



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
FACULTAD DE CIENCIAS

---

**Cálculo *ab initio* de propiedades estructurales,  
electrónicas y vibracionales en aleaciones de paladio**

---

TESIS

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

PRESENTA:

**M. en C. Isaías Rodríguez Aguirre**

TUTOR:

**Dra. Renela María Valladares Mc Nelis**  
Facultad de Ciencias

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente**  
Instituto de Investigaciones en Materiales

**Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca**  
Instituto de Física

MÉXICO, CDMX

Agosto 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



### **DEDICATORIA:**

A mi madre por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros te los debo a ti.

A mi novia quién ha sido el pilar que me mantuvo de pie en estos últimos tres años de nuestra vida en pareja.

**Isaías Rodríguez Aguirre**

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



---

## Declaración de autoría

---

Yo, M. en C. Isaías Rodríguez Aguirre, declaro que la presente tesis, con título: «Cálculo *ab initio* de propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales en aleaciones de paladio», y el trabajo correspondiente son míos.

Yo confirmo que:

- Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mi doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM.
- Ninguna parte del presente trabajo ha sido mandada para ningún otro tipo de grado o certificación en la presente Universidad, ni en ninguna otra institución.
- La autoría de todo el material consultado se le atribuye debidamente a sus respectivos autores.
- Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, toda la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría.
- He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en el trabajo.
- Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado qué es lo que han hecho los otros y cuales fueron mis contribuciones.

Firma : \_\_\_\_\_

M. en C. Isaías Rodríguez Aguirre

Fecha : \_\_\_\_\_

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



«Siempre haz lo correcto, aun cuando te haga sentir mal.  
El propósito de la vida no es ser feliz, sino ser digno de la felicidad.»

*“Always do the right thing even if it makes you feel bad.  
The purpose of life is not to be happy but to be worthy of happiness.”*

-**Tracy Kidder** (American Author, Pulitzer Prize 1981)



Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



---

## Agradecimientos

---

Agradezco a mi directora de tesis la Dra. Renela María Valladares Mc Nelis, por toda la paciencia que me tuvo durante estos 9 años, por apoyarme en cada una de las dificultades que presenté en este caminar y sobre todo por darme la oportunidad de integrarme al grupo de trabajo, mi vida mejoró a un ritmo constante durante mi estancia en el grupo de trabajo y fue un placer trabajar con ella.

Además, debo agradecer al Prof. Ariel Alberto Valladares Clemente, líder de nuestro grupo de trabajo y miembro del comité tutor en el presente trabajo, por su continuo soporte durante mis estudios de licenciatura, maestría y doctorado. Considero que su guía durante estos 9 años han sido fundamentales para mi desarrollo personal, intelectual y académico. Agradezco su labor como guía, sus consejos, su valiosa opinión en los proyectos, las charlas y chistes que suelen alegrar el día a día en este pesado proceso. Sobre todo agradezco la beca alimenticia, que semana a semana nos mantenía con energía para seguir trabajando.

Asimismo, debo agradecer al Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca, miembro de mi comité tutor. De igual manera debo agradecer al Dr. Alexander Valladares Mc Nelis, miembro del grupo de trabajo, por todos los comentarios y aportaciones al proyecto, así como las ideas y correcciones que enriquecieron los códigos desarrollados en el proyecto.

También quiero agradecer a los sinodales del presente proyecto: Dr. Luis Fernando Magaña Solís, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dra. Angélica Estrella Ramos Peña y a la Dra Jaqueline Quintana Hinojosa, por la molestia de leer la tesis, así como por sus valiosas opiniones y comentarios que enriquecieron el trabajo.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo a mis estudios de doctorado mediante el Programa de Becas Nacionales en el periodo que comprende desde agosto 2015, hasta julio 2019. Este apoyo fue fundamental para concretar este objetivo académico.

Del mismo modo quiero agradecer ampliamente a DGAPA-UNAM por el continuo soporte a nuestros proyectos con numero: IN119105, IN119908, IN112211, IN110914 y IN104617 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), en especial por la beca otorgada para la terminación del proyecto doctoral.

Muchas gracias al centro de supercómputo de la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información y Comunicación (DGTIC) por el servicio prestado para los cálculos de mi proyecto de doctorado. A pesar de las muchas dificultades que enfrentaron para mantener el correcto funcionamiento de la supercomputadora Miztli.

Quiero agradecer al Instituto de Investigaciones en Materiales por prestar sus instalaciones durante los últimos 9 años, también agradezco a todo el personal administrativo y de confianza, así como a los académicos que apoyaron en el uso de los laboratorios. En especial quiero agradecer al M. Alberto Lopez y al Ing. Alejandro Pompa, por su apoyo como técnicos de cómputo. Así como al personal de la Biblioteca del IIM, UNAM. En particular a la M. en B. María Teresa Vázquez y la Lic. Oralia Leticia Jiménez por brindarnos toda la información requerida para la investigación.

Debo agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, y en particular a la Facultad de Ciencias, mi *alma mater*, por ser un segundo hogar por los últimos 15 años. También le agradezco por darme educación y vivencias que me han enriquecido.

Por otro lado, agradezco a TODOS los miembros del VallaClan: Dr. Ulises Santiago, Dr. Juan Andrés Díaz, Dr. Martín Mejía, Dra. Cristina Romero, Dr. Juan Carlos Noyola, M. en C. Sebastián Tamariz, M. en C. Jozra Garrido, M en C. Adrián Ortíz, M. en C. David Hinojosa, M. en C. José Fernando Frey, Fís. Adriana Razo, Andrés Vázquez, María Carrillo, César Joel Vázquez, Flor Beatriz Quiroga, Edgar Ladxidua por todas esas tardes de discusión, sus opiniones, sus historias, las aventuras que vivimos y todos los momentos de diversión y felicidad que me rodearon. En especial quiero agradecer al Dr. Jonathan Galván Colín y al Dr. Zaahel Mata Pinzón por soportarme durante 8 años compartiendo el mismo espacio: *gg wp, please report my team.*

Muchas gracias a toda la familia Barrera-Aguirre: Mis padrinos Felipe y Enriqueta por por su apoyo y soporte durante toda mi vida y en especial a mis primos Yolanda, Felipe y Lizbeth por el tiempo y apoyo brindado en las dificultades vividas durante este doctorado.

A mi prometida Erandyne Natzielli Salazar, gracias por los mejores tres años de mi vida, gracias por rescatarme al borde de un abismo y llevarme de nuevo a la luz, gracias por acompañarme de la mano por el valle de sombras y pelear a mi lado contra toda adversidad. Gracias por salvar la vida de mi mamá, no estaría aquí parado de no ser por tu apoyo, gracias por ayudarme a crecer como persona, como novio, como hijo, como hombre.

Gracias a mi madre por darme la vida, por su esfuerzo durante estas tres décadas, por el tiempo invertido en mi, por todo el trabajo que tuvo que soportar, por resistir mis desplantes, mis enojos, mi rebeldía, mi desidia, pero sobre todo por enseñarme lo que significa ser padre y madre a la vez. Que al final de una jornada de 12 horas de trabajo, llegaba con una sonrisa en la cara y solo podía pensar en qué me hacia falta, si estaba enfermo, si había comido, si había terminado la tarea. Gracias, por cubrir todas mis necesidad antes que las tuyas, gracias por darme todo lo que necesitaba, todo lo que quería y hasta lo que no necesitaba.

Finalmente, aunque no por eso menos importante, debo agradecer a Dios por esta etapa en mi vida, gracias por mi vida, gracias por mis dones y sobre todo gracias por rodearme continuamente de personas generosas que me han ayudado a crecer...

*Ustedes serán enriquecidos en todo sentido para que en toda ocasión puedan ser generosos, y para que la generosidad de ustedes resulte en acciones de gracia a Dios.*

**2 Corintios 9:11**



---

# Índice general

---

Declaración de autoría	III
Agradecimientos	VII
Índice general	XI
Lista de Publicaciones	XIII
Glosario	XV
Objetivos	XVII
Justificación	XIX
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	1
1.2. Estado del arte . . . . .	2
1.2.1. Solubilidad de hidrógeno en paladio . . . . .	2
1.2.2. Propiedades electrónicas y vibracionales de la aleación PdH . . . . .	3
1.2.3. Propiedades topológicas de la aleación amorfa PdSi . . . . .	4
<b>2. Fundamentación Teórica</b>	<b>5</b>
2.1. Funciones de distribución radial . . . . .	5
2.1.1. Función de distribución de pares ( $g(r)$ ) . . . . .	6
2.1.2. Función de distribución radial ( $J(r)$ ) . . . . .	8
2.1.3. Función de distribución de pares parcial . . . . .	9
2.2. Teoría de funcionales de la densidad . . . . .	10
2.3. Dinámica Molecular . . . . .	14
2.4. Implementación de DFT en <i>CASTEP</i> . . . . .	15
2.4.1. Conceptos de DFT para <i>CASTEP</i> . . . . .	15
2.4.2. Densidad de estados electrónicos . . . . .	17
2.4.3. Densidad de estados vibracionales . . . . .	19
2.4.4. Método de desplazamientos finitos . . . . .	20
<b>3. Metodología</b>	<b>21</b>
3.1. Trabajo previo . . . . .	21

3.2.	Método <i>undermelt-quench</i> . . . . .	22
3.2.1.	Aumento de densidad . . . . .	23
3.2.2.	Dinámica Molecular . . . . .	25
3.2.3.	Optimización de Geometría . . . . .	27
3.3.	Pruebas previas: Aleación PdSi . . . . .	28
3.3.1.	Proceso <i>undermelt-quench</i> para PdSi . . . . .	28
3.4.	Resultados aleación PdSi . . . . .	29
3.4.1.	Conclusiones de la prueba en la aleación PdSi . . . . .	32
<b>4.</b>	<b>Topología</b>	<b>33</b>
4.1.	Función de Distribución Radial de Pares . . . . .	33
4.1.1.	Aleaciones PdH Cristalinas . . . . .	37
4.1.2.	Parcial Pd-Pd . . . . .	39
4.1.3.	Parciales H-H/D-D/T-T . . . . .	42
4.1.4.	Parciales Pd-H(D/T) . . . . .	45
4.1.5.	Conclusiones para función de distribución de pares . . . . .	47
4.2.	Distribución de Ángulos de Enlace . . . . .	48
4.2.1.	Distribución de Ángulos Planos. Parcial para H-Pd-H . . . . .	53
4.2.2.	Distribución de Ángulos Planos. Parcial para Pd-H-Pd . . . . .	56
4.2.3.	Distribución de Ángulos Planos. Parcial para H-Pd-Pd . . . . .	59
4.2.4.	Distribución de Ángulos Planos. Parcial para Pd-Pd-Pd . . . . .	61
4.2.5.	Conclusiones para la distribución de ángulos planos . . . . .	64
4.3.	Número de Coordinación de las aleaciones PdH . . . . .	65
4.4.	Icosaedros deformados . . . . .	67
<b>5.</b>	<b>Propiedades electrónicas y vibracionales</b>	<b>69</b>
5.1.	Densidad de Estados Electrónicos . . . . .	69
5.1.1.	Densidad de estados electrónicos para las fases cristalinas de PdH . . . . .	74
5.1.2.	Densidad de estados electrónicos total . . . . .	76
5.1.3.	Densidad parcial: 4d (Pd). Teorema de momentos . . . . .	80
5.1.4.	Densidad de estados electrónicos parcial: 1s (H/D/T) . . . . .	85
5.1.5.	Densidad de estados electrónicos parcial: Banda sp de <i>a</i> -PdH . . . . .	86
5.2.	Surgimiento de magnetismo en paladio amorfo . . . . .	90
5.2.1.	Resultados topológicos del paladio amorfo . . . . .	90
5.2.2.	Densidad de estados electrónicos . . . . .	92
5.3.	Densidad de estados vibracionales . . . . .	96
5.3.1.	Teorema de momentos para vDoS . . . . .	102
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>105</b>
<b>A.</b>	<b>Aleaciones</b>	<b>107</b>
<b>B.</b>	<b>Ángulos Planos</b>	<b>115</b>
<b>C.</b>	<b>Velocidades Iniciales</b>	<b>129</b>



---

<b>D. Modelo de Debye</b>	<b>137</b>
<b>E. Artículos Publicados</b>	<b>141</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>151</b>

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



---

## Lista de Publicaciones

---

### Artículos publicados:

- 1) “*Compressed Crystalline Bismuth and Superconductivity - An ab initio computational Simulation*”, David Hinojosa-Romero, **Isaías Rodríguez**, Zaahel Mata-Pinzón, Alexander Valladares, Renela Valladares y Ariel A. Valladares, *MRS Advances*, **2**, 9, pp. 499-506 (2017). doi: 10.1557/adv.2017.66
- 2) “*Possible superconductivity in Bismuth (111) bilayers. Their electronic and vibrational properties from first principles*”, David Hinojosa-Romero, **Isaías Rodríguez**, Alexander Valladares, Renela Valladares y Ariel A. Valladares, *MRS Advances*, **3**, 6-7, pp. 313-319 (2018). doi: 10.1557/adv.2018.119
- 3) “*Possible superconductivity in the Bismuth IV phase under pressure*”, Ariel A. Valladares, **Isaías Rodríguez**, David Hinojosa-Romero, Alexander Valladares y Renela M. Valladares, *Scientific Reports*, **8**, 5946 (2018). doi: 10.1038/s41598-018-24150-3
- 4) “*Ab Initio Study of the Amorphous Cu-Bi System*”, David Hinojosa-Romero, **Isaías Rodríguez**, Alexander Valladares, Renela Valladares y Ariel A. Valladares, *MRS Advances*, **4**, 2, pp 81-86 (2019) doi: 10.1557/adv.2019.83
- 5) “*A facile approach to calculating superconducting transition temperatures in the bismuth solid phases*”, **Isaías Rodríguez**, David Hinojosa-Romero, Alexander Valladares, Renela Valladares y Ariel A. Valladares, *Scientific Reports*, **9**, 5256 (2019). doi: 10.1038/s41598-019-41401-z
- 6) “*Emergence of Magnetism in Bulk Amorphous Palladium*”, **Isaías Rodríguez**, Renela M. Valladares, David Hinojosa-Romero, Alexander Valladares y Ariel A. Valladares, *Physical Review B*, **100**, 024422 (2019).

### Artículos en revisión:

- 7) “*Structural Commonalities in Different Classes of Non-Crystalline Solids: A Pair Distribution Function Analysis*”, **Isaías Rodríguez**, David Hinojosa-Romero, Renela M. Valladares, Alexander Valladares y Ariel A. Valladares, *Manuscrito en revisión* (2019).
- 8) “*Palladium rich amorphous palladium-silicon alloys: Atomic topology and physical properties.*”, **Isaías Rodríguez**, Adrián Ortiz-Cervantes y Renela M. Valladares, *Manuscrito en revisión* (2019).



- 9) “*Enhanced magnetism in amorphous porous palladium*”, **Isaías Rodríguez**, Renela M. Valladares, David Hinojosa-Romero, Alexander Valladares y Ariel A. Valladares, *Manuscrito en revisión* (2019).



---

## Glosario

---

Aprox. del Gradiente Generalizado	<b>Generalized Gradient Approx.</b>	<b>GGA</b>
Aproximación de la Densidad Local	<b>Local Density Approximation</b>	<b>LDA</b>
Densidad de Estados Electrónicos	<b>Electronic Density of States</b>	<b>eDoS</b>
Densidad de Estados Vibracionales	<b>Vibrational Density of States</b>	<b>vDoS</b>
Difracción de Rayos X	<b>X-Ray Diffraction</b>	<b>XRD</b>
Dinámica Molecular	<b>Molecular Dynamics</b>	<b>MD</b>
Distribución de Ángulos Planos	<b>Bond-Angle Distribution</b>	<b>BAD</b>
Dist. de Ángulos Planos Parcial	<b>Partial Bond-Angle Distribution</b>	<b>pBAD</b>
Ensamble Canónico	<b>Canonical Ensemble</b>	<b>NVT</b>
Función de Distribución de Pares	<b>Pair Distribution Function</b>	<b>PDF</b>
Función de Dist. de Pares Parcial	<b>Partial Pair Distribution Function</b>	<b>pPDF</b>
Función de Distribución Radial	<b>Radial Distribution Function</b>	<b>RDF</b>
Función de Dist. Radial Parcial	<b>Partial Radial Distribution Function</b>	<b>pRDF</b>
Momento Magnético Promedio	<b>Average Magnetic Moment</b>	<b>AMM</b>
Número de Coordinación	<b>Coordination Number</b>	<b>CN</b>
Optimización de Geometría	<b>Geometry Optimization</b>	<b>GO</b>
Orden de Corto Alcance	<b>Short Range Order</b>	<b>SRO</b>
Orden de Largo Alcance	<b>Long Range Order</b>	<b>LRO</b>
Teoría del Funcional de la Densidad	<b>Density Functional Theory</b>	<b>DFT</b>
Tiempo de Paso	<b>Time Step</b>	<b>TS</b>
Transformada Rápida de Fourier	<b>Fast Fourier Transform</b>	<b>FFT</b>
Vehículo de Celda de Combustible	<b>Full Cell Electric Vehicle</b>	<b>FCEV</b>
Vidrio Metálico en Bulto	<b>Bulk Metallic Glass</b>	<b>BMG</b>
Amorfo	<b>Amorphous</b>	<i>a-</i>
Amorfo Poroso	<b>Amorphous Porous</b>	<i>ap-</i>
Cristalino	<b>Crystalline</b>	<i>x-</i>
Carga del Electrón	<b>Electron Charge</b>	<i>e</i>
Constante de Boltzmann	<b>Boltzmann Constant</b>	$k_B$
Constante de Plank	<b>Plank Constant</b>	$\hbar$
Magnetón de Bohr	<b>Bohr Magneton</b>	$\mu_B$
Masa del Electrón	<b>Electron Mass</b>	$m_e$

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



---

## Objetivos

---

El presente trabajo se plantea con el objetivo principal de estudiar las propiedades electrónicas y vibracionales de los materiales amorfos ricos en paladio, mediante el uso de los diferentes métodos desarrollados en el grupo antes y durante el presente trabajo, entre los que destacan: *undermelt-quench* y *expanded lattice*.

A continuación, puntualizamos los objetivos que se alcanzaron en el presente trabajo para llevar a cabo lo antes mencionado:

- Con base en las estructuras de aleaciones paladio-hidrógeno generadas con anterioridad [1], se plantearon procesos *ab initio* para la generación de celdas amorfas de paladio-hidrógeno (PdH), paladio-deuterio (PdD) y paladio-tritio (PdT).
- Se estudiaron las siguientes concentraciones de las aleaciones  $\text{Pd}_x\text{H}_{100-x}$ ,  $\text{Pd}_x\text{D}_{100-x}$ ,  $\text{Pd}_x\text{T}_{100-x}$  en fase amorfa,  $x = 40, 45, 50, 55, 60$ .
- Se compararon las estructuras obtenidas para las diferentes aleaciones amorfas ricas en paladio, con las que se encontraron experimentalmente en la literatura.
- Se calcularon las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de las diferentes aleaciones y se compararon con los resultados obtenidos previamente en la literatura. Debido al escaso número de publicaciones experimentales respecto a la fase amorfa, se puso atención a los resultados experimentales disponibles, tanto para las fases cristalinas de la aleación PdH, como para aleaciones amorfas ricas en paladio [2, 3].

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



---

## Justificación

---

En épocas recientes el almacenaje de hidrógeno ha adquirido un rol preponderante en la industria debido a la creciente necesidad del uso de energías limpias, en específico para los motores de combustión de hidrógeno, destacando en la industria automotriz con los vehículos de hidrógeno (FCEVs, por sus siglas en inglés) [4].

El paladio (Pd) ha sido conocido por más de un siglo como un metal de transición con la capacidad de absorber grandes cantidades de hidrógeno (H), deuterio (D) y tritio (T) [5] [6]. Dicha propiedad ha sido usada tanto en la industria como en la academia para separar, absorber y almacenar de manera eficiente y segura hidrógeno, al igual que sus diferentes isótopos.

Se ha progresado considerablemente en el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales de las aleaciones  $\text{PdH}_x$  y  $\text{PdD}_x$  en sus diferentes fases cristalinas [7], se han hecho numerosos reportes sobre la atracción que sienten los hidrógenos por los defectos en la red cristalina del paladio como son las vacancias [8], dislocaciones [9], fronteras de grano [10] y superficie de los poros [11], así como en nanoclusters [12] y en compuestos organometálicos [13]. Sin embargo, al momento de la escritura del presente trabajo, no se han reportado resultados experimentales de las propiedades de las aleaciones  $\text{PdH}_x$ ,  $\text{PdD}_x$  y  $\text{PdT}_x$  en sus fases amorfas.

El objetivo de este trabajo es usar la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [14] para estudiar las propiedades estructurales de las aleaciones  $\text{PdH}_x$ ,  $\text{PdD}_x$  y  $\text{PdT}_x$  en sus fases amorfas.

Una vez generadas y caracterizadas las estructuras atómicas será posible determinar la estructura electrónica y vibracional de las diferentes aleaciones amorfas y hacer explícita -de existir- alguna dependencia de dichas propiedades con la composición, ya que en la literatura se ha pasado por alto el estudio de las propiedades en la fase amorfa.

El estudio de las fases amorfas resulta de interés debido a la afinidad que siente el hidrógeno para colocarse en los defectos del cristal, por lo cual se cree que la fase amorfa aumentará su capacidad de separar, absorber y almacenar hidrógeno respecto a las diferentes fases cristalinas.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



# CAPÍTULO 1

---

## Introducción

---

### 1.1. Antecedentes

En las últimas décadas, los sistemas metálicos amorfos, también conocidos como vidrios metálicos, han tenido un gran auge en la ciencia e ingeniería de materiales, comenzando por los estudios hechos sobre el vidrio metálico  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  a mediados del siglo pasado [15]. A lo largo del siglo pasado las técnicas de producción fueron mejoradas hasta llegar a ser de gran utilidad en la industria [16], resaltando principalmente las aleaciones basadas en cobre (Cu) como CuZr [17], y las basadas en paladio (Pd) como paladio-silicio (PdSi) [2]. A principios del siglo XXI, varias técnicas fueron desarrolladas para la creación de vidrios metálicos amorfos con diferentes estructuras. Por ejemplo, en forma de espumas metálicas [18], en forma de lingotes de 5 a 10 cm de longitud en sus 3 dimensiones, principalmente basadas en aleaciones ricas en paladio como el PdCuNiP [19]. Finalmente, a principios del año 2015, se pudieron fabricar los primeros vidrios metálicos monoatómicos de vanadio (V) [20].

El estudio de los materiales amorfos se puede ver desde dos enfoques distintos. Primero, el aspecto de la ingeniería de materiales; en específico el desarrollo de nuevos métodos para la fabricación de materiales amorfos. Un gran número de materiales se pueden volver amorfos, de hecho la mayoría de los materiales se pueden llevar al estado amorfo. Por ejemplo, los vidrios metálicos se suelen obtener mediante un enfriamiento rápido a partir de la fase líquida o gaseosa. El segundo punto de interés en los materiales amorfos es en el aspecto de la física fundamental del sistema; es decir, el estudio de la relación entre la estructura del material, en específico, la estructura de corto alcance (SRO, por sus siglas en inglés) y las propiedades de los materiales amorfos. En otras palabras, los materiales amorfos exhiben muchas propiedades que son únicas a ellos y no compartidas por sus respectiva contraparte cristalina.

A diferencia de los materiales cristalinos, la carencia de un orden de largo alcance en las estructuras amorfas dificulta su estudio, debido a que existe un amplio rango de posibles estructuras asociadas a un material con desorden topológico. Por tanto, en el presente trabajo se usará la siguiente definición de un material amorfo:

**Un material amorfo es aquel que no presenta un orden de largo alcance [21].**

---



## 1.2. Estado del arte

En la literatura existen diversas investigaciones experimentales y simulaciones computacionales centradas en el estudio de la aleación Pd-H(D) a diferentes concentraciones, incluyendo propiedades estructurales, electrónicas o los espectros vibracionales. No obstante, la gran mayoría de estos estudios se centran alrededor de las fases cristalinas de la aleación. A continuación se hace una cita de algunos trabajos que se han reportado.

### 1.2.1. Solubilidad de hidrógeno en paladio

**T. Graham** [5] observó que una lámina de paladio con un peso de 1.58 g y un volumen de  $0.13 \text{ cm}^3$ , dentro de un tubo de cristal con una atmósfera enrarecida de hidrógeno molecular, pudo absorber  $85.55 \text{ cm}^3$  de hidrógeno a una temperatura entre  $90^\circ - 97^\circ \text{ C}$  que equivalen a 643.3 volúmenes de hidrógeno por cada volumen de paladio. Sin embargo, al repetir el experimento con una lámina de 5.9516 g de paladio se observó un aumento en el peso de la lámina de tan solo 0.0026 g equivalentes a  $20.01 \text{ cm}^3$  de hidrógeno, concluyendo que solo una fracción del hidrógeno absorbido por el paladio se une para formar PdH, mientras que la mayoría del gas disuelto en el paladio no forma un enlace químico.

**A. Hold** [22] estudió la solubilidad de hidrógeno en el paladio usando láminas de diferente grosor, que iban desde 0.004 mm hasta 0.2 mm y en el *Palladium Black*<sup>1</sup>, el cual se sabe tiene una alta proporción de superficie por volumen. Se encontró que la muestra con mayor solubilidad de hidrógeno fue la lámina con mayor grosor; en otras palabras una mayor superficie no significaba una mejor solubilidad de hidrógeno, si no que el volumen de la muestra era el factor preponderante para la solubilidad, dando luz a que el hidrógeno prefiere absorberse en el bulto del material y no adsorberse en la superficie.

**J. B. Firth** [23] estudió la solubilidad de hidrógeno en el *Palladium Black* a diferentes temperaturas, descubriendo un proceso térmico con el cual logró mejorar la solubilidad de hidrógeno partiendo de un baño térmico a  $100^\circ \text{ C}$  y disminuyendo lentamente la temperatura a  $-100^\circ \text{ C}$  obteniendo una solubilidad de 1132 volúmenes de hidrógeno por volumen de paladio.

**L. W. McKeehan** [24] reportó por primera vez las estructuras de la aleación paladio-hidrógeno para bajas concentraciones de hidrógeno, que actualmente son conocidas como PdH- $\alpha$  y PdH- $\beta$ . Ambas estructuras tienen el grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , el cual corresponde a una red cristalina cúbica centrada en las caras, con los paladios ubicados en las posiciones:  $(0,0,0)$ ,  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$ ,  $(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$  y  $(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ , mientras que los hidrógenos se ubican en las posiciones octaédricas:  $(\frac{a}{2}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{a}{2}, 0)$ ,  $(0, 0, \frac{a}{2})$  y  $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ . La única diferencia entre ambas fases es el parámetro de red; el cual tiene un valor de  $3.906 \text{ \AA}$  para PdH- $\alpha$  y  $4.034 \text{ \AA}$  para PdH- $\beta$ .

<sup>1</sup>*Palladium Black* también conocido como negro de paladio, es una forma alotrópica del paladio. Este se obtiene partiendo de cloruro de paladio sometido a un proceso de formación mediante hidróxido de litio seguida de un proceso de reducción en hidrógeno molecular.



**F. D. Manchester, A. San-Martin, J. M. Pitre** [25] reportan los diagramas de fases más actuales hasta la escritura del presente trabajo donde confirman los resultados obtenidos por L. W. McKeehan [24]. Sin embargo, se reporta con mayor precisión los parámetros de red los cuales son: 3.889 Å para PdH- $\alpha$  y 4.025 Å para PdH- $\beta$ .

**L. J. Gillespie y F. P. Hall** [26] estudiaron la solubilidad del hidrógeno en el paladio bajo presión. Lo hicieron sumergiendo placas de paladio en atmósferas enrarecidas de hidrógeno molecular, encontrando que la aleación PdH era estable tras un proceso térmico en el cual enfriaban la muestra lentamente desde 100° C hasta temperatura ambiente, con el resultado de que la placa de paladio podía mantener el hidrógeno por un par de semanas. Posteriormente, al someterlo a un proceso térmico a 360° C el paladio liberaba de nueva cuenta el hidrógeno, propiedad que es fundamental para la producción de celdas de combustible [4].

**J. D. Hanawalt** [27] inspirado por los estudios de Gillespie y Hall [26] decide estudiar la hidrogenación mediante electrólisis, aplicando una carga eléctrica a una placa de paladio sumergida en una atmósfera enrarecida de hidrógeno, logrando repetir las concentraciones reportadas por Gillespie y Hall, y confirmando la estructura y parámetros de red medidos por McKeehan [24] mediante difracción de rayos X. Desmintiendo en el proceso la hipótesis de Hold [22] y Firth [23] sobre la existencia de una fase amorfa para concentraciones entre 30 % y 50 % de hidrógeno en el paladio.

**R. Kirchheim** [9] reporta la solubilidad de hidrógeno en paladio para la fase  $\alpha$  y la fase  $\beta$ , y compara los resultados experimentales con la solubilidad de hidrógeno en la aleación amorfa Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>. la aleación PdSi presenta un fenómeno muy curioso pues a bajas concentraciones de hidrógeno, la aleación PdSi se contrae mientras que para altas concentraciones de hidrógeno produce una expansión de igual magnitud que en el paladio puro cristalino. Hace una pequeña comparativa contra simulaciones clásicas de PdH y PdSi mediante métodos Monte-Carlo, encontrando que los hidrógenos se ubican en los sitios octaédricos de la celda fcc.

### 1.2.2. Propiedades electrónicas y vibracionales de la aleación PdH

**J. D. Jamieson y F. D. Manchester** [28] realizaron estudios sobre el magnetismo de la aleación PdH<sub>*x*</sub> y PdD<sub>*x*</sub> para concentraciones que variaban entre  $x = 0.0 - 0.7$  lo cual abarcaba las fases  $\alpha$  y  $\beta$  de la aleación, encontrando que la fase  $\alpha$ , correspondiente a bajas concentraciones de hidrógeno en el paladio presentaba una susceptibilidad magnética muy cercana a la del paladio puro, y ésta disminuía de manera monótona conforme aumentaba la concentración de hidrógeno (o deuterio) en el paladio, llegando al grado de presentar diamagnetismo para una concentración de  $x = 0.71$ .

**J. Zbasnik y M. Mahnig** [29] reportan uno de los primeros estudios computacionales de la aleación en su fase  $\beta$ , donde calculan la estructura de bandas y densidad de estados electrónicos, tratan de reproducir los trabajos experimentales sobre el paramagnetismo y diamagnetismo reportados anteriormente en la literatura. Sin embargo tienen poco éxito en determinar el punto de quiebre entre paramagnetismo y diamagnetismo reportado con anterioridad [28].

**G. Alefeld y J. Vökl** [7] hicieron un compendio de todos los resultados experimentales y computacionales de hidrógeno en metales de transición, en este compendio resalta la presencia de una comparación entre la densidad de estados vibracionales para el  $\text{PdH}_{0.63}$  donde se muestra la presencia de una banda acústica que va de los 0 meV hasta los 30 meV con presencia preponderante del paladio, mientras que se observa una banda óptica que va desde los 40 meV hasta los 90 meV en el caso computacional, mientras que en el caso experimental se extiende por encima de los 100 meV; cabe señalar que la banda óptica está limitada por el rango del equipo experimental.

### 1.2.3. Propiedades topológicas de la aleación amorfa PdSi

**T. Fukunaga y K. Suzuki** [2] estudiaron la estructura de las aleaciones amorfas de PdSi para las concentraciones:  $\text{Pd}_{85}\text{Si}_{15}$ ,  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  y  $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$ , mediante el factor de estructura ( $S(q)$ ) y la función de distribución de radial ( $g(r)$ ). El factor de estructura se obtuvo mediante la técnica de difracción de neutrones con una fuente de 300 MeV en un acelerador lineal (LINAC). Para obtener la  $g(r)$  se usó una transformada de Fourier a la  $S(q)$ .

**P. Andonov** [3] estudia la estructura topológica de las aleación  $\text{Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  tanto líquida como amorfa, mediante la medición de la función de distribución radial ( $J(r)$ ). Medida mediante el método de difracción de rayos X. Reporta una convolución de gaussianas a los primeros 5 picos de la  $J(r)$  y asigna cada una de las gaussianas a las parciales Pd-Pd, Pd-Si y Si-Si.

**D. V. Louzguine-Luzgin, A. I. Bazlov, A. Y. Churyumov, K. Georgarakis y A. R. Yavari** [30] reportan los patrones de difracción de rayos X, el factor de estructura ( $S(q)$ ), y la distribución radial ( $g(r)$ ), para las aleaciones amorfas ricas en paladio:  $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  y  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ .

**T. Masumoto, T. Fukunaga y K. Suzuki** [31] estudian la estructura de la aleación amorfa  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ , en particular reportan la distribución radial parcial Pd-Pd. Esta es la función de distribución radial parcial (pPDF, por sus siglas en inglés) con la mayor concentración de paladio que se encontró reportada en la literatura hasta la fecha de la escritura del presente trabajo.

**Y. Waseda** [32] la distribución radial parcial Pd-Pd reportada por Masumoto *et al.* fue presentada en un congreso de la APS en el año 1978, y la única publicación escrita, hasta donde nosotros conocemos, que se hizo de esos resultados se encuentra en el libro de Y. Waseda.

**F. Dong, G. Q. Yue, Y. R. Guo, C. Qiao, Z. Y. Wang, Y. X. Zheng, R. J. Zhang, Y. Sun, W. S. Su, M. J. Kramer, S. Y. Wang, C. Z. Wang, K. M. Ho y L. Y. Chen** [33] realizaron cálculos *ab initio* para la estructura de la aleación líquida y amorfa  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ , reportan también la medición de la  $g(r)$  para la aleación líquida a 1216 K y 1132 K. Sin embargo, no reportan  $g(r)$  para la fase amorfa en ninguna temperatura.

# CAPÍTULO 2

---

## Fundamentación Teórica

---

En el presente capítulo se explican brevemente las herramientas teóricas utilizadas en el proyecto doctoral, tanto para la fabricación de las muestras representativas de los materiales de interés, así como el análisis de las muestras obtenidas para cada uno de estos.

Primero hablaremos un poco de la teoría usada para analizar la estructura de los materiales amorfos, para posteriormente hablar de las diferentes teorías y algoritmos usados para realizar las simulaciones.

### 2.1. Funciones de distribución radial

Para caracterizar los materiales amorfos tanto de manera teórica como experimental, se suele recurrir a la función de distribución radial, pero de manera desafortunada este nombre es usado en la literatura para designar a cuatro funciones diferentes entre si. Aunque todas estas funciones están relacionadas directamente [34, 21].

Primero hablaremos de la función de distribución de pares (PDF, por sus siglas en inglés), esta función suele ser designada como  $g(r)$  y es la transformada de Fourier del factor de estructura  $S(q)$ , medida experimentalmente. En segundo lugar hablaremos de la función de distribución radial (RDF, por sus siglas en inglés), ésta se suele designar:  $J(r)$  y está directamente relacionada con  $g(r)$  como se discute en la sección 2.1.2. En tercer lugar está la función de densidad radial, la que se suele designar como  $\rho(r)$ . Esta función es el producto de  $g(r)$  por la densidad numérica del material la cual se designa como  $\rho_0$ . Finalmente, tenemos la función de distribución de pares reducida y en la literatura se suele llamar  $G(r)$  y se calcula como [34]:

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 (g(r) - 1). \quad (2.1)$$

La función de distribución de pares reducida ( $G(r)$ ), no es usada en el presente trabajo, y se incluye por completos.

### 2.1.1. Función de distribución de pares ( $g(r)$ )

Primero, supongamos que tenemos un material homogéneo en todo el espacio, es decir que la probabilidad de encontrar un átomo dentro de un volumen determinado es la misma sin importar la posición en la que se mida. En este caso la función de distribución de pares ( $g(r)$ ) sería solo una densidad uniforme de átomos por unidad de volumen, es decir:

$$g(r) = \frac{N}{V} \equiv \rho_0 \quad (2.2)$$

donde  $N$  es el número de átomos contenidos en un volumen  $V$ . Es decir,  $\rho_0$  solo sería igual a la  $g(r)$  en el caso donde la distribución atómica sea completamente homogénea en todo el espacio, como sucede en el modelo jellium donde los átomos son idealizados como una gelatina (jelly en inglés) cargada positivamente de manera uniforme [35, 36].

La ecuación (2.2) nos define una cantidad conocida como densidad numérica, podemos volver esta cantidad independiente de la forma que tome la densidad, al describirla como la integral en todo el espacio de la distribución atómica, es decir:

$$\rho_0 \equiv \langle \rho(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{V} \int \rho(\vec{r}) dv = \frac{N}{V} \quad (2.3)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  es la densidad local de partículas, en nuestro caso átomos.

Por ello resulta necesario definir una función de densidad local de partículas como:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.4)$$

donde  $\vec{r}_i$  representa cada una de las posiciones de las partículas del sistema. Usando la ecuación (2.4) es posible definir la función de densidad de pares como:

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j); (i \neq j). \quad (2.5)$$

Al integrar sobre todo el volumen del espacio y por las propiedades de la delta de Dirac, y como se tienen  $N$  átomos contenidos en el volumen  $V$ , la ecuación 2.4 y la ecuación 2.5 se convierten en:

$$\int_V \rho(\vec{r}) dv = N \quad (2.6)$$

$$\int_V \int_V \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') dv dv' = N(N - 1). \quad (2.7)$$

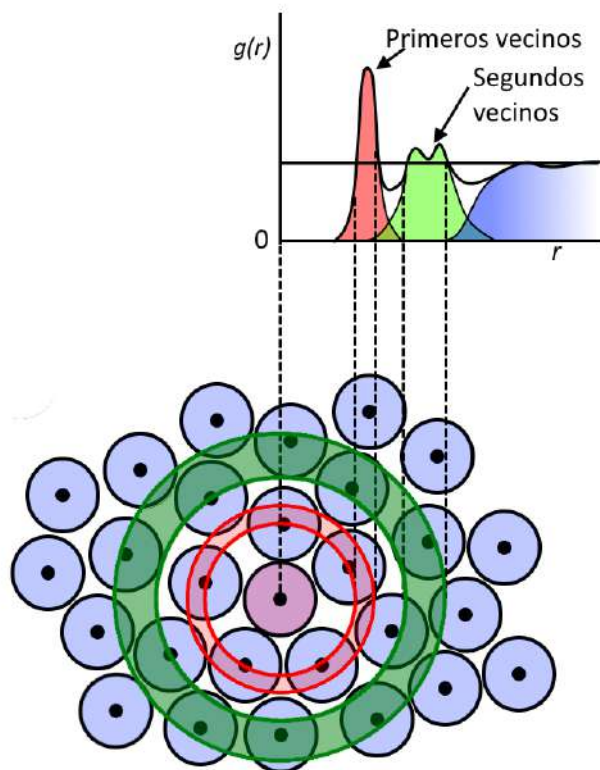


Figura 2.1: Dibujo esquemático de una función de distribución de pares (PDF) para un material amorfo bidimensional (2D).

Estos resultados son válidos cuando las partículas están fijas en puntos específicos en el espacio  $(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ . Es decir, que la distribución atómica se encuentra a una temperatura de  $0K$ . Por tanto, los resultados de la función de densidad de pares son geométricos en su totalidad [32].

En consecuencia, usando la función de densidad de pares (Eq. 2.5) podemos obtener la función de distribución de pares:

$$g(\vec{R}) = V \frac{N-1}{N} \langle \rho^{(2)}(\vec{R}) \rangle \quad (2.8)$$

En el estudio de la  $g(\vec{R})$  se suele eliminar la dependencia angular de la función de distribución de pares, y fijarnos solo en la distancia entre cada uno de los átomos, tomando cascarones esféricos de radio  $r$  (Figura 2.1). Por tanto nos concentraremos en el estudio de  $g(r)$ :

$$g(\vec{R}) \cong g(|\vec{R}|) \cong g(r). \quad (2.9)$$

Al mismo tiempo los materiales amorfos son isotrópicos, es decir, no importa en que dirección se observen sus características son más o menos las mismas, lo cual no necesariamente es cierto para el caso de los materiales cristalinos. En otras palabras, la  $g(r)$  describe de una mejor forma la topología de materiales amorfos que la de los materiales cristalinos.

$$g(r) = \frac{N-1}{\rho_0} \langle \rho^{(2)}(r) \rangle \quad (2.10)$$

donde  $g(r)$  ya es sólo una función unidimensional y depende sólo de la distancia entre los átomos. La función  $g(r)$  recibe el nombre de función de distribución de pares, si bien la información obtenida mediante la PDF es solo unidimensional, ésta brinda información cuantitativa del material.

En la figura 2.1 podemos observar la PDF ( $g(r)$ ) clásica para los solidos amorfos, donde se tiene un primer pico angosto y alto (en rojo), seguido por un segundo pico de menor tamaño y mayor anchura (en verde). En particular podemos apreciar una bimodalidad en el segundo pico, esta bimodalidad corresponde a la presencia de átomos cercanos a la parte interna y la parte externa del circulo de segundos vecinos (en verde) de manera alternada en el dibujo esquemático.

### 2.1.2. Función de distribución radial ( $J(r)$ )

Suele resultar de interés conocer el número de primeros vecinos alrededor de cada átomo, también llamado número de coordinación ( $CN$ , por sus siglas en inglés). Para determinar el  $CN$  en el caso de moléculas y cristales se suele contar el número de enlaces en cada átomo, pero esto resulta complicado en el caso de los materiales amorfos pues al no existir periodicidad este número cambiaría para cada uno de los  $10^{23}$  átomos del material.

Por tanto, nos interesa conocer el número de átomos promedio alrededor de cada átomo contenidos en una esfera de radio  $r_0$ . Partiendo de la ecuación (2.10) y la ecuación (2.2) integrando la  $g(r)$  obtendríamos que:

$$N = \int_0^{r_0} \left( \int_{\Omega} \rho_0 g(r) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi \right) dr = \int_0^{r_0} 4\pi \rho_0 r^2 g(r) dr = \int_0^{r_0} J(r) dr \quad (2.11)$$

donde  $J(r)$  recibe el nombre de función de distribución radial (RDF) y  $N$  es el número de átomos promedio contenidos en una esfera de radio  $r_0$  centrada en cada átomo.

Entonces, considerando que nos interesa el número de átomos promedio alrededor de cada átomo es necesario restar el átomo en el centro de la esfera, y por tanto el número de coordinación está dado por:

$$CN = \int_0^{r_1} J(r) dr, \quad (2.12)$$

donde  $r_1$  es el radio donde termina el primer pico de la  $g(r)$ .

En el caso de los materiales cristalinos y de los materiales amorfos semiconductores el radio donde se debe realizar el corte para los primeros vecinos es muy claro, pues la  $g(r)$  baja a cero después del primer pico [37].

Por otro lado, los materiales líquidos, quasicristales y los sólidos amorfos metálicos se caracterizan por una  $g(r)$  que NO baja a cero después del primer pico, como se muestra en la figura 2.1. Esto presenta un grave problema para determinar de manera unívoca el  $CN$  en los metales amorfos.

Diferentes esfuerzos se han hecho para definir el radio de corte adecuado en los casos donde la  $g(r)$  no tiene un mínimo bien definido, por ejemplo: ajustar una gaussiana al primer pico de la  $g(r)$  [32], ajustar múltiples gaussianas al primer pico de la  $g(r)$  [38], ajustar gaussianas a la  $J(r)$  [3]. La comunidad se ha decantado por usar el primer mínimo de la  $g(r)$  después del primer pico. Éste es el criterio que se decidió usar en el presente proyecto [32].

### 2.1.3. Función de distribución de pares parcial

El desarrollo hecho en la sección 2.1.1 y la sección 2.1.2 se puede repetir para el caso donde se tiene múltiples clases de partículas, como es el caso de una aleación, lo cual conlleva a que las partículas ya no son indistinguibles [39]. En el caso de un sistema compuesto por una aleación con  $m$  átomos distintos, dentro de un volumen  $V$ , el cual contiene un número  $N_i$  átomos del tipo  $i$ , entonces las concentraciones químicas estarían dadas por las fracciones atómicas:

$$C_i \equiv \frac{N_i}{N}, \quad (2.13)$$

$$N = \sum_{i=1}^m N_i. \quad (2.14)$$

Ahora, tomando  $\rho_{ij}(r)$  como la densidad numérica promedio de átomos tipo  $j$  a una distancia  $r$  de un átomo tipo  $i$ , de manera equivalente a la ecuación (2.8), se define:

$$g_{ij}(r) \equiv \frac{\langle \rho_{ij}^{(2)}(r) \rangle}{\rho_0 C_j}, \quad (2.15)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad numérica y está dada por la ecuación (2.2) y  $C_j$  es la concentración de átomos tipo  $j$  y está dada por la ecuación (2.13).

La función  $g_{ij}(r)$  es la generalización de  $g(r)$  para el caso en que tenemos diferentes tipos de átomos y se le conoce como función de distribución de pares parcial (pPDF, por sus siglas en inglés). Del mismo modo se puede definir la función de distribución radial parcial (pRDF, por sus siglas en inglés) como:

$$J_{ij}(r) \equiv 4\pi r^2 \rho_0 g_{ij}(r). \quad (2.16)$$



De manera análoga a la ecuación (2.12), se definen los números de coordinaciones parciales como:

$$n_{ij} = \int_0^{r_{ij}} J_{ij}(r) dr \quad (2.17)$$

donde  $r_{ij}$  sería el primer mínimo después del pico de primeros vecinos en la parcial  $g_{ij}(r)$  [32].

Finalmente para recuperar la función de distribución de pares es necesario sumar las parciales pesadas entre cada átomo del tipo  $j$  y cada átomo tipo  $i$ , de la siguiente manera:

$$g(r) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m W_{ij} g_{ij}(r), \quad (2.18)$$

$$W_{ij} \equiv C_i C_j = \frac{N_i N_j}{N^2}. \quad (2.19)$$

## 2.2. Teoría de funcionales de la densidad

Cualquier problema en el estudio de la estructura electrónica de la materia se reduce a dar solución a la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, en muchos casos surge el interés en sistemas que involucran muchos átomos o moléculas cuyas interacciones no dependen del tiempo. A pesar de que el proceso de solución de la ecuación de Schrödinger parece ser una labor sencilla, esta no lo es. Hasta el momento no se conoce alguna forma para resolver dicha ecuación de manera exacta para sistemas moleculares. Sin embargo, una de las aproximaciones más importantes y populares para calcular las propiedades de moléculas y sólidos es la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). La DFT calcula de forma aproximada la energía electrónica del estado base ( $E_0$ ) y otras propiedades a partir de la densidad electrónica ( $\rho$ ).

En 1964, Hohenberg y Kohn demostraron que si dos sistemas de electrones, uno con un potencial externo  $V_1(\vec{r})$  y otro con un potencial externo  $V_2(\vec{r})$ , tienen la misma densidad electrónica en el estado base entonces necesariamente ambos potenciales deben diferir a lo más en una constante. Esto es conocido como el primer teorema H-K [40].

De esta manera la función de onda, la energía del estado base y las propiedades electrónicas quedaban determinadas a partir de una función que sólo dependía de las coordenadas del sistema: la densidad electrónica del estado base  $\rho(\vec{r})$ , reduciendo el problema de  $3N$  variables a uno de sólo tres variables, donde  $N$  es el número de electrones del sistema.

Para su demostración utilizaron la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual consiste en suponer que los núcleos atómicos  $\alpha$  permanecen fijos, lo que permite eliminar el término de energía cinética de los núcleos dentro del Hamiltoniano y definir el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ -ésimo:

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}. \quad (2.20)$$

En el resto de la sección se usará la convención de unidades atómicas ( $\hbar = e = m_e = 1$ ), con lo cual el operador Hamiltoniano electrónico queda expresado como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.21)$$

donde el primer elemento corresponde a la energía cinética de los electrones  $T$ , el segundo a la interacción núcleo-electrón  $V_{ne}$  y el tercero a la repulsión electrón-electrón  $V_{ee}$ , y dado que la energía  $E_0$  es una funcional que sólo depende de la densidad electrónica, también lo deben ser sus elementos de forma individual. Es decir, se tiene que:

$$E_0[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.22)$$

Por tanto, el valor esperado de la energía potencial debida a la interacción núcleo-electrón puede reescribirse como  $E_{ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r}$ , donde  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , de tal forma que la expresión para la energía queda como:

$$E_0[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = E_{ne}[\rho] + F[\rho], \quad (2.23)$$

donde  $F[\rho]$  no está definida y debe calcularse. Hohenberg y Kohn, intentaron demostrar que la funcional  $F$  es una cota superior del valor real de la energía en el estado base  $E_0$  usando el método variacional. Esto es conocido como el segundo teorema H-K [40]. No obstante, no lograron calcular dicha funcional.

Tiempo después, Kohn y Sham sugirieron un método para aproximar el valor de  $F[\rho]$ : construyeron un sistema de referencia no interactuante utilizando un conjunto de funciones de onda de un electrón, y de esta manera poder calcular la energía cinética dejando un término residual que se pudiera manejar de manera independiente [41].

La energía cinética de  $N$  electrones y la densidad electrónica son:

$$T[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.24)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (2.25)$$

Kohn y Sham introdujeron el potencial efectivo  $v'(\vec{r}_i)$ , el cual incluye el potencial externo y las interacciones electrón-electrón, con lo cual el operador Hamiltoniano queda de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v'(\vec{r}_i), \quad (2.26)$$

donde el potencial efectivo tiene la forma:

$$v'(\vec{r}_i) = v(\vec{r}_i) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j + v_{XC}(\vec{r}_i). \quad (2.27)$$

El primer término representa el potencial externo, el segundo término representa las interacciones coulombianas electrón-electrón, y el último término representa el potencial de intercambio y correlación, el cual se puede obtener como:

$$v_{XC}(\vec{r}_i) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_i)}. \quad (2.28)$$

$E_{XC}[\rho]$  es la funcional de intercambio y correlación. Esta funcional se puede ver como la diferencia entre la energía real del sistema y la energía calculada mediante la Ec. (2.21), y está formada por dos términos principales: La energía al intercambiar electrones del sistema, y la energía de correlación; la cual representa las interacciones repulsivas causadas por el hueco de Fermi que rodea cada electrón del sistema.

De aquí que para un potencial efectivo ( $v'(\vec{r}_i)$ ) dado por la ecuación (2.27), se puede obtener  $\rho(\vec{r}_i)$  resolviendo las  $N$  ecuaciones mono-electrónicas:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}_i) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j + v_{XC}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (2.29)$$

De este modo,  $v'(\vec{r}_i)$  depende de  $\rho(\vec{r}_i)$  mediante la ecuación (2.27),  $\rho(\vec{r}_i)$  depende de  $\psi_i(\vec{r}_i)$  mediante la ecuación (2.25),  $\psi_i(\vec{r}_i)$  depende de  $v'(\vec{r}_i)$  mediante la ecuación (2.29), por lo que este sistema de ecuaciones debe resolverse de forma auto-consistente e iterativa.

Si se conocieran de manera exacta los valores de  $E_{XC}$  y de  $v_{XC}$ , el enfoque de Kohn-Sham conduciría a la expresión exacta de la energía, la cual es:

$$\langle E \rangle = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v_{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.30)$$

Hasta el momento de la escritura del presente trabajo no se tiene una expresión exacta



para  $E_{XC}$  y de  $v_{XC}$ . En consecuencia se utiliza una aproximación al funcional de intercambio y correlación.

Kohn y Sham, propusieron la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) [42], donde la energía de intercambio y correlación toma la siguiente forma:

$$E_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.31)$$

y  $\epsilon_{XC}(\rho)$  es la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas de electrones con densidad  $\rho(\vec{r})$ . De esta forma, el potencial de intercambio y correlación es:

$$v_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.32)$$

y las ecuaciones para los orbitales de Kohn-Sham son:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}^{LDA}(\vec{r})\right]\psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.33)$$

donde la función  $\epsilon_{XC}(\rho)$  se puede descomponer en las contribuciones de intercambio y de correlación:

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho). \quad (2.34)$$

La energía de intercambio está definida por la funcional de energía de intercambio de Dirac [42]:

$$\epsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}. \quad (2.35)$$

En 1996, Perdew, Burke y Ernzerhof propusieron que la energía de intercambio y correlación, dependiera tanto de la densidad electrónica, como del gradiente de la misma [14].

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Esto es conocido como la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), con el cual se obtuvieron mejoras en la geometría de las estructuras, así como la energía del estado base. Es por esta razón que se eligiera el uso de esta funcional en el presente trabajo.

## 2.3. Dinámica Molecular

La dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés) es un método de simulación computacional donde se sigue la evolución temporal de un conjunto de átomos mediante la integración de sus ecuaciones de movimiento [43]. La MD se rige por las leyes de la mecánica clásica, en particular por las ecuaciones newtonianas:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.37)$$

donde las fuerzas ( $\vec{f}_i$ ) quedan completamente determinadas por la energía potencial ( $V$ ); las fuerzas determinan la dinámica del sistema de  $N$  partículas.

Por lo anterior, la elección del potencial de interacción entre cuerpos resulta fundamental para la correcta descripción del sistema. Múltiples potenciales se han desarrollado con diferentes grados de precisión. Dentro de los potenciales clásicos sobresalen los de interacción entre pares, como es el caso del potencial de Lennard-Jones [44] y los potenciales de muchos cuerpos, como es el caso del potencial de Tersoff [45], un ejemplo de este potencial se encuentra en el trabajo de Noyola y Valladares [46].

La reducción de una descripción cuántica del sistema a una descripción de un potencial clásico requiere dos grandes aproximaciones: La primera de estas es la aproximación de Born-Oppenheimer (BO), la cual separa los grados de libertad de los núcleos atómicos respecto de los grados de libertad de los electrones. La aproximación BO supone que los núcleos atómicos son varios ordenes de magnitud más lentos que los electrones, por lo que estos últimos responden de forma casi instantánea a los movimientos del núcleo. La segunda aproximación que hacen los métodos de dinámica molecular clásica es aproximar los efectos electrónicos, tanto sobre los núcleos como entre los mismos electrones, mediante el uso de un potencial efectivo.

Existe una excepción a la segunda aproximación, en el caso de una MD de primeros principios, también conocida como *ab initio*, el comportamiento electrónico puede ser obtenido mediante algún método cuántico, como lo es la teoría de funcionales de la densidad, descrita en la sección anterior.

Para resolver la ecuación (2.37) se suele hacer uso del método de integración propuesto por Verlet [47], este algoritmo realiza una doble integración y tiene un error del 4to orden, teniendo una mejor precisión que algoritmos similares como el método de Euler o el de Heun. Para calcular las nuevas posiciones se usan los dos pasos anteriores de la dinámica molecular de la siguiente manera:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{f}_i \Delta t^2}{m_i} + O(\Delta t^4), \quad (2.38)$$

donde  $\Delta t$  es el tiempo de paso de la M.



## 2.4. Implementación de DFT en *CASTEP*

En el presente trabajo se utilizó el código Cambridge Serial Total Energy Package (*CAS-TEP*, por sus siglas en inglés), un código computacional que forma parte de la suite Materials Studio Modeling, el cual se describe en los trabajos de Clark, *et al.* [48].

*CASTEP* proporciona una robusta implementación de DFT basada en los siguientes conceptos [49]:

- Descripción mediante pseudopotenciales de la interacción núcleo-electrón.
- Un enfoque de supercelda con condiciones periódicas a la frontera.
- Una base de ondas planas.
- El uso extendido de la transformada rápida de fourier (FFT, por sus siglas en inglés).
- Implementación de las funcionales de intercambio y correlación, incluyendo los enfoques apantallados y de todos los electrones.

### 2.4.1. Conceptos de DFT para *CASTEP*

El concepto de pseudopotenciales resulta fundamental para los métodos basados en ondas planas. Debido a que el uso del potencial Coulombiano en la interacción núcleo-electrón requiere una gran cantidad de ondas planas para hacer una correcta descripción de la energía total del sistema.

Otra manera de ver el problema anterior es analizar las funciones de onda de los electrones en el sólido. Las funciones de onda de los electrones de valencia deben ser ortogonales a las funciones de onda de los electrones cercanos al núcleo, también conocidos como electrones de coraza. Esto impone un requerimiento de una rápida oscilación de las funciones de los electrones de valencia cerca de los núcleos atómicos; como resultado de esta rápida oscilación la base de ondas planas debe incluir frecuencias altamente energéticas para la correcta descripción de las funciones de onda de valencia.

Debido, al gran impacto que tiene en el número de ondas planas requeridas para describir el sistema en un cálculo con todos los electrones, frecuentemente se recurre a la aproximación con pseudopotenciales, también conocida como de potencial efectivo, que sustituye a las contribuciones del potencial núcleo-electrón y las contribuciones de todos los electrones cercanos a dicho núcleo. Como resultado de esta aproximación se puede reducir el número de ondas planas requeridas para representar correctamente la densidad de carga de los electrones de valencia.

*CASTEP* hace uso de dos tipos de pseudopotenciales, los primeros son los pseudopotenciales con conservación de la norma [50], y los segundos pseudopotenciales ultra suaves [51]. Estos últimos, resultan de principal interés para el presente trabajo, a causa de que los pseudopotenciales ultra suaves presentan la propiedad de ser altamente transferibles entre diferentes sistemas y estructuras[51].

*CASTEP* está basado en un método de supercelda, en donde todos los estudios se deben realizar en un sistema periódico, aun en aquellos donde la periodicidad sea artificial. Por ejemplo, para el estudio de la superficie de un cristal, esta debe ser representada por una loza de dimensión finita la cual se repite periódicamente en las tres direcciones (Fig. 2.2).

