



TESIS DOCTORAL

SIMULACIÓN ATOMÍSTICA DE VIDRIOS METÁLICOS Y
ÓXIDOS: EL CASO DE LOS COMPUESTOS $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ Y
EL PENTÓXIDO DE NIOBIO

AUTOR:

CAMILO VALENCIA BALVÍN

DIRECTOR:

JORGE M. OSORIO-GUILLÉN

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

INSTITUTO DE FÍSICA

2012

“There is more joy in heaven in a good approximation than in an exact solution”

Nobel prize laureate Julian Schwinger

Agradecimientos

En primer lugar a mi madre y a mi padre, por darme la vida y la educación que tengo, mis hermanos por estar presentes en los momentos que los he necesitado y acompañarme en varias etapas de mi vida. Angélica por estar presente cuando me he sentido desesperado y solo. A mi asesor Jorge por las largas horas de paciencia y enseñarme una cara nueva de la física. A mis amigos Santiago y Alexander por acompañarme en todo este trayecto académico. No menos importante, agradecer de corazón a todos mis amigos, y en especial a Joaquin y a Claudia, grandes amigos en la distancias y finalmente a la universidad de Antioquia por darme educación gratuita hasta este punto.

São Paulo 2012

Índice general

I	Propiedades Físicas de los Vidrios Metálicos y el Nb₂O₅	5
1.	Vidrios Metálicos	7
1.1.	Breve historia de los vidrios metálicos	8
1.2.	Producción y clasificación de los vidrios metálicos	9
1.3.	Estructura a nivel atómico de los vidrios metálicos	13
1.4.	Propiedades mecánicas de los vidrios metálicos	14
2.	Pentóxido de Niobio	19
2.1.	Producción y estabilidad experimental de las fases de Nb ₂ O ₅	19
2.2.	Propiedades Físicas	24
2.3.	Estructuras Cristalinas	25
2.3.1.	B-Nb ₂ O ₅	25
2.3.2.	H Nb ₂ O ₅	27
2.3.3.	M Nb ₂ O ₅	28
2.3.4.	N Nb ₂ O ₅	28
2.3.5.	P Nb ₂ O ₅	29
2.3.6.	R Nb ₂ O ₅	30
2.3.7.	T Nb ₂ O ₅	30
2.3.8.	TT Nb ₂ O ₅	32
2.3.9.	Z Nb ₂ O ₅	32
II	Simulaciones Atomísticas	35
3.	Dinámica Molecular	37
3.1.	Dinámica Molecular Clásica	37
3.1.1.	Potencial Interatómico	39
3.1.2.	Potenciales de Lennard-Jones	40
3.1.3.	Potenciales Metálicos	41
3.2.	Dinámica Molecular ab-initio	42
3.3.	Algoritmos de Integración	43

3.4.	Condiciones de borde periódicas	44
3.5.	Cálculo de Propiedades Físicas	46
3.6.	Propiedades Estructurales y Dinámicas	47
3.6.1.	Función de distribución de pares	48
3.6.2.	Número de Coordinación	48
3.6.3.	Distribución Angular	49
3.6.4.	Análisis de Vecino Común (CNA)	51
3.6.5.	Densidad de Estados Vibracionales	53
4.	Teoría Cuántica de Muchos Cuerpos	55
4.1.	Aproximación de Hartree-Fock	56
4.2.	Configuración de Interacción	61
4.3.	Teoría Funcional de la Densidad	63
4.3.1.	Teoremas de Hohenberg-Kohn	63
4.3.2.	Las ecuaciones de Kohn-Sham	65
4.3.3.	Conexión Adiabática	68
4.3.4.	El hueco de intercambio-correlación	71
4.3.5.	Aproximaciones al Término E_{xc}	73
5.	Estructura Electrónica	83
5.1.	Electrones de Bloch	83
5.2.	Método de onda aumentada	87
5.3.	Método de Seudopotenciales	89
5.4.	Método del proyector de onda aumentada	92
III	Resultados	101
6.	Propiedades Estructurales y Dinámicas del Vidrio Metálico $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$	103
6.1.	Procedimiento Computacional	104
6.2.	Cristal	107
6.3.	Líquido	108
6.4.	Amorfo	111
7.	Estudio ab-initio del Pentóxido de Niobio(Nb_2O_5)	119
7.1.	Procedimiento Computacional	119
7.2.	Estabilidad de las fases	120
7.3.	Estructura Electrónica	125
7.3.1.	Fase H	127
7.4.	Propiedades de la fase B de Nb_2O_5	129
8.	Conclusiones	139

