debido a que la interacción electrónica es diferente en cada caso y, a su vez, la forma en la que grupos de átomos interactúan es diferente. Es una muestra de que un simple cambio en la estructura de un material puede ocasionar cambios drásticos en el comportamiento ya sea mecánico, electrónico, térmico, magnético u óptico del mismo. Es interesante ver que las propiedades de un compuesto pueden ser tan distintas como se quiera dependiendo de la estructura que éste posea. Así, la estructura interna de un sólido puede variar tanto sus propiedades macroscópicas, por lo que la tarea de predecirlas se vuelve muy importante.

Dentro de las fases en las que se puede hallar la materia se encuentra el estado amorfo, el cual es un arreglo de átomos que, al contrario de los cristales, no presenta ordenamiento a largo alcance. Los sólidos amorfos se encuentran en un campo del estado sólido poco estudiado. Una de las razones es la complejidad que ofrecen estos materiales para crear una teoría general que describa sus propiedades, debido a la falta de periodicidad y al gran número de entes que los conforman. Para investigar este tipo de retos, una de las formas más socorridas por los teóricos para determinar las propiedades de los materiales es el uso de las simulaciones. En gran parte se debe a que mediante estos experimentos computacionales se pueden estudiar muestras muy complejas difíciles de evaluar en el laboratorio, y se pueden utilizar para predecir o explicar el comportamiento de muestras reales. Las estructuras amorfas han despertado un gran interés a últimas fechas, debido a la aplicación que tienen dadas sus propiedades físicas y químicas. Este es el caso del bismuto, que es un material que tiene propiedades superconductoras en su estado amorfo y no las tiene en su estado cristalino, al menos por encima de 50 mK. Además de ser el metal más diamagnético, con conductividad térmica menor que la de cualquier otro metal, con excepción del mercurio. En el modelo de Bardeen, Cooper y Schrieffer de la superconductividad (modelo BCS para acoplamiento electrón-fonón débil), 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

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

En este trabajo se analizan los posibles causantes de la variación de T_c relacionados con la estructura geométrica, electrónica y vibracional para el caso específico del bismuto amorfo, no solo tomando la aproximación de BCS, sino otras que también toman en cuenta acoplamiento electrón-fonón fuerte y, contaminado con *Pb*, *Tl* y *Sb*, para hacer variar T_c y analizar los cambios que sufren las diferentes propiedades del sistema y que pueden aumentar o disminuir dicha temperatura.

Capítulo 1. Generalidades sobre la estructura de los sistemas amorfos

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 & Geballe 1979). En realidad hay una inherente tendencia hacia el caos o el azar, cosa que está referida a las incontables variables que pueden afectar a un sistema, esta aleatoriedad implica en cierta medida algún grado de desorden y, los materiales en general, no se encuentran exentos de dichas características.

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. Así, la importancia del “desorden” en el estado sólido es consecuencia de las observaciones, pues éstas indican que muchos aspectos del comportamiento físico de los materiales, están controlados precisamente por la naturaleza y la concentración de los “defectos” presentes en el sólido. Así pues, en general las principales propiedades que pueden ser atribuidas a un material están estrechamente ligadas con la forma en la que sus componentes básicos, entiéndase, los átomos que lo forman, se encuentran dispuestos.

De modo general se puede definir amorfo como “aquello que no tiene forma regular o bien determinada”, es decir, en cuestiones estructurales está desordenado. Sin embargo en materia de estado sólido se debe ser más preciso en este concepto, pues existen

muchos materiales a los que se les puede asociar algún tipo de “desorden” en el sentido de aleatoriedad. Este último se puede caracterizar de distintas formas, por ejemplo: de acuerdo al arreglo geométrico de los átomos en el material, al espín, al desorden vibracional de los átomos, etcétera. El desorden geométrico puede entenderse mejor al compararlo con la definición de un cristal perfecto, en el cual un grupo de átomos (o elementos en general) se encuentran arreglados como parte de un modelo periódico en tres dimensiones y de extensión infinita (Elliott 1990). Si bien lo anterior es una idealización, el concepto de cristal perfecto es extremadamente útil, dado que, en general los sólidos son imperfectos. Así, la idea de cristal perfecto sirve como el punto de partida natural para las discusiones sobre los sólidos verdaderos, en los cuales el orden es imperfecto (Gersten & Smith 2001). Dicho de otra manera, para que un material sea considerado como un cristal imperfecto le bastaría ser simplemente finito o contar con claros defectos en su estructura geométrica (sitios vacantes, huecos intersticiales o dislocaciones atómicas, entre otros) (Elliott 1990); estos defectos no son sino faltas en la periodicidad de la red del material. De cualquier modo, la forma de desorden relativo a las estructuras que nos interesan, es más drástica que estas perturbaciones que se producen en la estructura cristalina.

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 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 meta-estable, excepto si se encuentran en películas delgadas depositadas en sustratos a muy baja temperatura (Kovalenko et al. 2008). 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.

1.1 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 (Elliott 1990), 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**).

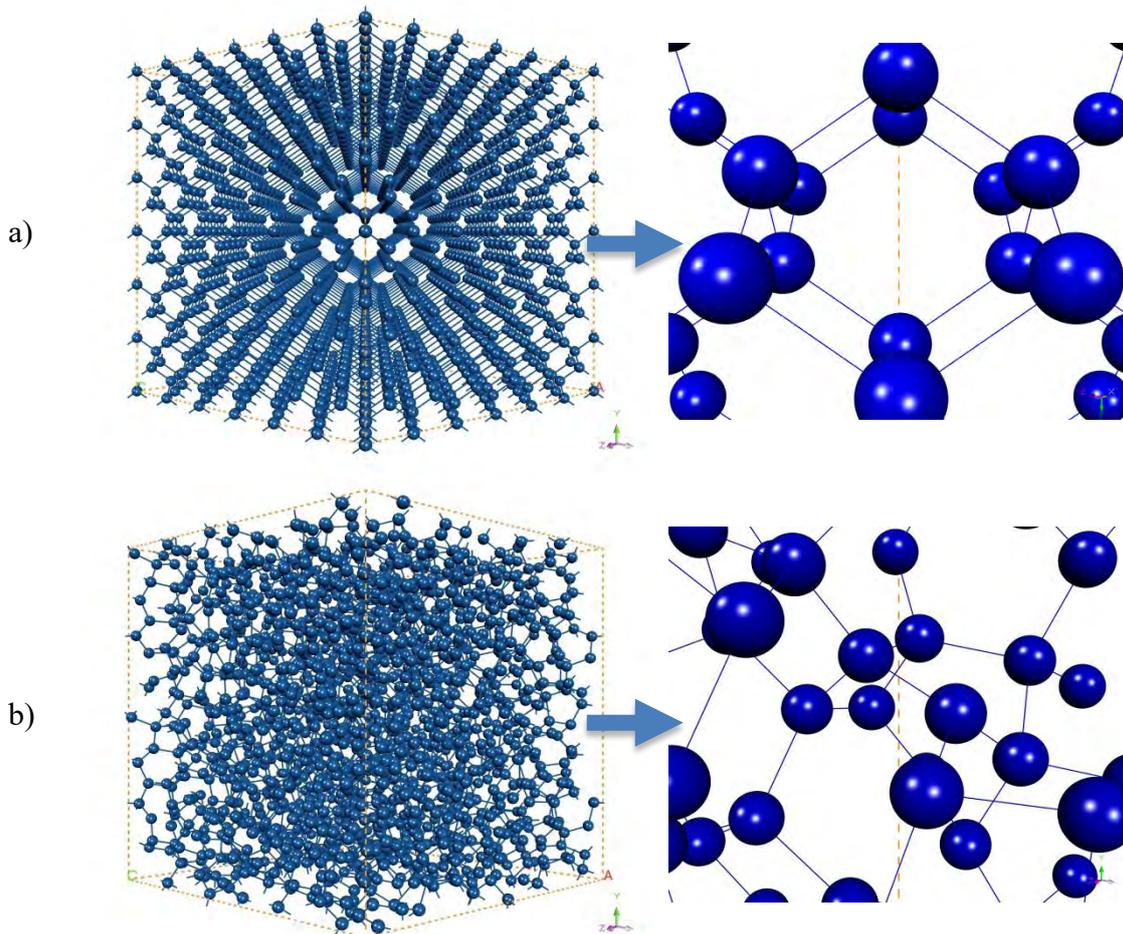


Figura 1.1 Muestra esquemática de superceldas a) cristalina y b) amorfa para un material determinado. Se puede notar que la falta de periodicidad en b) conserva en promedio las propiedades locales del sistema cristalino *i.e.* el número de enlaces en promedio para los átomos en la estructura amorfa será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

1.2 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 & Kob 2011), 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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.1)$$

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

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho = \frac{N}{V} \quad (1.2)$$

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

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”.

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') &= \langle [\rho(\mathbf{r}') - \rho][\rho(\mathbf{r}'') - \rho] \rangle \\
&= \langle \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}'') \rangle - \rho^2 \\
&= \sum_i \sum_j \langle \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j) \rangle - \rho^2
\end{aligned} \tag{1.3}$$

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

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{r}) &= \frac{N}{V} \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle - \rho^2 \\
&= \rho \delta(\mathbf{r}) + \rho^2 g(\mathbf{r}) - \rho^2
\end{aligned} \tag{1.4}$$

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

$$\begin{aligned}
\rho^2 g(\mathbf{r}) &\equiv \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle \\
&= \rho \sum_{j(\neq i)} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle
\end{aligned} \tag{1.5}$$

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

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty [S(k) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk \tag{1.6}$$

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.

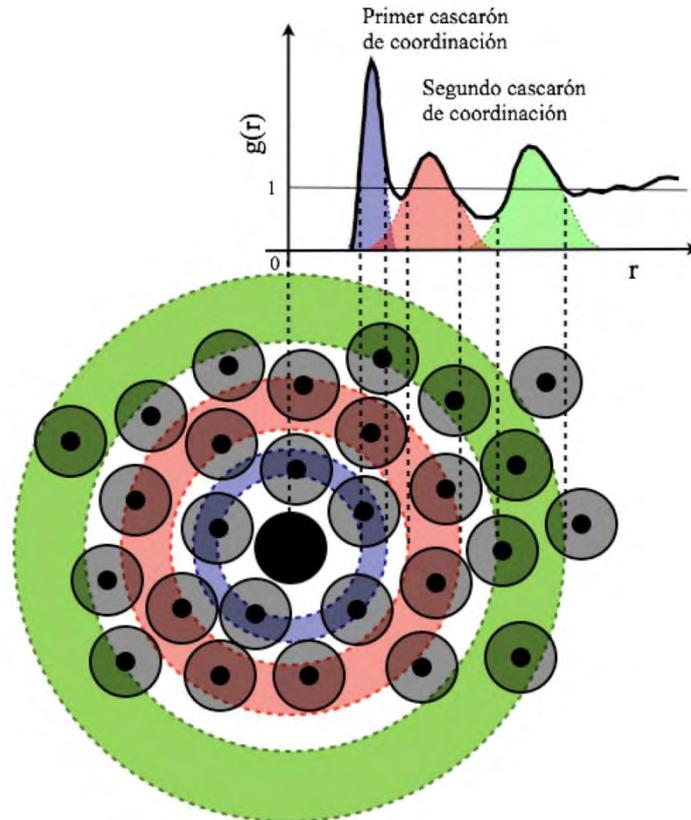


Figura 1.2. Explicación esquemática de la función de distribución radial $g(r)$ para un material amorfo monoatómico. El átomo en el origen se muestra en negro, las regiones en color azul y rojo representan a los átomos que contribuyen para el primero y segundo cascarón de coordinación respectivamente.

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 1.2** 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 & Kob 2011)

$$n = \int_0^{R_1} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.7)$$

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 & Kob 2011). 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 $4\pi r^2 g(r)$ [cantidad que se denomina como $J(r) = 4\pi r^2 g(r)$] 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 1.3a** y **Figura 1.3b** respectivamente. Finalmente para el caso de un material cristalino $g(r)$ es una serie de funciones tipo delta **Figura 1.3c**.

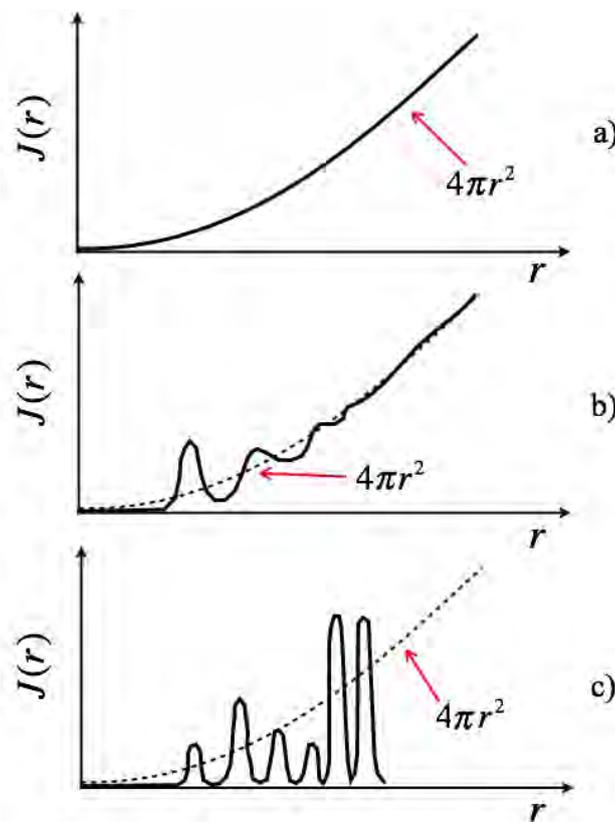


Figura 1.3 Formas esquemáticas de la RDF, en términos de su estado de agregación a) gaseoso, b) amorfo y c) cristalino.

1.3 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).

1.3.1 Propiedades generales de los metales amorfos

Los patrones de difracción (ya sea de electrones o rayos X) 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 (**Figura 1.4**). 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).

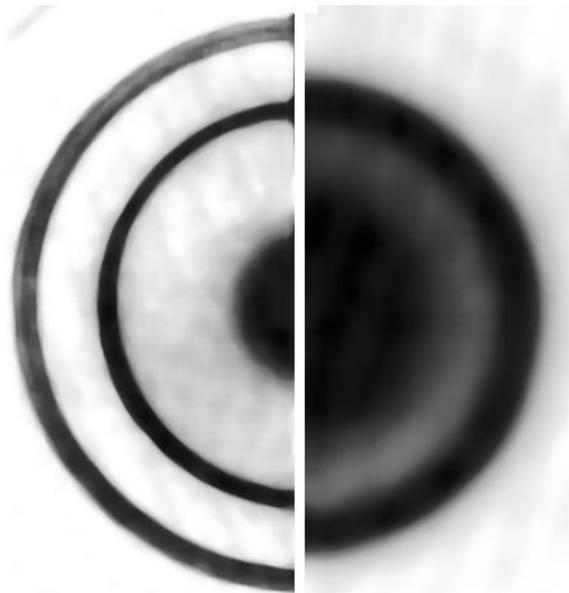


Figura 1.4 Comparación entre los patrones de difracción para un material con estructura cristalina (izquierda) y con estructura amorfa (derecha), en ambos casos se trata de Bi. La imagen fue obtenida de (Fujime 1966) y fue manipulada para su presentación en esta tesis.

Debido a que el estado amorfo es un estado meta-estable, 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 1.4** 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).

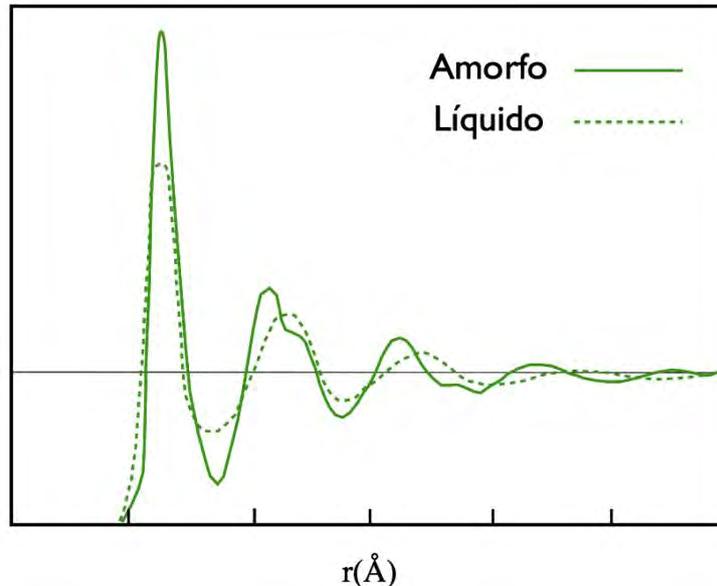


Figura 1.5 Comparación directa entre las RDF de dos muestras experimentales, líquida y amorfa para níquel (Waseda 1980).

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.

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

Desde que Buckel (Buckel & Hilsch 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 *a*-Si y *a*-Ge, aparecieron en la literatura hace cuarenta años. En 1968, Grigorovici y Manaila (Grigorovici & Mănăilă 1968) así como Coleman y Thomas (Coleman & Thomas 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*) (Elliott 1990). De acuerdo a Torquato, Truskett y Debenedetti (Torquato et al. 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 (Elliott 1990).

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

- i) Cálculos (con métodos clásicos) 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 sus propiedades físicas.

La ventaja en los cálculos de tipo i) es que se pueden hacer sobre superceldas muy grandes. Sin embargo, 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 cómputo 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 amorfos, es crear la distribución atómica que se asemeje a los arreglos atómicos en la estructura real. En principio esto se puede lograr a través de un recocido simulado (Car & Parrinello 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 & Parrinello 1985) con el método de enfriamiento desde el fundido de superceldas periódicamente continuas (Štich et al. 1991; Stich et al. 1989), 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 et al. 2002; Valladares et al. 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 seis 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 en cada uno [ver (Alvarez & Valladares 2002)].

Capítulo 2. *Sustento teórico*

Se ha dicho que la mayoría de las propiedades macroscópicas de los materiales depende en algún grado 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 la década 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, 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 Teoría de las Funcionales de la Densidad es el propuesto por Kohn y Sham en 1965 (Kohn & Sham 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.

Siguiendo las ideas anteriores, en 1985 John Harris (Harris 1985) propuso una funcional con la cual es posible calcular en forma aproximada la energía de acoplamiento entre fragmentos poco interactuantes. Esto fue logrado por medio de una linealización de las ecuaciones de Kohn-Sham, permitiendo así tener un cálculo más eficiente para la energía de intercambio.

2.1 Teoría de funcionales de la densidad

Desde finales de la década de 1960 el estudio de las interacciones electrónicas a través de la sustitución de la función de onda de muchos cuerpos por una función de la densidad electrónica más simple, encontró un sustento formal en la *Teoría de las Funcionales de la Densidad* (DFT por sus siglas en inglés), permitiendo llevar a cabo simulaciones computacionales en sólidos moléculas complejas a un menor costo computacional.

2.1.1 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

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

donde E es la energía electrónica, $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)$ 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:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

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 (2.2) 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 & Ostlund 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 a la aproximación Born-Oppenheimer. Así, el segundo término de la ecuación (2.2), 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 (2.2) son llamados el hamiltoniano electrónico, el cual describe el movimiento de los N electrones en el campo de las M cargas puntuales,

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + V_{ee} . \quad (2.3)$$

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

$$H_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} , \quad (2.4)$$

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,

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} . \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.3) a (2.5) 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 & Ostlund 1996).

2.1.2 El Principio variacional

En física, un principio variacional podría verse como una manera alternativa para determinar el estado dinámico de un sistema dado. Esto se logra identificando el sistema en alguno de sus estados extremos, ya sea un máximo o un mínimo, a partir de la función (o funcional) que lo caracteriza. En nuestro caso, lo que se necesita para resolver la ecuación de Schrödinger (2.4) para moléculas o átomos multielectrónicos es primero construir un hamiltoniano específico para el sistema en cuestión. Si se ha logrado esto, de la mecánica cuántica sabemos que para dicho operador (y en general para cualquier operador), existe un conjunto infinito de soluciones exactas a esta ecuación y las podemos expresar de la siguiente manera:

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, \dots, \quad (2.6)$$

donde $|\Psi_\alpha\rangle$ satisface $\langle\Psi_\alpha|\Psi_\alpha\rangle=1$, entonces los valores esperados de la energía estarán dados por

$$\langle\Psi_\alpha|\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha. \quad (2.7)$$

Se puede demostrar que, si se cumplen dichas propiedades entonces,

$$E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle \leq \langle\Psi_\alpha|\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha, \quad (2.8)$$

en donde E_0 es la energía del estado base. Se puede ver que igualdad se da cuando $|\Psi\rangle$ es idénticamente $|\Psi_0\rangle$ y por lo tanto

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots \leq E_\alpha \leq \dots. \quad (2.9)$$

Así, el principio variacional afirma que la energía calculada por medio de la ecuación (2.7) como el valor esperado del hamiltoniano \hat{H} a partir de una Ψ supuesta, será una cota superior a la verdadera energía del estado base [ecuación (2.8)] (Koch & Holthausen 2001) (Szabo & Ostlund 1996). La demostración de la ecuación (2.8) es directa y puede encontrarse en el Apéndice A.

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

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle\Psi|\hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}|\Psi\rangle, \quad (2.10)$$

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.

2.1.3 La densidad electrónica como variable principal

En general, los estudios teóricos sobre las propiedades de los materiales requieren información que puede ser proveída 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

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N . \quad (2.11)$$

En la ecuación anterior, $\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{r}_i$ 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 sólo 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

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

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 & Holthausen 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:

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N . \quad (2.13)$$

Los primeros pasos fueron dados por Thomas y Fermi [ver (Szabo & Ostlund 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 1997).

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 & Yang 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, E es una funcional de la densidad electrónica

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] . \quad (2.14)$$

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

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.15)$$

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).

2.1.4 Las ecuaciones de Kohn y Sham

Durante la década de 1960, 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 momentum de la densidad, por lo que resulta ser una funcional de la densidad electrónica

$$T = T[\rho(\mathbf{r})] . \quad (2.16)$$

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

$$\int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.17)$$

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

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \int V_C \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.18)$$

así, podemos escribir $E[\rho]$ como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \xi_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

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 (2.12)] vía multiplicadores de Lagrange tendremos:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 , \quad (2.20)$$

en la que al sustituir la funcional de energía [ecuación (2.19)] obtendremos

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta\rho} = \mu , \quad (2.21)$$

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 (2.21) para este caso queda de la siguiente manera,

$$\frac{\delta \tilde{T}}{\delta\rho} + V_{ef}(\mathbf{r}) = \mu , \quad (2.22)$$

en donde $\tilde{T}[\rho]$ es la energía cinética para las partículas no interactuantes, o cuasielectrones, sin pensar que es la misma para el sistema físico.

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

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) . \quad (2.23)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.24)$$

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 (2.21) y (2.22), vemos que

$$\begin{aligned}
 V_{ef}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} + \left(\frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta \tilde{T}}{\delta \rho} \right) \\
 &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \\
 &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} . \tag{2.26}$$

donde la energía de intercambio y correlación tiene la forma

$$E_{xc} = \xi_{xc} + (T - \tilde{T}) . \tag{2.27}$$

Aunque la densidad electrónica del sistema real iguala a la de los cuasielectrones, no sucede lo mismo con su energía total, pues ésta 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,

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} | \psi_i \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] . \tag{2.28}$$

Esta ecuación se puede escribir utilizando las ecuaciones (2.23) y (2.25) de la siguiente forma:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] , \tag{2.29}$$

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 2.27), 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 (2.26). 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 forma de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham se muestra en el esquema del Apéndice B.

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} , que es la densidad electrónica en el marco de la llamada Aproximación Local de la Densidad (*LDA* por sus siglas en inglés *Local Density Aproximation*), en donde 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 (2.19)]. De esta manera se obtienen dos curvas, una para E_{xc} y otra para V_{xc} [relacionadas a través de la ecuación (2.26)] y finalmente cada una puede ajustarse por una función analítica simple, satisfaciéndose aún la ecuación (2.26). Existen varios métodos para aproximar el potencial de correlación, entre los cuales destaca por su precisión el dado por Vosko, Wilk y Nusair (Vosko et al. 1980). La experiencia ha mostrado que la *LDA* es con frecuencia una buena aproximación, 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_e así como el volumen Vol del gas se consideran que tienden a infinito, mientras que la densidad electrónica homogénea $N_e / Vol = \rho_{\text{hom}}$ 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 los funcionales de la energía de intercambio y correlación de forma exacta, o al menos con muy buena aproximación.

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*² o de primeros principios.

² 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 tablas de parámetros externos.

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

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.30)$$

por la cual

$$V_{xc} = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc} = \varepsilon_{xc} + \rho \cdot \frac{\delta}{\delta\rho} \varepsilon_{xc} . \quad (2.31)$$

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).

2.1.5 Cálculo de la energía vía la funcional de Harris

Otra forma más eficiente de calcular la energía y la fuerza, evitando cálculos pesados por la autoconsistencia, es vía la llamada funcional de Harris (Harris 1985),

$$E^H[\rho^{in}(\mathbf{r})] = \sum_i^{occ} \varepsilon_i^{out} \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{in}(\mathbf{r})\rho^{in}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho^{in}(\mathbf{r})\mu_{xc}(\rho^{in}(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

$$+ \int \rho^{in}(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho^{in}(\mathbf{r}))d\mathbf{r} + E_{ion},$$

en esta ecuación μ_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, ε_{xc} es la energía para la LDA y E_{ion} es la interacción repulsiva entre los núcleos. Asimismo, ε_i^{out} son los valores propios de la energía provenientes del potencial efectivo de Kohn-Sham, el cual se calcula usando la densidad de prueba $\rho^{in}(\mathbf{r})$ para el potencial coulombiano y de intercambio y correlación. Si la densidad electrónica introducida en la ecuación (2.32) es la densidad autoconsistente de Kohn-Sham, la energía total producida por esta ecuación será acertada (tomando en cuenta la LDA) y la funcional de Harris será estacionaria para esa densidad. La idea detrás de la funcional de Harris es que solamente se necesita la densidad de entrada para obtener una energía total aproximada, y así las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas una sola vez de manera autoconsistente, esto es, sólo es necesario un ciclo de autoconsistencia para obtener la energía (Springborg 1997).

A continuación se hace mención de algunas de las características más notables del trabajo de Harris.

- A diferencia de la energía de Kohn-Sham, la funcional de Harris se define en el espacio de las funciones y se puede evaluar para cualquier densidad de referencia, y además, como la densidad no es generada por el potencial efectivo entonces éste no es un método autoconsistente.
- La energía de Harris, E_H , es una aproximación a la energía de Kohn-Sham E_{KS} , ya que $E_H[\rho_0(\mathbf{r})] = E_{KS}[\rho_0(\mathbf{r})]$ para la densidad del estado base.
- Como E_H es correcta a segundo orden en las perturbaciones de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ y en el potencial efectivo V_{ef} en comparación con E_{KS} , la primera arroja resultados más precisos para una densidad mayor a la densidad del estado base (Alvarez & Valladares 2002).

2.2 Dinámica molecular

La dinámica molecular es una forma de simulación computacional en la que se permite que átomos y moléculas evolucionen por, un periodo de tiempo, bajo las leyes de la física clásica, aunque las fuerzas utilizadas pueden provenir de métodos cuánticos como se verá más adelante. Este método representa un punto intermedio entre los experimentos y la teoría pues se usa para extraer características o propiedades de sistemas imaginarios o virtuales; por tal razón, se puede pensar como un experimento en la computadora. Como resultado de una simulación de dinámica molecular se obtienen las posiciones \mathbf{r}_i y velocidades \mathbf{v}_i de cada átomo del sistema, para cada instante en el tiempo.

Debido a que en este método se siguen las leyes de la física clásica, la descripción del movimiento de los cuerpos se ve regido por las ecuaciones de Newton, por lo que para cada átomo en un sistema de N átomos se cumple que

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i, \quad (2.33)$$

donde m_i es la masa del átomo, $\mathbf{a}_i = d^2\mathbf{r}_i / dt^2$ es la aceleración y \mathbf{F}_i es la fuerza que actúa sobre el átomo debida a las demás componentes del sistema. La dinámica molecular es un método determinista, pues al saber el conjunto de posiciones y velocidades iniciales, la evolución temporal del sistema está completamente determinada por la integración de las ecuaciones de movimiento. En términos más pictóricos, los átomos se moverán en la computadora topándose unos contra otros y vagando a su alrededor, todo esto gobernado por las fuerzas de interacción resultantes (Pang 2010). En este sentido, las simulaciones de dinámica molecular se pueden usar para determinar la estructura de un sistema mediante lo que se conoce como recocido simulado o *simulated annealing*.

En una simulación de dinámica molecular, las fuerzas son originadas como el gradiente del potencial con el cual se modela la interacción de los átomos,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) . \quad (2.34)$$

Si las fuerzas se obtienen directamente de cálculos mecánico-cuánticos de la estructura electrónica, como es el caso de DFT, no se requieren parámetros empíricos y por lo tanto se elimina la necesidad de elegir una forma funcional para $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, pero generalmente requiere de más recursos computacionales además de tener que elegir algunos otros parámetros atómicos. Esta forma contiene implícita la presencia de una ley de conservación de la energía total $E = K + V$, donde K es la energía cinética instantánea. En la dinámica molecular *ab initio* aquí presentada se calculan las fuerzas cuánticamente, lo que da lugar a las llamadas “fuerzas cuánticas”, las cuales se obtienen de una diferenciación directa de la funcional de Harris. Una vez determinadas las fuerzas interatómicas en el sistema, el problema principal es transformar la ecuación diferencial (2.34) en una ecuación de diferencias finitas que pueda ser resuelta iterativamente. Para esto, el tiempo se *discretiza* en una red finita, en donde, a la diferencia entre puntos consecutivos se le conoce como tiempo por paso de simulación Δt o *time step*. Para esto, se escoge un incremento de tiempo lo suficientemente pequeño como para suponer que la aceleración es constante y entonces obtener numéricamente las velocidades de cada partícula, al integrar las aceleraciones respectivas, y finalmente conseguir las nuevas posiciones asignadas a cada partícula. Los intervalos de tiempo, correspondientes al paso de integración en la evolución del sistema, son del orden de femtosegundos.

Como vemos, el motor del programa de dinámica molecular es su algoritmo de integración temporal, el cual está basado en métodos de diferencias finitas, donde el tiempo es discretizado en una red finita siendo Δt la unidad mínima. Si se conocen las posiciones y algunas de sus derivadas temporales al tiempo t , el esquema de integración da estas mismas variables a un tiempo posterior $t + \Delta t$. Por iteración del proceso, la evolución temporal del sistema se puede seguir para tiempos largos.

Existen varios posibles algoritmos para resolver las ecuaciones de movimiento. Un algoritmo de integración temporal, que se usa con mucha frecuencia, es probablemente el algoritmo de Verlet (Verlet 1967). La idea básica es escribir dos expansiones de Taylor de tercer orden para las posiciones $\mathbf{r}(t)$, una que avanza $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ y otra que retrocede $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ en el tiempo, todo esto en términos de las velocidades, las aceleraciones, y una tercera derivada de \mathbf{r} con respecto a t , y que al sumarlas resulta en la forma básica del algoritmo.

La combinación de la dinámica molecular y *DFT* en la aproximación de Lin y Harris (Lin & Harris 1993) se lleva a cabo cuando se toma como punto de partida la funcional de Harris E_H . Ésta, íntimamente relacionada con la funcional de Khon y Sham, tiene algunas ventajas sobre Khon y Sham si es que la base que se usa para resolver la ecuación de tipo Schrödinger de una sola partícula consiste de orbitales localizados. Una de las ventajas es que E_H es estacionaria a la misma densidad del estado base que para E_{KS} pero, a diferencia de la funcional de Khon y Sham, se le puede asignar un valor para una densidad arbitraria; en particular, una densidad construida como la suma de las densidades de sitio con simetría esférica centradas en los átomos, lo que simplifica tremendamente el costo de computacional.

2.3 Relaciones importantes de los electrones en los metales

Dado que las propiedades que se analizarán en este trabajo están ligadas al comportamiento de los electrones y su interacción con la estructura del material, a continuación se dará un breve compendio de las relaciones que se consideran importantes para el tratamiento de éstos como argumenta Girmvall (Girmvall 1981).

Consideremos un gas uniforme de electrones n libres en un ambiente de carga positiva de volumen V . Generalmente se usa el parámetro adimensional r_s en lugar de n , en donde r_s es el radio de una esfera de volumen V/N_e , en unidades del radio de Bohr a_0 ($a_0 = \hbar^2 / (me^2) = 0.529 \times 10^{-10}$ m). Aquí, N_e es el número total de electrones y V es el volumen del sistema. Así, podemos expresar n y r_s como

$$n = \frac{N_e}{V}, \quad (2.35)$$

y

$$r_s^3 = \frac{3V}{4\pi N_e a_0^3} = \frac{3}{4\pi n a_0^3}. \quad (2.36)$$

El volumen atómico es $\Omega_a = V/N$ donde N es el número total de iones. Si el ambiente en el que están inmersos los electrones (*jellium*) representa un metal con una valencia iónica Z , entonces tendremos

$$\Omega_a = Z/n. \quad (2.37)$$

Dado lo anterior, podemos expresar el número de onda de Fermi k_F , el momento de Fermi $p_F = \hbar k_F$, la velocidad de Fermi $v_F = p_F/m$ y la energía de Fermi $E_F = p_F^2 / 2m$ como

$$k_F (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (2.38)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (2.39)$$

En un cristal real, las unidades de celda en el espacio real y recíproco son poliedros, por lo que resulta conveniente reemplazarlos con esferas con el mismo volumen que estas celdas unitarias. Así, definimos la esfera de Wigner-Seitz como aquella cuyo radio es r_{WS} definido en la siguiente relación, y tomando en cuenta lo antes dicho

$$\frac{4}{3} \pi r_{WS}^3 = \Omega_a. \quad (2.40)$$

Análogamente, definimos la esfera de Debye en el espacio recíproco como aquella cuyo radio es q_D

$$\frac{4}{3} \pi q_D^3 = (2\pi)^3 / \Omega_a . \quad (2.41)$$

De lo anterior se sigue que

$$(k_F r_{WS})^3 = 9\pi Z / 4 , \quad (2.42)$$

y por lo tanto

$$k_F = (\frac{1}{2} Z)^{1/3} q_D . \quad (2.43)$$

La longitud de apantallamiento de Thomas-Fermi $1/k_s$ caracteriza el apantallamiento de una carga puntual positiva Z inmersa en un gas de electrones. Sin este apantallamiento, el campo eléctrico a una distancia r es $V_0 = Ze/r$ pero, de acuerdo con la teoría semiclásica de Thomas-Fermi, el gas de electrones redistribuye y reduce el campo de tal forma que

$$V(r) = \frac{Ze}{r} e^{-rk_s} , \quad (2.44)$$

en donde

$$k_s^2 = \frac{4}{\pi} \frac{me^2}{\hbar^2} (3\pi^2 n)^{1/3} = \frac{4}{\pi} \frac{k_F}{a_0} = 6\pi \frac{ne^2}{E_F} . \quad (2.45)$$

2.3.1 La densidad de estados electrónicos

Del espacio k a las integrales de energía. 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 $E_\xi(\mathbf{k})$, donde ξ denota la banda. Digamos que $E(\mathbf{k})$ o $E_{\mathbf{k}}$ es la energía de un electrón cuyo vector de onda es \mathbf{k} . También se debería añadir un índice para el espín y otro para la banda electrónica pero por cuestiones de brevedad serán suprimidos,

$$\sum_{\mathbf{k}, \text{spin}} (...) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int (...) d^3 \mathbf{k} , \quad (2.46)$$

en donde el factor $2V$ viene de sumar sobre las dos direcciones de espín y (...) denota una cantidad arbitraria. A veces es conveniente escribir la integral en la ecuación (2.46) en términos de la energía $E(\mathbf{k})$ como variable de integración, así, para sistemas isotrópicos la integral queda

$$\sum_{\mathbf{k}, \text{spin}} (...) = 2 \int (...) N(E) dE . \quad (2.47)$$

En donde $N(E)$ es la densidad de estados electrónica para una dirección de espín,

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \delta(E_{\mathbf{k}} - E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{S_E} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} . \quad (2.48)$$

La última integral es en el espacio recíproco sobre la superficie S_E para la cual $E(\mathbf{k}) = E$. En un sistema anisotrópico, podemos definir una densidad de estados dependiente de la dirección $N(E; \mathbf{k})$ como sigue

$$N(E; \mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^3}{\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})} . \quad (2.49)$$

Entonces,

$$\sum_{\mathbf{k}, \text{spin}} (...) = 2 \int dE \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}}}{4\pi} (...) N(E; \mathbf{k}) dE . \quad (2.50)$$

$N(E)$ para electrones libres. Para electrones libres $|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| = \hbar^2 k / m$ y $dS = k^2 d\Omega_{\mathbf{k}}$, entonces la ecuación (2.48) queda como

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{mk}{\hbar^2} , \quad (2.51)$$

o también

$$N(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} . \quad (2.52)$$

Algunas veces la densidad de estados se da en términos de cada átomo de la siguiente manera

$$N_a(E_F) = N(E)/N . \quad (2.53)$$

Así, al nivel de Fermi tenemos

$$N_a(E) = \frac{Z}{2\pi^2} \frac{mk_F}{n\hbar^2} = \frac{3Z}{4} \frac{1}{E_F} . \quad (2.54)$$

2.3.2 Transformaciones integrales

Al tratar problemas de interacción electrón-fonón uno encuentra regularmente integrales sobre estados electrónicos iniciales \mathbf{k} y estados finales \mathbf{k}' , ambos sobre la superficie de Fermi, lo cual deja la siguiente relación

$$I = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \delta(E_{\mathbf{k}} - E_F) \int d^3\mathbf{k}' \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_F) (...) . \quad (2.55)$$