De la misma manera, para el estudio de una molécula es necesario colocar la misma dentro de una caja lo suficientemente grande de tal manera que las interacciones de la molécula con sus imágenes sean despreciables.

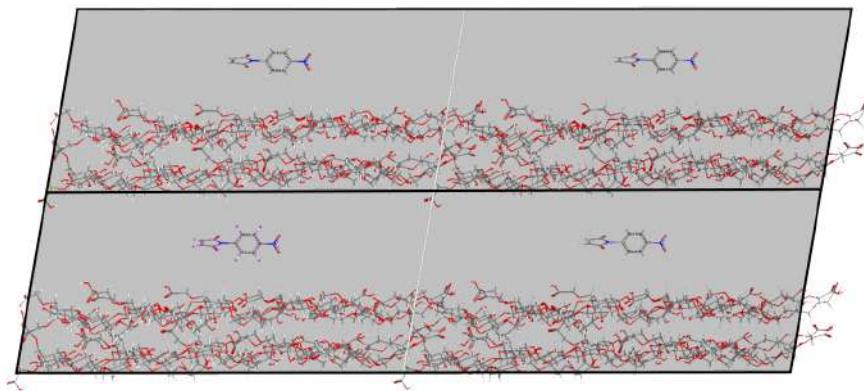


Figura 2.2: Lámina de celulosa

La principal ventaja de imponer condiciones periódicas se relaciona con el teorema de Bloch, el cual nos dice que la función de onda puede escribirse como el producto de una función periódica y una onda plana [52].

$$\psi_j(\vec{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} f_j(\vec{r}), \quad (2.39)$$

donde la parte periódica  $f_j(\vec{r})$  puede ser expandida en una base que consiste en un ensamble de ondas planas cuyos vectores de onda corresponden a vectores del espacio recíproco.

$$f_j(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.40)$$

donde los vectores  $\mathbf{G}$  representan la periodicidad en el espacio recíproco. Por tanto, cada función de onda electrónica puede ser escrita como una suma de ondas planas. En general dicha suma debe ser infinita. Sin embargo, debido al uso de un pseudopotencial es posible truncar esta suma a un número pequeño de ondas planas:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.41)$$

Para elegir el conjunto de puntos  $\mathbf{k}$  se usa el método de Monkhorst-Pack [53]. Resultando en una correcta descripción de la energía y de la densidad de estados energéticos con una malla poco densa de puntos  $\mathbf{k}$ .

Por otro lado, una de las principales ventajas del uso de la base de ondas planas la obtenemos al sustituir la ecuación (2.41) en la ecuación (2.29). Mediante esta sustitución la ecuación de Kohn-Sham toma la siguiente forma:

$$\sum (|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{G}} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')) C_{j\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i C_{j\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (2.42)$$

Esta es la forma de la ecuación de Kohn-Sham en el espacio recíproco (Ec. 2.42). La energía cinética, los potenciales iónico y de Hartree son diagonales en este espacio [52]. Sin embargo, los diferentes potenciales iónico ( $V_{ion}$ ), de Hartree ( $V_H$ ) y de intercambio-correlación ( $V_{XC}$ ) se calculan en el espacio real. De ahí que surja la necesidad de poder cambiar rápidamente entre la representación en el espacio real y el espacio recíproco. Lo cual se lleva a cabo mediante una transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés). No obstante, es importante señalar que el potencial de intercambio y correlación es diagonal en el espacio real [54].

La forma usual de los potenciales de intercambio y correlación que incluyen el gradiente de la densidad, requieren el uso de una representación de alta calidad de la densidad de carga, lo cual es computacionalmente muy costoso. Estos problemas son solventados definiendo el potencial de intercambio y correlación en una malla discreta de puntos consistentes con la energía de intercambio y correlación usada en el cálculo de las ondas planas, estos potenciales se calculan acorde al método descrito por White y Bird [55].

Finalmente, *CASTEP* cuenta con una amplia implementación de diferentes funcionales de intercambio y correlación. Para LDA se cuenta con CA-PZ [56]. Para GGA destacan: PW91 [57], PBE[14] y PBESol [58].

## 2.4.2. Densidad de estados electrónicos

*CASTEP* ofrece diferentes métodos para la relajación electrónica, el método más eficiente está basado en la mezcla de densidad de carga [59]. En este esquema la nueva densidad de carga al término de un ciclo de minimización es mezclada con la densidad de carga al inicio de dicho ciclo. La mezcla en *CASTEP* se puede realizar de tres maneras, la primera es conocida como la estrategia de Kerker, la cual está dada mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{new}(\mathbf{G}) = \rho_{in}(\mathbf{G}) + A \frac{\mathbf{G}^2}{\mathbf{G}^2 + \mathbf{G}_{max}^2} (\rho_{out}(\mathbf{G}) - \rho_{in}(\mathbf{G})) \quad (2.43)$$

donde  $A$  es el parámetro de mezclado que nos indica qué tanto se usará de cada densidad de carga. Y  $\mathbf{G}_{max}$  es el vector de corte en el espacio recíproco para la base de ondas planas.

La segunda estrategia es la de Pullay, la cual solo depende del parámetro  $A$  para realizar la mezcla de las densidades de carga. Por tanto, la ecuación se reduce a la siguiente expresión:

$$\rho_{new}(\mathbf{G}) = \rho_{in}(\mathbf{G}) + A(\rho_{out}(\mathbf{G}) - \rho_{in}(\mathbf{G})). \quad (2.44)$$



Cabe señalar que en la estrategia de Pullay suele realizarse el primer paso de la minimización usando la estrategia de Kerker, para garantizar la estabilidad de la convergencia en la densidad de carga [49].

Por tanto, para minimizar la energía se comienza construyendo una base de ondas planas mediante el uso de un pseudopotencial seleccionado para el sistema. Posteriormente se construye un conjunto inicial de funciones de onda, Por medio de las cuales se construye una densidad de carga inicial, mediante la ecuación (2.25).

Utilizando esta densidad de carga se construyen los diferentes potenciales requeridos en la ecuación de Kohn-Sham (Ec. 2.42), pasando del espacio real al espacio recíproco mediante el uso de la FFT. A continuación se resuelve la ecuación (2.42), con lo cual se encuentra la densidad de carga final en este ciclo, usando la densidad inicial y final de cada ciclo se construye la nueva densidad de carga inicial para el ciclo siguiente. Este proceso se repite hasta que la convergencia de la densidad de carga es alcanzada (Fig. 2.3).

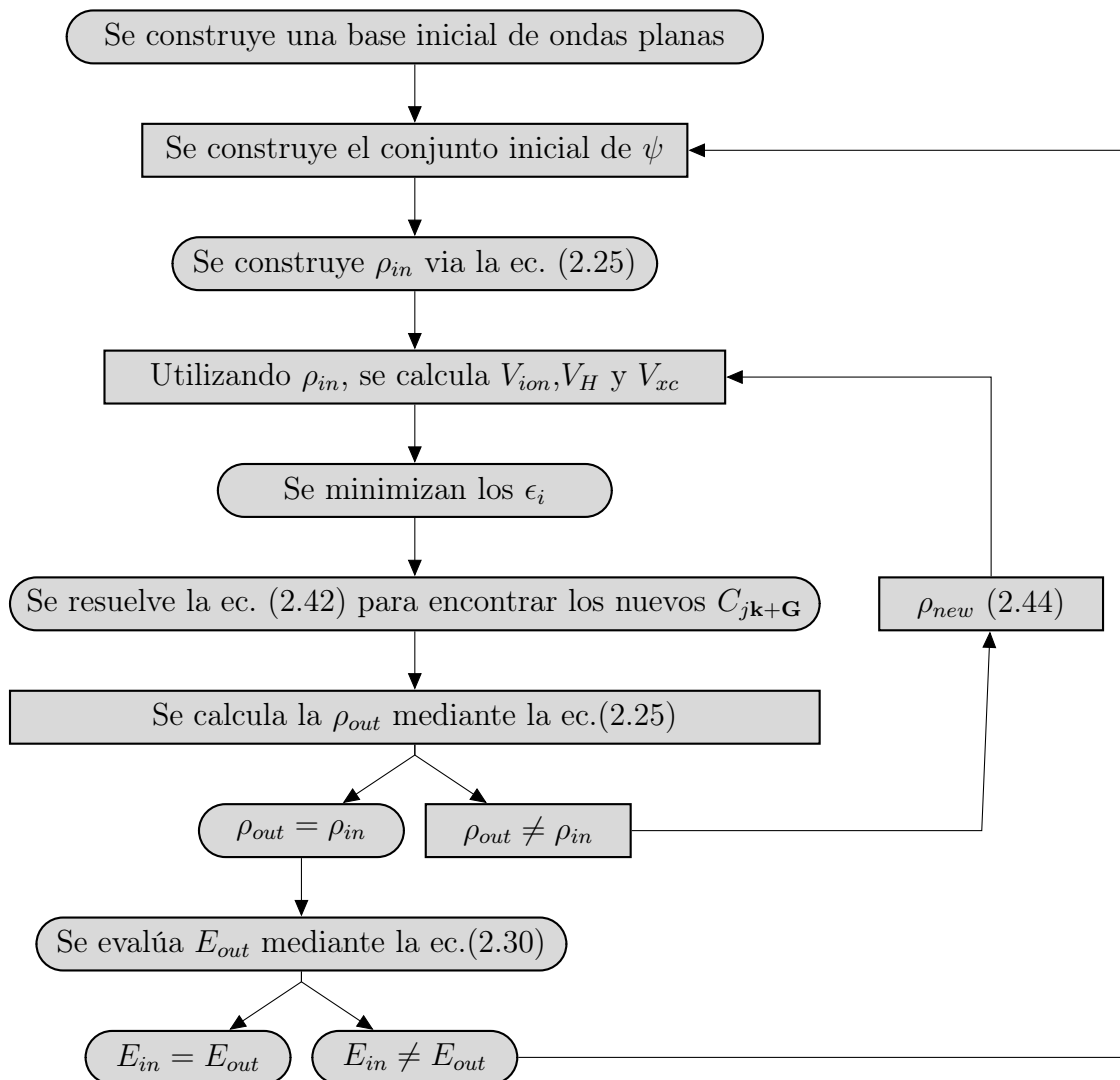


Figura 2.3: Diagrama del proceso auto-consistente en *CASTEP*.

Una vez terminado el ciclo auto-consistente se procede al cálculo de la energía para cada una de las diferentes funciones de onda, teniendo el valor de la energía para cada una de ellas se procede a calcular la densidad de estados electrónicos mediante la siguiente ecuación [49]:

$$\eta(E) = \frac{1}{V} \sum_n \delta(E - E_n) \implies N(E) = \int^E \eta(E') dE' = \frac{1}{V} \int_V \delta(E - E_n(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (2.45)$$

### 2.4.3. Densidad de estados vibracionales

Las vibraciones atómicas en un sólido cristalino o amorfo se manifiestan de diversas formas. Por ejemplo, el calor es transportado mediante excitaciones vibracionales, y el calor específico es determinado por el espectro de modos vibracionales accesibles en el sistema. Por otro lado, la radiación electromagnética puede bajo ciertas circunstancias interactuar con las excitaciones vibracionales, afectando la transmisión y dispersión de la luz, haciendo posible la caracterización de un amorfo mediante el uso de espectroscopía infrarroja y Raman, así como la dispersión inelástica de neutrones, los cuales pierden o ganan energía de las vibraciones atómicas. En muchos aspectos el comportamiento vibracional de un amorfo es similar al de un cristal, a excepción de que las reglas de selección para las transiciones están relajadas y los picos conspicuos de la densidad de modos vibracionales cristalinos se vuelven difusos debido a la falta de periodicidad [21].

Para obtener las frecuencias de vibración en un sólido se expande la energía total del sistema alrededor de la estructura de equilibrio de la siguiente manera:

$$E = E_0 + \sum_{\kappa,\alpha} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha}} \cdot \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} + \sum_{\kappa,\alpha,\kappa',\alpha'} \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} \partial \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}} \cdot \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'} + \dots \quad (2.46)$$

donde  $\mathbf{u}_{\kappa,\alpha}$  es el vector de desplazamiento medido desde el equilibrio y  $\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} \partial \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}} = \Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}$  es conocida como la matriz Hessiana o matriz de constantes de fuerza.

En el equilibrio las fuerzas, dadas por  $-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha}}$ , son cero. Es decir, el primer término de la ecuación 2.46 desaparece. Por otro lado, haciendo uso de la aproximación armónica, el término de tercer orden y todos los de orden superior se consideran despreciables y también se eliminan de la ecuación.

Asumiendo válida las condiciones periódicas de *Born von Karman*, se aplica la transformada de Fourier a la ecuación 2.46 y sustituyendo el vector de desplazamiento como la onda plana  $\mathbf{u}_{\kappa,\alpha} = \epsilon_{m,\kappa,\alpha,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\kappa,\alpha} - wt}$ , obtenemos la ecuación de valores propios:

$$D_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}) \epsilon_{m,\kappa,\alpha,\mathbf{q}} = w_m^2(\mathbf{q}) \epsilon_{m,\kappa,\alpha,\mathbf{q}} \quad (2.47)$$

donde las frecuencias de vibración ( $w_m(\mathbf{q})$ ) son la raíz cuadrada de los valores propios de la

matriz dinámica ( $D_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q})$ ), la cual es la transformada de Fourier de la matriz Hessiana [60].

Por consiguiente la densidad de estados vibracionales queda determinada mediante la ecuación:

$$g(w) = \frac{1}{V} \int_V \delta(w - w_m(\mathbf{q})) d\mathbf{q} \quad (2.48)$$

la cual es equivalente a la densidad de estados electrónicos (Ec. 2.45).

En otras palabras, para poder calcular la densidad de estados vibracionales es necesario encontrar los valores propios de la matriz dinámica. Al mismo tiempo la matriz dinámica se determina mediante la transformada de Fourier de la matriz Hessiana.

En consecuencia es menester determinar la matriz Hessiana, la cual está dada por:

$$\Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha} \partial \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}} \quad ; \quad D_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_a \Phi_{\alpha,\alpha'}^{\kappa,\kappa'}(a) e^{-i\mathbf{q}R_a} \quad (2.49)$$

para poder determinar con ello los valores propios de la matriz dinámica

#### 2.4.4. Método de desplazamientos finitos

En el presente trabajo se usará el método de desplazamientos finitos para el cálculo de la matriz Hessiana. El método de desplazamientos finitos, también conocido como diferencias finitas, consiste en desplazar el átomo  $\kappa'$  en la dirección  $\alpha'$  una distancia pequeña  $\pm \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}$ . Una vez desplazado uno de los átomos se procede a realizar un calculo de energía, con el fin de poder calcular las fuerzas en cada átomo en el sistema  $F_{\kappa,\alpha}^+$  y  $F_{\kappa,\alpha}^-$  para los desplazamientos  $\mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}$  y  $-\mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}$  respectivamente.

Posteriormente se procede a calcular las primeras derivadas de la fuerzas mediante la fórmula de segundo orden central para la primera derivada numérica:

$$\frac{F_{\kappa,\alpha}^+ - F_{\kappa,\alpha}^-}{2\mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}} \approx \frac{\partial F_{\kappa,\alpha}}{\partial \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{u}_{\kappa',\alpha'} \partial \mathbf{u}_{\kappa,\alpha}}. \quad (2.50)$$

Con esto se ha calculado todo un renglón de la matriz Hessiana, por lo que será necesario un total de  $6N$  desplazamientos para calcular en su totalidad la matriz Hessiana, donde  $N$  es el número de átomos.

El presente método se puede aplicar a cualquier sistema, sin importar si la estructura tiene simetría, como sería en el caso de los cristales, o si no la tiene, como es el caso del estudio de materiales amorfos en el presente trabajo [60].

# CAPÍTULO 3

---

## Metodología

---

### 3.1. Trabajo previo

Para generar un material amorfo mediante simulación computacional históricamente se ha seguido el proceso de fundir la muestra a partir de alguna fase cristalina, para posteriormente enfriar el líquido rápidamente, y de esta manera obtener una muestra amorfa. Sin embargo, el método descrito anteriormente presenta algunas deficiencias, entre la que destaca que el material obtenido tiene «memoria» de la fase líquida. Es decir, sus propiedades estructurales y electrónicas tienen reminiscencias de su fase líquida.

Es por este motivo que dentro del grupo de trabajo fue desarrollado el método *undermelt-quench* que logra la obtención de muestras amorfas sin reminiscencia del estado líquido. Este método consiste en calentar una muestra inicial inestable hasta una temperatura cercana al *liquidus* sin llegar al mismo, para posteriormente enfriar rápidamente el material y obtener de esta manera una estructura amorfa [37].

Este método ha dado buenos resultados. En primer lugar para semiconductores, principalmente silicio (Si) [61], germanio (Ge) [62] y carbono (C) [63]. Debido a los buenos resultados en semiconductores, se decidió extender el método a los grupos de la banda p, resaltando los trabajos hechos en aluminio (Al) [64] y aluminio-silicio (AlSi) [38]. Finalmente, se decidió aplicar el método *undermelt-quench* a los metales de transición, resaltando el trabajo hecho en las aleaciones de cobre-circonio (CuZr) [17].

De manera paralela, se desarrolló una variante del método con la cual se consiguió la fabricación no sólo de un material amorfo, sino que al mismo tiempo fuera poroso, este segundo método es conocido como *expanded-lattice*, este método consiste en expandir el volumen de la muestra inicial. En consecuencia de dicha expansión, la celda se vuelve inestable, debido a la reducción de la densidad de la muestra. Posteriormente, la celda expandida es sometida al proceso térmico similar al del método *undermelt-quench*, obteniendo como resultado final una muestra que es tanto amorfa, como porosa [18, 65].

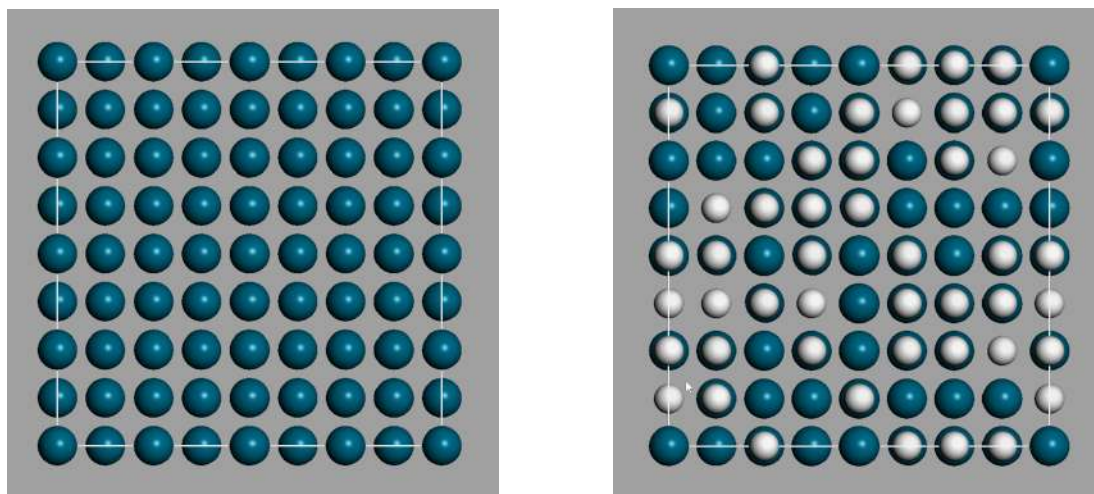
### 3.2. Método *undermelt-quench*

En el proyecto de maestría se hizo uso de una modificación del método *expanded-lattice*, denominada *reduced-density*. En este método en lugar de expandir los parámetros de red con el objetivo de disminuir la densidad inicial de las muestras, se sustituyeron átomos de paladio por átomos de hidrógeno. En consecuencia se disminuyó de manera sustancial la masa del sistema y con ello la densidad del mismo, obteniendo celdas amorfas porosas con resultados equivalentes al método *expanded-lattice* [1].

En el presente proyecto se quiso obtener materiales que tengan la misma densidad del material cristalino. Debido a esto fue necesario aumentar la densidad de las celdas iniciales, para lograr este objetivo se hizo uso del método *expanded-lattice* con la diferencia fundamental en que en lugar de expandir los parámetros de red de la celda para obtener una densidad reducida se decidió disminuir los parámetros de manera proporcional hasta obtener la misma densidad que las aleaciones en su fase cristalina.

El objetivo de tomar la densidad del cristal como una referencia cercana a la densidad del material amorfo es poder comparar con los resultados de la literatura, que en su gran mayoría se centran en el estudio del material en su estado cristalino.

Partiendo de la celda cristalina fcc de paladio se creó una supercelda con 256 átomos, obtenida como resultado de multiplicar la celda unitaria cuatro veces a lo largo de los tres ejes cristalinos (Fig. 3.1a). Para lograr las concentraciones adecuadas se sustituyeron de forma aleatoria átomos de Pd por átomos de H, D y T correspondientemente (Tabla 3.1) mediante el uso del programa *alloy.py*, escrito durante el presente proyecto para poder generar aleaciones de manera aleatoria con cualquier número de especies atómicas y cualquier número de átomos (Ver apéndice A).



(a) Supercelda fcc de paladio.

(b) Celda P1 de paladio-hidrógeno

Figura 3.1: Proceso de sustitución de paladio por hidrógeno (256 átomos).<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Proyección sobre el plano XZ de las celdas tridimensionales.

Tabla 3.1: Concentraciones de la aleación PdH en el presente trabajo.

Formula	# de Pd	# de H(D,T)	$\rho$ PdH( $\frac{g}{cm^3}$ )	$\rho$ PdD( $\frac{g}{cm^3}$ )	$\rho$ PdT( $\frac{g}{cm^3}$ )
Pd <sub>100</sub>	216	-	12.0	12.0	12.0
Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	154	102	10.86	10.93	10.99
Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	141	115	10.72	10.80	10.88
Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	128	128	10.58	10.68	10.78
Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	115	141	10.43	10.55	10.67
Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	102	154	10.26	10.40	10.55

### 3.2.1. Aumento de densidad

Para obtener las densidades para cada una de las muestras de la tabla 3.1, se procedió a realizar una regresión lineal a las concentraciones experimentales reportadas [25], obteniendo la siguiente fórmula para la densidad de la aleación de paladio-hidrógeno en las diferentes concentraciones:

$$\rho = 12.0 - \frac{1.42}{50}X, \quad (3.1)$$

donde  $X$  es el porcentaje atómico de hidrógeno en la aleación. Es decir, la fórmula de la aleación usada en el presente trabajo es:

$$\text{Pd}_{100-X}\text{H}_X. \quad (3.2)$$

Algunos grupos experimentales utilizan una notación ligeramente diferente para expresar las concentraciones de la aleación paladio-hidrógeno [66]. Por tal motivo presentamos una fórmula para poder transformar de una notación a otra.

$$\text{PdH}_Y \Rightarrow \text{Pd}_{100-X}\text{H}_X, \quad (3.3)$$

donde:

$$X = 100 \left( \frac{Y}{1+Y} \right) \quad (3.4)$$

La notación usada por los experimentales resulta muy simple para expresar la hidrogenación del paladio, ya que la proporción de paladio se mantiene fija a lo largo del proceso experimental. Variando únicamente la concentración de hidrógeno en el sistema, esta notación permite de manera natural expresar la estructura 50%-50% de la aleación conocida como  $\alpha$ -PdH. Sin embargo, la notación resulta poco conveniente conforme nos alejamos de las concentraciones 50-50, especialmente si empezamos a aumentar la concentración de hidrógeno por encima del 60%. Cosa que ha resultado de principal interés para la comunidad como es el presente trabajo, así como diferentes trabajos teóricos y experimentales contemporáneos a la realización del presente trabajo.

Debido a la diferencia de masas entre paladio e hidrógeno la densidad de la celda disminuye por debajo de la densidad requerida (Tabla 3.1). Por tanto, nos vimos en la necesidad de modificar la densidad de la celda cambiando los parámetros de red de una manera similar al método *expanded-lattice*, pero en lugar de aumentar el volumen de la celda, se redujo el volumen para aumentar la densidad hasta igualar a la del material cristalino.

Para lograr el volumen requerido nos vimos en la necesidad de reducir los parámetros de red de forma proporcional usando la siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} A_{final} &= \lambda A_{inicial}, \\ B_{final} &= \lambda B_{inicial}, \\ C_{final} &= \lambda C_{inicial}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde  $\lambda$  es el coeficiente de proporcionalidad dado por:

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{\rho_{final}}{\rho_{inicial}}}. \quad (3.6)$$

La reducción del volumen de la celda resultó sencilla debido a que las celdas son cúbicas, en caso de que las celdas no sean cúbicas las fórmulas para reducir el volumen de la celda resultan más complicadas, como sería el caso del bismuto Wyckoff (Bi-I) [67].

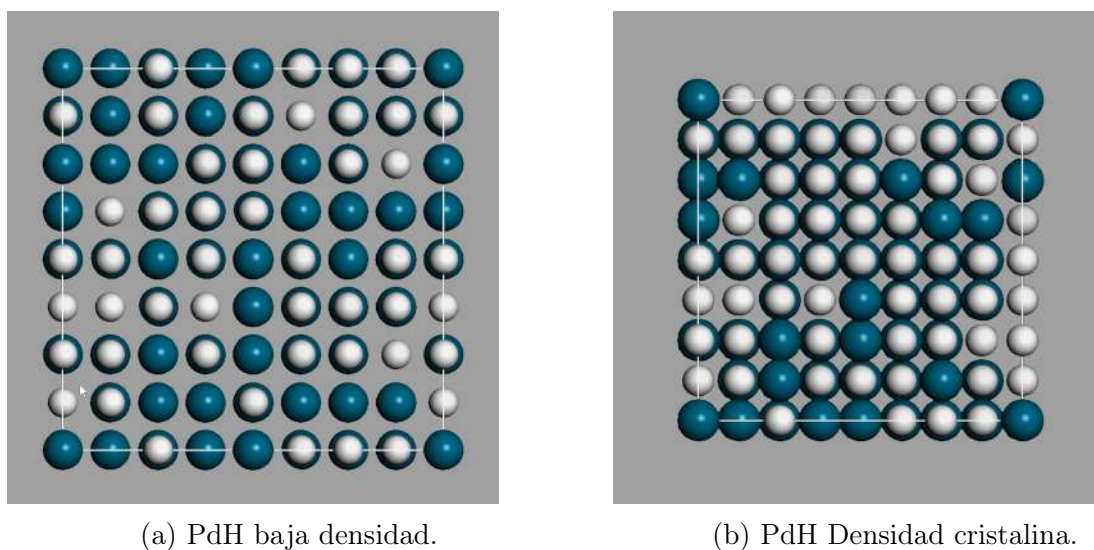


Figura 3.2: Proceso de incremento de densidad (256 átomos).<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Proyección sobre el plano XZ de las celdas tridimensionales.

### 3.2.2. Dinámica Molecular

Una vez construidas las estructuras iniciales mediante el proceso descrito en la sección 3.2.1, se procedió a realizar un proceso de dinámica molecular, haciendo uso del código *CASTEP*, el cual pertenece a la suite Materials Studio Modeling (Version 2017-R2) [49].

A continuación se mencionan los parámetros usados para llevar a cabo las simulaciones durante el proceso de dinámica molecular, así como una pequeña explicación del motivo por el cual se usaron cada uno de ellos. Por último, se incluye una tabla con los parámetros usados en la corrida con el objetivo de que sea posible reproducir los resultados.

Para llevar a cabo el proceso de dinámica molecular (MD), es necesario seleccionar una funcional de intercambio y correlación; para el presente trabajo se eligió hacer uso de la funcional de intercambio-correlación GGA-PBESol [14, 58], el motivo de esta elección fue que se busca una correcta descripción de la estructura de la aleación paladio-hidrógeno por lo cual es necesario elegir una funcional que describa de la mejor manera posible las distancias interatómicas, siendo esta funcional la que mejor describe la estructura de los metales.

*CASTEP* hace uso de una base de ondas planas para simular la densidad de carga electrónica, por ello, surge la necesidad de elegir un pseudopotencial que reduzca el número de ondas planas necesarias para los diferentes procesos de simulación. En nuestro caso se usaron los pseudopotenciales *ultrasoft* [51, 68] que tienen la ventaja de permitir una energía de corte menor, generalmente entre 270eV y 400eV, para nuestro caso se fijará en 300eV, lo que coincide con el parámetro *fine* dentro del código *CASTEP*. Del mismo modo que para la energía de corte, se eligió una tolerancia para la convergencia de los ciclos autoconsistentes (SCF) de  $1.0 \times 10^{-6} \frac{\text{eV}}{\text{atom}}$ . Finalmente dentro de los parámetros energéticos se usó una malla de integración de  $2 \times 2 \times 2$  en el espacio k.

Uno de los parámetros de mayor importancia dentro de la MD, no sólo para el estudio de amorfos, si no para cualquier simulación, es la elección del tiempo de paso ó *time step* ( $t_s$ ). El *time step* por defecto está dado por la ecuación:

$$t_s = \sqrt{\frac{M_{min}}{5}} \quad (3.7)$$

donde  $M_{min}$  es la masa del átomo más ligero en unidades de masa atómica ( $u$ ), que en nuestro caso el hidrógeno, y  $t_s$  está dado en femtosegundos (fs).

Por desgracia, el *time step* por defecto del hidrógeno es de sólo  $0.45 fs$ , mientras que el *time step* del paladio es de  $4.60 fs$ . Esta disparidad de un orden de magnitud causó problemas durante cálculos previos del proyecto [1], debido a que si se usaba el *time step* del hidrógeno el paladio no se movía de sus posiciones. Sin embargo, si se usaba el *time step* del paladio después de unos pocos pasos de dinámica el proceso fallaba de manera catastrófica, pues uno de los átomos de hidrógeno se había desplazado tan rápido que había colisionado con otro átomo de la estructura. Por tanto, es necesario utilizar un *time step* lo suficientemente grande para que el paladio se mueva durante la dinámica, y al mismo tiempo lo suficientemente pequeño para evitar que el hidrógeno colisione. Por estos motivos, se tomó la decisión de usar en el presente proyecto un *time step* de  $1 fs$ .



Por otro lado, la dinámica constará de un panel de 300 pasos con un baño térmico a 300 K, haciendo uso del termostato Nosé-Hoover [69], dentro de un ensamble canónico (NVT). La elección de este baño térmico a temperatura ambiente es causada por la liberación del hidrógeno cuando se eleva la temperatura de la aleación  $\text{PdH}_x$ , la que no ocurre en nuestra simulación [70], perdiendo todo el hidrógeno al llegar a 1000K. Sin embargo, para la amorfización del paladio es necesario calentar el metal de transición tanto como sea posible sin llegar al *liquidus*.

Tabla 3.2: **Parámetros Dinámica Molecular**

Opción	Valor por defecto	Valor usado
task	MolecularDynamics	MolecularDynamics
xc_functional	PBE	PBESOL
spin_polarized	false	true
spin	0	204
opt_strategy	Default	Speed
cut_off_energy	270 eV	300.0 eV
grid_scale	1.5	2.0
fine_grid_scale	2.0	2.0
elec_energy_tol	5.00e-005	1.00e-005
max_scf_cycles	100	100
fix_occupancy	false	false
nextra_bands	-	196
smearing_width	0.00eV	0.10 eV
spin_fix	7	6
md_ensemble	NVT	NVT
md_temperature	300.000 K	300.00 K
md_num_iter	100	300
md_delta_t	1.000e-003 ps	1.00e-003 ps
md_thermostat	Nose-Hoover	Nose-Hoover
md_ion_t	-	0.014142135623731
fixed_npw	false	false
md_extrap	First	First
md_extrap_fit	true	true
calculate_ELF	false	false
calculate_stress	false	true
popn_calculate	true	true
calculate_hirshfeld	true	true
popn_bond_cutoff	3.00 Å	3.500 Å
pdos_calculate_weights	false	true

### 3.2.3. Optimización de Geometría

Después del proceso de MD a temperatura constante, las estructuras obtenidas se encontraban en una configuración atómica inestable. Debido a esto, se procedió a someter las estructuras obtenidas de la dinámica a un proceso de optimización de geometría (GO, por sus siglas en inglés), mediante el método BFGS [71, 72, 73, 74], con el objetivo de hallar un estado de mínima energía local y tener mayor seguridad de que la estructura obtenida sea la más estable posible.

La configuración más estable de un material en la naturaleza es alguna de las fases cristalinas, por lo que las estructuras obtenidas mediante este proceso de MD y GO, no será la de mínima energía global, sino un estado metaestable de mínima energía local.

Para la GO se utilizaron los mismos parámetros que para la MD, con la diferencia de que para este proceso se utilizaron las tolerancias de convergencia de  $1.0 \times 10^{-5} \frac{eV}{atom}$  para la energía,  $0.01 \frac{eV}{\text{Å}}$  como fuerza máxima y  $0.05 GPa$  como esfuerzo máximo.

Tabla 3.3: **Parámetros Optimización de Geometría**

Opción	Valor por defecto	Valor usado
task	GeometryOptimization	GeometryOptimization
xc_functional	PBE	PBESOL
spin_polarized	false	true
spin	0	204
opt_strategy	Default	Speed
cut_off_energy	270 eV	300.0 eV
grid_scale	1.5	2.0
fine_grid_scale	2.0	2.0
elec_energy_tol	5.00e-005	5.00e-008
max_scf_cycles	100	100
fix_occupancy	false	false
nextra_bands	-	196
smearing_width	0.00eV	0.10 eV
spin_fix	7	6
geom_energy_tol	$5.0 \times 10^{-05}$ eV	$1.0 \times 10^{-05}$ eV
geom_force_tol	0.03 eV/ang	0.01 eV/ang
geom_disp_tol	0.05 ang	0.002 ang
geom_max_iter	100	200
geom_method	BFGS	LBFGS

Una vez terminado el proceso de relajación, se procedió a calcular las diferentes propiedades de las estructuras amorfas obtenidas. Dentro de las propiedades estructurales destacan la función de distribución de pares y la distribución de ángulos planos, mientras que las propiedades electrónicas son representadas por la densidad de estados electrónicos y las propiedades vibracionales mediante la densidad de estados vibracionales.

### 3.3. Pruebas previas: Aleación PdSi

Hasta el momento de la escritura del presente trabajo no existen resultados experimentales reportados en la literatura, que sean de nuestro conocimiento, para la aleación amorfa  $\text{Pd}_{100-X}\text{H}_X$ . Debido a la falta de resultados experimentales es necesario probar que el método *undermelt-quench* descrito en la sección 3.2, es capaz de reproducir las estructuras y propiedades de alguna aleación parecida en la que existan resultados experimentales reportados. Con este objetivo nos dimos a la tarea de buscar las aleaciones con mayor concentración de paladio que estuvieran reportadas en la literatura.

Muchos esfuerzos se han hecho en las pasadas décadas para producir aleaciones metálicas amorfas (BMG, por sus siglas en inglés), con grandes éxitos en diferentes clases de aleaciones, principalmente en aleaciones ternarias, cuaternarias y con mayor número de elementos. En específico el grupo de Tohoku University, dirigido por el Dr. A. Inoue ha propuesto diferentes maneras de clasificar los BMGs [19, 75, 76].

En particular el grupo V dentro de las clasificaciones de Inoue *et al.*, son las basadas en paladio, y suelen representarse como "*Pd-based*". Dentro de las aleaciones basadas en paladio, las que mayor contenido de paladio tienen son:  $\text{Pd}_{85}\text{Si}_{15}$  reportada por Fukunaga *et al.* [2],  $\text{Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  reportada por Andonov *et al.* [3],  $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$  reportada por Louzguine *et al.* [30] y finalmente la más estudiada en la literatura  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  reportada por múltiples grupos [2, 77, 78, 79, 32].

Por consiguiente se tomó la decisión de estudiar las aleaciones  $a\text{-Pd}_{85}\text{Si}_{15}$ ,  $a\text{-Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  y  $a\text{-Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ . Al mismo tiempo se estudió el paladio amorfo puro ( $\text{Pd}_{100}$ ) que se usara como referencia para comparar con las aleaciones PdH(D/T).

#### 3.3.1. Proceso *undermelt-quench* para PdSi

Para realizar las pruebas se construyeron tres celdas de 64 átomos y una celda de 216 átomos, para cada una de las tres concentraciones de PdSi, en total 9 celdas de 64 átomos y 3 celdas de 216 átomos. Cada una de las celdas se sometieron a un proceso de MD con los parámetros citados en la tabla 3.2; excepto el tiempo de paso el cual se decidió usar dos veces el tiempo default del silicio (7fs) según la ecuación (3.7).

Finalmente se hizo uso de un programa llamado *ramp.py* desarrollado en el proyecto de doctorado. Debido a que CASTEP no cuenta con un sistema integrado para el cambio de la temperatura del baño térmico. Afortunadamente CASTEP de manera automática vuelve a leer los archivos de entrada al finalizar cada paso de dinámica, lo que nos permite ajustar en cada paso la temperatura de manera "manual".

En nuestro caso se decidió hacer uso de una rampa de calentado desde 300 K hasta llegar a 1000K en 100 pasos de MD, 68 K por debajo de la línea de *liquidus*. Posteriormente se dejó a una temperatura constante de 1000 K por 260 pasos para las celdas de 64 átomos, y 60 pasos para la celda de 216 átomos. Finalmente se usó una rampa de enfriado desde 1000 K hasta llegar a casi 0 K en 140 pasos en todos los casos (Fig. 3.3).

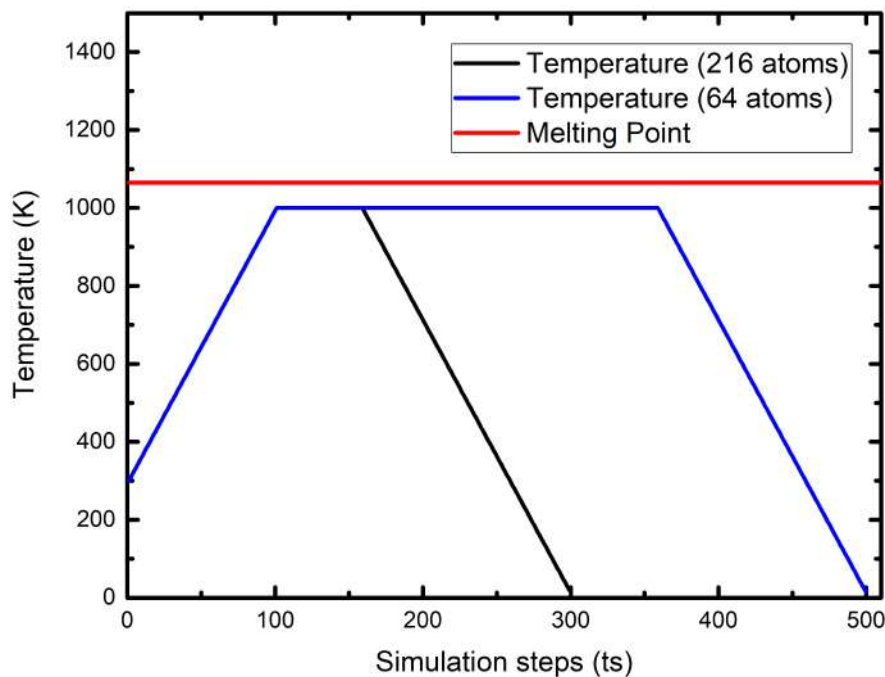


Figura 3.3: Rampa de temperatura del proceso *undermelt-quench* para PdSi.

Para garantizar que las estructuras obtenidas están en un mínimo local de energía se procedió a relajar las celdas resultantes mediante una GO con los parámetros listados en la tabla 3.3.

### 3.4. Resultados aleación PdSi

El análisis de las estructuras obtenidas se hizo mediante el estudio de las PDFs, que han demostrado ser una buena medida de qué tan representativa es la celda respecto al material macroscópico [64, 80].

Para obtener las PDFs se procedió a hacer uso del software Forcite incluido dentro de la suite Materials Studio [49]. Posteriormente se analizaron las PDFs obtenidas mediante el software OriginPro, mediante un suavizado usando un filtro de frecuencias FFT de 3 pasos.

Para las tres celdas de 64 átomos se procedió a sacar un promedio de las tres celdas, con el fin de disminuir las fluctuaciones causadas por el número bajo de átomos en las estas celdas. En general la posición y forma de las PDF es la misma tanto para celdas pequeñas, como para las celdas de 216 átomos. Sin embargo, la altura y el ancho de los picos puede verse afectada, en especial en los picos de menor tamaño. A causa de estas fluctuaciones se puede alterar la PDF en comparación con las celdas grandes, y en especial con los experimentos, como es discutido en Rodríguez *et al.* [80].

Los resultados obtenidos fueron reportados en el artículo Rodríguez *et al.* [81] y se muestran a continuación.

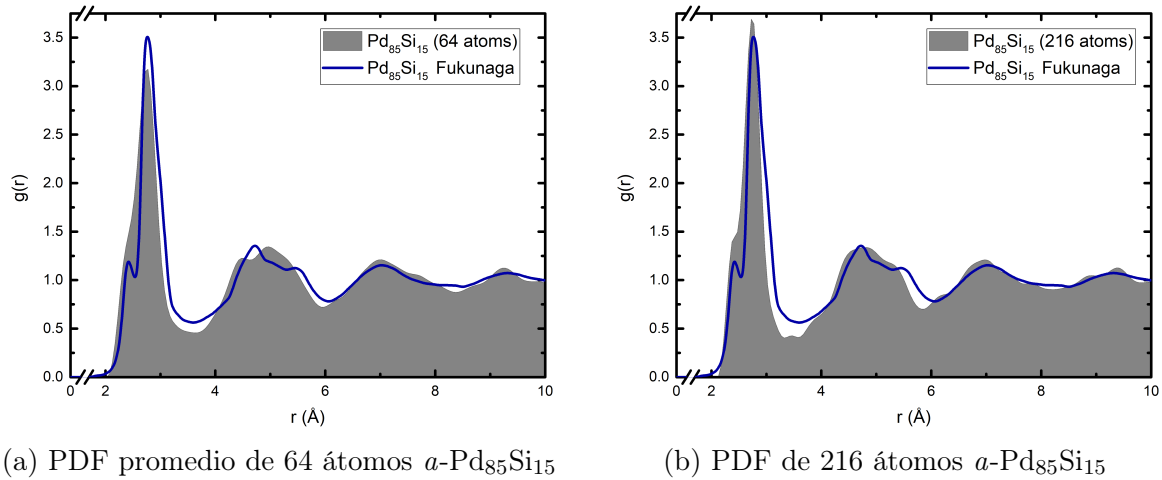


Figura 3.4: PDFs para la aleación amorfa  $a\text{-Pd}_{85}\text{Si}_{15}$  comparada con Fukunaga *et al.* [2]

En la figura 3.4 es posible observar un primer pico ubicado entre  $2.0 \text{ \AA}$  y  $3.3 \text{ \AA}$ , alto y angosto. En el experimento de Fukunaga *et al.* (línea azul) es posible observar una bimodalidad en el primer pico, la cresta principal se encuentra ubicada en  $2.77 \text{ \AA}$  para el experimento,  $2.76 \text{ \AA}$  para el promedio de las celdas de 64 átomos y  $2.75 \text{ \AA}$  para la celda de 216 átomos. La cresta secundaria se encuentra ubicada en  $2.41 \text{ \AA}$  para el experimento,  $2.42 \text{ \AA}$  para la celda de 216 átomos y no se puede distinguir un pico en la celda de 64 átomos.

Entre el primer y segundo pico se puede observar que la PDF no baja a cero, por lo que se espera que la aleación tenga propiedades metálicas[80]. Finalmente, el segundo que va de los  $4.0 \text{ \AA}$  a los  $6.0 \text{ \AA}$  presenta una bimodalidad con una cresta principal en  $4.73 \text{ \AA}$  para el experimento,  $4.50 \text{ \AA}$  para la celda de 64 átomos y  $4.75 \text{ \AA}$  para la celda de 216 átomos, con una cresta secundaria en  $5.48 \text{ \AA}$  para el experimento,  $5.29 \text{ \AA}$  para la celda de 64 átomos y  $5.34 \text{ \AA}$  para la celda de 216 átomos.

Las diferencias entre las posiciones de las crestas en el primer pico es menor al 1% comparado con el experimento, por tanto las celdas pequeñas de 64 átomos, así como la celda grande de 216 átomos son capaces de representar de manera adecuada la aleación amorfa  $\text{Pd}_{85}\text{Si}_{15}$  a primeros vecinos. En cambio, la celda pequeña tiene un error de 5% para la posición de las crestas en el segundo pico, mientras que la celda grande tiene un error de 2% con respecto a la posición de las crestas en el experimento. Asimismo podemos ver que la altura de las crestas en el segundo pico se encuentran invertidas para el caso de la celda pequeña.

En consecuencia, podemos decir que la celda de 64 átomos representa adecuadamente la primera esfera de coordinación para la aleación, pero tiene problemas en representar la segunda esfera de coordinación. Mientras que la celda de 216 átomos representa correctamente la primera y segunda esfera de coordinación. Es decir, al aumentar el número de átomos de la simulación mejoramos la distancia máxima a la que la celda representa de manera adecuada el material amorfo.

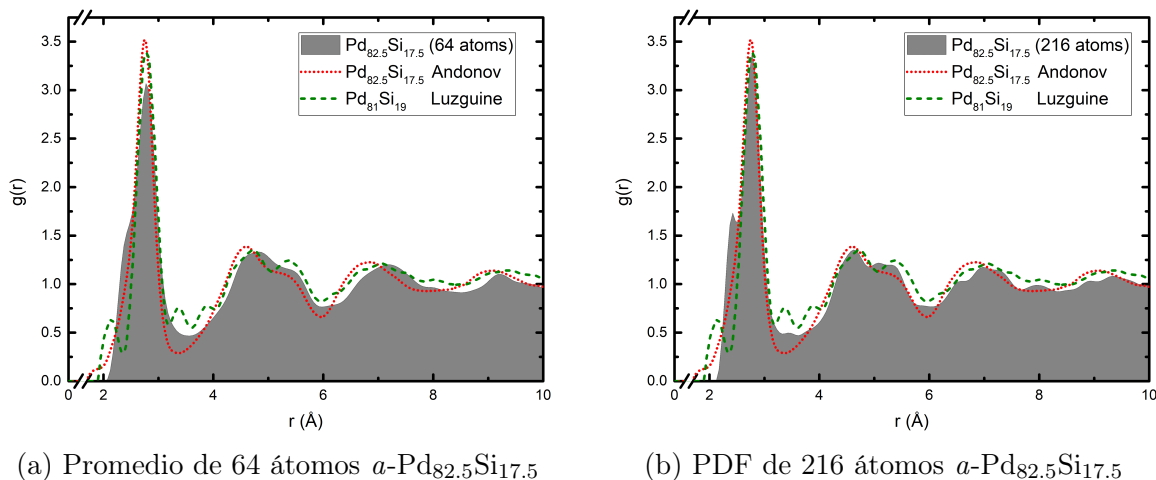


Figura 3.5: PDFs para la aleación  $a\text{-Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  comparada con Andonov *et al.* (línea punteada en rojo)[3], y con Louzguine (línea rayada en verde) *et al.* [30]

En el caso de la aleación  $\text{Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  representada en la figura 3.5, podemos observar un primer pico alto y angosto ubicado desde 2.0 Å y hasta 3.3 Å, el primer pico presenta una bimodalidad con la cresta principal ubicada en 2.74 Å para Andonov *et al.*, 2.79 Å para Louzguine *et al.*, 2.78 Å para la celda de 64 átomos y 2.77 Å para la celda de 216 átomos. La cresta secundaria está ubicada en 2.16 Å para Andonov *et al.*, 2.02 Å para Louzguine *et al.*, 2.41 Å para la celda de 216 átomos y no se puede distinguir para la celda de 64 átomos.

El segundo pico se puede observar entre 4.0 Å y 6.0 Å es más bajo y ancho que el primer pico, asimismo muestra una bimodalidad con una cresta principal en 4.60 Å para Andonov *et al.*, 4.71 Å para Louzguine *et al.*, 4.79 Å para la celda de 64 átomos y 4.65 Å para la celda de 216 átomos. La cresta secundaria está ubicada en 5.37 Å para Andonov *et al.*, 5.35 Å para Louzguine *et al.*, 2.78 Å para la celda de 64 átomos y 5.49 Å para la celda de 216 átomos.

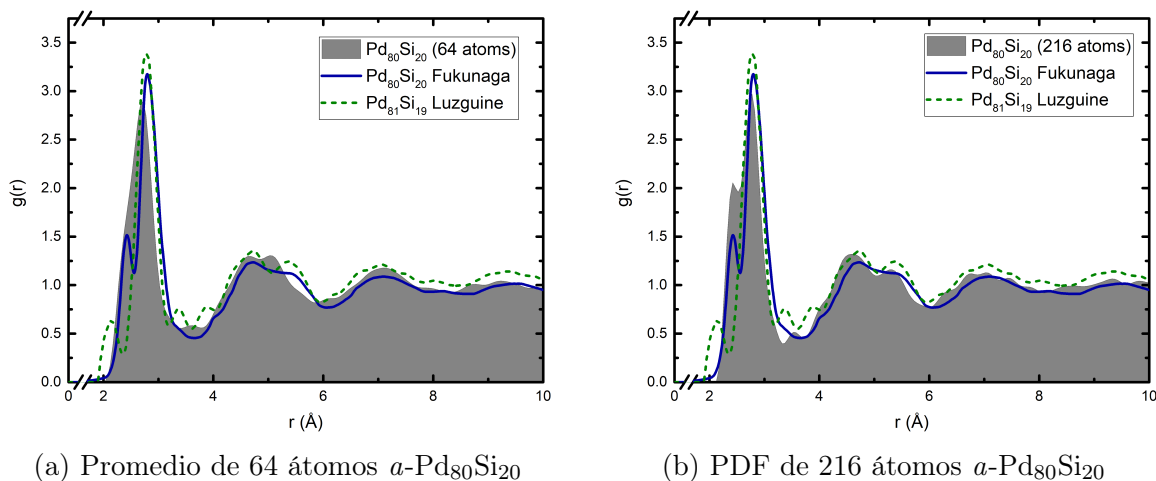


Figura 3.6: PDFs para la aleación  $a\text{-Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  comparada con Fukunaga *et al.* (línea en azul) [2], y con Louzguine *et al.* (línea rayada en verde) [30]

Finalmente para la aleación  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  mostrada en la figura 3.6, se aprecia de nueva cuenta un primer pico alto y angosto ubicado desde 2.0 Å y hasta 3.3 Å con una bimodalidad compuesta por una cresta principal ubicada en 2.79 Å para Fukunaga *et al.*, 2.80 Å para Louzguine *et al.*, 2.72 Å para la celda de 64 átomos y 2.76 Å para la celda de 216 átomos. La cresta secundaria se encuentra ubicada en 2.43 Å para Fukunaga *et al.*, 2.15 Å para Louzguine *et al.*, 2.43 Å para la celda de 216 átomos y no se puede distinguir claramente para la celda de 64 átomos.

El segundo pico de la aleación  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  se ubica desde 3.9 Å hasta 5.9 Å se puede apreciar que cuenta con una bimodalidad y es más bajo y ancho que el primer pico. La cresta principal se encuentra ubicada en 4.72 Å para Fukunaga *et al.*, 4.67 Å para Louzguine *et al.*, 4.62 Å para la celda de 64 átomos y 4.60 Å para la celda de 216 átomos. La cresta secundaria se encuentra en 5.42 Å para Fukunaga *et al.*, 5.39 Å para Louzguine *et al.*, 5.06 Å para la celda de 64 átomos y 5.35 Å para la celda de 216 átomos.

Para el caso de las aleaciones  $\text{Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  y  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  podemos apreciar un error menor al 1% en las posiciones de las crestas con respecto al resultado experimental, tanto para las celdas pequeñas de 64 átomos, como para las celdas grandes de 216 átomos. Sin embargo, para las posiciones de las crestas del segundo pico en las aleaciones  $\text{Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  y  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  vemos un error del 6% y 7% en las celdas de 64 átomos. Mientras que el error se mantiene por debajo del 2% para las celdas de 216 átomos.

### 3.4.1. Conclusiones de la prueba en la aleación PdSi

A continuación se listan las principales conclusiones de las pruebas hechas con el método *undermelt-quench* en las aleaciones PdSi.

- El método *undermelt-quench* produjo celdas amorfas que representan de manera adecuada las estructuras experimentales de las aleaciones  $a\text{-Pd}_{85}\text{Si}_{15}$ ,  $a\text{-Pd}_{82.5}\text{Si}_{17.5}$  y  $a\text{-Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ .
- Las celdas de 64 átomos representan de manera adecuada la primera esfera de coordinación.
- Las celdas de 216 átomos representan correctamente la primera y segunda esfera de coordinación.
- Es necesario usar la función de distribución de pares parcial (pPDF), para poder distinguir adecuadamente cada uno de los picos de la PDF.

# CAPÍTULO 4

---

## Topología

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para las aleaciones amorfas de paladio-hidrógeno, paladio-deuterio y paladio-tritio. Se hace un análisis detallado de las estructuras obtenidas mediante el método *undermelt-quench* descrito en el capítulo 3, y se analizan las posibles relaciones entre estructura y las propiedades electrónicas y vibracionales, representadas por la densidad de estados electrónicos ( $N(E)$ ) y la densidad de estados vibracionales ( $F(\omega)$ ).

### 4.1. Función de Distribución Radial de Pares

Para caracterizar la estructura de las celdas obtenidas mediante el proceso *undermelt-quench* descrito en el capítulo 3, se hizo uso de dos propiedades. La primera de ellas es la función de distribución radial de pares (PDF) discutida con anterioridad en el capítulo 2, y los resultados se presentan y analizan en esta sección. La segunda de ellas es la distribución de ángulos planos, resultados que se presentan y analizan en la sección 4.2.

La PDF de cada una de las celdas fue obtenida mediante una de las herramientas de análisis incluidas en el módulo de Forcite, perteneciente a la suite de Materials Studio[49].

Para analizar la aleación se separaron los átomos en dos grupos dependiendo de cada átomo, estos grupos se les asignó el nombre del elemento que los constituyen y se pasan a la herramienta de Forcite mediante la opción *Sets*, la cual permite calcular PDFs parciales; entre elementos del mismo grupo, así como de los elementos de un grupo con los elementos de otro grupo.

La distancia máxima hasta la que se calcula la PDF está representada en la opción *Cutoff*; se eligió como radio de corte 20 Å. Con intervalos de histograma cada 0.05 Å, representada en la opción *Interval*. Finalmente se desactivaron las interacciones inter/intra moleculares, ya que no es una molécula. Asimismo se eliminaron las autointeracciones entre cada átomo y sus imágenes, debidas a traslaciones periódicas de la red.



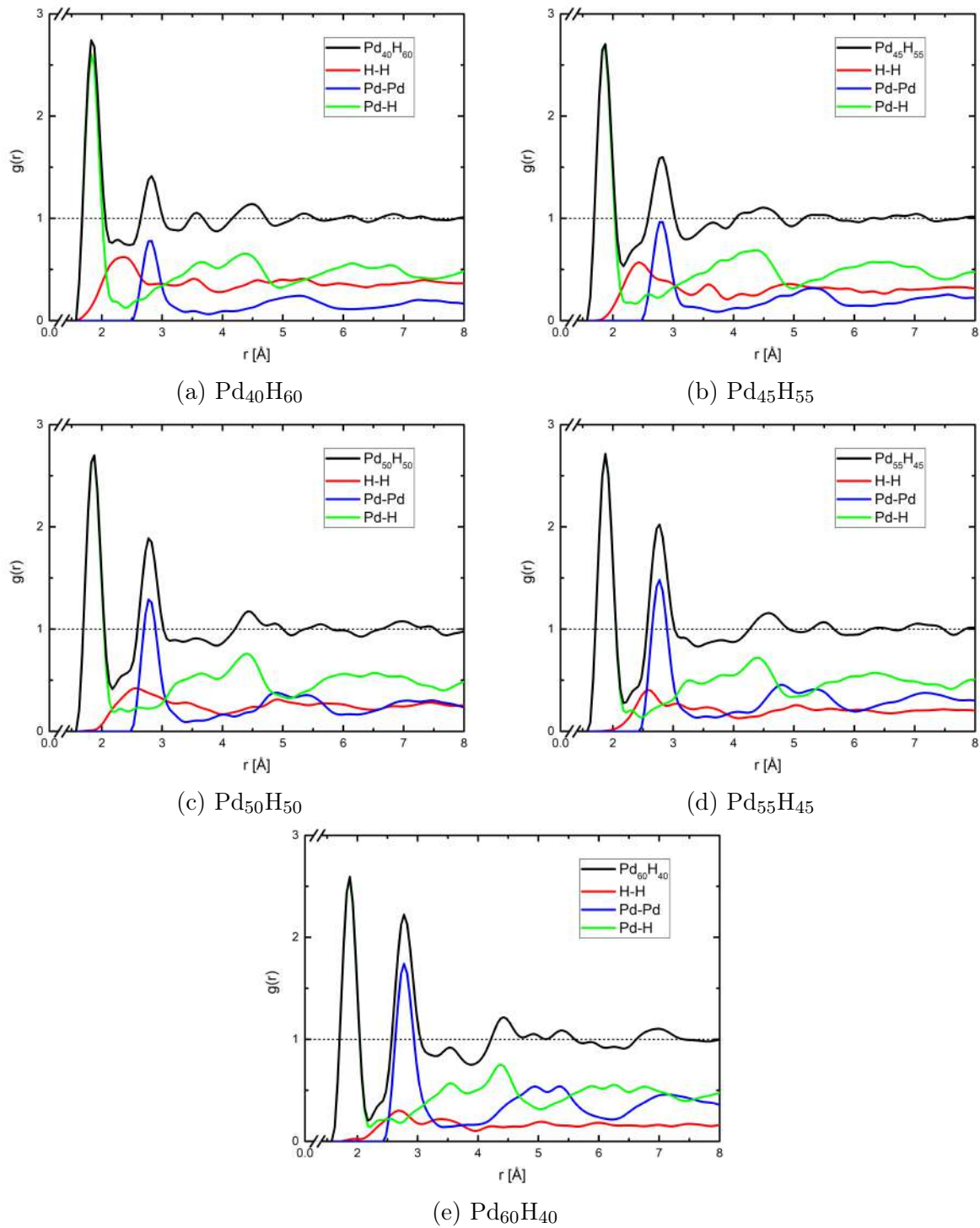


Figura 4.1: Funciones de distribución de pares total y parciales para la aleación  $a$ -PdH.