A. Ecuación de estado	141
B. Propiedades ópticas lineales	143

Índice de figuras

1.	Conexión entre el experimento, la teoría y la simulación Computacional	4
1.1.	Dependencia de la tensión que puede soportar un material con respecto al desplazamiento que sufre	9
1.2.	Diagrama esquemático de la formación de un vidrio metálico dependiente de la temperatura y el tiempo. La formación del estado vítreo requiere que el material pase cerca de la región de cristalización, para esto es necesario un enfriamiento rápido desde $T > T_m$ hasta T_g . R_c representa la pendiente de la razón crítica para la formación del vidrio metálico [7].	10
1.3.	Diagrama esquemático del moldeo por soplado. La muestra se calienta a la temperatura de procesamiento. La fuerza necesaria para la expansión por soplado es generada por una diferencia de presión entre la parte superior y el lado inferior del vidrio metálico en forma de disco. El moldeo por soplado termina cuando la presión es igual en ambos lados o cuando todo el vidrio metálico está en contacto físico con el molde [10].	11
1.4.	Vidrio metálico de $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ elaborado mediante la técnica de moldeo por soplado. [10].	12
1.5.	Huecos canónicos de Bernal: (a) tetraedro, (b) octaedro, (c) dodecaedro tetragonal, (d) prisma tetragonal con tres mitades de octaedros y (e) el antiprisma Arquimedeano con dos medios octaedros. los dibujos de la izquierda representan las esferas duras alrededor del hueco y la figura de la derecha representa el hueco en el centro. Tomado de Y.Q. Cheng y E. Ma [7]	14
1.6.	Los vidrios metálicos combinan la alta tensión de las aleaciones metálicas con la elasticidad de los polímeros	15
1.7.	Relación entre la tensión de fractura σ_f y el modulo de Young E para el vidrio metálico $Zr_{70-x-y}Ti_xAl_yNi_{10}Cu_{20}$ [14]	16
2.1.	Diagrama de presión contra temperatura para Nb_2O_5 [48], donde las líneas oblicuas dividen las diferentes regiones de existencia de las fases de Nb_2O_5 . Los cuadros blancos son datos donde se observó la fase H, cuadros negros corresponden a la fase T y el cuadro semi relleno es la fase B del Nb_2O_5 .	21