Cuando las bandas de energía electrónica son esféricamente simétricas y cuando la cantidad (...) no depende de \mathbf{k} o \mathbf{k}' por separado pero si de la cantidad $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$, las integrales se pueden simplificar haciendo el cambio de variable $2q dq = 2k_F^2 \sin(\theta) d\theta$. Así, usando las integrales en las ecuaciones (2.48) y (2.50) tenemos

$$\begin{aligned} I &= N(E_F) \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} (\dots) = N(E_F) \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}}}{4\pi} N(E; \mathbf{k}) (\dots) \\ &= [N(E_F)]^2 \int_0^{2k_F} \frac{q dq}{2k_F^2} (\dots). \end{aligned} \quad (2.56)$$

2.3.3 Funciones termodinámicas

Las propiedades termodinámicas de conducción electrónica se obtienen si consideramos a los electrones como un gas de Fermiones con energía $E(\mathbf{k})$ y una función de distribución de Fermi-Dirac de la forma $f \equiv f(E_{\mathbf{k}})$;

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu) / k_B T] + 1}, \quad (2.57)$$

en donde μ es el potencial químico, el cual es dependiente de la temperatura $\mu = \mu(T)$, y es determinado por la conservación del número total de electrones N_e ,

$$2 \int_0^{\infty} N(E) f(E) dE = N_e. \quad (2.58)$$

Si se desprecian los efectos de la temperatura, esto es, $T \ll T_F$ y $N(E)$ varía muy suavemente como función de la energía cerca del nivel de Fermi, además, si se toma $\mu(T) = \mu(T=0) = E_F$, la ecuación (2.58) nos da una energía de la forma

$$E = 2 \int_0^{\infty} E N(E) f(E) dE, \quad (2.59)$$

de lo cual se sigue que la capacidad calorífica del gas de electrones es

$$\begin{aligned} C_e &= \frac{\partial E}{\partial T} = 2 \int_0^{\infty} (E - E_F) N(E) \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE \\ &= 2k_B^2 T \int_0^{\infty} \frac{(E - E_F)}{(k_B T)^2} N(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial T} \right), \end{aligned} \quad (2.60)$$

y si además tenemos que $N(E)$ varía lentamente como función de E cerca de E_F tenemos

$$C_e = \frac{2}{3} \pi^2 N(E_F) k_B^2 T. \quad (2.61)$$

2.1 Relaciones importantes de las vibraciones en los metales

Al igual que con los electrones, los modos normales de vibración de la estructura de un material están ligados con sus propiedades superconductoras, por lo que a continuación se describen las relaciones que, para los fonones, se consideran importantes para el tratamiento posterior de este trabajo. [A continuación extraído de (Grimvall 1981)]

2.1.1 La matriz dinámica

Por simplicidad consideraremos una red monoatómica con masa atómica M . Las posiciones instantáneas para el j -ésimo átomo $\mathbf{R}_j(t)$ estarán dadas al tiempo t para un pequeño desplazamiento $\mathbf{u}_j(t)$ desde la posición de equilibrio \mathbf{R}_j^0 , así:

$$\mathbf{R}_j(t) = \mathbf{R}_j^0 + \mathbf{u}_j(t) . \quad (2.62)$$

Si expandimos en serie de Taylor la energía total del cristal U en términos de las potencias de los desplazamientos \mathbf{u}_j^α tendremos,

$$U = U_0 + \sum_j \sum_\alpha U'_\alpha(\mathbf{R}_j^0) u_j^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i^0; \mathbf{R}_j^0) u_i^\alpha u_j^\beta , \quad (2.63)$$

donde \mathbf{u}_j^α es la α -ésima componente en coordenadas cartesianas, U_0 es la energía de equilibrio estático y

$$U'_\alpha(\mathbf{R}_j^0) = \frac{\partial U}{\partial u_j^\alpha} , \quad (2.64)$$

$$U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i^0; \mathbf{R}_j^0) = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} , \quad (2.65)$$

donde las derivadas anteriores fueron evaluadas en la posiciones de equilibrio de los átomos. Si pedimos invariancia ante traslaciones debemos requerir que

$$U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i; \mathbf{R}_j) = U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j; \mathbf{R}_i) = U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i; 0) \equiv U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) , \quad (2.66)$$

y también que

$$\sum_j U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j; 0) = 0 , \quad (2.67)$$

Así, la ecuación de movimiento está dada por

$$M \frac{\partial^2 u_i^\alpha}{\partial t^2} = \sum_j \sum_\beta U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0) u_j^\beta, \quad (2.68)$$

La cual comúnmente se resuelve por una transformación a coordenadas normales $Q(\mathbf{q})$ definida por

$$u_j^\alpha = \frac{1}{\sqrt{MN}} \sum_{\mathbf{q}} Q(\mathbf{q}) \varepsilon^\alpha(\mathbf{q}) \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j^0). \quad (2.69)$$

N es el número total de átomos en la red, \mathbf{q} es un vector de onda en la primera zona de Brillouin, ε es un vector unitario. En las nuevas coordenadas $Q(\mathbf{q})$ la ecuación de movimiento toma la forma

$$\frac{\partial^2 Q(\mathbf{q})}{\partial t^2} \varepsilon^\alpha(\mathbf{q}) = -Q(\mathbf{q}) \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \varepsilon^\beta(\mathbf{q}). \quad (2.70)$$

Los elementos $D_{\alpha\beta}$ definen la matriz dinámica y están relacionados con la interacción del potencial U de la siguiente forma:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \sum_j U''_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_j^0) \exp[-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j^0]. \quad (2.71)$$

El cuadrado de las frecuencias de los fonones son los valores propios de la matriz dinámica,

$$\omega^2(\mathbf{q}) \varepsilon^\alpha(\mathbf{q}) = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \varepsilon^\beta(\mathbf{q}). \quad (2.72)$$

Existen tres valores propios con sus respectivos vectores con $\xi = 1, 2, 3$ y, por lo tanto, también existen tres coordenadas normales $Q(\mathbf{q}, \xi)$, una por cada \mathbf{q} . Los valores propios son ortogonales y normalizados y se escriben de la siguiente forma

$$\omega^2(\mathbf{q}, \xi) = \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \varepsilon^\alpha(\mathbf{q}, \xi) \varepsilon^\beta(\mathbf{q}, \xi). \quad (2.73)$$

Al hacer cálculos para las frecuencias de los fonones de un sistema real, se asume generalmente que el potencial total U es una suma de potenciales U_p entre los átomos, los cuales son centrales y entre pares de partículas. Lo anterior lo escribimos de la siguiente manera:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_p(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|). \quad (2.74)$$

Así, la matriz dinámica se simplifica a la siguiente expresión

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \sum_j' \left[1 - \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) \right] \frac{\partial^2 U_p}{\partial x^\alpha \partial x^\beta}. \quad (2.75)$$

\sum_j' denota una suma en donde se omite el término $\mathbf{R}_j = 0$ y la derivada de U_p se toma sobre las posiciones de equilibrio de los átomos. La forma escrita en la ecuación (2.75) es conveniente solo para fuerzas de corto alcance, esto es, cuando solo se toman en cuenta las contribuciones de los vecinos más cercanos. Para tomar en cuenta las fuerzas de largo alcance es mejor trabajar con la transformada de Fourier de la ecuación (2.74), así, dejamos que el argumento en U_p distinga entre el potencial de pares en el espacio real ($U_p(\mathbf{R})$) y su transformada de Fourier ($U_p(\mathbf{q})$), de manera similar para la matriz dinámica $U_{\alpha\beta}$. Así podemos escribir

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{G}} \left[(\mathbf{G} + \mathbf{q})^\alpha (\mathbf{G} + \mathbf{q})^\beta U_p(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|) - \mathbf{G}^\alpha \mathbf{G}^\beta U_p(|\mathbf{G}|) \right], \quad (2.76)$$

donde \mathbf{G} es un vector en la red recíproca.

Bajo ciertas direcciones de simetría, las vibraciones de la red son estrictamente modos longitudinales o modos transversales ($\varepsilon(\mathbf{q}, \xi)$) ya sean paralelos o perpendiculares a \mathbf{q} . En este caso, las frecuencias de los fonones se pueden obtener directamente de la ecuación (2.73) sin necesidad de una diagonalización explícita de la ecuación de valores propios. Como ejemplo, para la dirección $[100]$ en una red cúbica se encuentra que

$$\omega^2(\mathbf{q}, \xi) = \sum_{\xi} D_{\xi\xi}(\mathbf{q}), \quad (2.77)$$

y, si se combina con la ecuación (2.76), se obtiene

$$\sum_{\xi} \omega^2(\mathbf{q}, \xi) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{G}} \left[(\mathbf{G} + \mathbf{q})^2 U_p(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|) - \mathbf{G}^2 U_p(|\mathbf{G}|) \right], \quad (2.78)$$

En esta teoría se toma en cuenta que solo hay un átomo por celda unitaria, la generalización para redes con más de un átomo por celda unitaria, o una gran cantidad de átomos es directa. Cuando sea relevante, el índice ξ en $\omega(\mathbf{q}, \xi)$ y $\varepsilon(\mathbf{q}, \xi)$ no solo se referirá a la polarización de los modos acústicos, sino también para distinguir entre las ramas acústica y óptica.

2.1.2 Fonones como un gas de Bose-Einstein

Para muchas propiedades termodinámicas de las vibraciones de la red, la única caracterización importante de los estados propios de vibración de la red es la vDOS o $F(\omega)$, definida como sigue

$$\begin{aligned}
F(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{N} \sum_{\xi} \int d^3\mathbf{q} \delta(\omega(\mathbf{q}, \xi) - \omega) \\
&= \frac{\Omega_a}{(2\pi)^3} \sum_{\xi} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}, \xi)|},
\end{aligned} \tag{2.79}$$

en donde la integral sobre $d^3\mathbf{q}$ está restringida a la primera zona de Brillouin y la integral de superficie dS es sobre la superficie en la zona de Brillouin para la cual $\omega(\mathbf{q}, \xi) = \omega$. Para una red en donde hay un solo átomo por celda unitaria, $F(\omega)$ debe ser normalizada, esto es

$$\int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) d\omega = 3N. \tag{2.80}$$

Las vibraciones en una red cristalina se pueden considerar como un gas de fonones independientes que obedecen la estadística de Bose-Einstein, esto es, con un número de ocupación

$$n(\omega(\mathbf{q}, \xi)) = n(\mathbf{q}, \xi) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega(\mathbf{q}, \xi)/k_B T] - 1}, \tag{2.81}$$

así, la energía total E tiene la forma

$$E = \sum_{\mathbf{q}, \xi} \left[\frac{1}{2} + n(\mathbf{q}, \xi) \right] \hbar\omega(\mathbf{q}, \xi) = N \int_0^{\omega_{\max}} \left[\frac{1}{2} + n(\omega) \right] \hbar F(\omega) d\omega. \tag{2.82}$$

La capacidad calorífica $C = \partial E / \partial T$ a altas temperaturas es

$$C = Nk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 + \frac{1}{240} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^4 + \dots \right] F(\omega) d\omega. \tag{2.83}$$

Una expresión útil para la entropía S es

$$S = k_B \sum_{\mathbf{q}, \xi} \left\{ [1 + n(\mathbf{q}, \xi)] \ln [1 + n(\mathbf{q}, \xi)] - n(\mathbf{q}, \xi) \ln n(\mathbf{q}, \xi) \right\}, \tag{2.84}$$

y a altas temperaturas

$$S = Nk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left[1 + \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) + \frac{1}{24} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^2 + \dots \right] F(\omega) d\omega. \tag{2.85}$$

En mecánica clásica, las energías cinética y potencial promediadas en el tiempo para un oscilador armónico son iguales. Un resultado similar se encuentra para la mecánica cuántica, en donde los valores esperados para las energías cinética y potencial son iguales para cada valor propio en el caso del oscilador. Se sigue inmediatamente que el promedio del cuadrado de la amplitud de las vibraciones en una red cúbica es

$$\begin{aligned}
\langle u^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \xi} \left[\frac{1}{2} + n(\mathbf{q}, \xi) \right] \frac{\hbar \omega(\mathbf{q}, \xi) / 2}{M \omega^2(\mathbf{q}, \xi) / 2} \\
&= \int_0^{\omega_{\max}} \left[\frac{1}{2} + n(\omega) \right] \frac{\hbar}{M \omega} F(\omega) d\omega,
\end{aligned} \tag{2.86}$$

y en el límite de altas temperaturas

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{M} \int_0^{\omega_{\max}} \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 + \dots \right] \frac{F(\omega)}{\omega^2} d\omega. \tag{2.87}$$

2.1.3 Los momentos en la vDOS y las temperaturas de Debye

Toda la información contenida en $F(\omega)$ se puede sintetizar introduciendo los momentos de la distribución de frecuencias μ_n , definidos de la siguiente manera,

$$\mu_n = \frac{\int_0^{\omega_{\max}} \omega^n F(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) d\omega}. \tag{2.88}$$

Para propósitos prácticos, es conveniente definir la frecuencia de corte de Debye $\omega_D(n)$, la cual, tomando el modelo de Debye arroja un momento igual al obtenido en la ecuación (2.88) para el espectro fonónico y tiene la siguiente forma,

$$\omega_D(n) = \left(\frac{n+3}{3} \mu_n \right)^{1/n}, \tag{2.89}$$

y está definida para $n > -3$ y $n \neq 0$, y para $n = 0$ la definición es la siguiente

$$\omega_D(0) = \exp \left[\frac{1}{3} + \frac{\int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) \ln(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) d\omega} \right]. \tag{2.90}$$

De ésta manera también podemos definir las temperaturas de Debye $\theta_D(n)$ en términos de cada momento de la distribución tomando que $k_B \theta_D(n) = \hbar \omega_D(n)$.

2.2 Relaciones importantes en la interacción electrón-fonón y la superconductividad

Comúnmente se puede escribir la capacidad calorífica total de un metal no magnético a bajas temperaturas como sigue

$$C = C_e + C_{ph} = \gamma T + AT^3, \quad (2.91)$$

en donde C es la capacidad calorífica total por mol, C_e es la capacidad calorífica electrónica para un gas de electrones libres y C_{ph} la capacidad calorífica relacionada con las vibraciones de la red; la constante γ se puede escribir de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 N_A m}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}, \quad (2.92)$$

en donde N_A es el número de Avogadro, m es la masa del electrón y n es el número de electrones por unidad de volumen. También es conveniente expresar γ en términos de un metal real, esto es, proporcional al promedio de la masa electrónica de la banda en el nivel de Fermi,

$$\gamma = \frac{N(E_F)}{N^\circ(E_F)} \gamma^\circ = \frac{m_b}{m} \gamma^\circ. \quad (2.93)$$

En donde el superíndice $^\circ$ denota el valor para electrones libres y $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi E_F .

En la parte vibracional de la ecuación (2.91), AT^3 , podemos expresar A como

$$A = \frac{12}{5} \pi^4 k_B N_A \theta_D^{-3}, \quad (2.94)$$

que se sigue si se supone el límite en el que $T \ll \theta_D$ si capacidad calorífica de la red C_D sigue el modelo de Debye y cuya temperatura de Debye es θ_D ,

$$C_D = 9k_B N_A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.95)$$

en donde la forma de la función viene dada por el cambio de variable $x = \hbar\omega / k_B T$.

Tomando el cociente de los valores experimentales y los valores de la teoría de electrones libres para γ , podemos definir la masa térmica efectiva electrónica m_{th} como

$$m_{\text{th}} = \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma^{\circ}} m . \quad (2.96)$$

Al tomar el cociente entre m_{th} (medida experimentalmente a partir de los valores de θ_D) y el valor promedio de la masa electrónica de la banda en el nivel de Fermi, definida en la ecuación (2.93) como m_b , se puede ver que esta razón difiere mucho de 1, que es el valor que se esperaría si es que se toman en cuenta metales que obedecen la teoría del electrón libre. Esta discrepancia surge al no tomar en cuenta ciertas correcciones como las referidas al acoplamiento electrón-fonón (e-ph) y teoría de muchos cuerpos, y se corrige al tomar en cuenta un factor $1 + \lambda$ que mejora a m_b , a éste se le llama factor de corrección electrón-fonón de la masa (*electron-phonon mass enhancement factor*); de esta forma

$$m_{\text{th}} = m_b(1 + \lambda) , \quad (2.97)$$

y por lo tanto

$$\gamma = \gamma_b(1 + \lambda). \quad (2.98)$$

Con esta corrección se pueden calcular los valores más precisos para la capacidad calorífica a bajas temperaturas, tomando en cuenta que el valor de λ es una función de esta variable y tiende a 0 en el límite de altas temperaturas ($T \geq \theta_D / 2$). El valor de λ no es muy sensible a la presencia de impurezas en sistemas metálicos, lo que hace que varíe muy lentamente como función de la concentración en las aleaciones.

Una relación importante para λ cuando $T=0$ K es

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\alpha^2 F(\omega) d\omega}{\omega} , \quad (2.99)$$

en donde $\alpha^2 F(\omega)$ es la llamada función de acoplamiento *e-ph* de Eliashberg. La notación se elige debido a que podemos considerar esta función como el producto de una función de acoplamiento efectivo electrón-fonón $\alpha^2(\omega)$ que involucra a los fonones de energía $\hbar\omega$ y a la densidad de estados vibracionales $F(\omega)$.

2.2.1 La temperatura de transición superconductora

La teoría BCS [Bardeen, Cooper y Schrieffer, (Bardeen et al. 1957)] relaciona la temperatura de transición superconductora T_c con una energía fonónica típica $k_B\theta_D$, un potencial de apareamiento V que ocurre entre electrones de conducción de momento opuesto (\mathbf{k}' , $-\mathbf{k}$) y la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi $N(E_F)$ por dirección de spin. El resultado de este trabajo conduce a la relación

$$T_c = 1.13\theta_D \exp\left[-\frac{1}{N(E_F)V}\right]. \quad (2.100)$$

En donde el potencial de apareamiento V tiene una parte atractiva originada por las interacciones $e-ph$ y una parte repulsiva debida a la interacción electrón-electrón ($e-e$). En el límite de interacción débil $e-ph$, podemos aproximar el término $N(E_F)V$ de la siguiente manera

$$N(E_F)V = \lambda - \mu^*, \quad (2.101)$$

en donde λ es el parámetro de corrección para la masa y μ^* es el parámetro de interacción repulsiva $e-e$ donde este último por lo regular toma valores de ~ 0.1 . En una aproximación más realista, T_c tiene una relación muy estrecha con $\alpha^2 F(\omega)$, y como en general la función de acoplamiento no se conoce lo que se hace es dar relaciones aproximadas entre T_c y alguna clase de promedio de $\alpha^2 F(\omega)$, como lo es λ . La más famosa de estas aproximaciones es la fórmula de McMillan (McMillan 1968) que se escribe de la siguiente forma

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*}\right]. \quad (2.102)$$

2.2.2 Los momentos para la distribución de Eliashberg

Podemos definir a la función generadora de momentos para la distribución de Eliashberg como

$$\langle \omega^n \rangle \equiv \frac{\int_0^{\omega_{\max}} \omega^n \frac{\alpha^n F(\omega)}{\omega} d\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^n F(\omega)}{\omega} d\omega} = \frac{2 \int_0^{\omega_{\max}} \omega^n \frac{\alpha^n F(\omega)}{\omega} d\omega}{\lambda}. \quad (2.103)$$

Así, el promedio de las frecuencias $\bar{\omega}_n$ se define como

$$\bar{\omega}_n \equiv \langle \omega^n \rangle^{1/n}. \quad (2.104)$$

También podemos definir

$$\bar{\omega}_{\log} \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\langle \omega^\varepsilon \rangle^{1/\varepsilon} \right] = \exp\left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln(\omega) d\omega \right], \quad (2.105)$$

esta relación es análoga a la ecuación (2.90) para $F(\omega)$.

Capítulo 3. Los elementos de estudio

3.1 El bismuto

El bismuto (*Bi*) es un elemento del grupo V A 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 aún 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.

3.1.1 Estructura del bismuto.

En su estado cristalino, en general, los elementos del grupo V A 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 3.2a**)]. Esto se expresa por la elevación o depresión de otros átomos fuera del plano donde se fija un átomo de referencia (**Figura 3.2b**).

Al menos en el *Bi* cristalino, cada átomo se enlaza con una cierta componente covalente, al menos 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* (Borg & Dienes 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).

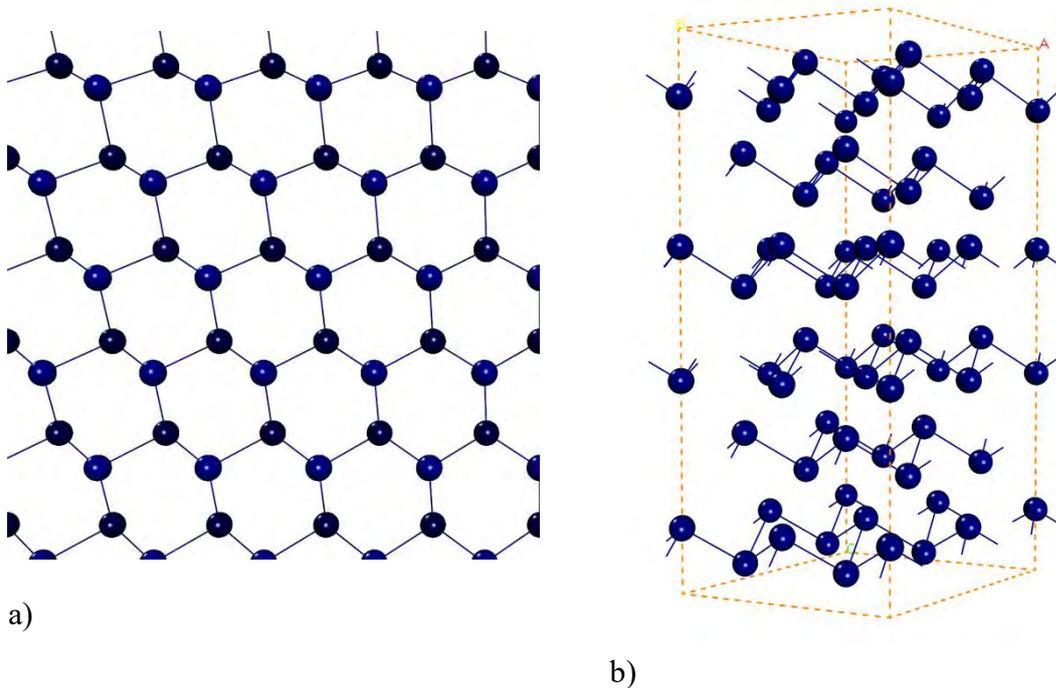


Figura 3.2: Estructura característica de doble capa de los elementos *As*, *Sb* y *Bi*. En a) se muestran los arreglos de hexágonos plegados que forman los enlaces intracapa en una vista perpendicular al plano de la bicapa y en b) se muestra los enlaces intercapa en una vista paralela al plano de la 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 3.3**). 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 (Hofmann 2006). 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).

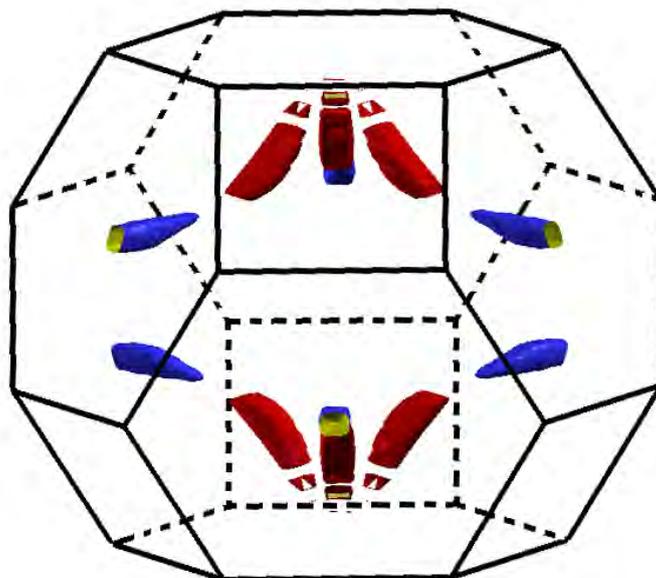


Figura 3.3: Esquema ilustrativo para la superficie de Fermi en el bismuto cristalino proporcionada por el Dr. Pablo de la Mora calculada con el código Wien2K (Schwarz & Blaha 2003).

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 sería 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 & Mermin 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 meta-estable amorfa en el *Bi* se relaciona con la aparición de su fase superconductor (Fujime 1966). Con el propósito de contrastar, a continuación se tratarán las características estructurales más relevantes en el bismuto amorfo observadas por los experimentos.

3.1.2 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-Pinzón 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 se basa 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. Sus resultados muestran que a 4 Å hay ocho átomos y que los picos significativos se encuentran en 3.2 Å y 6.7 Å, y las deficiencias en 5.3 Å y 7.7 Å. Se muestra la RDF obtenida por Chamberlain en la **Figura 3.4** y los datos correspondientes en la **Tabla 3.1** al final de la sección.

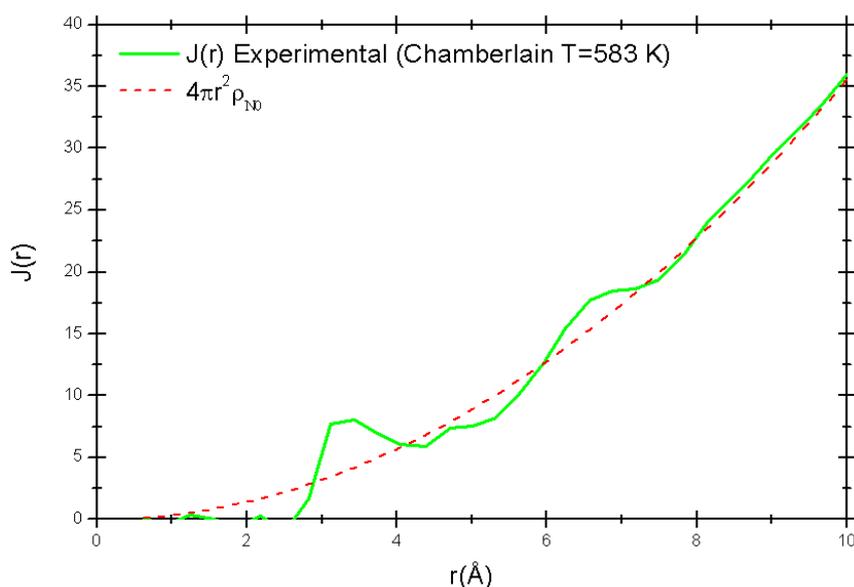


Figura 3.4 RDF experimental obtenida por Chamberlain (Chamberlain 1950) a una temperatura de 583 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base ρ_{N_0} .

ii) Takagi 1955

Takagi (Takagi 1956) 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 637 K al cual se le hace disminuir la temperatura para solidificar la muestra. Se vuelve a calentar a 637 K para después enfriar, pero muy gradualmente y así obtener las muestras en su estado sobreenfriado. Takagi reporta que para una temperatura de 383 K se observan cuatro picos en 3.3 Å, 4.5 Å, 5.5 Å y 6.5 Å (**Figura 3.5**) 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.

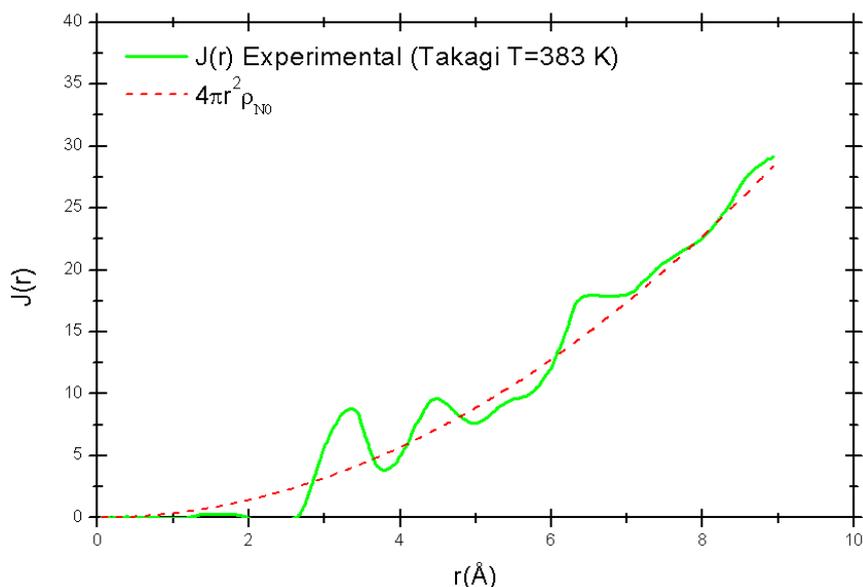


Figura 3.5: RDF experimental obtenida por Takagi (Takagi 1956) a una temperatura de 583 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base ρ_{N_0} .

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 4.2 K, donde se hace incidir un haz de electrones para caracterizar la película.

Fujime encuentra que las posiciones de los picos principales se localizan en 3.28 Å, 4.5 Å y 6.5 Å 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 sobre enfriadas. En resumen, los resultados obtenidos por Fujime se muestran en la **Tabla 3.1** y la **Figura 3.6**.

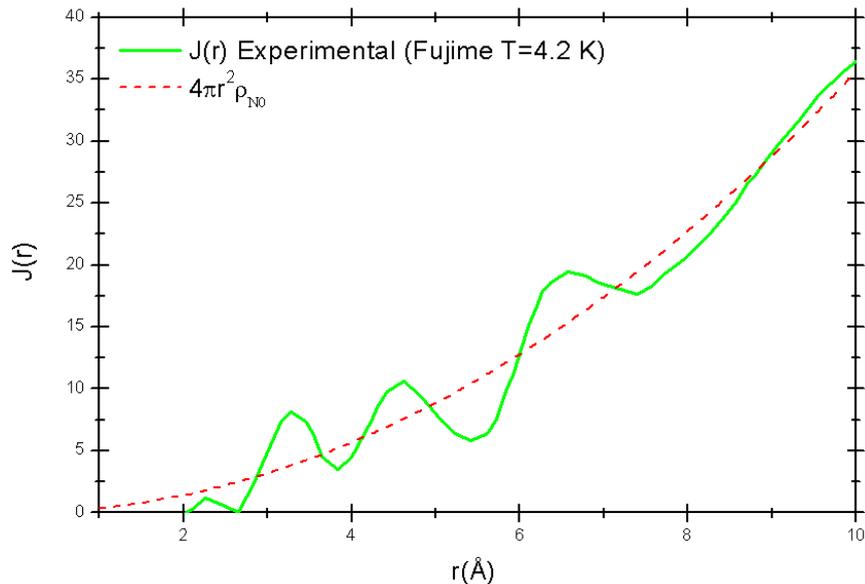


Figura 3.6: RDF experimental obtenida por Fujime. (Fujime 1966) para una temperatura de 4.2 K. La línea punteada se refiere a la densidad numérica base.

iv) Richter 1969

Richter (Richter 1969) determina la RDF reducida $G(r)$ para una muestra de *a-Bi* sólido basándose en los datos obtenidos en el trabajo de Buckel (Buckel & Hilsch 1954). Por su parte, Buckel obtiene el patrón de difracción depositando una película de bismuto en un sustrato a 4.2 K 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).

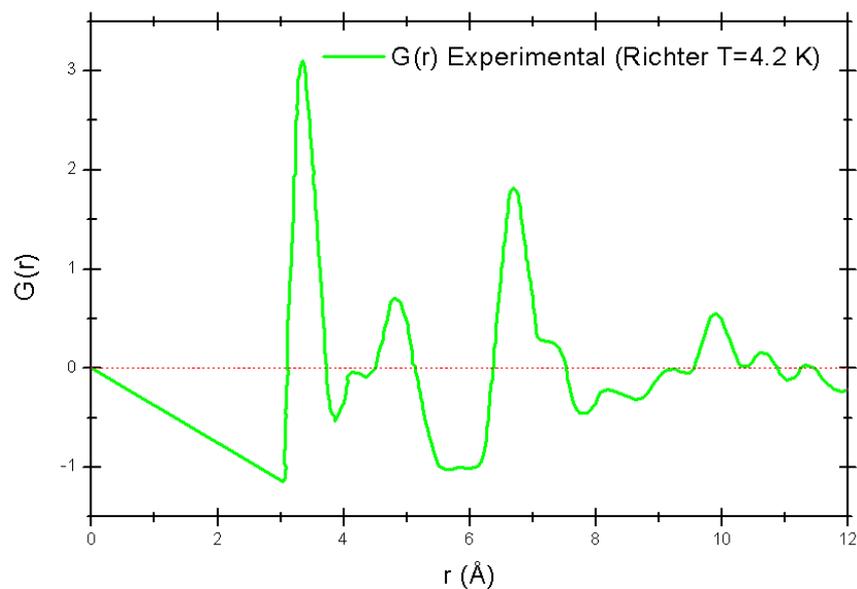


Figura 3.7: RDF experimental obtenida por Richter (Richter 1969) a partir del trabajo experimental de Buckel para una temperatura de 4.2 K.

Con esto argumenta que el análisis de distribución radial que hace este autor junto con Steeb (Richter & Breitling 1958), sugiere que el estado de agregación atómica en la fase meta-estable (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 3.32 Å y el número de coordinación estimado es de 6.7.

Como se puede observar (*Tabla 3.1*), 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.

Todos los resultados anteriores se resumen en la *Tabla 3.1*.

Autor	Estado de la muestra	Temperatura (K)	Primer pico		Distancia al segundo pico (Å)	Distancia al Tercer pico (Å)	PPR (adimensional)
			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)	1.36
Fujime (E)	Sólido amorfo	4.2	3.28	5.1-5.6	4.5	6.5	1.37
Richter (E)	Sólido amorfo	4.2	3.32	6.7	4.7	6.7	1.26

Tabla 3.1: 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. Se muestra el cálculo del PPR hecho en este trabajo para cada trabajo experimental consultado

A continuación se presentan algunas propiedades de las impurezas con las que se contaminarán las superceldas de *a-Bi*. Dado que el porcentaje de impureza no rebasa el 12% para este trabajo, solo se mencionarán las propiedades más importantes de las impurezas, cuando éstas fueron encontradas.

3.2 El plomo

El plomo (*Pb*) es el elemento 82 de la tabla periódica y forma parte de los llamados metales pesados, se encuentra en el grupo **IV A** y tiene un peso atómico de 207.2 g/Mol. En estado cristalino tiene una estructura cúbica centrada en las caras ($Fm\bar{3}m$), tiene una densidad de 11.34 g/cm³ y su punto de fusión es 600.6 K. Es un metal muy utilizado en la industria pues forma aleaciones con muchos metales aunque es un metal muy tóxico. A decir de Burriel (Burriel Martí et al. 2006) *Pb* se encuentra muy rara vez en estado elemental y se presenta comúnmente en la naturaleza en sulfuros, carbonatos, fosfatos, vanadatos, arseniatos, cromatos, molibdatos y wolframatos, siendo los dos últimos los menos abundantes. Debido a que el *Pb* es un producto directo de la desintegración radiactiva del uranio y del torio, también se le puede encontrar en minerales de éstos

últimos. La mayoría de los minerales que contienen *Pb* generalmente tienen menos del 10% y en el proceso de separación se pueden extraer zinc, cadmio y bismuto como subproductos (Sutherland et al. 2005). El *Pb* es considerado como un metal, aunque es el peor conductor de electricidad. El plomo presenta superconductividad a una temperatura de 7.2 K en estado cristalino (Eisenstein 1954) y tiene una temperatura de Debye de $k_B\theta_D = 9.05$ meV (White & Geballe 1979).

Los elementos del grupo **IV A** tienen 4 electrones de valencia y, a excepción del *Pb*, tienen carácter predominantemente covalente, lo que los lleva a compartir sus electrones al formar enlaces como es el caso del carbono el silicio y el germanio. El *Pb* y el estaño son los elementos metálicos de este grupo; el estado de oxidación más estable para el *Pb* es +2 cuando forma compuestos dado que solo tiende a perder solo los electrones de la capa *6p* en vez de perder los éstos y los de la *6s* también (Chang 2007).

3.3 El talio

El Talio (*Tl*) es el elemento 81 de la tabla periódica, al igual que el *Pb*, también forma parte de los llamados elementos pesados, se encuentra en el grupo **III A** y tiene un peso atómico de 204.4 g/Mol. En estado cristalino tiene una estructura hexagonal compacta (*P63/mmc*) y tiene una densidad de 11.85 g/cm³ y su punto de fusión se encuentra en 577 K. Tiene varias aplicaciones en óptica, medicina y electrónica, así como también se utiliza en superconductores de alta temperatura. En estado puro presenta una T_c de 2.33 K y tiene una temperatura de Debye de $k_B\theta_D = 6.8$ meV (White & Geballe 1979).

Los elementos del grupo **III A** son, con excepción del germanio, semimetales; tienen 3 electrones de valencia y al moverse hacia abajo en el grupo, se encuentra que los elementos con valencia 1+ son más estables que los tienen valencia 3+ (Chang 2007).

3.4 El antimonio

El Antimonio (*Sb*) es el elemento 51 de la tabla periódica, al igual que el *Bi*, también se encuentra en el grupo **V A** y tiene un peso atómico de 121.8 g/Mol. En estado cristalino tiene una estructura romboedral y tiene una densidad de 6.697 g/cm³ y su punto de fusión se encuentra en 903.78 K y es muy venenoso.

Capítulo 4. Método e implementación

En trabajos anteriores (Mata-Pinzón 2008) se propusieron métodos para generar computacionalmente una estructura confiable del *a-Bi* y se obtuvieron sus propiedades para una supercelda de 64 átomos de bismuto (Mata Pinzón 2010). En dichos trabajos se siguieron los esquemas propuestos por nuestro grupo de trabajo poniendo en práctica simulaciones *ab initio* [ver (Valladares 2008)], pero modificando ligeramente ciertos procesos, en esta tesis se pondrán en práctica procesos similares para obtener una estructura de 216 átomos de bismuto amorfo (*a-Bi216*) verificando que las propiedades estructurales sean las adecuadas para poder así calcular las propiedades relacionadas con la superconductividad. Así mismo, se dopará dicha supercelda con *Pb*, *Tl*, y *Sb* para ver la variación de dichas propiedades para así tratar de deducir su influencia en la superconductividad del *a-Bi* y sus aleaciones.