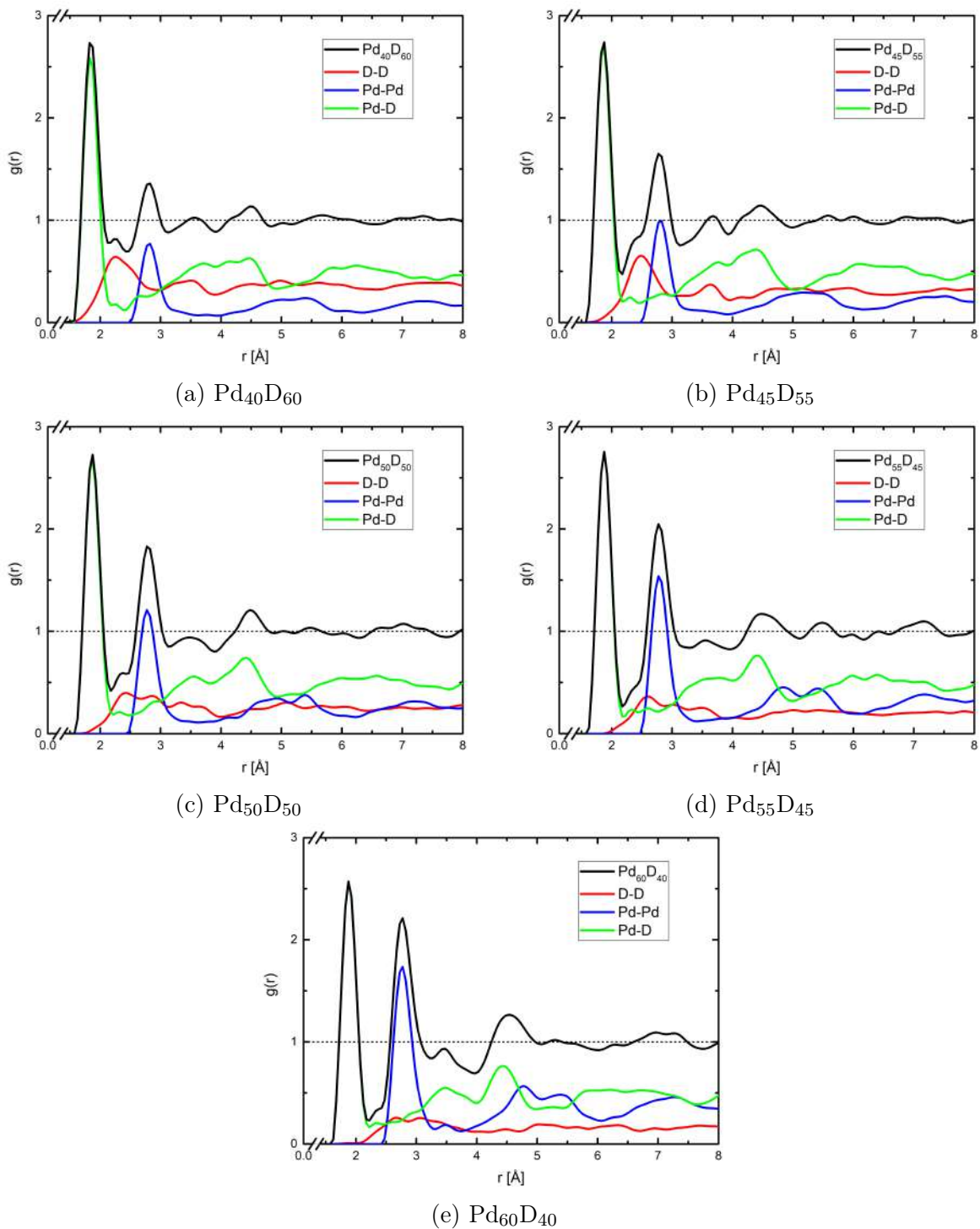


Figura 4.2: Funciones de distribución de pares total y parciales para la aleación  $a$ -PdD.

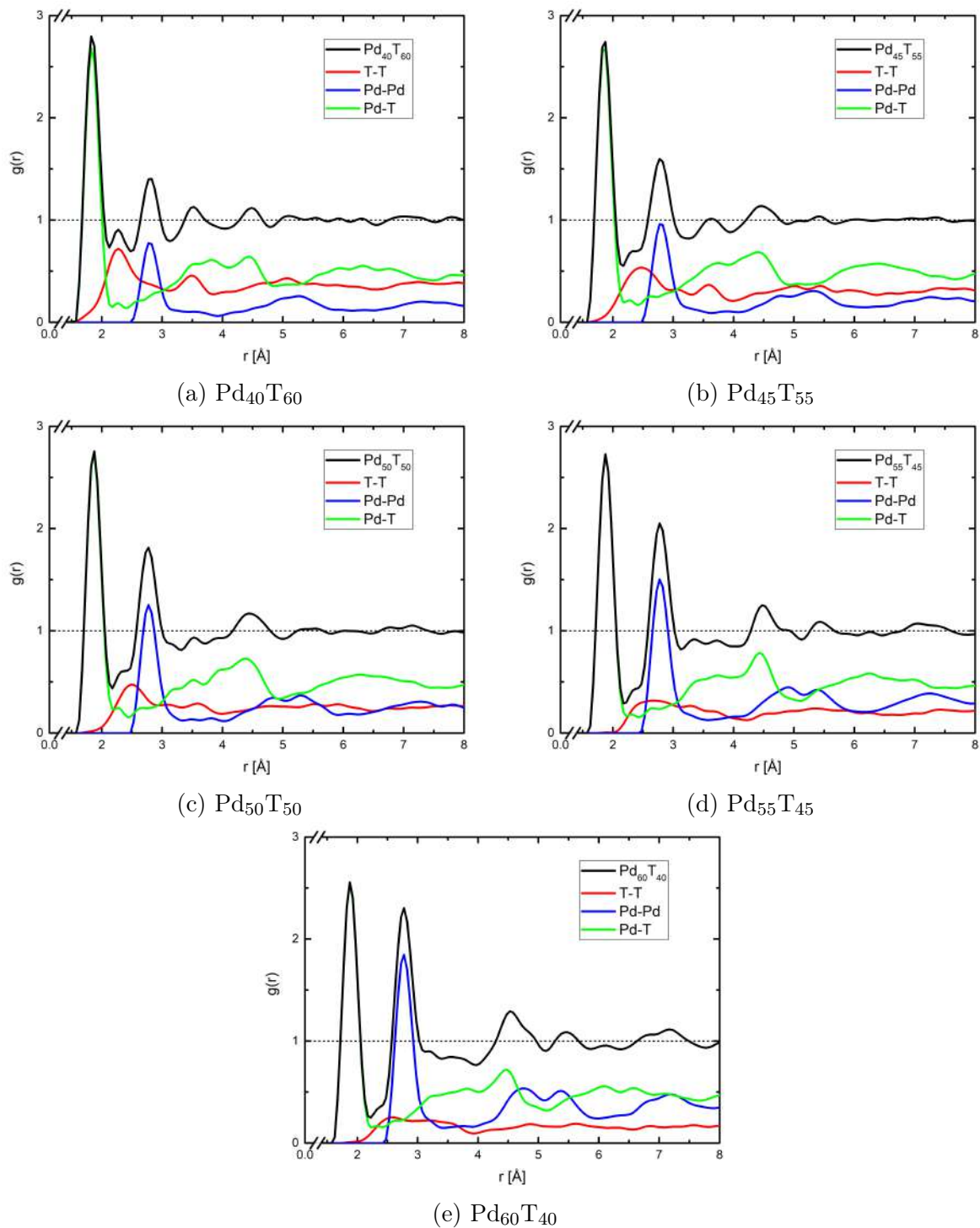


Figura 4.3: Funciones de distribución de pares total y parciales para la aleación  $a$ -PdT.

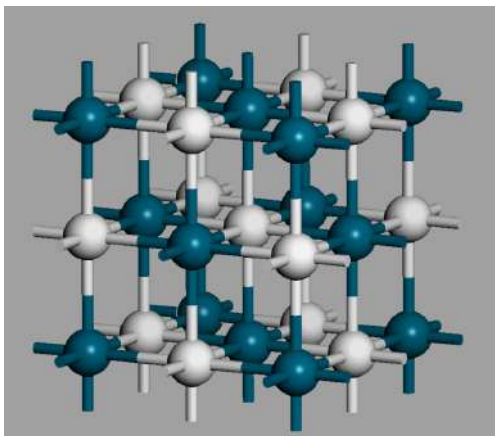
Una vez obtenidos los histogramas mediante el procedimiento descrito anteriormente, se procedió a suavizarlos mediante la aplicación de un filtro FFT de 3 pasos.

Para analizar las PDFs de las estructuras obtenidas para cada aleación  $\alpha$ -PdH (Fig. 4.1),  $\alpha$ -PdD (Fig. 4.2) y  $\alpha$ -PdT (Fig. 4.3) se decidió analizar cada una de las parciales de la PDF por separado. Esto debido a de la compleja forma que suelen tener la PDF de las aleaciones y la gran dificultad que implica analizar el origen de los picos cuando estos coinciden en posición en las tres aleaciones [37].

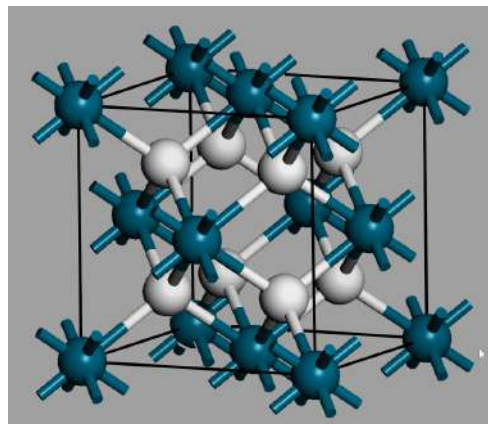
Hasta el momento de la escritura del presente trabajo **no existe** ningún resultado experimental de la aleación amorfa paladio-hidrógeno(deuterio/tritio). Por este motivo se tuvo que recurrir a los resultados experimentales y teóricos sobre la aleación en fase cristalina.

#### 4.1.1. Aleaciones PdH Cristalinas

La fase cristalina de la aleación PdH tiene una estructura idéntica a la sal de grano (NaCl) es decir uno de los átomos, en nuestro caso el paladio, toma los sitios de la red fcc: los vértices y el centro de las caras del cubo. Mientras, los átomos de hidrógeno van llenando las vacantes octaédricas de la red, ubicados en la mitad de las aristas del cubo y el centro del mismo.



(a) PdH (vacancias octaédricas).



(b) PdH<sub>2</sub> (vacancias tetraédricas).

Figura 4.4: Celdas cristalinas de la aleación PdH (Paladios en azul, hidrógenos en blanco).<sup>1</sup>

En la figura 4.4(a) podemos observar la estructura conocida como  $\alpha$ -PdH [66]. Esta celda tiene cuatro vacantes octaédricas, lo cual durante casi 70 años se consideró como el límite teórico de hidrogenación del paladio.

Sin embargo, los trabajos realizados por Tripodi, *et al.* [70] reactivaron el interés de la comunidad en el problema de la aleación PdH y en específico la posibilidad de que se pudiera superar el límite de 50 %-50 %. La comunidad científica reanudó esfuerzos para encontrar posibles estructuras con una mayor hidrogenación del paladio.

<sup>1</sup>Las estructuras cristalinas reportadas en la literatura [82, 83]

Entre los trabajos que resaltan está la simulación computacional de la aleación amorfa porosa [1], obtenida en un trabajo previo mediante el método *expanded-lattice*. Entre las principales conclusiones se establece la posibilidad de una estructura tetraédrica con el hidrógeno en el centro de una pirámide de paladios (Fig. 4.5).

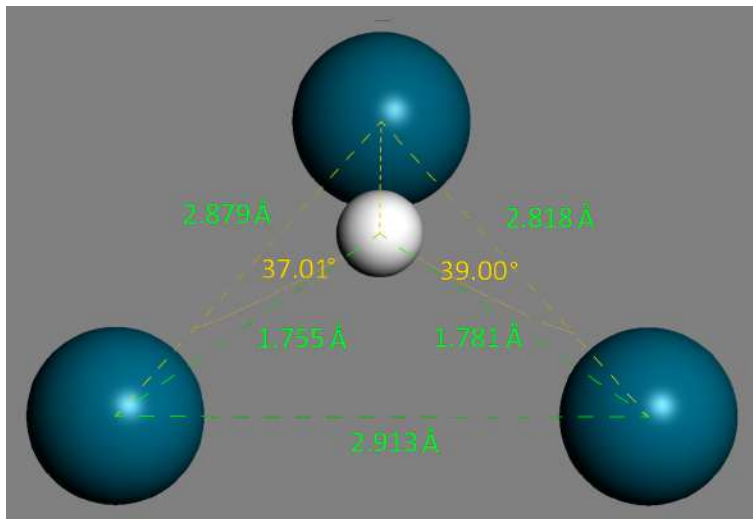


Figura 4.5: Estructura tetraédrica amorfa en forma de pirámide triangular [1].<sup>2</sup>

Por el lado experimental se tomaron diferentes rutas, como lo son los nanoclusters [12], en espumas metálicas [11], pero entre todos los esfuerzos sobresalen con mayor éxito las aleaciones de paladio-rodio estudiadas por Kuzovnikov-Tkacz [83] y propuestas unos meses antes por X. Yang, *et al.* [82].

La estructura propuesta por Yang y confirmada experimentalmente por Kuzovnikov se muestra en la figura 4.4(b), donde podemos observar que los hidrógenos se localizan en los sitios tetraédricos llenando la vacancia y permitiendo tener hasta un máximo de 8 hidrógenos en la celda unitaria, en contraste con los 4 átomos que se tienen en la celda con los hidrógenos colocados en los sitios octaédricos. Al momento de la escritura del presente trabajo la estructura tetraédrica solo se ha podido producir de manera experimental para una aleación rica en paladio de  $\text{Pd}_{26.67}\text{Rh}_{6.66}\text{H}_{66.67}$  ( $\text{Pd}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}\text{H}_2$  en la notación descrita en la Ec. (3.4)).

Con esto quiero decir que por el resto de la tesis la aleación PdH ( $\text{Pd}_{50}\text{H}_{50}$ ), con el hidrógeno en las vacancias octaédricas, será denominado:  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$ . Al mismo tiempo, la aleación  $\text{PdH}_2$  ( $\text{Pd}_{33}\text{H}_{67}$ ), con el hidrógeno en las vacancias tetraédricas, será denominado:  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$ . Para poder hacer una comparación de las propiedades de las celdas de 256 átomos de las aleaciones *a*-PdH, *a*-PdD y *a*-PdT, se tomó la decisión de construir superceldas para las estructuras  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$  y  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$ , replicando cada una de las celdas unitarias en las tres direcciones (3x3x3) obteniendo una supercelda de 216 átomos para  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$  y una supercelda de 324 átomos para  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$ . Ambas superceldas fueron sometidas a un proceso de GO con los parámetros descritos en la tabla 3.3.

<sup>2</sup>Estructura obtenida del estudio de la aleación amorfa porosa de paladio-hidrógeno, perteneciente a la Tesis de Maestría, el 4to paladio no se muestra para poder observar el hidrógeno central [1].



### 4.1.2. Parcial Pd-Pd

Antes que nada analizaremos la estructura del paladio mediante la parcial Pd-Pd, esto debido a que debe comportarse como lo hacen los metales amorfos, ya que todos los experimentos suponen que la fase cristalina mantiene la misma estructura a lo largo de todas las concentraciones de la hidrogenación.

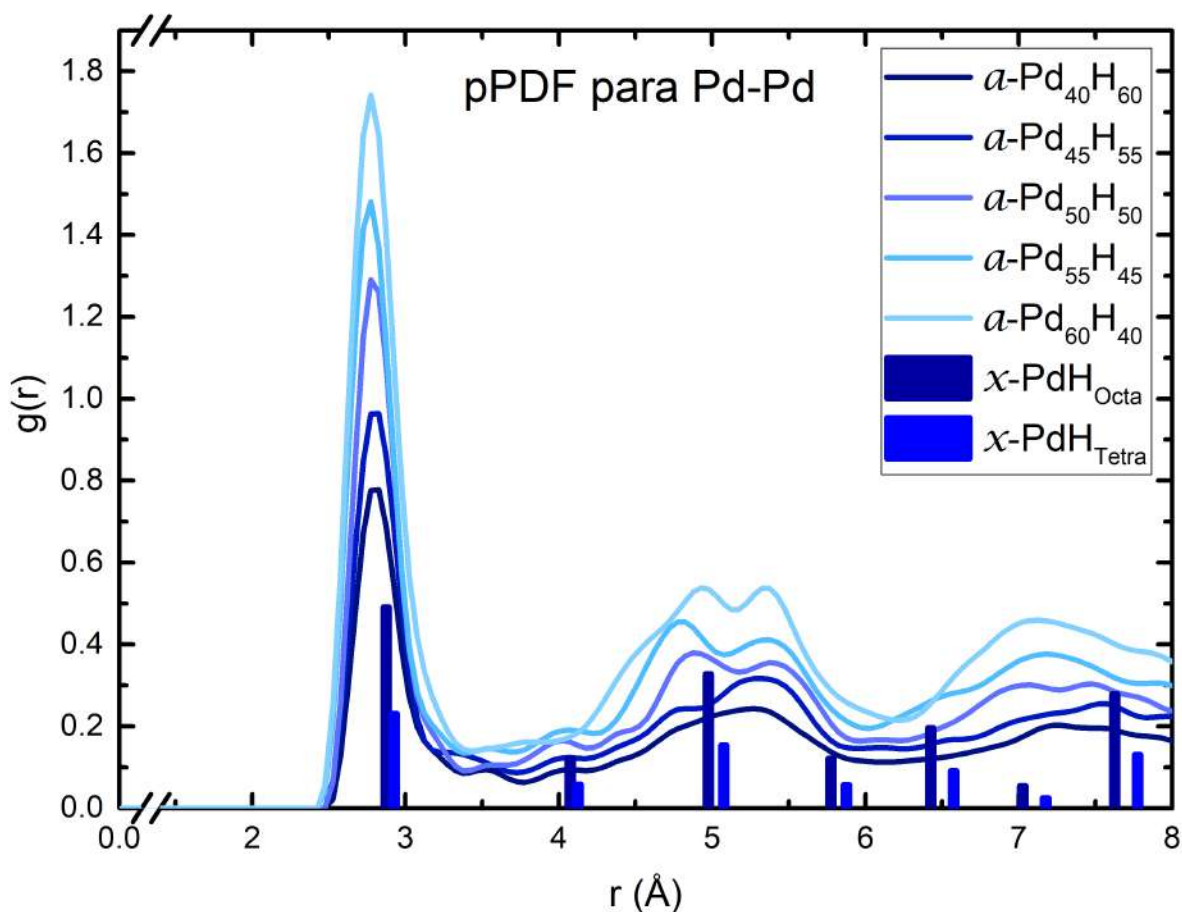


Figura 4.6: pPDF en el paladio-hidrógeno para Pd-Pd, amorfa y cristalina

En la figura 4.6 podemos observar el comportamiento característico de los metales con un primer pico unimodal alto y angosto desde 2.5 Å hasta 3.4 Å. Un segundo pico se puede observar desde 4.5 Å hasta 6 Å. Conviene subrayar la presencia de la bimodalidad de este segundo pico, característico de todos los metales amorfos, conocido en nuestro grupo como *Elephant Peak*, en honor al cuento *Le Petit Prince* escrito por A. de Saint-Exupéry [84].

La diferencia en alturas entre las diferentes concentraciones se explica mediante las ecuaciones 2.15 y 2.16 ya que la parcial es proporcional a la concentración del elemento.

En la tabla 4.1 podemos corroborar que el primer pico no se mueve de posición al cambiar la cantidad de hidrógeno en la celda. Además, la distancia del primer máximo corresponde exactamente a dos veces el radio covalente del paladio, el cual es  $r_{Pd} = 1.39$  Å [85].

Tabla 4.1: Posiciones de los picos de la pPDF para Pd-Pd

Aleación	$R_1$ [Å]	$R_{Valle-1}$ [Å]	$R_{Valle-2}$ [Å]	$R_{2-1}$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	2.78	3.52	4.08	4.82	5.28
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	2.78	3.48	4.08	4.83	5.33
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	2.78	3.57	4.03	4.88	5.43
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	2.78	3.53	4.08	4.78	5.38
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	2.78	3.48	4.32	4.93	5.38
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	2.88	-	4.08	4.91	5.78
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	2.93	-	4.13	5.08	5.88
Aleación	$R_{1-1}$ [Å]	$R_{Valle-1}$ [Å]	$R_{Valle-2}$ [Å]	$R_{2-1}$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	2.78	3.62	4.16	4.95	5.41
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	2.78	3.49	4.26	4.87	5.48
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	2.78	3.51	4.13	4.90	5.39
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	2.79	3.50	4.21	4.83	5.42
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	2.80	3.57	4.23	4.79	5.40
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	2.88	-	4.08	4.91	5.78
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	2.93	-	4.13	5.08	5.88
Aleación	$R_{1-1}$ [Å]	$R_{Valle-1}$ [Å]	$R_{Valle-2}$ [Å]	$R_{2-1}$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	2.79	3.26	4.21	4.92	5.31
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	2.78	3.42	4.30	4.75	5.35
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	2.77	3.48	4.29	4.82	5.30
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	2.78	3.32	4.03	4.89	5.39
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	2.78	3.35	4.09	4.75	5.38
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	2.88	-	4.08	4.91	5.78
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	2.93	-	4.13	5.08	5.88

Podemos observar que el primer pico mantiene su posición en  $2.78 \pm 0.02\text{Å}$ , a lo largo de todas las 15 aleaciones. Uno podría saltar a la rápida conclusión de que la estructura del paladio no cambia durante el proceso de hidrogenación ya que el primer pico ( $R_1$ ) coincide, con menos de un 4% de error, con el valor cristalino del paladio puro ( $x$ -Pd<sub>100</sub>).

Por otro lado, el número de coordinación de la parcial paladio-paladio se ve afectado por la presencia del primer pico en el valle ( $R_{Valle-1}$ ); este primer pico no tiene ninguna equivalencia con la PDF cristalina. Sin embargo, está presente en muchos de los materiales amorfos; en particular en casi todos los metales de transición estudiados en el grupo como Au-Ag [86], Cu-Zr [18] y en la aleación amorfa porosa de Pd-H [1].

Puede existir un desplazamiento de algunos de los átomos del pico  $R_1$  hacia el pico  $R_{Valle-1}$  como se puede apreciar en la figura 4.7, donde representamos el primer pico por la figura 4.7 (a), mientras que el segundo pico  $R_{2-1}$  es representado por la figura 4.7 (d). Sin embargo, existen dos fases intermedias cuando los átomos son sacados de la primera esfera de coordinación debido a los esfuerzos en el proceso de amorfización.

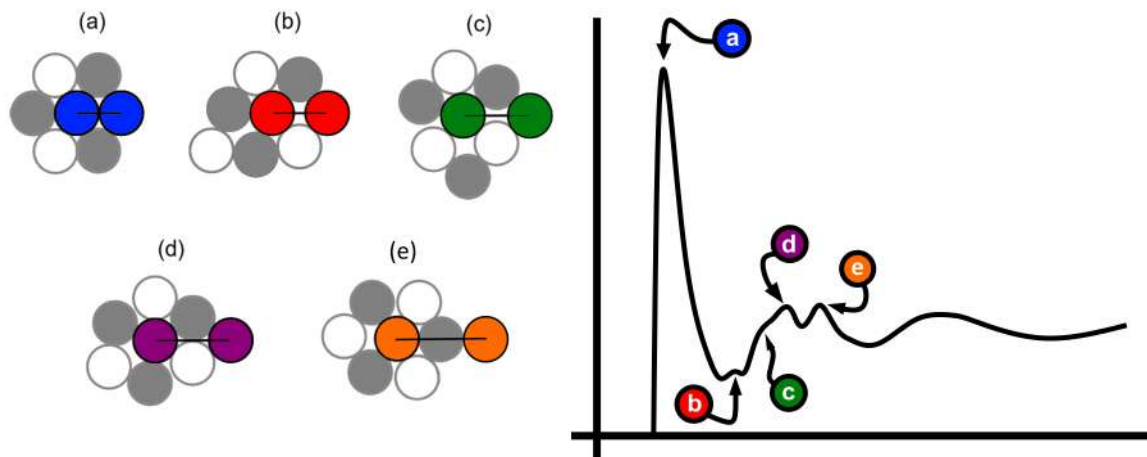


Figura 4.7: Propuesta de explicación geométrica de cada pico en la PDF [86].

Estos átomos que son sacados de la primera esfera de coordinación conforman el primer pico del valle. Al mismo tiempo reducen el número de primeros vecinos, el cual es de 12 para el paladio cristalino.

Posteriormente, el segundo pico del valle está compuesto por dos tipos de átomos el primero de ellos se puede ver en la figura 4.6, y puede ser considerado una reminiscencia cristalina, es posible que esta reminiscencia sea la causante del rápido proceso de recristalización que sufren los materiales amorfos puros, como es el caso del bismuto [87]. Aunque existe otra contribución al segundo pico del valle  $R_{Valle-2}$ , como podemos observar en la figura 4.7 (c), tenemos un segundo estado transitorio entre la primera y segunda esfera de coordinación; este segundo estado está compuesto por los átomos que fueron arrojados de la segunda esfera de coordinación por el proceso de amorfización.

Al tener la suma de estas dos contribuciones, el pico  $R_{Valle-2}$  suele ser mas prominente que el primero ( $R_{Valle-1}$ ) y puede llegar a pasar que el pico  $R_{Valle-1}$  se pierda dentro de la cola del pico  $R_1$  y aparezca solo como un *shoulder*, una asimetría, del primer pico  $R_1$ .

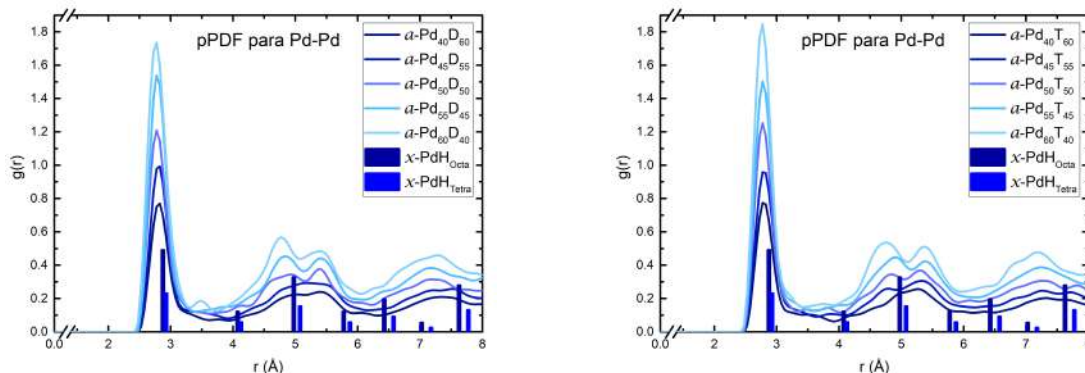
Todas estas contribuciones causan que la posición de los picos del valle ( $R_{Valle-1}$  y  $R_{Valle-2}$ ) tengan una gran variación en su posición a lo largo de las 15 muestras estudiadas, si bien todos ellos se encuentran alrededor de 3.4 Å, para el  $R_{Valle-1}$  y 4.1 Å, para el  $R_{Valle-2}$ . Ambos picos tienen un rango de dispersión de 9 % y 5 % respectivamente. Por tanto es más complicado determinar la estructura de los átomos que se encuentran entre la primera y segunda esfera de coordinación.

Finalmente, el segundo pico es un pico ancho y grueso ubicado en la región de 4 Å a 6 Å; este es un pico bimodal representado por  $R_{2-1}$  y  $R_{2-2}$  respectivamente. Esta segunda esfera de coordinación está compuesta por los 3eros y 4tos vecinos de la celda cristalina. Esto a causa de que algunos átomos fueron desplazados al valle, lo que permite que los 3eros y 4tos vecinos puedan acercarse un poco más por lo que vemos una reducción del 5 % respecto a la distancia cristalina.



No obstante, los átomos de la segunda esfera de coordinación no solo son expulsados hacia el valle entre primer y segundo pico, también pueden ser expulsados al valle entre segundo y tercero. Estas deformaciones causadas por el proceso de amorfización son las causantes de que el segundo pico sea del doble de ancho que el primero.

Por completes incluiremos las gráficas de las pPDF para Pd-Pd de las aleaciones de PdD y PdT. Esta información fue discutida con anterioridad, figura 4.8.



(a) pPDF para Pd-Pd de la aleación PdD.

(b) pPDF para Pd-Pd de la aleación PdT.

Figura 4.8: pPDF para Pd-Pd en las aleaciones PdD y PdT, amorfas y cristalinas.

Debido a la forma particular del segundo pico en las figuras 4.6 y 4.8, el cual asemeja el perfil de un elefante tragado por una boa en el cuento *Le Petit Prince* [84], nace la idea de llamarlo pico del elefante (*Elephant Peak*).

### 4.1.3. Parciales H-H/D-D/T-T

La parcial H-H se puede observar en la figura 4.9. Lo primero a notar es la ausencia total del pico de primeros vecinos de hidrógeno-hidrógeno que debería estar entre 0.7 Å y 0.9 Å. Este pico correspondería a la distancia de enlace de la molécula  $H_2$  (0.7415 Å [88]).

Debido a la ausencia de moléculas  $H_2$  en todas las concentraciones estudiadas, creemos que la aleación PdH puede contener una cantidad de hidrógeno de al menos 60% de hidrógeno. Por tanto, puede contener más hidrógeno que la fase cristalina  $PdH_{Octa}$  cuyo límite experimental es del 50% [5], y también supera a la aleación amorfa porosa PdH, la cual es de 55% [1]. Personalmente considero que la aleación amorfa de PdH puede contener una concentración mayor de hidrógeno y probablemente pueda igualar o incluso superar el límite teórico de la aleación  $PdH_{Tetra}$ , el cual es de 67% [83].

Finalmente en la figura 4.9 podemos observar un pico  $R_2$  alto (comparado con el resto de la parcial) y ancho localizado entre 2 Å y 3 Å. Este pico se desplaza a la izquierda conforme aumenta la cantidad de hidrógeno en la celda. En la tabla 4.2 podemos ver como el pico  $R_2$  de la parcial de H-H(D-D/T-T) va desde 2.25 Å, el cual es mayor que el pico  $R_2$  de la parcial H-H de la aleación cristalina  $PdH_{Tetra}$  hasta 2.69 Å, el cual es menor que el pico  $R_2$  de la parcial H-H de la aleación cristalina  $PdH_{Octa}$ .

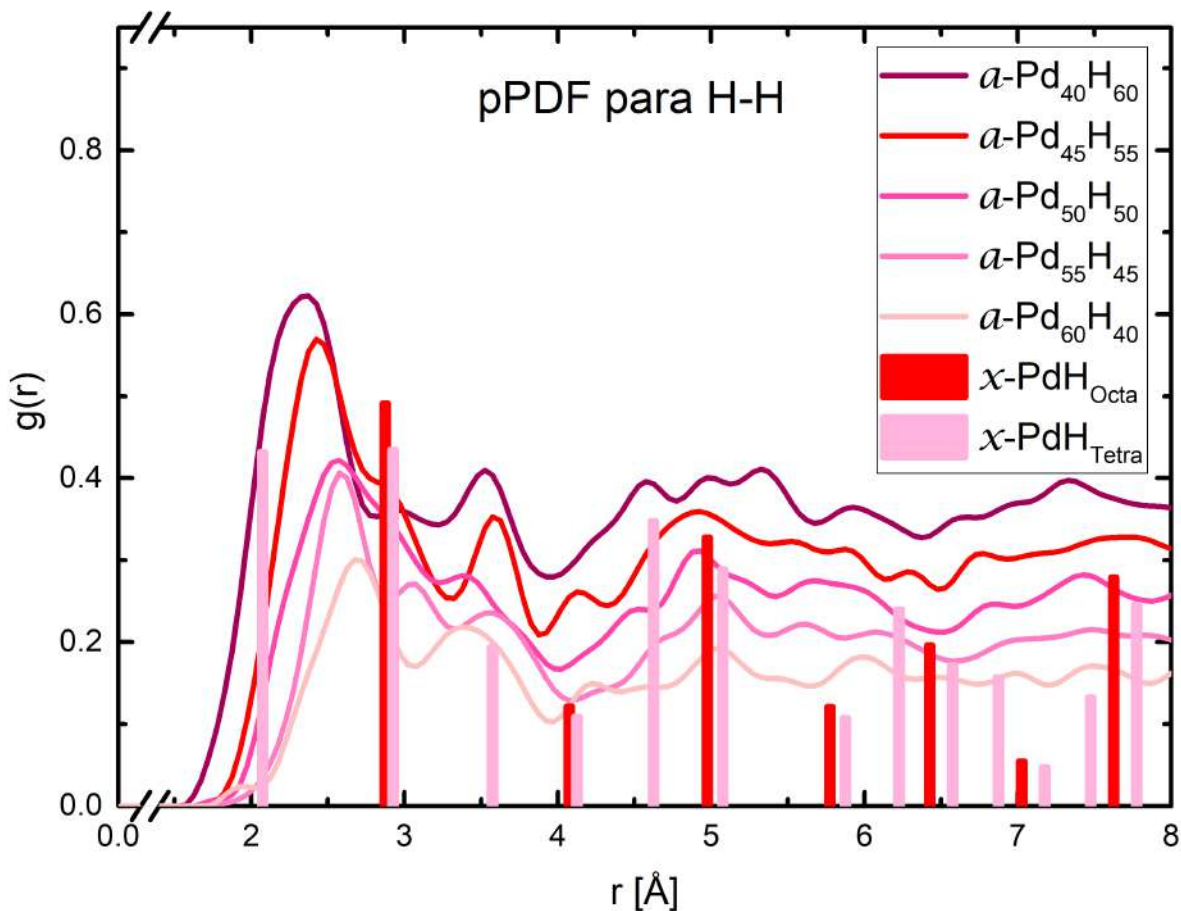
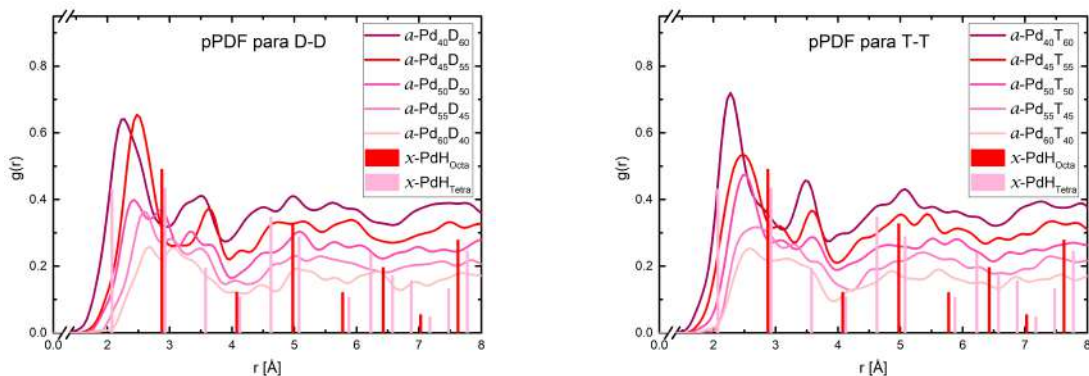


Figura 4.9: pPDF en el paladio-hidrógeno para H-H, amorfa y cristalina.

El corrimiento a la izquierda de la pPDF para H-H(D-D/T-T) se debe a que al aumentar el número de átomos de hidrógeno en la celda, la distancia promedio entre hidrógenos debe disminuir. Es decir, únicamente con la información de la pPDF para H-H no podemos asegurar que exista una transición de fase de  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$  a  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$  en las aleaciones amorfas.



(a) pPDF para D-D de la aleación PdD.

(b) pPDF para T-T de la aleación PdT.

Figura 4.10: pPDF para D-D y T-T en las aleaciones PdD y PdT, amorfas y cristalinas.

El segundo pico ( $R_3$ ), se encuentra cercano a 3.0 Å, y corresponde a los terceros vecinos de la parcial H-H PdH<sub>Tetra</sub> y los segundos de PdH<sub>Octa</sub>.

Finalmente el tercer pico ( $R_4$ ), correspondiente a 4tos vecinos, se encuentra cercano a 3.55 Å, lo cual parece corresponder a los 4tos vecinos de la parcial H-H para la aleación PdH<sub>Tetra</sub> que está ubicada en 3.58 Å.

Tabla 4.2: Posiciones de los picos de la pPDF para H-H(D-D/T-T)

Aleación	$R_1$ [Å]	$R_2$ [Å]	$R_3$ [Å]	$R_4$ [Å]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	-	2.35	2.95	3.55
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	-	2.42	2.92	3.59
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	-	2.58	2.93	3.42
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	-	2.60	3.05	3.56
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	-	2.69	3.36	4.23
H <sub>2</sub>	0.74 Å	-	-	-
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	-	2.89	4.08	4.96
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	-	2.08	2.91	3.58
Aleación	$R_1$ [Å]	$R_2$ [Å]	$R_3$ [Å]	$R_4$ [Å]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	-	2.25	3.21	3.53
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	-	2.48	3.11	3.64
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	-	2.41	2.85	3.35
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	-	2.61	3.04	3.51
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	-	2.68	3.07	3.39
D <sub>2</sub>	0.74 Å	-	-	-
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	-	2.89	4.08	4.96
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	-	2.08	2.91	3.58
Aleación	$R_1$ [Å]	$R_2$ [Å]	$R_3$ [Å]	$R_4$ [Å]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	-	2.27	2.85	3.48
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	-	2.46	3.07	3.58
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	-	2.50	3.08	3.61
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	-	2.68	3.28	3.69
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	-	2.59	3.22	3.59
T <sub>2</sub>	0.74 Å	-	-	-
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	-	2.89	4.08	4.96
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	-	2.08	2.91	3.58

La identificación de estos picos ha sido complicada por la pequeña diferencia en alturas que existe entre cada uno de ellos, así como la cercanía en la posición de cada uno de los picos, causado por el pequeño radio covalente del hidrógeno ( $R_H = 0.35$  [85]). Y encima de estas dos complicaciones, las aleaciones amorfas amplifican la dificultad debido al suavizado que existe en las propiedades topológicas como la PDF total y las parciales.

#### 4.1.4. Parciales Pd-H(D/T)

La parcial Pd-H es la que tiene un peso mayor en la PDF debido a que las parciales cruzadas llevan un factor de 2 en el cálculo (Ec. (2.19)). A diferencia de las parciales de Pd-Pd y H-H, la pPDF Pd-H mantiene la misma importancia a lo largo de todas las aleaciones del presente estudio, como se puede observar en la figura 4.11.

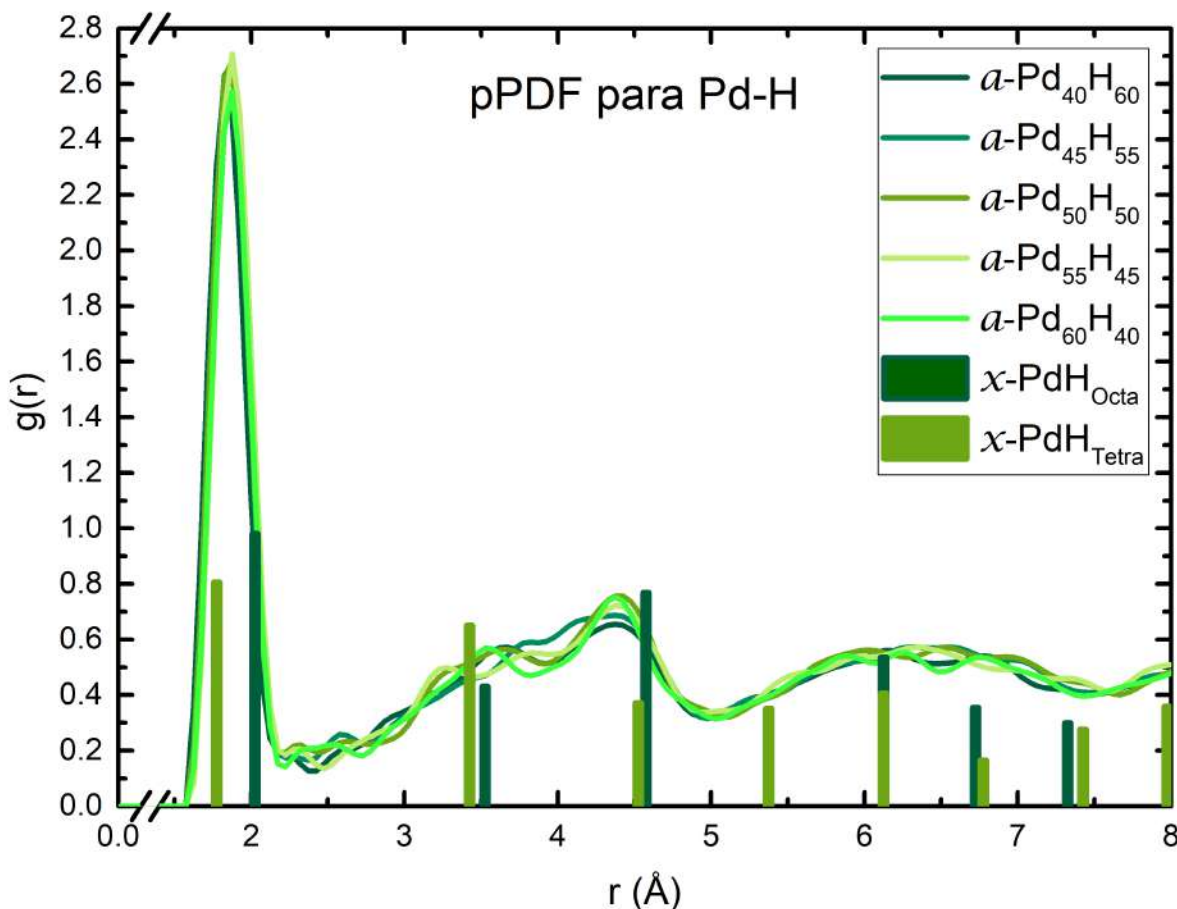


Figura 4.11: pPDF para Pd-H en el paladio-hidrógeno, amorfa y cristalina.

En la figura 4.11 podemos observar un primer pico unimodal, bien definido alto y angosto ubicado entre 1.5  $\text{\AA}$ , y 2.2  $\text{\AA}$ . El máximo de este primer pico se encuentra en  $1.85 \pm 0.02$   $\text{\AA}$ , lo cual está por encima de la distancia de primeros vecinos para el  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$  que es de 1.75  $\text{\AA}$ , y coincide con la suma de los radios covalentes del paladio e hidrógeno. Existe sesgo en el pico en el lado derecho cerca de los 2  $\text{\AA}$ ; esto indicaría una posible contribución del primer pico de la aleación cristalina  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$ .

A continuación podemos observar un segundo pico bimodal, bajo y ancho, ubicado desde 3  $\text{\AA}$  hasta 5  $\text{\AA}$ , cada uno de los picos de la bimodalidad tiene origen en los segundos y terceros vecinos de las aleaciones cristalinas. La presencia del primer pico unimodal y un segundo pico del tipo *Elephant Peak*, nos indica la PDF característica de un metal.

Sin embargo, existe un problema con esa suposición: tenemos una serie de picos bajos y angostos en el valle entre el primer y segundo pico, ninguno de estos picos tienen correspondencia en las aleaciones cristalinas de PdH. Aunque en esa región tenemos 2 picos en la parcial Pd-Pd ( $R_1$  y  $R_{Valle-1}$ ) así como 2 picos para la parcial H-H ( $R_2$  y  $R_3$ ) la presencia de uno, dos, tres y hasta 4 picos en el valle dependiendo de la concentración es debido a la contribución de los diferentes átomos atorados entre los primeros vecinos y segundos vecinos para ambos elementos.

Tabla 4.3: Posiciones de los picos de la pPDF para Pd-H(D/T)

Aleación	$R_1$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]
$a$ -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	1.84	3.66	4.38
$a$ -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	1.85	3.79	4.38
$a$ -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	1.86	3.67	4.40
$a$ -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	1.87	3.79	4.39
$a$ -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	1.88	3.56	4.38
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	2.03	3.53	4.58
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	1.78	3.42	4.52
Aleación	$R_1$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]
$a$ -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	1.84	3.67	4.46
$a$ -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	1.85	3.75	4.41
$a$ -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	1.85	3.56	4.43
$a$ -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	1.86	3.79	4.44
$a$ -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	1.88	3.46	4.43
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	2.03	3.53	4.58
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	1.78	3.42	4.52
Aleación	$R_1$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]
$a$ -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	1.84	3.80	4.44
$a$ -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	1.85	3.72	4.39
$a$ -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	1.86	3.54	4.38
$a$ -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	1.87	3.71	4.43
$a$ -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	1.88	3.79	4.47
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	2.03	3.53	4.58
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	1.78	3.42	4.52

Cabe señalar el pequeño rango de variación que existe en la posición del pico  $R_{2-2}$ , el cual es de 2%, mientras que la variación en el rango del segundo pico es de hasta 7%. Una posible explicación para la gran diferencia en las posiciones del pico  $R_{2-1}$ , son que algunos de esos átomos se hubieran desplazado a los múltiples picos del valle, o la presencia de sesgos en el segundo pico, esbozando el principio de una trimodalidad en el pico de segundos vecinos.

Estas claras diferencias con la PDF de los metales, nos lleva a suponer que la pPDF para Pd-H(Pd-D/PdT) no es tan sencilla como lo sería en un simple enlace metálico, y se requiere un estudio más detallado de los picos entre la primera y segunda esfera de coordinación.



Finalmente, en la figura 4.12 podemos observar que estas mismas características se cumplen para las aleaciones de deuterio y tritio, figura 4.12.

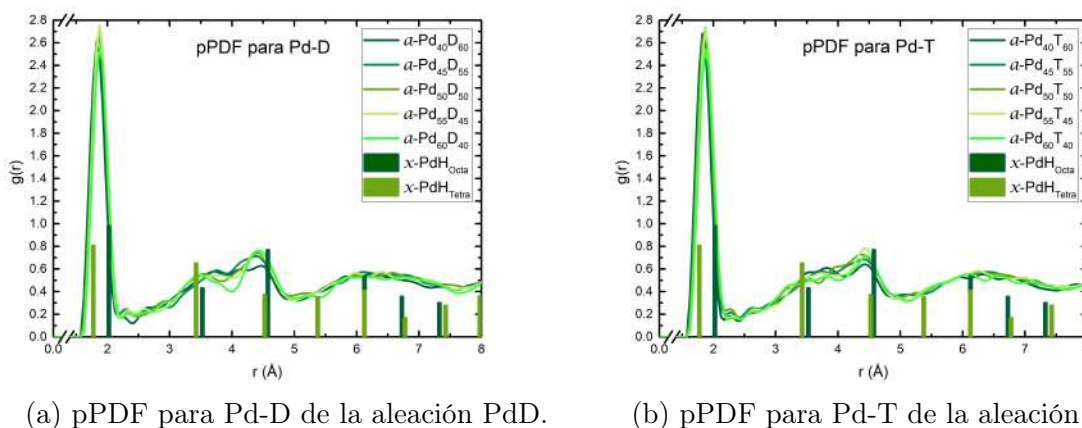


Figura 4.12: pPDF para Pd-D y PD-T en las aleaciones PdD y PdT, amorfas y cristalinas.

#### 4.1.5. Conclusiones para función de distribución de pares

Todos los resultados de la sección 4.1 se presentan de manera predictiva, ya que hasta el momento de la escritura del presente trabajo no existen resultados experimentales con los que podamos comparar. Sin embargo, como se vio en la sección 3.3, el método *undermelt-queench* describe de manera adecuada la estructura de aleaciones amorfas ricas en paladio [80].

Al estudiar la pPDF para Pd-Pd pudimos observar que sin importar qué cantidad de hidrógeno se introdujera en la aleación, las posiciones de los picos y la altura relativa entre ellos se mantiene constante. Es decir, las distancias paladio-paladio no se modifican al incrementan la cantidad de hidrógeno en la aleación.

Del mismo modo, la pPDF para Pd-H tenemos que las posiciones de los picos y la altura relativa entre ellos también se mantiene constante a lo largo de todas las concentraciones estudiadas en el presente trabajo, así pues las distancias paladio-hidrógeno (paladio-deuterio/paladio-tritio) se mantuvieron constantes al incrementar la cantidad de hidrógeno (deuterio/tritio) en la aleación.

Existe una modificación en las pPDFs para H-H, D-D y T-T, el primer pico presente en nuestras muestras tiene un corrimiento a la izquierda al aumentar la concentración de hidrógeno, deuterio y tritio respectivamente.

La información que nos brindó el estudio de la PDF total y en especial las pPDFs no fue suficiente para determinar en su totalidad la estructura de corto alcance de nuestras aleaciones amorfas de PdH(D/T). Por tanto, es necesario recurrir a más herramientas con la necesidad de tratar de determinar de manera exacta esta estructura.

## 4.2. Distribución de Ángulos de Enlace

Durante la sección 2.1.2 se discutió la importancia fundamental de la PDF en el estudio topológico de los materiales amorfos. No obstante, en la sección 2.1.1 se discutió que la PDF no era suficiente para determinar la estructura de corto alcance de la aleación de PdH.

Con esto en mente y tomando en cuenta que la PDF ( $g(r)$ ) contiene la información más importante de la función de correlación de pares, se hizo uso de una función de correlación de mayor orden que pudiera darnos información del sistema.

Por tanto, tomamos la decisión de tomar la función de correlación de triadas más usada en el área de materiales, también conocida como Distribución de Ángulos de Enlace, o Distribución de Ángulos Planos.

La Distribución de Ángulos de Enlace (BAD, por sus siglas en inglés) calcula el ángulo que existe entre tres átomos enlazados que formen al menos un vértice. Es importante notar que solo el átomo central (el vértice) debe estar enlazado a los otros dos átomos y no tiene porque existir enlace entre los otros dos átomos que forman la triada.

Para obtener esta función se hizo uso del código desarrollado en el grupo por el Dr. Ulises Santiago [86] durante su doctorado (2011). El código fue actualizado de Python2 a Python3, así como corregido en algunos *bugs* presentes en la versión original del mismo. El código se encuentra completo, explicado y comentado en el apéndice B del presente trabajo.

La información de los ángulos se contabilizó mediante un conteo de frecuencias entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$  con un intervalo de histograma de  $0.5^\circ$ , para finalmente ser suavizada mediante un filtro FFT de 3 puntos.

Para poder calcular la BAD es necesario determinar que átomos consideramos que están enlazados y cuales no. En el estudio de los materiales amorfos, se suele definir a dos átomos enlazados si estos se encuentran en la primera esfera de coordinación. En otras palabras, la distancia entre esos dos átomos está contenido en el primer pico de la pPDF correspondiente, pero debido a que el primer pico para ninguna de las pPDF de las aleaciones PdH, PdD y PDT baja a cero, no podemos definir de manera inequívoca el final del primer pico.

Por tanto, nos vimos en la necesidad de usar la definición de primeros vecinos establecida por Waseda [21, 32, 34], que consiste en establecer como la distancia de enlace el mínimo de la PDF que se encuentra entre primeros y segundos vecinos. En la tabla 4.4 podemos ver cuales son los mínimos promedio de las PDF de las 15 aleaciones para cada una de las parciales, y como se comparan ellas con la distancia de enlace en las aleaciones cristalinas.

Tabla 4.4: **Distancias de Enlace**

Par	Enlace PdH <sub>Octa</sub> [Å]	Enlace PdH <sub>Tetra</sub> [Å]	Valor usado [Å]
H-H	0.79	0.79	1.0
Pd-H	2.03	1.78	2.4
Pd-Pd	2.88	2.93	3.4



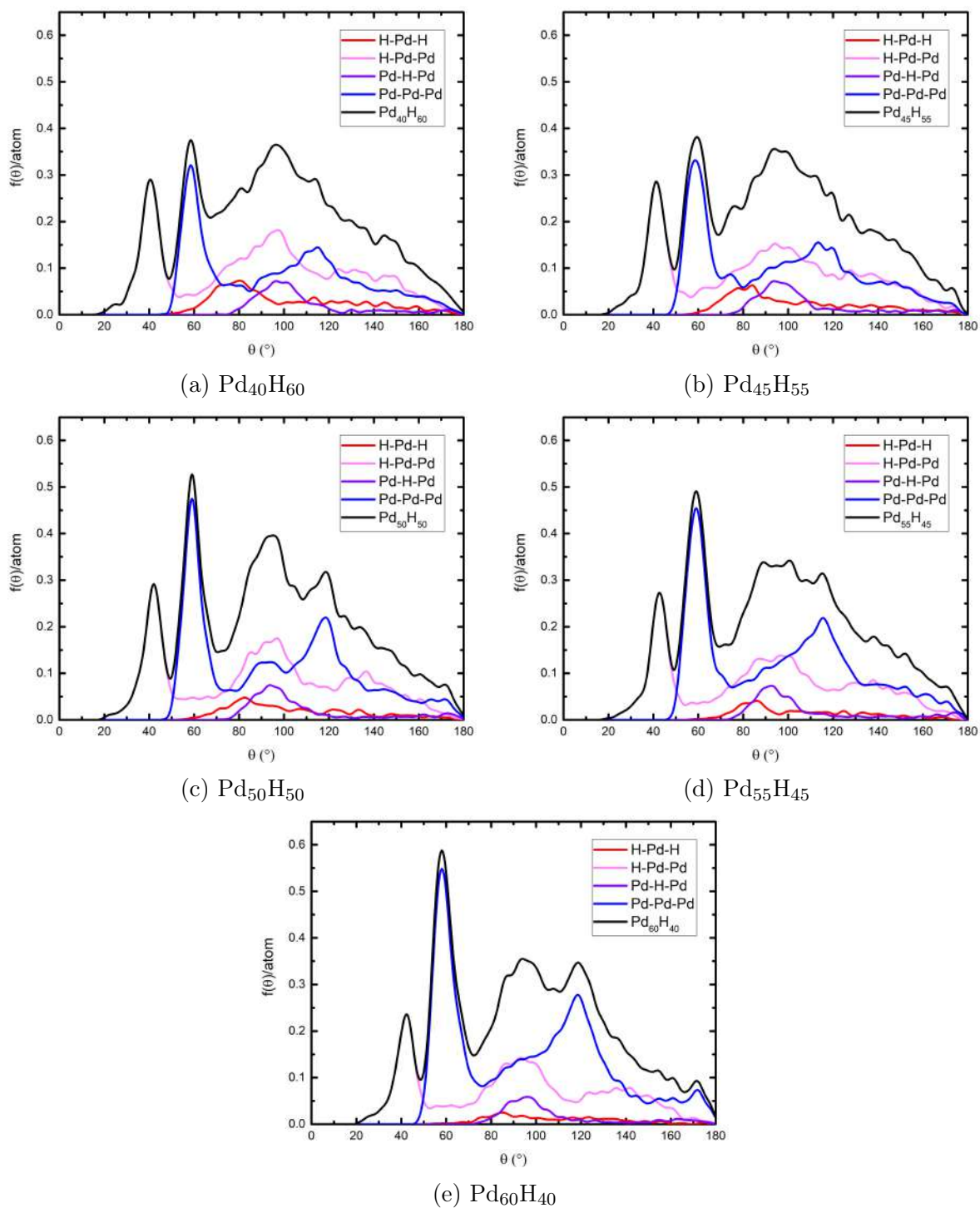


Figura 4.13: Distribución de Ángulos Planos total y las parciales para la aleación PdH.