2.2.	Diagrama de las fases B, T, P, H de Nb ₂ O ₅ . (a) Temperatura versus energía libre, (b) presión versus temperatura [49]	22
2.3.	Relación entre la temperatura y la presión para las fases B, T y Z de Nb ₂ O ₅ [44].	23
2.4.	Celda convencional de B-Nb ₂ O ₅ . (a) ilustra la estructura local de los átomos de oxígeno (esferas rojas) alrededor de niobio (esferas verdes), (b) proyección a lo largo del eje <i>b</i> , (c) proyección a lo largo del eje <i>c</i>	26
2.5.	Proyección sobre el eje <i>b</i> de la fase B Nb ₂ O ₅ reportada por Ercit [67]. . .	27
2.6.	Proyección sobre el eje <i>b</i> de la fase H Nb ₂ O ₅ reportada por Kato [36]. . .	27
2.7.	Proyección de las fase M Nb ₂ O ₅ : a lo largo del eje <i>c</i> (a) y a lo largo del eje <i>b</i> (b) [35].	28
2.8.	Proyección de las fase N Nb ₂ O ₅ , a lo largo del eje <i>c</i> , donde se observan octaedros en bloques de 4×4.	29
2.9.	Estructura de la fase P Nb ₂ O ₅ con las posiciones extraídas del gráfico de W. Petter y F. Laves [39].	29
2.10.	Proyección de la fase R Nb ₂ O ₅ , a lo largo del eje <i>b</i> [70].	30
2.11.	Proyección sobre el eje <i>y</i> de la fase T Nb ₂ O ₅ reportada por V. Katsuo y S. Tamura, donde no se muestran las posiciones (4 <i>g</i>) del Nb [41].	31
2.12.	Motivos de la coordinación bipiramidal pentagonal de orden 7 y octaedral de orden 6 del Nb, en la fase T Nb ₂ O ₅ reportada por V. Katsuo y S. Tamura [41]	31
2.13.	Patrón de difracción de rayos X para (Nb _{<i>x</i>} Ta _{1-<i>x</i>}) ₂ O ₅ para <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> con <i>x</i> =0,1,0.5 respectivamente [43].	31
2.14.	Proyección a lo largo del eje <i>c</i> donde se puede apreciar el orden bipolarimidal tetragonal y hexagonal para el modelo reportado por Clima et al. [43] . .	32
2.15.	Proyección de las fase Z a lo largo del eje <i>b</i> [44].	33
3.1.	Diagrama de los pasos principales en una simulación en Dinámica Molecular Clásica	39
3.2.	Gráfico del potencial de Lennard-Jones para $\epsilon = 1$ y $\sigma = 2$	40
3.3.	Gráfico del potencial de Rosato para los valores Zr-Zr de la tabla 3.1 . .	42
3.4.	Diagrama para el método de mínima imagen y condiciones periódicas de borde. La celda central es la celda original que se está simulando.	45
3.5.	Método de LinkedCell. La celda número 13 sólo interactúa con una lista especial de celdas vecinas.	45
3.6.	Función de distribución de pares para el Argón	49
3.7.	Número de Coordinación para el Argón	50
3.8.	Función distribución angular para el Argón	51

3.9. (a) arreglo icosaedral; los cinco vecinos comunes de uno de los pares 555 formado por las esferas negras de adelante y la esfera en el centro; y (b) arreglo cúbico centrada en las caras, donde se muestra los cuatro vecinos comunes (esferas brillantes) de un par 421 formado por una esfera en el centro y las esferas negras de adelante [86].	52
3.10. Desplazamiento cuadrático medio contra el tiempo para el Argón	53
3.11. Densidad de estados vibracional para el Argón en su fase sólida	54
4.1. Dependencia del cálculo de un electrón contra la base de N electrones, donde se observa que el eje vertical y da información sobre el intercambio y el eje x da información sobre la correlación	62
4.2. Ciclo autonconsistente	69
4.3. Representación de la conexión adiabática, entre el sistema de referencia no interactuante y el sistema completamente interactuante. Estos se encuentran conectados por una secuencia continua de estados parcialmente interactuantes, descritos por el Hamiltoniano $\hat{H}_\lambda[\rho]$. El parámetro λ varía de 0 hasta 1, pero la densidad ρ permanece sin cambio a lo largo de la trayectoria de la conexión entre dos conjuntos contiguos.	70
4.4. Un electrón(punto negro) interactuando con otros electrones(nube negra desvanecida), los puntos grises representan los núcleos atómicos. La nube gris alrededor del electrón representa la zona de exclusión debido a la correlación (repulsión de Coulomb). En general el hueco de correlación es no esférico.	72
4.5. La escalera de Jacobo de las aproximaciones de la energía de intercambio-correlación adiciona ingredientes sucesivos de localidad, mostrando cinco peldaños que van desde el mundo de Hartree ($E_{xc} = 0$) al mundo de la exactitud química (con diferencias de energía del orden 1 kcal/mol=0.0434 eV)	74
4.6. Los términos de energía local son obtenidos integrando la densidad de energía en los valores que toma la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$	74
4.7. Cálculo teórico versus datos experimentales del ancho de banda prohibida para 15 materiales diferentes. PBE son los círculos sin relleno y PBE0(HSE06) son los círculos llenos [120]	80
5.1. Representación esquemática de la partición de un sistema en esferas atómicas(esferas negras desvanecidas) de radio R_{MT} y la región intersticial I(región blanca de la figura), de dos tipos diferentes de átomos A y B	87