Inicialmente se pretendía calcular directamente del modelo todas las propiedades relacionadas con la superconductividad, *i.e.* densidad de estados electrónicos (eDOS), vibracionales (vDOS) y la función de Eliashberg. Desafortunadamente, el cálculo de la última requiere un mapeo muy preciso de la superficie de Fermi, lo que provoca que el costo computacional se eleve más allá de los tiempos programados para este estudio. Se hicieron pruebas con los códigos ABINIT y Quantum Espresso tomando superceldas amorfas de bismuto de 64 átomos para tomar como punto de referencia con estos códigos y una vez obtenidos los parámetros, hacer las corridas de 216 átomos. Sin embargo, dado que la superficie de Fermi para un amorfo (si es que existe algo similar) deberá de ser disgregada, el mapeo de la superficie de Fermi requiere parámetros sumamente finos, aunado a que estos programas están diseñados para trabajar con sistemas simétricos, lo que elevó los tiempos y el costo computacional a rangos no permisibles. Lo anterior llevó a idear una manera de obtener la T_c de manera semi-empírica, esto es, conjuntar nuestros datos con los datos experimentales y así obtener propiedades requeridas bajo ciertas suposiciones. Así, a grandes rasgos, el proceder fue el siguiente

Como primer paso se construyó una supercelda cristalina (tipo diamante) de *Bi* con 216 átomos (*a-Bi216*) y una densidad de masa de 9.8 g/cm^3 , la cual es la densidad del cristal de Bi. Lo anterior, usando el código *FastStructure Simulated Annealing* (contenido en Cerius²) y basados en el método propuesto por Mata (Mata-Pinzón 2008).

Una vez obtenida la supercelda amorfa, se contaminó con *Pb*, *Sb* y *Tl* sustituyendo aleatoriamente los átomos a distintas concentraciones, después se optimizaron las estructuras con DMol³ para acoplar códigos y se calcularon las eDOS, vDOS para cada sistema.

Tomando en cuenta el trabajo de Chen *et al.* (Chen et al. 1969), en el cual se obtiene experimentalmente la función de Eliashberg para el *a-Bi* de manera experimental, y con la vDOS o $F(\omega)$ calculada para la supercelda pura de 216 átomos en este trabajo, se obtiene la función de acoplamiento electrón fonón $\alpha^2(\omega)$, y así, al suponer que dicha

función no varía drásticamente dadas las bajas concentraciones de impureza se calculan las Funciones de Eliashberg para cada modelo, e incluso para el bismuto cristalino. En este punto se pretende obtener analíticamente las temperaturas de transición para concentraciones de impureza como las reportan Shier y Ginsberg (Shier & Ginsberg 1966) para así validar los cálculos de las propiedades. Shier y Ginsberg hacen mediciones de T_c para aleaciones de a -Bi con Pb , Sb y Tl a concentraciones no mayores del 13%. Ellos muestran que la T_c tiene un comportamiento casi lineal con la concentración de impurezas y que esto último se debe al efecto en el camino libre medio de los electrones en presencia de bajas concentraciones de impurezas. Las tendencias que se observan en dichas rectas son: para el caso del Pb y el Tl hay un aumento con la concentración de impurezas y para el caso del Sb existe una disminución. Con lo anterior se pretende mostrar la relación que existe entre la eDOS y la vDOS con la concentración de impurezas y así mismo con la T_c , como lo hacen Shier y Ginsberg. La variación en la eDOS con la concentración de impurezas será un indicador de qué tan importantes son estos factores en el aumento o disminución de T_c para el bismuto.

A continuación se describe de manera detallada el método empleado en esta tesis.

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

Al igual que en (Mata-Pinzón 2008), como primer paso se construyó una supercelda cristalina de Bi , ahora con 216 átomos y una densidad de masa de 9.8 g/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. La implementación de ésta parte se llevó a cabo con el código FastStructure donde la forma de los ciclos de recocido simulado implementados en (Alvarez & Valladares 2002; Valladares et al. 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; se enfría el sistema variando linealmente la temperatura hasta 0 K en 225 pasos (ver **Figura 4.1**). Esta es una forma truncada del proceso que se ha puesto en práctica por el grupo de trabajo para semiconductores con buenos resultados. En adelante se denotará al proceso como **100m225q**.

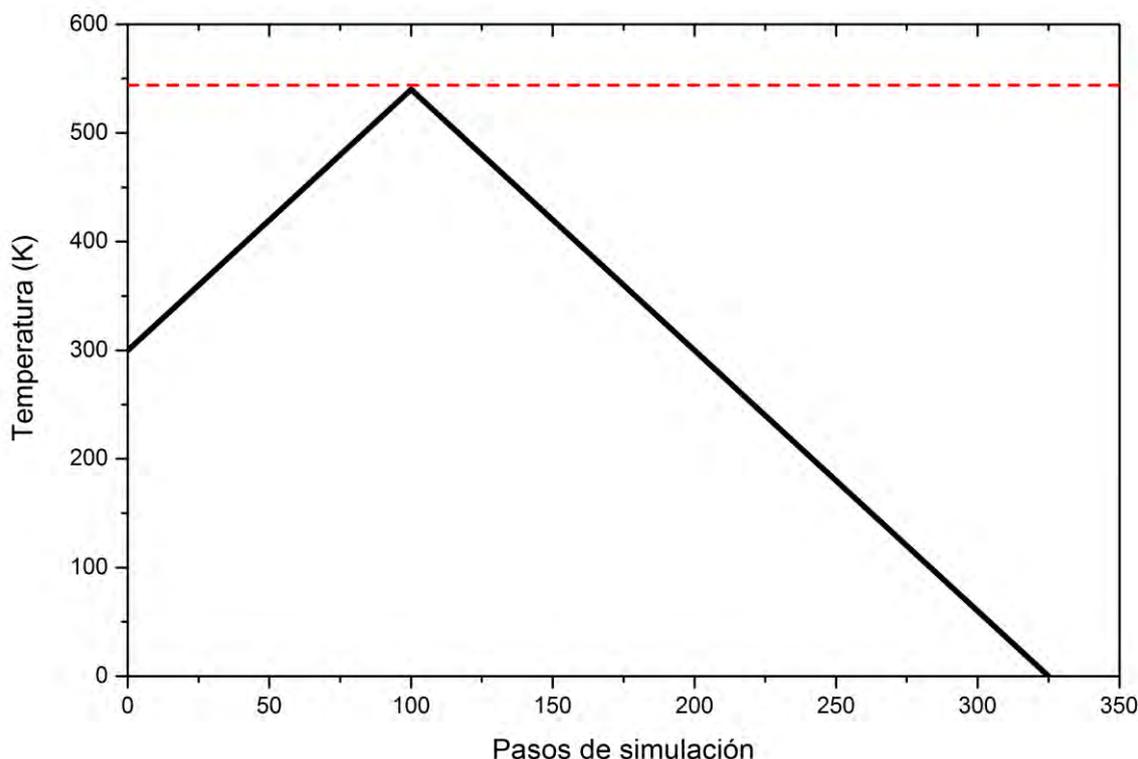


Figura 4.1. Gráfica representativa del proceso térmico tipo 2 que se lleva a cabo para amorfizar la supercelda de bismuto. La línea roja punteada representa la temperatura de fusión del *Bi*.

Al concluir el proceso de recocido simulado se optimiza la geometría del modelo con el código DMol³ tratando de que los parámetros sean lo más similar posible a los de FastStructure. Con esto se pretende que la estructura se encuentre lo más estable posible, es decir, se busca un estado de mínima energía relativa un método basado en el algoritmo BFGS³ de minimización.

4.1.1 Implementación computacional en Cerius²

El objetivo principal de este trabajo es reproducir la estructura amorfa del bismuto y sus aleaciones con *Pb*, *Tl* y *Sb* y obtener sus propiedades electrónicas y vibracionales mediante la implementación computacional de la Teoría de las Funcionales de la Densidad. Para lograrlo se utilizaron las herramientas proporcionadas por el módulo FastStructure contenido en Cerius², un paquete de simulación hecho para el sistema UNIX para obtener la estructura amorfa de bismuto puro (ver (Mata-Pinzón 2008)) después extraer las propiedades con DMol³. El módulo FastStructure realiza cálculos cuánticos *ab-initio* utilizando el esquema de orbitales localizados propuesto por Lin y Harris (Lin & Harris 1993), el cual se usa para determinar la estructura de colecciones de átomos mediante el cálculo de la energía y las fuerzas que actúan sobre los núcleos.

³ 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.

De esta manera se determina la disposición que corresponde a la estructura de mínima energía.

El código FastStructure fue especialmente diseñado para determinar la estructura de colecciones de átomos, esto es, para calcular la energía y las fuerzas que actúan sobre los núcleos y determinar así las posiciones espaciales correspondientes a la de mínima energía. El cálculo de las fuerzas se lleva a cabo mediante la determinación de la energía proveniente de cálculos basados en una dinámica molecular *ab-initio*, por lo que la interacción electrónica es tomada en cuenta como parte principal del modelo. Las fuerzas son calculadas con base en el formalismo riguroso expuesto por Lin y Harris (Lin & Harris 1993) de forma tal que las bases de los orbitales atómicos son generados al resolver la funcional de Harris (Harris 1985). Los orbitales atómicos tienen un rango finito, decayendo a cero continuamente para un radio de corte dado. Los radios de corte se fijan para asegurar una pérdida mínima en la exactitud del cálculo (Cerius2 Manual 1997).

Para el caso del *Bi*, el radio de corte usado fue de 5Å, pues es una distancia suficiente para incluir la interacción al menos con los segundos vecinos, 3.45Å.

En FastStructure los orbitales se llenan con electrones comenzando por el orbital de energía más baja y siguiendo hacia arriba hasta que el sistema alcanza una carga total neutra. Para cada átomo, se usa una función para representar la parte de densidad de la coraza y otra para representar la densidad de valencia. Pueden elegirse tres tipos de bases dependiendo de las condiciones del sistema bajo estudio. A continuación se presentan las opciones que representan la densidad electrónica para ambos casos, es decir, para la valencia y la coraza:

- **Conjuntos de bases Mínimas (*Minimal*):** Se generan orbitales atómicos con una configuración neutra. Hay un orbital atómico por cada orbital ocupado en el átomo neutro.
- **Conjunto de bases Estándar (*Standard*):** Se generan orbitales atómicos adicionales de tal forma que se incluyen estados de valencia desocupados. Esto es, se toma en cuenta un orbital desocupado extra, por cada orbital ocupado, lo que equivale a doblar la precisión numérica del sistema.
- **Conjunto de bases aumentado (*Enhanced*):** Se agregan funciones de polarización de la densidad a las funciones de la base.

El incluir un conjunto de bases estándar o aumentado incrementa notablemente el tiempo de cómputo, haciendo el proceso impráctico. Por esta razón las bases mínimas fueron las empleadas en este trabajo, para obtener así mejores resultados con las bases más simples.

La coraza de cada átomo también es modelada según los requerimientos y se puede elegir el número de electrones tomados en cuenta con las siguientes opciones:

- **Coraza llena (*Full core*):** Todos los electrones de la coraza son tomados en cuenta en el cálculo. Esto es, se realiza un cálculo electrónico completo con todos los orbitales.

- **Coraza relajada (*Relaxed core*):** Se incluyen algunos electrones de la coraza y los de valencia. De esta manera la matriz hamiltoniana decrece en tamaño.
- **Coraza rígida (*Frozen core*):** Los electrones de la coraza sirven como una pantalla para el núcleo y solo los electrones de valencia se dejan interactuar libremente en el sistema.

En el mismo sentido que la elección de las bases para la densidad electrónica de valencia, y dado que el *Bi* es un elemento con 83 electrones interactuando (5 de valencia y 79 en la coraza), se tomó una coraza rígida para así disminuir el tiempo de cómputo. Lo anterior tomando en cuenta que el *Bi* puede ser considerado como un metal, y así, los electrones de valencia son los que tiene la contribución más importante.

Dejando que las fuerzas generadas por este método actúen sobre el sistema durante un tiempo determinado se obtienen las posiciones de los átomos correspondientes al siguiente paso de simulación. Este tiempo físico es el tiempo por paso, o “*time step*”, del que se habló en el capítulo anterior y es una variable que puede ser modificada a conveniencia. El tiempo por paso es de gran importancia ya que se debe escoger de tal modo que el tiempo sea suficientemente grande para que el sistema evolucione y el tiempo sea suficientemente pequeño para que las integrales de movimiento converjan. En FastStructure el *time step* por omisión (*default*) es proporcional a $(m_{\min}/5)^{1/2}$, en donde m_{\min} es el valor de la masa más pequeña en el sistema (Cerius2 Manual 1997), es decir, 6.667 fs para el *Bi*.

Sin embargo, con la intención de mejorar el proceso dinámico que ocurre en la amorfización con un tiempo de cómputo razonable, en este trabajo se usan tiempos de paso de 26.668 fs.

Para reducir costos computacionales en la aplicación de la Teoría de las Funcionales de la Densidad se emplean técnicas de enrejado para calcular las funciones de base atómicas, las densidades atómicas, y los potenciales coulombiano y de intercambio y correlación. Estos se incluyen al integrar numéricamente los elementos de la matriz hamiltoniana en puntos tales que forman una malla. Para las integrales puede elegirse la finza de la malla de integración como fina (*fine*), media (*medium*) o burda (*coarse*).

En este caso y debido a que el *Bi* es un elemento muy pesado, se eligió una malla de integración burda para optimizar el tiempo de cómputo.

Para determinar el valor esperado de la energía en el proceso de Lin y Harris, y en general para los procesos basados en la Teoría de las Funcionales de la Densidad, es necesario seleccionar una funcional para aproximar la energía de intercambio y otra para la de correlación.

Para el caso de la funcional de correlación se puede elegir entre una gran variedad, sin embargo, para este trabajo se eligió la funcional propuesta por Vosko, Wilk y Nusair (Vosko et al. 1980), la cual ha dado buenos resultados para calcular propiedades de sólidos (Springborg 1997).

A continuación se resumen los parámetros a utilizar en este trabajo para el cálculo de la estructura amorfa de 216 átomos de bismuto.

Parámetro	Valor
<i>Radio de corte</i>	5.0 Å
<i>Conjunto de bases</i>	Mínimas (Minimal)
<i>Coraza</i>	Congelada (Frozen)
<i>Tiempo por paso</i>	26.668 fs
<i>Malla de integración</i>	Burda (Coarse)
<i>Funcional de correlación</i>	Vosko, Wilk y Nusair

Debido a que la energía del sistema y las fuerzas que actúan en todos los átomos se calculan para un sistema dado de coordenadas nucleares, la información estructural y la geometría del sistema se pueden obtener usando técnicas de recocido simulado o “*simulated annealing*”. El protocolo típico para esta clase de procesos consiste en una serie de segmentos de “tiempo” caracterizados por un cierto número de pasos a una temperatura dada o con variaciones lineales. Si la temperatura se fija en algún valor, se asignan velocidades aleatorias a los átomos de tal forma que éstas cumplan con una distribución de Maxwell-Boltzmann para esa temperatura (la cual se mide a través de la energía cinética del sistema) y se deja evolucionar al sistema de acuerdo a las leyes de Newton. Así, se aplica una dinámica molecular con las fuerzas y energías calculadas vía Funcionales de la Densidad (Car & Parrinello 1985) con el proceso térmico descrito anteriormente (**100m225q**).

Finalmente se optimizará la geometría del modelo con los mismos parámetros; es decir, se buscará un estado de mínima energía relativa para tener una mayor seguridad de que la estructura obtenida es la más estable posible. Un mínimo local en la superficie de energía corresponde a una configuración geométrica más estable para los átomos del sólido. Debido a que en la superficie de energía que representa a la estructura inicial existen invariablemente muchos mínimos locales, no hay manera de saber cuál es el mínimo que el optimizador (basado en el algoritmo BFGS de minimización) encontró. Lo único que se sabe es que éste será el mínimo más próximo al punto correspondiente a la geometría inicial (DMol³ Manual 2005). Por esta razón en este trabajo se inicia con una estructura tipo diamante pues no es una disposición estable para el bismuto y por lo tanto es más factible llegar más rápidamente a un mínimo local razonable.

4.1.2 Implementación de la DFT en DMol³

Para el cálculo de las propiedades electrónicas y vibracionales en este trabajo se usó DMol³, un paquete dentro de la suite Materials Studio Modeling 6.0 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 Slater) de la forma

$$\Phi = A(N) |\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_N(1)| \quad (4.1)$$

Cuando los orbitales moleculares son ortonormales, entonces

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.2)$$

y así, la densidad de carga toma la forma de una suma como en la ecuación (2.24).

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

$$\psi_i = \sum_{i\beta} C_{i\beta} \chi_\beta \quad (4.3)$$

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 (2.23) se reescriba de la siguiente manera (DMol³ Manual 2005)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\beta\beta'} C_{i\beta\beta'} &= \varepsilon_{i\beta\beta'} S_{\beta\beta'} C_{i\beta\beta'} \\ \langle \chi_\beta(\mathbf{r}_1) | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}_1) | \chi_{\beta'}(\mathbf{r}_1) \rangle C_{i\beta\beta'} &= \varepsilon_{i\beta\beta'} \langle \chi_\beta(\mathbf{r}_1) | \chi_{\beta'}(\mathbf{r}_1) \rangle C_{i\beta\beta'} \end{aligned} \quad (4.4)$$

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 (2.24).
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 (4.4) 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

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \langle \rho(\mathbf{r}) | [\frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho] - E_{xc}[\rho]] \rangle + V_{ext} \quad (4.5)$$
9. Si $\rho_{nueva}(\mathbf{r}) \neq \rho_{vieja}(\mathbf{r})$ entonces se regresa al paso 4.

(DMol³ Manual 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 más 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 sus siglas en inglés *Density Functional Semi-core Pseudopotential*)(DMol³ Manual 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.

Hecho esto se caracterizará la estructura amorfa mediante el cálculo de sus funciones de distribución radial y, para validarla, se compararán con las estructuras extraídas del experimento así como con las de 64 átomos calculadas anteriormente (Mata Pinzón 2010).

4.1.3 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.

4.1.4 Implementación para el cálculo de los modos vibracionales en DMol³

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 et al. 1955).

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\left(\frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[\Delta \dot{x}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{y}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{z}_{\alpha}^2 \right]$$

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

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots \text{etc} \quad (4.7)$$

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

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N \dot{q}_i^2 \quad (4.8)$$

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 :

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + O(q_i^4) \quad (4.9)$$

$$= 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} f_i q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j + O(q_i^4)$$

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = f_i = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (4.10)$$

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

$$\begin{aligned}
 2V &= \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \\
 &= \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j
 \end{aligned}
 \tag{4.11}$$

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

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 (DMol³ Manual 2005)

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \cong \frac{1}{2\Delta} \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} E(q_j + \Delta) - \frac{\partial V}{\partial q_i} E(q_j - \Delta) \right]
 \tag{4.12}$$

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.

Capítulo 5. *Análisis y resultados para el bismuto amorfo*

En este capítulo se expondrán los resultados obtenidos tras efectuar el procedimiento expuesto en el capítulo anterior a la supercelda amorfa de bismuto de 216 átomos, *a-Bi216*. Los resultados se dividen en cuatro secciones, una para cada propiedad calculada, esto es, una para discutir sobre las propiedades estructurales, otra para las propiedades electrónicas, una más para las vibracionales y la última para hacer uso de las anteriores y analizar las propiedades superconductoras.

5.1 Bismuto

5.1.1 Propiedades estructurales del bismuto

Tras usar el método descrito en el capítulo anterior para la parte estructural, se obtiene una supercelda amorfa de 216 átomos de bismuto, la que se muestra en la **Figura 5.1**.

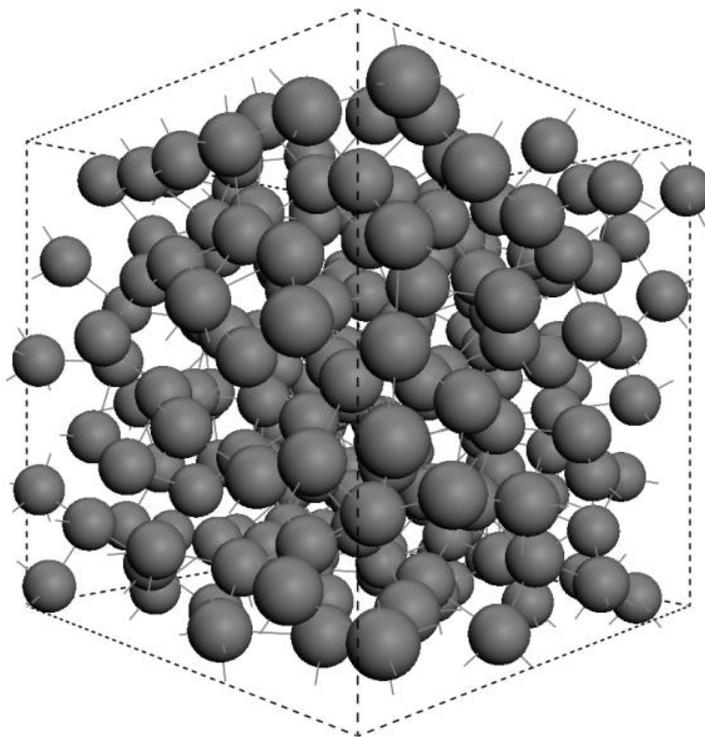


Figura 5.1 Supercelda de 216 átomos de bismuto amorfo (*a-Bi216*) con periodicidad.

La PDF asociada a esta estructura se muestra en la **Figura 5.2** donde también se muestra la curva suavizada en Origin 9.0 por el método de Transformada Rápida de Fourier (*FFT* por sus siglas en inglés *Fast Fourier Transform*). Lo último se hace para

simular una cantidad más grande de átomos, *i.e.* eliminar artificialmente las fluctuaciones debidas al tamaño de la muestra.

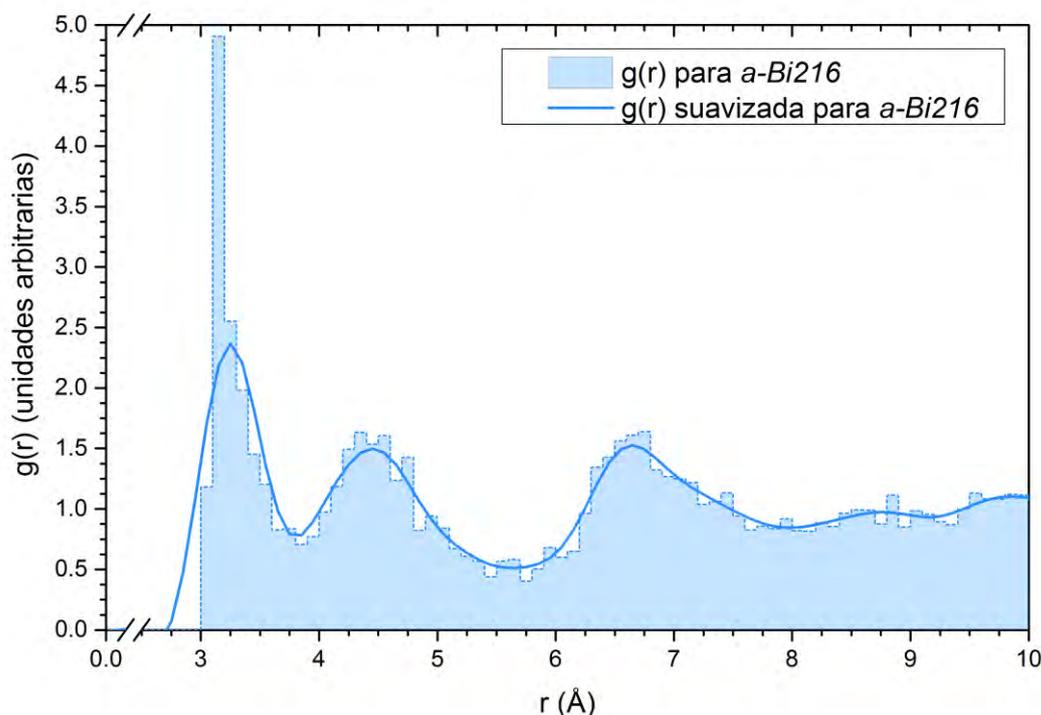


Figura 5.2 PDF para la supercelda de 216 átomos de bismuto *a-Bi216* calculada en este trabajo. El histograma (línea punteada) muestra la estadística de los datos crudos, mientras que la línea continua muestra el suavizado de la anterior para simular una cantidad mayor de átomos.

Para establecer si la supercelda tiene una estructura adecuada que represente al *a-Bi*, se compararán las gráficas que representan las PDF para la estructura calculada con las calculadas previamente para 64 átomos (*a-Bi64*), así como con la obtenida experimentalmente por Fujime (Fujime 1966), como ya se dijo antes. En adelante y para todos los cálculos se tomarán las curvas suavizadas a menos que se especifique lo contrario, pues se considera que son más representativas de la estructura real.

Por sí solas las PDF's no nos dan suficiente información para garantizar que la estructuras obtenidas computacionalmente se encuentran en un estado amorfo, líquido o de líquido sobreenfriado; por esta razón y para validar la estructura se comparan dichas curvas directamente con el experimento y, como se puede observar en la **Figura 5.3**, las tres curvas presentan un comportamiento notablemente similar, lo que corrobora que las estructuras calculadas son una buena aproximación a la estructura real del *a-Bi* y así, las propiedades que de éstas se desprendan serán acertadas. En la **Tabla 5.1** se presenta la comparación entre las posiciones de los picos para las PDF's teóricas obtenidas para 216 y 64 átomos con la experimental reportada por Fujime. Las posiciones de los picos se tomaron para el valor más alto del intervalo para cada gráfica.

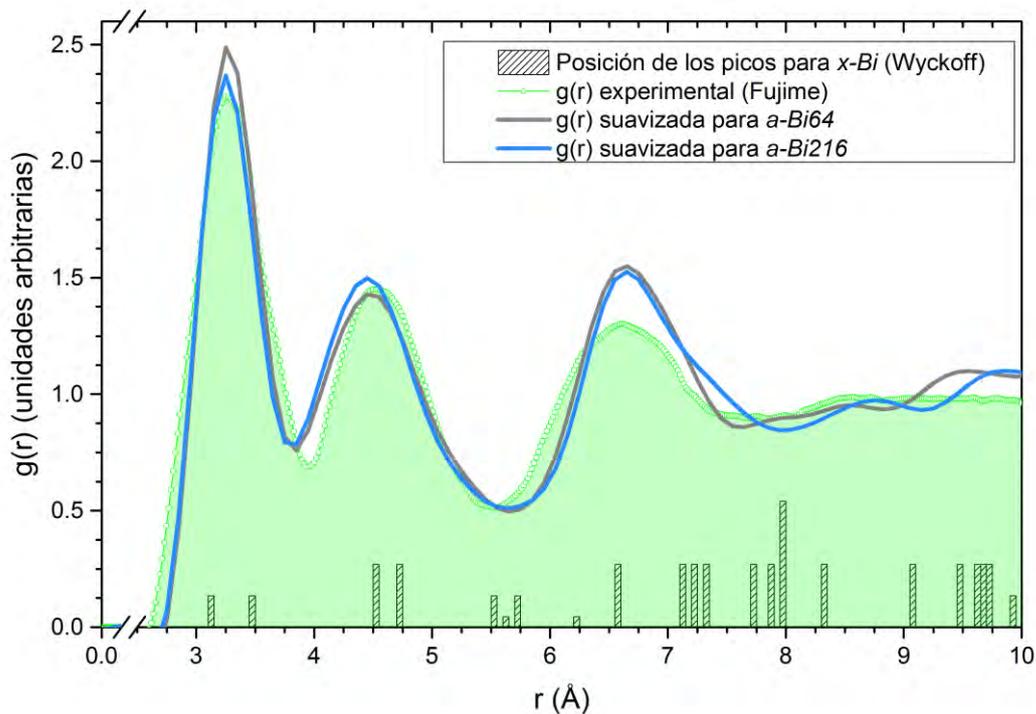


Figura 5.3 Comparación de la PDF para la supercelda de 216 átomos de bismuto *a-Bi216* calculada en este trabajo con la calculada en (Mata-Pinzón 2008) y la experimental obtenida por Fujime (Fujime 1966). El histograma muestra las posiciones de los picos para la estructura cristalina del bismuto según Wyckoff (Wyckoff 1963).

Algo que se debe notar es que la posición para el primer pico para la PDF del *a-Bi* es casi un promedio de la distancia entre las posiciones de los dos primeros picos para el *x-Bi*, esto implica que al pasar al estado amorfo, los dos últimos se conjuntan para formar un primer pico más ancho en la PDF para el estado amorfo; esto también como consecuencia de la cercanía de los primeros y segundos vecinos en el *x-Bi*, como se mencionó en la sección referente a la estructura del *Bi* en el **Capítulo 3**. Una situación similar se presenta para el segundo y tercer pico en la PDF para el *a-Bi*.

<i>RDF</i>	<i>Posición del primer pico (Å)</i>	<i>Error relativo para el primer pico</i>	<i>Posición del segundo pico (Å)</i>	<i>Error relativo para el segundo pico</i>	<i>Posición del tercer pico (Å)</i>	<i>Error relativo para el tercer pico</i>
<i>a-Bi216</i>	3.25	0.91%	4.45	1.11%	6.65	2.26%
<i>a-Bi64</i>	3.25	0.91%	4.45	1.11%	6.65	2.26%
<i>Experimental (Fujime)</i>	3.28	-	4.5	-	6.5	-

Tabla 5.1 Se presenta la comparación entre las posiciones de los picos para las PDF's teóricas obtenidas para 216 y 64 átomos y la experimental reportada por Fujime así como los errores relativos a la curva experimental.

Teniendo las PDF's es factible computar el número de coordinación a través del cálculo del área bajo el primer pico de la función $J(r)$ (definida en el primer capítulo) y tomando como límite superior de integración el primer mínimo de dichas gráficas. En la

Tabla 5.2 se presentan los resultados del cálculo para el número de coordinación de todas las muestras.

<i>Simulación</i>	<i>Número de coordinación</i>
<i>a-Bi64</i>	5.8
<i>a-Bi216</i>	5.8
<i>Experimental (Fujime)</i>	5.6

Tabla 5.2: Se presenta el número de coordinación calculado a partir de las $J(r)$'s teóricas y el experimental reportado por Fujime.

En general, los metales amorfos presentan coordinaciones de alrededor de 12 vecinos próximos, en el caso del *a-Bi* podemos notar que se alcanzan números en torno a 6 o menores. Esto es muy probable que se deba a la componente covalente en el enlace del *Bi* y, suponemos, que es la causante de que la distribución de ángulos planos (PAD por sus siglas en inglés) tenga valores muy cercanos a los 90° . En la **Figura 5.4** se muestra dicha distribución con un máximo muy bien definido en 82° , el cual es muy cercano al valor para los primeros vecinos en el *x-Bi*, 89° y 91° . La forma de la PAD es muy diferente a la obtenida para metales amorfos en general; para estos se muestran 2 picos preponderantes, localizados alrededor de 60° y 116° , que representan los ángulos representativos para estructuras icosaedrales (**Figura 5.5**).

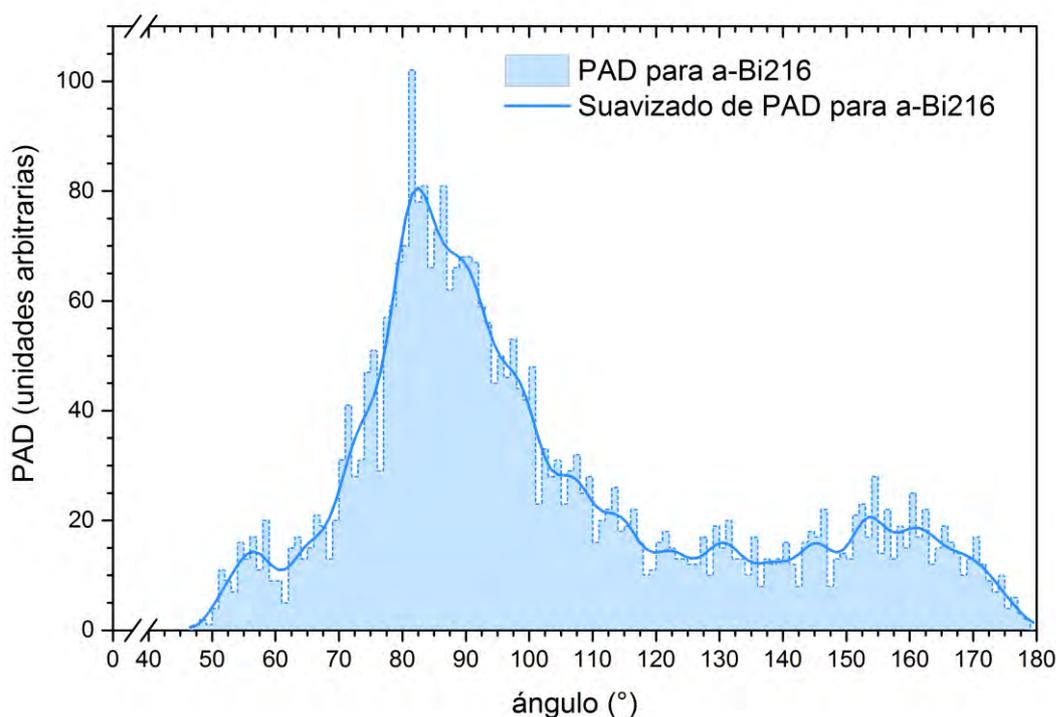


Figura 5.4 Distribución de ángulos planos para el *a-Bi216*. Se aprecia un pico prominente alrededor de 82° , el cual se debe a estructuras tipo cubo y rectangulares. También se presentan picos alrededor de 57° y 160° , debidos a estructuras triangulares y estructuras cuasi-planares respectivamente.

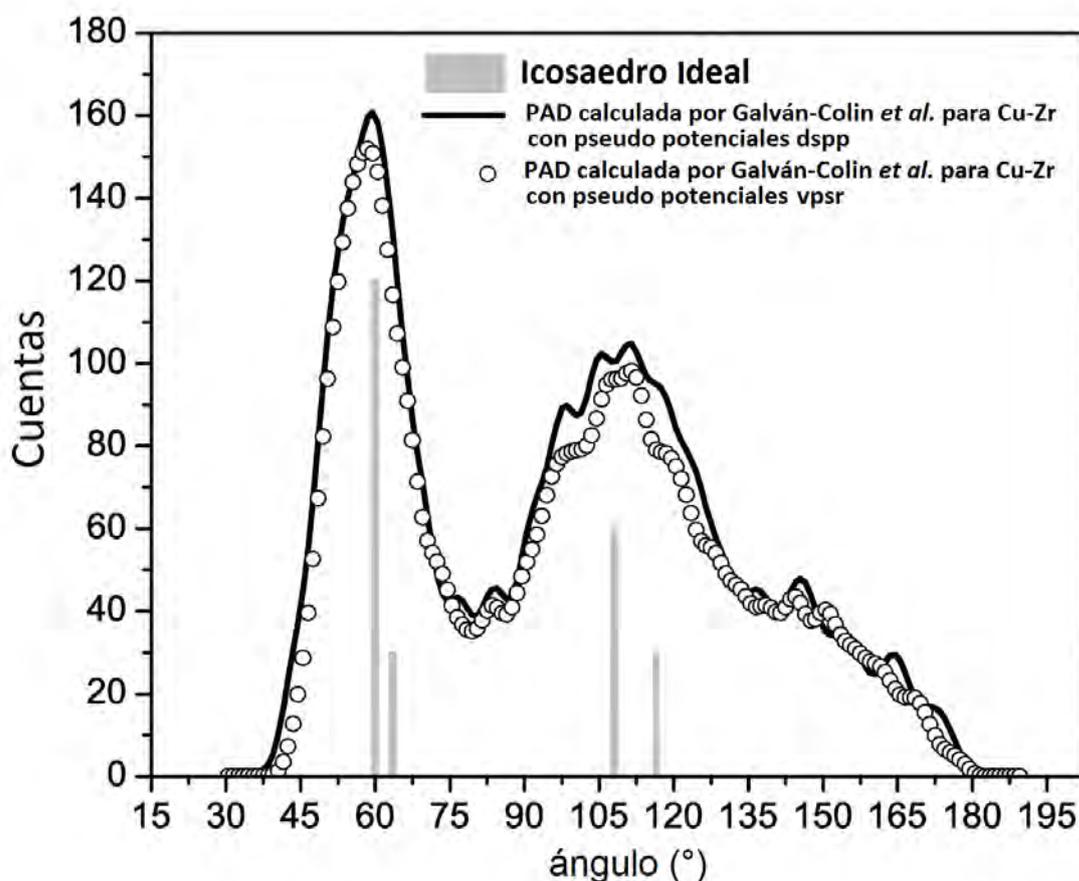


Figura 5.5 Distribución de ángulos planos para aleaciones amorfas de cobre y zirconio *Cu-Zr* calculada por Galván-Colín *et al.* (Galván-Colín *et al.* 2013) se aprecia un pico prominente alrededor de 60° , y otro alrededor de 110° . También se muestran las posiciones de la PAD para el icosaedro ideal (60° , 68° , 108° y 116°) dando muy cercanas a las posiciones en la aleación amorfa.

El cálculo de la PAD se obtuvo a partir de las posiciones atómicas en la estructura *a-Bi216* por un programa hecho por Ulises Santiago (Santiago-Cortés 2011) y después, al igual que con las PDF, se realiza un suavizado a 3 puntos con una *FFT* en Origin 9.0 para representar minimizar el efecto del número de átomos.

Como se mencionó en el **Capítulo 2**, al analizar las PDF's para los metales amorfos, comúnmente se encuentran protuberancias en el primer y segundo pico; es muy posible que éstas se deban a la presencia de estructuras cuasi-icosaedrales (ver **Figura 5.5**) que aparecen en los metales amorfos como plantean Valladares *et al.* y Galván-Colín *et al.* (Valladares *et al.* 2011; Galván-Colín *et al.* 2013).