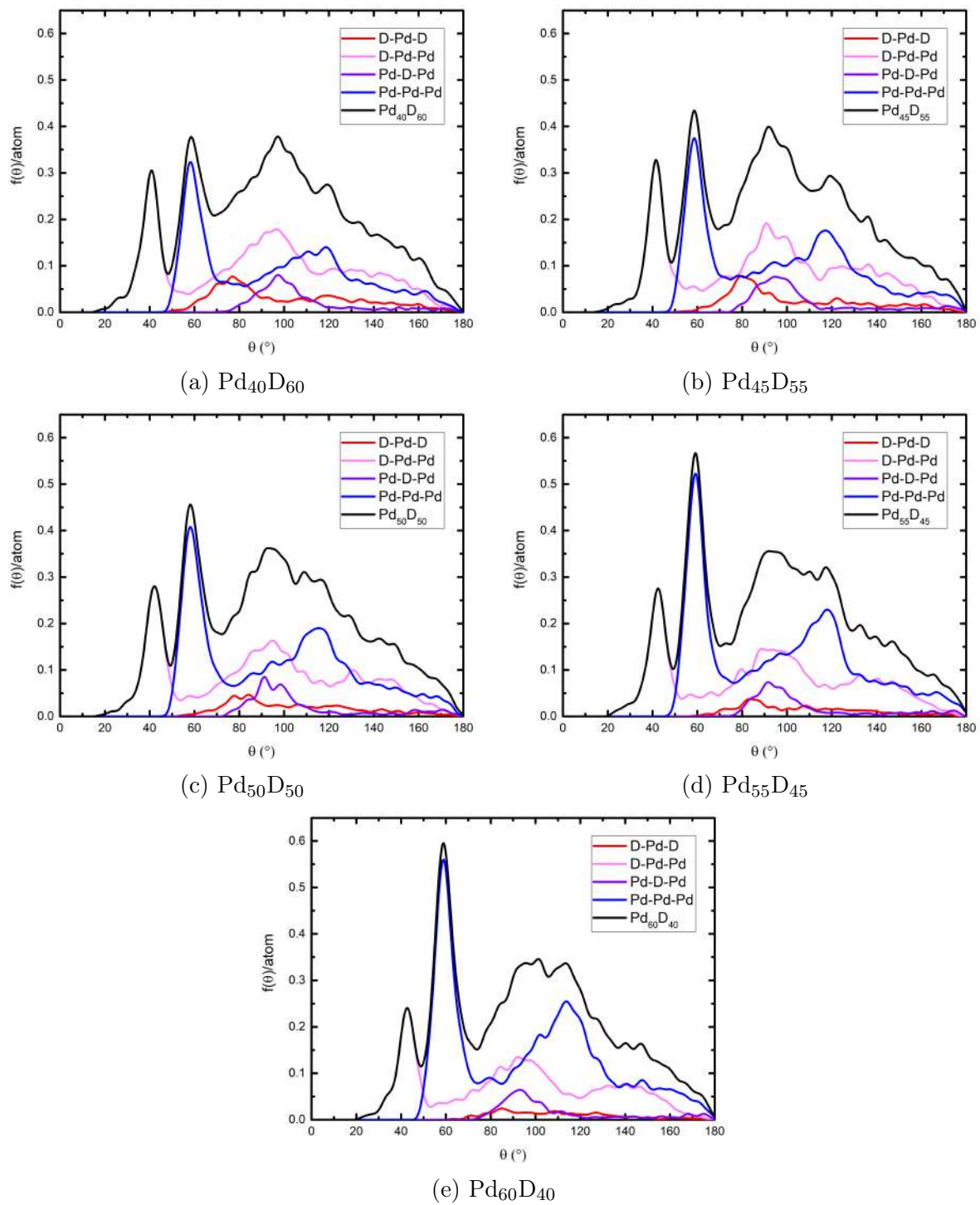


Figura 4.14: Distribución de Ángulos Planos total y las parciales para la aleación PdD.

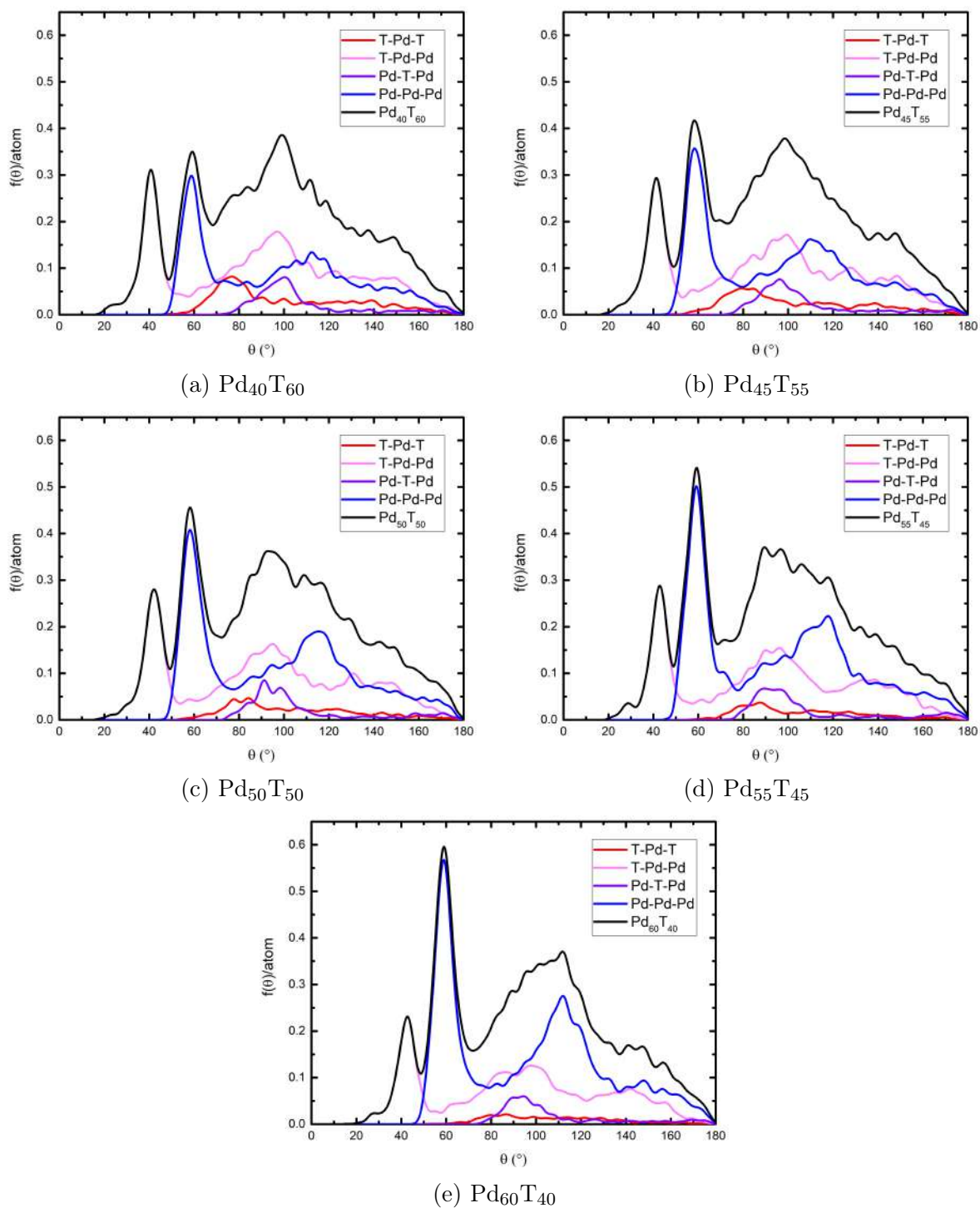


Figura 4.15: Distribución de Ángulos Planos total y las parciales para la aleación PdT.

En las figuras 4.13, 4.14 y 4.15 podemos observar dos picos altos y angostos: El primero de ellos está alrededor de  $38^\circ$  y corresponde a la parcial H-Pd-Pd y coincide con lo que esperaríamos encontrar en un tetraedro con 4 paladios en los vértices y un hidrógeno en el centro. El segundo de ellos está en  $60^\circ$  y corresponde casi en su totalidad a la parcial Pd-Pd-Pd; esto nos indica la presencia de grandes cantidades de triángulos equiláteros en la estructura subyacente de paladio. Y coincide con la hipótesis de la existencia de tetraedros con 4 paladios en los vértices de la pirámide (Fig. 4.16).

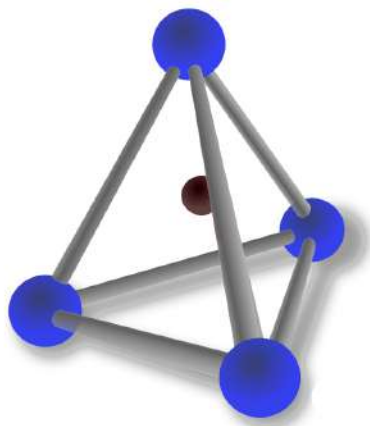


Figura 4.16: Estructura tetraédrica en forma de pirámide triangular.<sup>3</sup>

Por desgracia esto es todo lo que podemos obtener de analizar las BADs totales, puesto que entre  $70^\circ$  y  $180^\circ$  existe un pico muy ancho y pequeño multimodal, y resulta difícil poder explicar de donde provienen todos y cada uno de los picos.

Enfocaremos nuestra atención en las distribuciones de ángulos planos parciales (pBAD, por sus siglas en inglés) que mayor cantidad de hidrógeno involucran e iremos bajando en contenido de hidrógeno en la parcial para finalmente estudiar la estructura subyacente de paladio, mediante la parcial Pd-Pd-Pd.

Debido a que NO tenemos moléculas de hidrógeno, deuterio o tritio ( $H_2$ ,  $D_2$  o  $T_2$ ) en ninguna de las concentraciones estudiadas, las parciales H-H-H (D-D-D/T-T-T) y H-H-Pd (D-D-Pd/T-T-Pd) son iguales a cero, por tal motivo se omite su análisis en el presente trabajo.

Finalmente debo explicar que la notación A-B-C indica que tenemos un átomo del tipo B como átomo central y que los átomos tipo A y C son los otros dos que forman el vértice. Es decir, la pBAD A-B-C contiene tanto triadas con la forma A-B-C, así como las triadas C-B-A, por ejemplo: la pBAD para H-Pd-Pd contiene los ángulos que forman los vértices constituidos por un paladio central enlazado a un paladio y a un hidrógeno, sin importar si la cadena es H-Pd-Pd o Pd-Pd-H.

<sup>3</sup>Tetraedro perfecto con cuatro átomos de paladio en los vértices y un hidrógeno en el centro.

### 4.2.1. Distribución de Ángulos Planos. Parcial para H-Pd-H

La primera pBAD que estudiaremos es aquella en la que participan la mayor cantidad de átomos de hidrógeno (deuterio/tritio), éstas son triadas de átomos con un paladio en el centro y dos átomos de hidrógeno en los extremos de la cadena. Esta parcial está compuesta por un pico principal ubicado entre  $70^\circ$  y  $90^\circ$  este pico es alto y angosto y presenta una bimodalidad. Posteriormente entre  $90^\circ$  y  $160^\circ$  podemos apreciar una meseta con múltiples picos de poca altura comparados con el pico principal.

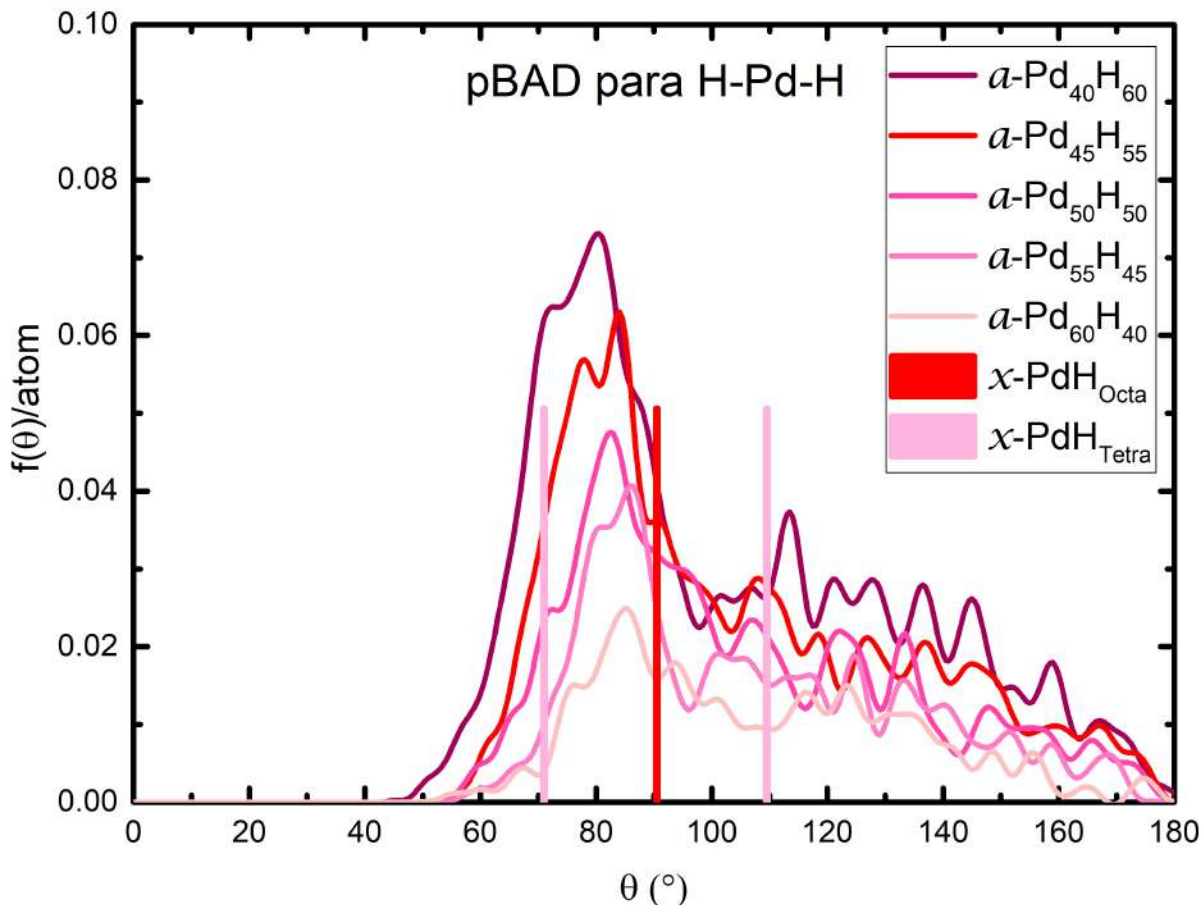


Figura 4.17: pBAD para H-Pd-H en las aleaciones PdH, amorfa y cristalina

En la figura 4.17 podemos observar como el pico principal de la parcial se encuentra confinado entre el primer pico de la aleación cristalina  $\text{PdH}_{Tetra}$  y el primer pico de la aleación cristalina  $\text{PdH}_{Octa}$ , lo cual podría llevarnos a la rápida conclusión de que tenemos una combinación de ambas estructuras.

Esta parcial se encuentra constituida por un átomo central de paladio conectado a dos hidrógenos (deuterios/tritios), pero como se puede observar en la figura 4.11, la distancia Pd-H para primeros vecinos es  $1.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$  para todas las concentraciones estudiadas, por lo que estos dos picos implican que existen dos estructuras preponderantes, y cuya única diferencia es que una de ellas está centrada en  $76 \pm 4^\circ$  y la segunda está centrada en  $84 \pm 4^\circ$ .

Tabla 4.5: Posiciones de los picos de la pBAD para H-Pd-H

Aleación	$R_{1-1}$ [°]	$R_{1-2}$ [°]	$R_{1-3}$ [°]
$a$ -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	72.0	81.0	88.0
$a$ -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	78.0	84.5	91.5
$a$ -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	71.5	82.5	96.0
$a$ -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	80.0	86.0	101.0
$a$ -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	76.0	85.5	94.0
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	-	90.0	-
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	70.5	-	109.5

Aleación	$R_{1-1}$ [°]	$R_{1-2}$ [°]	$R_{1-3}$ [°]
$a$ -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	71.0	77.0	92.5
$a$ -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	79.5	84.0	92.0
$a$ -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	77.5	84.0	97.0
$a$ -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	83.0	87.0	94.0
$a$ -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	77.5	85.0	96.5
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	-	90.0	-
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	70.5	-	109.5

Aleación	$R_{1-1}$ [°]	$R_{1-2}$ [°]	$R_{1-3}$ [°]
$a$ -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	77.0	-	90.5
$a$ -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	79.0	84.5	92.0
$a$ -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	78	84.0	97.0
$a$ -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	79.5	87.5	102.0
$a$ -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	79.5	86.5	99.0
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	-	90.0	-
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	70.5	-	109.5

A la derecha del pico bimodal existe una cresta secundaria, también denominado *shoulder* u hombro ( $R_{1-3}$ ); este se encuentra en  $95 \pm 7^\circ$  y es mayor que el correspondiente a la presencia de cubos de hidrógeno en las estructuras cristalinas de PdH<sub>Octa</sub>. Al mismo tiempo, es inferior al pico de la aleación cristalina PdH<sub>Tetra</sub> que se encuentra en  $109.48^\circ$ .

La pBAD para H-Pd-H corresponde a un triángulo isósceles con los lados largos igual a la distancia Pd-H (Pd-D/Pd-T) y el lado corto igual a la distancia H-H (D-D/T-T): El pico  $R_{1-1}$  corresponde a una distancia H-H de 2.29 Å el pico  $R_{1-2}$  corresponde a una distancia H-H de 2.49 Å, finalmente el pico  $R_2$  corresponde a una distancia H-H de 2.68 Å. Estos tres posibles estructuras caen dentro de la segunda esfera de coordinación de la PDF para H-H(D-D/T-T).

En consecuencia el pico «unimodal» que estudiamos en la sección pPDF H-H (D-D/T-T) es posible que no sea consecuencia de una sola estructura, sino la suma de tres estructuras subyacentes que no pudimos identificar previamente de manera inequívoca. Un estudio más detallado de estas estructuras es requerido para poder determinar las tres estructuras y como se relacionan con las fases cristalinas  $x$ -PdH<sub>Octa</sub> y  $x$ -PdH<sub>Tetra</sub>.



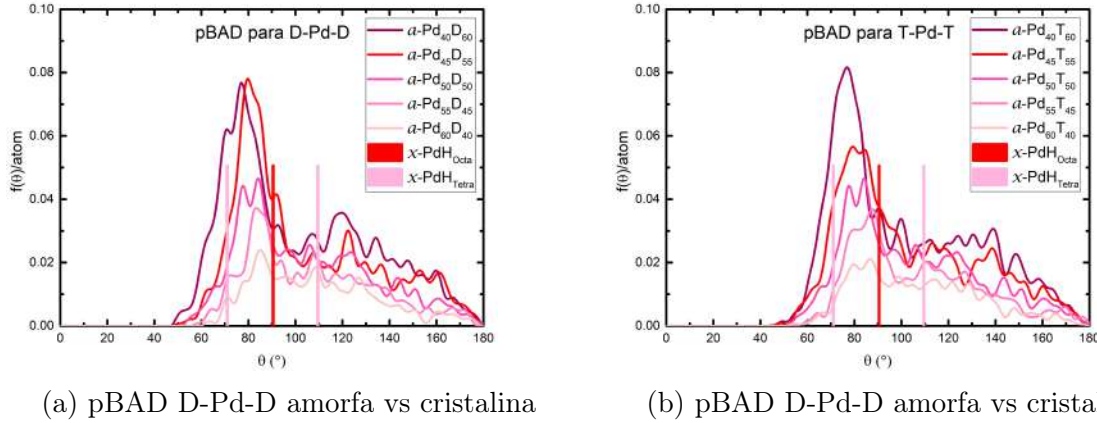


Figura 4.18: pBAD para D-D/T-T de las aleaciones PdD/PdT, amorfas y cristalinas

Por otro lado cabe destacar que la única aleación para la cual no existe la bimodalidad del primer pico es para  $\text{Pd}_{40}\text{T}_{60}$ . Aunque no existe bimodalidad visible, el pico presenta un corrimiento a la derecha, lo cual indica que el pico  $R_{1-2}$  se desplazó ligeramente a la izquierda y fue absorbido por el pico  $R_{1-1}$  (Fig. 4.18).

Con respecto a la meseta que se ubica entre  $90^\circ$  y hasta  $180^\circ$ , ésta se encuentra formada por al menos 10 subpicos identificables de diferentes tamaños y alturas, y en algunos casos más de 16 picos se pueden distinguir, esto complica mucho el estudio de la meseta por lo que nos enfocaremos en analizar los picos de mayor altura.

Entre todos estos picos sobresale un pico principal ubicado alrededor de  $100^\circ$  y se encuentra al inicio de la meseta, este subpico corresponde a una distancia de  $2.98 \text{ \AA}$  en la pPDF H-H, que podemos asociar directamente con el pico de terceros vecinos, el cual se ubica en  $3.06 \pm 0.2 \text{ \AA}$  y corresponde a  $R_3$  en la tabla 4.2.

Además, en la meseta existe un pico secundario alrededor de los  $140^\circ$ , y se encuentra donde la meseta termina y comienza a bajar a cero la pBAD. Este subpico corresponde a una distancia de  $3.49 \text{ \AA}$  en la pPDF H-H, que podemos asociar directamente con el pico de cuartos vecinos, el cual se ubica en  $3.59 \pm 0.12 \text{ \AA}$  y corresponde a  $R_4$  en la tabla 4.2.

En otras palabras, la meseta en la pBAD ubicada entre  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , está compuesta por las estructuras de terceros y cuartos vecinos en la pPDF para H-H (D-D/T-T). La presencia de múltiples picos en la meseta, se puede interpretar como que la tercera y cuarta esfera de coordinación de la pPDF para H-H, puede estar constituida por diferentes subestructuras equivalentes a la bimodalidad de la segunda esfera de coordinación estudiada en la figura 4.7.

Finalmente podemos observar que la presencia de esta parcial disminuye dramáticamente conforme disminuye la concentración de hidrógeno, esto es fácil de explicar pues para la existencia de la parcial H-Pd-H necesitamos que dos átomos de hidrógeno se encuentren enlazados a un mismo átomo de paladio, por lo que se espera que al disminuir la concentración de hidrógeno en la celda esta parcial termine por desaparecer en su totalidad.



### 4.2.2. Distribución de Ángulos Planos. Parcial para Pd-H-Pd

En segundo lugar se analizó la pBAD para Pd-H-Pd. Al igual que la pBAD para H-Pd-H esta presenta una estructura compuesta por un pico principal alto y angosto entre  $80^\circ$  y  $110^\circ$ , y una meseta ancha y baja ubicada entre  $120^\circ$  y  $180^\circ$  (Fig. 4.19). La pBAD está compuesta por un átomo central de hidrógeno (deuterio/tritio) enlazada a dos átomos de paladio. Ya que el tamaño y posición de la pPDF Pd-H se mantiene constante a una distancia de  $1.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , el tamaño de la pBAD para Pd-H-Pd (Pd-D-Pd/Pd-T-Pd) debería depender proporcionalmente del número de átomos de hidrógeno (deuterio/tritio) en la aleación.

Sin embargo, a diferencia de la pBAD para H-Pd-H (D-Pd-D/T-Pd-T), ésta permanece con el mismo tamaño relativo a lo largo de las aleaciones con 60 %, 55 %, 50 % y 45 % de hidrógeno (deuterio/tritio), para finalmente tener una caída de 20 % en la pBAD para Pd-H-Pd para las aleaciones con 40 % de hidrógeno (deuterio/tritio). Era de esperarse que conforme aumenta el hidrógeno (deuterio/tritio) en la celda esta pBAD aumente lentamente. Sin embargo, este comportamiento parece alcanzar un límite alrededor del 45 % de hidrógeno (deuterio/tritio), como se puede observar en la figura 4.19.

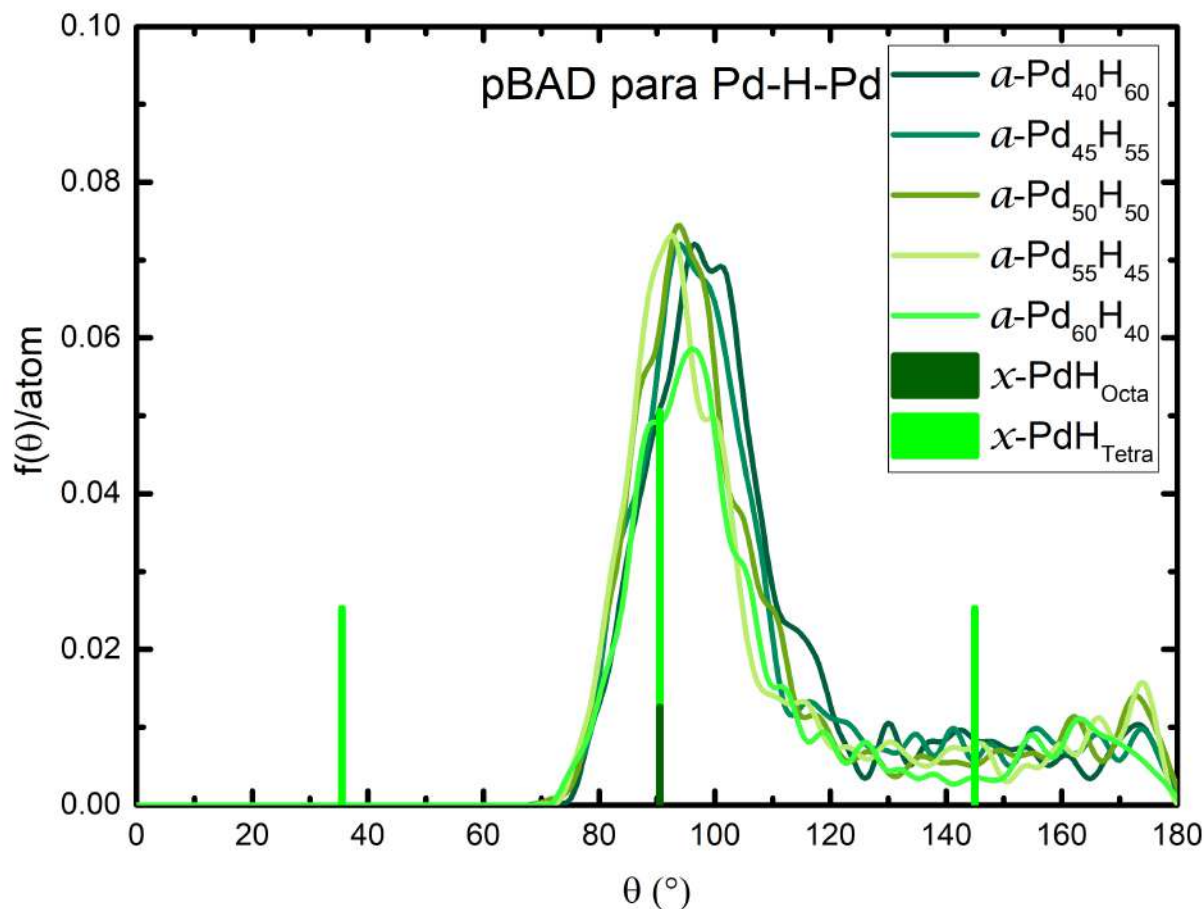


Figura 4.19: pBAD para Pd-H-Pd en las aleaciones PdH, amorfa y cristalina.

El pico principal se caracteriza por tener una trimodalidad; es posible relacionar este pico con la presencia de los picos en  $90^\circ$  tanto para la aleación cristalina  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$ , como la aleación cristalina  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$ . No obstante, al existir pequeñas deformaciones de la red, un pico en la BAD se suele dividir en dos picos de menor altura al pico original, como se muestra en la figura 4.20:

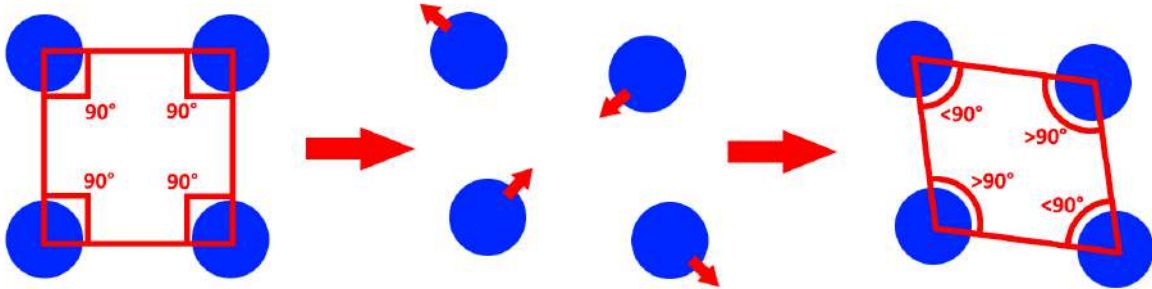
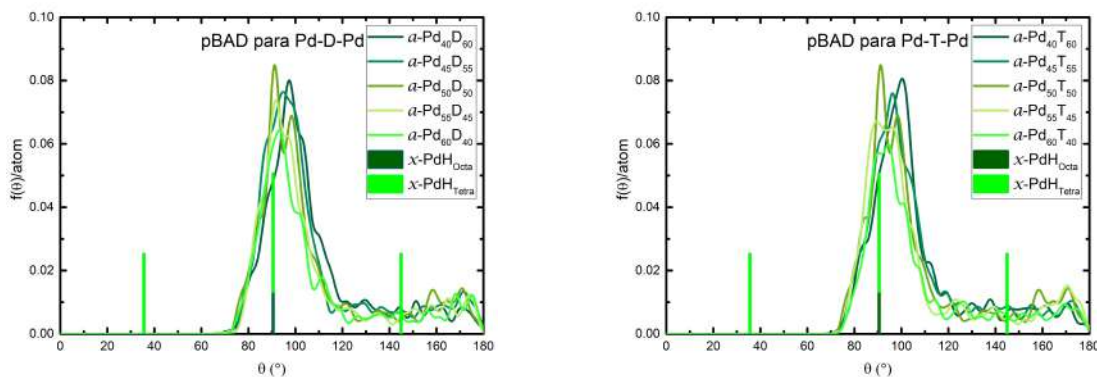


Figura 4.20: Representación esquemática de los efectos de las deformaciones en la BAD.

Entonces el pico principal de la pBAD para Pd-H-Pd (Pd-D-Pd/Pd-T-Pd) es la combinación de tres picos. El primero ( $R_{1-1}$ ) se encuentra en  $86.4 \pm 4^\circ$ , el segundo pico ( $R_{1-2}$ ) se encuentra en  $93.6 \pm 4^\circ$ , finalmente el tercer pico ( $R_{1-3}$ ) se encuentra en  $101.2 \pm 3^\circ$ . Estos picos se encuentran tan pegados que en algunos casos es imposible distinguir alguno de los picos; como  $R_{1-1}$  para la aleación  $\alpha\text{-Pd}_{60}\text{D}_{40}$ , o el pico  $R_{1-2}$  para la aleación  $\alpha\text{-Pd}_{40}\text{T}_{60}$  (Tabla 4.6).

Del mismo modo que hicimos con la pBAD para H-Pd-H, podemos relacionar estos tres picos con triángulos isósceles y encontrar a qué picos corresponden en la pPDF para Pd-Pd. El primer pico ( $R_{1-1}$ ) ubicado en  $86.4^\circ$  corresponde a una distancia de  $2.71 \text{ \AA}$ , el segundo pico ( $R_{1-2}$ ) ubicado en  $93.6^\circ$  corresponde a una distancia de  $2.78 \text{ \AA}$  y el tercer pico ( $R_{1-3}$ ) ubicado en  $101.2^\circ$  corresponde a una distancia de  $2.88 \text{ \AA}$ . Estas tres distancias corresponden al primer pico de la pPDF para Pd-Pd (Tabla 4.1).



(a) pBAD Pd-D-Pd amorfa vs cristalina

(b) pBAD Pd-T-Pd amorfa vs cristalina

Figura 4.21: pBAD para Pd-D-Pd/Pd-T-Pd de las aleaciones PdD/PdT, amorfas y cristalinas



Tabla 4.6: Posiciones de los picos de la pBAD para Pd-H-Pd

Aleación	R <sub>1-1</sub> [°]	R <sub>1-2</sub> [°]	R <sub>1-3</sub> [°]	R <sub>2</sub> [°]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	86.0	96.5	101.5	173
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	85.1	93.5	98.5	173
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	87.9	94.0	98.0	172.5
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	88.6	92.5	100.0	174
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	88.6	89.5	96.5	170
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	-	-	90.0	-
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	35.5	-	90.0	145
Aleación	R <sub>1-1</sub> [°]	R <sub>1-2</sub> [°]	R <sub>1-3</sub> [°]	R <sub>2</sub> [°]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	87.4	97.0	103.0	171.5
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	87.7	94.5	100.0	172.0
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	84.3	91.0	98.5	17.01
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	83.7	92.0	97.5	174.0
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	-	93.0	101.5	175.0
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	-	-	90.0	-
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	35.5	-	90.0	145
Aleación	R <sub>1-1</sub> [°]	R <sub>1-2</sub> [°]	R <sub>1-3</sub> [°]	R <sub>2</sub> [°]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	83.4	-	100.3	171.0
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	89.9	95.5	103.5	172.5
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	84.4	91.0	98.7	171.0
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	89.3	96.3	104.5	170.5
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	89.7	94.4	101.1	175.0
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	-	-	90.0	-
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	35.5	-	90.0	145

Por otro lado, la meseta entre 120° y 180° cuenta con un pico sobresaliente alrededor de 173°. Este ángulo se puede explicar como deformaciones de los ángulos de 180°, presentes en la estructura cristalina PdH<sub>Octa</sub>. Junto con el pico principal entre 80° y 100° podría ocasionar que la parcial Pd-H-Pd se deba casi en su totalidad a deformaciones de la aleación cristalina PdH<sub>Octa</sub>. Sin embargo, la aleación PdH<sub>Octa</sub> carece de cualquier pico entre 90° y 180°, por lo cual resulta difícil de explicar el resto de la meseta exclusivamente como deformaciones de la red PdH<sub>Octa</sub>.

La aleación cristalina PdH<sub>Tetra</sub> cuenta con un pico en 145°; se puede suponer que la meseta es producida por deformaciones de la red cristalina PdH<sub>Tetra</sub>. Sin embargo, no existe ningún ángulo en la pBAD Pd-H-Pd (Pd-D-Pd/Pd-T-Pd) por debajo de 70°, y la estructura cristalina PdH<sub>Tetra</sub> cuenta con un ángulo en 35.5°, lo que implicaría una ausencia total de la estructura PdH<sub>Tetra</sub> en las muestras estudiadas (Figuras 4.19 y 4.21).

### 4.2.3. Distribución de Ángulos Planos. Parcial para H-Pd-Pd

En tercer lugar analizaremos la pBAD para H-Pd-Pd (D-Pd-Pd/T-Pd-Pd). Esta parcial está formada por un átomo central de paladio el cual se conecta con un átomo de paladio y un átomo de hidrógeno (deuterio ó tritio). La pBAD para H-Pd-Pd (D-Pd-Pd/T-Pd-Pd) se encuentra conformada por un pico principal alto y angosto, ubicado entre  $35^\circ$  y  $50^\circ$ , un pico secundario de la mitad de la altura y muy ancho, ubicado entre  $60^\circ$  y  $120^\circ$ , finalmente podemos observar una meseta con un tercio de la altura del pico principal, ubicada entre  $120^\circ$  y  $150^\circ$ . Cabe mencionar que aunque participan la misma cantidad de átomos de paladio (2) e hidrógeno (1), que en la pBAD Pd-H-Pd, la pBAD H-Pd-Pd aporta 4 veces más a la BAD total, esto debido a que existen más triadas con un hidrógeno en uno de los extremos, que con un hidrógeno en el centro.

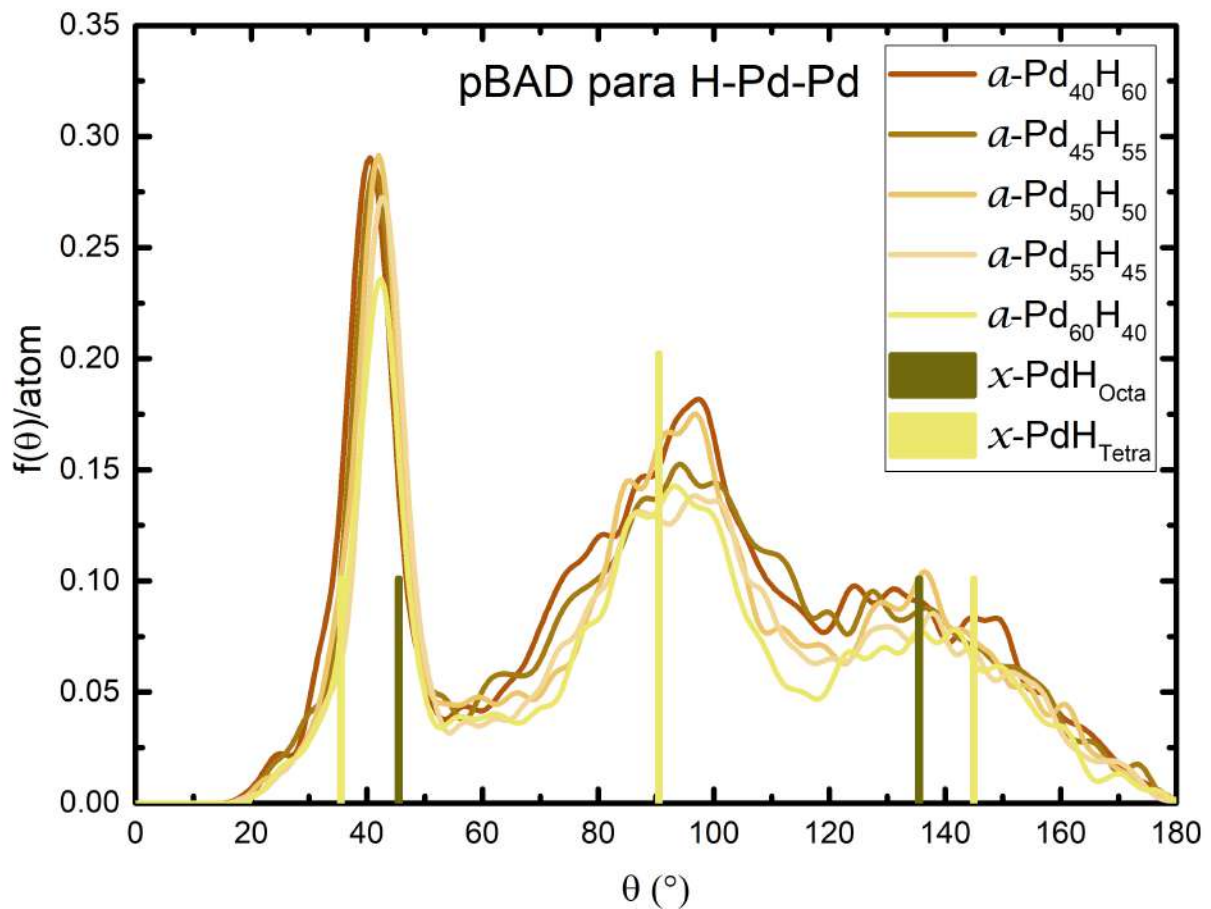


Figura 4.22: pBAD para H-Pd-Pd en las aleaciones PdH, amorfa y cristalina.

El pico principal aumenta su tamaño y se recorre a la izquierda conforme aumenta la concentración de hidrógeno (Fig 4.22), Lo cual, indicaría que está acercándose al primer pico de la estructura cristalina PdH<sub>Tetra</sub> y se está alejando del primer pico de la estructura PdH<sub>Octa</sub>, como explicamos en la figura 4.20, las deformaciones en la red se pueden explicar por el sesgo del pico, así como dos subpicos ubicados en  $(30^\circ)$  y  $(57^\circ)$ .

Tabla 4.7: Posiciones de los picos de la pBAD para Pd-H-Pd

Aleación	R <sub>1</sub> [°]	R <sub>2-max</sub> [°]	R <sub>3-Max</sub> [°]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	40.5	97.5	131.5
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	41.0	94.5	127.5
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	42.0	97.0	136.5
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	42.5	96.5	137.5
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	42.5	93.5	141.5
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	45.0	90.0	135.5
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	35.5	90.0	145
Aleación	R <sub>1</sub> [°]	R <sub>2-max</sub> [°]	R <sub>3-Max</sub> [°]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	41.0	96.5	130.5
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	42.0	95.0	136.5
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	42.0	95.0	131.0
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	42.5	89.0	140.0
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	43.0	92.5	139.5
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	45.0	90.0	135.5
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	35.5	90.0	145
Aleación	R <sub>1</sub> [°]	R <sub>2-max</sub> [°]	R <sub>3-Max</sub> [°]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	40.5	97.5	123.5
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	41.5	99.5	128.0
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	42.0	95.0	130.5
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	43.0	96.5	142.0
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	43.5	98.0	142.5
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	45.0	90.0	135.5
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	35.5	90.0	145

El primer pico de la pBAD H-Pd-Pd (R<sub>1</sub>) se ubica en  $41.9 \pm 2^\circ$ , el enlace Pd-Pd mide  $2.78 \pm 0.02 \text{ \AA}$  y el enlace Pd-H mide  $1.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Por lo que el pico R<sub>1</sub> de la pBAD para H-Pd-Pd corresponde a una distancia de  $1.87 \text{ \AA}$ , y concuerda con el primer pico de la pPDF para Pd-H (Tabla 4.3). El pico R<sub>1</sub> corresponde a un triángulo isósceles con dos lados iguales a  $1.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , y el tercero igual a  $2.78 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Este triángulo es igual al triángulo estudiado en la pBAD para Pd-H-Pd. El pico R<sub>1</sub> de pBAD para H-Pd-Pd, corresponde a los ángulos complementarios al pico R<sub>1</sub> de la pBAD para Pd-H-Pd (Tabla 4.6).

La estructura del segundo pico está compuesta por al menos 6 picos ubicados entre  $60^\circ$  y  $120^\circ$ , estos picos se encuentran a ambos lados del pico cristalino ( $90^\circ$ ). Los picos de mayor altura se encuentran a la derecha de los  $90^\circ$ , por lo cual crea un claro sesgo en el segundo pico, el cual se encuentra cargado a la derecha y el máximo del segundo pico se ubica en  $95.6^\circ$ . El segundo pico (R<sub>2-max</sub>) corresponde un triángulo obtuso cuyos lados son  $1.86 \text{ \AA}$  y  $2.78 \text{ \AA}$ , mientras que el lado opuesto mide  $3.50 \text{ \AA}$ , lo que coincide con el primer pico de segundos vecinos de Pd-H. La presencia de tantos subpicos se relaciona con los múltiples picos encontrados en el valle entre primeros y segundos vecinos de la pPDF para Pd-H.

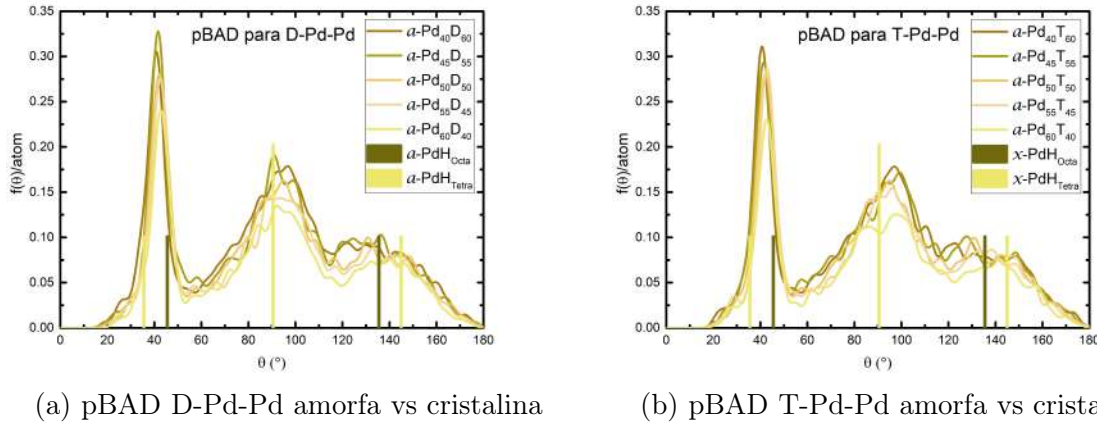


Figura 4.23: pBAD para D-Pd-Pd/T-Pd-Pd de las aleaciones PdD/PdT, amorfas y cristalinas

Finalmente, en la figuras 4.22 y 4.23 podemos observar un comportamiento similar a un meseta ubicada entre  $120^\circ$  y  $180^\circ$ , la cual está compuesta por al menos 10 picos, de una altura y ancho similar entre ellos. Esta meseta se encuentra centrada cerca de los picos cristalinos:  $\text{PdH}_{Tetra}$  ( $145^\circ$ ) y  $\text{PdH}_{Octa}$  ( $135.5^\circ$ ), aunque el pico de mayor altura se encuentra a la izquierda de los picos cristalinos causando un sesgo de la pBAD a la izquierda. Este máximo de la meseta ( $R_{3-max}$ ) está ubicado en  $134.6^\circ$ , y se encuentra muy cercano al pico  $\text{PdH}_{Octa}$  ( $135.5^\circ$ ), este pico forma un triángulo obtuso con lados de  $1.86 \text{ \AA}$  y  $2.78 \text{ \AA}$ , mientras que el lado opuesto al ángulo  $R_3$  tiene una longitud de  $4.30 \text{ \AA}$ , lo que coincide con el segundo pico de la bimodalidad de segundos vecinos ( $R_{2-2}$ ) en la pPDF para Pd-H.

Los múltiples picos en la pBAD H-Pd-Pd (D-Pd-Pd/T-Pd-Pd) en las figuras 4.22 y 4.23, se pueden relacionar con los múltiples picos entre la primera y segunda esfera de coordinación de la pPDF Pd-H (Figuras 4.11, 4.12a y 4.12b). Es decir, estos picos parecen representar átomos expulsados de la primera y segunda esfera de coordinación y que se deben colocar en algún punto intermedio, idea propuesta por el Dr. Ulises Santiago en su tesis de doctorado [86], y cuyo diagrama esquemático se actualizó en el presente trabajo (Ver figura 4.7), para incluir la bimodalidad de los segundos vecinos.

#### 4.2.4. Distribución de Ángulos Planos. Parcial para Pd-Pd-Pd

Por último, analizaremos la pBAD Pd-Pd-Pd que representa la estructura subyacente de paladio. Esta parcial es la que realiza el mayor aporte a la BAD total, su aporte es tan alto, que el pico secundario de la presente parcial rivaliza en tamaño con el pico más alto de las tres parciales anteriores.

Al igual que la parcial H(D/T)-Pd-Pd, esta parcial está compuesta por un pico primario alto y angosto, ubicado entre  $50^\circ$  y  $70^\circ$ , un segundo pico ancho y con una altura de la mitad del pico primario, ubicado entre  $80^\circ$  y  $130^\circ$ , y finalmente una meseta ubicada entre  $140^\circ$  y  $180^\circ$  (Fig. 4.24).

Como se puede observar en la figura 4.24 la altura general de la parcial Pd-Pd-Pd dis-

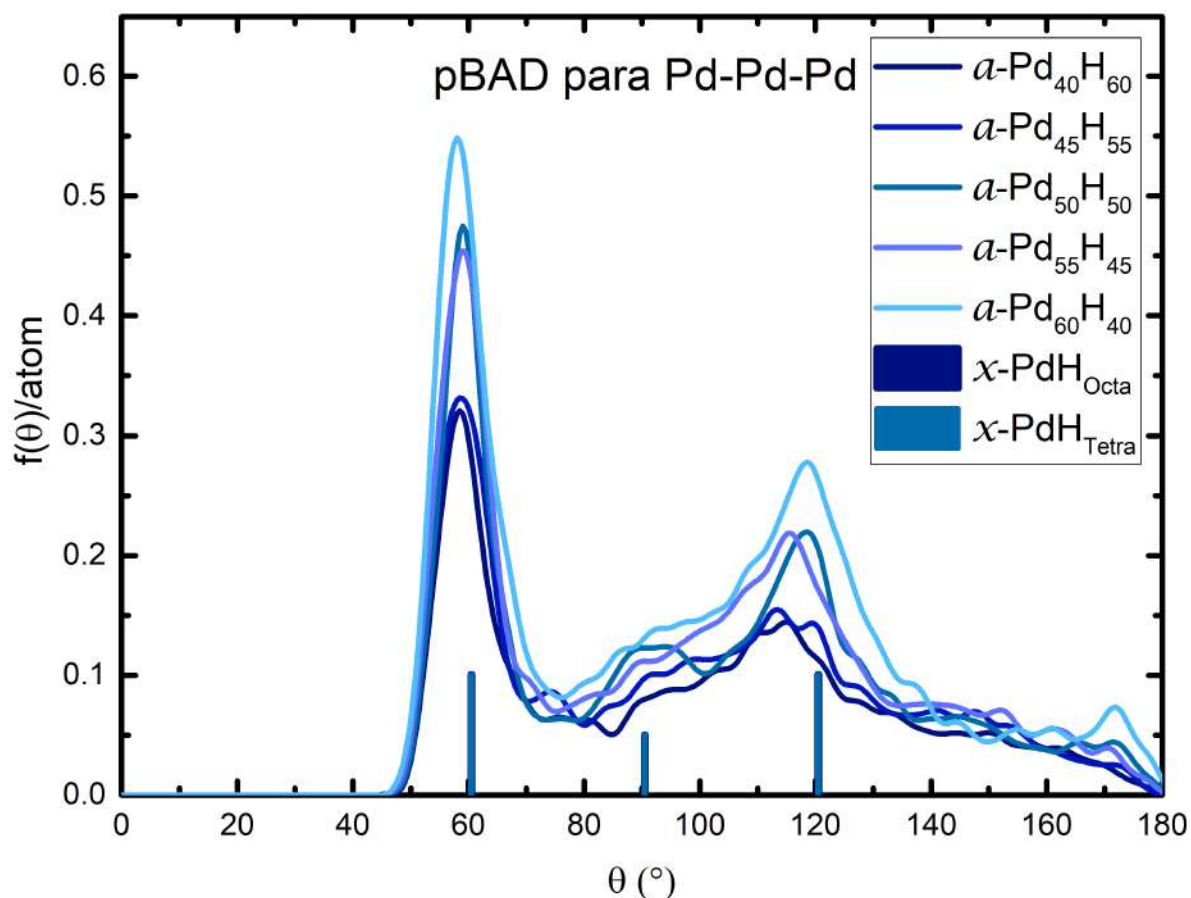


Figura 4.24: pBAD para Pd-Pd-Pd en las aleaciones PdH, amorfa y cristalina.

minuye conforme aumenta la concentración de hidrógeno. Este fenómeno es fácil de explicar, pues la cantidad de átomos de paladio en las muestras va disminuyendo conforme aumenta la concentración de hidrógeno.

El pico principal se encuentra alrededor de  $60^\circ$  y coincide con el primer pico de las BAD de las estructuras cristalinas. Es importante recordar que ambas estructuras cristalinas comparten una red fcc para el paladio y solo cambian las posiciones relativas de los hidrógenos en los sitios octaédricos para  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$  y  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$  y los hidrógenos en los sitios tetraédricos de la red fcc. Por tanto en el análisis de la parcial Pd-Pd-Pd no hay distinción entre la red octaédrica y la red tetraédrica.

El primer pico de pBAD Pd-Pd-Pd ( $R_1$ ) presenta un sesgo a la izquierda. Este pico representa triángulos equiláteros con tres paladios en los vértices y una longitud de  $2.78 \text{ \AA}$  por lado. Al deformar ligeramente un triángulo equilátero, acercando uno de los paladios a los otros dos paladios, esto causa que uno de los ángulos se vuelva mayor a  $60^\circ$ , mientras que los otros dos ángulos disminuirían por debajo de  $60^\circ$ . Por lo que estas deformaciones de los triángulos equiláteros explican el corrimiento a la izquierda y el sesgo en el primer pico.

Por otro lado, el segundo pico se encuentra constituido por una bimodalidad, un pico

Tabla 4.8: Posiciones de los picos de la pBAD para Pd-Pd-Pd

Aleación	$R_1$ [°]	$R_{2-1}$ [°]	$R_{2-2}$ [°]
$a$ -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	58.5	94.0	115.0
$a$ -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	58.5	90.5	113.0
$a$ -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	58.5	89.5	118.5
$a$ -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	58.0	94.5	115.5
$a$ -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	57.5	93.0	118.5
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	60.0	90.0	120.0
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	60.0	90.0	120.0
Aleación	$R_1$ [°]	$R_{2-1}$ [°]	$R_{2-2}$ [°]
$a$ -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	58.0	96.0	118.5
$a$ -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	58.5	94.0	117.5
$a$ -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	58.0	94.5	115.5
$a$ -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	58.5	96.5	118.0
$a$ -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	58.0	102.5	113.5
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	60.0	90.0	120.0
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	60.0	90.0	120.0
Aleación	$R_1$ [°]	$R_{2-1}$ [°]	$R_{2-2}$ [°]
$a$ -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	58.5	99.0	112.5
$a$ -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	58.5	99.5	109.5
$a$ -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	58.5	101.5	116.0
$a$ -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	59.0	98.5	117.5
$a$ -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	59.0	111.0	118.5
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	60.0	90.0	120.0
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	60.0	90.0	120.0

alto ubicado del lado derecho del segundo pico, ubicado en  $115.8 \pm 3^\circ$  y un pico secundario que asemeja una meseta ubicada del lado izquierdo ubicado en  $96.4 \pm 6^\circ$  (Tabla 4.8). Estos dos picos pueden estar relacionados con los picos cristalinos ubicados en  $90^\circ$  y  $120^\circ$ . Aunque tendríamos que indicar que casi todos los picos  $R_{2-1}$  se encuentran a la derecha de  $90^\circ$  y todos los picos  $R_{2-2}$  se encuentran a la izquierda de  $120^\circ$ .

El pico  $R_{2-1}$  ubicado en  $96.4^\circ$  corresponde a un triángulo isósceles con dos lados de  $2.78 \text{ \AA}$  de largo, y el lado opuesto al ángulo mide  $4.09 \text{ \AA}$ , esto corresponde al pico  $R_{Valle-2}$  de la pPDF para Pd-Pd, mientras que el pico  $R_{2-2}$  ubicado en  $115.8^\circ$  corresponde a un triángulo isósceles con dos lados de  $2.78 \text{ \AA}$  de largo, y el lado opuesto al ángulo mide  $4.72 \text{ \AA}$ , esto corresponde al primer pico de segundos vecinos  $R_{2-1}$  de la pPDF para Pd-Pd.

Finalmente tenemos una meseta, ubicada ente  $130^\circ$  y  $180^\circ$ ; está meseta no tiene ninguna equivalencia en la aleación cristalina. Pero tiene una protuberancia alrededor de  $150^\circ$  como se puede ver en las figuras 4.24 y 4.25.

Este pico ubicado alrededor de  $150^\circ$  corresponde a triángulos isósceles, sus dos lados

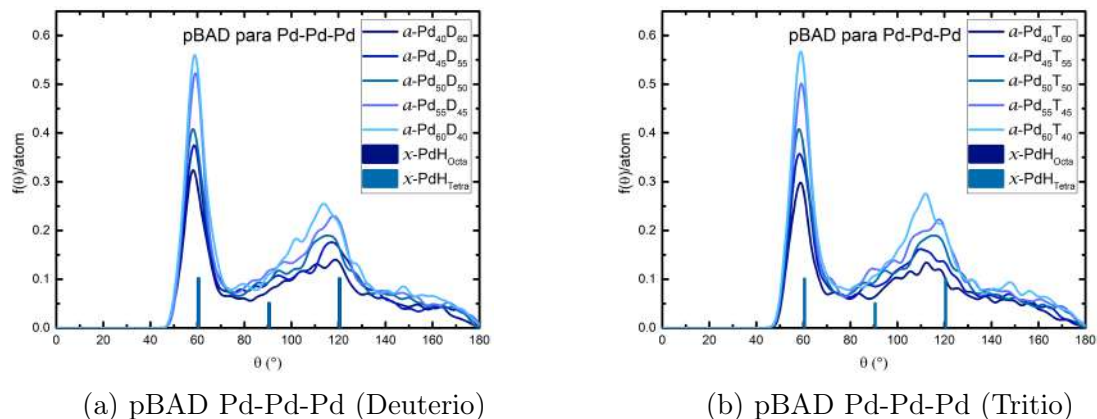


Figura 4.25: pBAD para Pd-Pd-Pd de las aleaciones PdD/PdT, amorfas y cristalinas

iguales miden 2.78 Å, mientras que el tercer lado, opuesto al ángulo de 150° mide 5.39 Å. Esta distancia coincide con el segundo pico de la segunda esfera de coordinación de pPDF para Pd-Pd (Tabla 4.1).

#### 4.2.5. Conclusiones para la distribución de ángulos planos

Todos los resultados de la sección 4.2 se presentan de manera predictiva, ya que hasta el momento de la escritura del presente trabajo no existen resultados experimentales con los que podamos comparar. Sin embargo, como se vio en la sección 3.3, el método *undermelt-quench* describe de manera adecuada la estructura de aleaciones amorfas ricas en paladio [80].

Al estudiar la pBAD para H-Pd-H y Pd-H-Pd pudimos identificar la presencia de tres picos cercanos a 90°, esta trimodalidad nos indica que tenemos estructura fina que no somos capaces de observar al solo estudiar la función de distribución de pares.

Por otro lado, en la pBAD para Pd-H-Pd podemos observar una ausencia total de ángulos por debajo de 70°, lo que implica que las aleaciones amorfas estudiadas carecen en su totalidad de deformaciones de la estructura PdH<sub>Tetra</sub>, ya que esta estructura presenta un pico preponderante en 35.5° y corresponde a los tetraedros formados por paladios en los vértices de una pirámide triangular con un hidrógeno en el centro de la pirámide (Figura 4.16).

La pBAD para H-Pd-Pd nos permitió entender los múltiples picos en la pPDF para Pd-H y de la cual no teníamos una equivalencia previamente estudiada en el grupo de trabajo. Cada uno de esos picos corresponde a átomos expulsados al espacio entre la primera y segunda esfera de coordinación.