5.2.	Ilustración del concepto de seudopotencial para la función de onda 3s del Si. Las líneas sólidas muestran la parte radial de la seudofunción de onda $\tilde{\phi}_{l,m}$. La línea cortada corresponde a la función de onda de todo el electrón $\phi_{l,m}$, en la que se puede apreciar una fuerte oscilación cuando el radio disminuye. la dependencia del seudopotencial para el momento angular u_l (línea cortada con puntos) se desvía del potencial para todo el electrón v_{ef} (línea punteada) al interior de la región de aumentación. Los datos fueron tomados de Fuchs et al. [122]	90
5.3.	(a) Enlace orbital $p-\sigma$ de la molécula Cl_2 y la descomposición en función de la onda auxiliar y las dos expansiones en cada centro. (b) Muestra la función de onda real y auxiliar, (c) muestra la expansión de la función de onda parcial y auxiliar, (d) la expansión de las dos ondas parciales y (e) la expansión de la función de onda real y su onda parcial [125]	95
6.1.	Estructura B2 para la estructura cristalina CuZr, la esfera verde denota el átomo de Cu y las esferas azules el Zr.	104
6.2.	Configuración inicial de partida para la simulación de $Cu_{46}Zr_{54}$, la celda de simulación consta de 2000 átomos.	105
6.3.	Gráficas de temperatura del proceso de recocido para la fase $Cu_{46}Zr_{54}$, donde se aprecia que la temperatura sufre mayores variaciones en la fase líquida que en la fase sólida.	106
6.4.	Gráficas de Presión del proceso de recocido para la fase $Cu_{46}Zr_{54}$, donde la presión se mantuvo siempre a una presión menor a 1 GPa.	107
6.5.	Configuración final del sistema $Cu_{46}Zr_{54}$	108
6.6.	(a)-(c) función de correlación de pares para la fase cristalina de $Cu_{46}Zr_{54}$: los primeros picos se encuentran localizados (a) 3.18 Å para Zr-Zr, (b) 2.76 Å para Cu-Zr y (c) 3.22 Å for Cu-Cu. (d)-(i) Distribución angular calculada para la fase cristalina: los picos principales se encuentran localizados en (d) 70° y 110° para Cu-Zr-Cu y (e) Zr-Cu-Zr, (f) 90° y 175° para Cu-Cu-Cu y (g) Zr-Zr-Zr. Finalmente, (h) 54° y 125° para Cu-Cu-Zr y (i) Cu-Zr-Zr	109
6.7.	Cálculo del número de coordinación (CN) para $Cu_{46}Zr_{54}$ en su fase cristalina. (a) Zr-Zr (CN = 7), (b) Zr-Cu (CN = 7), (c) Cu-Zr (CN=8), y (d) Cu-Cu (CN=5).	110
6.8.	Cálculo de la densidad de estados vibracionales para $Cu_{46}Zr_{54}$ en su fase cristalina. Las líneas sólidas representan la densidad parcial de los estados vibracionales para el Cu y las líneas discontinuas la densidad parcial de los estados vibracionales del Zr.	111