En vez de estas estructuras, las cuales están ausentes en el *Bi*, se encuentran formas tipo cúbicas, planares y triangulares (ver **Figuras 5.6**, **Figuras 5.7** y **Figuras 5.8**). Todo lo anterior quizá debido al peculiar enlace que se presenta en el *Bi*, pues como se dijo antes, exhibe una especie de enlace covalente y metálico a la vez, como presentan Ley *et al.* (Ley *et al.* 1973) y Mata-Pinzón (Mata Pinzón 2010), el primero dando muestras experimentales para el *x-Bi* y el segundo haciendo un análisis computacional de las propiedades del *a-Bi*.

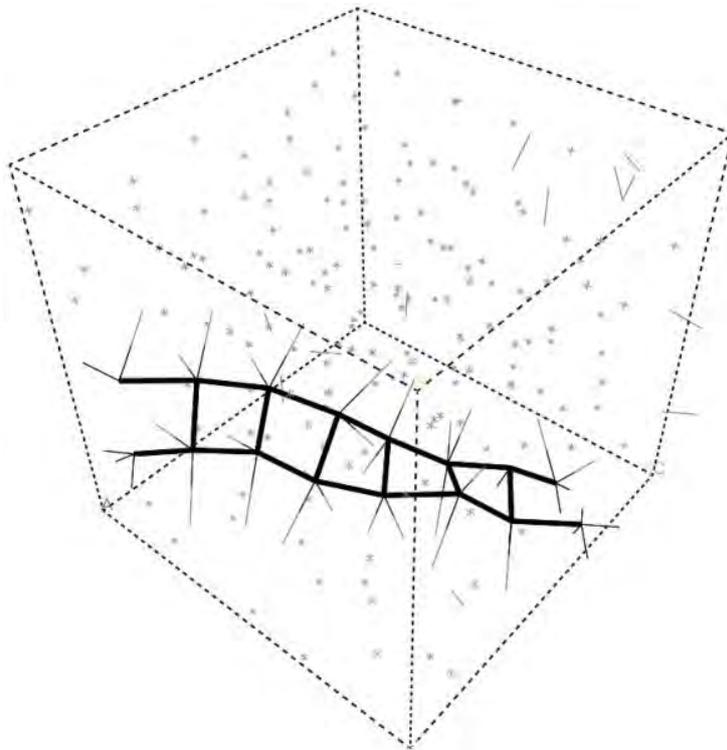


Figura 5.6 Estructuras cuasi-planares y cuasi-rectangulares que se presentan en el *a*-*Bi*₂₁₆.

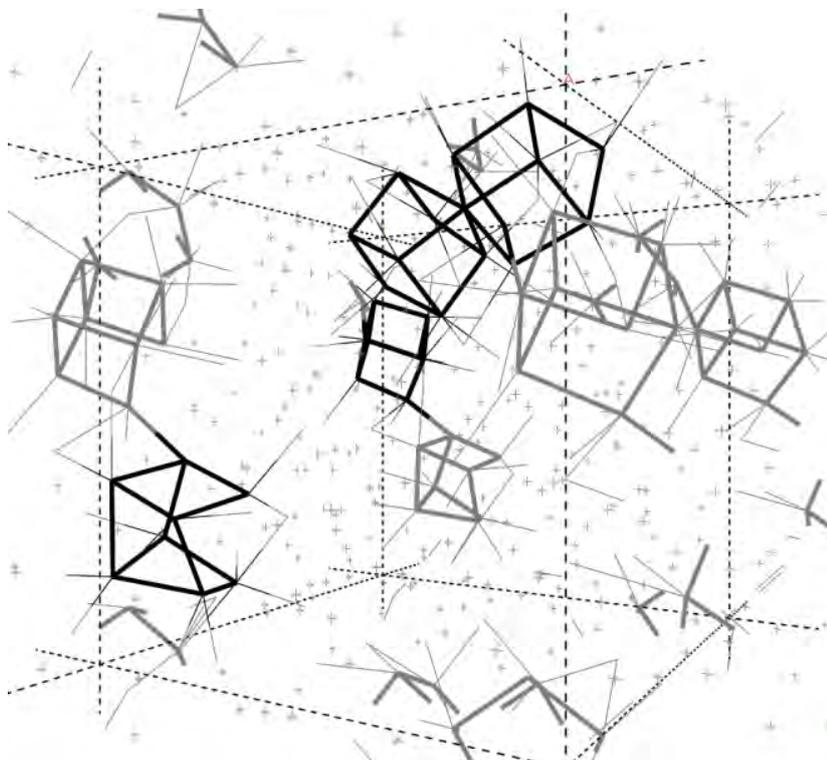


Figura 5.7 Estructuras semi-cúbicas que se presentan en el *a*-*Bi*, éstas contribuyen fuertemente al pico situado alrededor de 84° en la PAD.

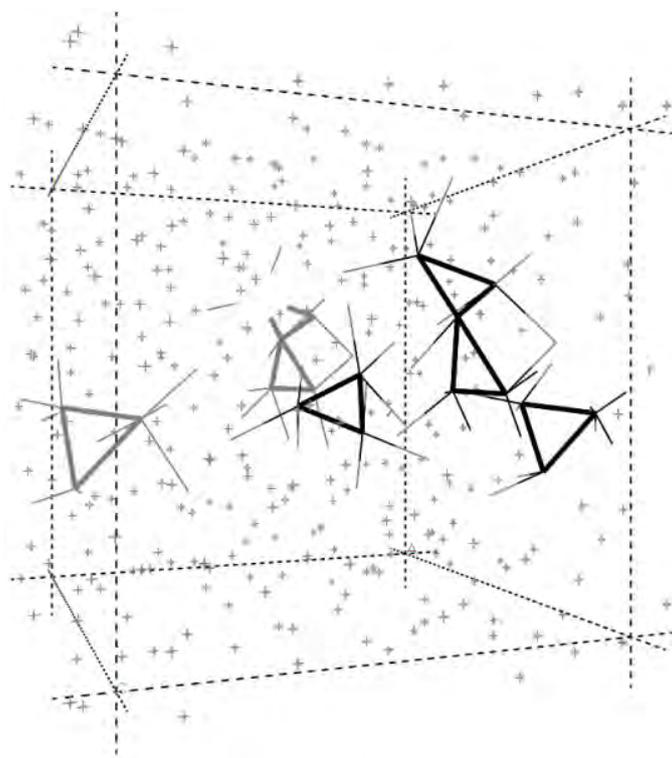


Figura 5.8 Estructuras Triangulares para el a -Bi₂₁₆, éstas contribuyen al pico alrededor de 57° en la DAP.

En general podemos notar que en el caso de las estructuras a -Bi₆₄ y a -Bi₂₁₆ tienen muchas similitudes, lo que nos lleva a pensar que el número de átomos no es una variable importante para el caso del a -Bi puro, esto es, la representatividad del modelo va más allá del número de átomos pues las propiedades estructurales que se extraen de éste son igualmente válidas y no dependen del tamaño como se demuestra para éste mismo caso en el trabajo Mata-Pinzón *et al.* (Mata-Pinzón *et al.* 2013) y es un ejemplo de cantidades auto-promediadas (*Self-Averaged quantities*) como lo describen Lifshits *et al.* (Lifshits *et al.* 1988) en el primer capítulo de su libro.

Como se puede observar en la **Figura 5.4**, 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 para así relacionarlas con las propiedades superconductoras de éste material y sus aleaciones, el cual es el objetivo principal de esta tesis.

5.1.2 Propiedades electrónicas del bismuto

Para obtener las eDOS se hicieron cálculos de primeros principios con DMol³ a la estructura calculada y analizadas en la sección anterior como se plantea con más detalle en **Capítulo 4**. Como se hizo en (Mata Pinzón 2010), para poder validar los cálculos de las densidades electrónicas, dado que no existen trabajos experimentales confiables con los cuales se pueda comparar, se hicieron cálculos de estructura electrónica para una

supercelda cristalina de 216 átomos de bismuto ($x\text{-Bi}216$) con los mismos parámetros que para la supercelda $a\text{-Bi}216$. Para así poder compararlas con los experimentos y/o simulaciones disponibles para el $x\text{-Bi}$; de ésta manera intentaremos validar los resultados para el $a\text{-Bi}$ y las aleaciones de manera indirecta.

En la **Figura 5.9** se muestra la comparación de eDOS calculada para la supercelda $x\text{-Bi}216$ y las obtenidas experimentalmente mediante diferentes técnicas espectroscópicas como son:

- Espectroscopia por Fotoemisión de Resolución Angular (*ARPES* por sus siglas en inglés *Angle-Resolved Photo Emission Spectroscopy*) por Jezequel *et al.* (Jezequel *et al.* 1997).
- Espectroscopia por Fotoelectrones de Rayos X (*XPS* por sus siglas en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) por Ley *et al.* (Ley *et al.* 1973).
- Espectroscopia por Fotoelectrones de Ultravioleta (*UPS* por sus siglas en inglés *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) por Kakizaki *et al.* (Kakizaki *et al.* 1988)

También se muestra una curva teórica calculada por Gonze *et al.* con el código *Abinit* y tomando en cuenta el acoplamiento espín-orbita (Gonze *et al.* 1988). Es necesario mencionar que todas las curvas se normalizaron tomando en cuenta que el área de la banda que contiene a la energía de Fermi (la banda p en este caso) de cada trabajo fuese 1 hasta el nivel de Fermi.

Aunque las técnicas experimentales no arrojan la eDOS formal son una buena herramienta para obtener una buena información para poder comparar, por ejemplo, en *XPS*, las curvas de distribución de energía solo reflejan la forma eDOS y, en principio, los espectros de *UPS* representan los conjuntos eDOS y dan información precisa acerca de la estructura electrónica de la banda de valencia obtenida de la dependencia de la energía de excitación de las curvas de distribución de energía; así, podemos usar esas curvas para validar nuestros cálculos. Se puede observar una pseudobrecha, indicativo de que el material es un semimetal como bien se sabe. Ley *et al.* (Ley *et al.* 1973) argumentan que el desdoblamiento en la banda s (picos en la eDOS situados entre -14 y -18 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 las curvas experimentales y teórica pueden deberse a la baja resolución en el experimento y al hecho de que en nuestras simulaciones el número de átomos por celda es limitado. Se puede distinguir que el desdoblamiento en la banda p en la curva teórica es mucho más evidente. También puede notarse un desdoblamiento en la banda p para las curvas experimentales, esto se debe en gran medida al acoplamiento espín orbita y efectos relativistas en el *Bi*. Dicho desdoblamiento no es tan evidente en nuestra curva teórica, sin embargo aparece en forma de pequeñas protuberancias en la región. En la **Figura 5.9** también se pueden notar las bandas de valencia y conducción. Es evidente que alrededor del nivel de Fermi existe una pseudobrecha, lo que es indicativo de que el material es un semimetal como es bien sabido.

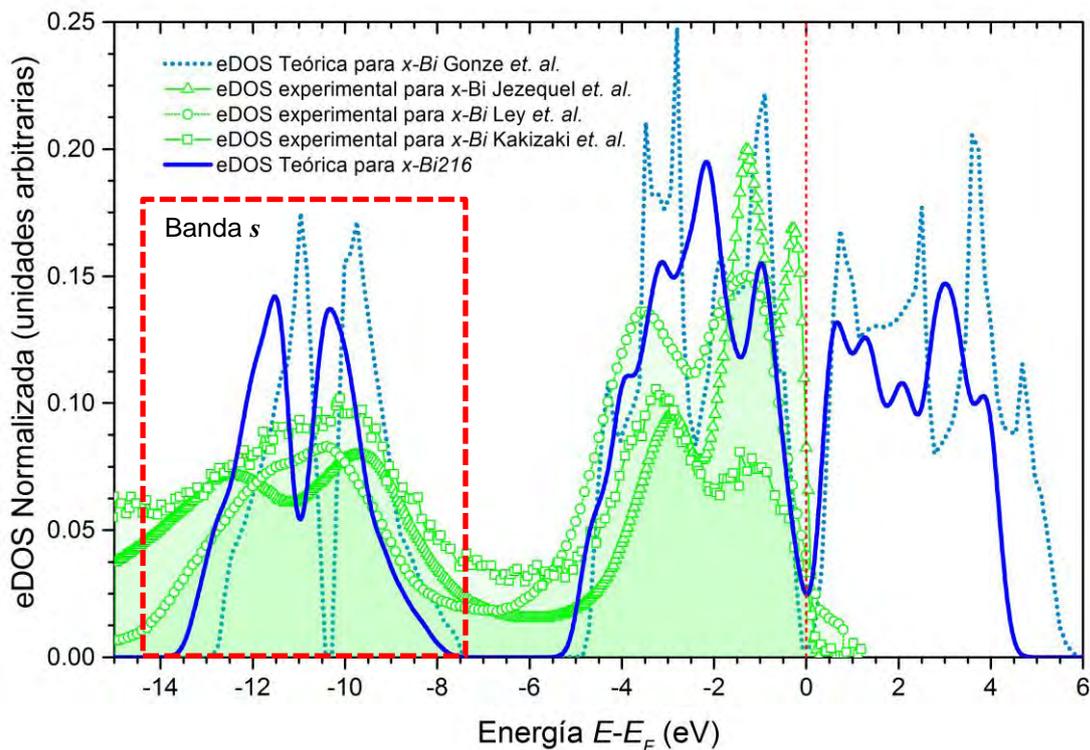


Figura 5.9 Densidad de estados electrónicos para el bismuto cristalino comparada con diferentes datos experimentales y teóricos.

Una vez que tenemos suficientes elementos para decir que los cálculos hechos para la eDOS son lo suficientemente acertados para describir al bismuto cristalino, los tomaremos como una validación de los cálculos hechos para las estructuras amorfas. En la **Figura 5.10** se muestra la eDOS calculada para la supercelda a -Bi216 de donde podemos notar a simple vista que las diferencias con la contraparte cristalina son considerables. 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.

A manera de comparación, en la **Figura 5.11** se presentan las eDOS 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 3.88 veces en el caso de la supercelda a -Bi216 tomando como punto de referencia la supercelda cristalina x -Bi216.

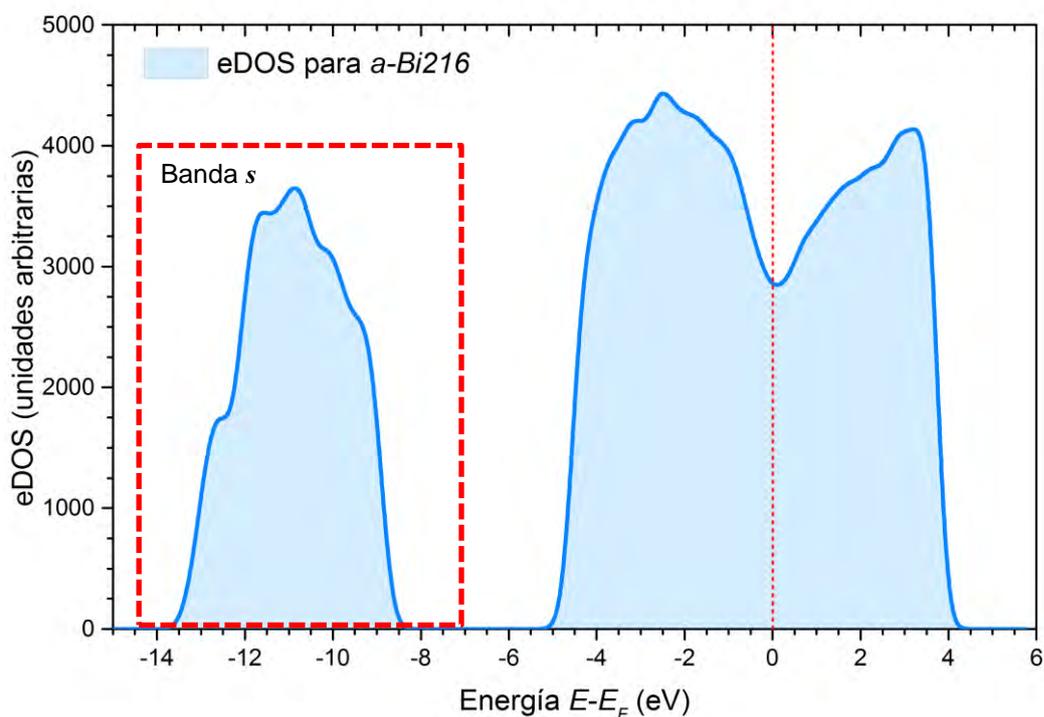


Figura 5.10 Densidad de estados electrónicos para el *a-Bi216*. Al igual que en el caso cristalino, se puede notar la presencia de una pseudobrecha, aunque con una mayor altura y por lo tanto menos definida.

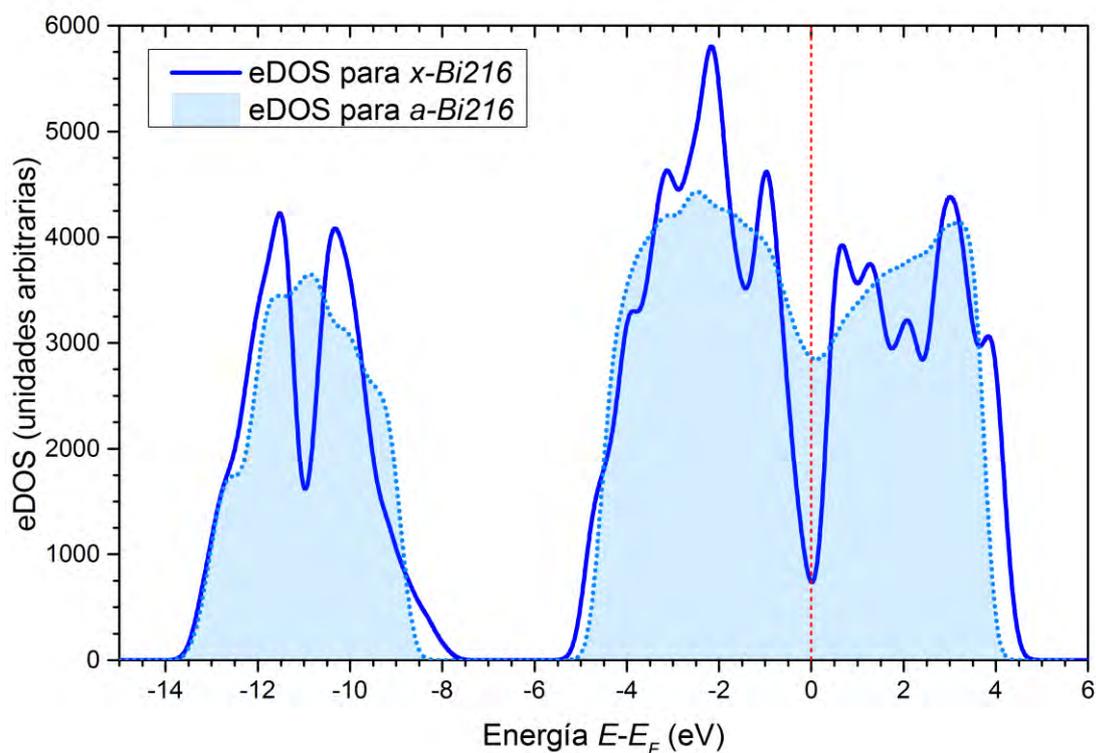


Figura 5.11 Comparación entre la densidad de estados del bismuto amorfo y la densidad de estados del bismuto cristalino, ambas calculadas en este trabajo.

Las implicaciones de estos resultados deben ser tomados con precaución dado que el desorden en los materiales amorfos causa la localización de algunos electrones y,

aunque los electrones estén cercanos al nivel de Fermi, puede que no sean móviles. Sin embargo, es claro que el número de electrones en el nivel de Fermi ($N(E_F)$) para el estado amorfo es mucho mayor que para el estado cristalino. La pregunta es: ¿implica esto que el *a-Bi* sea más metálico que el *x-Bi*? Experimentos recientes corroboran esta conjetura e indican que, a pesar del desorden en el amorfo, hay electrones no localizados a nivel de Fermi (Herrera et al. 2013). ¿Cómo inducen superconductividad estos cambios de la estructura? En la **sección 5.1.4** se tomarán en cuenta estos cambios para asociar una temperatura de transición superconductor a al bismuto cristalino, contrario a la creencia de que éste no es superconductor.

5.1.3 Propiedades vibracionales del bismuto

Algunos autores como Chen *et al.* (Chen et al. 1969) han determinado de forma experimental la función de acoplamiento electrón-fonón $\alpha^2F(\omega)$ para el *a-Bi* mediante el proceso de inversión de McMillan (McMillan 1968; McMillan & Rowell 1965); sin embargo la densidad de estados vibracionales (vDOS) pura nunca ha sido reportada. Es por esta razón, y al igual que con las propiedades electrónicas, la falta de estudios experimentales donde se reporten propiedades vibracionales para el caso amorfo nos fuerza a validar nuestros resultados vibracionales para las muestras amorfas comparando los resultados para el modelo cristalino *x-Bi216* con los experimentos reportados.

Para extraer la vDOS experimental para el *Bi* cristalino se digitalizaron los puntos de las curvas de dispersión recopiladas de varios trabajos experimentales por O. Madelung, U. Rössler y M. Schulz (Madelung et al. 1998) (ver **Figura 5.12**). Los datos fueron tomados a una temperatura de 75 K por dispersión inelástica de neutrones y, en donde las curvas suaves se dibujan solo como referencia y no tienen ningún significado teórico.

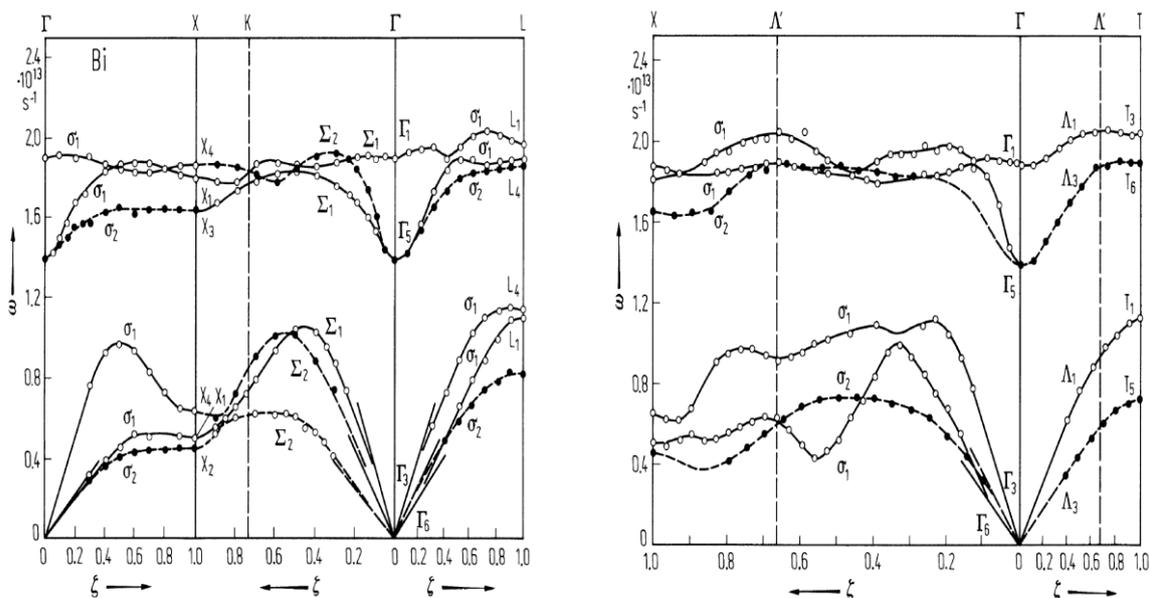


Figura 5.12 Se presentan las curvas experimentales de dispersión de fonones recopiladas por Madelung (Madelung et al. 1998). ζ representa la dirección del vector de dispersión en la celda primitiva.

A los datos digitalizados se aplicó un conteo de frecuencias, es decir, se contó la cantidad de puntos que había por un intervalo de energía de 0.4 meV formando así un histograma al cual se hizo un suavizado con *FFT* en Origin 9.0. La gráfica resultante de este análisis se muestra en la **Figura 5.13**.

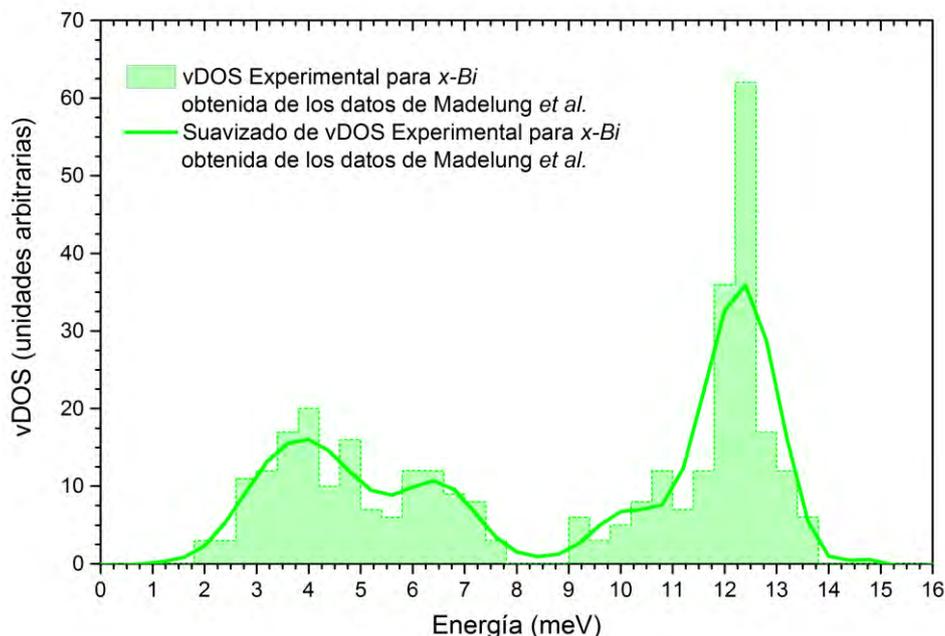


Figura 5.13 vDOS experimental calculada por nosotros a partir de los datos de Madelung *et al.* (Madelung *et al.* 1998). Se distinguen las ramas acústica (bajas energías) y óptica (altas energías) separadas por una brecha localizada entre 8 y 9 meV.

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 *x-Bi216*.

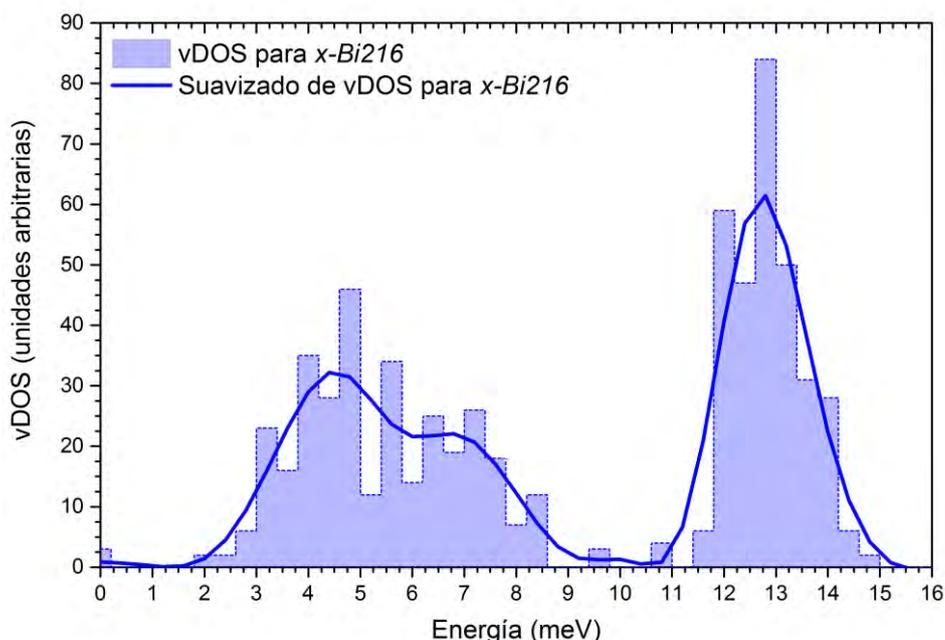


Figura 5.14 vDOS teórica calculada para el modelo cristalino *x-Bi216*. Al igual que en el caso experimental, se distinguen las ramas acústica y óptica, aunque en este caso la brecha se encuentra menos definida y desplazada 1 meV hacia las altas energías.

Para poder hacer una comparación directa entre las gráficas experimental y teóricas para el x -Bi es necesario normalizar las curvas, esto se hizo calculando el área bajo todas las curvas y haciéndola igual a 1. En la **Figura 5.15** muestra la comparación entre el experimento de (Dijk & Dingenen 1981), los datos obtenidos a partir de (Madelung et al. 1998) y los obtenidos en este trabajo. Se puede notar que las vDOS en el caso experimental y teórico, son muy similares y se tiene un buen acuerdo; sin embargo, los resultados experimentales para el x -Bi muestran dos ramas bien definidas, la acústica (entre 1 y 8 meV) y la óptica (entre 9 y 14 meV). En nuestros cálculos, éstas se localizan entre 2 y 9 meV y 10 y 15 meV respectivamente, entonces 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. 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

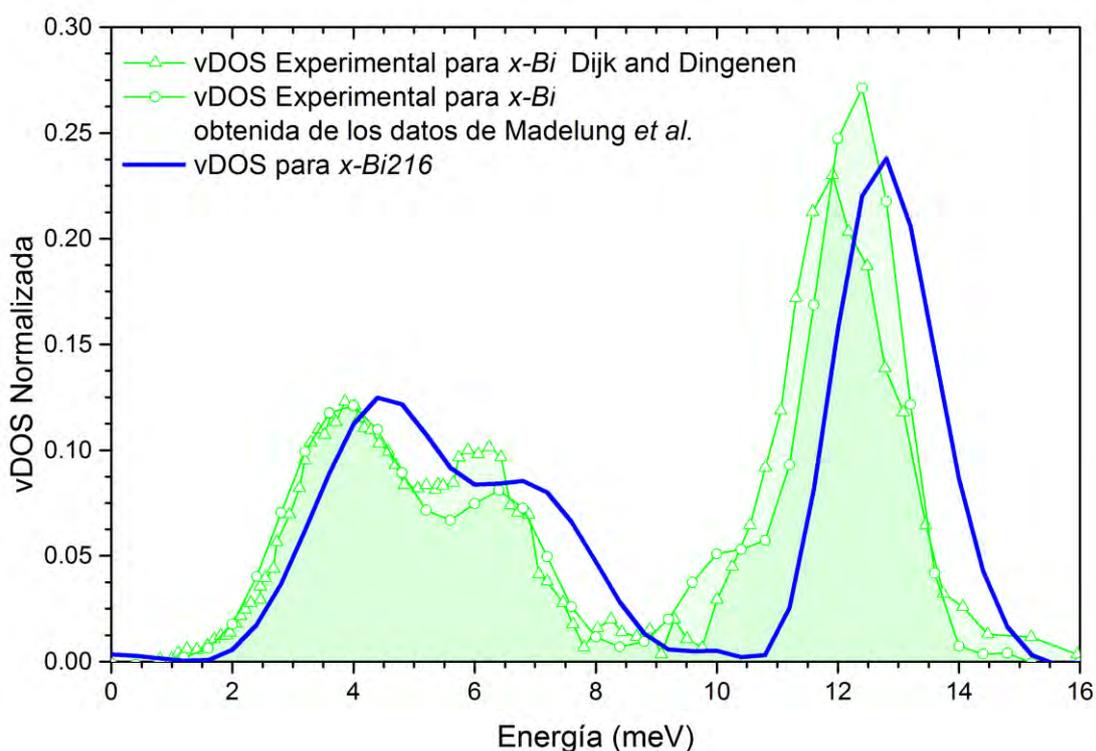


Figura 5.15 Comparación directa entre las vDOS teórica (calculada para el modelo cristalino x -Bi216) y la experimental calculada a partir de los datos de Madelung *et al.* y con la curva experimental publicada por Dijk y Dingenen (Dijk & Dingenen 1981).

De la misma forma que en el caso cristalino, se calcularon las vDOS el caso de la supercelda a -Bi216 cuya gráfica se muestran en la **Figura 5.16**.

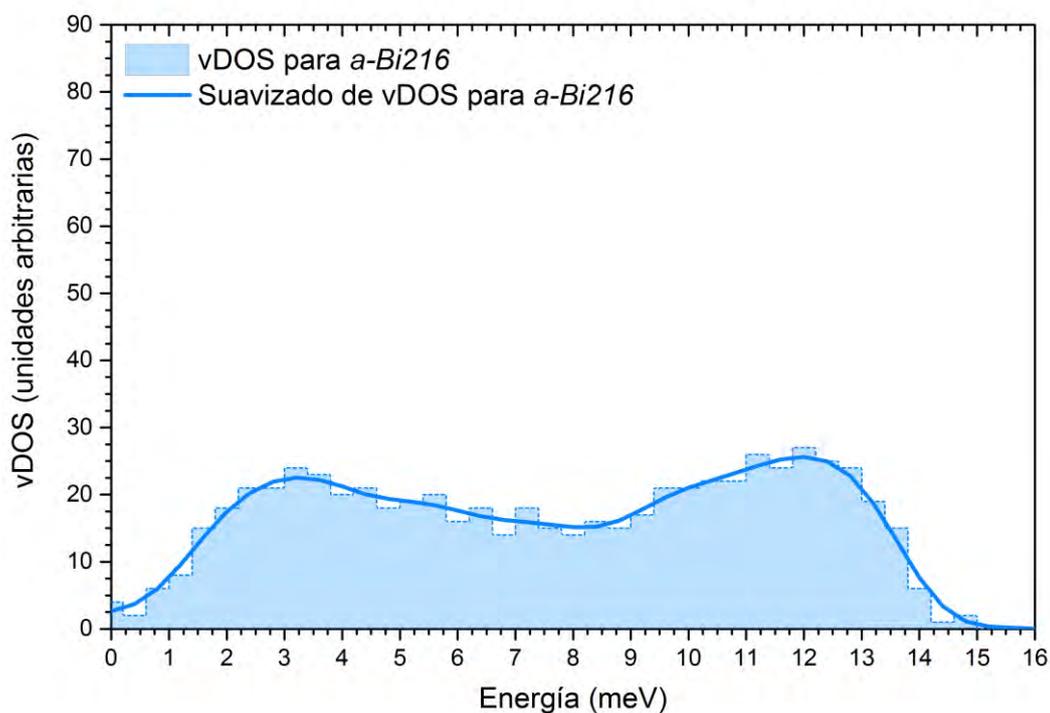


Figura 5.16 Densidad de estados vibracionales para el *a-Bi* (histograma) y el suavizado de la misma (línea suave).

Con la pérdida de periodicidad en los sistemas amorfos se podría explicar que los modos transversales, predominantes en el estado cristalino, comienzan a desaparecer debido al cambio en el ambiente local entre átomos, caracterizado por el poco orden a mediano y largo alcance de los sistemas amorfos. De este modo, al tener en promedio un entorno más homogéneo en el estado amorfo, los modos longitudinales son los que serán los principales actores en la forma de vibración del sistema propiciando un incremento en las vibraciones de baja frecuencia.

Lo anterior queda de manifiesto en la **Figura 5.17** donde se muestra la comparación entre los resultados teóricos de las vDOS para el caso cristalino y amorfo puro obtenidos en esta tesis. Se puede ver que la forma de la vDOS para el caso amorfo es notablemente diferente a la del caso cristalino, teniendo un incremento de densidad en las frecuencias bajas relacionados con los modos longitudinales. Se puede notar también que la brecha entre los picos acústicos y ópticos observada en el caso cristalino se borra debido a la pérdida de periodicidad y la disminución de los modos transversales localizados.

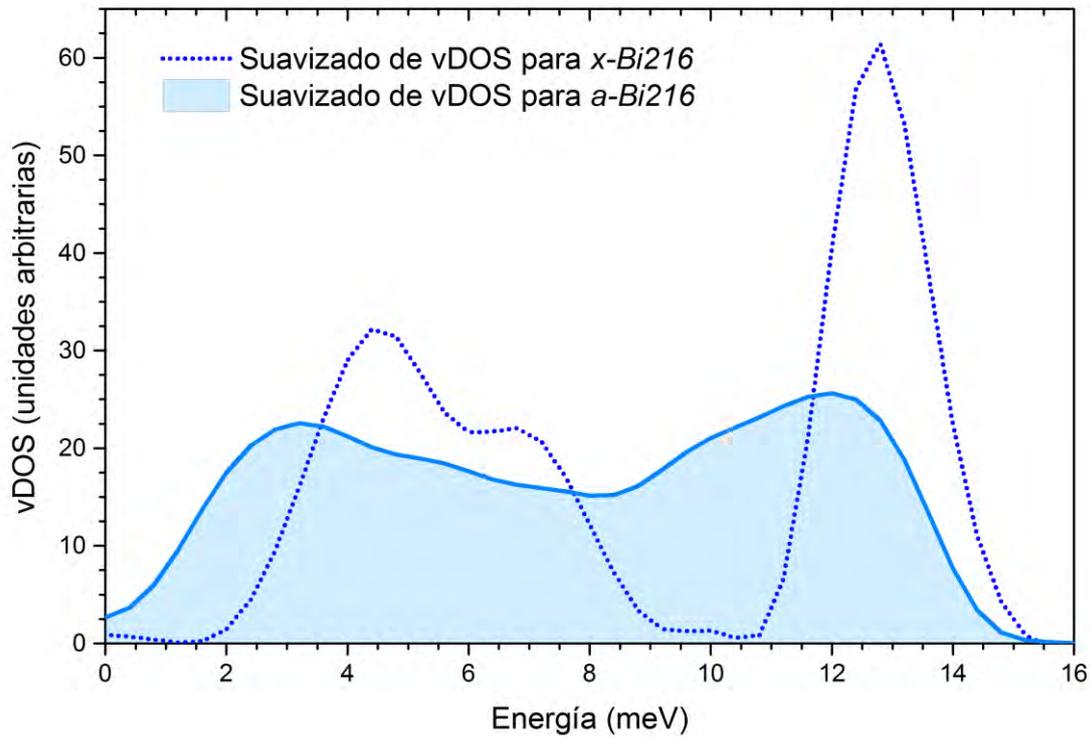


Figura 5.17 Comparación directa entre las vDOS teóricas cristalinas y amorfas calculadas en este trabajo.