### 4.3. Número de Coordinación de las aleaciones PdH

Para calcular el número de átomos en la primera esfera de coordinación, también llamado número de coordinación ( $CN$ ), se hizo uso de las pPDF calculadas en la sección 4.1 mediante el análisis hecho en la sección 2.1.2 y la sección 2.1.3. Los resultados se muestran en la tabla 4.9

Tabla 4.9: Número de coordinación para las aleaciones PdH(D/T)

Aleación	$CN_{Pd-Pd}$	$CN_{Pd-H}$
$a$ -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	11.04	5.34
$a$ -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	11.13	4.85
$a$ -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	11.39	4.52
$a$ -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	11.46	4.01
$a$ -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	11.56	3.61
Aleación	$CN_{Pd-Pd}$	$CN_{Pd-D}$
$a$ -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	11.14	5.00
$a$ -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	11.21	4.64
$a$ -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	11.41	4.29
$a$ -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	11.47	3.90
$a$ -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	11.54	3.60
Aleación	$CN_{Pd-Pd}$	$CN_{Pd-T}$
$a$ -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	10.88	5.00
$a$ -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	10.94	4.58
$a$ -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	11.09	4.22
$a$ -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	11.46	4.04
$a$ -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	11.50	3.65
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	12	6
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	12	6
$a$ -Pd <sub>100</sub>	12.37	-

Cabe señalar que para calcular los  $CN$  debemos elegir un radio de corte para la primera esfera de coordinación. El criterio usado en el presente trabajo es: el primer mínimo después del primer pico de la pPDF. Este no es el único criterio que existe para determinar el número de coordinación en los materiales amorfos, una discusión más detallada de los diferentes criterios se puede encontrar en el libro escrito por Y. Waseda [32], así como en el libro escrito por T. Egami y S. J. L. Billinge [34].

El  $CN$  del paladio cristalino es 12 y el del paladio amorfo es 12.37 [89]. Para las estructuras cristalinas de PdH el  $CN_{Pd-Pd}$  es de 12, debido a que el paladio conserva las posiciones de la red fcc del paladio cristalino. Para el caso de  $CN_{Pd-H}$ , el hidrógeno se mueve de los sitios octaédricos a los tetraédricos. Es decir, el número de enlaces Pd-H disminuye de 8 a 4 respectivamente. Sin embargo, como el número de hidrógenos en el sistema se duplica, el número  $CN_{Pd-H}$  permanece constante.



En el caso de las aleaciones amorfas PdH(D/T), se pueden observar dos tendencias en los números de coordinación. El  $CN_{Pd-Pd}$  es cercano a 11.0 para el 40% de paladio, y aumenta de manera monótona conforme la concentración de paladio aumenta, mientras que el  $CN_{Pd-H(D/T)}$  disminuye de manera monótona.

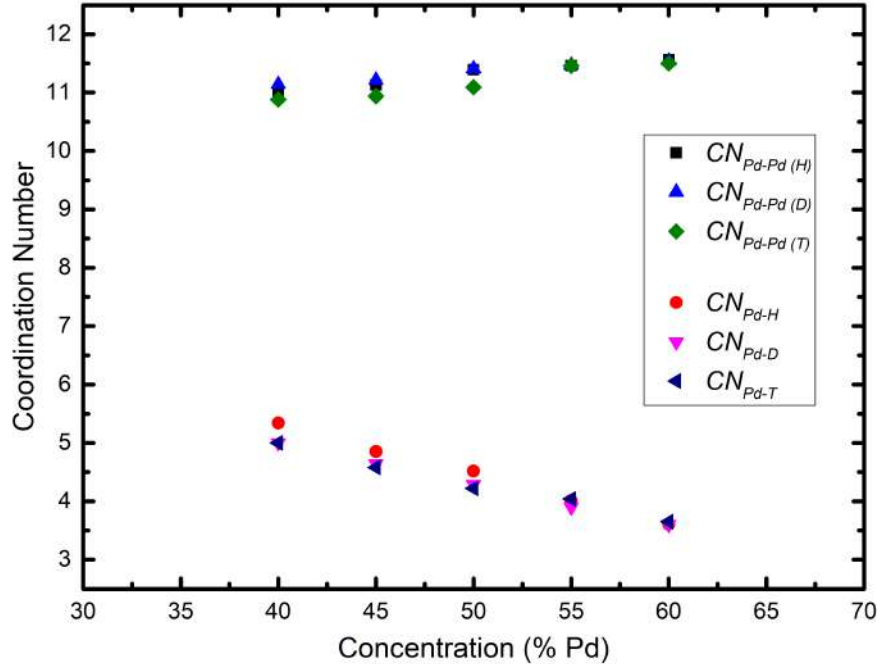


Figura 4.26: Número de coordinación contra concentración de paladio.

En la figura 4.26 se puede observar una tendencia lineal entre los  $CN$  y la concentración de paladio en las aleaciones PdH(D/T), al menos en la región estudiada. Para corroborar este comportamiento se hizo una regresión lineal, incluyendo todos los puntos de hidrógeno, deuterio y tritio, obteniendo como resultado:

$$CN_{Pd-Pd} = 10.2276 + 0.02166\xi, \quad (4.1)$$

$$CN_{Pd-H(D/T)} = 8.5308 - 0.08483\xi, \quad (4.2)$$

donde  $\xi$  es la concentración de paladio (% Pd).

Extrapolando las regresiones lineales a una concentración de paladio de 100% obtenemos que el  $CN_{Pd-Pd}$  es de 12.39, mientras que para el  $CN_{Pd-H(D/T)}$  sería de 0.01. Es decir, que tenemos un error del 1% comparado con los valores medidos para el paladio amorfo [89]. Por tanto, consideramos que la regresión lineal es un buen ajuste en la región estudiada, e incluso para las concentraciones ubicadas entre 60% y 100% de paladio.

Sin embargo, consideramos que para la región entre 0% y 40% de paladio un estudio más exhaustivo de dichas concentraciones es necesario. Debido a que la regresión lineal reportada en las ecuaciones (4.1) y (4.2), pudieran representar de forma inadecuada el número de coordinación de la aleación.

## 4.4. Icosaedros deformados

En las secciones 2.1.1 y 4.2 se discutió la posibilidad de que las aleaciones amorfas de paladio-hidrógeno tuvieran alguna reminiscencia cristalina o que fueran un estado transicional entre las dos estructuras cristalinas.

La forma de las parciales H-Pd-H y H-Pd-Pd solo pueden ser explicadas como deformaciones de la estructura  $\text{PdH}_{Tetra}$ , con algunas contribuciones de la estructura  $\text{PdH}_{Octa}$ . Por el contrario, la ausencia total de un pico en la estructura  $\text{PdH}_{Tetra}$  en la parcial Pd-H-Pd indicaría la ausencia total de la estructura  $\text{PdH}_{Tetra}$  y que la estructura predominante debería ser  $\text{PdH}_{Octa}$ .

Finalmente ninguna de las dos estructuras pueden explicar de manera total la parcial de Pd-Pd-Pd (Ambas estructuras cristalinas coinciden en sus BAD). Esta contradicción en las conclusiones individuales de las parciales conlleva a una conclusión más fuerte y es que ninguna de las estructuras cristalinas, incluyendo deformaciones, representa adecuadamente el sistema amorfo. Por tanto, es necesario estudiar otras opciones fuera de las que las estructuras cristalinas nos han ofrecido hasta ahora.

Dando un paso atrás, tenemos claro que existen 2 picos perfectamente bien determinados en la BAD total y que esos picos corresponden a una estructura tetraédrica con 4 átomos de paladio en los vértices y un átomo de hidrógeno en el centro (Fig. 4.5 y Fig. 4.16).

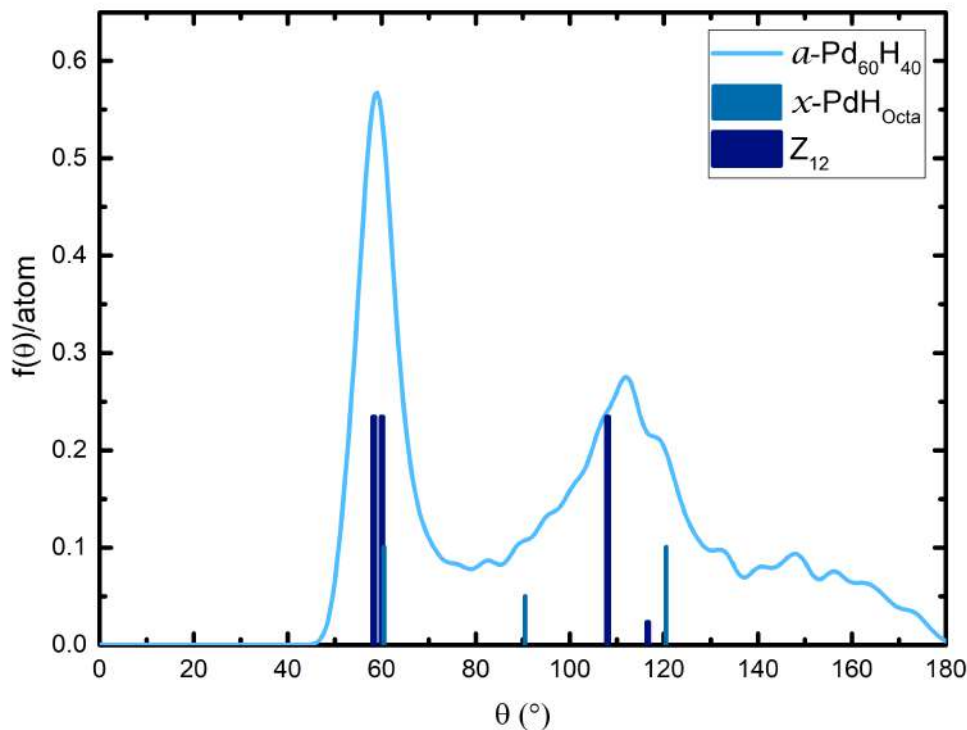


Figura 4.27: pBAD para Pd-Pd-Pd de la aleación PdH, amorfa y cristalina, comparada con los ángulos de un icosaedro regular  $Z_{12}$ .

En consecuencia debemos estudiar posibles estructuras que contengan subestructuras tetraédricas que cumplan con lo anterior. Y por suerte estas estructuras existen y han sido reportadas en el estudio de las funciones de correlación en materiales amorfos [90]. Una de estas posibles estructuras es la de icosaedros deformados.

Los icosaedros tienen el mismo número de coordinación que la red fcc (12 primeros vecinos), y pueden explicar la forma de la pBAD para Pd-Pd-Pd como se muestra en la figura 4.27. Diversos estudios existen sobre los icosaedros en los metales amorfos en bulto (BMG, por sus siglas en inglés) [91]. En específico se realizaron estudios sobre los icosaedros deformados para las aleaciones CuZr por parte del Dr. J. Galvan-Colín como parte de su proyecto doctoral [17, 18].

Al comparar la pBAD para Pd-Pd-Pd amorfa para las aleaciones PdH (PdD/PdT) con la de los icosaedros perfectos, podemos observar que el pico principal ubicado en  $56.4^\circ$  concuerda en altura y posición con los dos picos para los icosaedros, los cuales están en  $57^\circ$  y  $60^\circ$ . Al mismo tiempo, el pico secundario ubicado en  $114.3^\circ$  concuerda casi de manera exacta con el pico secundario de los icosaedros que se ubica en  $108.5^\circ$ .

# CAPÍTULO 5

---

## Propiedades electrónicas y vibracionales

---

En este capítulo se presentan las propiedades electrónicas y vibracionales calculadas para las diferentes concentraciones estudiadas de las aleaciones amorfas de paladio-hidrógeno, paladio-deuterio y paladio-tritio, así como las propiedades magnéticas del paladio amorfo.

Para analizar las propiedades electrónicas se decidió hacer uso de la densidad de estados electrónicos. Y para el estudio de las propiedades vibracionales se decidió hacer uso de la densidad de estados vibracionales.

Para poder obtener estos resultados se utilizó también el código CASTEP incluido en la suite de Materials Studio [49]. Para esta corrida en todos los casos se usaron las celdas finales obtenidas mediante el método descrito en el capítulo 3 y analizadas en el capítulo 4.

### 5.1. Densidad de Estados Electrónicos

Muchas de las propiedades electrónicas de los sólidos cristalinos dependen en gran medida de la relación de dispersión  $E(k)$ . Sin embargo, en los materiales amorfos resulta imposible obtener esta relación. Debido a que el espacio recíproco está compuesto por un solo punto, el punto gamma.

En consecuencia de este colapso del espacio recíproco, la relación de dispersión pierde todo sentido cuando hablamos de materiales amorfos. Aunque esto no implica que no se pueda calcular la relación de dispersión de un amorfo. En cambio, lo que obtendríamos es que en lugar de tener una gráfica de bandas como en el caso de los cristales tendríamos tan solo una gran cantidad de niveles energéticos todos ellos en el punto gamma, tantos como sean necesarios para poder colocar los electrones del sistema en estos niveles.

Por fortuna, la mayoría de las propiedades electrónicas se pueden calcular mediante la densidad de estados electrónicos  $N(E)$ , y aunque si bien ésta fue definida originalmente en términos de la relación de dispersión. La densidad de estados electrónicos se puede calcular aún cuando  $E(K)$  no sea accesible.

Para el cálculo de la densidad de estados se usó el módulo CASTEP contenido en la suite *Materials Studio*, con los parámetros descritos en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: **Parámetros para la densidad de estados electrónicos**

Opción	Valor por defecto	Valor usado
task	ElectronicSpectroscopy	ElectronicSpectroscopy
spectral_task	BandStructure	BandStructure
xc_functional	PBE	PBESOL
spin_polarized	false	true
spin	0	204
opt_strategy	Default	Speed
cut_off_energy	270 eV	300.0 eV
grid_scale	1.5	2.0
fine_grid_scale	2.0	2.0
elec_energy_tol	5.00e-005	5.00e-008
max_scf_cycles	100	100
fix_occupancy	false	false
nextra_bands	-	196
smearing_width	0.00eV	0.10 eV
spin_fix	7	6
spectral_bands	0	1200
spectral_eigenvalue_tol	1.00e-05 eV	1.00e-05 eV
pdos_calculate_weights	false	true
spectral_write_eigenvalues	false	true

Una vez obtenidos los resultados del módulo CASTEP se suavizaron los resultados mediante un filtro FFT de 3 puntos. Debido a que la densidad de estados electrónicos es una cantidad extensiva y depende del número de electrones en el sistema, fue necesario normalizar la densidad de estados electrónicos a una cantidad que nos pudiera permitir comparar diferentes sistemas con un diferente número de átomos. Por tanto, se decidió normalizar la densidad de estados dividiendo el resultado obtenido entre el número de átomos en el sistema (256 átomos).

El motivo de elegir esta normalización es que ha dado buenos resultados para comparar diferentes sistemas estudiados con anterioridad en el grupo de trabajo, como lo es el bismuto amorfo contra bismuto cristalino[87], capas 2D de bismuto [92], bismuto bajo presión [93], la aleación amorfa CuBi [94].

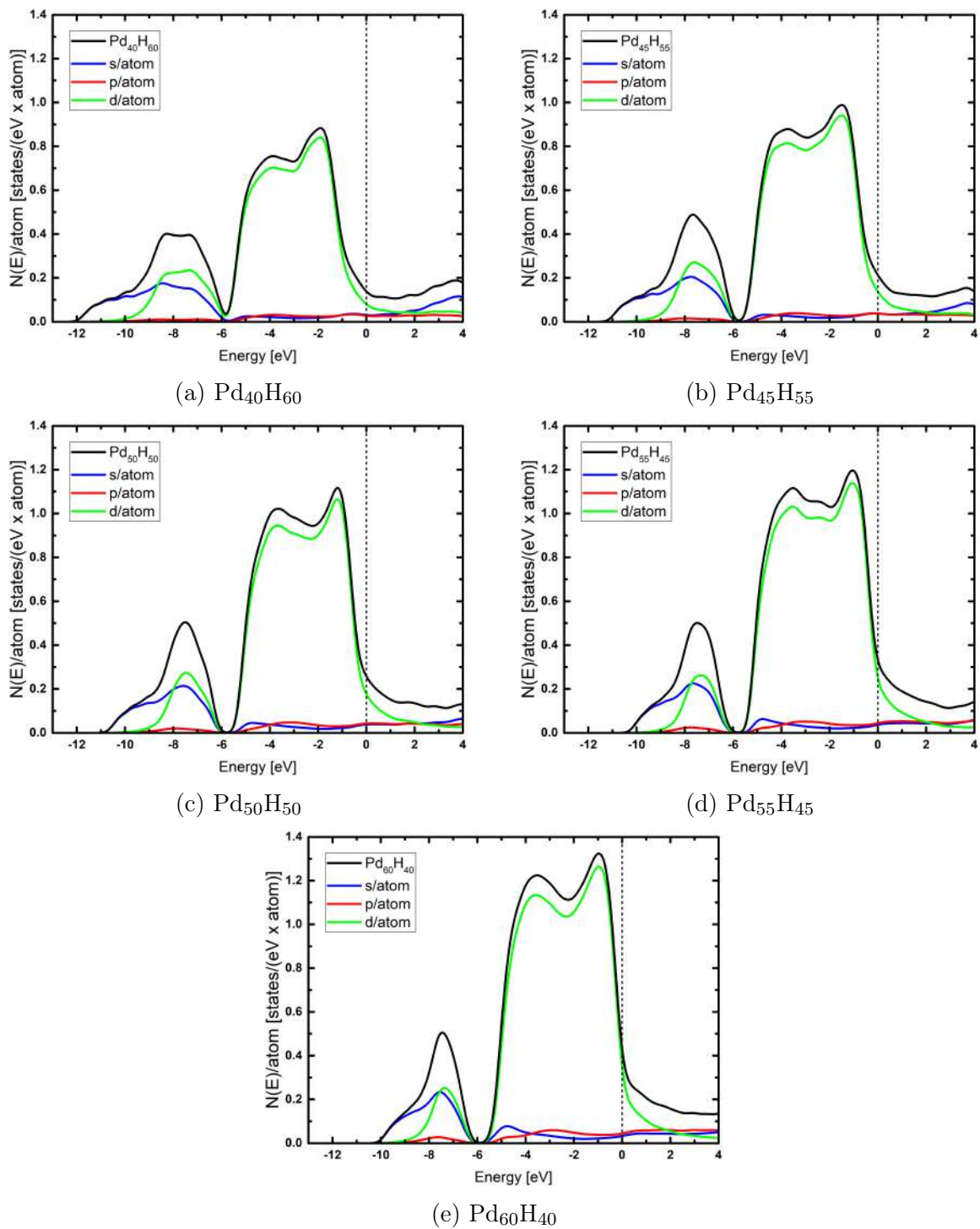


Figura 5.1: Densidad de estados electrónicos de la aleación PdH.

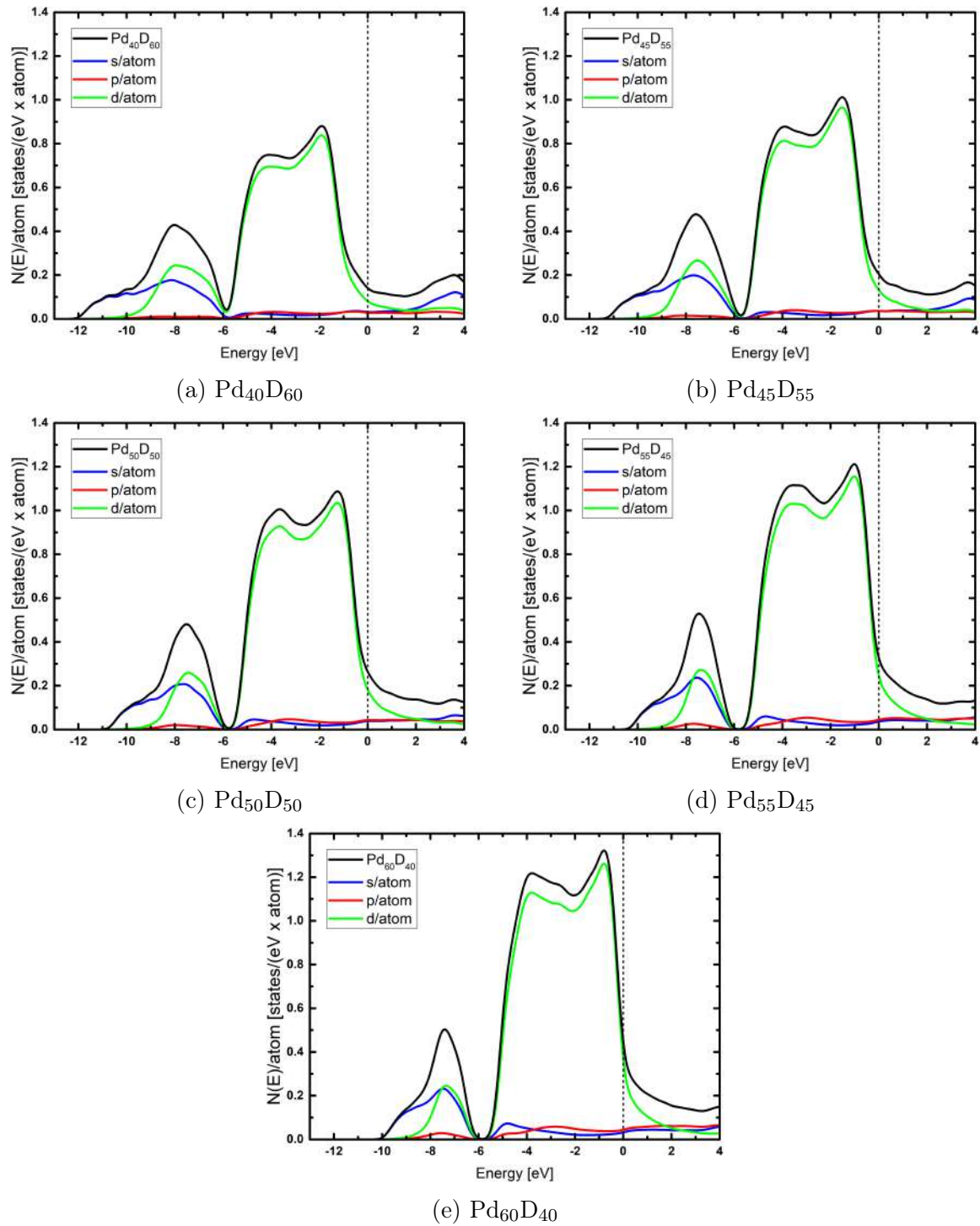


Figura 5.2: Densidad de estados electrónicos de la aleación PdD.

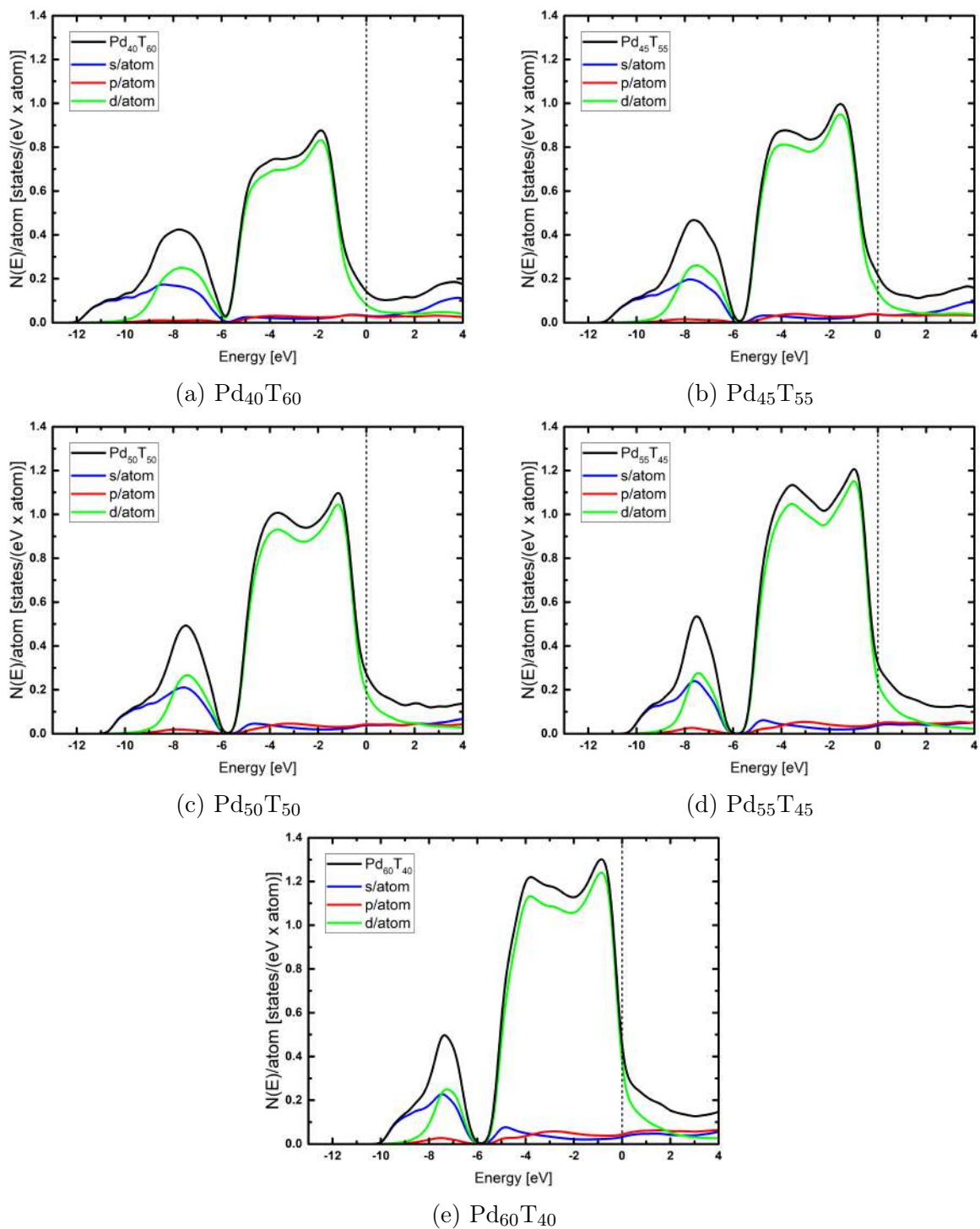


Figura 5.3: Densidad de estados electrónicos de la aleación PdT.



### 5.1.1. Densidad de estados electrónicos para las fases cristalinas de PdH

Al igual que para las aleaciones amorfas PdH, PdD y PdT se estudió la eDoS para las fases cristalinas, PdH<sub>Octa</sub> y PdH<sub>Octa</sub>, cuyas estructuras se pueden ver en la figura 3.1a, los cálculos se realizaron mediante el módulo CASTEP dentro de la suite de Materials Studio. Con exactamente los mismos parámetros descritos en la tabla 5.1. Los resultados se muestran en las figuras 5.4 y 5.5.

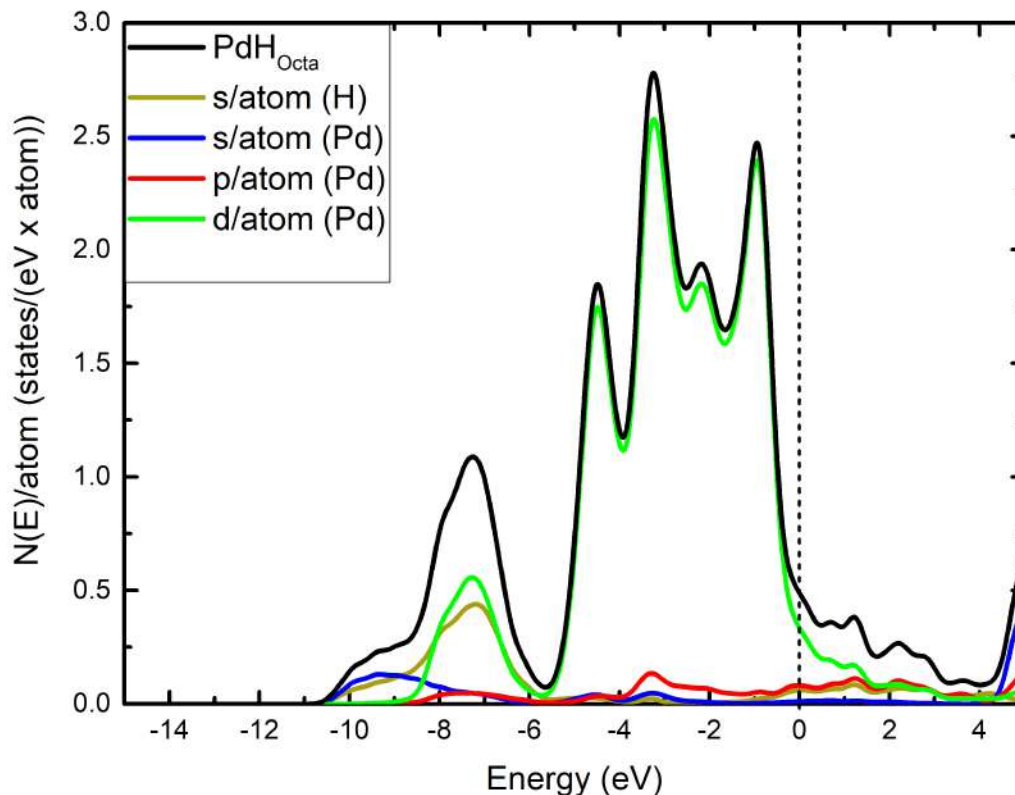


Figura 5.4: eDoS total y parciales para la fase cristalina PdH<sub>Octa</sub>

Como se puede observar en la figura 5.4, la  $N(E)$  está compuesta por dos bandas la primera de ella va desde -10 eV y se extiende hasta -6 eV, tradicionalmente esta banda está relacionada con la banda 1s del hidrógeno, pero como podemos observar tenemos un aporte del mismo tamaño de la banda 4d del paladio. Sobre todo podemos observar que la banda 5s y 5p del paladio no están vacías, como si sucede en los estados atómicos correspondientes.

Posteriormente tenemos una banda principal ubicada desde -6 eV y que se extiende por encima del nivel de Fermi. Tradicionalmente esta banda se relacionaba exclusivamente con la banda 4d del paladio, pero como podemos observar en la figura 5.4, existe una pequeña aportación de la banda 1s del hidrógeno, así como de las bandas 5s y 5p del paladio. La densidad de estados por átomo en el nivel de Fermi es de  $0.98 \frac{\text{states}}{\text{eV} \cdot \text{atom}}$ .

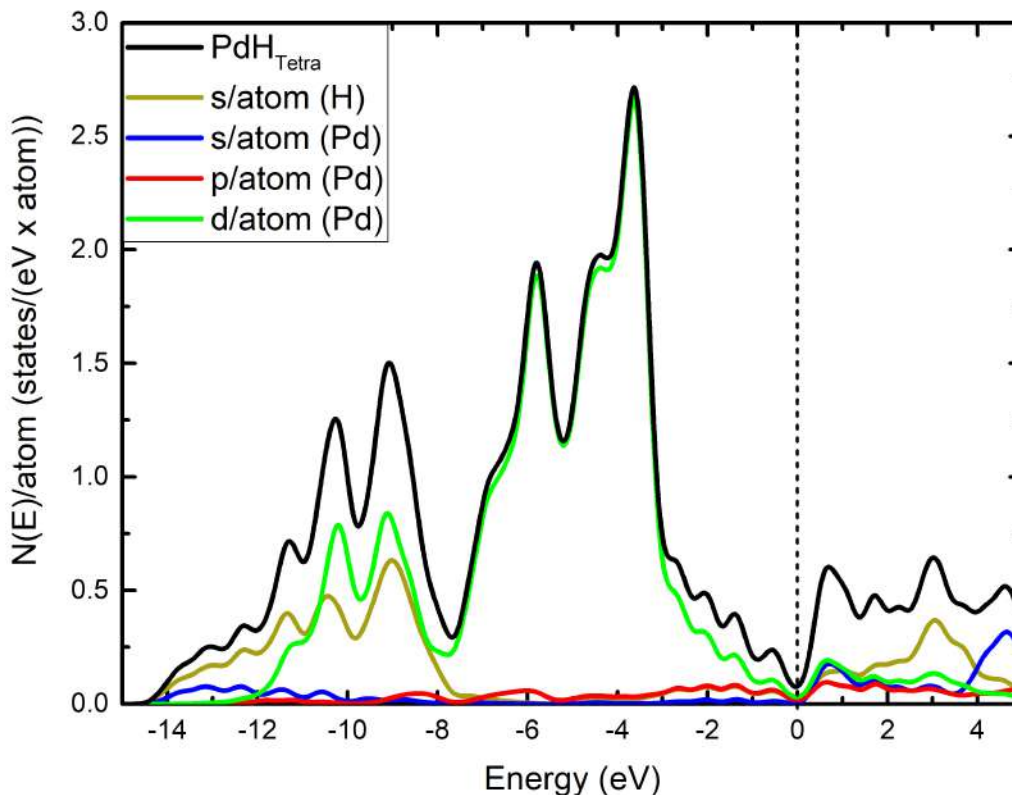


Figura 5.5: eDoS total y parciales para la fase cristalina  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$

La eDoS total y parciales para la estructura  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$  se muestra en la figura 5.5, se puede observar un corrimiento generalizado a la izquierda de todas las bandas con respecto a la eDoS para  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$ .

La eDoS está compuesta por dos bandas principales, la primera va de -14 eV hasta -8 eV. Esta banda está compuesta principalmente por la banda 1s de hidrógeno y la banda 4d del paladio. A diferencia de  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$ , esta banda tiene una clara bimodalidad con los picos ubicados en -10.5 eV y -9.1 eV.

La segunda banda está compuesta casi de manera exclusiva por la banda 4d de paladio con una pequeña contribución de la banda 5p del paladio. Se extiende desde -8 eV, hasta -3 eV. Posteriormente tenemos una ladera que baja a un mínimo cercano a cero a nivel de Fermi. La densidad de estados por átomo en el nivel de Fermi es de  $0.15 \frac{\text{states}}{\text{eV} \cdot \text{atom}}$ .

La principal diferencia es que la estructura  $\text{PdH}_{\text{Tetra}}$  presenta una pseudo-brecha a nivel de Fermi, similar al Bismuto I [1, 67, 87]. Esta pseudo-brecha debe reflejarse en sus propiedades como: Superconductividad, conductividad eléctrica, calor específico electrónico ya que muchas de estas propiedades dependen directamente del número de estados en el nivel de Fermi. Al mismo tiempo, la eDoS en el nivel de Fermi ( $N(E_F)$ ) está compuesta exclusivamente por las bandas 4d y 5p del paladio. Mientras que en la fase  $\text{PdH}_{\text{Octa}}$ , el nivel de Fermi tiene participación de la banda 1s del hidrógeno y 5s del paladio.

### 5.1.2. Densidad de estados electrónicos total

Para el análisis de la densidad de estados electrónicos (eDoS, por sus siglas en inglés), se decidió normalizar las eDoS dividiendo entre el número de átomos en la celda. Esta normalización ha permitido en el grupo analizar las diferentes fases cristalinas del bismuto, con diferentes estructuras e incluso diferente número de átomos, dando muy buenos resultados al comparar con las estructuras y propiedades reportadas en la literatura [67, 92, 93, 94, 95].

En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 podemos observar la eDoS total para PdH, PdD y PdT respectivamente. En estas figuras se aprecia que la principal contribución a la eDoS total es de la banda 4d del paladio (en verde), con una aportación del 85 % a la total (en promedio). En segundo nivel de importancia tenemos la contribución de la banda s, con una aportación del 12 % a la total (en promedio), y finalmente tenemos un pequeño aporte de la banda p del paladio con un 3 % de aportación a la total.

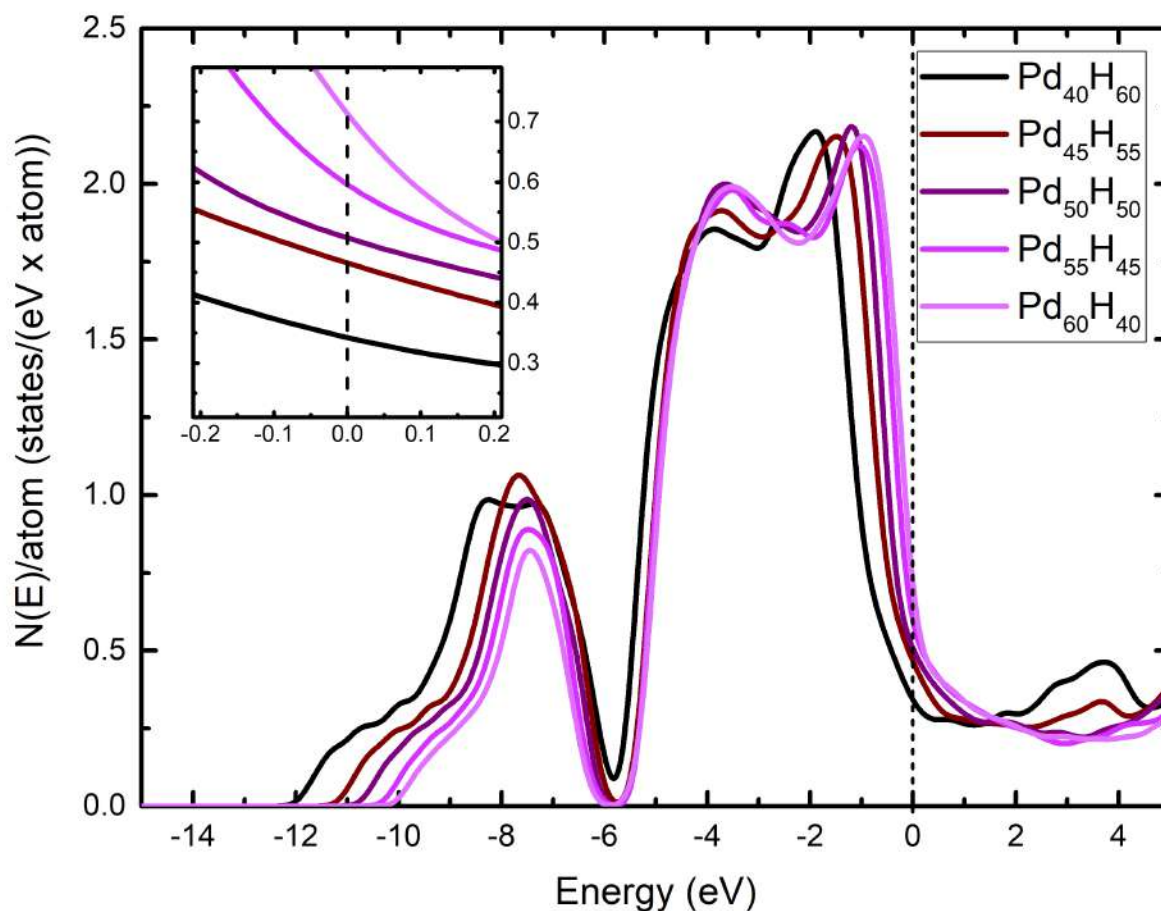
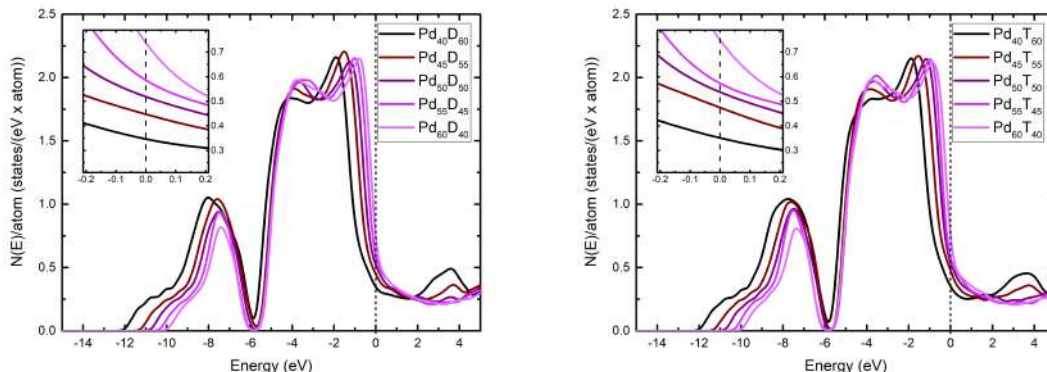


Figura 5.6: eDoS total para las aleaciones PdH.

En la figura 5.6 es posible observar que la eDoS total está formada por dos bandas. La primera se encuentra entre -12 eV y se extiende hasta -6 eV. Esta primera banda se solía identificar como la banda 1s del hidrógeno en la literatura [29]. No obstante, en artículos recientes se ha reportado una contribución a este pico del orbital 5s del paladio [82, 89].

Asimismo se observa participación de la banda 4d del paladio en la estructura PdH<sub>Octa</sub> [96].



(a) eDoS total para las aleaciones PdD.

(b) eDoS total para las aleaciones PdT.

Figura 5.7: eDoS total para las aleaciones paladio-deuterio y paladio-tritio. La semejanza con la eDoS para paladio-hidrógeno es de notar.

La segunda banda inicia en la brecha ubicada en -6 eV y se extiende por encima del nivel de Fermi. Debido a que se utiliza DFT para el cálculo de la eDoS, y que DFT es una teoría del estado base no debemos confiar en los niveles energéticos superiores al nivel de Fermi (Sección 2.2). Por tal motivo se tomó la decisión de cortar las gráficas en 5 eV por encima del nivel de Fermi. La segunda banda está compuesta principalmente por la banda 4d del paladio [29] y existe un aporte pequeño, aunque no despreciable de la banda sp del paladio-hidrógeno [82, 96].

En la figura 5.7 el comportamiento de la eDoS es prácticamente el mismo para las aleaciones de hidrógeno, deuterio y tritio. Y no existe algún cambio apreciable en la forma, tamaño o posición de las crestas en las bandas debidas a la sustitución de hidrógeno por deuterio/tritio. Debido a la complejidad de las bandas de la eDoS total, el estudio de cada cresta se dejará para el análisis de cada una de las parciales.

Finalmente, uno de los aspectos electrónicos más importantes para las propiedades del sistema es el número de estados a nivel de Fermi  $N(E_F)$ , por lo que se reporta el número de estados al nivel de Fermi para cada una de las aleaciones estudiadas en la tabla 5.2.

Como podemos ver en la tabla 5.2, la máxima varianza entre el número de estados a nivel de Fermi es menor al 3%, por lo que también en esta propiedad descartamos alguna clase de comportamiento isotópico y la diferencia entre corridas se debe a que las estructuras no son exactamente las mismas. Aunque, son equivalentes entre ellas como se estudió en el capítulo 4.

La segunda cosa que se puede notar es que la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi aumenta conforme la concentración de paladio en la muestra aumenta. Con un mínimo de  $0.31 \frac{\text{electrons}}{\text{eVatom}}$  que es aproximadamente el doble que el Bismuto I [87], hasta llegar a  $0.71 \frac{\text{electrons}}{\text{eVatom}}$ , que es 1.5 veces la del Bismuto IV [93]. Es además aproximadamente la mitad que el paladio amorfo y un tercio del paladio cristalino [89].

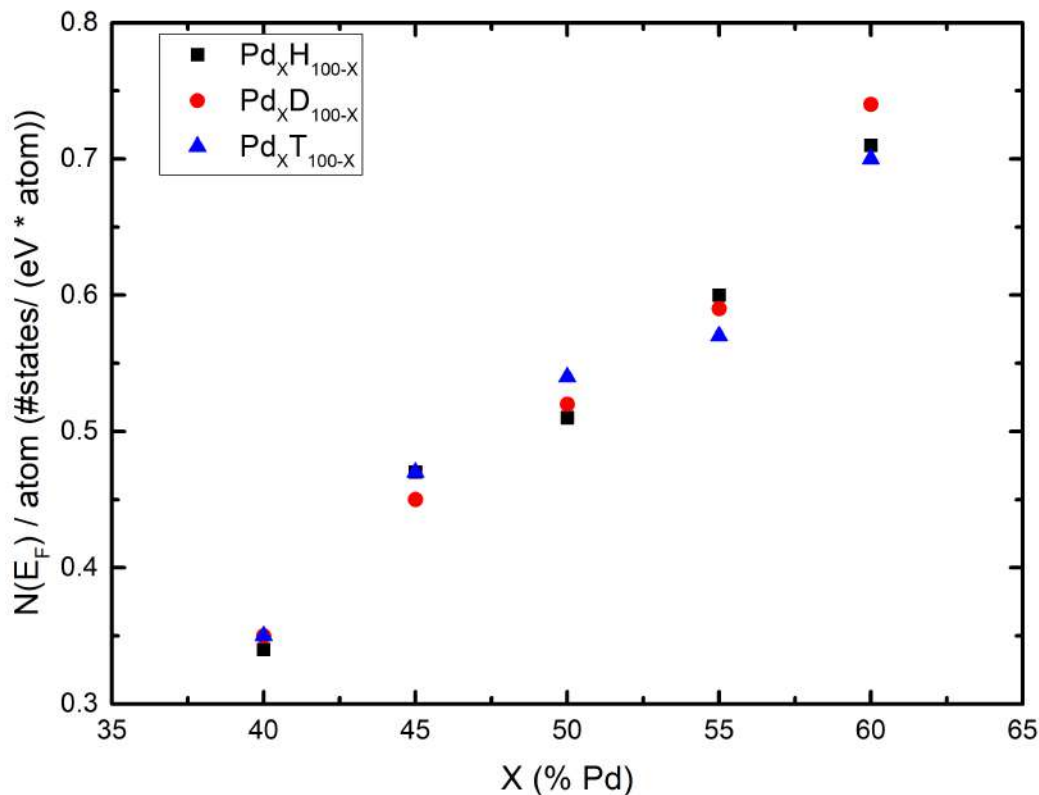


Figura 5.8:  $N(E_F)$  contra concentración de paladio, para las aleaciones amorfas PdH, PdD y PdT.

En el caso de la superconductividad, que es proporcional a la exponencial de la densidad de estados en el nivel de Fermi, la  $T_C$  debería aumentar de manera drástica [95]. Sin embargo, los experimentos hechos en las fases cristalinas demuestran que la  $T_C$  superconductura disminuye conforme aumenta la concentración del paladio, a pesar de que el nivel de Fermi esté aumentando [97, 98, 99].

En la figura 5.8 podemos observar que existe un comportamiento lineal para la densidad de estados en el nivel de Fermi, aunque parece que las concentraciones para 40% y 60% de paladio se salen del comportamiento lineal y le dan una forma de S a la gráfica. Es necesario realizar más estudios con un mayor número y rango de concentraciones para poder confirmar si el comportamiento en forma de S se mantiene, o en su defecto fue causado solo por fluctuaciones de la simulación.

Finalmente, podemos observar que no existe ninguna tendencia debida al cambio de átomos de hidrógeno por sus isótopos (deuterio y tritio). Todos los cambios parecen ser debidos a las fluctuaciones de la simulación.

Tabla 5.2: Densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi.

Aleación	$N(E_F)$ [ $\frac{electrons}{eVatom}$ ]
$a$ -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	0.34
$a$ -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	0.47
$a$ -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	0.51
$a$ -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	0.60
$a$ -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	0.71
$a$ -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	0.35
$a$ -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	0.45
$a$ -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	0.52
$a$ -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	0.59
$a$ -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	0.74
$a$ -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	0.35
$a$ -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	0.47
$a$ -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	0.54
$a$ -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	0.57
$a$ -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	0.7
$a$ -Pd <sub>100</sub>	1.77
$x$ -Pd <sub>100</sub>	2.18
$x$ -PdH <sub>Octa</sub>	0.98
$x$ -PdH <sub>Tetra</sub>	0.15



### 5.1.3. Densidad parcial: 4d (Pd). Teorema de momentos

Iniciaremos por analizar la banda 4d del paladio. Como se vió en la sección 5.1.2, la banda 4d del paladio representa más del 80 % de la eDoS en todo el espectro energético de la banda, incluido el nivel de Fermi. La banda 4d del paladio cristalino es una banda ubicada entre -6 eV y llega hasta 1 eV por encima del nivel de Fermi. La banda cuenta con 4 crestas principales ubicadas en -4.64 eV, -2.63 eV, -1.31 eV y -0.12 eV [96]. La cercanía de la 4ta cresta con el nivel de Fermi es responsable del sobresaliente número de estados en el nivel de Fermi,  $2.18 \frac{\text{electrons}}{\text{eV atom}}$ , aún comparándolo con otros metales de transición como son el cobre, la plata y el oro o incluso el mismo paladio amorfo [89].

Por otro lado, el paladio amorfo es una banda rectangular que se extiende desde -6.5 eV hasta 1.5 eV por encima del nivel de Fermi (Figura 5.1). Presenta sólo una cresta principal en  $-1.1 \pm 0.2$  eV mientras que las otras 3 crestas desaparecen por causa del suavizado que toman las propiedades en los amorfos[87, 89].

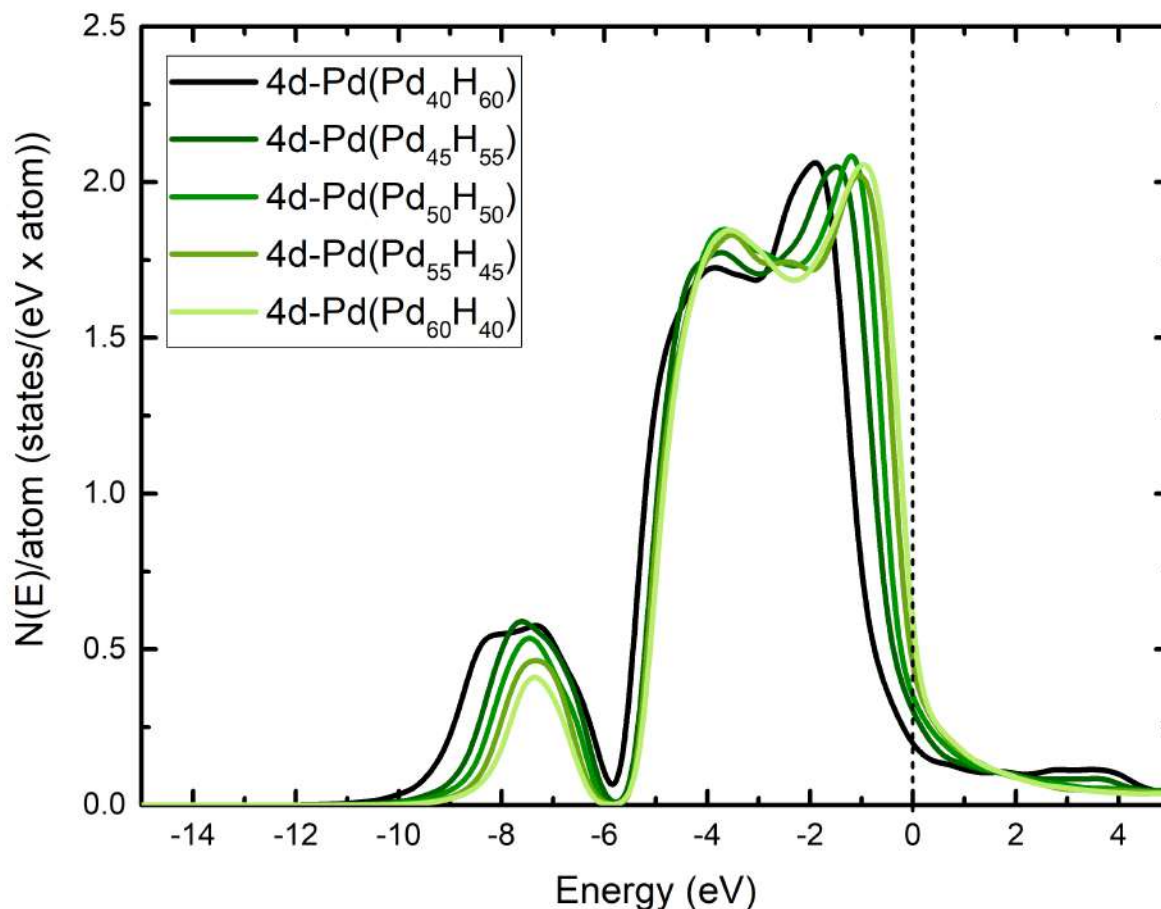


Figura 5.9: eDoS parcial para la banda 4d del paladio amorfo (*a*-PdH).

Para el estudio de la banda d en metales se suele usar el modelo de Friedel [36]. El modelo supone que la banda d de la eDoS se puede simplificar como un rectángulo de ancho  $W$  y altura  $10/W$ , como puede ser el caso del paladio amorfo [89] y la aleación amorfa PdSi [81].

En cambio, la banda 4d del paladio en la aleación PdH(D/T), no está compuesta por una sola banda rectangular, como podemos observar en la figura 5.9. La eDoS 4d de la aleación  $a$ -PdH está compuesta por dos bandas. La banda principal se encuentra ubicada entre -6eV y se extiende por encima de 1.0 eV arriba del nivel de Fermi. Tiene una forma semi rectangular y asemeja las encontradas en el paladio amorfo [89] y las aleaciones amorfas PdSi [81].

En consecuencia es necesario estudiar si el modelo de Friedel para la banda d de metales se aplica a la banda 4d de las aleaciones  $a$ -PdH,  $a$ -PdD y  $a$ -PdT. En el modelo de Friedel, las propiedades como la energía de cohesión ( $E_{coh}$ ), el modulo de bulto ( $B$ ), y otras de las propiedades derivadas de la eDoS dependen directamente del valor de  $W$ , calculado de la siguiente ecuación:

$$\mu^{(2)} = \int_{\epsilon_d - W/2}^{\epsilon_d + W/2} (E - \epsilon_d)^2 \frac{1}{W} dE = \frac{W^2}{12}. \quad (5.1)$$

En la ecuación (5.1) el  $\mu^{(2)}$  es el segundo momento de la banda d calculada mediante el método de Cyrot-Lackmann [100, 101, 102, 103]. Dado que el segundo momento es:

$$\mu^{(2)} = Z\beta^2, \quad (5.2)$$

donde  $Z$  es el número de coordinación de los átomos de la banda (en nuestro caso  $Z = CN_{Pd-Pd}$ ), y  $\beta$  es la energía de salto para los electrones en la banda (que en el caso de la banda d es  $dd\sigma$ ), podemos reescribir  $W$  como:

$$W = \sqrt{12\mu^{(2)}} = \sqrt{12Z}|\beta|. \quad (5.3)$$

El número de coordinación ( $CN_{Pd-Pd}$ ) fue calculado en la sección 4.3. De modo que es necesario calcular el segundo momento de la banda d ( $\mu^{(2)}$ ), o la integral de salto  $\beta$ . Debido a que  $\beta$  es una función que depende de la distancia y el número de los vecinos. El proceso de calcular  $\beta$  tendría que repetirse para cada uno de los enlaces de cada uno átomos de cada una de las 15 muestras. Por tanto se decidió calcular los primeros cinco momentos (cero al cuarto) para cada una de las muestras. Los resultados se muestran en la tabla 5.3.

Para calcular el momento de orden  $n$  usamos la ecuación:

$$\mu^{(n)} = \int_{Banda} (E - \epsilon_d)^n N(E) dE, \quad (5.4)$$

donde  $\epsilon_d$  es el centro de gravedad de la banda d [36].

Para poder realizar el cálculo de los momentos de orden superior ( $n \geq 2$ ); primero se normalizó la densidad de estados, dividiendo entre el momento de orden cero ( $\mu^{(0)}$ ), posteriormente para encontrar el centro de gravedad de la banda se calculó el momento de orden uno ( $\mu^{(1)} = \epsilon_d$ ), para finalmente usar la ecuación (5.4).



Tabla 5.3: Momentos para la aleación PdH(D/T)

Aleación	$\mu^{(0)}$ [electrons]	$\mu^{(1)}$ [eV]	$\mu^{(2)}$ [eV <sup>2</sup> ]	$\mu^{(3)}$ [eV <sup>3</sup> ]	$\mu^{(4)}$ [eV <sup>4</sup> ]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	9.14	-3.77	4.56	-7.97	63.09
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	9.13	-3.35	4.10	-7.24	54.57
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	9.12	-3.14	3.76	-6.51	49.02
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	9.10	-2.96	3.50	-5.51	42.69
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	9.09	-2.82	3.24	-3.44	35.59
Aleación	$\mu^{(0)}$ [electrons]	$\mu^{(1)}$ [eV]	$\mu^{(2)}$ [eV <sup>2</sup> ]	$\mu^{(3)}$ [eV <sup>3</sup> ]	$\mu^{(4)}$ [eV <sup>4</sup> ]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	9.13	-3.79	4.55	-7.81	62.42
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	9.14	-3.36	4.08	-7.19	54.17
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	9.11	-3.15	3.76	-6.25	47.82
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	9.11	-2.94	3.46	-5.54	43.34
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	9.09	-2.80	3.23	-4.64	36.79
Aleación	$\mu^{(0)}$ [electrons]	$\mu^{(1)}$ [eV]	$\mu^{(2)}$ [eV <sup>2</sup> ]	$\mu^{(3)}$ [eV <sup>3</sup> ]	$\mu^{(4)}$ [eV <sup>4</sup> ]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	9.13	-3.76	4.59	-7.96	63.19
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	9.13	-3.36	4.10	-7.14	54.38
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	9.11	-3.11	3.77	-6.41	48.61
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	9.11	-2.97	3.48	-5.53	42.66
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	9.09	-2.81	3.22	-4.59	36.44
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	9.18	-3.03	3.46	-5.61	41.30
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	9.28	-5.67	5.92	-9.15	94.41

Primero, se analiza el momento de orden cero ( $\mu^{(0)}$ ). El momento de orden cero está relacionado con el número de electrones en la banda 4d del paladio. Como se puede observar en la tabla 5.3, en promedio se tienen  $9.115 \pm 0.025$  electrones por átomo en la banda 4d. En contraste con el paladio atómico cuya configuración electrónica es [Kr]4d<sup>10</sup>.