6.9.	(a)-(c) Cálculo de la función correlación de pares para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase líquida: dos picos principales están ubicados en (a) 3.1 Å y 5.5 Å para Zr-Zr, (b) 2.7 Å y 5.2 Å para Cu-Zr, finalmente (c) 2.6 Å y 5 Å para Cu-Cu. (d)-(i) Cálculo de distribución angular para la fase líquida: los picos principales están localizados en (d) 58° y 114° para Cu-Zr-Cu, (e) 70° y 110° para Zr-Cu-Zr, (f) 58° y 110° para Cu-Cu-Cu y (g) Zr-Zr-Zr. Finalmente, (h) 58° y 110° para Cu-Cu-Zr y (i) Cu-Zr-Zr.	112
6.10.	(a)-(d) Cálculo del número de coordinación para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase líquida. la falta de localización de los vecinos muestra que el sistema alcanzó su estado líquido	113
6.11.	Cálculo del coeficiente de difusión para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase líquida. El coeficiente de difusión para el Cu (línea sólida) es $0.061 \text{ \AA}^2\text{fs}^{-1}$ y para el Zr (líneas discontinuas) es $0.051 \text{ \AA}^2\text{fs}^{-1}$	114
6.12.	(a)-(c) Cálculo de la función de correlación de pares para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase amorfa: dos picos principales se encuentran localizados en (a) 3.10 Å y 5.15 Å para Zr-Zr, (b) 2.70 Å y 4.95 Å para Cu-Zr y (c) 2.60 Å y 4.55 Å para Cu-Cu. (d)-(i) Cálculo de la distribución angular para la fase amorfa: los picos principales se encuentran localizados en (d) 56° y 102° para Cu-Zr-Cu, (e) 68° y 120° Zr-Cu-Zr, (f) 56° y 112° para Cu-Cu-Cu, (g) 57° y 103° Zr-Zr-Zr, (h) 60° y 120° para Cu-Cu-Zr y finalmente (i) 54° y 106° Cu-Zr-Zr.	115
6.13.	(a)-(d) Cálculo del número de coordinación para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase amorfa. (a) Zr-Zr (CN=8.07), (b) Zr-Cu (CN=6.57), (c) Cu-Zr (CN=7.72) y (d) Cu-Cu (CN=3.2).	116
6.14.	(a) Cálculo del histograma del número de coordinación para el par Zr-Zr. Los pares más abundantes son el 555 y el 544, lo que muestra el orden de icosaedros perfectos e icosaedros distorsionados respectivamente. (b) Cálculo del histograma del número de coordinación para el par Cu-Cu. Los pares mas abundantes son el 433 y el 555, indicando el orden icosaedral en el sistema.	117
6.15.	Cálculo de la densidad de estados vibracionales para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase amorfa. La línea sólida representa la densidad parcial vibracional para el Cu y la línea discontinua representa la densidad parcial vibracional para el Zr.	117
7.1.	Ecuación de estado para las dos propuestas de la fase B, la línea negra representa la propuesta por Laves y la línea roja la propuesta por Ercit. .	121
7.2.	Celda unitaria propuesta por Katsuo de la fase T, donde solo se representan las posiciones de Wyckoff $8i$ del Nb. Las esferas verdes y blancas representan átomos de Nb	122

7.3.	Ecuación de estado para la propuesta de la fase T, dada por Clima y la propuesta en este trabajo.	123
7.4.	Ecuación de estado para todas las fases estudiadas en este trabajo. Es de resaltar que las dos fases más estables son la H y la B de Nb ₂ O ₅	124
7.5.	Entalpia de las fases de Nb ₂ O ₅ . Donde se observa que la fase mas estable a altas presiones es la fase B y se da una transición de la fase H a la B a una presión 0.4 kbar.	125
7.6.	DOS de todas las fases de Nb ₂ O ₅ estudiadas en esta tesis. La banda de valencia se encuentra formada por estados <i>d</i> del Nb y la banda de valencia por estados <i>p</i> del O. La energía esta desplazada al máximo de la banda de valencia.	127
7.7.	Densidad de estados para la fase H de Nb ₂ O ₅ para el funcional PBEsol. (a) DOS Total, (b)-(e) DOS parciales para las posiciones de Wyckoff del Nb, (f)-(i) DOS parciales para las posiciones de Wyckoff del O . La energía esta desplazada al máximo de la banda de valencia.	129
7.8.	En el cuadro interior de la gráfica se muestra la dependencia del gap de energía con el volumen y en el cuadro exterior se muestra la dependencia de la banda de valencia y la banda de conducción en función del volumen.	131
7.9.	Densidad de estados para la fase B de Nb ₂ O ₅ para el funcional PBEsol. (a) DOS Total, (b) DOS parciales proyectadas sobre Nb, (c)-(e) DOS parciales proyectadas sobre O1, O2 y O3, respectivamente. Las líneas punteadas en (c)-(e) corresponden a los estados del O y las líneas sólidas corresponden a los estados p del O. La energía se encuentra desplazada al máximo de la banda de valencia.	132
7.10.	Densidad de estados para la fase B de Nb ₂ O ₅ para el funcional híbrido y PBEsol.	133
7.11.	Zona de Brillouin de la fase Nb ₂ O ₅	133
7.12.	Estructura de bandas de B Nb ₂ O ₅ a lo largo de algunas direcciones de simetría en la zona irreducible de Brillouin con el funcional PBEsol.	134
7.13.	Diagrama de bandas para la fase Nb ₂ O ₅ con el funcional híbrido hse06.	135
7.14.	Parte imaginaria del tensor dieléctrico de B-Nb ₂ O ₅ a lo largo de los tres vectores de Bravais.	136
7.15.	. (a) Parte real y (b) imaginaria del índice de refracción de B Nb ₂ O ₅	136
7.16.	(a) Reflectividad y (b) Transmitancia de B Nb ₂ O ₅	137
A.1.	Diagrama global de compresión/expansión hidrostática del sistema.	142