5.1.4 El bismuto y la superconductividad

Una aproximación a las propiedades superconductoras del *Bi* puede ser tan compleja como se desee. Uno puede adoptar una simple aproximación BCS (Bardeen et al. 1957), o uno puede usar la aproximación de McMillan (McMillan 1968) la cual, siendo más completa, involucra más parámetros *ad hoc* que puede dar una imagen más detallada del fenómeno. Se presenta primero un simple estimado BCS de una posible temperatura de transición superconductoras cristalina, si existe, y se sigue una discusión de las implicaciones en términos de la aproximación de McMillan.

A la BCS. La interacción atractiva entre electrones vía fonones (*e-ph*) es importante para que ocurra la superconductividad y se relaciona al V en la ecuación BCS para la T_c . En la forma original de la teoría BCS, T_c se puede evaluar por

$$T_c = 1.13\theta_D \exp\left[-\frac{1}{N(E_F)V}\right], \quad (5.1)$$

donde $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi (E_F) y V es el potencial de acoplamiento *e-ph*. En la ecuación (5.1) se toma $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$, con ω_D dada por la siguiente ecuación (Grimvall 1981)

$$\omega_D = \exp \left[\frac{1}{3} + \frac{\int_0^{\omega_{\max}} \ln(\omega) F(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{\max}} F(\omega) d\omega} \right]. \quad (5.2)$$

La ecuación se supone válida para $T \geq \theta_D$ como lo expresa Grimvall (Grimvall 1999). El valor de ω_D dado por la ecuación (5.2) es límite superior al valor real de la frecuencia de Debye y éste debería tenerse en cuenta cuando se compara con el experimento. Cuando ω_D se calcula usando la ecuación (5.2) y nuestros resultados de simulación para $F(\omega)$, encontramos que los valores para θ_D son de 100 K para el amorfo y 129 K para el cristalino. Los valores experimentales para θ_D reportados DeSorbo (DeSorbo 1958) para el x -Bi varía de 140 K a altas temperaturas a 120 K a bajas temperaturas. Nuestros cálculos indican que θ_D para el cristal cae entre los valores experimentales. Grimvall (Grimvall 1999) también menciona que θ_D para el amorfo se espera sea alrededor del 10% más bajo que el cristalino. Nuestros resultados muestran que el amorfo es cerca de 20% más bajo que el cristalino; así podemos confiar en nuestros cálculos para a -Bi.

La presencia de los modos de baja frecuencia (vibraciones de baja energía) en la $F(\omega)$ del espectro amorfo y también los valores altos en $\alpha^2(\omega)$ para bajas frecuencias, contribuyen a la detonación de la interacción atractiva electrón-electrón mediada vía fonones la cual se incrementa por la presencia electrones adicionales al nivel de Fermi en la fase amorfa.

Usando la ecuación (5.1) y suponiendo que el x -Bi es un superconductor con temperatura de transición T_c^c , podemos incorporar los cambios en $N(E_F)$ evaluados cuando se pasa del estado cristalino al amorfo, para obtener posibles valores para T_c^c en términos de la temperatura de transición amorfa T_c^a .

Para el siguiente análisis supondremos que el Bi es un superconductor BCS e incorporamos los cambios en $N(E_F)$ evaluados cuando se pasa del estado cristalino al amorfo. Las consecuencias de estos cambios en la ecuación BCS (5.1) se puede estimar ahora. Suponiendo que la superconductividad es posible para x -Bi con una temperatura de transición superconductor T_c^c y que V es esencialmente la misma para las fases cristalina y amorfa, podemos entonces estimar T_c^c en términos de T_c^a como sigue. La ecuación BCS para el x -Bi es

$$T_c^c = 1.13\theta_D^c \exp[-1/N^c(E_F)V^c] \quad (5.3)$$

y para la fase amorfa la ecuación se convierte en

$$T_c^a = 1.13\theta_D^a \exp[-1/N^a(E_F)V^a] \quad (5.4)$$

como $4N^c(E_F) \approx N^a(E_F)$,

$$T_c^a = 1.13\theta_D^a \exp[-1/4N^c(E_F)V^a] \quad (5.5)$$

Elevando a la cuarta para deshacerse del $1/4$ en la exponencial tenemos

$$(T_c^a)^4 = (1.13\theta_D^a)^4 \exp[-1/N^c(E_F)V^a] \quad (5.6)$$

Tomando el cociente $T_c^c/(T_c^a)^4$ con las ecuaciones (5.3) y (5.6) se obtiene lo siguiente

$$\frac{T_c^c}{(T_c^a)^4} = \frac{1.13\theta_D^c}{(1.13\theta_D^a)^4} \quad (5.7)$$

y si aceptamos que $1.3\theta_D^a \approx \theta_D^c$ como se calculó antes, la expresión se convierte en

$$T_c^c = \frac{1.3(T_c^a)^4}{(1.13\theta_D^a)^3} \quad (5.8)$$

Como experimentalmente $T_c^a = 6.2$ K, la ecuación (5.8) nos da una temperatura de transición $T_c^c = 1.32 \times 10^{-3}$ K.

Este resultado es más pequeño que 50 mK el cual reporta Tsuei (Tsuei 2005), lo que significa que si la superconductividad en la fase amorfa es principalmente causada por los parámetros BCS y, además se supone que el acoplamiento $e-ph$ es el mismo para ambas fases, entonces la fase cristalina puede volverse superconductora con una temperatura de transición de 1.3 mK.

El pensar que la interacción $e-ph$ es la misma para ambas fases, es una fuerte suposición. Así como también el conjeturar que ambas fases tienen acoplamiento débil y pueden ser descritas por BCS; pero, ¿qué tan relevantes son estas suposiciones? Así es. En primer lugar se sabe experimentalmente que la fase amorfa tiene un acoplamiento fuerte (Chen et al. 1967), mientras que en el caso cristalino no se ha encontrado superconductividad. En segundo lugar, si no se ha encontrado que el $x-Bi$ sea superconductor, entonces el potencial atractivo electron-electrón para esta fase puede ser menos que para el $a-Bi$. Como la superficie T_c vs $(N(E), V)$ es monótona creciente, cuando $(N(E), V)$ decrece, la temperatura de transición también lo hace, por tanto si la interacción $e-ph$ es débil en el $x-Bi$ se esperaría una temperatura de transición cristalina menor, es decir que, 1.3 mK es el límite superior para la temperatura de transición superconductora en el $x-Bi$. Ahora investigaremos este punto usando el formalismo de McMillan.

A la McMillan. Considerando que el $x-Bi$ puede ser descrito por la fórmula de McMillan (McMillan 1968; McMillan & Rowell 1965) calcularemos los parámetros correspondientes para obtener un estimado de la interacción $e-ph$ o, de forma equivalente, el valor del parámetro λ . Mediante experimentos de tunelaje (Chen et al. 1969) se obtiene un valor de $\lambda^a = 2.46$ para el $a-Bi$, ahora, si de forma contraria a lo que se hizo en la sección anterior no tomamos el potencial V como constante para las dos

fases, se esperaría que el acoplamiento $e-ph$ para el $a-Bi$ sea predominante; sin embargo no podemos calcularlo para el cristal, y por tanto lo debemos estimar. Primero consideramos que la función de acoplamiento $\alpha^2(\omega)$ es la misma para ambas fases. Para ver la importancia de λ en este formalismo, haremos lo siguiente. El parámetro λ se puede calcular en términos de $\alpha^2(\omega)$ y $F^c(\omega)$ como sigue

$$\lambda^c = 2 \int_0^\infty \omega^{-1} \alpha^2(\omega) F^c(\omega) d\omega ; \quad (5.9)$$

el resultado es $\lambda^c = 0.98$. Esto implica que si el valor $\lambda^c < 1$, entonces $x-Bi$ debería de estar en el régimen de acoplamiento débil si es que se trata de un superconductor. Esto también corrobora la hipótesis de la preponderancia de la atracción electrón-electrón en el amorfo con respecto al cristalino. La relación entre T_c , θ_D , μ^* y λ en el formalismo de McMillan está dada por la ecuación

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right], \quad (5.10)$$

donde μ^* es el pseudopotencial coulombiano.

En la **Figura 5.18** se puede observar una gráfica de $T_c(\lambda)$ vs λ , donde se utiliza un valor de $\mu^* = 0.105$. El comportamiento indica que la dependencia de T_c con λ no es muy fuerte para valores altos de λ . Para valores bajos, T_c cambia rápidamente con λ , región en la que nos enfocaremos. Para la temperatura de transición superconductor estimada en el formalismo BCS (1.3 mK), el valor de la constante λ que se obtiene a partir de la **Figura 5.18** es 0.236. Esto claramente indica que el acoplamiento $e-ph$ es mucho más fuerte en $a-Bi$ que en el $x-Bi$ (2.46 vs 0.236), lo que implica que la constante de acoplamiento para el amorfo es más de 11 veces más intensa que para el cristalino. Esto a su vez indica que nuestra hipótesis de la similitud en la fuerza de interacción $e-ph$, tanto en $x-Bi$ como en $a-Bi$ utilizada anteriormente debe ser manejada con cuidado y la temperatura de transición estimada de 1.3 mK debe considerarse a lo sumo un límite superior para el material cristalino como se mencionó anteriormente.

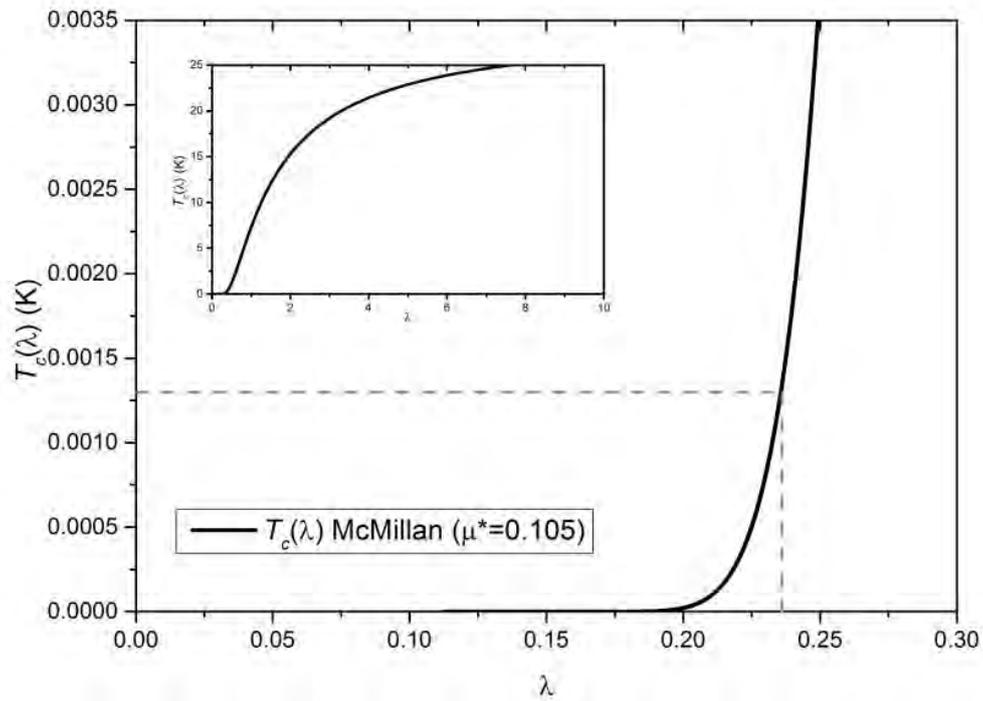


Figura 5.18 Forma funcional de la temperatura de transición crítica de transición superconductorora tomando la aproximación de McMillan. Los parámetros utilizados son los específicos para el bismuto.

Capítulo 6. Las aleaciones con plomo, talio, y antimonio

En este capítulo se presentan los resultados y la discusión para las propiedades calculadas a las estructuras de las aleaciones amorfas de bismuto con Plomo (*Pb*), Talio (*Tl*) y antimonio (*Sb*). Se presentan cuatro secciones: propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y de superconductividad, en donde se muestran los resultados obtenidos para cada aleación para cada propiedad. Las concentraciones de impureza que se manejan se muestran en la siguiente tabla con su respectiva notación.

Número de impurezas de la sustancia A	Concentración de impureza	Notación usada
1	0.00463	Bi ₂₁₅ A ₀₁
3	0.01389	Bi ₂₁₃ A ₀₃
5	0.02315	Bi ₂₁₁ A ₀₅
7	0.03241	Bi ₂₀₉ A ₀₇
10	0.04630	Bi ₂₀₆ A ₁₀
13	0.06019	Bi ₂₀₃ A ₁₃
15	0.06944	Bi ₂₀₁ A ₁₅
17	0.07870	Bi ₁₉₉ A ₁₇
20	0.09259	Bi ₁₉₆ A ₂₀
23	0.10648	Bi ₁₉₃ A ₂₃
25	0.11574	Bi ₁₉₁ A ₂₅

Tabla 6.1 Se muestran el número y la concentración para cada impureza sustituida en la supercelda *a*-Bi₂₁₆ así como la notación usada para éstas. La letra A se refiere al elemento contaminante, ya sea *Pb*, *Tl* o *Sb*.

6.1 Propiedades Estructurales en las aleaciones Bi_{1-x}A_x

Al sustituir átomos de *Bi* por átomos de *Pb*, *Tl* o *Sb* en la supercelda, podemos darnos cuenta de que la densidad de masa de la supercelda cambia dado que el volumen permanece constante y, más aún, disminuye pues todas las impurezas tienen una masa menor que la del *Bi*. Como las concentraciones que se utilizan en este trabajo no pasan del 12% y, como éstas fueron colocadas de manera sustitucional, podemos pensar que las PDF asociadas a cada concentración no deberán variar mucho respecto a la PDF asociada a la estructura del *a*-Bi₂₁₆. Para corroborar dicha hipótesis se comparan las PDF's para cada concentración.

Las **Figuras 6.1, 6.2 y 6.3** muestran las PDF's para cada concentración de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb*. Se puede notar que las diferencias entre las concentraciones para todos los casos no son muy grandes, sobre todo en la posición y forma de los picos, tomando en cuenta lo siguiente: para todas las impurezas, el pico de los primeros vecinos se ve ensanchado levemente conforme aumenta la concentración y se desplaza un poco hacia la derecha; en lo que se refiere al segundo pico, se tiene que la posición tampoco varía mucho, sin embargo, el ancho se ve afectado tornándose más extendido y provocando

que el primer mínimo se vea menos pronunciado a mayores concentraciones; el pico asociado con los terceros vecinos no se ve afectado prácticamente en nada al adicionar impurezas.

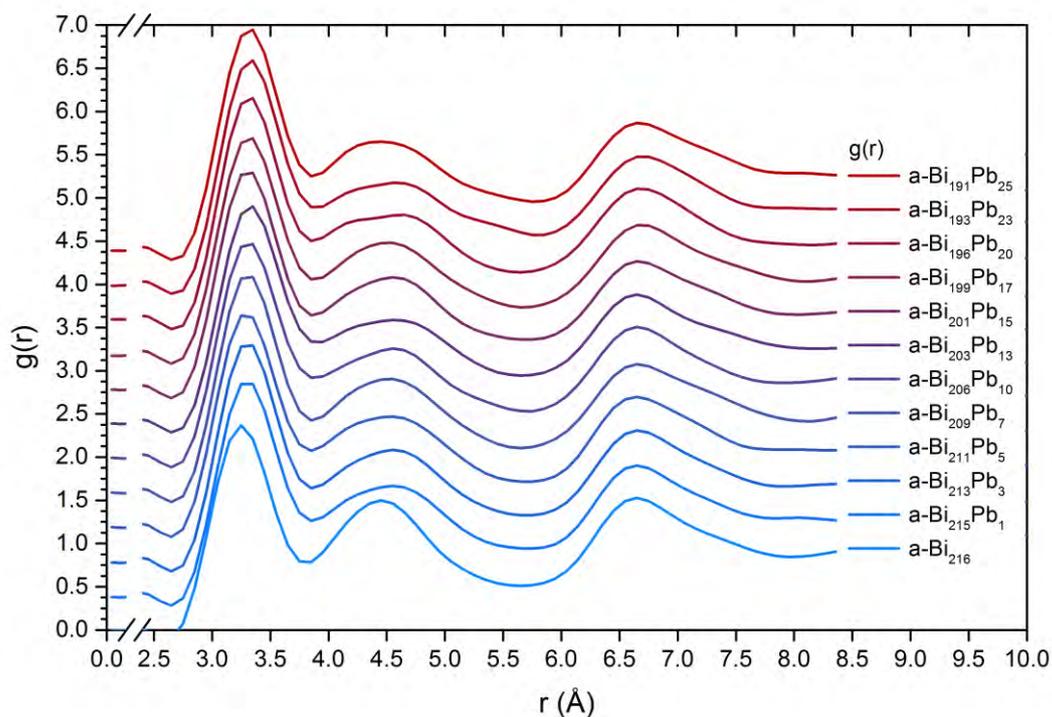


Figura 6.1 PDF's para las aleaciones *Bi-Pb* para diferentes concentraciones de impureza de plomo.

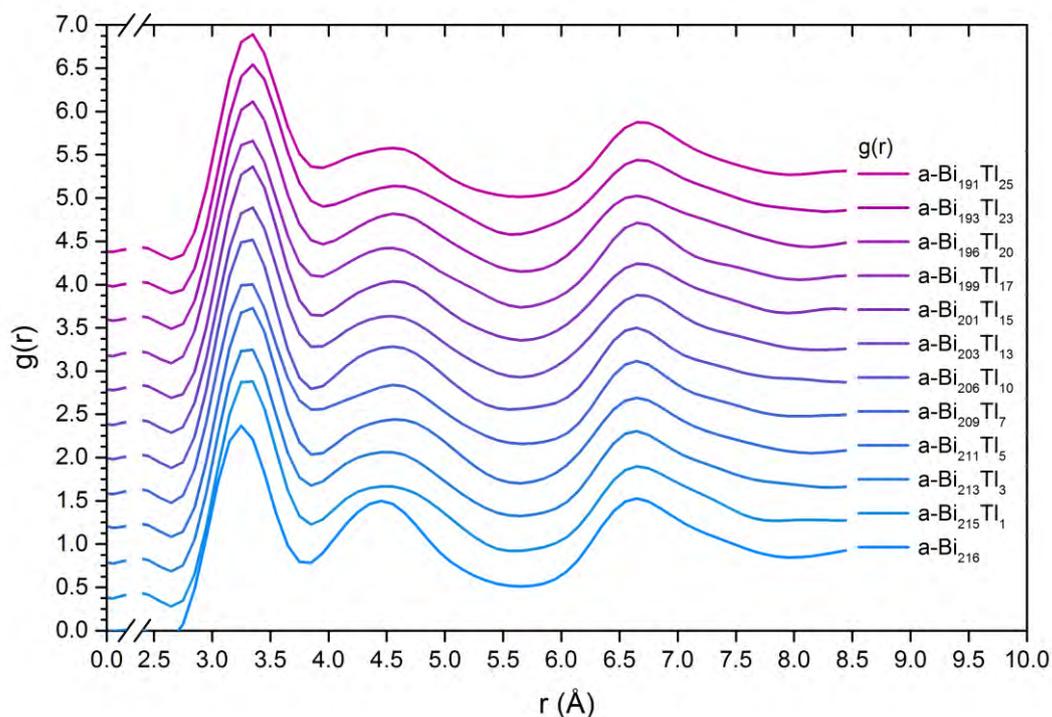


Figura 6.2 PDF's para las aleaciones *Bi-Tl* para diferentes concentraciones de impureza de plomo.

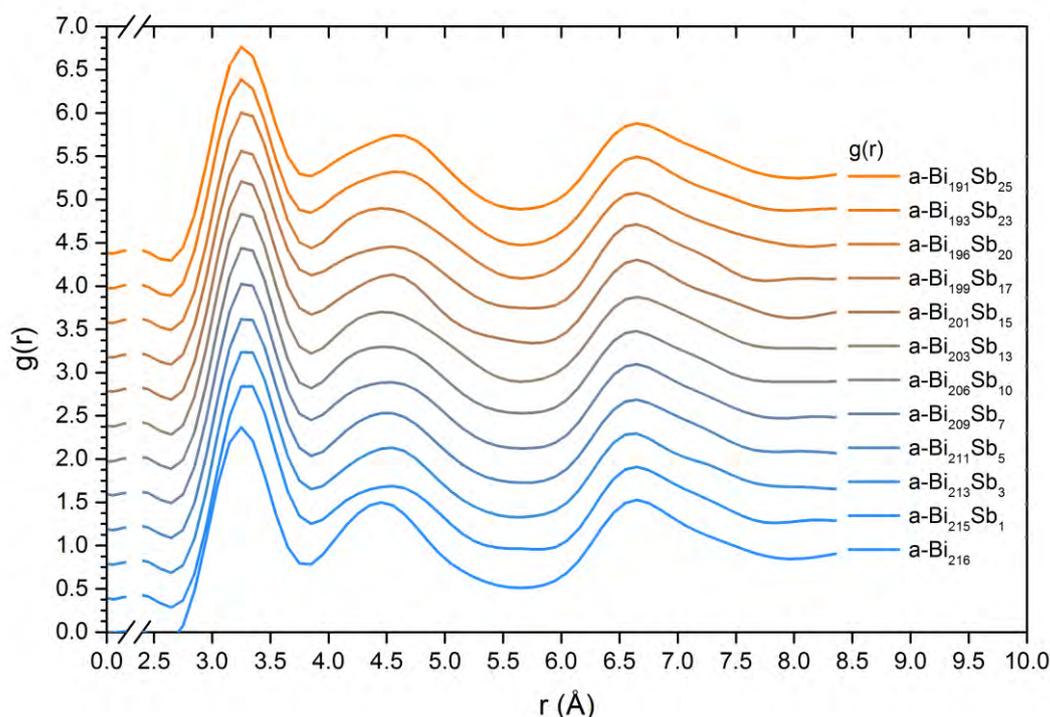


Figura 6.3 PDF's para las aleaciones *Bi-Sb* para diferentes concentraciones de impureza de antimonio.

Que los cambios en las PDF's sean tan sutiles es algo que se esperaba, pues las impurezas empleadas son muy cercanas al *Bi* en la tabla periódica, lo que provoca que sus propiedades estructurales sean relativamente similares, además de que las concentraciones que se manejan son realmente bajas y por lo tanto las contribuciones sean mayoritariamente de la estructura del *a-Bi*. Sin embargo, podemos indagar por qué suceden los cambios en el segundo pico de la PDF, pues estos se encuentran relacionados con la distribución de los segundos vecinos y, por lo cual, la distribución de los ángulos planos (PAD por sus siglas en inglés, *Plane Angle Distribution*) se ve afectada por lo que ésta nos puede dar mayor información de los cambios estructurales que se dan al agregar impurezas.

La primera gran diferencia que se puede notar al agregar impurezas es que existe un incremento en la distribución en el pico alrededor de 60° , sin importar el tipo de éstas (**Figuras 6.4, 6.5 y 6.6**). Como se había mencionado para el caso del *a-Bi* este pico corresponde a formaciones triangulares, con lo cual se sigue que al añadir impurezas existe un aumento en la población de dichas estructuras. Específicamente para las aleaciones con *Pb* y *Tl* podemos notar que éste pico aumenta su altura al agregar más impurezas (**Figuras 6.4, 6.5**), caso contrario en el *Sb*, pues la altura del pico disminuye al aumentar la concentración (**Figura 6.6**). También se puede apreciar que, para todas las impurezas, el pico alrededor de los 90° tiene un ensanchamiento, el cual es mucho más evidente para las superceldas contaminadas con *Pb* y *Tl* que para las contaminadas con *Sb* y además, comienza a presentar bimodalidad conforme aumenta la concentración de impurezas. Con lo anterior podemos inducir que las impurezas favorecen la formación de estructuras cuasicuadradas y cuasicúbicas, e incluso semiplanares para el caso del *Pb* y el *Tl*, pues también se nota un aumento en la distribución de ángulos entre 120° y 180° . Para el caso del *Sb* se puede notar un leve decremento en la misma zona, lo

que nos hace suponer que las estructuras semiplanares comienzan a ser menos abundantes.

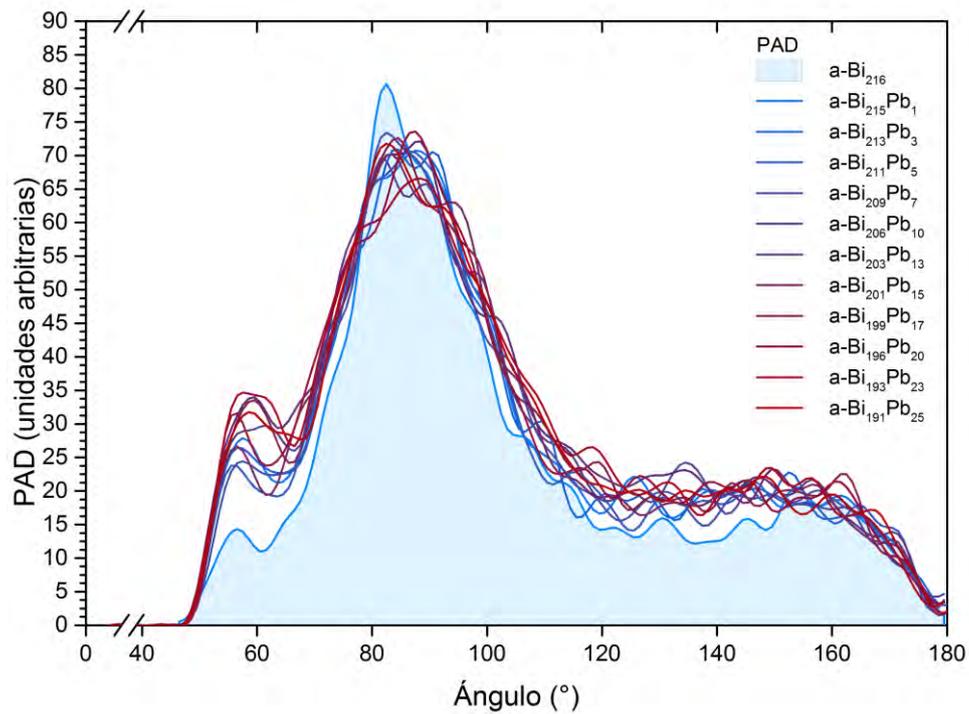


Figura 6.4 PAD para las aleaciones *Bi-Pb* para diferentes concentraciones de impureza de plomo.

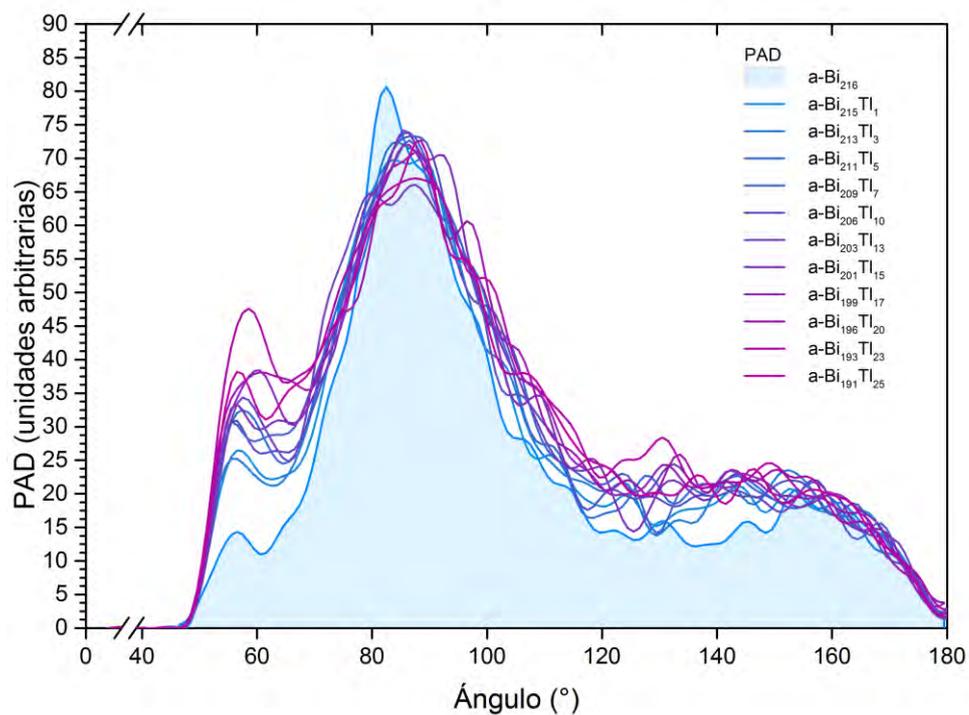


Figura 6.5 PAD para las aleaciones *Bi-Tl* para diferentes concentraciones de impureza de talio.

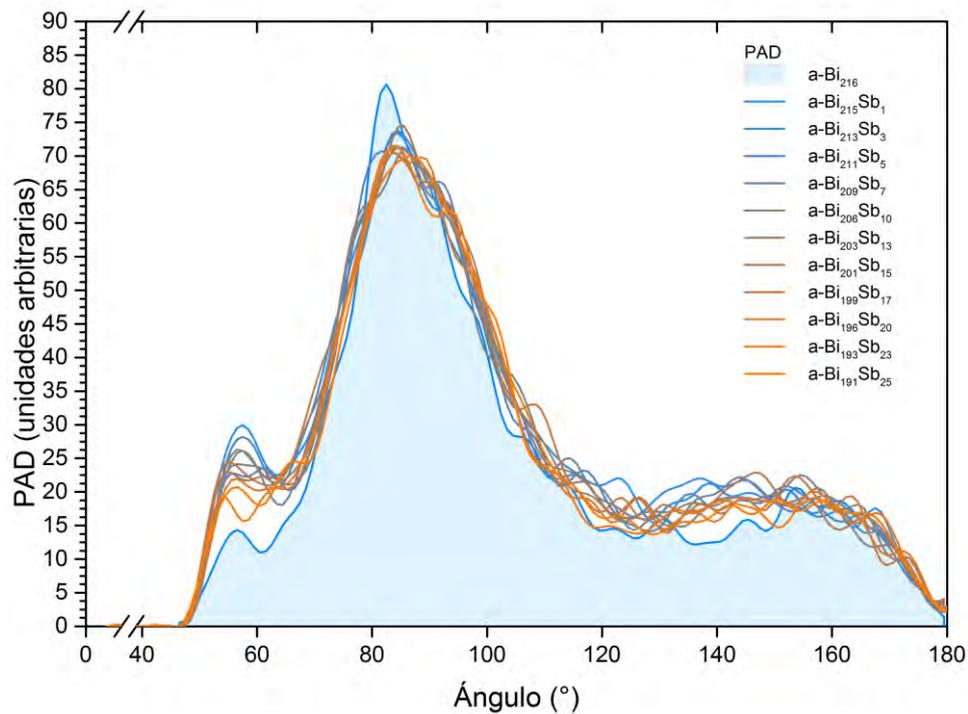


Figura 6.6 PAD para las aleaciones *Bi-Sb* para diferentes concentraciones de impureza de antimonio.

Los cambios serán realmente visibles al calcular las propiedades electrónicas y vibracionales, ya que la estructura electrónica de las superceldas se verá afectada al agregar impurezas; además, las propiedades vibracionales son sumamente dependientes de la masa de los componentes del sistema, así como de la estructura interna del material y, como ya se dijo, el sustituir átomos de *Bi* por especies atómicas menos pesadas conllevará a cambios en dichas propiedades.

6.2 Propiedades Electrónicas en las aleaciones $Bi_{1-x}A_x$

La variación de la eDOS con la concentración para las aleaciones $Bi_{1-x}A_x$ se muestra en las **Figuras 6.7, 6.8 y 6.9**; en éstas se puede notar ciertos cambios conforme aumenta la concentración dependiendo de la impureza. En caso del *Pb* (**Figura 6.7**) se puede notar que crecen dos picos, el primero correspondiente a la banda *d*, que se encuentra situado entre -18 y -16 eV y, el segundo, una pequeña protuberancia situada entre -9 y -7 eV perteneciente a la banda *s*. Para este caso también se nota un aumento en el número de estados alrededor del nivel de Fermi, propiciado por el incremento de las impurezas. Para el caso del *Tl* (**Figura 6.8**) se pueden notar un aumento en la altura de la banda *s*, sin embargo, este aumento se debe al aumento en la concentración de electrones *d* dentro de la banda, lo que causa el aumento en la altura de la eDOS total en esa banda. También para el *Tl* podemos notar que se crea un pico entre -7 y -5 eV justo entre la banda *s* y la banda *p*. Este pico está formado por estados *s* y *p*, teniendo los últimos una menor contribución en proporción. A diferencia del caso para el *Pb*, el *Tl* presenta una disminución de estados alrededor del nivel de Fermi.

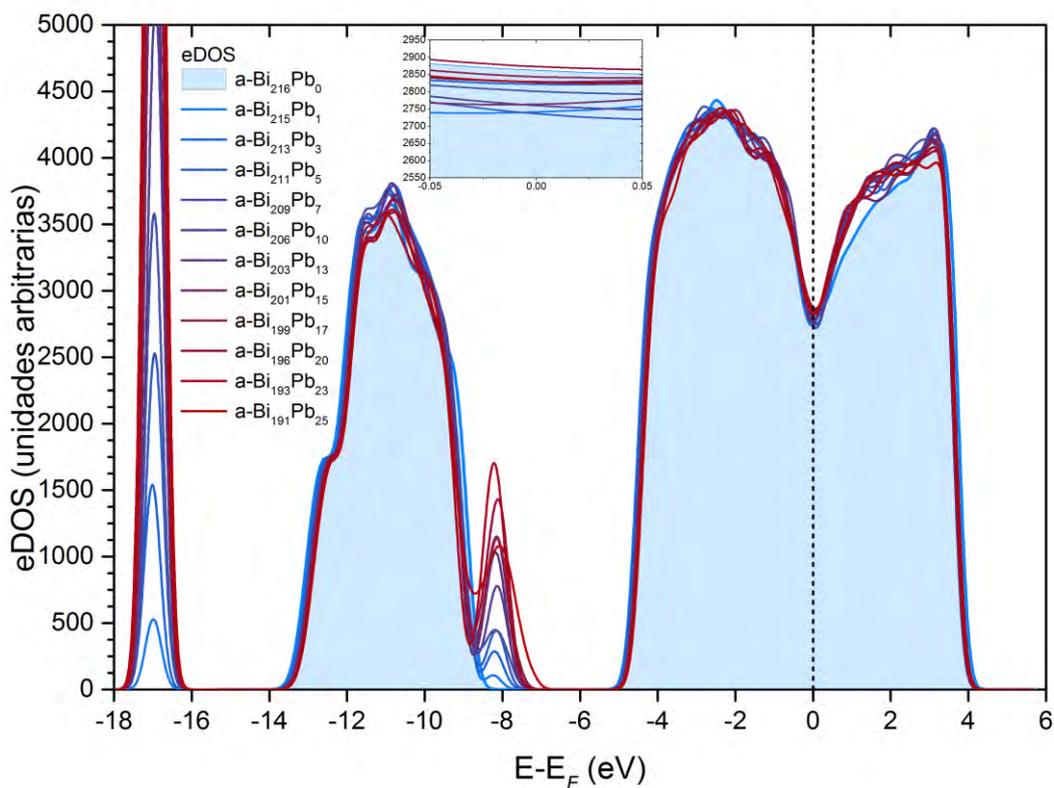


Figura 6.7 Densidad de estados electrónicos para las aleaciones *Bi-Pb* para diferentes concentraciones de impureza de *Pb*. En el recuadro se muestra una ampliación de la zona alrededor de la energía de Fermi.

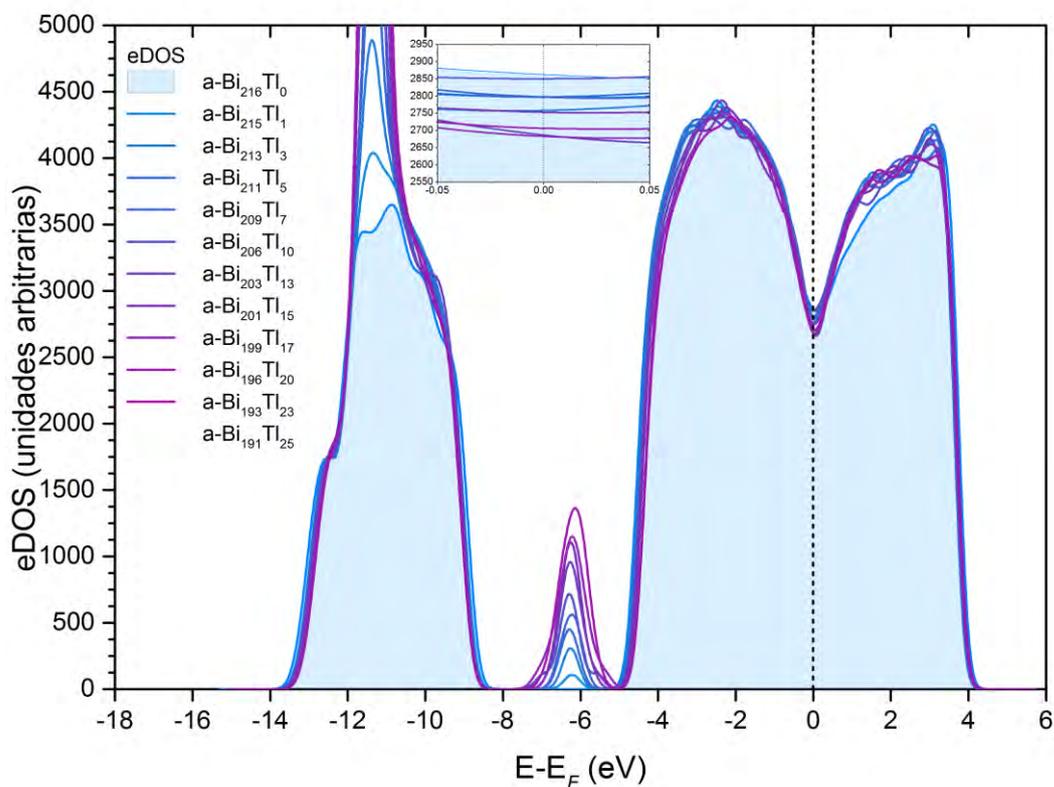


Figura 6.8 Densidad de estados electrónicos para las aleaciones *Bi-Tl* para diferentes concentraciones de impureza de *Tl*. En el recuadro se muestra una ampliación de la zona alrededor de la energía de Fermi.