Existe una posible disminución en  $\mu^{(0)}$  conforme aumenta la concentración del paladio, pero el mayor cambio en  $\mu^{(0)}$  es menor a 0.3% del valor total. Por consiguiente, no podemos asegurar que existe una tendencia a disminuir el número de electrones en la banda 4d conforme aumenta la concentración de paladio.

En segundo lugar se estudia el momento de orden uno ( $\mu^{(1)}$ ). El  $\mu^{(1)}$  es el centro de gravedad de la banda. Como podemos observar de manera cuantitativa en la tabla 5.3 el centro de gravedad se desplaza hacia el nivel de Fermi (0 eV), conforme la concentración de paladio aumenta. Esta misma tendencia se puede observar de manera gráfica en la figura 5.9, donde la banda 4d se desplaza a la derecha. Este comportamiento concuerda con lo observado en paladio puro el cual tiene su máximo muy cerca del nivel de Fermi.

En tercer lugar, el momento de orden dos ( $\mu^{(2)}$ ) está relacionado con el momento de inercia de la banda. Y al igual que en el caso del momento inercial de masa (en mecánica newtoniana),  $\mu^{(2)}$  está relacionado con qué tan lejos se extiende la distribución desde el centro de masa. Mediante la ecuación (5.1) podemos calcular el ancho de la banda, los resultados se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Parámetros del modelo de Friedel para la banda 4d.

Aleación	$\beta$ [eV]	$W$ [eV]	S
$a$ -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	-0.643	7.40	1.36
$a$ -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	-0.606	7.01	1.48
$a$ -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	-0.572	6.72	1.67
$a$ -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	-0.552	6.48	1.78
$a$ -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	-0.529	6.24	2.03
Aleación	$\beta$ [eV]	$W$ [eV]	S
$a$ -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	-0.641	7.39	1.36
$a$ -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	-0.605	7.00	1.49
$a$ -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	-0.573	6.72	1.65
$a$ -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	-0.550	6.44	1.80
$a$ -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	-0.529	6.23	1.89
Aleación	$\beta$ [eV]	$W$ [eV]	S
$a$ -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	-0.647	7.42	1.34
$a$ -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	-0.612	7.01	1.50
$a$ -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	-0.580	6.73	1.66
$a$ -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	-0.551	6.42	1.80
$a$ -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	-0.529	6.22	1.88

En la tabla 5.4 podemos ver que el ancho de la banda 4d ( $W$ ) en el modelo de Friedel cambia de  $7.40 \pm 0.02eV$  para la concentración de 40 % de paladio, hasta  $6.23 \pm 0.01eV$  para la concentración de 60 % de paladio. Un cambio de 16 % en el rango estudiado y casi la mitad del cambio se observa entre la concentración de 40 % de paladio y la de 45 %. Este cambio abrupto puede estar relacionado con alguna de las propiedades electrónicas. Esta compresión en el ancho de la banda 4d del paladio se puede observar de manera gráfica en la figura 5.10.

En cuarto lugar estudiaremos el momento de orden tres ( $\mu^{(3)}$ ). El  $\mu^{(3)}$  está relacionado con el sesgo de la distribución. Es decir, que la distribución se encuentra cargada de manera oblicua a alguno de los dos lados con respecto al centro de gravedad de la banda  $\mu^{(1)}$ . Cuando  $\mu^{(3)}$  es mayor que cero, la banda se carga a la izquierda del centro de gravedad. En nuestro caso  $\mu^{(3)}$  es menor que cero. En consecuencia la banda 4d del paladio debe presentar un sesgo a la derecha del centro de gravedad. Esto puede apreciarse en la figura 5.9 y la figura 5.10.

En quinto lugar estudiaremos el parámetro  $S$ . Propuesto por Cyrot-Lackmann [101], este parámetro es una recopilación de la información de los momentos de orden: dos, tres y cuatro, y está calculado mediante la ecuación:

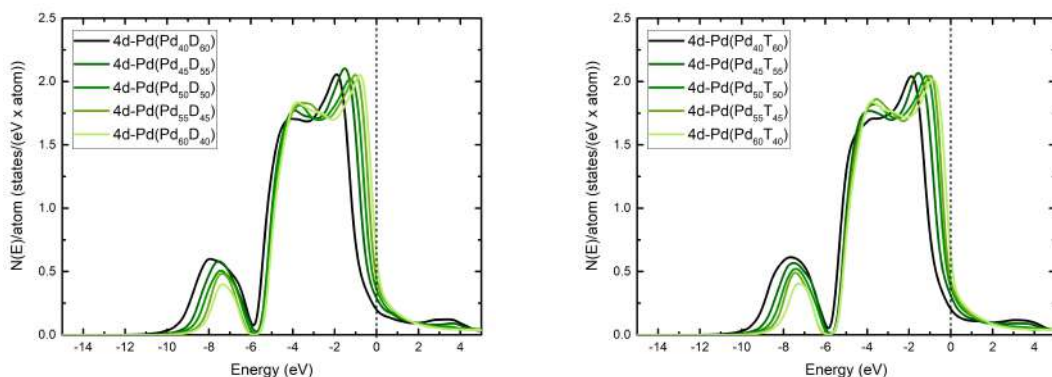
$$S = \frac{\mu^{(4)}\mu^{(2)} - (\mu^{(2)})^3 - (\mu^{(3)})^2}{(\mu^{(2)})^3}. \quad (5.5)$$

Cuando el parámetro  $S$  es menor que 2 ( $S < 2$ ), la banda debe presentar una bimodalidad, cosa que podemos observar gráficamente en las figura 5.9 y la figura 5.10.

El mínimo de la modalidad se encuentra en  $-6.0 \pm 0.1$  eV y no parece existir un cambio en la posición para el cambio de isótopo en la aleación.

Finalmente estudiaremos la integral de salto ( $\beta$ ). Como se puede observar en la tabla 5.4,  $\beta$  va desde  $-0.643 \pm 0.004$  eV para la concentración de 40 % de paladio, hasta  $-0.529 \pm 0.001$  eV para la concentración de 60 % de paladio. Y en todos los casos el cambio en la integral de salto debido al efecto isotópico es menor al 1 %. Por tanto podemos descartar un efecto importante en los enlaces debido al cambio de isótopo en la aleación. Este parámetro concuerda en magnitud con el determinado por Cyrot-Lackmann [102] para el paladio puro en su fase cristalina, siendo  $\beta = -0.6eV$ .

Para terminar podemos observar que el uso del teorema de momentos es una herramienta fundamental en el estudio de la banda 4d del paladio en la aleación PdH(D/T), ya que nos permite describir de manera cuantitativa el comportamiento de la banda 4d conforme cambia la concentración de paladio en la aleación.



(a) eDoS banda 4d del paladio (PdD).

(b) eDoS banda 4d del paladio (PdT).

Figura 5.10: eDoS para 4d en las aleaciones paladio-deuterio y paladio-tritio.

En la figura 5.10 podemos observar que no existe ningún efecto significativo causado por el cambio de hidrógeno por sus isótopos. Y como podemos ver en las tablas 5.3 y 5.4, la diferencia entre los diferentes momentos y parámetros es menor al 1 %.

### 5.1.4. Densidad de estados electrónicos parcial: 1s (H/D/T)

Como se ve en la sección 5.1.2, la segunda parcial en importancia para la eDoS en las aleaciones PdH(D/T) es la banda 1s del hidrógeno (deuterio/tritio). Ya que aporta en promedio el 12% de los electrones a la eDoS total.

Esta banda se compone por un pico principal ubicado desde -12.0 eV hasta -6.0 eV con un valle que baja casi hasta cero en -6.0 eV. Posteriormente la banda presenta una meseta que se extiende desde -6.0 eV y hasta al menos 4.0 eV por encima del nivel de Fermi, como podemos observar en la figura 5.11.

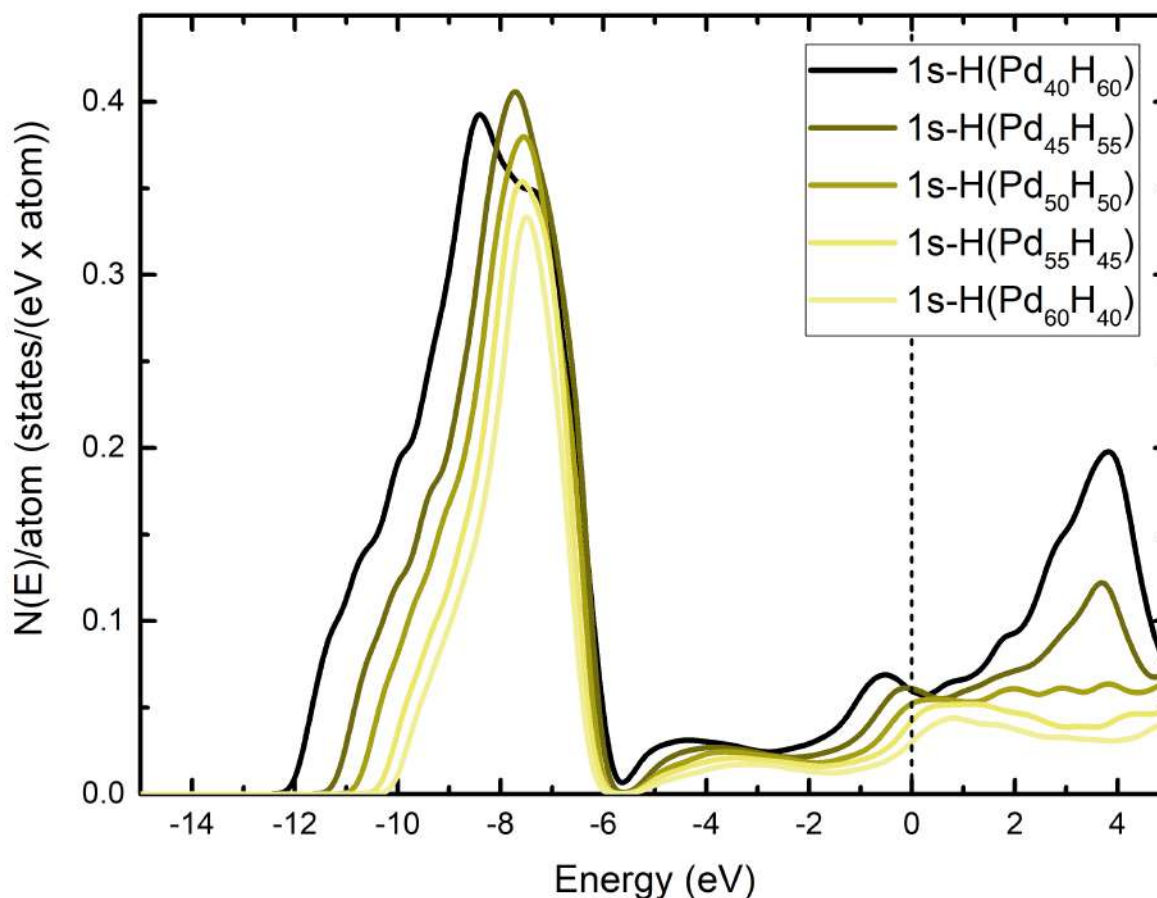


Figura 5.11: eDoS parcial para la banda 1s del hidrógeno (PdH).

En la sección 5.1.3 se hizo uso extensivo del teorema de momentos propuesto por Cyrot-Lackmann [100, 101, 102] para el estudio de la banda d en metales. Este mismo estudio se puede repetir para la banda s [104], con la gran diferencia que en el caso de la banda s no existe la aproximación por una banda rectangular por medio del modelo de Friedel.

Para la banda s Cyrot-Lackmann propone que la banda debe ser simétrica [36, 104]. Sin embargo, en la figura 5.11 podemos observar que existe un sesgo a la derecha del centro de gravedad de la cresta principal en la banda.

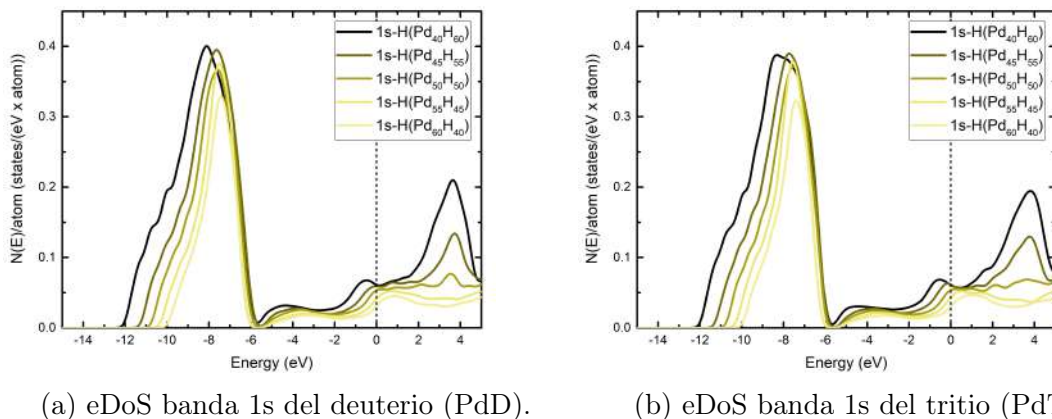


Figura 5.12: eDoS para la banda 1s de las aleaciones paladio-deuterio y paladio-tritio.

Gaspard *et al.* estudia el sesgo en la banda s, mediante el uso del teorema de momentos de Cyrot-Lackmann, logrando reproducir los resultados experimentales para varios semiconductores amorfos [105].

### 5.1.5. Densidad de estados electrónicos parcial: Banda sp de $\alpha$ -PdH

Las últimas dos parciales en importancia son las bandas s y p del paladio. La banda p aporta 3.9 % de la eDoS total, mientras que la banda s aporta el 3.6 % de la eDoS total. En la figura 5.13 podemos observar que ambas concuerdan con la suposición de Friedel para la banda sp. La banda sp de los metales de transición se puede ver como una densidad plana que se extiende por ambos lados de la banda 4d [36].

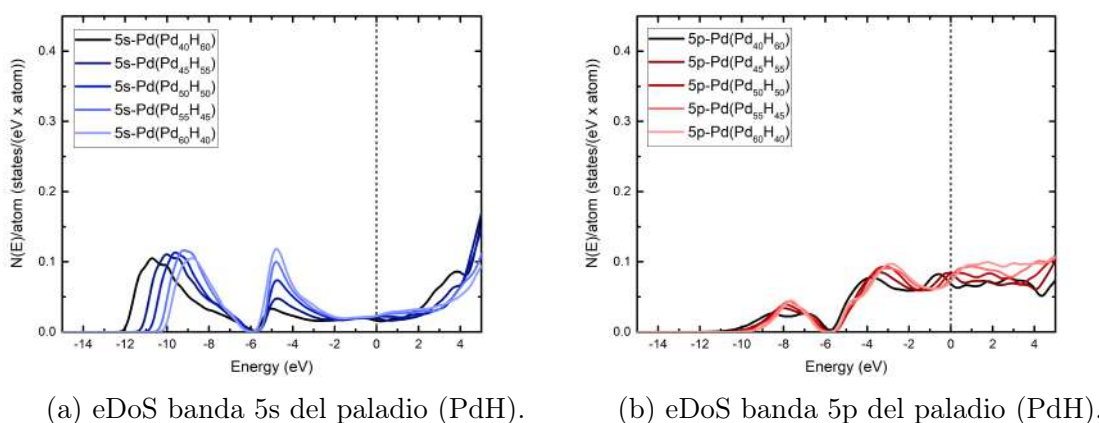
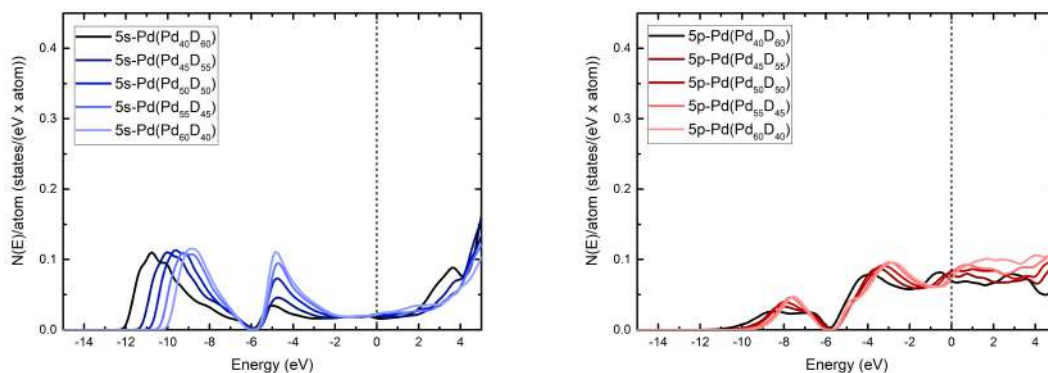


Figura 5.13: eDoS parciales 5s y 5p de paladio para las aleaciones PdH

La configuración atómica del paladio es  $[\text{Kr}]4d^{10}$  [106, 107]. Por tanto, no debe sorprender que la banda 4d del paladio aporte más del 80 % de la eDoS total. Asimismo se espera que la banda sp del paladio sea muy pequeña.

Durante un largo tiempo la comunidad científica reportaba que la eDoS de la aleación PdH estaba formada exclusivamente por dos bandas: La principal era la 4d del paladio ubicada entre -6 eV por debajo del nivel de Fermi y hasta arriba del nivel de Fermi. Y una banda secundaria 1s del hidrógeno ubicada entre -11 eV hasta -6 eV por debajo del nivel de Fermi, como se ha discutido en las secciones 5.1.3 y 5.1.4.

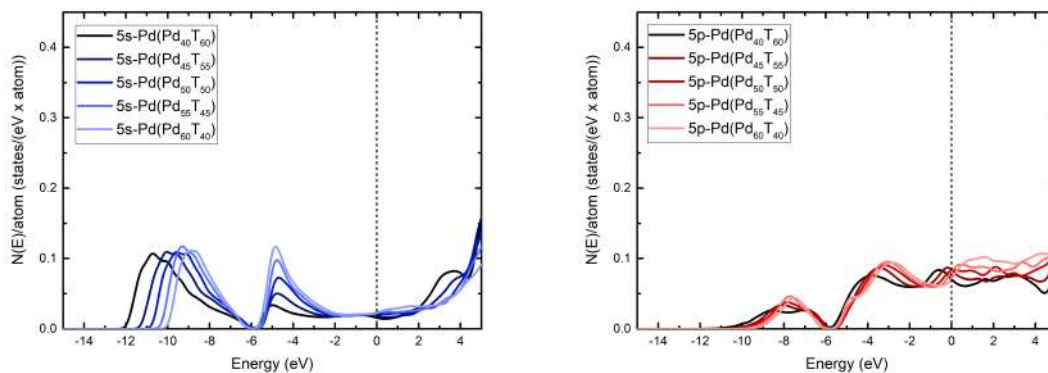
No obstante, en años recientes se ha discutido la posibilidad de que la aleación PdH presente una banda sp causada por alguna clase de hibridación con los orbitales 1s del hidrógeno. Esta contribución a la banda sp del hidrógeno la podemos encontrar en el presente trabajo y es observable en las figuras 5.13, 5.14 y 5.15, donde se muestra la contribución del paladio.



(a) eDoS parcial 5s del paladio (PdD).

(b) eDoS parcial 5p del paladio (PdD).

Figura 5.14: eDoS parciales 5s y 5p de paladio para las aleaciones PdD



(a) eDoS parcial 5s del paladio (PdT).

(b) eDoS parcial 5p del paladio (PdT).

Figura 5.15: eDoS parciales 5s y 5p de paladio para las aleaciones PdT

Como se puede observar en las figuras 5.11 y 5.13, el comportamiento de la parcial 5s y 5p del paladio, así como la parcial 1s del hidrógeno son muy similares. Todas están compuestas por dos bandas principales, un pico bien definido y casi simétrico ubicado entre -12 eV y hasta -6 eV, seguido de una banda casi plana de una forma casi rectangular.

Por consiguiente se decidió estudiar las tres parciales de manera conjunta mediante el teorema de momentos [36, 100, 103, 104]. Los resultados se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5: Momentos de la banda sp para la aleación PdH(D/T)

Aleación	$\mu^{(0)}$ (1s H) [electrons]	$\mu^{(0)}$ (5s Pd) [electrons]	$\mu^{(0)}$ (5p Pd) [electrons]	$\mu^{(1)}$ (sp band) [eV]	$\mu^{(2)}$ (sp band) [eV <sup>2</sup> ]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	1.56	0.42	0.44	-7.00	9.78
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	1.27	0.44	0.43	-6.58	8.76
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	1.04	0.45	0.43	-6.30	8.34
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	0.84	0.47	0.43	-6.01	7.93
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	0.69	0.48	0.43	-5.76	7.70
Aleación	$\mu^{(0)}$ (1s D) [electrons]	$\mu^{(0)}$ (5s Pd) [electrons]	$\mu^{(0)}$ (5p Pd) [electrons]	$\mu^{(1)}$ (sp band) [eV]	$\mu^{(2)}$ (sp band) [eV <sup>2</sup> ]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	1.56	0.42	0.47	-7.01	9.86
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	1.27	0.43	0.43	-6.61	8.65
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	1.03	0.46	0.44	-6.28	8.35
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	0.84	0.47	0.43	-6.00	7.93
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	0.68	0.48	0.43	-5.75	7.53
Aleación	$\mu^{(0)}$ (1s T) [electrons]	$\mu^{(0)}$ (5s Pd) [electrons]	$\mu^{(0)}$ (5p Pd) [electrons]	$\mu^{(1)}$ (sp band) [eV]	$\mu^{(2)}$ (sp band) [eV <sup>2</sup> ]
<i>a</i> -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	1.56	0.42	0.44	-6.99	9.78
<i>a</i> -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	1.27	0.44	0.43	-6.57	8.86
<i>a</i> -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	1.03	0.46	0.43	-6.27	8.32
<i>a</i> -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	0.85	0.47	0.43	-6.02	7.96
<i>a</i> -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	0.68	0.48	0.43	-5.74	7.56
<i>x</i> -PdH <sub>Octa</sub>	1.02	0.42	0.40	-6.43	6.98
<i>x</i> -PdH <sub>Tetra</sub>	2.19	0.30	0.43	-8.88	12.62

En primer lugar, el número de electrones en la banda 1s del hidrógeno disminuye conforme disminuye la concentración de hidrógeno (Tabla 5.5). En específico, para la concentración 50 %-50 % podemos ver que existen 1.03 electrones para el hidrógeno mientras que existen 10.00 electrones para el paladio repartidos en 9.12 en la banda 4d, 0.45 en la banda 5s y 0.43 en la banda 5p (Tabla 5.3 y Tabla 5.5).

En segundo lugar, podemos observar un ligero incremento de 0.05 electrones en la banda 5s conforme disminuye la concentración de hidrógeno de 60 % a 40 % (Tabla 5.5). Este incremento concuerda con la disminución de 0.05 electrones de la banda 4d del paladio (Tabla 5.3). En tercer lugar, podemos observar que la banda 5p del paladio no presenta prácticamente ninguna variación a lo largo de las concentraciones estudiadas y tiene un llenado de  $0.43 \pm 0.01$  electrones en la banda.

En último lugar, el primer momento de la banda sp ( $\mu^{(1)}$ ) nos muestra que el centro de gravedad de la banda se está desplazando a la derecha desde  $-7.00 \pm 0.01$  eV para la concentración de 60 % de hidrógeno, hasta  $-5.75 \pm 0.01$  eV para la concentración de 40 % de hidrógeno. Al mismo tiempo, el segundo momento ( $\mu^{(2)}$ ) proporcional al ancho de la distribución disminuye de  $9.81 \pm 0.06$  eV<sup>2</sup> para la concentración de 60 % de hidrógeno, hasta  $-7.60 \pm 0.10$  eV<sup>2</sup> para la concentración de 40 % de hidrógeno.



En las figuras 5.11, 5.12, 5.13a, 5.14a y 5.15a podemos observar que las bandas 1s del hidrógeno y 5s del paladio se desplazan a la derecha, al mismo tiempo que su ancho disminuye. Con lo que se confirma el resultado cuantificado con el teorema de momentos en la tabla 5.5. La banda 5p no cambia ni de tamaño ni posición para ninguna de las concentraciones estudiadas en el presente trabajo (Fig. 5.13b, Fig. 5.14b, Fig. 5.15b).

Finalmente, existen tres razones preponderantes que nos hicieron sospechar sobre una posible existencia de magnetismo en las aleaciones PdH(D/T): La primera es que existe un llenado parcial de la banda 4d en el paladio (Tabla 5.3); La segunda es la proximidad del paladio con los elementos que presentan magnetismo en la naturaleza en la tabla periódica (Fe, Co, Ni); Y la tercera, fue el reciente descubrimiento sobre surgimiento de magnetismo en el paladio amorfo puro [89].

No obstante, el resultado para el momento magnético total en todas las muestras resultó ser de  $1 \times 10^{-6} \mu_B$ . Es decir,  $0.00 \pm 0.01 \mu_B$  por átomo, mientras que para el paladio amorfo puro, se predijo  $0.48 \pm 0.05 \mu_B$  por átomo. Inclusive se intentó introducir un campo magnético inicial en la muestra, mediante el keyword de Spin con un valor de  $100 \mu_B$  y el resultado fue el mismo. Por tanto, nos atrevemos a decir que las aleaciones *a*-PdH, *a*-PdD y *a*-PdT son diamagnéticas en el rango de 40% a 60% de H(D/T). Este resultado concuerda con el resultado obtenido de manera experimental para las aleaciones PdH y PdD cristalinas [28].

Tabla 5.6: **Parámetros del modelo de Friedel para la banda sp**

Aleación	$\beta$ [eV]	$W$ [eV]	S
Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	-1.379	10.83	0.95
Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	-1.364	10.25	0.86
Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	-1.394	10.00	0.78
Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	-1.431	9.75	0.71
Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	-1.496	9.61	0.68
Aleación	$\beta$ [eV]	$W$ [eV]	S
Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	-1.385	10.88	1.18
Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	-1.355	10.19	0.89
Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	-1.395	10.01	0.78
Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	-1.431	9.75	0.72
Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	-1.479	9.51	0.68
Aleación	$\beta$ [eV]	$W$ [eV]	S
Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	-1.379	10.83	0.94
Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	-1.371	10.31	0.86
Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	-1.393	9.99	0.78
Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	-1.434	9.77	0.71
Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	-1.482	9.52	0.69

En la tabla 5.6 podemos observar la integral de salto ( $\beta$ ), la cual fue calculada usando la ecuación (5.2), El ancho de banda según el modelo de Friedel ( $W$ ), calculado por medio de la ecuación (5.1) y el parámetro S obtenido de la ecuación (5.5).



## 5.2. Surgimiento de magnetismo en paladio amorfo

Por lo que se refiere a las propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas PdSi, estudiadas en la sección 3.3, así como las aleaciones amorfas PdH, PdD y PdT, estudiadas en la sección 5.1, presentan un momento magnético por átomo (MM) de  $0.00 \pm 0.01 \mu_B$ .

La aleación PdSi es diamagnética, tanto para su fase cristalina, como su fase amorfa [3, 108]. Por otro lado todos los estudios de las propiedades magnéticas de la aleación PdH y PdD en su forma cristalina muestran que la susceptibilidad magnética del cristal disminuye conforme el hidrógeno (deuterio) aumenta en la aleación [28]. Así pues, los resultados para las aleaciones PdSi, PdH, PdD y PdT concuerdan con las mediciones experimentales para las propiedades magnéticas.

El paladio en su forma cristalina, a presión atmosférica y temperatura ambiente es paramagnético con una de las susceptibilidades magnéticas más altas de los metales de transición [109]. En estudios de primeros principios de la fase cristalina sometida a una presión negativa [110], y el trabajo experimental con nanoclusters [111] indican que estas muestras de paladio presentan propiedades magnéticas. Asimismo, el paladio presenta el parámetro de Stoner más alto dentro de los metales de transición que no son ferromagnéticos [112], esto hace el estudio de las propiedades magnéticas del paladio amorfo un tema interesante dentro del proyecto.

Para la fabricación de las celdas amorfas se hizo uso del método *undermelt-quench* descrito en la sección 3.2 partiendo de 3 celdas de 216 átomos en la estructura inestable del diamante, con la misma densidad que el paladio cristalino ( $12 \frac{g}{cm^3}$ ). Con una temperatura máxima de 1500 K, un tiempo de paso de 5fs y 300 pasos en total.

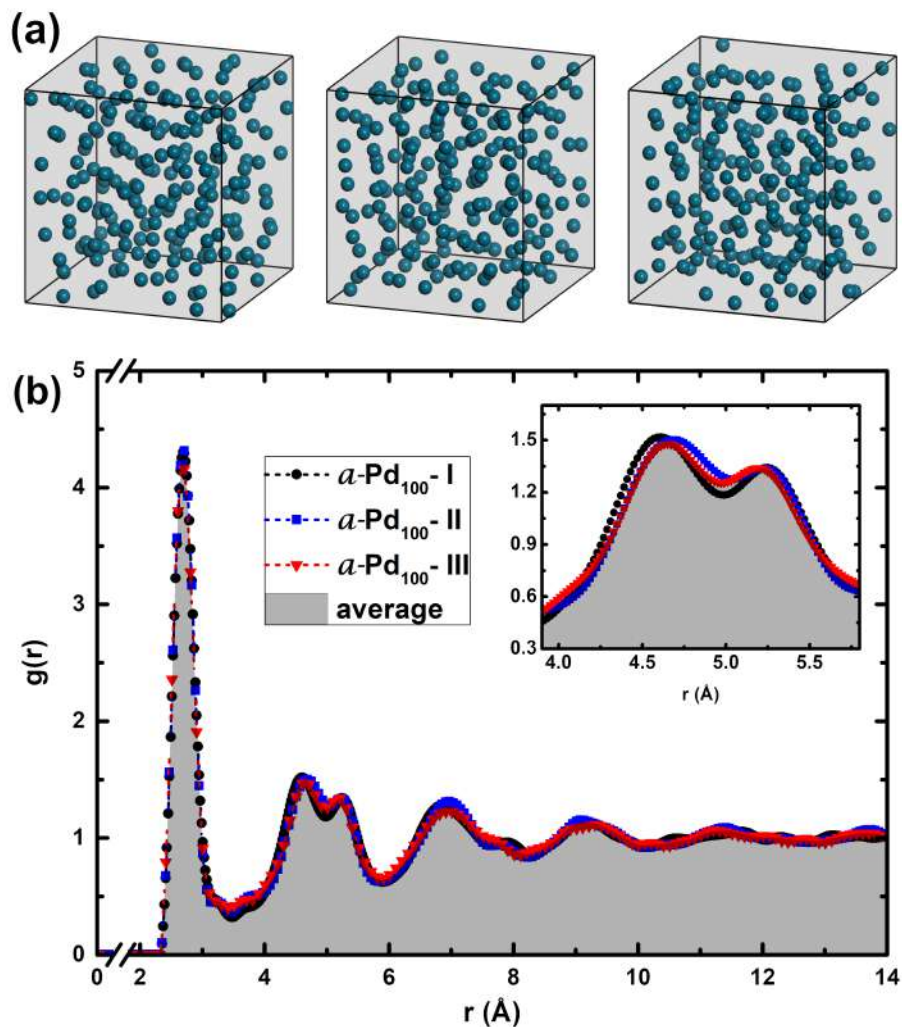
### 5.2.1. Resultados topológicos del paladio amorfo

Para analizar la estructuras obtenidas del proceso *undermelt-quench* se hizo uso de la función de distribución de pares (PDF), Sin embargo, ahora contamos con tres muestras para la misma concentración. Por tanto, se decidió hacer un promedio de las PDFs de cada una de las tres celdas.

En la figura 5.16 (a) podemos observar las tres celdas obtenidas para el paladio amorfo, en la figura 5.16 (b), se muestra la PDF calculada para cada una de las celdas y el promedio de las tres esta sombreada en gris. En el recuadro se destaca la coraza de segundos vecinos, donde se destaca la presencia de la bimodalidad del segundo pico de la PDF, característica de los metales amorfos y que hemos bautizado como el pico de elefante (*Elephant Peak*), en honor al conocido cuento infantil *Le Petit Prince* de Antoine de Saint-Exupéry [113].

El primer pico ( $R_1$ ) se encuentra en  $2.67 \pm 0.06 \text{ \AA}$  que corresponde a un 5 % de corrimiento a la izquierda respecto a la fase cristalina. El primer modo del segundo pico ( $R_{2-1}$ ) está ubicado en  $4.63 \pm 0.08 \text{ \AA}$ , lo cual corresponde a un corrimiento de 2 % a la izquierda respecto a la fase cristalina, finalmente el segundo modo del segundo pico ( $R_{2-2}$ ) se encuentra en  $5.25 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , presenta un corrimiento a la izquierda de 5 % con respecto al cristal.



Figura 5.16: Topología del paladio amorfo ( $a$ -Pd).Tabla 5.7: Posiciones de los picos de la PDF y CN para  $a$ -Pd

Muestra	$R_1$ [Å]	$R_{Valle-1}$ [Å]	$R_{Valle-2}$ [Å]	$R_{2-1}$ [Å]	$R_{2-2}$ [Å]	CN [#]
$a$ -Pd <sub>100</sub> -I	2.67	3.11	3.87	4.55	5.27	12.25
$a$ -Pd <sub>100</sub> -II	2.67	3.11	3.89	4.61	5.25	12.36
$a$ -Pd <sub>100</sub> -III	2.61	3.09	3.95	4.57	5.23	12.44
Promedio $a$ -Pd <sub>100</sub>	2.67	3.09	3.89	4.63	5.25	12.35
$x$ -Pd	2.74	-	3.85	4.75	5.50	12

Como podemos observar en la tabla 5.7, el número de primeros vecinos en el paladio aumentó de 12 para el cristal (fcc) a 12.35 para el material amorfo, lo que en conjunto con el corrimiento a la izquierda en los picos de la PDF del paladio amorfo, confirma que tenemos un mejor acomodo en el material amorfo que en el cristalino, al menos en las primeras dos esferas de coordinación.

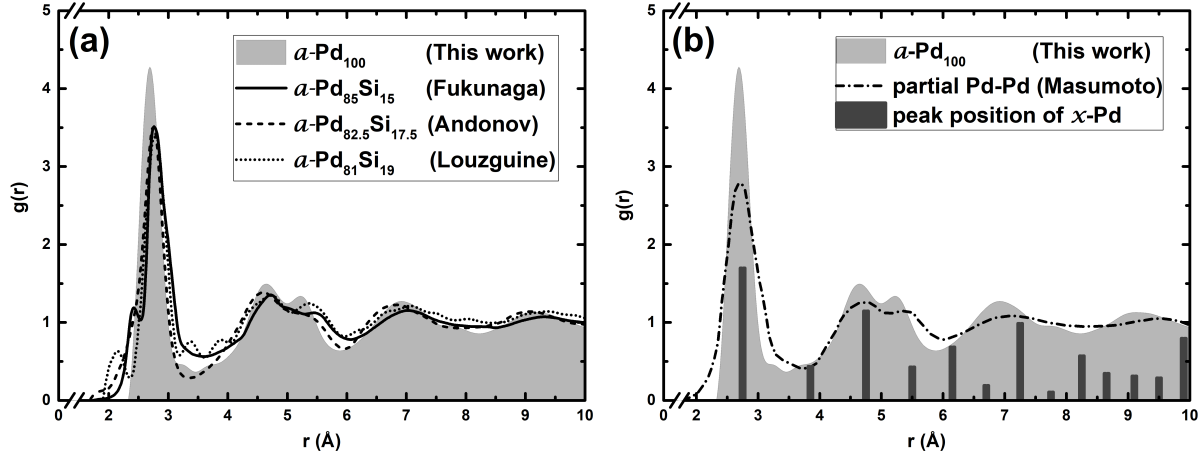


Figura 5.17: PDF para ( $a\text{-Pd}$ ) vs PDF para  $a\text{-PdSi}$ .

En la figura 5.17 (a) podemos ver la comparación entre el promedio de las tres corridas (en gris), contra tres experimentos para las aleaciones PdSi estudiadas en la sección 3.4[2, 3, 30]. En la figura 5.17 (b) se muestra la comparación entre el paladio amorfo (en gris), el paladio cristalino (en negro), y la parcial Pd-Pd de la aleación  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  estudiada por Masumoto *et al.* [32, 31]; cabe destacar el buen acuerdo entre nuestras simulaciones y los experimentos.

### 5.2.2. Densidad de estados electrónicos

Durante el proceso *undermelt-quick* [114, 115] realizado a las tres celdas de paladio se monitoreó la energía por átomo y el momento magnético promedio (AMM, por sus siglas en inglés) por átomo en cada paso del proceso.

Inicialmente se puso un espín en la celda de  $0 \mu_B$  y se dejó el espín no restringido para que obtuviera el valor que minimiza la energía en cada paso de dinámica molecular (MD) y optimización de geometría (GO).

En la figura 5.18 (a) podemos observar que la energía por átomo en la celda disminuye dramáticamente de  $-794 \text{ eV}$  por átomo hasta  $-798 \text{ eV}$  por átomo durante los primeros 50 pasos de DM, para después mantenerse estable alrededor de  $-797 \text{ eV}$  por átomo durante el resto de la corrida. Durante los primeros 50 pasos de MD podemos observar (Fig. 5.18 (b)) un dramático incremento en el AMM por átomo desde  $0 \mu_B$  inicial hasta un valor de  $0.4 \mu_B$ , para después oscilar alrededor de ese valor por el resto de la MD.

Posteriormente, para el proceso de GO, se usó como espín inicial el que tenía la celda al final del proceso de MD ( $93 \mu_B$ ,  $92 \mu_B$  y  $91 \mu_B$ ) que corresponden a  $0.43 \mu_B$ ,  $0.43 \mu_B$  y  $0.42 \mu_B$  por átomo respectivamente. Durante el proceso de GO la energía por átomo pasa de  $-797.2 \text{ eV}$  a  $-797.4 \text{ eV}$  en los primeros 50 pasos y se mantiene estable durante el resto del proceso de GO (Fig. 5.18 (c)). De igual manera, el AMM por átomo se incrementa durante los primeros 50 pasos desde un valor de  $0.43 \mu_B$  a  $0.45 \mu_B$  y se mantiene por el resto del proceso de GO (Fig. 5.18 (d)).

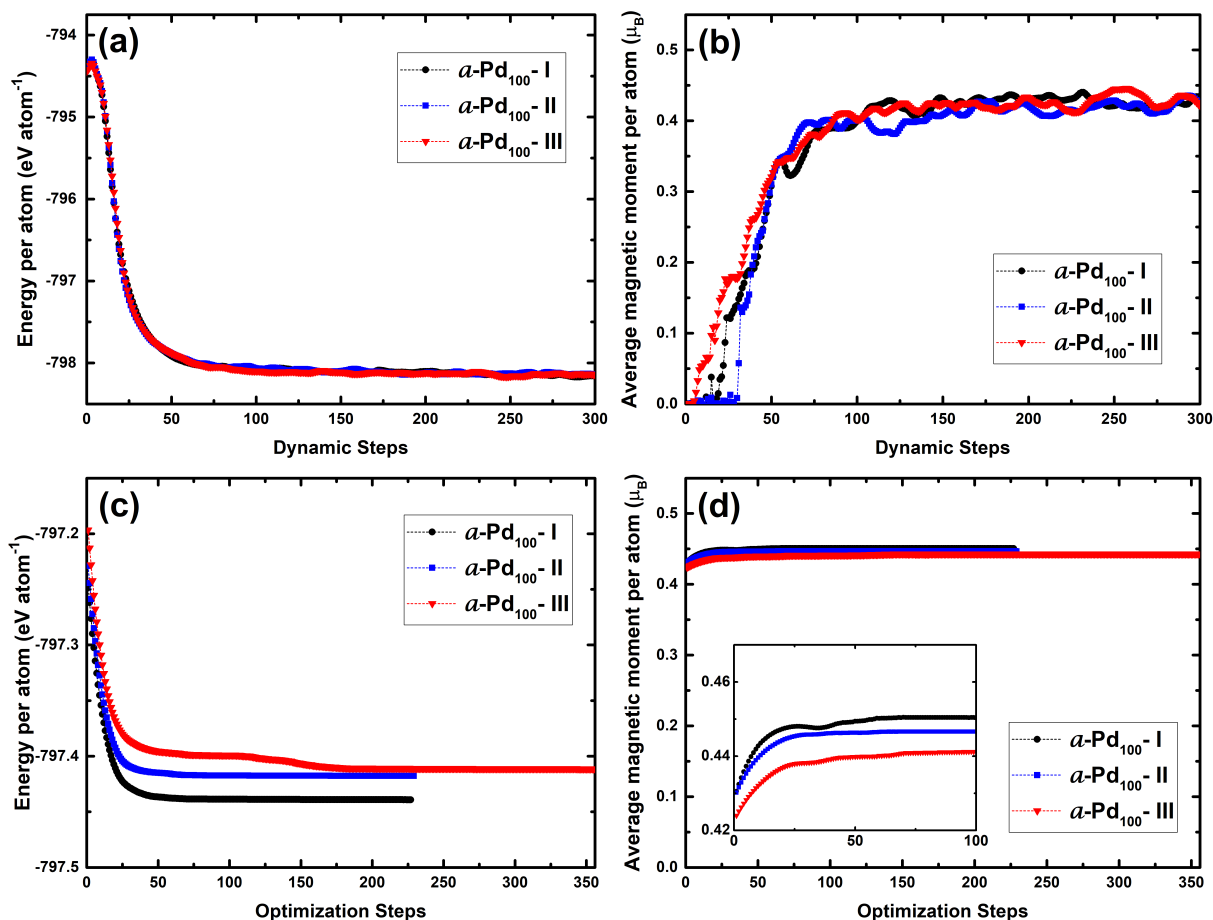


Figura 5.18: Energía por átomo y AMM por átomo para el proceso *undermelt-quench*, para las tres celdas de 216 átomos de paladio.

Finalmente para el estudio de las propiedades magnéticas del paladio amorfo se realizaron dos corridas. La primera de ellas se realizó con un espín inicial de  $98 \mu_B$ ,  $97 \mu_B$  y  $95 \mu_B$  totales por celda, que corresponden al final del proceso de optimización. El resultado de esta corrida se puede observar en la figura 5.19 (a). Obteniendo una magnetización neta de  $0.45 \pm 0.01 \mu_B$  por átomo y un desplazamiento de aproximadamente 1 eV de la banda  $\beta$  por encima del nivel de Fermi teniendo como resultado un estado ferromagnético.

La segunda corrida se realizó con un espín inicial de  $0 \mu_B$  en todas las celdas y se mantuvo fijo el espín durante la corrida para obtener el estado no magnético de las muestras, como se puede observar en la figura 5.19 (b).

Con el motivo de corroborar los resultados se calculó la energía promedio por átomo de los estados magnéticos y no magnéticos, encontrando que el estado no magnético tiene un valor de  $-797.418 \text{ eV/átomo}$  y para el estado magnético tiene un valor de  $-797.438 \text{ eV/átomo}$ . El estado magnético es más estable por una diferencia de  $0.02 \text{ eV/átomo}$  y se encuentra en el orden de algunas transiciones de fases. Por ejemplo, la diferencia energética en la transición del estado diamante del silicio a su estado hexagonal es de  $0.016 \text{ eV/átomo}$  [116].

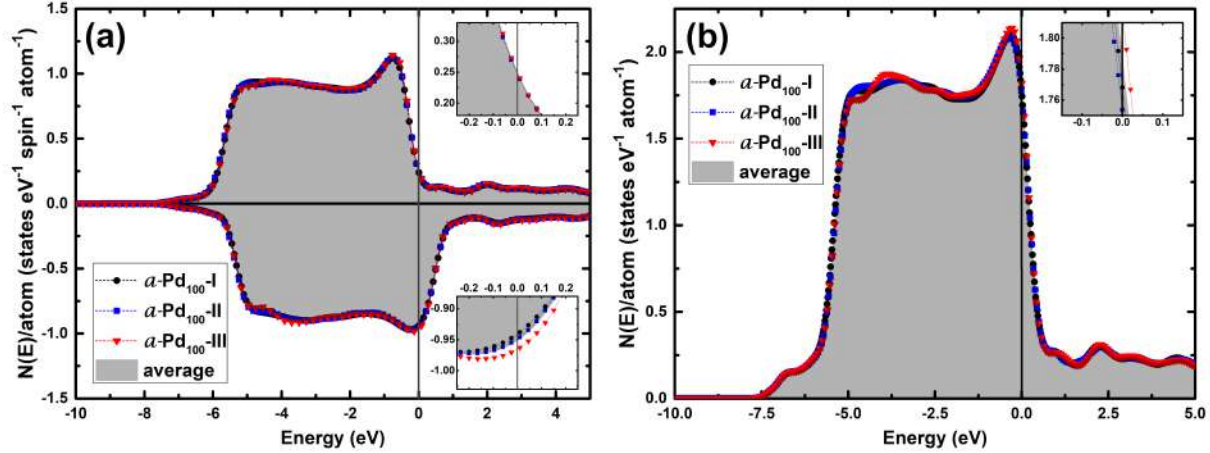


Figura 5.19: eDoS para las tres celdas de 216 átomos de paladio.

Por otra parte, se realizaron cálculos con las celdas unitarias para níquel (Ni) y hierro (Fe), para el estado magnético y no magnético, con los mismos parámetros que para el paladio amorfo. Obteniendo que cuando se ponía un espín de  $0 \mu_B$  ambas muestras se quedaban en un estado no magnético y una energía por átomo ligeramente mayor al estado magnético, esto sugiere que es necesario poner un espín inicial distinto de cero para disparar la magnetización de la muestra. Cuando los valores de espín de  $1$  y  $2 \mu_B$  fueron asignados a la celda de Ni, y de  $1$  y  $4 \mu_B$  a la celda de Fe, la optimización de energía dió como resultado un AMM por átomo de  $0.68 \mu_B$  por átomo de Ni para ambas corridas. Al mismo tiempo, se obtuvo un AMM de  $2.47 \mu_B$  por átomo de Fe, resultados que deben compararse con los experimentales:  $0.61 \mu_B$  por átomo de Ni [117], y  $2.22 \mu_B$  por átomo de Fe [118]. También se realizaron corridas para obtener celdas de 216 átomos de cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au), utilizando los mismos parámetros que para el paladio amorfo, con y sin disparo inicial de magnetismo, y obtuvimos que no existe un remanente magnético hasta donde pudimos calcular.

El magnetismo que presenta el paladio amorfo surge espontáneamente y se asemeja al magnetismo itinerante que presentan Ni y Fe en su estado cristalino. Para estudiar esta clase de materiales magnéticos existe la teoría desarrollada por Edmund C. Stoner [109, 119, 112].

Para calcular el criterio de Stoner ( $UN(E_F) \geq 1$ ), necesitamos obtener el producto  $UN(E_F)$  de nuestros resultados computacionales. Primero, empezamos con la ecuación para el cambio en la energía total entre el estado magnético y el no magnético ( $\Delta E$ ), como podemos observar en la quinta columna de la tabla 5.8.

Partiendo de la ecuación para el cambio de energía entre el estado magnético y el estado no magnéticos ( $\Delta E$ ), tomado de la Ref. [109] pagina 146, tenemos que  $\Delta E$  en el modelo de Stoner esta dado por:

$$\Delta E = \frac{1}{2} N(E_F) (\delta E)^2 [1 - UN(E_F)]. \quad (5.6)$$

Tabla 5.8: Energía por átomo, momento magnetico y parámetros del modelo de Stoner.

Sistema	Energía por átomo ( $\frac{\text{eV}}{\text{atom}}$ )		AMM ( $\mu_B$ )	$\Delta E$	$\delta E$	$UN(E_F)$
	Magnético	No-magnético				
<i>a</i> -Pd <sub>100</sub> -I	-797.4391	-797.4178	0.45	-0.021	0.22	1.50
<i>a</i> -Pd <sub>100</sub> -II	-797.4323	-797.4178	0.45	-0.015	0.23	1.31
<i>a</i> -Pd <sub>100</sub> -III	-797.4427	-797.4189	0.44	-0.024	0.23	1.50
Average	-797.4380	-797.4181	0.45	-0.020	0.23	1.44

La densidad de estados ( $N(E_F)$ ) usada en la ecuación (5.6), corresponde al estado no magnético que se puede observar en la figura 5.19 (b). Despejando de la ecuación (5.6), obtenemos que el parámetro de Stoner se puede calcular mediante:

$$UN(E_F) = 1 - \left[ \frac{2\Delta E}{N(E_F)(\delta E)^2} \right]. \quad (5.7)$$

La única cantidad que nos hace falta para calcular es  $\delta E$ . Esta cantidad es la diferencia energética entre la energía más alta del estado magnético y la energía más alta del estado no magnético para el gas de electrones libres en tres dimensiones. Para calcular  $\delta E$ , debemos encontrar la equivalencia entre nuestra densidad de estados y la densidad de estados del gas de electrones libres. Es decir, debemos encontrar el valor de la constante  $\gamma$  tal que:  $N(E_F) = \gamma\sqrt{E}$ . Mediante el requisito de que la integral desde el fondo de la banda hasta el nivel de Fermi ( $E_F = 7.87$  eV para el estado no magnético, Fig. 5.19 (b)) integre a 10 electrones  $\text{eV}^{-1}$  átomo<sup>-1</sup>, se tiene:

$$\int_0^{E_F} N(E_F)dE = \int_0^{E_F} \gamma\sqrt{E}dE = 10. \quad (5.8)$$

Entonces, la constante de proporcionalidad de nuestro sistema es  $\gamma = 0.68$   $\text{eV}^{-3/2}$ . Ahora evaluamos las áreas debajo de las curvas de espín arriba y espín abajo en la figura 5.19 (a). 4.78 electrones por átomo para espín abajo y 5.22 electrones por átomo para espín arriba, y procedemos a mapearlo en la parábola del electrón libre hasta obtener un desbalance en las energías de Fermi ( $\delta E$ ), tabla 5.8 columna 6.

Una vez obtenido estos resultados, se procedió a calcular el valor del parámetro de Stoner mediante la ecuación (5.7), obteniendo un valor promedio  $UN(E_F) = 1.44$ . Al ser mayor que 1, satisface el criterio de Stoner (Tabla 5.8).

Con esto, se valida de otra manera el resultado obtenido mediante las simulaciones realizadas. Teniendo en cuenta que la última palabra la tendrá el experimento, esperamos que el resultado experimental concuerde con los resultados predichos en este trabajo.

### 5.3. Densidad de estados vibracionales

Todas las propiedades estudiadas hasta este punto fueron calculadas bajo el modelo de red estática (*Static Lattice Model*) [120, 121]. Las estructuras representativas del material fueron generadas mediante el método *undermelt-quench*, explicado con detenimiento en el capítulo 2, el cual mueve los átomos mediante interacciones físicas hasta encontrar una estructura de mínima energía local, pero una vez encontrada esta estructura de mínima energía local, las posiciones atómicas quedan fijas para el cálculo de propiedades.

Esta aproximación resulta adecuada para predecir propiedades como las posiciones promedio de los átomos, estudiadas en el capítulo 4 mediante la PDF y la BAD. También explica de manera adecuada las propiedades químicas, ópticas y magnéticas del material, estudiadas en el capítulo 5 mediante la densidad de estados electrónicos.

Sin embargo, muchas propiedades de los materiales no pueden ser explicadas en su totalidad mediante el *Static Lattice Model*. Estas propiedades incluyen: propiedades termodinámicas y mecánicas, propiedades de transporte, superconductividad, etc... Estas propiedades del sistema están directamente relacionadas con las vibraciones de la red y sus interacciones con las propiedades electrónicas.

Para el estudio de estas propiedades es necesario tomar en cuenta el movimiento atómico. El movimiento de los átomos dentro de una celda no es aleatorio, si no que está determinado por las fuerzas que ejercen los átomos sobre los otros dentro de la celda. En esencia debemos estudiar la dinámica de la red (*lattice dynamics*) [120].

El estudio de la dinámica de la red se puede resumir en el estudio de las vibraciones atómicas del sistema [121]. En la mayoría de los casos, el movimiento atómico está descrito de manera adecuada por una combinación lineal de ondas armónicas viajeras.

En el caso de los cristales, cada una de las ondas es caracterizada en términos de su frecuencia  $\omega$  y su vector de onda  $\mathbf{q}$ , estos últimos existen en el espacio recíproco. Como consecuencia de la aproximación armónica (*harmonic approximation*), se obtiene que  $\omega$  es una función del vector de onda  $\mathbf{q}$  y de las fuerzas interatómicas.

Por otro lado, los amorfos no cuentan con un espacio recíproco fuera del punto  $\Gamma$ , este dificulta el estudio de las vibraciones en términos de la función  $\omega(\mathbf{q})$ . Por tanto nos vemos en la necesidad de describir las vibraciones por medio de la densidad de estados vibracionales ( $F(\omega)$ ).

La densidad de estados vibracionales (vDoS, por sus siglas en inglés) se define mediante la ecuación (2.48). En consecuencia directa de la falta de un espacio recíproco, la  $F(\omega)$  de los materiales amorfos, suele ser mas suave, con picos menos definidos y más anchos que en el caso cristalino[21].

Para el cálculo de la vDoS se hizo uso del modulo *Phonon*, desarrollado por Keith Refson, *et al.*, incluido en el modulo de CASTEP, dentro de la suite Materials Studio [48, 60, 122]. En la tabla 5.9 se incluyen los parámetros usados para el cálculo de la vDoS.

Tabla 5.9: Parámetros densidad de estados vibracionales

Opción	Valor por defecto	Valor usado
task	Phonon	Phonon
xc_functional	PBE	PBESOL
spin_polarized	false	true
spin	0	204
opt_strategy	Default	Speed
cut_off_energy	270 eV	300.0 eV
grid_scale	1.5	2.0
fine_grid_scale	2.0	2.0
elec_energy_tol	5.00e-06	1.00e-10
elec_eigenvalue_tol	5.00e-06	1.00e-09
max_scf_cycles	100	100
fix_occupancy	false	false
nextra_bands	-	196
smearing_width	0.00eV	0.10 eV
spin_fix	7	6
backup_interval	-	900
phonon_energy_tol	1.00e-02	1.00e-04
phonon_method	linearresponse	finitedisplacement
phonon_fine_method	supercell	supercell
phonon_force_constant_cutoff	6.0 ang	6.0 ang

Dentro de las principales modificaciones que se hicieron a los parámetros por defecto destaca la convergencia en la energía aumentando de  $5.0 \times 10^{-6}$  eV a  $1.0 \times 10^{-10}$  eV. El principal motivo para el incremento en la convergencia de la energía es el reducir de manera considerable el número de modos con frecuencia imaginaria (Energía negativa).

El segundo parámetro que se modificó fue el método utilizado para el cálculo de la vDoS. Debido a que nuestras muestras contaban con un gran número de átomos (256 átomos), y al mismo tiempo contábamos con un número muy pequeño de puntos  $\mathbf{q}$  en el espacio recíproco (Solo el punto  $\Gamma$ ), el uso del método *Linear Response* no era recomendable. Por tal motivo se usó el método *Finite Displacement* explicado con detalle en la sección 2.4.4.

Por último se cambió el parámetro de la masa de los átomos de hidrógeno: 1.0078  $u$  para la aleación PdH; 2.01410  $u$  para la aleación PdD; y 3.01604  $u$  para PdT. Hasta este punto no se ha detectado ningún efecto importante en las propiedades estructurales y electrónicas debido al cambio de masa en los isótopos de hidrógeno.

El análisis de las vDoS fue realizado dentro del software OriginPro, los modos  $\omega$ , fueron contados mediante un conteo de frecuencias con un ancho de histograma de 0.2 meV. Posteriormente fueron suavizadas por medio de un filtro FFT de 3 puntos y finalmente normalizados a 3. Es decir, se está reportando  $F(\omega)$  por átomo. Los resultados se pueden observar en las figuras 5.20, 5.21 y 5.22.



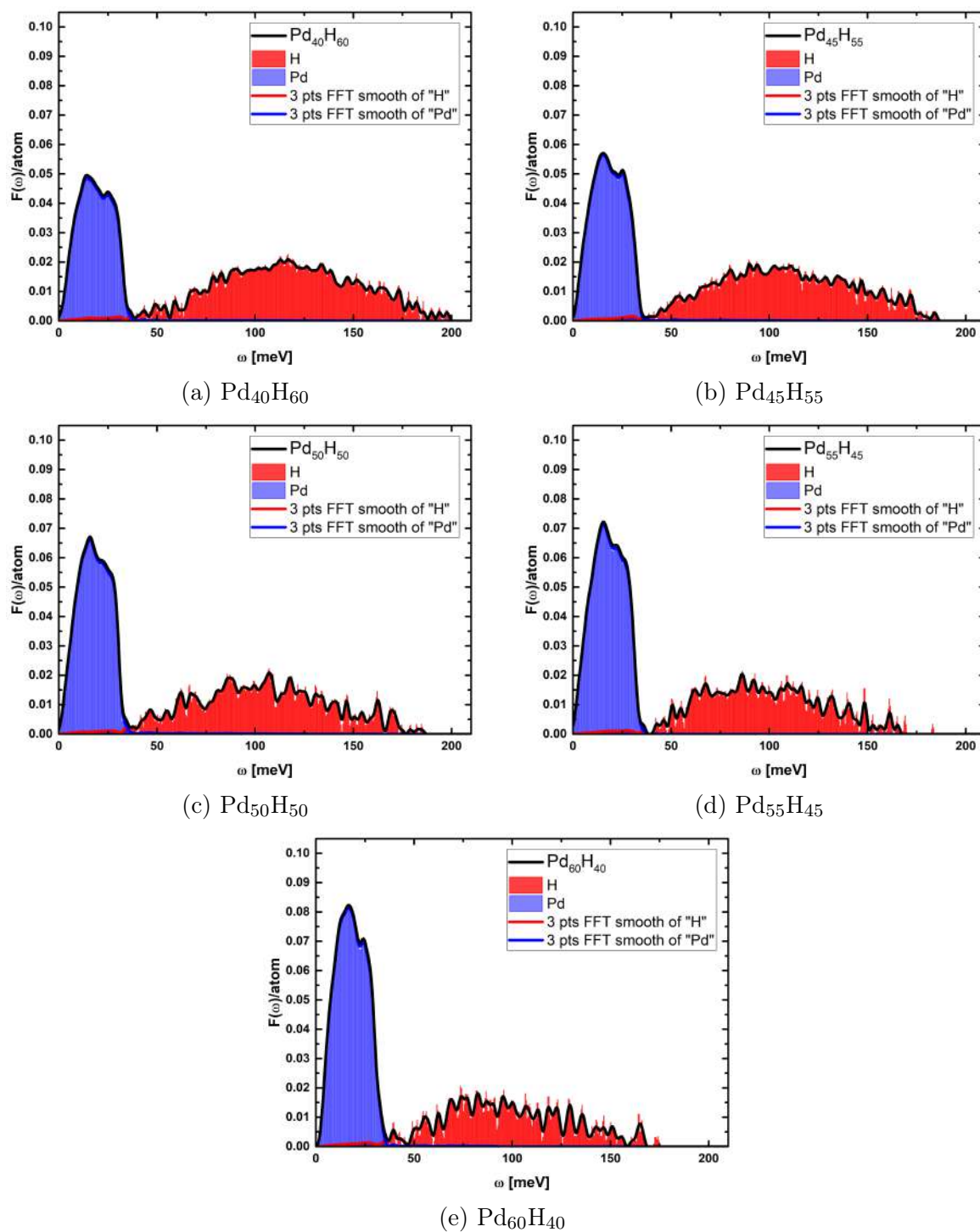


Figura 5.20: Densidad de estados vibracionales de la aleación PdH.

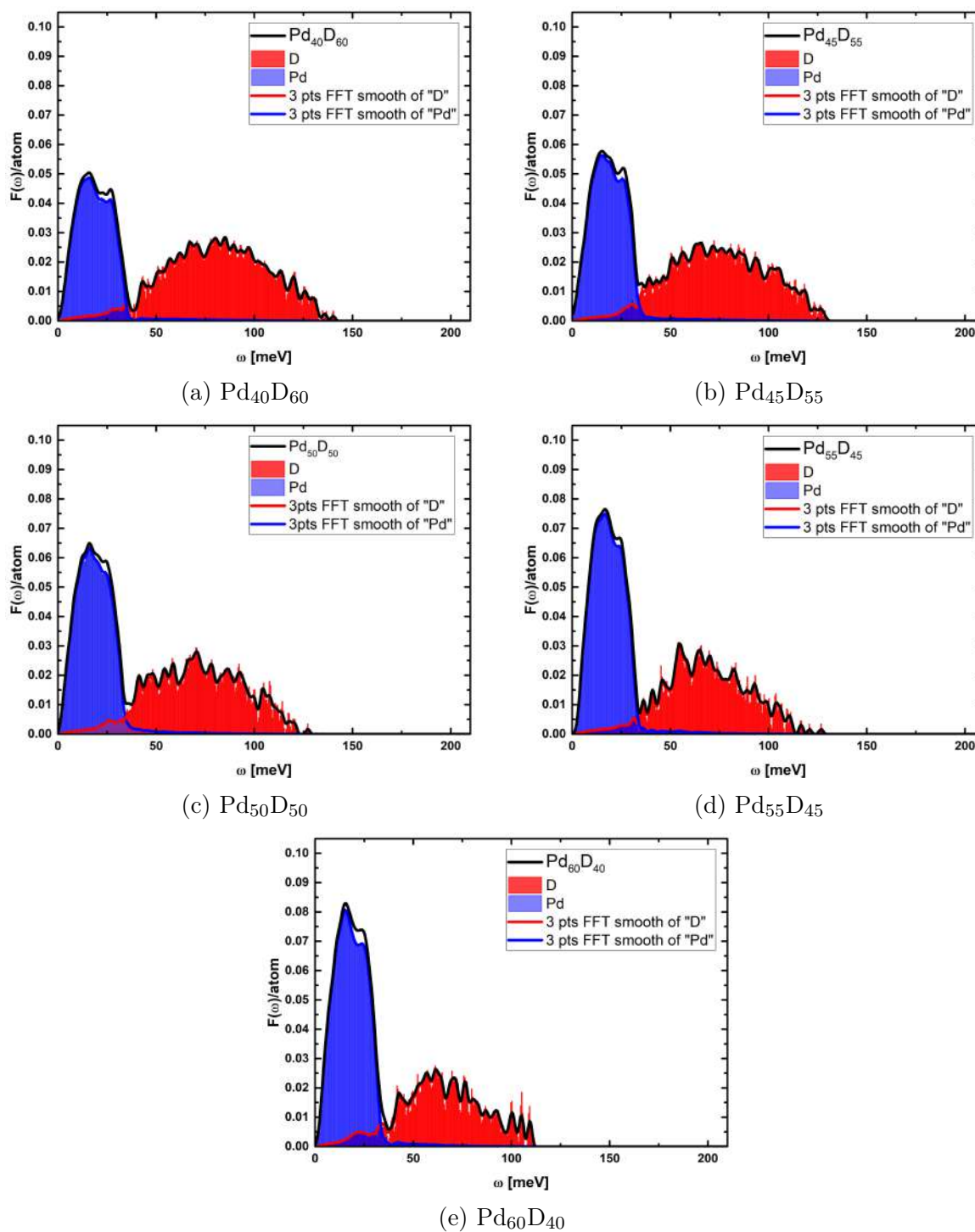


Figura 5.21: Densidad de estados vibracionales de la aleación PdD.

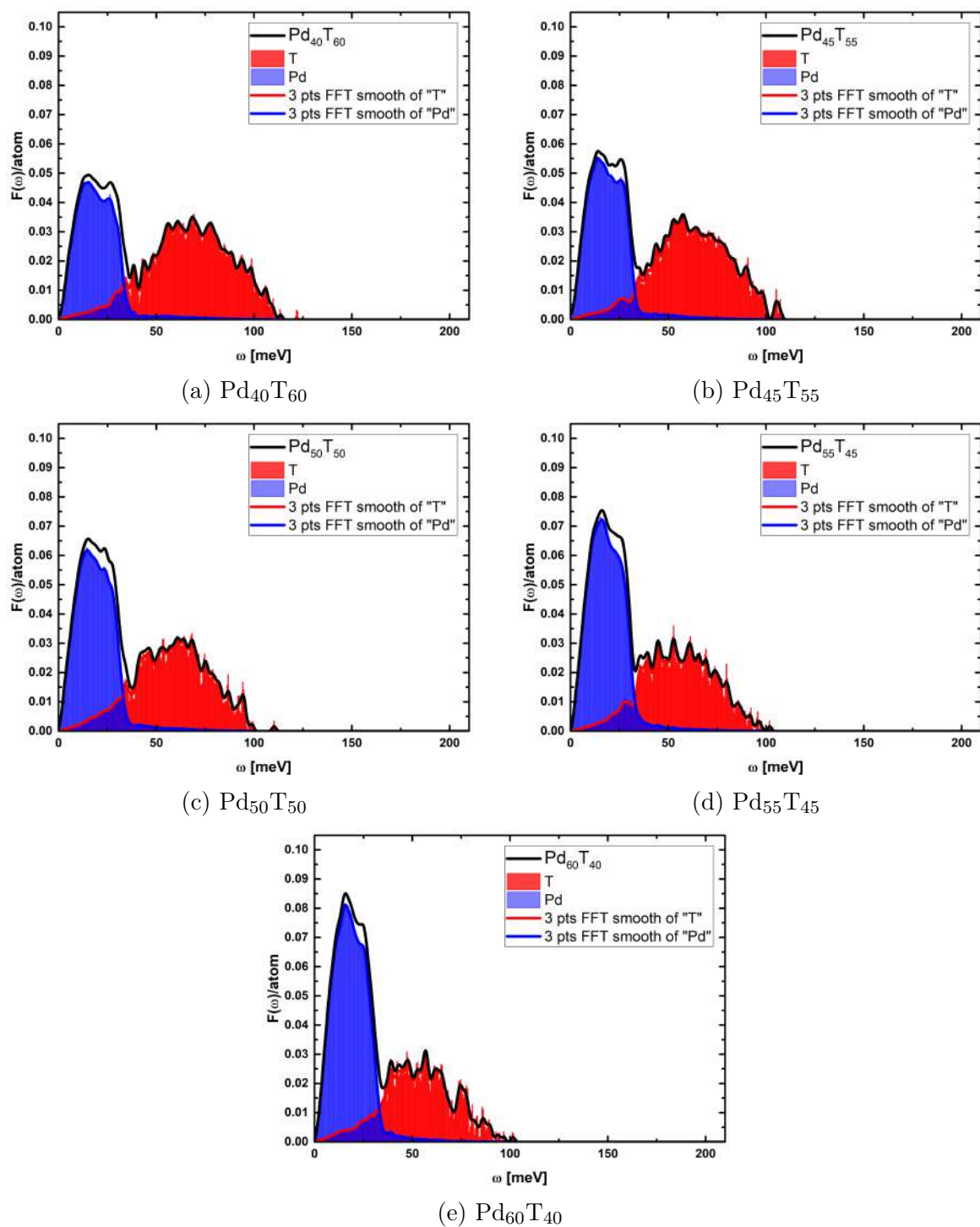


Figura 5.22: Densidad de estados vibracionales de la aleación PdT.

En las figuras 5.20, 5.21 y 5.22 se puede observar que la vDoS total se encuentra compuesta por dos parciales. La primera es un pico alto y angosto que se extiende desde 0 meV hasta 40 meV en color azul, con dos crestas principales que forman una bimodalidad. La segunda parcial es de menor altura y tiene un ancho máximo desde 0 meV hasta 205 meV para la concentración de 60 % de hidrógeno (Fig. 5.20a). Esta segunda banda se comprime conforme disminuye la concentración de hidrógeno, teniendo como ancho mínimo de 0 meV hasta 175 meV para una concentración de 40 % de hidrógeno (Fig. 5.20e).

En la figura 5.21 podemos observar la segunda parcial para deuterio con una clara compresión en la banda de deuterio comparado con la banda de hidrógeno. Siendo el ancho máximo de la banda de deuterio de 142 meV para una concentración de 60 % de deuterio, y teniendo un ancho mínimo 113 meV para la concentración de 40 % de deuterio.

Finalmente en la figura 5.22 se presenta la situación para el tritio. Se tiene de nueva cuenta una compresión en la banda de tritio comparándolo con las bandas de hidrógeno y deuterio. El ancho máximo de la banda de tritio vDoS es de 123 meV para 60 % de tritio, y un ancho mínimo de 103 meV para la concentración de 40 % de tritio.

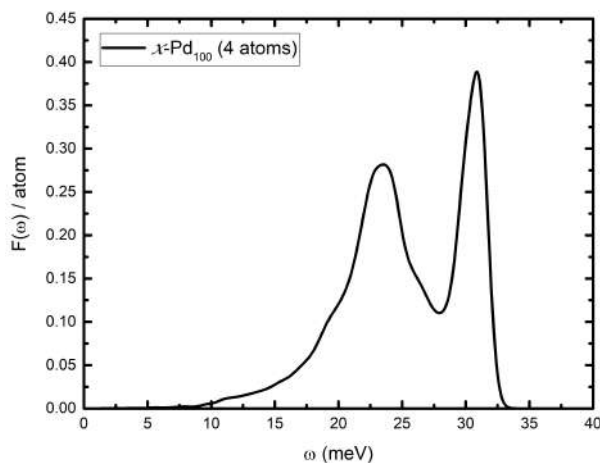


Figura 5.23:  $F(\omega)$  calculada para una celda cristalina de paladio fcc (4 átomos).

En contraste podemos ver que la  $F(\omega)$  para el paladio puro cristalino está compuesto por una sola banda entre 0 meV y 33 meV con dos crestas principales altas y angostas bien definidas. Esta función concuerda con lo reportado en la literatura por Miller, *et al.* [123].

En la figura 5.23 podemos observar la carencia de modos entre 0 y 6 meV debido al pequeño número de átomos que se tienen en la celda unitaria de paladio. Para compensar el número de átomos se hizo uso de una malla de puntos  $\mathbf{q}$  de  $32 \times 32 \times 32$  para el cálculo de la vDoS. Los modos  $\omega(\mathbf{q})$  fueron agrupados mediante un conteo de frecuencias con un ancho de histograma de 0.1 meV. Posteriormente, la  $F(\omega)$  fue suavizada mediante un filtro FFT de 3 puntos. Finalmente la curva se normalizó a 3, por lo que se muestra la  $F(\omega)$  por átomo para poder comparar entre todas las aleaciones.

### 5.3.1. Teorema de momentos para vDoS

Para el análisis de la eDoS se utilizó el teorema de momentos propuesto por Cyrot-Lackmann [100, 103, 104]. En el caso de la vDoS se usará una modificación al teorema de momentos propuesta por Grimvall [124], la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$\mu_n = \langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^{\omega_{max}} \omega^n F(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{max}} F(\omega) d\omega}. \quad (5.9)$$

En general se suele trabajar con la frecuencia ( $\omega(n)$ ) que se relaciona con el momento de orden  $n$  como:

$$\omega(n) = [\mu_n]^{\frac{1}{n}}. \quad (5.10)$$

Se suele llamar a las  $\omega(n)$  las frecuencias de momentos, porque tienen unidades de frecuencias. Entre todas las frecuencias destaca  $\ln[\omega(0)]$ , la cual está dada por:

$$\ln[\omega(0)] = \frac{\int_0^{\omega_{max}} \ln(\omega) F(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{max}} F(\omega) d\omega} = \ln(\omega_D) + 1/3. \quad (5.11)$$

De la ecuación (5.11) podemos encontrar la frecuencia de Debye ( $\omega_D$ ), la cual se relaciona con la temperatura de Debye por medio de:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D = \frac{\hbar}{k_B} e^{\left[ \frac{1}{3} + \frac{\int_0^{\omega_{max}} \ln(\omega) F(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_{max}} F(\omega) d\omega} \right]}. \quad (5.12)$$

La ecuación (5.12) ha sido usada con éxito para calcular la temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) para el bismuto cristalino [67], el bismuto amorfo [87], las bicapas de bismuto [92], el bismuto fase IV [93], la aleación CuBi [94] y las fases bajo presión de bismuto [95].

Las ecuaciones (5.9) y (5.12) son desarrolladas para redes monoatómicas. Sin embargo, en las aleaciones PdH, PdD y PdT que se estudian en el presente trabajo los átomos de hidrógeno tienen una masa dos ordenes de magnitud por debajo de la del paladio.

Por tal motivo es necesario tomar en cuenta el factor de masa al calcular las  $\omega(\mathbf{q})$ ; con esto en mente es necesario modificar la ecuación (2.47). Grimvall *et al.* [125, 126, 127] propone una modificación a la matriz dinámica, desacoplando las fuerzas de las masas atómicas correspondientes, con lo que el cálculo de  $\omega(\mathbf{q})$  toma la siguiente forma:

$$\prod_{s=1}^{3r} \omega^2(\mathbf{q}, s) = \det(D(\mathbf{q})) = \det(M^{-1/2} D_0 M^{-1/2}). \quad (5.13)$$

En la ecuación (5.13), la matriz  $D_0(\mathbf{q})$  solo contiene las fuerzas interatómicas, y el tensor de masas  $M^{-1/2}$  es una matriz diagonal donde cada elemento de la diagonal contiene la raíz de la masa del átomo correspondiente a esa frecuencia.

Todo esto se tomó en cuenta para el cálculo de las  $F(\omega)$  reportadas en las figuras 5.20, 5.21 y 5.22. Por tal motivo se calcularon los momentos directamente de la ecuación 5.9 y (5.12), los que se reportan en la tabla 5.10:

Tabla 5.10: **Momento cero y temperatura de Debye para la aleación PdH (Pd-D/PdT)**

Aleación	$\omega_D$ [meV]	$\theta_D$ [K]
$a$ -Pd <sub>40</sub> H <sub>60</sub>	22.89	265.68
$a$ -Pd <sub>45</sub> H <sub>55</sub>	22.38	259.21
$a$ -Pd <sub>50</sub> H <sub>40</sub>	22.13	256.81
$a$ -Pd <sub>55</sub> H <sub>45</sub>	21.94	254.70
$a$ -Pd <sub>60</sub> H <sub>40</sub>	22.69	263.35
Aleación	$\omega_D$ [meV]	$\theta_D$ [K]
$a$ -Pd <sub>40</sub> D <sub>60</sub>	23.28	270.11
$a$ -Pd <sub>45</sub> D <sub>55</sub>	23.55	273.24
$a$ -Pd <sub>50</sub> D <sub>40</sub>	23.14	268.52
$a$ -Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	23.43	271.90
$a$ -Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	22.96	266.42
Aleación	$\omega_D$ [meV]	$\theta_D$ [K]
$a$ -Pd <sub>40</sub> T <sub>60</sub>	24.84	288.29
$a$ -Pd <sub>45</sub> T <sub>55</sub>	23.89	277.23
$a$ -Pd <sub>50</sub> T <sub>40</sub>	23.95	277.98
$a$ -Pd <sub>55</sub> T <sub>45</sub>	24.21	280.92
$a$ -Pd <sub>60</sub> T <sub>40</sub>	23.91	277.55

Para calcular la frecuencia de Debye ( $\omega_D$ ) y la temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) es necesario determinar una frecuencia de corte ( $\omega_{max}$ ) en la ecuación (5.11). En nuestro caso se decidió usar  $\omega_{max} = 40$  meV. Esta frecuencia de corte coincide con el final de la banda de paladio, pero incluye las contribuciones a bajas frecuencias del hidrógeno, deuterio y tritio (Figuras 5.20, 5.21) y 5.22.

Hasta el momento de la escritura del presente trabajo no existen resultados experimentales para las aleaciones amorfas PdH, PdD y PdT. Por tal motivo se decidió comparar con los resultados experimentales que existen para la temperatura de Debye para las aleaciones cristalinas PdH y PdD, estos resultados se muestran en la tabla 5.11.

El promedio de la temperatura de Debye para las aleaciones amorfas PdH es de  $\theta_D = 260.0 \pm 6$  K, para las aleaciones amorfas PdD es de  $\theta_D = 270.0 \pm 4$  K y para las aleaciones amorfas PdT es de  $\theta_D = 280.4 \pm 8$  K.

El promedio de los resultados experimentales para la temperatura de Debye en la aleación PdH es de  $\theta_D = 267.7$  K, cabe señalar que se excluyeron los resultados de Nelin [128], debido a que reporta desviaciones estándar superiores al 12 % del valor medido. Mientras que para la aleación PdD es de  $\theta_D = 264.1$  K (Tabla 5.11).

Tabla 5.11: **Resultados experimentales para la temperatura de Debye**

Aleación	$\theta_D$ [K]	Autores (Año)
Pd <sub>100</sub>	298±12	Rayne (1957) [129]
Pd <sub>100</sub>	274±3	Hoare <i>et al.</i> (1957) [130]
Pd <sub>100</sub>	275±8	Rayne (1960) [131]
Pd <sub>100</sub>	278.9±1	Brown (1970) [132]
Pd <sub>100</sub>	280±25	Nelin (1971) [128]
Pd <sub>64</sub> H <sub>36</sub>	282±5	Mackliet <i>et al.</i> (1966) [133]
Pd <sub>59</sub> H <sub>41</sub>	273±9	Mackliet <i>et al.</i> (1966) [133]
Pd <sub>99</sub> H <sub>1</sub>	330±45	Nelin (1971) [128]
Pd <sub>61</sub> H <sub>39</sub>	248±1	Akiba <i>et al.</i> (2015) [134]
Pd <sub>55</sub> D <sub>45</sub>	276±7	Mackliet <i>et al.</i> (1966) [133]
Pd <sub>53</sub> D <sub>47</sub>	267±9	Mackliet <i>et al.</i> (1966) [133]
Pd <sub>99</sub> D <sub>1</sub>	300±30	Nelin (1971) [128]
Pd <sub>60</sub> D <sub>40</sub>	249±2	Akiba <i>et al.</i> (2015) [134]

# CAPÍTULO 6

---

## Conclusiones

---

En el presente trabajo, se estudiaron las propiedades topológicas, electrónicas y vibracionales de la aleación amorfa PdH, así como los posibles efectos isotópicos que tienen las aleaciones amorfas PdD y PdT. Todo esto mediante un proceso *ab initio* de dinámica molecular denominado *undermelt-quench*. Se estudiaron cinco concentraciones ( $X=40, 45, 50, 55, 60$ ) para las aleaciones Pd<sub>100-X</sub>H<sub>X</sub> y sus correspondientes isótopos Pd<sub>100-X</sub>D<sub>X</sub>, Pd<sub>100-X</sub>T<sub>X</sub>, para un total de quince aleaciones. En relación a los objetivos planteados inicialmente se logró lo previsto. Además, se concluye lo siguiente:

- La estructura de las aleaciones concuerdan de manera razonable con lo que se espera de una aleación metálica amorfa.
- La PDF parcial H-H (D-D/T-T) carece por completo del primer pico. Es decir, no existen moléculas H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>/T<sub>2</sub>) en ninguna de las muestras estudiadas.
- La posición de los picos visibles en la PDF parcial H-H(D-D/T-T) varía con la concentración, teniendo un desplazamiento sistemático del pico a la izquierda conforme la concentración aumenta.
- No existe ningún efecto isotópico perceptible en el desplazamiento de la PDF parcial H-H comparado con D-D o T-T.
- El estudio de las BAD parciales Pd-Pd-Pd y H(D/T)-Pd-Pd muestra que ninguna de las estructuras cristalinas reportadas (PdH<sub>Octa</sub> y PdH<sub>Tetra</sub>) pueden explicar en su totalidad los picos observados en las estructuras amorfas PdH(PdD/PdT).
- El primer pico de la BAD parcial Pd-H-Pd para la fase cristalina PdH<sub>Tetra</sub> se encuentra totalmente ausente en la fase amorfa. Al mismo tiempo, la fase PdH<sub>Octa</sub> no es capaz de reproducir ninguno de los picos principales en las BAD parciales H-Pd-H.
- En todas las propiedades topológicas estudiadas en el presente trabajo, no existe ningún efecto isotópico en la topología de las aleaciones PdH(PdD y PdT).



Considerando que no existe ningún reporte experimental sobre la aleación amorfa Pd-H hasta el momento de la escritura de la presente tesis, todas las estructuras reportadas se proponen de manera predictiva. Las principales conclusiones del análisis de las propiedades electrónicas y vibracionales se muestran a continuación:

- La principal componente de la densidad de estados electrónicos ( $N(E)$ ) es la banda d del paladio para todas las concentraciones estudiadas de las aleaciones amorfas PdH, PdD y PdT. No existe ningún efecto isotópico en la aleación paladio hidrógeno, pues la forma y posición de todas las bandas de la aleación se mantiene al cambiar a deuterio y tritio. El factor predominante en los cambios es la concentración.
- La banda d del paladio se encuentra ubicada casi en su totalidad por debajo del nivel de Fermi. Sin embargo, existe una pequeña contribución de la banda s y p del paladio por debajo del nivel de Fermi.
- La promoción de un electrón de la capa 4d a la 5s del paladio podría mostrar efectos en las propiedades magnéticas. No obstante, ninguna de las aleaciones: PdSi, PdH, PdD, PdT muestra tener propiedades magnéticas.
- El número de electrones en el nivel de Fermi disminuye conforme se aumenta la concentración de hidrógeno (deuterio/tritio) en la aleación, pero este nivel nunca llega a cero en las concentraciones estudiadas.
- La densidad de estados vibracionales ( $F(\omega)$ ) tiene dos componentes principales, debido a los constituyentes del material. Se observa un efecto isotópico en la parcial de hidrógeno, deuterio y tritio.
- La primera componente de  $F(\omega)$  es la parcial de paladio la cual es un único pico bimodal. El pico de paladio mantiene su lugar y forma a lo largo de todas las concentraciones estudiadas.
- La segunda componente de  $F(\omega)$  es la parcial de hidrógeno (deuterio/tritio). La parcial está compuesta por una meseta sesgada a la izquierda.
- Existen dos efectos isotópico en la  $F(\omega)$  para la aleación amorfa PdH(PdD/PdT). El primero es en la  $F(\omega)$  parcial de paladio existe una meseta al lado derecho del pico bimodal, esta meseta penetra en la meseta de la parcial de hidrógeno y este efecto se ve amplificado al doble para las aleaciones con deuterio y aumenta aun más para las aleaciones con tritio.
- El segundo efecto isotópico en la  $F(\omega)$  es en la parcial de hidrógeno(deuterio/tritio). Al cambiar de isótopo la  $F(\omega)$  parcial se contrae en extensión y se recorre de manera notable a bajas frecuencias. Este efecto es tan importante que supera fácilmente a la dilatación y corrimiento a altas frecuencias causadas por el aumento de hidrógeno(deuterio/tritio) en la aleación, al menos en las concentraciones estudiadas.
- En consecuencia cualquier efecto isotópico en la aleaciones amorfas PdH(PdD/PdT) debe provenir de la parte vibracional del sistema y en particular de los efectos isotópicos en la  $F(\omega)$ .

# APÉNDICE A

---

## Aleaciones

---

El siguiente código fue una primera aproximación a la generación de celdas iniciales para el estudio de materiales con múltiple número de constituyentes. Para el presente trabajo se estudiaron múltiples aleaciones ricas en paladio, a las cuales teníamos que introducir un número cercano a 100 átomos por celda. Esto podía tomar varias horas de trabajo, sin contar que los humanos somos incapaces de generar números realmente aleatorios.

Con esto en mente se generó un código que pudiera calcular de manera óptima el número de átomos de cada elemento constituyente para obtener el porcentaje más cercano a la concentración atómica deseada. En su defecto se le puede indicar al programa exactamente que el número de átomos de cada elemento que se desea incorporar a la celda.

La elección de átomos se realiza de manera aleatoria, usando una distribución uniforme de probabilidad. En consecuencia la selección del elemento que corresponde a cada átomo del sistema no considera ninguno de los átomos vecinos para determinar que elemento se selecciona.

Como consecuencia de esta distribución uniforme todas las combinaciones son igualmente probables, incluyendo aquellas que un humano descartaría. Por ejemplo, la segregación de la mayoría de los átomos de un mismo elemento en una región continua, creando un cúmulo de un solo elemento constituyente. Debido a este comportamiento se recomienda que el usuario examine la celda resultante para verificar que alguna clase de comportamiento no deseado sea descartado antes de proceder al análisis de la aleación.

En caso de necesitar el siguiente código o una versión actualizada del presente código favor de solicitarlo al siguiente correo: [isurwars@gmail.com](mailto:isurwars@gmail.com)

Listing A.1: Alloy.py

```
#!/usr/bin/env python
#-*- coding: utf-8 -*-

import re
import getopt
import sys
import time
import random

__author__ = 'Isaías Rodríguez <isurwars@gmail.com>'

#-----

class atom:
    def __init__(self, name, number, x, y, z, residue="XXXX", res_num=1,
                  potential="xx", element="H", charge=0.0):
        self.name      = name
        self.number    = number
        self.x         = x
        self.y         = y
        self.z         = z
        self.residue   = residue
        self.res_num   = res_num
        self.potential = potential
        self.element   = element
        self.charge    = charge

#-----

def uso(nombre_programa):
    texto = "\nuso:_" + nombre_programa + " """ [OPCIONES] archivo_car

    DESCRIPCION
    Programa para generar una aleación a partir de un archivo car
    que contiene las posiciones atómicas.

    OPCIONES
    -h —help
    Muestra esta ayuda y sale.

    -o —archivo-salida=<nombre_del_archivo_de_salida>
```

*Establece el nombre del archivo de salida, si esta opción no se utiliza el nombre del archivo por defecto sera el nombre base del archivo car.*

*-e —archivo\_concentraciones=<archivo>*

*En este archivo se incluirán los tipos de átomos presentes en la aleación y la concentración requerida. Se pueden proporcionar como porcentajes, como número de átomos de cada tipo, o como concentración química deseada, pero no mezclas entre sí.*

*#Porcentajes:*

*Si 65*

*Mg 23*

*C 12*

*#Concentraciones:*

*Si 0.65*

*Mg 0.23*

*C 0.12*

*# número de átomos de cada tipo:*

*Si 166*

*Mg 59*

*C 31*

*"""*

**print**(texto)

#

#

**def** Read\_CAR\_file(file\_name):

*# Abre el archivo ARC en modo de sólo lectura.*

input\_file = **open**(file\_name, "r")

*# Expresión regular para un número real*

*# num\_real = '[+-]?[.]?[d+].[?|d\*(?:[eE][+-]?|d+)?'*

*# Expresión regular para un número entero*

*# '[+-]?[d+]*

*# Expresión regular para encontrar un elemento químico seguido de un número y tres números reales (coordenadas) separados por espacios.*

*# Esta expresión regular generará 5 grupos de búsqueda:*

*# grupo 1: nombre del elemento químico*

*# grupo 2: número del elemento químico*

```

# grupo 3: coordenada x
# grupo 4: coordenada y
# grupo 5: coordenada z
patron_EleNumXYZ = re.compile('^[A-Z][a-z]?([0-9A-Z]+)' +
                               '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                               '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                               '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                               '\s+([a-zA-Z0-9]{1,4})' + '\s+([+-]?\d+)' +
                               '\s+([a-zA-Z0-9]{1,4})' + '\s+([A-Z][a-z]?)' +
                               '\s+([+-]?\d+\.\d*(?:[eE][+-]?\d+)?|\*)')

# El patrón anterior contempla la explosión de la celda, en tal caso
# un(os) asterisco(s) deberá(n) aparecer en lugar de la coordenada

# patrón encontrar los parámetros de la celda, a, b, c, alfa, beta, gama
patron_parametros_celda = re.compile('^!PBC' +
                                       '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                                       '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                                       '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                                       '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                                       '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)' +
                                       '\s+([-]?\.?\d+\.\d*(?:[eE][-]?\d+)?|\*)')

# Diccionario principal
atoms = []

# Lee una por una las líneas del archivo de entrada
for line in input_file:
    # busca el patron EleNumXYZ en la línea
    matching_patron = re.match(patron_EleNumXYZ, line)
    # si se encuentra el patrón en la línea
    if matching_patron is not None:
        name      = matching_patron.group(1)
        number    = matching_patron.group(2)
        X         = matching_patron.group(3)
        Y         = matching_patron.group(4)
        Z         = matching_patron.group(5)
        residue   = matching_patron.group(6)
        res_seq   = matching_patron.group(7)
        potential = matching_patron.group(8)
        element   = matching_patron.group(9)
        charge    = matching_patron.group(10)
        atoms     += [atom(name, number, X, Y, Z, residue, res_seq,
                           potential, element, charge)]
    # si el patrón no se encontró en la línea

```

```

    else:
        cell_parameters = re.match(patron_parametros_celda, line)
        # si se encuentran los parámetros de la celda.
        if cell_parameters is not None:
            a    = float(cell_parameters.group(1))
            b    = float(cell_parameters.group(2))
            c    = float(cell_parameters.group(3))
            alfa = float(cell_parameters.group(4))
            beta = float(cell_parameters.group(5))
            gama = float(cell_parameters.group(6))
        input_file.close()
        print("CAR_file_readed...")
        return atoms, a, b, c, alfa, beta, gama

#-----
def Base_name():
    """Return the system base name."""
    name = sys.argv[-1]
    name = re.match(".*(=?=\.car)|.*", name, re.IGNORECASE).group(0)
    return name

#-----
def main():
    """Main function."""
    try:
        options, arguments = getopt.getopt(sys.argv[1:], "ho:e:c:",
                                           ["help", "out_file=",
                                            "concentrations_file=",
                                            "use_base_name="])

    except getopt.error as msg:
        print(msg)
        print("For help use --help")
        sys.exit(2)

    # Check for help option
    for (option, value) in options:
        if option in ("-h", "--help"):
            uso(sys.argv[0])
            sys.exit(0)

    out_file_name = Base_name()
    atomic_concentrations = {}
    concentrations = []

```

```
# Check for the other options
for (option, value) in options:
    if option in ("-o", "--out_file"):
        out_file_name = value
    elif option in ("-e", "--concentration_file"):
        concentration_file = open(value, 'r')
        # Reading contrations file
        for line in concentration_file:
            read_aux = line.split()
            concentration = float(read_aux[1])
            atomic_concentrations[read_aux[0]] = concentration
            concentrations += [concentration]
        concentration_file.close()
    else:
        assert False, "Unknown_option:_" + option

# Reading input file
file_name = arguments[0]
atoms, a, b, c, alfa, beta, gama = Read_CAR_file(file_name)
total_num_atoms = len(atoms)
num_atoms = total_num_atoms
type_of_concentrations = sum(concentrations)
if type_of_concentrations == total_num_atoms:
    pass
elif type_of_concentrations == 100:
    for element, concen in sorted(atomic_concentrations.items(),
                                  key=lambda x: x[1]):
        num_aux = round((total_num_atoms * concen / 100.0), 0)
        if num_atoms < num_aux:
            num_aux = num_atoms
        atomic_concentrations[element] = num_aux
        num_atoms -= num_aux
elif type_of_concentrations <= 1.0:
    for element, concen in sorted(atomic_concentrations.items(),
                                  key=lambda x: x[1]):
        num_aux = round((total_num_atoms * concen), 0)
        if num_atoms < num_aux:
            num_aux = num_atoms
        atomic_concentrations[element] = num_aux
        num_atoms -= num_aux
else:
    assert False, "Error_in_the_concentration_file"

elements = []
```



```

for element in atomic_concentrations.keys():
    for i in range(int(atomic_concentrations[element])):
        elements += [element]
for i in range(int(random.random() * 20)):
    random.shuffle(elements)
count_aux = 0
for i in atoms:
    i.element = elements[count_aux]
    i.name = i.element + i.number
    count_aux += 1
output_file = open(out_file_name, 'w')
output_file.write("!BIOSYM_archive_3\n")
output_file.write("PBC=ON\n")
output_file.write("Alloy_Generated_CAR_File\n")
output_file.write("!DATE_ " +
                    str(time.asctime(time.localtime(time.time()))) +
                    "\n")
output_file.write("PBC_{0:.4f}
{1:.4f}_{2:.4f}
{3:.4f}_{4:.4f}
{5:.4f}_{(P1)\n".format(a,
                          b,
                          c,
                          alfa,
                          beta,
                          gama))

for i in atoms:
    output_file.write("{0:5s}_{1:13.9f}
{2:13.9f}_{3:13.9f}
XXXX_1_
{4:4s}_{0.000\n".format(i.name,
                          float(i.x),
                          float(i.y),
                          float(i.z),
                          format(i.element)))

output_file.write("end\n")
output_file.write("end\n")
output_file.close()

# #
if __name__ == '__main__':
    t1 = time.perf_counter()
    main()
    t2 = time.perf_counter()
    print(t2 - t1, 's')

```



Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



# APÉNDICE B

---

## Ángulos Planos

---

Dentro del estudio morfológico de las estructuras de los materiales existen dos herramientas que podemos usar para caracterizar un material amorfo, el primero de ellos es el estudio de la distribución radial de pares (PDF). En pocas palabras, nos da una idea de la distancia entre los constituyentes del material. Sin embargo, el conocer únicamente las distancias interatómicas no es suficiente para poder establecer totalmente la morfología del sistema. Por ello es necesario conocer también los ángulos formados entre los átomos.

Por tanto se requiere una utilidad para conocer los ángulos del sistema, para ello era necesario un programa que realizara el computo de los ángulos entre cada terna de átomos del sistema. Con el objetivo de conocer la distribución de ángulos planos y poder entender de una mejor manera la estructura estudiada.

En caso de necesitar el siguiente código o una versión actualizada del presente código favor de solicitarlo al siguiente correo: [isurwars@gmail.com](mailto:isurwars@gmail.com)

Listing B.1: Planos.py

```
#!/usr/bin/env python
#-*- coding: utf-8 -*-

__author__ = 'Isaías_Rodríguez_<isurwars@gmail.com>'
__all__ = []

from math import acos
from numpy import *
import re
import getopt
import sys
import time

deg2rad = pi/180.
rad2deg = 180./pi

###
def uso(nombre_programa):
    texto = "\nuso:┐" + nombre_programa + """ [OPCIONES] archivo_car

DESCRIPCION
    Programa para calcular los ángulos planos entre los átomos de una
    supercelda. Considera condiciones periódicas.

OPCIONES
    -h —help
        Muestra esta ayuda y sale.

    -o —archivo-salida=<nombre_del_archivo_de_salida>
        Establece el nombre del archivo de salida, si esta opción no se
        utiliza el nombre del archivo por defecto será el nombre base del
        archivo car.

    -r —distancia_de_enlace=<distancia_del_enlace>
        Distancia máxima a la cual se considera que dos átomos están en-
        lazados. El valor por defecto será de 1.55.

    -e —archivo_distancias_enlace=<archivo>
        Cuando existe más de un tipo de átomo en el archivo car, puede
        definirse un archivo de distancias de enlace. Por ejemplo, el
        archivo que puede emplearse para el sistema C, Si, Mg deberá con-
        tener la siguiente información:
```



```

Si Si 2.29
Mg Mg 2.85
C C 1.55
C Si 1.86
Si Mg 2.57
C Mg 2.07

```

*si en el archivo no se especifican todos los enlaces encontrados por el programa en el archivo car, la distancia empleada sera la dada en la opcion -r o el valor por defecto (1.55).*

```
"""
```

```
print texto
```

```
###
```

```

def vector_abc(a, b, c, alfa, beta, gama):
    alfa *= deg2rad
    beta *= deg2rad
    gama *= deg2rad
    v_a = array([a, 0, 0])
    v_b = array([b*cos(gama), b*sin(gama), 0])
    v_c = array([c*cos(beta),
                 c*(cos(alfa) - cos(beta)*cos(gama))/sin(gama),
                 c*(sqrt(1 -
                        cos(alfa)**2 -
                        cos(beta)**2 -
                        cos(gama)**2 +
                        2*cos(alfa)*cos(beta)*cos(gama) )
                 )/sin(gama) ])

    return v_a, v_b, v_c

```

```
###
```

```

def distancia_vec(vector_1, vector_2):
    """Determina la distancia entre dos vectores
    """
    vector = vector_2 - vector_1
    return sqrt(vdot(vector, vector))

```

```
###
```

```
class A_donde:
```

*"""A dónde debe trasladarse un átomo para cumplir con la periodicidad.*

*La coordenada trasladadas son del átomo 'otro'.*

*"""*

```
def __init__(self, v_a, v_b, v_c, radio, origen, otro):
    self.__v_a      = v_a
    self.__v_b      = v_b
    self.__v_c      = v_c
    self.__radio    = radio          # Radio de corte
    self.__origen   = array(origen)  # Coordenada fija, átomo central
    self.__otro     = array(otro)    # Coordenada del átomo a trasladar
    self.__xyz      = [0., 0., 0.]   # dirección de traslado para cada
                                     # eje. Los valores posibles para
                                     # cada coordenada son: -1, 0, 1.

    self.__coor_xyz = self.__a_donde()
```

```
def __a_donde(self):
    """Determina si el átomo 'otro' se encuentran alrededor del
        átomo central. Las coordenadas del átomo central se encuentran
        en '__origen'.
    """
```

```
v_xyz = None
```

```
for x in [0, -1, 1]:
    for y in [0, -1, 1]:
        for z in [0, -1, 1]:
            v_xyz = self.__otro +
                    x*self.__v_a +
                    y*self.__v_b +
                    z*self.__v_c
            if distancia_vec(v_xyz,
                             self.__origen) <= self.__radio:
                return v_xyz
```

```
def XYZ(self):
    return self.__coor_xyz
```

*###*

```
def enlazados(coordenada_1, coordenada_2, d_maxima):
    """Estas dos coordenadas pueden considerarse enlazadas?
    """

    if distancia_vec(coordenada_1, coordenada_2) <= d_maxima:
        return True
```



```

    else:
        return False
###
def calcula_angulo(v1, v2, v3, grados = True):
    """Calcula el ángulo entre los vectores a-b y c-b.
    """
    argumento = vdot(v1-v2, v3-v2) /
                (distancia_vec(v1,v2)*distancia_vec(v3,v2))

    # por error de redondeo el valor absoluto del argumento puede ser
    # ligeramente mayor a uno, en esta sección esto se corrige.
    if not abs(argumento) < 1:
        if argumento < -1: argumento = -1
        elif argumento > 1: argumento = 1

    angulo = acos( argumento )

    # si el resultado debe darse en grados
    if grados:
        return 180.0/pi * angulo
    # el resultado se da en radianes
    else:
        return angulo
###
def triadas_angulos(dic, central, triadas):
    """Calcula los ángulos entre todos los átomos enlazados con
    un átomo central.
    """
    origen = dic[central[0]][central[1]]["original"]
    tipos_atomos = dic[central[0]][central[1]]["adyacentes"].keys()
    adyacentes = []

    for tipo in tipos_atomos:
        for num in dic[central[0]][central[1]]["adyacentes"][tipo].keys():
            vec = dic[central[0]][central[1]]["adyacentes"][tipo][num]
            adyacentes += [(tipo, vec)]

    n = len(adyacentes)

    if n < 2: return 1

    # para cada átomo enlazado con el átomo central

```

```

for izquierda in range(0, n):
    # selecciona otro átomo de la misma lista, sin repetir
    for derecha in range(izquierda+1, n):
        aux = [adyacentes[izquierda][0], adyacentes[derecha][0]]
        aux.sort()
        nombre_triada = aux[0] + '-' + central[0] + '-' + aux[1]
        angulo = calcula_angulo(adyacentes[izquierda][1],
                                origen,
                                adyacentes[derecha][1] )

        if triadas.has_key(nombre_triada):
            triadas[nombre_triada] += [angulo]
        else:
            triadas[nombre_triada] = [angulo]

```

---

```

###

```

```

def administra_coordenadas(nombre_archivo):
    """Lee las coordenadas atómicas del archivo tipo CAR.

```

*Determina el tipo y número de cada átomo presente en el archivo CAR.  
Crea un diccionario de diccionarios donde la primera entrada corresponde al tipo y la segunda al número de átomo, los valores almacenados son las coordenadas.*

```

"""

```

```

### Abre el archivo ARC en modo de sólo lectura.

```

```

archivo_entrada = open(nombre_archivo, "r")

```

```

### Expresión regular para un número real

```

```

#num_real = '([+-]?|.|d+|.|d*(?:[eE][+-]?|d+)?)'

```

```

### Expresión regular para encontrar un elemento químico seguido de un

```

```

### número y tres números reales (coordenadas) separados por espacios.

```

```

### Esta expresión regular generará 5 grupos de búsqueda:

```

```

### grupo 1: nombre del elemento químico

```

```

### grupo 2: número del elemento químico

```

```

### grupo 3: coordenada x

```

```

### grupo 4: coordenada y

```

```

### grupo 5: coordenada z

```

```

patron_EleNumXYZ = re.compile('^[A-Z][a-z]?(\d+)' + \
                               '\s+([+-]?|.|d+|.|d*(?:[eE][+-]?|d+)?|\*)' + \
                               '\s+([+-]?|.|d+|.|d*(?:[eE][+-]?|d+)?|\*)' + \
                               '\s+([+-]?|.|d+|.|d*(?:[eE][+-]?|d+)?|\*)')

```



```

## El patrón anterior contempla la explosión de la celda, en tal caso
## un(os) asterisco(s) deberá(n) aparecer en lugar de la coordenada

## patrón encontrar los parámetros de la celda, a, b, c, alfa, beta, gama
patron_parametros_celda = re.compile('^[!PBC' + \
    '\s+([-]?\.\d+\.\d*(?:[eE]([-]?\d+)?)\|[*])' + \
    '\s+([-]?\.\d+\.\d*(?:[eE]([-]?\d+)?)\|[*])' + \
    '\s+([-]?\.\d+\.\d*(?:[eE]([-]?\d+)?)\|[*])' + \
    '\s+([-]?\.\d+\.\d*(?:[eE]([-]?\d+)?)\|[*])' + \
    '\s+([-]?\.\d+\.\d*(?:[eE]([-]?\d+)?)\|[*])' + \
    '\s+([-]?\.\d+\.\d*(?:[eE]([-]?\d+)?)\|[*])')

## Diccionario principal
posicion_atomos = {}

## Lee una por una las líneas del archivo de entrada
for linea in archivo_entrada:
    ## busca el patrón EleNumXYZ en la línea
    patron_encontrado = re.match(patron_EleNumXYZ, linea)
    ## si se encuentra el patrón en la línea
    if patron_encontrado != None:
        elemento = patron_encontrado.group(1)
        numero = patron_encontrado.group(2)
        X = patron_encontrado.group(3)
        Y = patron_encontrado.group(4)
        Z = patron_encontrado.group(5)

        ## crea un diccionario para almacenar lo números de átomo y sus
        ## coordenadas
        if posicion_atomos.has_key(elemento): pass
        else: posicion_atomos[elemento] = {}

        ## coordenada
        posicion_atomos[elemento][int(numero)] \
            = {'original' : array([float(X), float(Y), float(Z)]),
              'adyacentes': {}}
        }
    # si el patrón no se encontró en la línea
    else:
        parametros_celda = re.match(patron_parametros_celda, linea)
        # si se encuentran los parámetros de la celda.

        if parametros_celda is not None:
            a = float(parametros_celda.group(1))
            b = float(parametros_celda.group(2))

```



```
        c    = float(parametros_celda.group(3))
        alfa = float(parametros_celda.group(4))
        beta = float(parametros_celda.group(5))
        gama = float(parametros_celda.group(6))

    archivo_entrada.close()
    print "Archivo_CAR_leido..."

    return posicion_atomos, a, b, c, alfa, beta, gama
###
def tipos_de_atomos(posiciones):
    """Regresa una lista con los nombres de los tipos de átomos presentes
    en el archivo CAR.
    """
    return posiciones.keys()
###
def cantidad_de_cada_tipo(tipos_atomos, posicion_atomos):
    """Determina cuántos átomos hay de cada tipo.
    """
    num_atomos = []

    for tipo_atomo in tipos_atomos:
        num_aux = len(posicion_atomos[tipo_atomo].keys())
        num_atomos += [num_aux]

    return num_atomos
###
def numero_total_de_atomos(atomos_de_cada_tipo):
    """Da el número total de átomos considerados.
    """
    return sum(atomos_de_cada_tipo)
###
def nombre_base():
    """Da el nombre base del sistema.
    """
    nombre = sys.argv[-1]
    nombre = re.match(".*(?=\.car)|.*", nombre, re.IGNORECASE).group(0)

    return nombre
###
```



```

def main():
    """Función principal.
    """
    ## argumento, ver documentación del módulo 'getopt'
    try:
        opciones, argumentos = getopt.getopt(sys.argv[1:],
            "ho:r:e:c:", ["help", "archivo_salida=",
                "distancia_de_enlace=",
                "archivo_distancias_enlace=",
                "ocupar_nombre_base="])
    except getopt.error, msg:
        print msg
        print "Para ayuda use --help"
        sys.exit(2)

    ## si se elije la opción de ayuda
    for (opcion, valor) in opciones:
        if opcion in ("-h", "--help"):
            uso(sys.argv[0])
            sys.exit(0)

    ## valores por defecto
    ## condiciones_periodicas = 1          #True
    nombre_archivo_salida = nombre_base() #"angulos_salida"
    distancia_de_enlace = 1.55
    distancias_de_enlace = {}
    distancias = []

    # procesamiento de opciones
    for (opcion, valor) in opciones:
        if opcion in ("-o", "--archivo_salida"):
            nombre_archivo_salida = valor
            #elif opcion in ("-p", "--condiciones_periodicas"):
            #    condiciones_periodicas = int(valor)
        elif opcion in ("-r", "--distancia_de_enlace"):
            distancia_de_enlace = float(valor)

        elif opcion in ("-e", "--archivo_distancias_enlace"):

            enlaces = open(valor, 'r')

    ## crea las entradas para los enlaces. Existen dos entradas para
    ## cada pareja que forman un enlace, por ejemplo, si en la salida
    ## se registra Si - Mg 2.57, puede accederse a esta información
    ## mediante [Si][Mg] o bien [Mg][Si].

```

```

for linea in enlaces:
    entrada = linea.split()
    distancias_de_enlace[entrada[0]] = {}
    distancias_de_enlace[entrada[1]] = {}

enlaces.close()
enlaces = open(valor, 'r')

## obtiene la información del enlaces
for linea in enlaces:
    entrada = linea.split()
    distancia = float(entrada[2])
    distancias_de_enlace[entrada[0]][entrada[1]] = distancia
    distancias_de_enlace[entrada[1]][entrada[0]] = distancia

    distancias += [distancia]

enlaces.close()

else:
    assert False, "Opcion_inmanejable:_" + opcion

# procesamiento de argumentos
nombre_archivo = argumentos[0]
posicion_atomos, a, b, c, alfa, beta, gama = \
    administra_coordenadas(nombre_archivo)
v_a, v_b, v_c = vector_abc(a, b, c, alfa, beta, gama)
tipos_atomos = tipos_de_atomos(posicion_atomos)
num_tipos_atomos = len(tipos_atomos)
num_atomos = cantidad_de_cada_tipo(tipos_atomos, posicion_atomos)
num_atomos_total = numero_total_de_atomos(num_atomos)
distancias += [distancia_de_enlace]
max_distancia_enlace = max(distancias)
#print a,b,c
#print v_a, v_b, v_c

## Estas son "dos parejas" de ciclos que recoren, cada una, el tipo y
## el número de átomo, de esta forma cada átomo se compara con todos
## los demás.
for atomo in tipos_atomos:
    for numero in posicion_atomos[atomo].keys():
        for atomo_o in tipos_atomos:

```



```

for numero_o in posicion_atomos[atomo_o].keys():
    try:
        ## si se dieron los enlaces a través de un archivo
        radio = distancias_de_enlace[atomo][atomo_o]
    except KeyError:
        ## el valor por defecto
        radio = distancia_de_enlace

## Determina si un átomo "puede" estar enlazado a otro de
## forma directa o mediante una translación en la
## supercelda (condiciones periódicas) genera las
## coordenadas de tal translación.

cambio_coor = A_donde(v_a, v_b, v_c,
                      max_distancia_enlace,
                      posicion_atomos[atomo][numero]['original'],
                      posicion_atomos[atomo_o][numero_o]['original'])

## Si están enlazados los dos átomos, sin importar que sea
## a través de una translación
if cambio_coor.XYZ() is not None:
    if enlazados(posicion_atomos[atomo][numero]['original'],
                 cambio_coor.XYZ(),
                 radio): #distancia_de_enlace):
        xyz = cambio_coor.XYZ()

## comprueba si el átomo no hace autointeraccion
hacer = True
if numero == numero_o and atomo == atomo_o:
    hacer = False

## sino es él mismo
if hacer:
    ## registra el átomo con el que se enlaza
    if posicion_atomos[atomo]
        [numero]
        ["adyacentes"].has_key(atomo_o):
        posicion_atomos[atomo][numero]["adyacentes"] \
        [atomo_o][numero_o] = xyz
    else:
        posicion_atomos[atomo][numero]["adyacentes"] \
        [atomo_o] = {numero_o: xyz}

```

```

## Es una variable de almacenamiento, se pasa por referencia a la función
## triadas_angulos. Las triadas sólo son de "tipos" de átomo.
triadas = {}
for atomo in tipos_atomos:
    for numero in posicion_atomos[atomo].keys():
        triadas_angulos(posicion_atomos, (atomo,numero), triadas)

## crea un diccionario que almacenará achivos, principal
## y los de las difentes triadas
archivos = {'total' : open(nombre_archivo_salida +
                          '-total.txt', "w" )}

## cabecera del archivo total
archivos['total'].write("#_ANGULOS_PLANOS\n")
archivos['total'].write("#_numero_y_tipo_de_atomos\n")
cont = 0
for i in tipos_atomos:
    archivos['total'].write("#\t%-2s\t%d\n"%(i, num_atomos[cont]))
    cont += 1

## archivos para las diferentes triadas
for i in triadas :
    archivos[i] = open(nombre_archivo_salida +
                      '-' +
                      i +
                      '.txt', "w" )
    archivos[i].write("#_ANGULOS_PLANOS\n")
    archivos[i].write("#_triada_{}" + i )
    archivos[i].write("\n#_distancia_de_enlace\n" )

    elementos = i.split('-')
    #elementos.sort()

    try:
        radio = distancias_de_enlace[elementos[0]][elementos[1]]
    except KeyError:
        radio = distancia_de_enlace
    archivos[i].write("#\t%2s_{}_%-2s\t\t%f\n"%(elementos[0],
                                                elementos[1],
                                                radio))

    try:
        radio = distancias_de_enlace[elementos[2]][elementos[1]]
    except KeyError:
        radio = distancia_de_enlace

```



```
archivos[i].write("#\t%-2s_-%-2s\t\t%f\n"%(elementos[2],
                                             elementos[1],
                                             radio))

for i in triadas.keys():
    for j in triadas[i]:
        archivos[i].write( str(j) + '\n' )
        archivos['total'].write( str(j) + '\n' )

    archivos[i].close()

archivos['total'].close()

_archivos = archivos.keys()
_archivos.sort()
print "Archivos generados:"
for archivo in _archivos:
    print "\t%-8s.txt"%(nombre_archivo_salida, archivo)

if __name__ == '__main__':
    t1 = time.process_time()
    main()
    t2 = time.process_time()
    print(t2-t1, 's')
```

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



# APÉNDICE C

---

## Velocidades Iniciales

---

Dentro de los diferentes procedimientos desarrollados en el grupo de trabajo, casi siempre es necesario realizar una dinámica molecular, y para poder realizar una dinámica molecular es necesario tener como parámetros iniciales de la dinámica las posiciones de los átomos, que se pasan dentro del archivo de estructura (\*.car para DMol3, o \*.cell para CASTEP).

También es necesario dar velocidades iniciales a los átomos, para esto ambos códigos contienen una Keyword para asignar las velocidades de manera aleatoria durante el primer paso de dinámica, pero a veces nos vemos en la necesidad de querer introducir las velocidades de manera manual, por ejemplo para poder realizar una simulación de colisiones.

Para estos casos se generó un código capaz de generar velocidades aleatorias siguiendo la distribución de Maxwell-Boltzmann. Esta distribución es seguida por un gas ideal, aunque consideramos que es una buena aproximación a las velocidades iniciales que veríamos en un sistema.