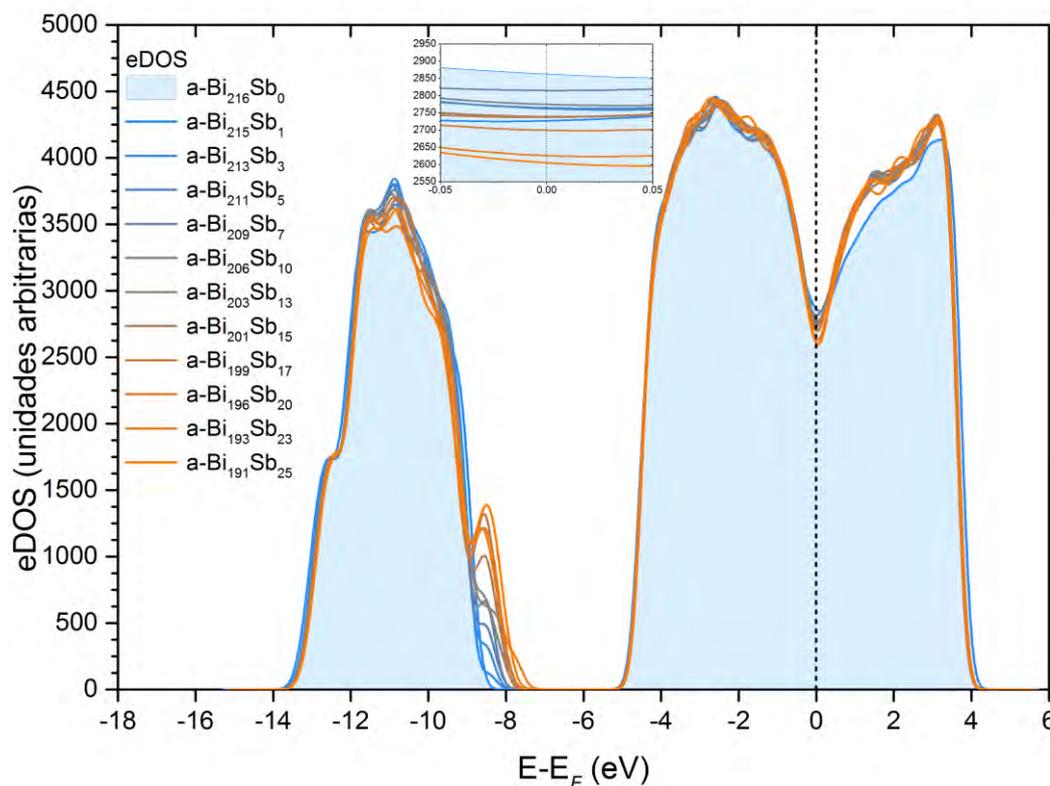


Figura 6.9 Densidad de estados electrónicos para las aleaciones *Bi-Sb* para diferentes concentraciones de impureza de *Sb*. En el recuadro se muestra una ampliación de la zona alrededor de la energía de Fermi.

En el caso del *Sb* (**Figura 6.9**), al igual que en el *Pb*, se puede notar el aumento de una protuberancia al final de la banda *s* conforme aumenta la concentración, sin embargo es el único cambio drástico que se percibe. Lo anterior se debe a que la estructura electrónica del *Sb* es la más parecida a la del *Bi*, lo que ocasiona que el cambio de la eDOS con la concentración de impurezas no sea tan vistoso como en los casos anteriores, sin embargo también presenta una disminución del número de estados cercanos a la energía de Fermi.

Los cambios más importantes que deben tomarse en cuenta son los que ocasionan cambios en la superficie de Fermi y por ende modifican el número de estados en el nivel de Fermi. Las propiedades de conducción se encuentran estrechamente relacionadas con dichos estados por lo que en la **Figura 6.10** se hace un análisis del cambio éstos como función de la concentración de impureza.

Como se comentó anteriormente, en la **Figura 6.7** podemos notar que los valores de la eDOS al nivel de la energía de Fermi tienden a aumentar con la concentración de impurezas de *Pb*, caso contrario a las superceldas con impurezas de *Tl* y *Sb* **Figuras 6.8** y **6.9**. En esta **Figura 6.10** se muestra el cambio en el número de estados en la energía de Fermi con respecto a la concentración para todas las impurezas, en esta gráfica se puede observar que existen muchas oscilaciones, esto se debe a que, como se dijo antes, las propiedades electrónicas son muy sensibles a la estructura y, el agregar las impurezas de manera aleatoria en la supercelda las promueve dichas fluctuaciones dado el número limitado de átomos. Esto puede aminorarse tomando varias configuraciones al colocar las impurezas y hacer un promedio de todas las propiedades, pero se requeriría al menos triplicar los cálculos hechos en ésta tesis.

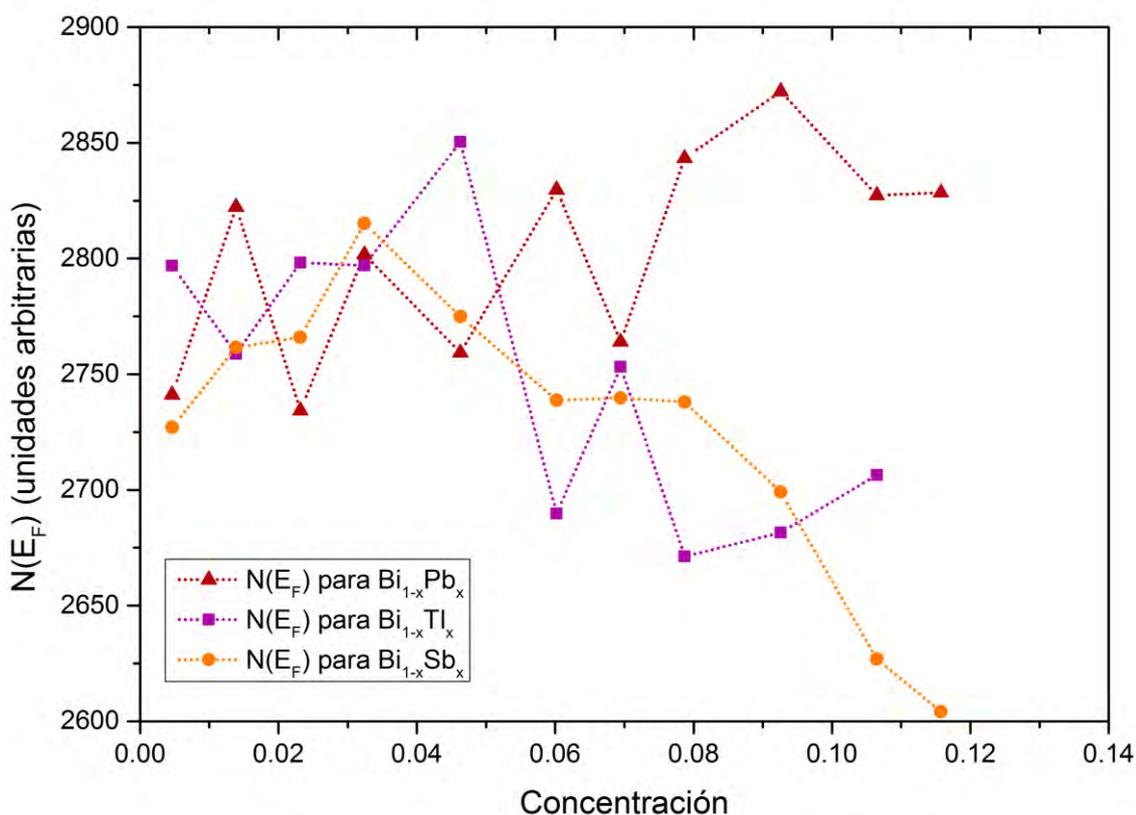


Figura 6.10 Densidad de estados al nivel de Fermi como función de la concentración de impurezas de *Pb*, *Tl* y *Sb*.

En esta sección se presentaron las tendencias que siguen las eDOS en las superceldas contaminadas como función de la concentración, a continuación se presenta un análisis de las propiedades vibracionales y su relación con la concentración de impurezas, posteriormente se analizará el conjunto completo de propiedades para extraer las propiedades superconductoras de cada una y así ver en forma global cómo afectan estas en la superconductividad del *a-Bi*.

6.3 Propiedades Vibracionales en las aleaciones $Bi_{1-x}A_x$

Como se hizo para el *a-Bi216*, se calcularon las densidades de estados vibracionales vDOS o $F(\omega)$ para todas las impurezas y sus diferentes concentraciones, las cuales se presentan en las Figuras 6.11 a 6.13 en donde éstas se comparan con $F(\omega)$ para el *a-Bi* puro. En todas las figuras puede apreciar que la silueta de la curva es similar a la del *a-Bi*, sin embargo presentan algunas características particulares. Lo primero que se puede notar es que, desde que se coloca la primera impureza, el cambio en la altura de la vDOS es considerablemente mayor para todas las impurezas y concentraciones que para el *a-Bi* puro. También se puede ver que los modos de vibración negativos disminuyen para todas las impurezas y sus concentraciones, ya que a los modos de vibración negativos se les asocia con inestabilidades estructurales (Refson 2012), se puede argumentar que al agregar impurezas a la supercelda, éstas estabilizan la estructura.

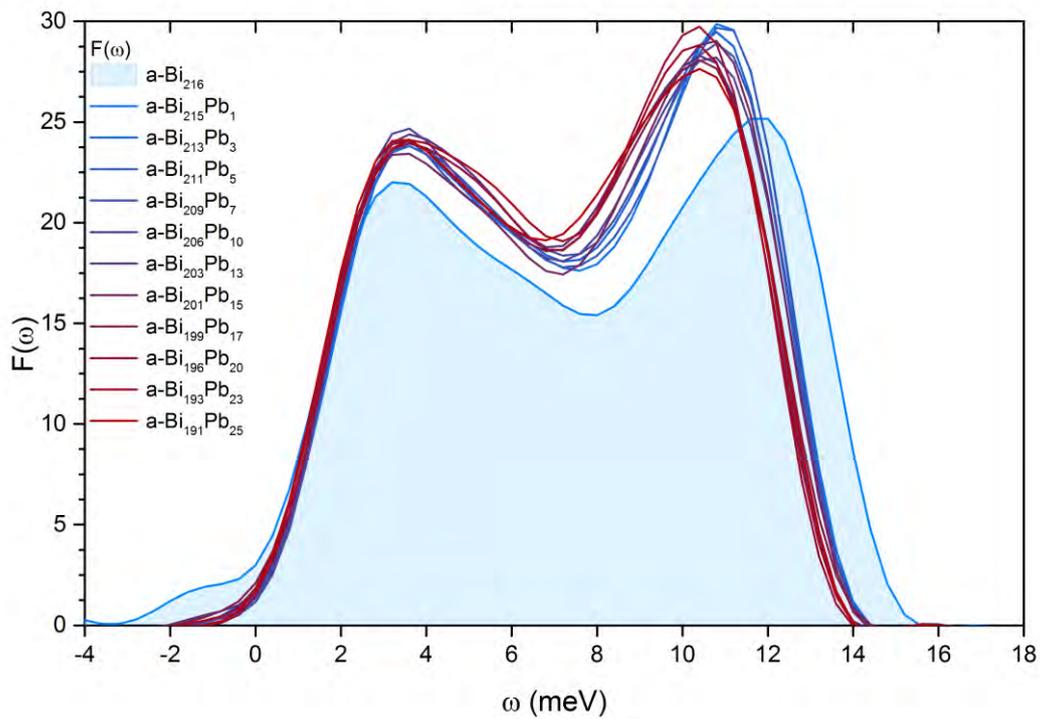


Figura 6.11 Densidad de estados vibracionales para las aleaciones *Bi-Pb* para diferentes concentraciones de impureza de *Pb*.

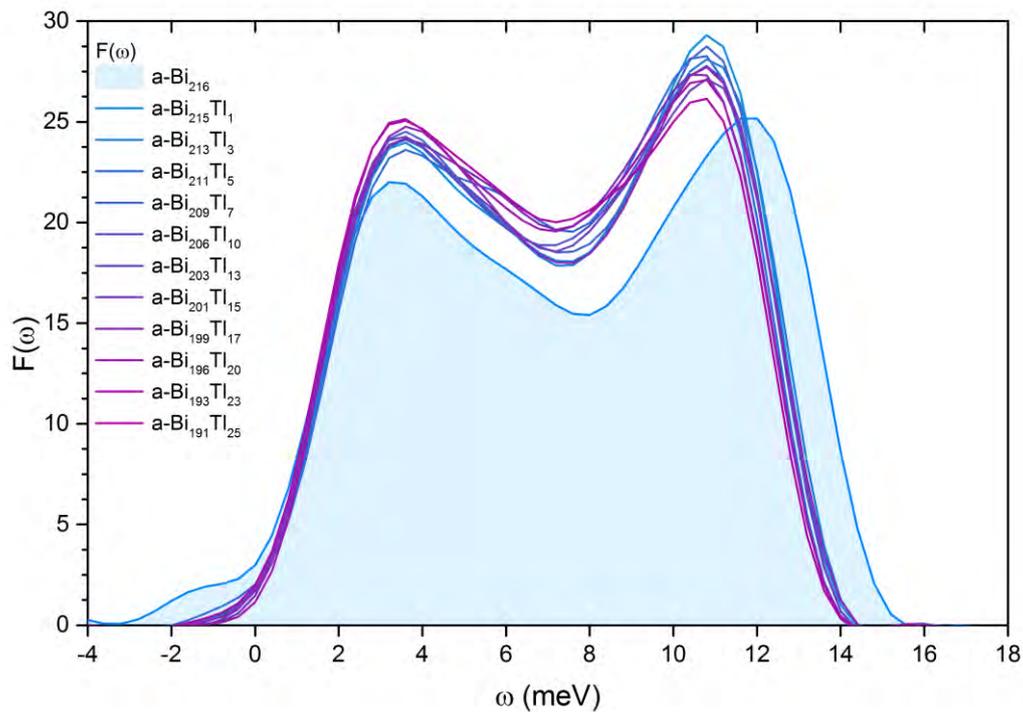


Figura 6.12 Densidad de estados vibracionales para las aleaciones *Bi-Tl* para diferentes concentraciones de impureza de *Tl*.

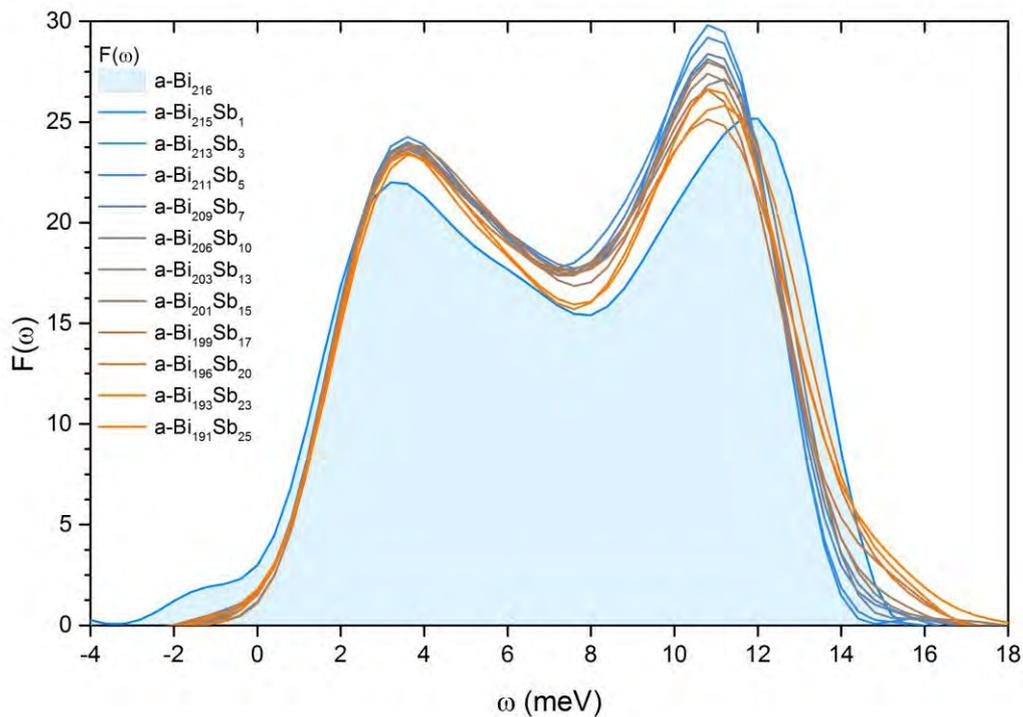


Figura 6.13 Densidad de estados vibracionales para las aleaciones *Bi-Sb* para diferentes concentraciones de impureza de *Sb*.

A partir de la $F(\omega)$ es posible hacer el cálculo de la temperatura de Debye para cada concentración, como se hizo para el *a-Bi*, los valores obtenidos se muestran en la **Figura 6.14** para cada impureza y sus respectivas concentraciones.

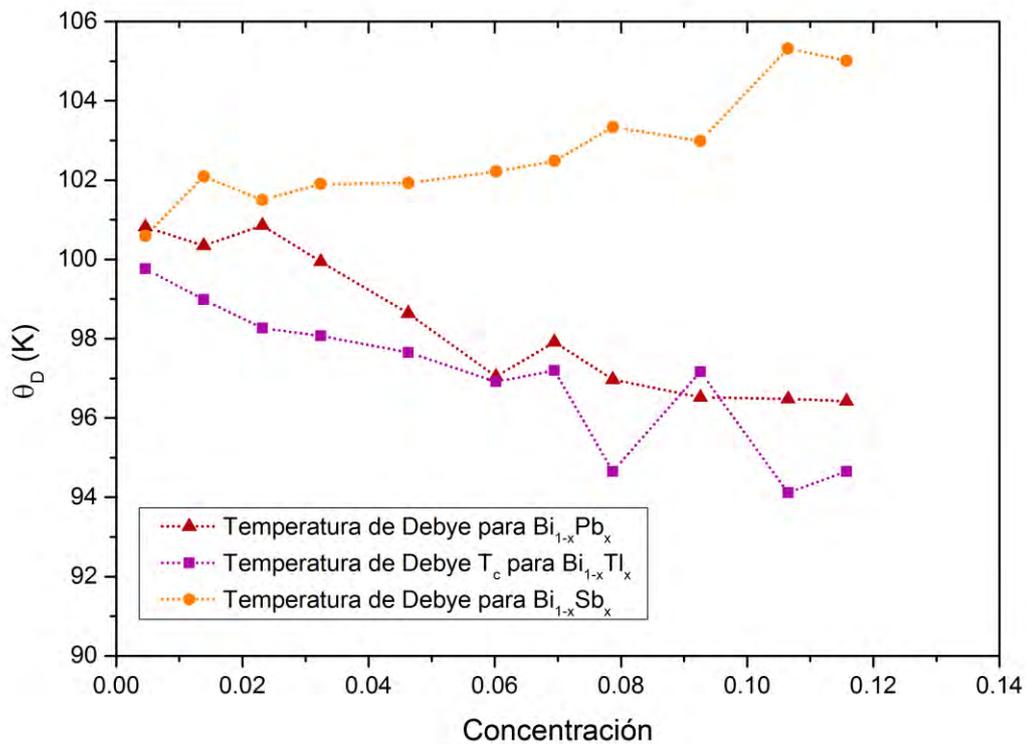


Figura 6.14 Variación de las temperatura de Debye para las aleaciones $Bi_{1-x}A_x$ a diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb*.

En la **Figura 6.14** podemos observar que θ_d tiende a disminuir conforme aumenta la concentración para las aleaciones con *Pb* y *Tl*, mientras que para aquellas que contienen *Sb* pasa lo contrario. Esto es consecuencia de las variaciones en la forma para las vDOS que, igualmente podemos ver en las gráficas para $F(\omega)$; para las que contienen *Pb* y *Tl* tienden a compactarse y crecer (para compensar la altura) conforme aumenta la impureza mientras que, para el caso del *Sb*, tienden a ensancharse y a “aplastarse”.

Para analizar estos comportamientos podemos, en primera instancia, tomar en cuenta la variación en la posición de la frecuencia de corte ω_0 de las curvas como función de la concentración y así medir el cambio del ancho relativo al origen de cada curva. Dado que estas curvas son distribuciones suavizadas, el valor crudo de ω_0 puede no ser representativo de la tendencia de la curva. Para hacer una medición más precisa de este valor se ajustó una recta a la parte final de la gráfica, de tal forma que ésta representara a la mayoría de puntos, esto es, el ajuste se hizo a la parte plana de la curva. Se tomó el valor de dicho ajuste cuando intersecta el eje de las abscisas como el punto para describir una frecuencia de corte a la cual llamaremos ω'_0 . La variación de este punto con respecto a la concentración se muestra en la **Figura 6.15**.

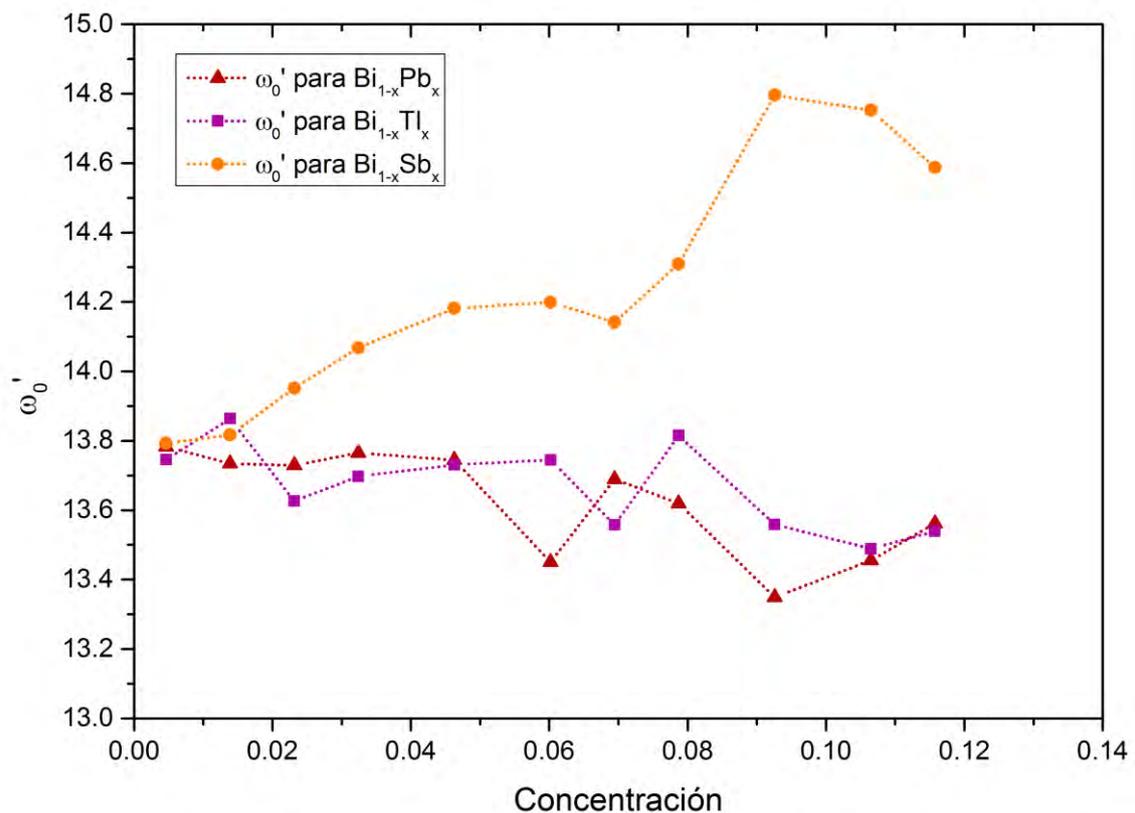


Figura 6.15 Variación de la frecuencia de corte para las aleaciones $Bi_{1-x}A_x$ a diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb*.

Se puede observar que, al igual que para θ_d , en el caso del *Pb* y el *Tl* el valor de la frecuencia de corte ω'_0 tiende a disminuir con la concentración, mientras que para el caso del *Sb* aumenta; en otras palabras, $F(\omega)$ se compacta para el caso del *Pb* y el *Tl* y se extiende para el caso del *Sb*. Estas tendencias pueden estar relacionadas con el

comportamiento para las temperaturas de transición superconductor, pues el acoplamiento $e-ph$ se relaciona íntimamente con los parámetros descritos, con más información se analizarán estos comportamientos una sección más adelante.

Como se mencionó, un cambio notorio al agregar impurezas se da en la forma de $F(\omega)$, este cambio puede ser medido por la forma en la que cambia el número de modos presentes en la rama óptica (dado por la altura del pico óptico **OP**), acústica (altura del pico acústico **AP**) y el valle de estas funciones (llamaremos mínimo a la altura del valle localizado entre las ramas óptica y acústica). Estos comportamientos se ven descritos en las **Figuras 6.16**, **6.17** y **6.18**, donde se toma como referencia la altura inicial del **AP**, esto es, se dividen los valores de las alturas del **OP**, **AP** y el Mínimo para cada concentración respecto del valor de la altura del **AP** para una concentración de 0.00463 esto es, $\text{Bi}_{215}\text{A}_{01}$.

En la **Figura 6.16** podemos ver que la altura del **AP** permanece prácticamente constante, mientras que las alturas del **OP** y el Mínimo tienden a igualarse con la altura inicial del **AP** para el caso del Pb , esto es, los estados vibracionales tienden a tener el mismo número con el aumento de la concentración de Pb ; lo anterior se puede interpretar como que la pseudobrecha entre la rama acústica y óptica tiende a desaparecer con la concentración. Para el caso del Tl (**Figura 6.17**) tenemos un aumento en la altura relativa para el **AP**, mientras que las alturas para el **OP** y el Mínimo siguen la tendencia a igualar la altura inicial del **AP** por lo que el comportamiento es similar al del Pb pero con una diferencia en alturas entre el **OP** y el **AP** más pequeña. Al igual que en el caso del Pb , para el Tl se tiende a tener el mismo número de estados con el aumento de la concentración. Esta tendencia a tener una altura constante en $F(\omega)$ puede estar relacionada con la aparición de fonones suaves (*soft phonons*) que en muchos casos están relacionados con la superconductividad.

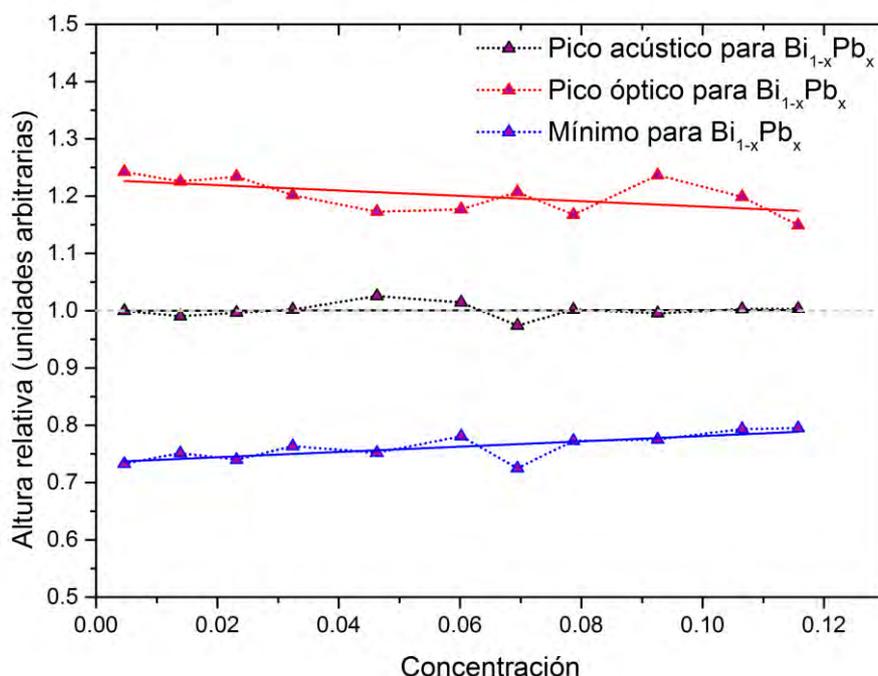


Figura 6.16 Variación de las alturas relativas de los **OP** (roja), **AP** (negra) y Mínimos (azul) para las aleaciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$ a diferentes concentraciones de impureza.

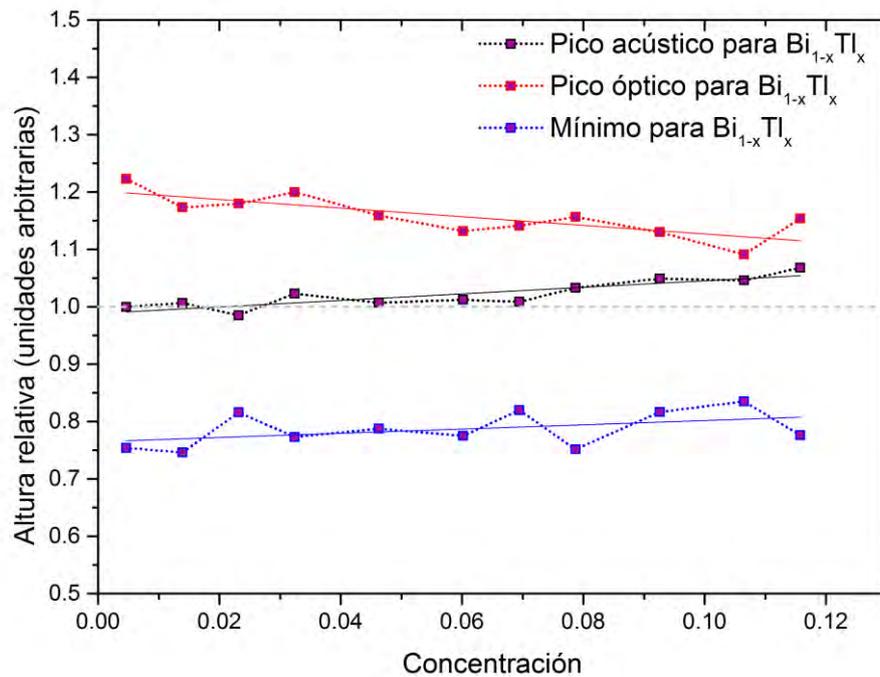


Figura 6.17 Variación de las alturas relativas de los **OP** (roja), **AP** (negra) y Mínimos (azul) para las aleaciones $Bi_{1-x}Tl_x$ a diferentes concentraciones de impureza.

Para el caso del *Sb* (**Figura 6.16**), podemos observar que existe una tendencia a disminuir para el **OP**, el **AP** y el **Mínimo**, lo que ocasiona que haya un aumento en la diferencia de alturas entre el **Mínimo** por lo que, al contrario del *Pb* y el *Tl*, tiende a incrementar la diferencia en el número de estados y, por lo tanto, la pseudobrecha tiende a marcarse más conforme aumenta la concentración de *Sb*.

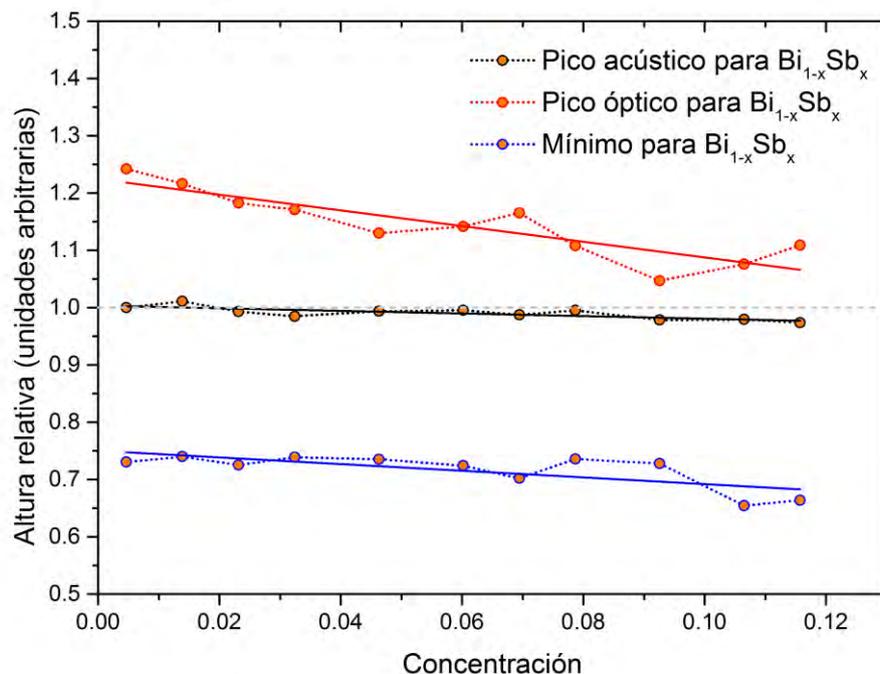


Figura 6.18 Variación de las alturas relativas de los **OP** (roja), **AP** (negra) y Mínimos (azul) para las aleaciones $Bi_{1-x}Sb_x$ a diferentes concentraciones de impureza.

Se sabe que la temperatura de transición superconductor T_c es sumamente dependiente de la forma de la llamada función de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ y, dado esta función tiene como componente a $F(\omega)$, los cambios en la forma de ésta última se encuentran íntimamente relacionados con los cambios en la forma de $\alpha^2 F(\omega)$. Si tomamos en cuenta la función $F(\omega)$ para el caso del x -Bi (**Figura 5.15**) podemos ver que ésta posee una brecha sumamente marcada entre la rama acústica y la óptica. Si relacionamos dicha forma con la temperatura de transición podríamos decir que, para el caso de las aleaciones con Sb, la temperatura de transición superconductor debería disminuir con la concentración de impurezas ya que la forma tiende a marcar la brecha (al igual que en el caso del x -Bi). Por el contrario para el caso de las impurezas de Tl y Pb la temperatura de transición debería aumentar pues tiende a perder dicha estructura (se borra la brecha), al igual que en el caso del a -Bi e incluso tendería a borrarse aún más.

Con estos resultados pasamos a la parte de superconductividad, donde se colectarán los resultados de las secciones y capítulos anteriores para determinar las propiedades superconductoras de las aleaciones.

6.4 Superconductividad en las aleaciones $Bi_{1-x}A_x$

Para poder calcular la T_c de las aleaciones, consideraremos que la función de acoplamiento $e-ph$ ($\alpha^2(\omega)$) se mantiene constante con la concentración de impurezas. Esta es una suposición muy fuerte y le deja todo el peso de las contribuciones a las eDOS y vDOS por separado. La justificación es que se están tomando concentraciones muy bajas de impureza, así, las contribuciones fuertes a la T_c son aportadas por la matriz de a -Bi y los cambios en ésta son debidos a las pequeñas modificaciones al material, *i.e.* estamos aplicando perturbaciones a las propiedades del sistema.

Para obtener la función $\alpha^2(\omega)$, tomaremos los experimentos de Chen *et al.* (Chen et al. 1969), digitalizaremos la función de Eliashberg ($\alpha^2 F(\omega)$) reportada por él y la dividiremos punto a punto por nuestros resultados de vDOS para el a -Bi216 ($F^a(\omega)$). De esta manera obtendremos una función que acopla a los electrones alrededor de la superficie de Fermi con las vibraciones de la red amorfa (ver **Figura 6.19**).

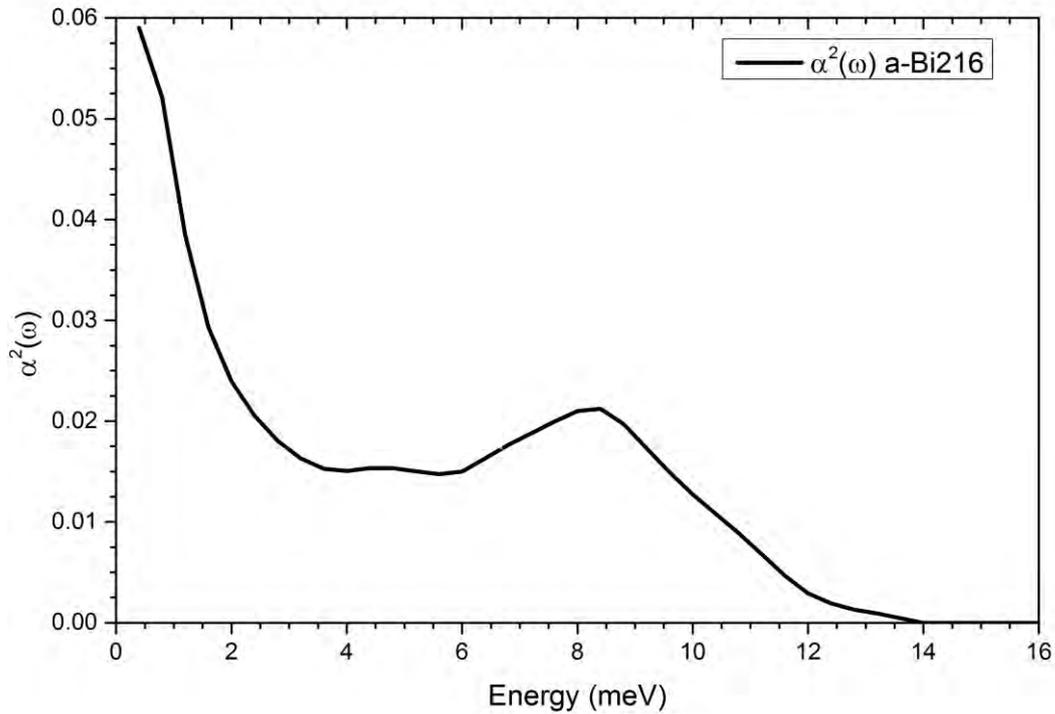


Figura 6.19 Función de acoplamiento electrón-fonón para el *a-Bi* obtenida semiempíricamente a partir de la función de Eliashberg ($\alpha^2 F(\omega)$) experimental de Chen *et al.* y la densidad de estados vibracionales para el *a-Bi216*.

Ahora, al multiplicar esta función por la vDOS para cada aleación y concentración ($F^A(\omega)$) obtendremos $\alpha^2 F^A(\omega)$, lo que nos permitirá obtener las T_c para cada sistema tomando en cuenta las siguientes teorías y modelos:

Aproximación	Modelo	Referencia
BCS (BCS)	$T_c = 1.13\theta_D \exp\left[-\frac{1}{N(E_F)V}\right]$ $= 1.13\theta_D \exp\left[-\frac{1}{\lambda - \mu^*}\right] \quad (6.1)$	(Bardeen et al. 1957; Grimvall 1981)
McMillan (Mc)	$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (6.2)$	(McMillan 1968; McMillan & Rowell 1965)
Garland y Bennemann (G-B)	$T_c = \langle \omega^2 \rangle \exp\left[-\frac{1+\lambda}{0.52\lambda\left(1+\frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_0}\right)\left(1-\mu^*\frac{\langle \omega \rangle}{\omega_0}\right)-\mu^*}\right] \quad (6.3)$	(Garland et al. 1968)
Dynes (Dynes)	$k_B T_c = \frac{\hbar \langle \omega \rangle}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (6.4)$	(Dynes 1972)

Tabla 6.2. Se muestran las diferentes aproximaciones a la temperatura de transición superconductor T_c usadas en este trabajo y sus formas analíticas.

Los parámetros $\langle \omega \rangle$, $\langle \omega^2 \rangle$, λ para los modelos anteriores pueden obtenerse a partir de la función $\alpha^2 F(\omega)$ y están definidos como sigue:

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega}{\int \alpha^2 F(\omega) d\omega} \quad (6.5)$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int \omega^2 \alpha^2 F(\omega) d\omega}{\int \alpha^2 F(\omega) d\omega} \quad (6.6)$$

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega) d\omega}{\omega} \quad (6.7)$$

Los valores para μ^* se tomaron como una relación lineal con la concentración, teniendo en cuenta los siguientes valores para cada impureza: $\mu_{Pb}^* = 0.131$, $\mu_{Tl}^* = 0.127$ y $\mu_{Sb}^* = 0.105$. Para el *Sb* se tomó el mismo valor que para el *Bi* pues no se encontraron en la literatura.

En las **Figuras 6.20**, **6.21** y **6.22** se muestran las funciones $\alpha^2 F(\omega)$ para cada impureza y su variación con la concentración.

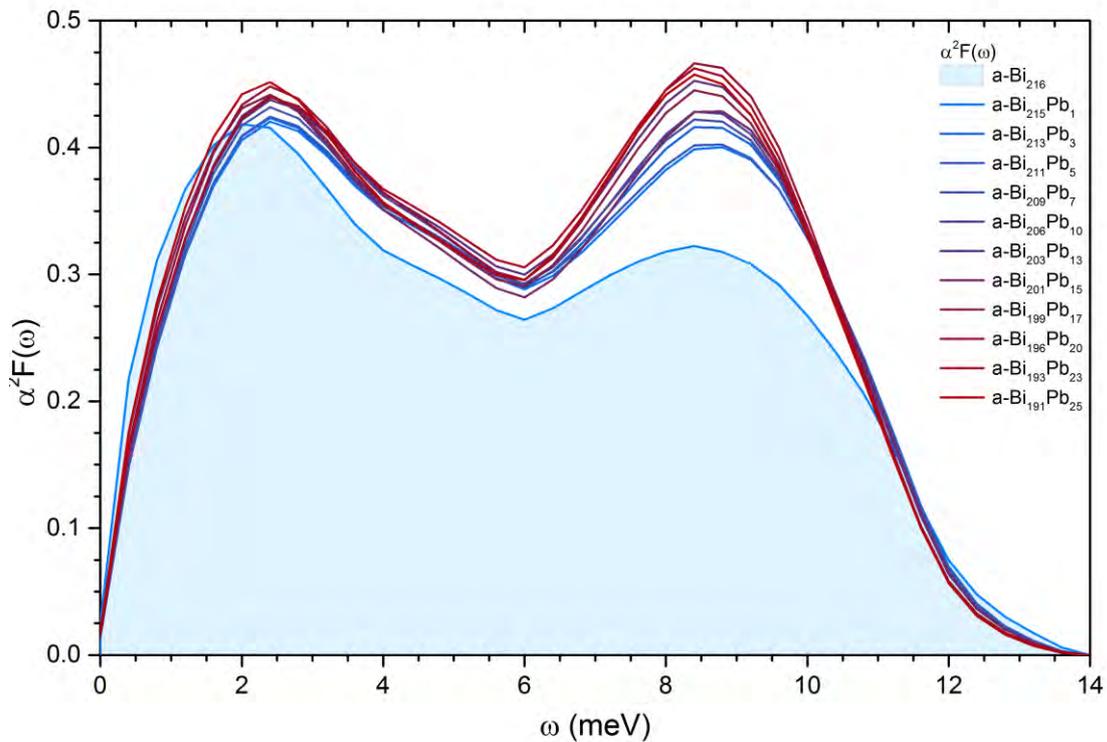


Figura 6.20 Funciones de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ para las aleaciones *Bi-Pb* y a diferentes concentraciones de impureza de *Pb*.

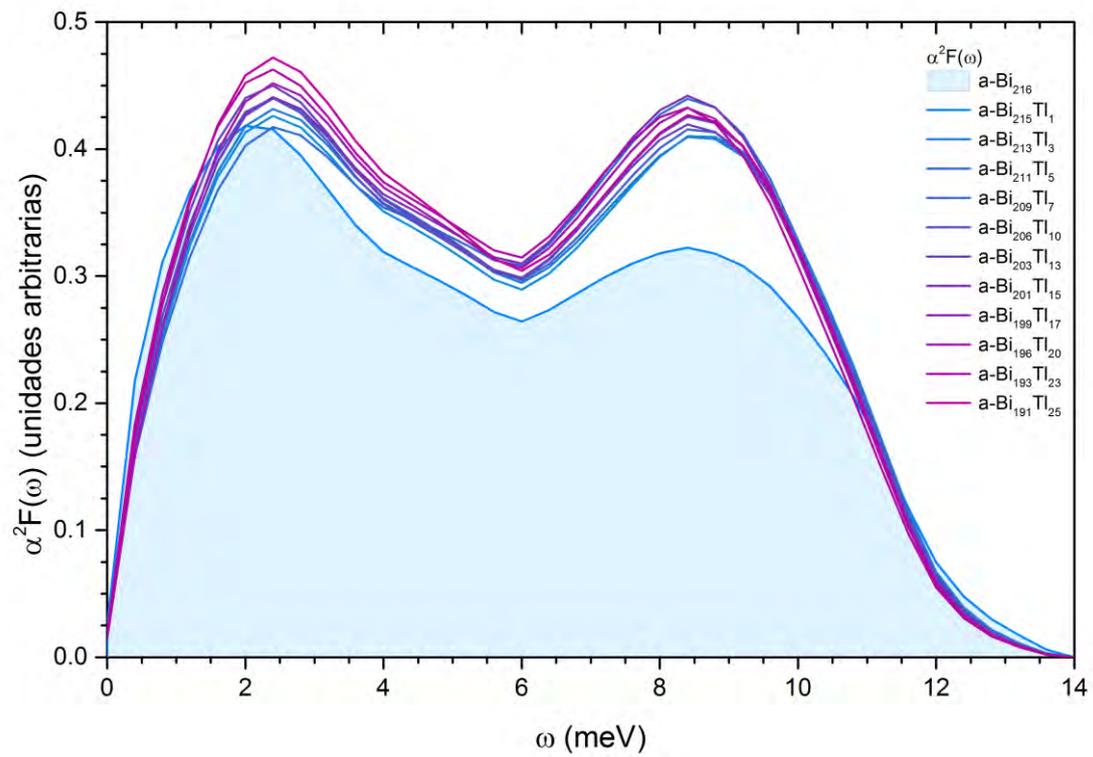


Figura 6.21 Funciones de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ para las aleaciones *Bi-Tl* y a diferentes concentraciones de impureza de *Tl*.

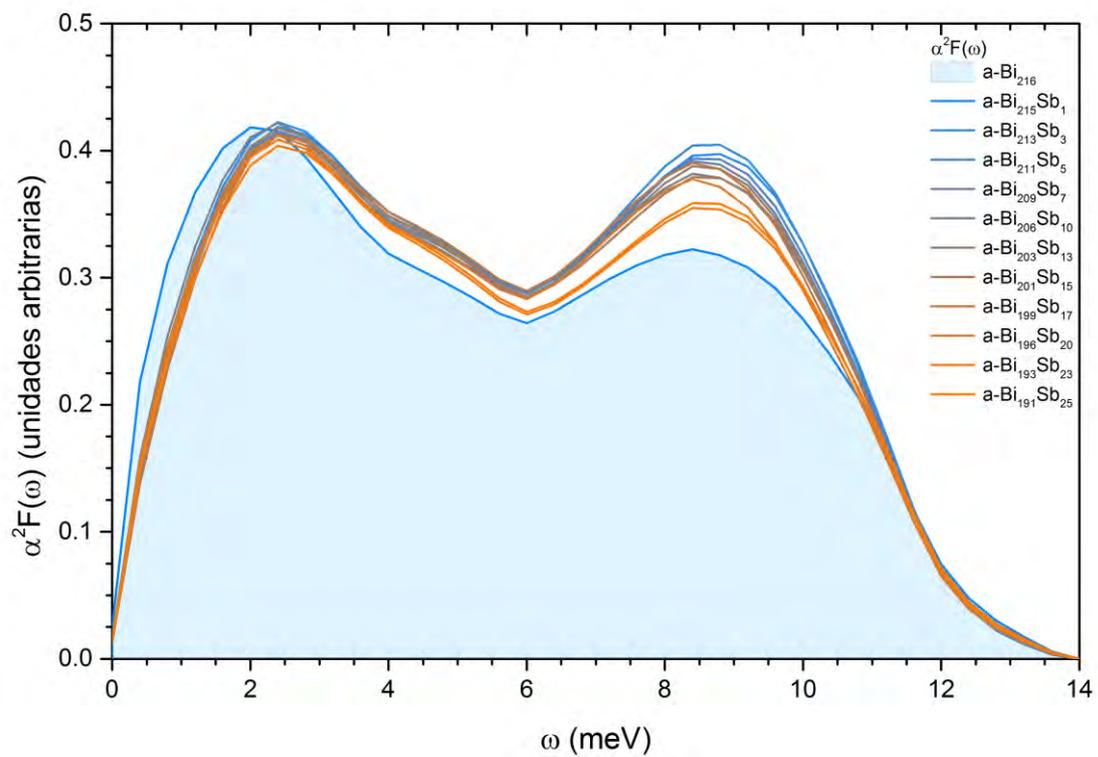


Figura 6.22 Funciones de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ para las aleaciones *Bi-Sb* y a diferentes concentraciones de impureza de *Sb*.

Se puede apreciar que la frecuencia de corte para todos los casos es igual, esto se debe a que se está tomando a $\alpha^2(\omega)$ como una función independiente de la impureza y de la concentración, por lo tanto se está forzando a $\alpha^2 F(\omega)$ estar definida en el mismo intervalo que $\alpha^2(\omega)$. Esta suposición puede tener consecuencias al calcular el valor de los parámetros superconductores para el *Sb* pues, como se vio en la sección anterior, al añadir impurezas de esta especie $F(\omega)$ tendría ensancharse y por lo tanto queda fuera del intervalo en donde $\alpha^2(\omega)$ está definida, con lo que ciertos valores se fuerzan a ser cero. En las **Figuras 6.20** y **6.21** podemos notar como el efecto de la concentración provoca un aumento global en la altura de las curvas (que representa la fuerza del acoplamiento *e-ph*), en el caso del *Pb* mucho más notorio en la rama óptica y en el caso del *Tl* en la rama acústica. Por el contrario, en la **Figura 6.22** podemos ver que se tiene una disminución en la altura conforme se le agregan impurezas a la suprecelda, esto es, el acoplamiento *ep-h* tiende a reducirse. La fuerza de esta interacción se puede medir con el parámetro λ y puede calcularse integrando la función de Eliashberg como se muestra en la ecuación (6.7). La variación de λ como función de la concentración de impureza se muestra en la **Figura 6.23**, en la cual se puede observar que el comportamiento es muy similar al mostrado en las **Figuras 6.20**, **6.21** y **6.22** para cada tipo de impureza, como era de esperarse.

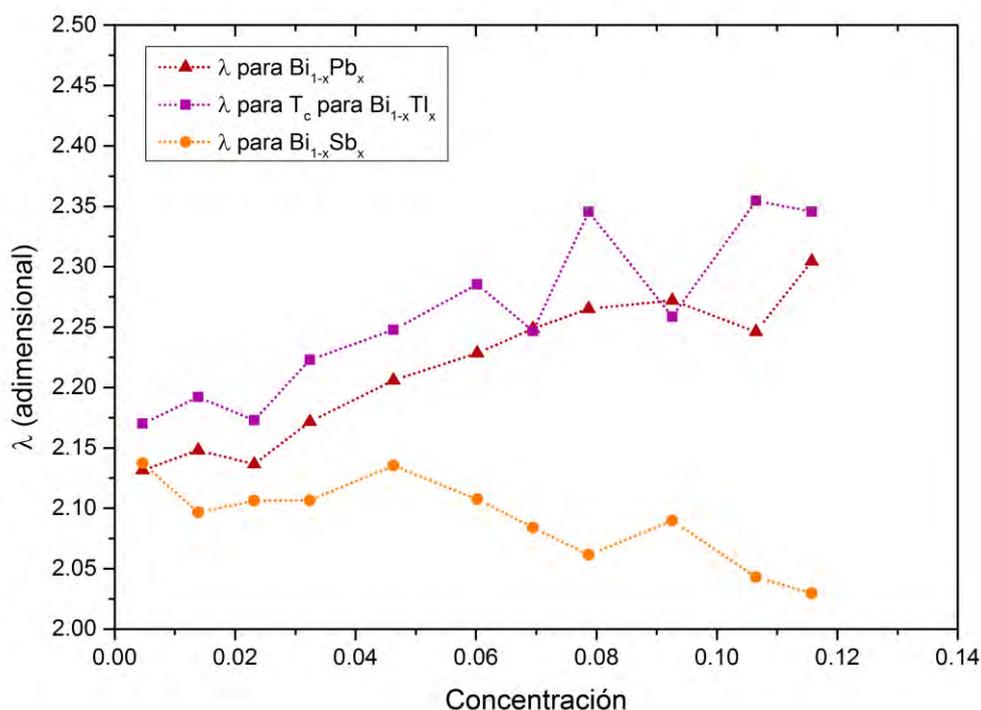


Figura 6.23 Variación de la constante de acoplamiento electrón fonón λ para las aleaciones $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x$ a diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb*.

En el trabajo experimental de Shier y Ginsberg (Shier & Ginsberg 1966), se obtienen las temperaturas de transición superconductor T_c para aleaciones de *Bi* con *Pb*, *Tl* y *Sb* a concentraciones no mayores del 12%, dichos resultados se muestran en la **Figura 6.24**, los cuales se compararán con los obtenidos en esta tesis para dar cierta validez a los cálculos.

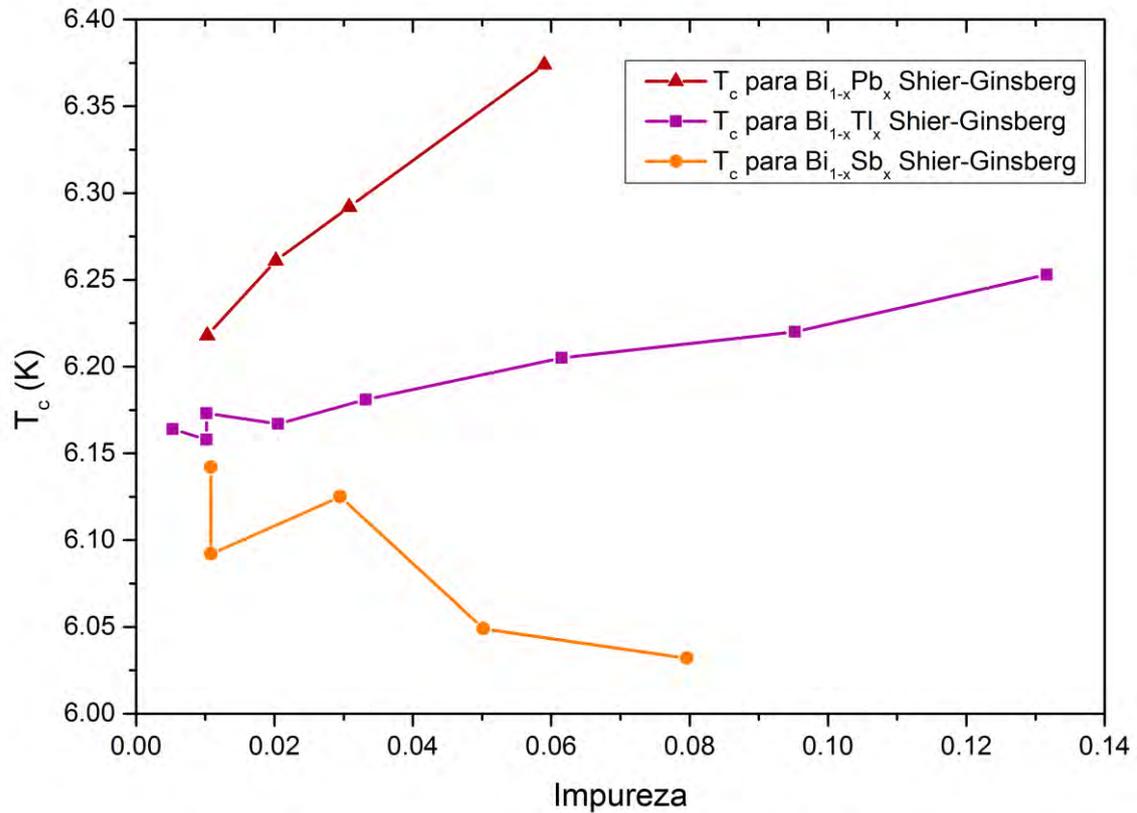


Figura 6.24 Variación de la T_c para las aleaciones $Bi_{1-x}A_x$ a diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb* del trabajo experimental de Shier y Ginsberg (Shier & Ginsberg 1966).

Para obtener las T_c para cada sistema se utilizaron las ecuaciones (6.1), (6.2), (6.3) y (6.4) dando los resultados que se muestran en las **Figuras 6.25 a 6.29**, donde también se compara con los resultados experimentales obtenidos de Shier y Ginsberg (Shier & Ginsberg 1966).

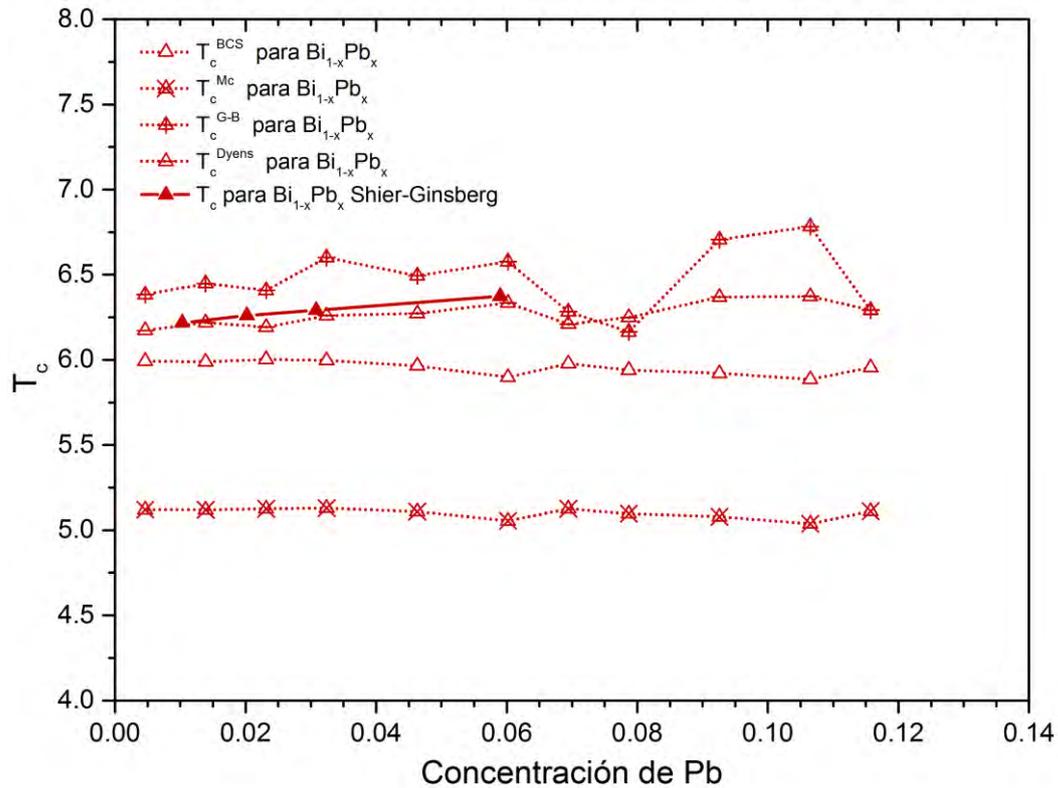


Figura 6.25 Comparación de la temperatura crítica de transición superconductora para diferentes concentraciones de impureza de *Pb* calculadas en este trabajo y experimental por Shier y Ginsberg.

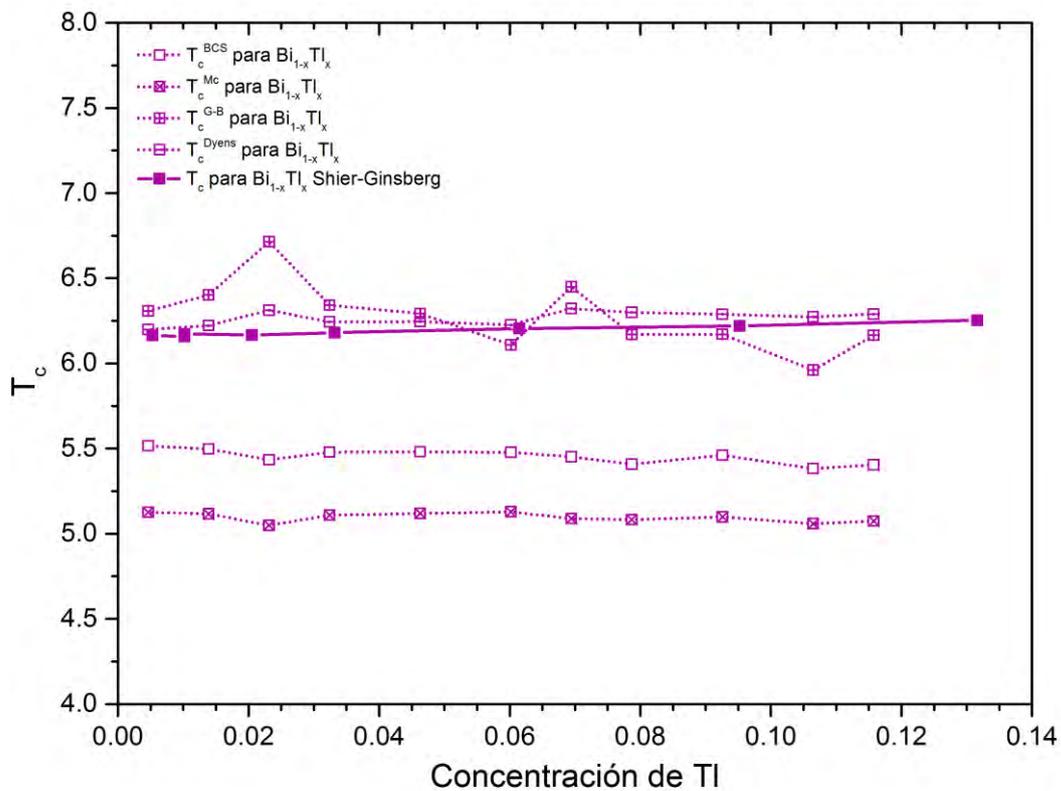


Figura 6.26 Comparación de la temperatura crítica de transición superconductora para diferentes concentraciones de impureza de *Tl* calculadas en este trabajo y experimental por Shier y Ginsberg.

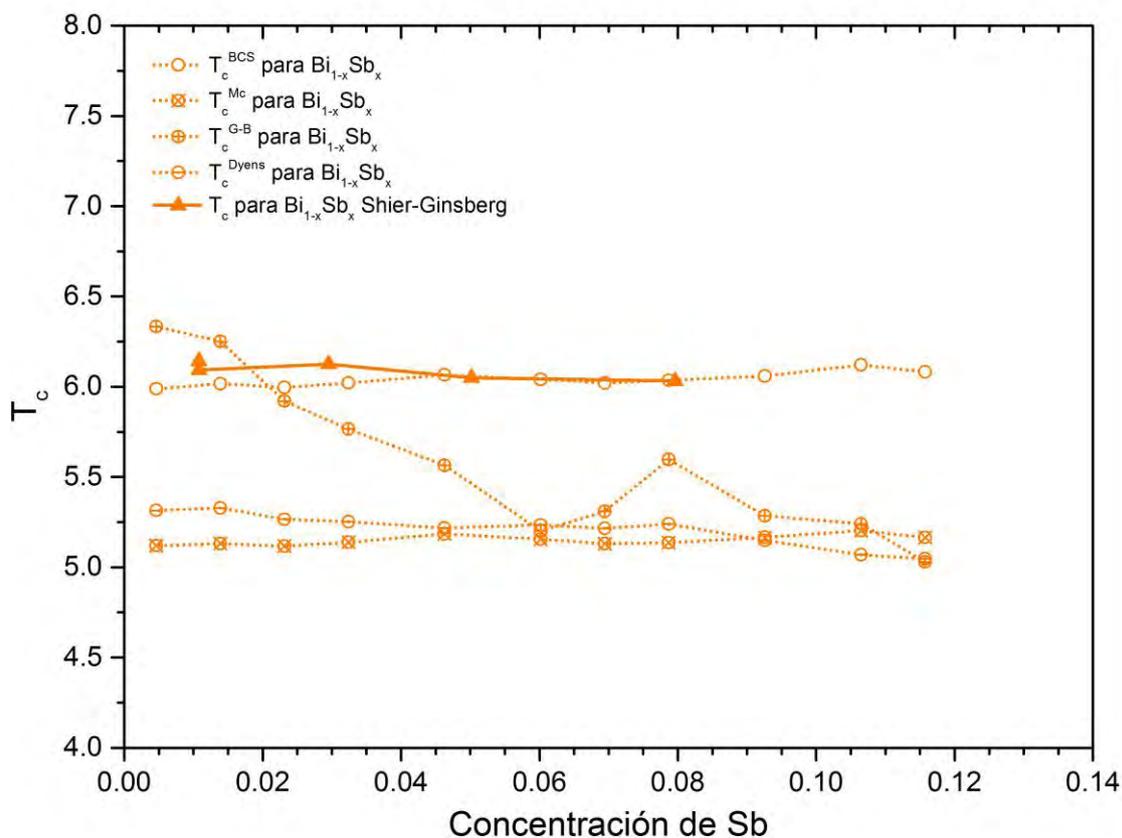


Figura 6.27 Comparación de la temperatura crítica de transición superconductora para diferentes concentraciones de impureza de *Sb* calculadas en este trabajo y experimental por Shier y Ginsberg.

Se puede observar que, para los tres tipos de impureza, los resultados para los modelos BCS, G-B y Dynes, se acercan a los valores experimentales de Shier y Ginsberg, mientras que los valores obtenidos con McMillan son, en general, los más alejados.

Para tener una idea de cuál aproximación es la que mejor describe el comportamiento de T_c , en las **Figuras 6.28**, **6.29**, **6.30** y **6.31** se muestra la variación de T_c para cada aproximación. Podemos notar que éstas se asemejan más para un tipo de impureza que para otro, así, para la aproximación BCS podemos notar que el rango de las temperaturas calculadas se asemeja bastante bien a las experimentales para las aleaciones con *Sb*, sin embargo, la tendencia de la curva no es la correcta puesto que tiende a subir con la concentración contrario a la curva experimental. Para aquellas que contienen *Pb*, la tendencia también es incorrecta aunque el rango de temperaturas difiera en alrededor de 0.2 K; también se puede notar que para las que contienen *Tl* tanto la tendencia como el rango de temperaturas no son acertadas (**Figura 6.28**). Lo anterior se puede deber a que la aproximación BCS está asociada a un acoplamiento *e-ph* débil y, tanto el *Bi* como el *Pb* y el *Tl*, pueden no estar bien descritos por ésta aproximación.

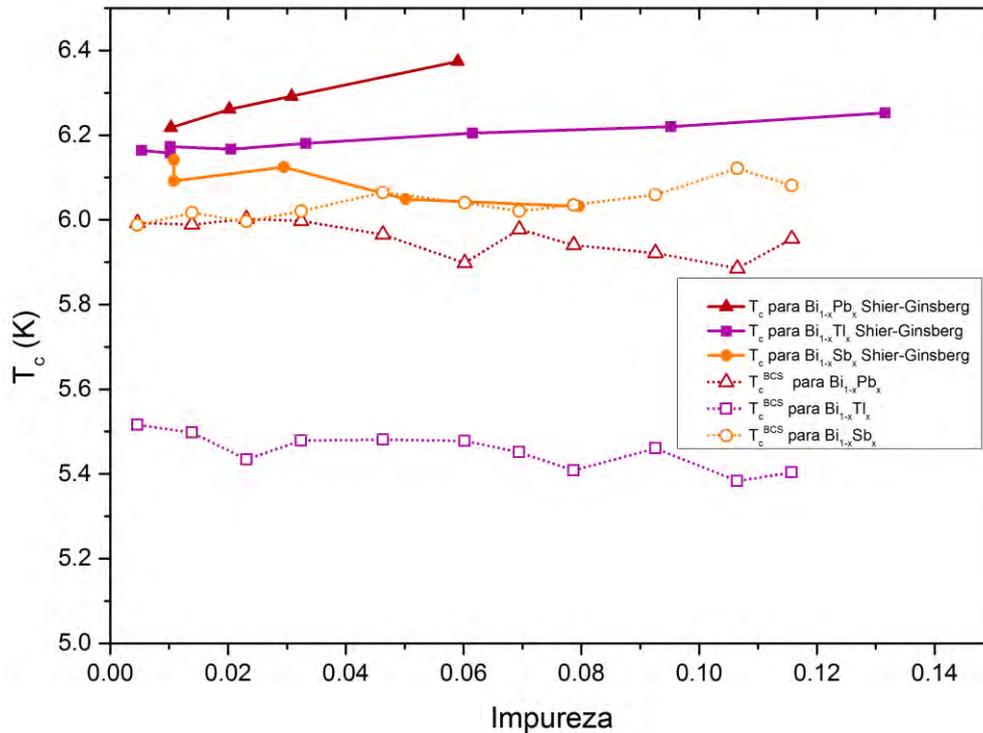


Figura 6.28 Comparación de la temperatura crítica de transición superconductora para diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb* calculadas con la aproximación de BCS y experimental por Shier y Ginsberg.

Por otra parte, en la **Figura 6.29** se presentan los cálculos para la aproximación de McMillan, en ésta se puede encontrar que los rangos de T_c para todas las impurezas distan alrededor de 1.1 K de la experimentales; también, las tendencias respecto a la concentración para todas las impurezas son contrarias a las experimentales. McMillan toma en cuenta acoplamiento *e-ph* fuerte, sin embargo el hecho de que la temperatura de Debye θ_D sea calculada directamente de $F(\omega)$ hace que no se tome en cuenta el acoplamiento electrón-fonón, lo que puede dar valores distantes de los reales.

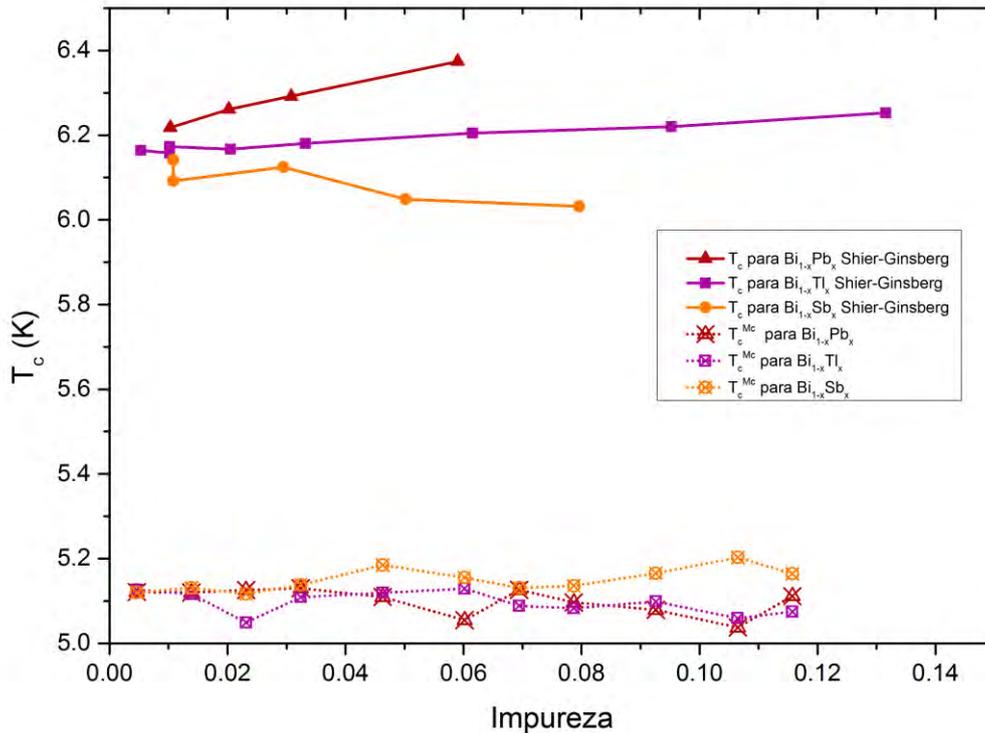


Figura 6.29 Comparación de la temperatura crítica de transición superconductor para diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb* calculadas con la aproximación de McMillan y la experimental por Shier y Ginsberg.

Para el caso de los materiales amorfos, existen varias correcciones a la teoría de Eliashberg y algunas reparametrizaciones que incluyen los modos de baja frecuencia presentes en estos materiales. Una parametrización de la ecuación de McMillan para este caso lo dan Garland y Bennemann (Garland et al. 1968) cuya aproximación se usó para calcular la T_c de nuestras celdas y se muestra en la **Figura 6.30**. Podemos notar que para este caso existen fluctuaciones muy marcadas en todos los casos, aunque el rango de las temperaturas es muy similar al experimental y las tendencias se siguen para el caso del *Pb* y el *Sb* y es contraria en el caso del *Tl*. Dado que esta aproximación es una reformulación a McMillan, también toma en cuenta el acoplamiento fuerte y por ende el rango de las temperaturas calculadas es bastante cercano al experimental. También se puede ver que, para el caso del cálculo en *Sb*, la tendencia es mucho más pronunciada que en la experimental, esta diferencia puede deberse a que en su fórmula, Garland y Bennemann toman en cuenta el primero y segundo momento de la función $\alpha^2F(\omega)$ junto con el parámetro ω_0 en el argumento de la exponencial, lo cual provoca que existan fluctuaciones muy grandes entre las diferentes celdas, debido a al bajo número corridas que se hicieron para cada concentración.

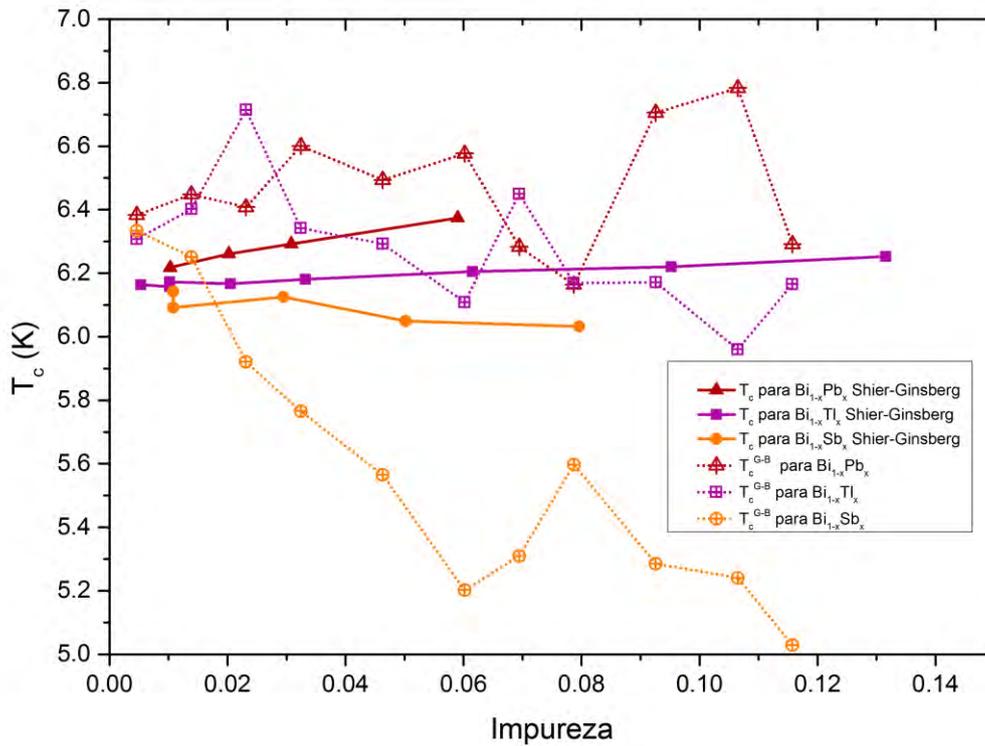


Figura 6.30 Comparación de la temperatura crítica de transición superconductora para diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb* calculadas con la aproximación de Garland y Bennemann y experimental por Shier y Ginsberg.