En caso de necesitar el siguiente código o una versión actualizada del presente código favor de solicitarlo al siguiente correo: [isurwars@gmail.com](mailto:isurwars@gmail.com)



Listing C.1: velocidades.py

```
#!/usr/bin/env python
#-*- coding: utf-8 -*-

from numpy.random import seed, multivariate_normal
from numpy import sqrt, exp, mean, histogram
import time
import sys
import re
import getopt

__author__ = 'Isaías_Rodríguez_<isurwars@gmail.com>'

def uso(nombre_programa):
    texto = "\nuso:_" + nombre_programa + " """ [OPCIONES] archivo_car
```

*DESCRIPCION*

*Programa que genera un conjunto de velocidades que corresponden a la distribución de probabilidad de Maxwell-Boltzmann.*

*La distribución de probabilidades de Maxwell-boltzmann es función de la masa de los átomos, por lo que deben indicarse los tipos de átomos que se encuentran en la distribución. Debe darse el nombre del archivo donde se encuentra una lista que contenga los átomos de los cuales se desea una velocidad aleatoria que cumpla con la distribución de Maxwell-Boltzmann.*

*Por ejemplo, si son 3 átomos de silicio y dos de germanio, el archivo deberá listarlos como sigue:*

```
Si
Si
Si
Ge
Ge
```

*Las velocidades que se generan aparecerán en ese mismo orden. El archivo que se proporciona puede ser un archivo tipo car o cualquier otro en el que aparezca al principio de la línea un símbolo atómico.*

*OPCIONES*

```
-h —help
```



*Muestra esta ayuda y sale.*

`-s` `—semilla=<numero>`

*Establece la semilla para el generador de numeros aleatorios. El numero puede ser cualquier real positivo o negativo. Si no se especifica se utiliza el reloj del sistema con la función `time.time()`.*

`-t` `—temperatura=<numero>`

*Temperatura del sistema en kelvin. Por defecto sera 300 K.*

`-o` `—archivo_salida=<archivo>`

*Nombre del archivo de salida, por defecto se usa la extension `dpmb` si no se da un nombre el nombre por defecto sera el nombre base del archivo de atomos.*

`-m` `—unidad_m_s`

*Por defecto las unidades de velocidad son bohr/atu, si se desean las unidades m/s debe darse esta opcion.*

`"""`

`print(texto)`

```
masas_atomicas = {
    'H' : 1.0079, 'He': 4.0026, 'Li': 6.9410, 'Be': 9.0122,
    'B' : 10.8110, 'C' : 12.0107, 'N' : 14.0067, 'O' : 15.9994,
    'F' : 18.9984, 'Ne': 20.1797, 'Na': 22.9898, 'Mg': 24.305 ,
    'Al': 26.9815, 'Si': 28.0855, 'P' : 30.9738, 'S' : 32.065 ,
    'Cl': 35.453 , 'Ar': 39.948 , 'K' : 39.0983, 'Ca': 40.078 ,
    'Sc': 44.9559, 'Ti': 47.867 , 'V' : 50.9415, 'Cr': 51.9961,
    'Mn': 54.9381, 'Fe': 55.845 , 'Co': 58.9333, 'Ni': 58.6934,
    'Cu': 63.546 , 'Zn': 65.409 , 'Ga': 69.723 , 'Ge': 72.64 ,
    'As': 74.9216, 'Se': 78.96 , 'Br': 79.904 , 'Kr': 83.798 ,
    'Rb': 85.4678, 'Sr': 87.62 , 'Y' : 88.9059, 'Zr': 91.224 ,
    'Nb': 92.9064, 'Mo': 95.94 , 'Tc': 98 , 'Ru': 101.07 ,
    'Rh': 102.9055, 'Pd': 106.42 , 'Ag': 107.8682, 'Cd': 112.411 ,
    'In': 114.818 , 'Sn': 118.71 , 'Sb': 121.76 , 'Te': 127.6 ,
    'I' : 126.9045, 'Xe': 131.293 , 'Cs': 132.9055, 'Ba': 137.327 ,
    'La': 138.9055, 'Ce': 140.116 , 'Pr': 140.9077, 'Nd': 144.242 ,
    'Pm': 145. , 'Sm': 150.36 , 'Eu': 151.964 , 'Gd': 157.25 ,
    'Tb': 158.9254, 'Dy': 162.5 , 'Ho': 164.9303, 'Er': 167.259 ,
    'Tm': 168.9342, 'Yb': 173.04 , 'Lu': 174.967 , 'Hf': 178.49 ,
    'Ta': 180.9479, 'W' : 183.84 , 'Re': 186.207 , 'Os': 190.23 ,
    'Ir': 192.217 , 'Pt': 195.084 , 'Au': 196.9666, 'Hg': 200.59 ,
```

```
'Tl': 204.3833, 'Pb': 207.2, 'Bi': 208.9804, 'Po': 209.,
'At': 210., 'Rn': 222., 'Fr': 223., 'Ra': 226.,
'Ac': 227., 'Th': 232.0381, 'Pa': 231.0359, 'U': 238.0289,
'Np': 237., 'Pu': 244., 'Am': 243., 'Cm': 247.,
'Bk': 247., 'Cf': 251., 'Es': 252., 'Fm': 257.,
'Md': 258., 'No': 259., 'Lr': 262., 'Rf': 261.,
'Db': 262., 'Sg': 266.}
```

---

```
#
# constante de boltzmann
k = 1.3806e-23 # J/K
# Unidad de Masa Atómica
uma = 1.6605e-27 # kg
# Radio de Bohr
a0 = 5.2917e-11 # m
# Energia de Hartree
Ha = 4.3597e-18 # J
# Unidad de Tiempo Atomico
uta = 1.0327e-15 # s
```

```
def norma(vector):
```

```
    norm = 0.
    for i in vector:
        norm += i * i
    return sqrt(norm)
```

```
def descomponer_vector(vector):
```

```
    norm = norma(vector)
    vec = vector
    for i in range(len(vector)):
        vec[i] = vector[i] / norm
    return norm, vec
```

```
def DPMB_momento(T, m, momento):
```

```
    """Funcion de distribucion de probabilidad de
    momento de Maxwell-Boltzmann."""
```

```
    P2 = momento[1]**2. + momento[2]**2. + momento[3]**2.
    aux = 2. * m * uma * k * T
    return (aux)**(-1.5) * exp(P2 / aux)
```

```
def momento_mas_probable(T, m):
```



```

"""Moda de la distribucion de Maxwell-Boltzmann de momentos"""
return sqrt(2 * k * T * uma * m)

def multi_momentos_MB(temperatura, masas):
    """Genera una lista de momentos aleatorios, los cuales se ajustan a la
    distribucion de Maxwell-Boltzmann"""
    mean = [0, 0, 0] # Centro de gravedad de momentos
    variance = sqrt(temperatura * k * uma * max(masas))
    cov = [[1, 0, 0], # Matriz de covarianza
           [0, 1, 0],
           [0, 0, 1]]
    num_atomos = len(masas)
    lista_momentos = multivariate_normal(mean, cov, num_atomos)
    lista_rapidez = []
    lista_unitarios = []
    # Corregir centro de masas de la distribucion
    cmp = [0., 0., 0.]
    for i in range(len(masas)):
        cmp += lista_momentos[i]
    if num_atomos > 10:
        cmp /= num_atomos
    else:
        cmp = [0., 0., 0.]
    for i in range(len(masas)):
        lista_momentos[i] -= cmp
    # Cambiar de Momentos a velocidades
    prueba_T = 0.
    for i in range(len(masas)):
        aux = (lista_momentos[i] * variance) / (uma * masas[i])
        rapidez, unitario = descomponer_vector(aux)
        prueba_T += (uma * masas[i] * rapidez ** 2.) / (3. * k)
        lista_rapidez += [rapidez]
        lista_unitarios += [unitario]
    prueba_T /= num_atomos
    alpha = sqrt(temperatura / prueba_T)
    # Rescalar las velocidades para obtener la temperatura solicitada
    for i in range(len(masas)):
        lista_rapidez[i] *= alpha
    return lista_rapidez, lista_unitarios

def nombre_base():
    """Da el nombre base del sistema."""
    nombre = sys.argv[-1]

```

```

nombre = re.match(".*(?:=\.car)|.*", nombre, re.IGNORECASE).group(0)
return nombre

def atomos(nombre_archivo):
    """Lee los nombres de los atomos del archivo. Devuelve una lista."""
    # lista de átomos
    lista_atomos = []

    # Abre el archivo en modo de sólo lectura.
    archivo_entrada = open(nombre_archivo, "r")

    # patrón de un átomo
    patron_atomo = re.compile('^[A-Z][a-z]?(?:=[\d+|\s+])')
    for linea in archivo_entrada:
        # busca el patron EleNumXYZ en la línea
        patron_encontrado = re.match(patron_atomo, linea)
        # si se encuentra el patrón en la línea
        if patron_encontrado is not None:
            atomo = patron_encontrado.group(1)
            lista_atomos += [atomo]

    archivo_entrada.close()

    return lista_atomos

def main():
    """Función principal."""
    # argumento, ver documentación del módulo 'getopt'
    try:
        opciones, argumentos = getopt.getopt(sys.argv[1:],
                                             "hmt:c:o:s:i:",
                                             ["help", "unidad_m_s",
                                              "temperatura=",
                                              "celeridad_maxima=",
                                              "archivo_salida=",
                                              "semilla=",
                                              'todos_iguales='])
    except getopt.GetOptError as msg:
        print(msg)
        print("Para ayuda use --help")
        sys.exit(2)

    # si se elige la opción de ayuda

```



```

for (opcion, valor) in opciones:
    if opcion in ("-h", "--help"):
        uso(sys.argv[0])
        sys.exit(0)

# valores por defecto
# nombre base del archivo del salida
nombre_archivo_salida = nombre_base()
temperatura           = 300           # 300 K
semilla               = time.time()  # tiempo del sistema
factor = uta / a0      # factor de m/s a bohrs/atu. (MS 6)

# procesamiento de opciones
for (opcion, valor) in opciones:
    if opcion in ("-o", "--archivo_salida"):
        nombre_archivo_salida = valor
    elif opcion in ("-t", "--temperatura"):
        temperatura = float(valor)
    elif opcion in ("-s", "--semilla"):
        semilla = float(valor)
    elif opcion in ("-m", "--unidad_m_s"):
        factor      = 1
    else:
        assert False, "Opcion_inmanejaable:_" + opcion

# establece la semilla del generador de números aleatorios
seed(int(semilla))

# procesamiento de argumentos
nombre_archivo = argumentos[0]
lista_atomos   = atomos(nombre_archivo)

masas = []
for atomo in lista_atomos:
    masa = masas_atomicas[atomo]
    masas += [masa]

rapideces, vec_aleatorios = multi_momentos_MB(temperatura, masas)
cmp = [0., 0., 0.]
prueba_T = 0.
for i in range(len(masas)):
    cmp += masas[i] * rapideces[i] * vec_aleatorios[i]
    prueba_T += (uma * masas[i] * rapideces[i] ** 2.) / (3. * k)
prueba_T /= len(masas)
archivo_salida = open(nombre_archivo_salida + ".dpmb", 'w')

```

```

cmp *= (factor / sum(masas))

media = mean(rapideces)
variance = sqrt(temperatura * k / (uma * max(masas)))
histo, bandas = histogram(rapideces, bins="auto")
# cabecera del archivo de salida
archivo_salida.write("#_Velocidades_de_la_distribución_M-B\n")
archivo_salida.write("#_Semilla:_{0}\n".format(str(repr(semilla))))
archivo_salida.write("#_Número_de_átomos:_{0}\n".format(len(masas)))
archivo_salida.write("#_Temp._Sol._:_{0:8.4f}K\n".format(temperatura))
archivo_salida.write("#_Velocidad_del_cm:_{0}\n".format(cmp))
archivo_salida.write("#_Prueba_de_Temp._:_{0:8.4f}K\n".format(prueba_T))
archivo_salida.write("#_Media_de_la_distribucion:_{0:8.4f}\n".format(
    media * factor))
archivo_salida.write("#_Media_ideal_de_M-B:_{0:8.4f}\n".format(
    sqrt(8 / 3.1415926) * variance * factor))
archivo_salida.write("#_Histograma_de_Velocidades\n")
archivo_salida.write("#_-----_\n")
for i in range(len(histo)):
    archivo_salida.write("{1:15.6f}_ {0:15.6f}\n".format(histo[i],
        bandas[i] * factor))

archivo_salida.write("#_-----_\n")
archivo_salida.write("MD_Velocity_User_Defined\n")

cont = 1
# "%-4d %15.6f %15.6f %15.6f %15.6f # %\n"
for i in range(len(masas)):
    archivo_salida.write("{0:_4d}_ {1:15.6f}
    _____ {2:15.6f}_ {3:15.6f}
    _____ {4:15.6f}_ #{5}\n".format(
        cont, rapideces[i] * factor,
        vec_aleatorios[i][0],
        vec_aleatorios[i][1],
        vec_aleatorios[i][2],
        lista_atomos[cont - 1]))

    cont += 1

if __name__ == '__main__':
    main()

```

# APÉNDICE D

---

## Modelo de Debye

---

El presente código fue desarrollado dentro del proyecto de doctorado con el fin de calcular la energía interna, el calor específico y la temperatura de Debye usando el método descrito por Valladares *et al.* [135].

En caso de necesitar el siguiente código o una versión actualizada del presente código favor de solicitarlo al siguiente correo: [isurwars@gmail.com](mailto:isurwars@gmail.com)



```
#!/usr/bin/env python
#-*- coding: utf-8 -*-
__author__ = "Isaías Rodríguez <isurwars@gmail.com>"
__all__ = [""]

import numpy as np
import sys
import time
import re

kb = 0.08617333 # meV K-1

def base_name():
    # Pick the last parameter
    aux = sys.argv[-1]
    # Remove the csv extension
    aux = re.match(".*(?:\.csv)|.*", aux, re.IGNORECASE).group(0)
    return aux, ".csv"

def read_fw(name):
    w, f = np.loadtxt(name, delimiter=";", usecols=(0, 1), unpack=True)
    return w, f

def U(T, w, f):
    # Debye Vibrational Energy U
    dU = w * f / (np.exp((w) / (kb * T)) - 1)
    U = 3 * np.trapz(dU, w) / np.trapz(f, w)
    U = 0.001 * U # meV to eV
    return U

def Specific_Heat(U, T):
    dy = np.zeros(len(T), dtype=float)
    dy[0:-1] = np.diff(U) / np.diff(T)
    dy[-1] = (U[-1] - U[-2]) / (T[-1] - T[-2])
    return dy

def Debye_Temperature(C, T):
    T3 = T * T * T
    aux = T3 / C
```



```

theta = (12 * (np.pi**4) * kb * aux / 5000)**(1 / 3)
return theta

def main():
    # Main Function
    # Simple argument parser
    file_name, file_ext = base_name()
    w, f = read_fw(file_name + ".csv")
    # meV to eV
    T = np.linspace(1, 500, 500, endpoint=True)
    Energy = []
    for t in T:
        Energy.append(U(t, w, f))
    Energy = np.array(Energy)
    Cv = Specific_Heat(Energy, T)
    ThetaD = Debye_Temperature(Cv, T)
    Cv = 96484.934 * Cv # meV * atom-1 * K-1 -> J * mol-1 * K-1
    Results = np.column_stack((T, Energy, Cv, ThetaD))
    Results = np.insert(Results, 0, 0, axis=0)
    np.savetxt(file_name + "_out.csv", Results, fmt='%10.5f', delimiter=',')
    return

if __name__ == '__main__':
    t1 = time.process_time()
    main()
    t2 = time.process_time()
    print(t2 - t1, 's')

```

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.



# APÉNDICE E

---

## Artículos Publicados

---

En este apéndice se incluyen las primeras paginas de todos los artículos publicados durante la realización del doctorado.

Si necesita el artículo completo favor de comunicarse con: M. en C. Isaías Rodríguez Aguirre, en el siguiente correo: [isurwars@gmail.com](mailto:isurwars@gmail.com).

En su defecto con el autor correspondiente de cada artículo.



MRS Advances © 2017 Materials Research Society  
DOI: 10.1557/adv.2017.66

### Compressed Crystalline Bismuth and Superconductivity—An *ab initio* computational Simulation

David Hinojosa-Romero<sup>1</sup>, Isaías Rodríguez<sup>2</sup>, Zaahel Mata-Pinzón<sup>1</sup>, Alexander Valladares<sup>2</sup>, Renela Valladares<sup>2</sup>, and Ariel A. Valladares<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-542, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510, México

\*[valladar@unam.mx](mailto:valladar@unam.mx)

#### ABSTRACT

Bismuth displays puzzling superconducting properties. In its crystalline equilibrium phase, it does not seem to superconduct at accessible low temperatures. However, in the amorphous phase it displays superconductivity at  $\sim 6$  K. Under pressure bismuth has been found to superconduct at  $T_c$ s that go from 3.9 K to 8.5 K depending on the phase obtained. So the question is: what electronic or vibrational changes occur that explains this radical transformation in the conducting behavior of this material? In a recent publication we argue that changes in the density of electronic and vibrational states may account for the behavior observed in the amorphous phase with respect to the crystal. We have now undertaken an *ab initio* computational study of the effects of pressure alone maintaining the original crystalline structure and compressing our supercell computationally. From the results obtained we infer that if the crystal structure remains the same (except for the contraction), no superconductivity will appear.

#### INTRODUCTION

Bismuth (Bi) is an interesting material for besides having a very high thermal conductivity, this semimetal displays puzzling superconducting properties. In its crystalline equilibrium phase it does not seem to display superconductivity at low temperatures. However, in the amorphous phase it displays superconductivity at  $\sim 6$  K [1]. Under pressure bismuth has been found to superconduct at 2.55 GPa (Bi-II monoclinic crystalline phase), 2.7 GPa (Bi-III tetragonal phase) and 7.7 GPa (Bi-V body centered cubic phase), having superconducting transition temperatures of  $T_c = 3.9$  K, 7.2 K and 8.5 K, respectively [2]. Therefore, it is desirable to investigate what changes in the electronic or vibrational properties occur that may explain this radical transformation in the conducting behavior of this material. In a recent publication [3] we argue that changes in the density of electronic and vibrational states may account for the behavior in the amorphous phase. That is why we have carried out an *ab initio* computational study of the effects of structural changes when crystalline Bi is subjected to pressure. In order to see the effect of pressure alone we maintain the original crystalline structure and computationally compress our sample, a 64-atom supercell with periodic boundary conditions, between 0 and 15



# SCIENTIFIC REPORTS

## OPEN Possible superconductivity in the Bismuth IV solid phase under pressure

Received: 15 November 2017  
Accepted: 19 February 2018  
Published online: 13 April 2018

Ariel A. Valladares<sup>1</sup>, Isaías Rodríguez<sup>2</sup>, David Hinojosa-Romero<sup>1</sup>, Alexander Valladares<sup>2</sup> & Renela M. Valladares<sup>2</sup>

The first successful theory of superconductivity was the one proposed by Bardeen, Cooper and Schrieffer in 1957. This breakthrough fostered a remarkable growth of the field that propitiated progress and questionings, generating alternative theories to explain specific phenomena. For example, it has been argued that Bismuth, being a semimetal with a low number of carriers, does not comply with the basic hypotheses underlying BCS and therefore a different approach should be considered. Nevertheless, in 2016 based on BCS we put forth a prediction that Bi at ambient pressure becomes a superconductor at 1.3 mK. A year later an experimental group corroborated that in fact Bi is a superconductor with a transition temperature of 0.53 mK, a result that eluded previous work. So, since Bi is superconductive in almost all the different structures and phases, the question is why Bi-IV has been elusive and has not been found yet to superconduct? Here we present a study of the electronic and vibrational properties of Bi-IV and infer its possible superconductivity using a BCS approach. We predict that if the Bi-IV phase structure were cooled down to liquid helium temperatures it would also superconduct at a  $T_c$  of 4.25 K.

Bardeen, Cooper and Schrieffer (BCS) explained superconductivity by invoking two important concepts: The phonon-mediated electron Cooper pairing that occurs due to the vibrations in the material, giving rise to the transition to the superconducting state, and the coherent motion of the paired electrons that gives them the inertia to sustain electrical currents for a long time without dissipation. Simple but revolutionary. Several variations of these ideas have appeared in the course of time and even different concepts that pretend to substitute the original ones. Since vibrations are invoked to be the main factor leading to a bound electron pair, some manifestation of such interaction should appear in the phenomenon, and it does: the isotope effect. The Meissner effect is also duly accounted for and then the two main aspects of superconductivity are borne out by the BCS theory. Superconducting-like phenomena have been invoked in other realms of physics like nuclear and elementary particles where the pairing mechanism should be adequately chosen. It has also been ventured that in principle all materials may become superconductors if cooled down to low enough temperatures. We here show that invoking the corresponding electron and vibrational densities of states we can predict superconductivity, provided the Cooper attraction sets in. This elemental approach, if proven correct, would indicate that superconductivity in bismuth can be understood in a simple manner without invoking eccentric mechanisms.

In a very recent work<sup>1</sup> we computationally generated an amorphous structure of bismuth (*a*-Bi), characterized its topology, showed that it agreed remarkably well with experiment and then proceeded to calculate its electronic,  $N(E)$ , and vibrational,  $F(\omega)$ , densities of states to study their effect on the superconducting properties of this amorphous Bi phase. By comparing these results with the corresponding ones for the crystalline (Wyckoff) structure at atmospheric pressure we predicted that the crystalline material should become a superconductor at a temperature  $T_c \leq 1.3$  mK<sup>1</sup>. A year later an experimental group reported that, in fact, the Wyckoff phase is superconductive with a transition temperature of 0.53 mK<sup>2</sup>, in agreement with our prediction. Encouraged by this success we decided to undertake a systematic study of the superconductivity of the solid phases of Bi under pressure and, in this paper, we put forth another prediction: the solid phase of bismuth known as Bi-IV, hitherto considered non-superconducting, should become a superconductor with a transition temperature close to the boiling

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México. <sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-542, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.A.V. (email: [valladar@unam.mx](mailto:valladar@unam.mx))

MRS Advances © 2018 Materials Research Society  
DOI: 10.1557/adv.2018.119

## Possible superconductivity in Bismuth (111) bilayers. Their electronic and vibrational properties from first principles

David Hinojosa-Romero<sup>1</sup>, Isafías Rodríguez<sup>2</sup>, Alexander Valladares<sup>2</sup>, Renela M. Valladares<sup>2</sup> and Ariel A. Valladares<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-542, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México

\* Corresponding Author: Ariel A. Valladares, [valladar@unam.mx](mailto:valladar@unam.mx)

### ABSTRACT

Using a 72-atom supercell we report *ab initio* calculations of the electronic and vibrational densities of states for the bismuth (111) bilayers (bismuthene) with periodic boundary conditions and a vacuum of 5 Å, 10 Å and 20 Å. We find that the electronic density of states shows a metallic character at the Fermi level and that the vibrational density of states manifests the expected gap due to the layers. Our results indicate that a vacuum down to 5 Å does not affect the electronic and vibrational structures noticeably. A comparison of present results with those obtained for the Wyckoff structure is displayed. Assuming that the Cooper pairing potential is similar for all phases and structures of bismuth, an estimate of the superconducting transition temperature gives 2.61 K for the bismuth bilayers.

### INTRODUCTION

Bulk bismuth is known to be a semimetal, a metal or a superconductor, with peculiar electronic and vibrational properties depending on whether it is crystalline or amorphous or depending on the pressure applied on it. At ambient pressure and temperature, it crystallizes in the Wyckoff structure, Bi-I, [1] with rhombohedral symmetry in which each atom has three equidistant nearest-neighbor atoms and three equidistant next-nearest neighbors slightly further away, resulting in a buckled 2D honeycomb bilayer lying perpendicular to the [111] crystallographic direction.

Bismuthene, or the bilayers (111) of bismuth, Bi (111), recently has been the subject of much interest and investigation as an example of non-carbon low-dimensional materials and the influence of this low dimensionality on its electronic and transport properties. It has been argued that in this layered form, bismuth has properties of topological insulators [2-4] which are bulk insulators with protected boundary states [5]. This state of matter appears when there is an inversion in the electronic bands of 2D materials caused by perturbations [6]. Among the perturbing agents the following are

MRS Advances © 2019 Materials Research Society  
DOI: 10.1557/adv.2019.83



## *Ab initio* Study of the Amorphous Cu-Bi System

D. Hinojosa-Romero<sup>1</sup>, I. Rodriguez<sup>2</sup>, A. Valladares<sup>2</sup>, R. M. Valladares<sup>2</sup>, A. A. Valladares<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Condensed Matter Department, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

<sup>2</sup> Physics Department, Facultad de Ciencias, UNAM.

\* Corresponding Author: Ariel A. Valladares, valladar@unam.mx

### ABSTRACT

*As a pure element, bismuth is a semimetal which possesses several interesting physical properties, not all of them well understood. The recent discovery of superconductivity, as predicted by our group, and the increasing superconducting transition temperature as the pressure applied increases, are some examples of its particularities. Also, the fact that the amorphous phase is superconductive with a transition temperature several orders of magnitude larger than the crystalline at ambient pressure is unusual. These phenomena have also motivated our predictions for the transition temperatures of Bi-bilayers and the Bi-IV phase. When mixed with other elements, bismuth seems to contribute to the superconducting character of the resulting material. Here we study the binary copper-bismuth amorphous system which is known to superconduct in diverse compositions. Using ab initio molecular dynamics and the undermelt-quench method, we generate an amorphous structure for a 144-atom supercell corresponding to the Cu<sub>61</sub>Bi<sub>39</sub> system. We calculate the electronic and vibrational densities of states for the amorphous system and estimate a superconducting critical temperature of 4.2 K for the amorphous state.*

### INTRODUCTION

Superconductivity, a phenomenon in which an electrical current can flow through a material with no resistance, has been an appealing field of study since its discovery on mercury, tin and lead by H. Kamerlingh Onnes in 1911 [1]. Later in 1957, J. Bardeen, L. Cooper and J. R. Schrieffer [2] proposed a microscopic theory of superconductivity based on the coupled movement of electrons through the material, leading also to a correct



# SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

## A facile approach to calculating superconducting transition temperatures in the bismuth solid phases

Received: 20 August 2018  
Accepted: 5 March 2019  
Published online: 27 March 2019

Isaías Rodríguez<sup>1</sup>, David Hinojosa-Romero<sup>2</sup>, Alexander Valladares<sup>1</sup>, Renela M. Valladares<sup>1</sup> & Ariel A. Valladares<sup>2</sup>

All solid phases of bismuth under pressure, but one, have been experimentally found to superconduct. From Bi-I to Bi-V, avoiding Bi-IV, they become superconductors and perhaps Bi-IV may also become superconductive. To investigate the influence of the electronic properties  $N(E)$  and the vibrational properties  $F(\omega)$  on their superconductivity we have *ab initio* calculated them for the corresponding experimental crystalline structures, and using a BCS approach have been able to determine their critical temperatures  $T_c$  obtaining results close to experiment: For Bi-I (The Wyckoff Phase) we predicted a transition temperature of less than 1.3 mK and a year later a  $T_c$  of 0.5 mK was measured; for Bi-II  $T_c$  is 3.9 K measured and 3.6 K calculated; Bi-III has a measured  $T_c$  of 7 K and 6.5 K calculated for the structure reported by Chen *et al.*, and for Bi-V  $T_c \sim 8$  K measured and 6.8 K calculated. Bi-IV has not been found to be a superconductor, but we have recently predicted a  $T_c$  of 4.25 K.

When superconductivity was discovered by Kamerlingh Onnes in mercury in 1911 ( $T_c \sim 4.2$  K)<sup>1</sup> after he produced liquid helium for the first time in 1908 (boiling point of 4.2 K at atmospheric pressure) this phenomenon was assumed only to consist of a vanishing electrical resistance for some metallic materials. It was not until the Meissner effect (the expulsion of magnetic fields) was observed that this discovery became a puzzle. Now superconductivity is displayed by many and sundry materials and is characterized by exhibiting zero electrical resistance and the above-mentioned Meissner effect below a characteristic temperature  $T_c$ , the superconducting transition temperature.

In 1957 Bardeen, Cooper and Schrieffer (BCS)<sup>2</sup> developed the first successful theory of superconductivity based on two simple but revolutionary and decisive concepts. They proposed that electrons pair through the atomic vibrations in the material due to the now known Cooper pairing potential, and that this pairing gives rise to the transition to the superconducting state; also, that the coherent motion of the paired electrons gives them the inertia to sustain electrical currents without dissipation<sup>2</sup>. Alternative ideas have appeared since then and even different concepts to substitute the initial ones but BCS has withstood the passing of time. Since phonons are invoked to be responsible for the electron pairing, a manifestation of this interaction should appear in superconductivity, and it does: the so-called isotope effect which is the dependence of  $T_c$  on the isotopic mass,  $T_c \sqrt{M} = \text{const}$ . The Meissner effect is also borne out; hence the two main aspects of superconductivity are duly accounted for by the BCS theory.

Due to the variety and abundance of materials that superconduct, it has also been ventured that in principle all materials may become superconductors if cooled down to low enough temperatures. In what follows we demonstrate that invoking the corresponding electronic densities of states,  $N(E)$ , and the vibrational densities of states,  $F(\omega)$ , for the various solid phases of bismuth under pressure, the superconducting transition temperatures can be calculated if the Cooper attraction sets in with a strength comparable for all phases. This facile approach, if proven correct, can be generalized to study phases of other materials similarly related.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-542, Ciudad Universitaria, México City, CDMX, 04510, México. <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México City, CDMX, 04510, México. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.A.V. (email: [valladar@unam.mx](mailto:valladar@unam.mx))



## Emergence of magnetism in bulk amorphous palladium

Isaías Rodríguez,<sup>1</sup> Renela M. Valladares,<sup>1</sup> David Hinojosa-Romero,<sup>2</sup> Alexander Valladares,<sup>1</sup> and Ariel A. Valladares<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-542, Ciudad Universitaria, CDMX 04510, México

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, CDMX 04510, México



(Received 2 May 2019; revised manuscript received 9 July 2019; published 22 July 2019)

Magnetism in palladium has been the subject of much work and speculation. Bulk crystalline palladium is paramagnetic with a high magnetic susceptibility. Palladium under pressure and palladium nanoclusters have generated interest to scrutinize its magnetic properties. Here we report another possibility: palladium may become an itinerant ferromagnet in the amorphous bulk phase at atmospheric pressure. Atomic palladium is a  $d^{10}$  element, whereas bulk crystalline Pd is a  $d^{10-x}(sp)^x$  material; this, together with the possible presence of “unsaturated bonds” in amorphous materials, may explain the remnant magnetism reported herein. This work presents and discusses magnetic effects in bulk amorphous palladium.

DOI: [10.1103/PhysRevB.100.024422](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.024422)

### I. INTRODUCTION

Atomic palladium, being the last  $d$  element in the fourth row in the Periodic Table of the elements, displays a valence that may be a function of the molecule, compound, or of the dimensionality of the structure in which it participates. As a free atom it exhibits the electronic configuration of a noble gas but having the  $4d$  shell filled and the  $5s5p$  shells energetically accessible has led several authors to propose that palladium clusters and bulk palladium under pressure could become magnetic. Bulk palladium in its crystalline form and at atmospheric pressure is paramagnetic with a high magnetic susceptibility [1]. First principles simulations of palladium under negative pressure [2] and experimental work in palladium nanoclusters [3] indicate that these samples may display magnetic properties. Also, the fact that it has a high parameter of Stoner [4] has made palladium a very appealing subject. Calculations come and go, and results are reported, but experiment should say the final word. Could it be then that amorphous palladium ( $a$ -Pd) may also display interesting magnetic properties that would shed light on a better understanding of magnetism in bulk materials, both defective and crystalline? The properties of the amorphous phase have been little studied and consequently this is *terra ignota* that must be explored.

Motivated by these considerations, in this work we investigate the effect of topological disorder in the electronic and magnetic properties of amorphous samples of bulk palladium at zero kelvin. We propose that atomic disorder in solid palladium could generate magnetism since this disorder would induce an unbalance in the number of nearest neighbors, locally creating unsaturated bonds leading to a net spin and consequently to a net magnetic moment. This, together with the appearance of holes in the corresponding  $d$  band, due

to the spilling over of electrons unto the  $s$  and  $p$  bands may contribute to magnetism. We have performed *ab initio* calculations and the results indicate that, in fact, magnetism may appear in  $a$ -Pd: palladium may become an itinerant ferromagnet in the amorphous bulk phase at atmospheric pressure and at  $T = 0$  K. Since our results are obtained for zero temperature, it is reasonable to ask: could it be possible to find this magnetism for nonzero temperature? We believe the answer is yes, as long as palladium is maintained at very low temperatures in an amorphous state, in a similar manner as superconducting amorphous bismuth exists at  $T \lesssim 6$  K [5].

To computationally generate amorphous structures of palladium we use a technique developed by our group that has given good structures for other materials [5–7], where the topology obtained resembles quite accurately the experimental results for the disordered phases of the materials studied; this is the *undermelt-quench* approach. This approach allows the generation of disorder in an otherwise unstable crystalline structure, isodense to the stable one, by heating it to just below the melting temperature of the real material and then cooling it down to the lowest temperature possible. In this manner, a disordered specimen is created and then an optimization run is carried out to release stresses and let the sample reach local equilibrium. Our previous computational studies give us confidence in our procedure and therefore in our present results. However, see Fig. 1 in Ref. [8], where an amorphous phase analogous to the ones we obtained is reported and also compare with the experimental Pd-Pd partial pair distribution function (pPDF) taken from Refs. [9,10] invoked later on.

A variation of this approach consists in doing molecular dynamics also on an unstable specimen at a given constant temperature, under or over the melting point of the real material. The optimization (relaxation) run then ensues. For Pd we did precisely this on a supercell with 216 atoms and generated, using *ab initio* techniques, three amorphous structures presented in Fig. 1(a) with atoms represented by spheres and whose pair distribution functions [PDFs or  $g(r)$ ]

\*Corresponding author: valladar@unam.mx

## Palladium rich amorphous palladium-silicon alloys: Atomic topology and physical properties.

Isaías Rodríguez<sup>1</sup>, Adrián Ortiz-Cervantes<sup>2</sup>, Renela M. Valladares<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-542, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México

<sup>2</sup>Science Centre, The University of Auckland, 38 Princes St. Auckland Central, Auckland, New Zeland.

\*Corresponding author; e-mail: renelavalladares@gmail.com

### Abstract

Bulk palladium has been studied for decades in crystalline form. In the amorphous phase, pure Pd resists to exist and it is when alloyed that some “amorphous” properties can be studied. Experimentally amorphous alloys of Pd and silicon were studied more than four decades ago (Andonov ) in the form  $\alpha$ -Pd<sub>82.5</sub>Si<sub>17.5</sub>. Two other experimental reports (Fukunaga *et al.* and Louzguine *et al.*) for similar concentrations near the eutectic point have recently appeared and shall be used to compare our results. Here we present computer simulations of three Pd-rich  $\alpha$ -Pd<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> for concentrations near the eutectic region in the PdSi phase diagram. We obtain pair distribution functions, total and partial, bond angle distribution functions, electron densities of states that compare very well with some experimental properties reported for these alloys. When they do not, we believe our simulations are realistic. We hope we may motivate experimentalists to do a more extensive and systematic study of this interesting metallic glass system for all concentrations.

Keywords: computer simulations, amorphous alloys, silicon in palladium, density functional theory.

### 1. Antecedents

Palladium, being a metal in the bulk, and silicon, being a semiconductor in the bulk, behave in the amorphous and liquid phases very differently. While Pd has a number of nearest neighbours (nn) in the liquid phase of ~10.9 (compare with 12 for the crystalline fcc structure) Si displays a number of nearest neighbors of ~6.4 in the liquid phase (compare with 4 for the crystalline diamond structure) [Table 3-1 of Waseda. PP. 54, 55] [1]. In the amorphous phase the number of nn is still different; whereas Pd maintains and even diminishes this number, much lower than in the crystalline phase (12), Si experiences a change and goes below, but close to 4 the crystalline value:  $nn \leq 4$  [2]. When palladium and silicon are alloyed and amorphized a new class of non-crystalline materials appear called metallic glasses (MG) which display unexpected properties compared with the crystalline counterpart. As an example, MGs have high values of hardness and strength [3] which makes them very attractive in the

## Enhanced Magnetism in Amorphous Porous Palladium.

Isaías Rodríguez<sup>1</sup>, Renela M. Valladares<sup>1</sup>, David Hinojosa-Romero<sup>2</sup>, Alexander Valladares<sup>1</sup> and Ariel A. Valladares<sup>2\*</sup>

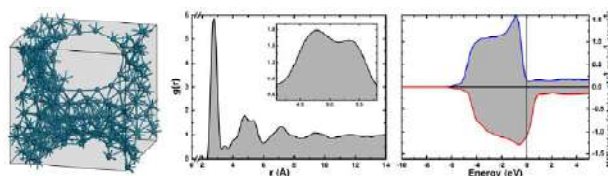
<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-542, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México.

\*Corresponding author; e-mail: [valladar@unam.mx](mailto:valladar@unam.mx)

### ABSTRACT

Bulk amorphous palladium (*a*-Pd) has been shown computationally to develop itinerant ferromagnetism. Since *a*-Pd has not been experimentally produced, the computational results have to be tested, so we decided to test our surmise that dangling bonds (db) contribute to magnetism. If this is the case, then the more db exist (more Pd on the pore surfaces) the higher the magnetism, until a balance occurs between this contribution and the diminishing contribution of bulk magnetism (Stoner effect). This happens at about ~50% when competition balances; afterwards magnetism starts decreasing controlled by the diminishing bulk content. We herein report these results.



**Keywords:** Palladium, computer simulations, magnetism and disorder, *ab initio* techniques

### Impact statement

First report of the structure of amorphous-porous palladium as a function of porosity. All are metallic. Magnetism increases up to 50 % porosity opening the possibility of producing light-weight strong ferromagnets.



## Structural Commonalities in Different Classes of Non-Crystalline Solids: A Pair Distribution Function Analysis

I. Rodriguez<sup>1</sup>, D. Hinojosa-Romero<sup>2</sup>, R. M. Valladares<sup>1</sup>, A. Valladares<sup>1</sup>, A. A. Valladares<sup>2\*</sup>

1.- Physics Department, Facultad de Ciencias, UNAM.

2. Condensed Matter Department, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

\* Corresponding Author: Ariel A. Valladares, valladar@unam.mx

### ABSTRACT

*In the past decades, the research community has explored diverse structures and new fabrication methods of non-crystalline solids. Glassy materials that belong to the semiconductor realm and to the metallic type are the most studied both experimentally and simulationally. The present work investigates similar structural trends whenever they exist and different trends among different classes. Amorphous semiconductors display Pair Distribution Functions (PDF) that are very similar among themselves and this indicates that these network-forming materials have properties that are alike. Analogously metallic systems have comparable PDFs but different from the network forming materials, as it should be, since the properties between these two classes are very different. Here we pay attention to the first and second peaks of their structures. Whereas the semiconductor structures display a simple first and second peak with a near-zero value between them, the metallic systems have a very well defined non-zero value between the first and second peaks and they also display what we have come to identify as an “elephant peak”. We also discuss semimetals and alloys.*

### INTRODUCTION

It is widely known that the atomic arrangement and the constituents determine the properties of materials. In the past decades, the study of the structure of amorphous materials has been one of the main lines of research in the materials world and as a result, the structure of a wide range of amorphous materials has been measured and predicted. For the past two decades, our group has centered its efforts in the study of amorphous materials, initially for semiconductors like silicon and carbon [1]. In addition, in recent years we have studied the structure of pure metals, like aluminium [2], palladium [3], bismuth [4], and alloys like copper-zirconium [5] and gold-silver [6].

With the accumulation of data, some distinct tendencies of structures have appeared, making it easy to predict their properties. In particular, de pair distribution functions (PDFs) show recognizable characteristics in its first and second peak, which are unique to every specific class of material.

### METHOD

To simulate the structure of amorphous materials by means of *ab initio* techniques has proven to be very effective in modelling amorphous materials. In particular, our group has developed an approach that we call the undermelt-quench approach that is very efficient to simulate amorphous materials [7]. We start from an unstable crystalline structure with the same density as the experimentally measured

---

## Bibliografía

---

- [1] Rodríguez Aguirre, I. *Cálculo ab-initio de propiedades estructurales y electrónicas en aleaciones paladio-hidrógeno (PdHx)*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México (2015).
- [2] Fukunaga, T. & Suzuki, K. Radial distribution functions of Pd-Si alloy glasses by pulsed neutron total scattering measurements and geometrical structure relaxation simulations. *Science Reports of the Research Institutes* **29**, 153–175 (1981).
- [3] Andonov, P. Comparison of amorphous and liquid palladium-silicon alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids* **22**, 145–158 (1976).
- [4] Eberle, U., Muller, B. & von Helmolt, R. Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: Status 2012. *Energy & Environmental Science* **5**, 8780–8798 (2012).
- [5] Graham, T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **156**, 399–439 (1866).
- [6] Lewis, F. A. *The palladium hydrogen system* (Academic Press, 1967).
- [7] Alefeld, G. & Völkl, J. *Hydrogen in Metals 1*, vol. 28 of *Topics in Applied Physics* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978), first edn.
- [8] Pundt, A. & Kirchheim, R. Hydrogen in metals: Microstructural aspects. *Annual Review of Materials Research* **36**, 555–608 (2006).
- [9] Kirchheim, R. Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals. *Progress in Materials Science* **32**, 261–325 (1988).
- [10] Mütschele, T. & Kirchheim, R. Segregation and diffusion of hydrogen in grain boundaries of palladium. *Scripta Metallurgica* **21**, 135–140 (1987).
- [11] Cappillino, P. J. *et al.* Nanoporous Pd alloys with compositionally tunable hydrogen storage properties prepared by nanoparticle consolidation. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 14013–14022 (2012).
- [12] Kishore, S., Nelson, J., Adair, J. & Eklund, P. Hydrogen storage in spherical and platelet palladium nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **389**, 234–242 (2005).

- [13] Zhang, D., Guan, Y., Hensen, E. J., Chen, L. & Wang, Y. Porous {MOFs} supported palladium catalysts for phenol hydrogenation: A comparative study on mil-101 and mil-53. *Catalysis Communications* **41**, 47–51 (2013).
- [14] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).
- [15] Klement, W., Willens, R. H. & Duwez, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature* **187**, 896–871 (1960).
- [16] Inoue, A., Shen, B. & Nishiyama, N. *Development and Applications of Late Transition Metal Bulk Metallic Glasses*, 1–25 (Springer US, Boston, MA, 2008).
- [17] Galván-Colín, J., Valladares, A. A., Valladares, R. M. & Valladares, A. Short-range order in *ab-initio* computer generated amorphous and liquid Cu–Zr alloys: A new approach. *Physica B: Condensed Matter* **475**, 140–147 (2015).
- [18] Galván-Colín, J., Valladares, A. A., Valladares, R. M. & Valladares, A. *Ab-initio* generation of binary alloy foams: the case of amorphous Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub>. in *Proceedings of the 2nd Int. Electron. Conf. Mater* **2**, B001 (2016).
- [19] Inoue, A. & Takeuchi, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Materialia* **59**, 2243–2267 (2011).
- [20] Zhong, L., Wang, J., Sheng, H., Zhang, Z. & Scott, M. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching. *Nature* **512**, 177–180 (2014).
- [21] Elliot, S. R. *Physics of amorphous materials* (John Wiley & Sons, 2007), 2nd edn.
- [22] Holt, A. The rate of solution of hydrogen by palladium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **90**, 226–237 (1914).
- [23] Firth, J. B. CXXII.-the sorption of hydrogen by amorphous palladium. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **119**, 1120–1126 (1921).
- [24] McKeehan, L. W. The crystal structures of the system palladium-hydrogen. *Physical Review* **21**, 334–342 (1923).
- [25] Manchester, F. D., San-Martin, A. & J. M. Pitre, J. M. The H-Pd (hydrogen-palladium) system. *Journal of Phase Equilibria* **15**, 62–83 (1994).
- [26] Gillespie, L. J. & Hall, F. P. The palladium-hydrogen equilibrium and palladium hydride. *Journal of the American Chemical Society* **48**, 1207–1219 (1926).
- [27] Hanawalt, J. D. X-ray study of the system palladium-hydrogen. *Physical Review* **33**, 444–453 (1929).
- [28] Jamieson, H. C. & Manchester, F. D. The magnetic susceptibility of Pd, PdH and PdD between 4 and 300 K. *Journal of Physics F: Metal Physics* **2**, 323 (1972).

- [29] Zbasnik, J. & Mahnig, M. The electronic structure of beta-phase palladium hydride. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **23**, 15–21 (1976).
- [30] Louzguine-Luzgin, D. V., Bazlov, A. I., Churyumov, A. Y., Georgarakis, K. & Yavari, A. R. Comparative analysis of the structure of palladium-based bulk metallic glasses prepared by treatment of melts with flux. *Physics of the Solid State* **55**, 1985 (2013).
- [31] Masumoto, T., Fukunaga, T. & Suzuki, K. Partial structures in Amorphous Pd-Si Alloy. *Bulletin of the American Physical Society* **23**, 467–467 (1978).
- [32] Waseda, Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw Hill International, 1980), 1st edn.
- [33] Dong, F. *et al.* Si-centered capped trigonal prism ordering in liquid Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> alloy study by first-principles calculations. *RSC Advances* **7**, 18093–18098 (2017).
- [34] Egami, T. & Billinge, S. J. *Underneath the Bragg peaks: Structural Analysis of Complex Materials*, vol. 16 (Newnes, 2012).
- [35] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. *Solid State Physics* (Rinehart and Winston, 1976), 1st edn.
- [36] Sutton, A. P. *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 2004), 1st edn.
- [37] Alvarez, F. & Valladares, A. A. First-principles simulations of atomic networks and optical properties of amorphous SiN<sub>x</sub> alloys. *Physical Review B* **68**, 205203 (2003).
- [38] Díaz-Celaya, J. A., Valladares, R. M. & Valladares, A. A. Computational generation of disordered structures of Al-12%Si. An *ab-initio* approach. *MRS Proceedings* **1048** (2007).
- [39] Cusack, N. E. *The Physics of Structurally Disordered matter: An Introduction* (IOP Publishing Ltd, 1987), 1st edn.
- [40] Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
- [41] Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [42] Parr, R. G. & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989), 1st edn.
- [43] Ercolessi, F. A molecular dynamics primer. In *Spring College in Computational Physics*, 1–52 (Trieste, Italia, 1997).
- [44] Lennard-Jones, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society* **43**, 461 (1931).
- [45] Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B* **37**, 6991–7000 (1988).



- [46] Noyola, J. C. & Valladares, A. The effect of porosity on the vibrational and low temperature equilibrium thermodynamic properties of amorphous silicon via computer simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **455**, 42–51 (2017).
- [47] Verlet, L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review* **159**, 98 (1967).
- [48] Clark, S. J. *et al.* First principles methods using *CASTEP*. *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, 3865–3868 (2005).
- [49] *BIOVIA Materials Studio*, 2017-Second edn. (2017).
- [50] Lin, J., Qteish, A., Payne, M. & Heine, V. Optimized and transferable nonlocal separable *ab-initio* pseudopotentials. *Physical Review B* **47**, 4174–4180 (1993).
- [51] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B* **41**, 7892–7895 (1990).
- [52] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for *ab-initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics* **64**, 1045–1097 (1992).
- [53] Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [54] Hasnip, P., Probert, M., Refson, K., Plummer, M. & Ashworth, M. Band parallelism in castep: Scaling to more than 1000 cores. *Cray User Group 2009 Proceedings* 1–5 (2009).
- [55] White, J. A. & Bird, D. M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Physical Review B* **50**, 4954–4957 (1994).
- [56] Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **23**, 5048 (1981).
- [57] Perdew, J. P. *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **46**, 6671 (1992).
- [58] Csonka, G. I. *et al.* Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Physical Review B* **79**, 1–14 (2009).
- [59] Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for *ab-initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169–11186 (1996).
- [60] Refson, K. *Introduction to phonon and spectroscopy calculations in CASTEP* (Science & Technology, Facilities Council, 2012), 1st edn.
- [61] Alvarez, F. & Valladares, A. A. *Ab initio* generation of amorphous semiconducting structures. the case of a-Si. *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302**, 259–264 (2002).



- [62] Alvarez, F., Díaz, C. C., Valladares, R. M. & Valladares, A. A. Radial distribution functions of *ab initio* generated amorphous covalent networks. *Physical Review B* **65**, 113108 (2002).
- [63] Romero, C. *et al.* Amorphizing non-cubic structures of carbon. the case of rhombohedral and hexagonal crystalline supercells. *Journal of Non-Crystalline Solids* **338-340**, 513–516 (2004).
- [64] Valladares, A. A. Generating amorphous and liquid aluminum: A new approach. *Journal of Crystalline Solids* **358**, 3540–3544 (2007).
- [65] Romero, C. *et al.* A new approach to the computer modeling of amorphous nanoporous structures of semiconducting and metallic materials: A review. *Materials* **3**, 467–502 (2010).
- [66] S. Misawa, K. K. *1.6.7.1 Pd hydrides: Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*, vol. 19C (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988), 1st edn.
- [67] Hinojosa-Romero, D. *et al.* Compressed crystalline bismuth and superconductivity an *ab initio* computational simulation. *MRS Advances* **2**, 499–506 (2017).
- [68] Pickard, C. J. & Mauri, F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Physical Review B* **63**, 245101 (2001).
- [69] Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 511 (1984).
- [70] Tripodi, P., Avveduto, A. & Vinko, J. D. Strain and resistivity of PdH<sub>x</sub> at hydrogen composition  $x > 0.8$ . *Journal of Alloys and Compounds* **500**, 1–4 (2010).
- [71] Broyden, C. G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. *Mathematics of Computation* **6**, 76–90 (1970).
- [72] Fletcher, R. A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal* **13**, 317–322 (1970).
- [73] Goldfarb, D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation* **24**, 23–26 (1970).
- [74] Shanno, D. F. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation* **24**, 647–656 (1970).
- [75] Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia* **48**, 279–306 (2000).
- [76] Takeuchi, A. & Inoue, A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions* **46**, 2817–2829 (2005).
- [77] Gaskell, P. A new structural model for amorphous transition metal silicides, borides, phosphides and carbides. *Journal of non-crystalline solids* **32**, 207–224 (1979).

- [78] Lançon, F., Billard, L. & Chamberod, A. Structural analysis of a binary metallic glass model. i. — a study of pd80si20 alloy. *Journal Physique* **46**, 243–247 (1985).
- [79] Lançon, F., Billard, L. & Chamberod, A. Structural analysis of a binary metallic glass model. ii. — a study of pd1-xsix alloys. *Journal Physique* **46**, 243–247 (1985).
- [80] Rodríguez, I., Valladares, R. M., Hinojosa-Romero, D., Valladares, A. & Valladares, A. A. Structural commonalities in different classes of non-crystalline solids: A pair distribution function analysis. Documento en Revisión.
- [81] Rodríguez, I., Valladares, R. M., Hinojosa-Romero, D., Valladares, A. & Valladares, A. A. Palladium rich amorphous palladium-silicon alloys: Atomic topology and physical properties. Documento en Revisión.
- [82] Yang, X., Li, H., Ahuja, R., Kang, T. & Luo, W. Formation and electronic properties of palladium hydrides and palladium-rhodium dihydride alloys under pressure. *Scientific Reports* **7**, 1–6 (2017).
- [83] Kuzovnikov, M. A. & Tkacz, M. Dihydride formation in the palladium-rhodium alloys under high hydrogen pressure. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 340–346 (2017).
- [84] de Saint-Exupéry, A. *Le Petit Prince* (Harcourt, Brace & World, 1943).
- [85] Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. *The Cambridge Structural Database*. The Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, England (2016).
- [86] Santiago Cortés, C. U. *Simulación de sistemas metálicos amorfos y porosos de elementos nobles*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México (2011).
- [87] Mata-Pinzon, Z., Valladares, A., Valladares, R. & Valladares, A. A. Superconductivity in bismuth. a new look at an old problem. *PLOS ONE* **11**, 1–20 (2016).
- [88] Yoon, J.-S. *et al.* Electron-impact cross sections for deuterated hydrogen and deuterium molecules. *Reports on Progress in Physics* **73**, 116401 (2010).
- [89] Rodríguez, I., Valladares, R. M., Hinojosa-Romero, D., Valladares, A. & Valladares, A. A. Emergence of magnetism in bulk amorphous palladium. *Physical Review B* **100**, 024422 (2019).
- [90] Hafner, J. Bond-angle distribution functions in metallic glasses. *Journal de Physique Colloques* **46**, 69–78 (1985).
- [91] Chen, M. A brief overview of bulk metallic glasses. *NPG Asia Materials* **3**, 82 (2011).
- [92] Hinojosa-Romero, D., Rodríguez, I., Valladares, A., Valladares, R. & Valladares, A. A. Possible superconductivity in bismuth (111) bilayers. their electronic and vibrational properties from first principles. *MRS Advances* **3**, 313–319 (2018).
- [93] Valladares, A. A., Rodríguez, I., Hinojosa-Romero, D., Valladares, A. & Valladares,

- R. Possible superconductivity in the bismuth iv solid phase under pressure. *Scientific Reports* **8**, 1–7 (2018).
- [94] Hinojosa-Romero, D., Rodríguez, I., Valladares, A., Valladares, R. & Valladares, A. A. *Ab initio* study of the amorphous cu-bi system. *MRS Advances* **4**, 1–6 (2019).
- [95] Rodríguez, I., Hinojosa-Romero, D., Valladares, A., Valladares, R. M. & Valladares, A. A. A facile approach to calculating superconducting transition temperatures in the bismuth solid phases. *Scientific Reports* **9**, 5256 (2019).
- [96] Houari, A., Matar, S. F. & Eyert, V. Electronic structure and crystal phase stability of palladium hydrides. *Journal of Applied Physics* **116**, 173706 (2014).
- [97] Stritzker, B. & Buckel, W. Superconductivity in the palladium-hydrogen and the palladium-deuterium systems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **257**, 1–8 (1972).
- [98] Schirber, J. & Northrup Jr, C. Concentration dependence of the superconducting transition temperature in pd h x and pd d x. *Physical Review B* **10**, 3818 (1974).
- [99] Schirber, J., Mintz, J. & Wall, W. Superconductivity of palladium tritide. *Solid state communications* **52**, 837–838 (1984).
- [100] Cyrot-Lackmann, F. Sur le calcul de la cohésion et de la tension superficielle des métaux de transition par une méthode de liaisons fortes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **29**, 1235–1243 (1968).
- [101] Ducastelle, F. & Cyrot-Lackmann, F. Moments developments and their application to the electronic charge distribution of d bands. *Journal of physics and chemistry of solids* **31**, 1295–1306 (1970).
- [102] Ducastelle, F. & Cyrot-Lackmann, F. Moments developments: Ii. application to the crystalline structures and the stacking fault energies of transition metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**, 285–301 (1971).
- [103] Cyrot-Lackmann, F. Elastic properties of a metallic glass relative to the crystal. *Physical Review B* **22**, 2744 (1980).
- [104] Cyrot-Lackmann, F. Electronic structure of disordered systems. *Le Journal de Physique Colloques* **33**, C3–167 (1972).
- [105] Gaspard, J. & Cyrot-Lackmann, F. Density of states from moments. application to the impurity band. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6**, 3077 (1973).
- [106] Beiser, A. *Concepts of modern physics* (Tata McGraw-Hill Education, 2003).
- [107] Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Katz, J. J. & Morss, L. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, vol. 1 (Springer, 2006).
- [108] Bagley, B. & DiSalvo, F. The low temperature magnetic properties of glassy and crystalline pd. 775 cu. 06 si. 165. In Anderson, P. W. (ed.) *Amorphous Magnetism*,

- 143–148 (Springer, 1973).
- [109] Blundell, S. J. *Magnetism in condensed matter* (Oxford University Press, 2001).
- [110] Moruzzi, V. L. & Marcus, P. M. Magnetism in fcc rhodium and palladium. *Physical Review B* **39**, 471–474 (1989).
- [111] Sampedro, B. *et al.* Ferromagnetism in fcc twinned 2.4 nm size pd nanoparticles. *Physical Review Letters* **91**, 237203 (2003).
- [112] Martin, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [113] Saint-Exupéry, A. d. *Le petit prince* (Reynal & Hitchcock Inc., 1943).
- [114] Valladares, A. A. A new approach to the *ab initio* generation of amorphous semiconducting structures. electronic and vibrational studies. In Lange, L. & Wolf, J. C. (eds.) *Glass materials research progress*, chap. 6, 61–123 (Nova Science Publishers, New York, NY, 2008).
- [115] Valladares, A. A. *et al.* New approaches to the computer simulation of amorphous alloys: a Review. *Materials* **4**, 716–781 (2011).
- [116] Yin, M. T. & Cohen, M. L. Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge. *Physical Review B* **26**, 5668–5687 (1982).
- [117] Mook, H. A. & Shull, C. G. Magnetic-moment distribution in nickel metal. *Journal of Applied Physics* **37**, 1034–1035 (1966).
- [118] Shull, C. & Yamada, Y. Magnetic electron configuration in iron. *Journal of the Physical Society of Japan* **17**, 1 (1962).
- [119] Stoner, E. C. Collective electron ferromagnetism ii. energy and specific heat. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **169**, 339–371 (1939).
- [120] Dove, M. T. *Introduction to lattice dynamics*, vol. 4 (Cambridge university press, 1993).
- [121] Dove, M. Introduction to the theory of lattice dynamics. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **12**, 123–159 (2011).
- [122] Milman, V. *et al.* Electron and vibrational spectroscopies using dft, plane waves and pseudopotentials: Castep implementation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **954**, 22–35 (2010).
- [123] Miiller, A. & Brockhouse, B. Anomalous behavior of the lattice vibrations and the electronic specific heat of palladium. *Physical Review Letters* **20**, 798 (1968).
- [124] Grimvall, G. *Thermophysical properties of materials* (Elsevier, 1999).
- [125] Grimvall, G. & Rosén, J. Vibrational entropy of polyatomic solids: Metal carbides,

- metal borides, and alkali halides. *International journal of thermophysics* **4**, 139–147 (1983).
- [126] Peng, S. & Grimvall, G. A method to estimate entropies and heat capacities applied to alkali oxides. *International journal of thermophysics* **15**, 973–981 (1994).
- [127] Grimvall, G. Atomic-mass effects in phase diagrams and high-temperature thermodynamic properties. *Journal of alloys and compounds* **233**, 183–187 (1996).
- [128] Nelin, G. A neutron diffraction study of palladium hydride. *Physica Status Solidi (b)* **45**, 527–536 (1971).
- [129] Rayne, J. A. Heat capacity of palladium below 4.2° k. *Physical Review* **107**, 669 (1957).
- [130] Hoare, F. & Yates, B. The low-temperature (2 to 4· 2° k) specific heats of palladium-silver alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **240**, 42–53 (1957).
- [131] Rayne, J. Elastic constants of palladium from 4.2-300 k. *Physical review* **118**, 1545 (1960).
- [132] Brown, J. Note on the debye temperature of palladium. *Physica Status Solidi (b)* **60**, 59–63 (1973).
- [133] Mackliet, C. A. & Schindler, A. Low-temperature specific heat of palladium containing interstitial hydrogen. *Physical Review* **146**, 463 (1966).
- [134] Akiba, H., Kobayashi, H., Kitagawa, H., Kofu, M. & Yamamuro, O. Glass transition and positional ordering of hydrogen in bulk and nanocrystalline palladium. *Physical Review B* **92**, 064202 (2015).
- [135] Valladares, A. A. The debye model in n dimensions. *American Journal of Physics* **43**, 308–311 (1975).
- [136] Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (Oxford University, 1987), 1st edn.
- [137] Rodríguez, I., Valladares, R. M., Hinojosa-Romero, D., Valladares, A. & Valladares, A. A. Enhanced magnetism in amorphous porous palladium. Documento en Revisión.
- [138] Janak, J. Uniform susceptibilities of metallic elements. *Physical Review B* **16**, 255 (1977).