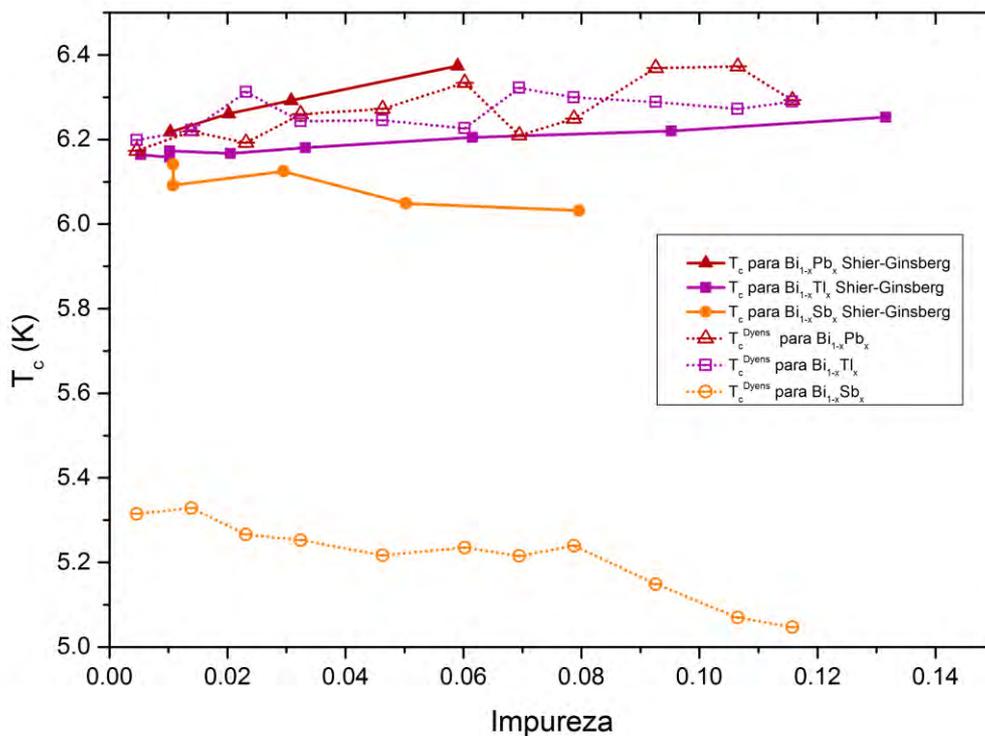


Figura 6.31 Comparación de la temperatura crítica de transición superconductora para diferentes concentraciones de impureza de *Pb*, *Tl* y *Sb* calculadas con la aproximación de Dynes y experimental por Shier y Ginsberg.

Para la aproximación de Dynes las temperaturas de transición calculadas se encuentran en un rango relativamente cercano al de las aleaciones experimentales para las impurezas de Pb y Tl , pero alejada para la de impurezas de Sb . También para este caso, la tendencia que sigue cada curva es semejante a su correspondiente experimental pues tiende a subir con la concentración para el Pb y el Tl , y baja para el Sb (**Figura 6.31**). Aunque el rango de temperaturas para el Sb no esté bien descrito ésta aproximación es la que describe mejor las tendencias para cada impureza y, como se señaló antes, es muy posible que el cálculo de T_c para el Sb con esta aproximación se vea muy afectado ya que muchos modos de alta frecuencia fueron cortados por el hecho de suponer $\alpha^2(\omega)$ invariante con el tipo de impureza y la concentración.

En la **Tabla 6.3** se resumen todos los resultados para las temperaturas de transición descritas anteriormente.

Impurezas	Shier y Ginsberg	BCS		McMillan		Dynes		G-B	
	m	m	Rango de T_c respecto del experimento	m	Rango de T_c respecto del experimento	m	Rango de T_c respecto del experimento	m	Rango de T_c respecto del experimento
$Bi_{1-x}Pb_x$	↓	↑	-0.4	↑	-1.4	↓	-0.2	↓	+0.2
$Bi_{1-x}Tl_x$	↓	↑	-0.7	↑	-1.1	↓	+0.1	↑	-0.3
$Bi_{1-x}Sb_x$	↑	↓	-0.1	↓	-0.8	↑	-0.9	↑	-0.6

Tabla 6.3. Se muestran las tendencias (m) en las temperaturas de transición para cada una de las aproximaciones usadas en esta tesis y, comparadas con las tendencias experimentales en el trabajo de Shier y Ginsberg.

En general se observa que para las aproximaciones en donde no se toma en cuenta la temperatura de Debye θ_D , si no el primer momento de la función $\alpha^2F(\omega)$, reproducen mejor las tendencias experimentales, al menos cuando se trata de acoplamiento fuerte. Para el caso de la aproximación BCS (acoplamiento débil) ésta describe bien el rango de temperaturas para las aleaciones, sin embargo las tendencias no son bien descritas.

Tomando en cuenta todo lo analizado podemos reunir la información en la siguiente tabla para dar un panorama global de cómo cambian las propiedades analizadas en este capítulo con la concentración de la impureza.

Impureza	T_c	Estructura		eDOS	$F(\omega)$	Forma de $F(\omega)$		$\alpha^2 F(\omega)$
		Modelo de Dynes	Estructura triangulares			Estructuras planares	$N(E_F)$	
$Bi_{1-x}Pb_x$	↑	↑	↑	↑	↓	↓ encogimiento	↑ estados en la pseudobrecha	↑
$Bi_{1-x}Tl_x$	↑	↑	↑	↓	↓	↓ encogimiento	↑ estados en la pseudobrecha	↑
$Bi_{1-x}Sb_x$	↓	↓	↓	↓	↑	↑ ensanchamiento	↓ estados en la pseudobrecha	↓

Tabla 6.4. Se muestran las tendencias con el aumento de la concentración de impurezas en los parámetros calculados en este trabajo para cada una de las aleaciones usadas en esta tesis.

Como puede verse en la **Tabla 6.4** la conjunción de varios factores, tanto estructurales como electrónicos, puede estar asociada con el aumento o la disminución de la T_c en las aleaciones como se explica a continuación:

- Para el caso de las aleaciones con Pb es evidente que un aumento en el número de estados al nivel de Fermi fomenta que más electrones puedan aparearse, simplemente por haber una mayor cantidad de estados disponibles (mismo caso que para el $a-Bi$ comparado con el $x-Bi$); lo anterior aunado a un corrimiento a bajas frecuencias en ω_0 , que se traduce en un encogimiento y un cambio en la forma de $F(\omega)$, haciendo que se borre la pseudobrecha entre la rama óptica y la rama acústica. Esto último provoca que existan más estados vibracionales disponibles para que haya acoplamiento con los electrones a lo largo toda la extensión de energías de $F(\omega)$. Así, el acoplamiento electrón-fonón aumenta, hecho que se ve reflejado en un aumento en la función de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ y, por lo tanto, en el parámetro de interacción electrón-fonón λ que a su vez se ve reflejado en un aumento en T_c . De alguna manera, el aumento en T_c también se encuentra relacionado con el aumento en el número de estructuras triangulares y planares; lo que se puede decir al respecto es que, dado que es una cuestión estructural, esto podría estar más relacionado con la parte vibracional que electrónica y por lo tanto significaría que estas configuraciones promueven los cambios adecuados en $F(\omega)$ para que aumente el acoplamiento electrón-fonón.
- Para el caso de las aleaciones con Tl , el número de estados en el nivel de Fermi disminuye, cosa que provoca que existan menos estados electrónicos disponibles para el apareamiento. Sin embargo, al igual que con el Pb , existe un encogimiento y una deformación en $F(\omega)$ de tal forma que el número de estados a lo largo de las energías [en donde se define $F(\omega)$] tienden a ser el mismo, lo que provoca que, a pesar de la baja en el número de estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi, se promueva el apareamiento electrón-fonón y, por lo tanto, exista un incremento en el acoplamiento electrón-fonón

que se manifiesta en un incremento en la constante λ . Así, el aumento en λ provoca un aumento en T_c con el aumento de impurezas de *Tl* aunque en una taza menor que para el *Pb* debido quizá a la disminución en el número de estados en la energía de Fermi. De igual manera que para el *Pb*, para la parte estructural existe un incremento en las estructuras planares y triangulares, lo que refuerza el hecho de que este tipo de configuraciones promueven el acoplamiento electrón-fonón.

- Para el caso de las aleaciones con *Sb* tenemos una disminución en el número de estados al nivel de Fermi, lo que provoca, al igual que en el caso del *Tl*, que existan menos estados disponibles para la creación de pares de Cooper y, aunado a que existe un cambio de forma en $F(\omega)$ con el que aumenta su extensión y marca la pseudobrecha entre la rama óptica y acústica, se incentiva a que haya menos estados vibracionales disponibles para que exista acoplamiento electrón-fonón. Lo anterior se puede apreciar en la disminución de la altura en la función de Eliashberg, lo que promueve que al aumenta la impureza, disminuya la intensidad del acoplamiento dado por el parámetro λ . Al disminuir éste, la T_c tenderá a disminuir, lo que refuerza aún más la hipótesis de que la forma de $F(\omega)$ determina el acoplamiento electrón-fonón, esto es, al tender a una curva más “plana” y menos “extendida” se fomenta el acoplamiento. Otra cosa que se debe notar es que, el número de estructuras triangulares y planares disminuye con la concentración de *Sb*, con lo que se refuerza el hecho de que estas configuraciones promueven el acoplamiento electrón-fonón.

Otros resultados notables de los análisis anteriores para las aleaciones del bismuto con los tres elementos tratados en esta tesis son los siguientes. Para las aleaciones con *Pb* se encuentra que en las densidades de estados electrónicas y vibracionales los cambios son más propensos para la aparición de superconductividad, esto es, la variación de concentración induce un cambio en la forma de las eDOS y la vDOS y, a su vez, el valor de la temperatura crítica también se ve afectado, el aumento de la concentración provoca un incremento de la temperatura crítica. El número de estados al nivel de Fermi aumenta con la concentración mientras que la temperatura de Debye disminuye con la misma, esto último relacionado quizá con la disminución en ω_0 . El cambio en la vDOS con el aumento de la concentración se refleja en el incremento de los modos vibracionales a bajas frecuencias, lo cual es una característica para que sobrevengan las propiedades superconductoras de un material. La aproximación de Dynes es la que mejor reproduce las tendencias para las aleaciones, pero para el caso de *Sb* (el cual tiene acoplamiento débil) el valor de T_c no es tan cercano al experimental, esto puede deberse a que las frecuencias de corte para $\alpha^2F(\omega)$ no estén bien descritas del todo y, por lo tanto, el valor de T_c se vea afectado.

Conclusiones

En este trabajo se reportan estructuras amorfas de bismuto generadas computacionalmente que exhiben funciones de distribución radial para una supercelda de 216 átomos de acuerdo con los resultados experimentales. Suponiendo que esta concordancia es un indicativo de la representatividad la estructura amorfa, se procede a calcular las densidades de estados electrónicas y vibracionales tanto para la supercelda amorfa como cristalina. Estos resultados sugieren que las marcadas diferencias encontradas son responsables de las propiedades superconductoras radicalmente diferentes entre ambas fases. Las estimaciones de una temperatura de transición para el cristalino, en el supuesto de que los factores relevantes son la eDOS y vDOS, nos conducen a predecir un límite superior para la temperatura de transición superconductoras del orden de 1.3 mK. Si se incorpora la intensidad del acoplamiento electrón-fonón, determinada mediante el enfoque de McMillan, entonces el límite superior disminuirá y se espera que $T_c(\lambda) \ll 1.3$ mK. Esto puede explicar por qué la superconductividad cristalina no se ha observado todavía.

Para que se den estos cambios hay características que se deben señalar, como el número de estados electrónicos en el nivel de Fermi para el amorfo es aproximadamente 4 veces más grande que la del cristalino, así como que la densidad estados vibracionales del amorfo manifiesta una acumulación notable de modos vibracionales a bajas frecuencias acompañada con la desaparición de la "brecha" en las frecuencias intermedias. También se puede argumentar que el incremento de $N(E_F)$ en el amorfo puede no ser lo único relevante para la movilidad de los electrones, sino que los cambios en las propiedades vibracionales la promueven también, al incrementar el acoplamiento electrón-fonón y por tanto una mayor movilidad. Resultados experimentales recientes indican que la transición de la cristalinidad a la amorficidad implica una transición de un comportamiento semi-metálico a un comportamiento metálico, con lo cual se refuerza esta suposición.

De igual forma se calcularon de manera satisfactoria las densidades de estados electrónicos y vibracionales para las aleaciones de bismuto amorfo contaminadas con plomo, talio y antimonio, validándolas a partir del cómputo de dichas sus propiedades superconductoras y corroborando con los trabajos experimentales. Como punto importante se puede destacar las diferencias en las densidades, tanto electrónicas como vibracionales al añadir desde la primera impureza. Esto es una muestra de que la estructura atómica afecta de manera significativa la parte microscópica de un material y por lo tanto sus propiedades macroscópicas.

Para las aleaciones de *Bi* con *Pb*, existen cambios en la densidad de estados vibracionales y electrónicos y, éstos, parecen ser más proclives para la aparición de la superconductividad en este caso. Al verse afectadas las eDOS y la vDOS con la concentración de impurezas, la temperatura crítica también se ve afectada. Para el caso del *Pb* existe un aumento en $N(E_F)$ con el aumento de la concentración del contaminante, lo que fomenta que más electrones puedan aparearse para superconducir,

así como una disminución en la θ_D ligada a un corrimiento a bajas frecuencias en ω_0 . Lo último se traduce en un encogimiento y un cambio en la forma de $F(\omega)$, haciendo que se borre la “brecha” entre la rama óptica y la rama acústica (caso similar al *a-Bi* comparado con el *x-Bi*), y con esto provocando que existan más estados vibracionales disponibles para que haya acoplamiento con los electrones a lo largo toda la extensión de energías de $F(\omega)$. Así, el acoplamiento electrón-fonón aumenta, hecho que se ve reflejado en un aumento en la función de Eliashberg $\alpha^2 F(\omega)$ y, por lo tanto, en el parámetro de interacción electrón-fonón λ que a su vez se ve reflejado en un aumento en T_c . Dados los resultados, se puede suponer que el aumento en T_c también se encuentra relacionado con el aumento en el número de estructuras triangulares y planares, lo que significaría que estas configuraciones promueven los cambios adecuados en $F(\omega)$ para que aumente el acoplamiento electrón-fonón.

Al igual que en el caso de las aleaciones con *Pb*, para el caso del *Tl* existe una disminución en el ancho de $F(\omega)$, esto causa que θ_D también se vea disminuida conforme aumenta la concentración, lo que provoca que se promueva el apareamiento electrón-fonón y, a pesar de la baja en $N(E_F)$ conforme aumenta la concentración de *Tl*. Se puede decir que, dado que T_c aumenta con la concentración de *Tl*, los cambios en $F(\omega)$ son mucho más proclives para que exista superconductividad que los cambios en $N(E_F)$ pues a pesar de su disminución, existe un incremento en la constante λ , por lo tanto, existe un incremento en el acoplamiento electrón-fonón que se manifiesta en el aumento de T_c aunque en una taza menor que para las aleaciones con *Pb* debido quizá a la disminución en $N(E_F)$. De igual manera que para el *Pb*, existe un incremento en las estructuras planares y triangulares, lo que refuerza el hecho de que este tipo de configuraciones podrían promover el acoplamiento electrón-fonón.

Para el caso de las aleaciones con *Sb* tenemos una disminución en $N(E_F)$, lo que provoca, al igual que en el caso del *Tl*, que existan menos estados disponibles para la creación de pares de Cooper. Aunado a lo anterior, existe un cambio de forma en $F(\omega)$ con el que aumenta ω_0 y se marca la pseudobrecha, lo que provoca que se hayan menos estados vibracionales disponibles para que exista acoplamiento electrón-fonón. La condiciones anteriores provocan una disminución de la altura en la función de Eliashberg, lo que promueve que al aumenta la impureza, disminuya la intensidad del acoplamiento dado por el parámetro λ . Al disminuir éste, la T_c tenderá a disminuir, lo que refuerza aún más la hipótesis de que la forma de $F(\omega)$ determina el acoplamiento electrón-fonón. También se debe notar que el número de estructuras triangulares y planares disminuye con la concentración de *Sb*, con lo que se refuerza el hecho de que estas configuraciones podrían promover el acoplamiento electrón-fonón.

Como se dijo en los puntos anteriores, al parecer, cuando $F(\omega)$ tiende a ser una curva más “plana” y menos “extendida” se fomenta el acoplamiento, esto puede estar relacionado con los llamados “fonones suaves” que, según la literatura están relacionados con cambios de fase y en particular con la aparición de superconductividad.

Debido a que las propiedades calculadas dependen en cierta medida del número de átomos, los cálculos hechos en este trabajo se deben tomar con mucho cuidado. Para esto se requiere calcular la función de Eliashberg directamente de los modelos, sin embargo este cálculo requiere un mapeo muy preciso de la superficie de Fermi, que en un amorfo es sumamente complicado pues demanda mucho poder de cómputo además de tiempos muy largos. Para materiales cristalinos esto se puede hacer pues la simetría del sistema reduce mucho el número de átomos y las operaciones necesarias, lamentablemente para los sistemas amorfos esto se vuelve un obstáculo.

Finalmente, el tratar con materiales amorfos no es una tarea fácil. Conceptos como localización, modos fonónicos suaves y estados electrónicos y vibracionales mal definidos tienen que ser manejados con cuidado porque q y k no son buenos descriptores cuánticos.

Apéndice A

Dado un operador \hat{H} , existe un conjunto infinito de soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger de tal forma que el subíndice α etiqueta a cada una de éstas. Así la forma en general de la ecuaciones queda como sigue:

$$\hat{H}|\Psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Psi_\alpha\rangle, \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{A.1})$$

donde $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_\alpha \leq \dots$

Debido a que \hat{H} es un operador hermitiano sus funciones propias cumplen con las siguientes propiedades:

- ✦ Ortonormalidad: $\langle\Psi_\alpha|\Psi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$; $\langle\Psi_p|\Psi_p\rangle = 1$
- ✦ Completez: $|\Psi_p\rangle = \sum_\alpha |\Psi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_\alpha |\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\Psi_p\rangle$
 $\langle\Psi_p| = \sum_\alpha c_\alpha^* \langle\Psi_\alpha| = \sum_\alpha \langle\Psi_p|\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|$

Con estas condiciones, si se concluye que $\langle\Psi_p|\hat{H}|\Psi_p\rangle \geq E_0$, el principio variacional quedará demostrado. La igualdad se mantiene sólo cuando $|\Psi_p\rangle = |\Psi_0\rangle$.

Demostración:

De las condiciones de ortonormalidad y completez tenemos:

$$\begin{aligned} \langle\Psi_p|\Psi_p\rangle &= 1 \\ &= \sum_{\alpha\beta} \langle\Psi_p|\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\Psi_\beta\rangle \langle\Psi_\beta|\Psi_p\rangle \\ &= \sum_{\alpha\beta} \langle\Psi_p|\Psi_\alpha\rangle \delta_{\alpha\beta} \langle\Psi_\beta|\Psi_p\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\langle\Psi_p|\Psi_p\rangle = \sum_\alpha \langle\Psi_p|\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\Psi_p\rangle = \sum_\alpha \left| \langle\Psi_\alpha|\Psi_p\rangle \right|^2 \quad (\text{A.3})$$

De la misma forma que en (A.2) y (A.3)

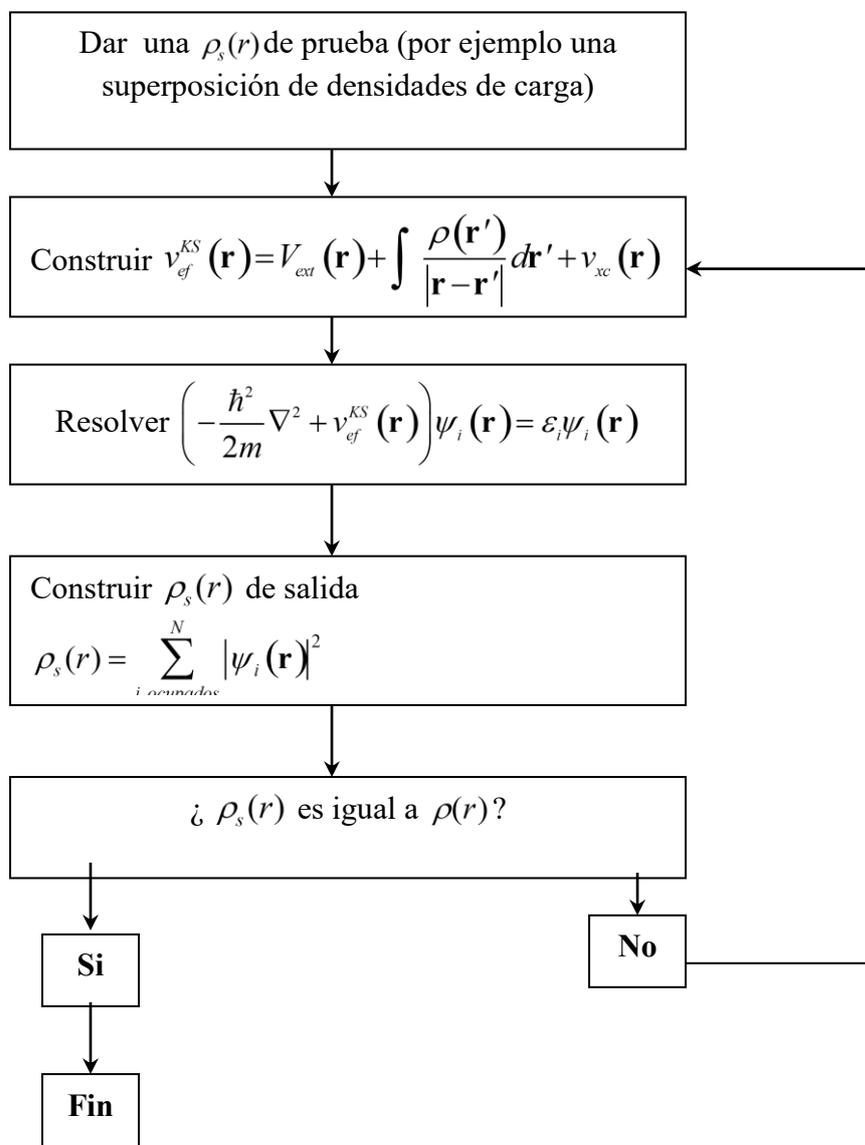
$$\langle\Psi_p|H|\Psi_p\rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle\Psi_p|\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|H|\Psi_\beta\rangle \langle\Psi_\beta|\Psi_p\rangle = \sum_\alpha E_\alpha \left| \langle\Psi_\alpha|\Psi_p\rangle \right|^2. \quad (\text{A.4})$$

Pero como $E_\alpha \geq E_0$ para toda α ,

$$\begin{aligned}\langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle &= \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \geq \sum_{\alpha} E_0 |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \\ &\geq \sum_{\alpha} E_0 |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \\ &\geq E_0 \sum_{\alpha} |\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_p \rangle|^2 \\ \langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle &\geq E_0\end{aligned}\tag{A.5}$$

con lo cual queda demostrado el principio variacional.

Apéndice B



Referencias

- Alvarez, F. et al., 2002. Ab initio generation of amorphous carbon structures. *Diamond and Related Materials*, 11(3–6), pp.1015–1018. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963501006483>.
- Alvarez, F. & Valladares, A.A., 2002. Ab initio generation of amorphous semiconducting structures. The case of a-Si. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299–302, pp.259–264. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309301010055> [Accesado Marzo 11, 2014].
- Ashcroft, N.W. & Mermin, N.D., 1976. *Solid state physics* 1st ed., Saunders College.
- Bardeen, J., Cooper, L.N. & Schrieffer, J.R., 1957. Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108(5), pp.1175–1204. Disponible en: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175> [Accesado Marzo 20, 2014].
- Binder, K. & Kob, W., 2011. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*, World Scientific.
- Borg, R.J. & Dienes, G.J., 1992. *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press.
- Buckel, W. & Hilsch, R., 1954. Einfluß der Kondensation bei tiefen Temperaturen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung für verschiedene Metalle. *Zeitschrift für Physik*, 138(2), pp.109–120. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/BF01337903> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Burriel Martí, F. et al., 2006. *Química analítica cualitativa*, Thomson.
- Car, R. & Parrinello, M., 1985. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, 55(22), pp.2471–2474. Disponible en: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.2471> [Accesado Octubre 20, 2014].
- Cerius2 Manual, 1997. Cerius2 Quantum Physics Manual. , pp.109–164. Disponible en: http://www.esi.umontreal.ca/accelrys/pdf/c38_qphysics.pdf.
- Chamberlain, O., 1950. Neutron Diffraction in Liquid Sulfur, Lead, and Bismuth. *Physical Review*, 77(3), pp.305–313. Disponible en: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.77.305> [Accesado Abril 14, 2014].
- Chang, R., 2007. *Química novena.*, McGraw-Hill Companies, Inc.
- Chen, J. et al., 1967. Strong-coupling superconductivity in amorphous bismuth. *Physics Letters A*, 25(9), pp.679–680. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375960167904719> [Accesado Diciembre 28, 2014].
- Chen, T. et al., 1969. Phonon Spectrum of Superconducting Amorphous Bismuth and Gallium by Electron Tunneling. *Physical Review Letters*, 22(11), pp.526–530. Disponible en: <http://cdsads.u-strasbg.fr/abs/1969PhRvL..22..526C> [Accesado Mayo 1, 2014].
- Coleman, M. V. & Thomas, D.J.D., 1968. The structure of amorphous silicon nitride films. *Physica Status Solidi (b)*, 25(1), pp.241–252. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19680250123> [Accesado Enero 25, 2016].
- Delley, B., 1990. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1),

- p.508. Disponible en:
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/92/1/10.1063/1.458452> [Accesado Febrero 28, 2014].
- Delley, B., 2000. From molecules to solids with the DMol³ approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18), p.7756. Disponible en:
<http://link.aip.org/link/JCPSA6/v113/i18/p7756/s1&Agg=doi> [Accesado Febrero 21, 2014].
- DeSorbo, W., 1958. Low temperature Heat Capacity of Bismuth and Tungsten. *Journal of Physical Chemistry*, 62(18), pp.965–967.
- Dijk, V. & Dingenen, V., 1981. Phonon States of Elements. Electron States and Fermi Surfaces of Alloys. In *Landolt-Bornstein*. pp. 53–56. Disponible en:
<http://www.springermaterials.com/index/bookdoi/10.1007/b19988>
http://www.springermaterials.com/docs/info/10201666_17.html.
- DMol³ Manual, 2005. DMO3 Manual.
- Dynes, R.C., 1972. McMillan's equation and the T_c of superconductors. *Solid State Communications*, 10(7), pp.615–618. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109872906035> [Accesado Noviembre 20, 2015].
- Eisenstein, J., 1954. Superconducting Elements. *Reviews of Modern Physics*, 26(3), pp.277–291. Disponible en:
<http://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.26.277> [Accesado Enero 25, 2016].
- Elliott, S.R., 1990. *Physics of amorphous materials*, Longman Scientific & Technical.
- Fermi, E., 1928. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1–2), pp.73–79. Disponible en:
<http://link.springer.com/10.1007/BF01351576> [Accesado Diciembre 9, 2015].
- Fujime, S., 1966. Electron Diffraction at Low Temperature II. Radial Distribution Analysis of Metastable Structure of Metal Films Prepared by Low Temperature Condensation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 5(9), pp.764–777. Disponible en: <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/5/764> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Galván-Colín, J. et al., 2013. Structural and Electronic Properties of Cu₆₄Zr₃₆ BMG by ab initio Molecular Dynamics. *MRS Proceedings*, 1517. Disponible en:
http://www.journals.cambridge.org/abstract_S1946427412017575.
- Garland, J., Bennemann, K. & Mueller, F., 1968. Effect of Lattice Disorder on the Superconducting Transition Temperature. *Physical Review Letters*, 21(18), pp.1315–1319. Disponible en:
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.21.1315> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Gersten, J.I. & Smith, F.W., 2001. *The physics and chemistry of materials*, Wiley.
- Gonze, X., Michenaud, J.-P. & Vigneron, J.-P., 1988. Ab initio calculations of bismuth properties, including spin-orbit coupling. *Physica Scripta*, 37(5), pp.785–789. Disponible en: <http://stacks.iop.org/1402-4896/37/i=5/a=022?key=crossref.8c134b60a0b0aa758a174f1840f5c059> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Grigorovici, R. & Mănăilă, R., 1968. Structural model for amorphous germanium layers. *Thin Solid Films*, 1(5), pp.343–352. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609068900242> [Accesado Enero 25, 2016].
- Grimvall, G., 1981. *The electron-phonon interaction in metals*, Netherlands: North-

- Holland Publishing. Co.
- Grimvall, G., 1999. *Thermophysical properties of materials* 1st ed., North-Holland Publishing. Co.
- Harris, J., 1985. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Physical Review B*, 31(4), pp.1770–1779. Disponible en: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.1770> [Accesado Diciembre 26, 2014].
- Häussler, P., 1994. Interrelations between electronic and ionic structure in metallic glasses. In *Glassy Metals III*. Topics in Applied Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 163–207. Disponible en: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BFb0109239> [Accesado Enero 25, 2016].
- Herrera, W.T. et al., 2013. Superconductor-insulator transition tuned by annealing in Bi-film on top of Co-clusters. *The European Physical Journal B*, 86(12), p.508. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1140/epjb/e2013-40337-3> [Accesado Septiembre 3, 2015].
- Hofmann, P., 2006. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science*, 81(5), pp.191–245. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079681606000232> [Accesado Diciembre 18, 2014].
- Hohenberg, P., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), pp.B864–B871. Disponible en: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.136.B864> [Accesado Julio 9, 2014].
- Jezequel, G., Thomas, J. & Pollini, I., 1997. Experimental band structure of semimetal bismuth. *Physical Review B*, 56(11), pp.6620–6626. Disponible en: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.6620> [Accesado Abril 16, 2014].
- Kakizaki, A. et al., 1988. A UPS study of liquid and solid bismuth using synchrotron radiation. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 18(12), pp.2617–2624. Disponible en: <http://iopscience.iop.org/0305-4608/18/12/012> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Koch, W. & Holthausen, M.C., 2001. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527600043>.
- Kohn, W. & Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), pp.A1133–A1138. Disponible en: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.140.A1133> [Accesado Julio 9, 2014].
- Kovalenko, N.P., Krasny, Y.P. & Krey, U., 2008. *Physics of Amorphous Metals*, John Wiley & Sons.
- Ley, L. et al., 1973. Evidence for Covalent Bonding in Crystalline and Amorphous As, Sb, and Bi from Valence-Band Photoelectron Spectra. *Physical Review B*, 8(2), pp.641–646. Disponible en: <http://cdsads.u-strasbg.fr/abs/1973PhRvB...8..641L> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Lifshits, I.M., Gredeskul, S.A. & Pastur, L.A., 1988. *Introduction to the theory of disordered systems* 1st Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Lin, Z. & Harris, J., 1993. A localized-basis scheme for molecular dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(8), pp.1055–1080. Disponible en: <http://stacks.iop.org/0953-8984/5/i=8/a=008> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Madelung, O., Rössler, U. & Schulz, M., 1998. Bismuth (Bi) phonon dispersion relations and wavenumbers. In O. Madelung, U. Rössler, & M. Schulz, eds. *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Landolt-Börnstein -

- Group III Condensed Matter. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 1–4.
Disponible en: http://www.springermaterials.com/docs/info/10681727_1158.html
[Accesado Diciembre 26, 2014].
- Mata Pinzón, Z., 2010. *Propiedades electrónicas y vibracionales del bismuto amorfo por simulación computacional ab initio*. Universidad nacional Autónoma de México. Disponible en:
http://oreon.dgbiblio.unam.mx/F/E6QHXDEBS7H7HF5RHUS49T5FRJ2529YFK E8JMK2D266KFVT198-57200?func=full-set-set&set_number=010263&set_entry=000001&format=999.
- Mata-Pinzón, Z. et al., 2013. Amorphous Bismuth: Structure-Property Relations and the Size of the Supercell. *MRS Proceedings*, 1520, p.mrsf12-1520-nn09-11.
Disponible en: http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427413000791
[Accesado Diciembre 27, 2014].
- Mata-Pinzón, Z., 2008. *Simulaciones computacionales para generar celdas amorfas de bismuto*. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias.
- McMillan, W., 1968. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Physical Review*, 167(2), pp.331–344. Disponible en:
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.167.331> [Accesado Diciembre 16, 2014].
- McMillan, W.L. & Rowell, J.M., 1965. Lead Phonon Spectrum Calculated from Superconducting Density of States. *Physical Review Letters*, 14(4), pp.108–112.
Disponible en: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.14.108> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Pang, T., 2010. *An Introduction to Computational Physics*, Cambridge University Press.
- Parr, R.G. & Yang, W., 1989. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, USA. Disponible en:
<https://books.google.com/books?id=mGOpScSIwU4C&pgis=1> [Accesado Enero 25, 2016].
- Pearson, W.B., 1972. *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*, Wiley-Interscience.
- Refson, K., 2012. CCP5 Summer School, comunicación privada.
- Richter, H., 1969. Solid Amorphous Bi, Ga, and Fe as Examples of Liquid-Like Amorphous Substances. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 6(5), p.855.
Disponible en:
<http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvst/6/5/10.1116/1.1492720> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Richter, H. & Breitling, G., 1958. Struktur des amorphen Germaniums und Siliciums. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, 13(a), pp.988–996.
- Santiago-Cortés, C.U., 2011. *Simulación de sistemas metálicos amorfos y porosos de elementos nobles*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.
- Schwarz, K. & Blaha, P., 2003. Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science*, 28(2), pp.259–273.
- Shier, J. & Ginsberg, D., 1966. Superconducting Transitions of Amorphous Bismuth Alloys. *Physical Review*, 147(1), pp.384–391. Disponible en:
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.147.384> [Accesado Diciembre 26, 2014].
- Slater, J.C., 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81(3), pp.385–390. Disponible en:
<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.81.385> [Accesado Mayo 9, 2015].
- Slater, J.C., 1972. *Advances in Quantum Chemistry Volume 6*, Elsevier. Disponible en:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065327608605419> [Accesado Enero 26, 2016].
- Springborg, M. ed., 1997. *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science* 1st ed., Wiley.
- Stich, I., Car, R. & Parrinello, M., 1989. Bonding and disorder in liquid silicon. *Physical review letters*, 63(20), pp.2240–2243. Disponible en: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.63.2240> [Accesado Enero 25, 2016].
- Štich, I., Car, R. & Parrinello, M., 1991. Structural, bonding, dynamical, and electronic properties of liquid silicon: An ab initio molecular-dynamics study. *Physical Review B*, 44(9), pp.4262–4274. Disponible en: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.44.4262> [Accesado Enero 25, 2016].
- Sutherland, C.A. et al., 2005. Lead. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Disponible en: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a15_193.pub2.
- Szabo, A. & Ostlund, N.S., 1996. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications.
- Takagi, M., 1956. Electron-Diffraction Study of the Structure of Supercooled Liquid Bismuth. *Journal of the Physical Society of Japan*, 11(4), pp.396–405. Disponible en: <http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.11.396?journalCode=jpsj&quickLinkVolume=11&quickLinkPage=396&selectedTab=citation&volume=11> [Accesado Abril 15, 2014].
- Thomas, L.H., 1927. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5), p.542. Disponible en: http://journals.cambridge.org/abstract_S0305004100011683 [Accesado Octubre 21, 2015].
- Torquato, S., Truskett, T. & Debenedetti, P., 2000. Is Random Close Packing of Spheres Well Defined? *Physical Review Letters*, 84(10), pp.2064–2067. Disponible en: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.2064> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Tsuei, C.C., 2005. Amorphous Superconductors. *Concise encyclopedia of magnetic and superconducting materials*, pp.43–46.
- Valladares, A.A., 2008. A New Approach to the Ab Initio Generation of Amorphous Semiconducting Structures. Electronic and Vibrational Studies. In J. C. Wolf & L. Lange, eds. *Glass Materials Research Progress*. Nova Science Publishers, pp. 61–123.
- Valladares, A.A. et al., 2001. Ab initio studies of the atomic and electronic structure of pure and hydrogenated a-Si. *The European Physical Journal B*, 22(4), pp.443–453. Disponible en: <http://link.springer.com/10.1007/s100510170094> [Accesado Diciembre 27, 2014].
- Valladares, A.A. et al., 2011. New Approaches to the Computer Simulation of Amorphous Alloys: A Review. *Materials*, 4(12), pp.716–781. Disponible en: <http://www.mdpi.com/1996-1944/4/4/716/> [Accesado Diciembre 26, 2014].
- Verlet, L., 1967. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1), pp.98–103. Disponible en: <http://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.159.98> [Accesado Octubre 28, 2014].
- Vosko, S.H., Wilk, L. & Nusair, M., 1980. Accurate spin-dependent electron liquid

correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.

Canadian Journal of Physics, 58(8), pp.1200–1211. Disponible en:

<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/p80-159#.VJMrTCuG-So>

[Accesado Julio 9, 2014].

Waseda, Y., 1980. *The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids*, McGraw-Hill International Book Co.

White, R.M. & Geballe, T.H., 1979. *Long range order in solids*, Academic Press.

Wilson, E.B.J., Cross, P.C. & Decius, J.C., 1955. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Courier Dover Publications.

Wyckoff, R.W.G., 1963. *Crystal structures, Volume 1*, Interscience Publishers.