Índice de cuadros

1.1.	Propiedades de Vitreloy comparado con algunas aleaciones metálicas [5] .	9
1.2.	Clasificación de los vidrios metálicos [7]	12
2.1.	Fases del Nb ₂ O ₅ estudiadas en esta tesis	20
2.2.	Transiciones de fase obtenidas por medio de transporte químico	20
2.3.	Valores de la constante dieléctrica reportadas por Emmenegger y Robinson [59]. Donde a_1 y a_2 son ejes perpendiculares al eje c y en la fase T 1,2, y 3 son tres ejes mutuamente perpendiculares entre si.	25
2.4.	Posiciones de Wyckoff [34]	25
2.5.	Posiciones de Wyckoff [67]	26
2.6.	Posiciones de Wyckoff de P Nb ₂ O ₅	30
3.1.	Parámetros para la aleación Cu ₄₆ Zr ₅₄ [81]	42
6.1.	Posición del primer pico de $g(r)$ para la fase amorfa.	114
6.2.	Primeros vecinos para la fase amorfa de Cu-Zr.	115
7.1.	Características principales de las fases estudiadas en esta tesis	126
7.2.	Gap calculado para Nb ₂ O ₅ para los funcionales PBEsol y HSE06	128
7.3.	Parámetros cristalográficos experimentales (Laves et al.) y calculados para B Nb ₂ O ₅	130
7.4.	Posiciones de Wyckoff experimentales (Laves et al.) y calculadas para B Nb ₂ O ₅	130

Introducción

En el estudio de la física, los computadores juegan un papel importante desde su comienzo en 1950, donde Rahman [1] comenzó a realizar las primeras simulaciones a nivel atómico. Actualmente y gracias al desarrollo de lenguajes de programación, algoritmos numéricos y computadores con un alto poder de cálculo, se ha comenzado a implementar la física computacional en la mayoría de las ramas de la física. Por ejemplo, la simulación computacional ha jugado un papel importante en la resolución de problemas en la mecánica estadística, que mediante otro método solo sería soluble de una manera aproximada, o podrían no tener solución. Los resultados de la simulación son una prueba de lo acertado del modelo para describir el experimento, adicionalmente si el modelo es bueno, la simulación debe arrojar indicios al experimentalista, con el fin de obtener nuevos resultados del experimento. Esto hace que la simulación computacional realice un puente entre los modelos y las predicciones teóricas por un lado y sea adicionalmente una forma de corroborar el modelo con los datos experimentales, como se muestra en la Fig. 1. Debido a esta conexión y la forma en que la simulación es realizada y analizada, este tipo de técnica es llamada *experimento computacional* [2].

Las simulaciones computacionales dan una ruta directa de los detalles microscópicos de un sistema y las propiedades macroscópicas de este. En la materia condensada existen una gran variedad de modelos que han sido desarrollados e implementados en la física computacional, entre los cuales se encuentran: dinámica molecular, Monte-Carlo, teoría de los funcionales de densidad, Carl Parinello etc. las cuales han sido y siguen siendo fundamentales en los estudios de la materia condensada. En esta tesis nos centraremos en dos modelos de suma importancia en la materia condensada, el primer modelo es la dinámica molecular clásica que utiliza potenciales clásicos con el fin de modelar propiedades estáticas, dinámicas y termodinámicas de los materiales, y la teoría de los funcionales de densidad o más conocida por sus siglas en inglés (DFT Density Functional Theory), que calcula las propiedades de los materiales en su estado base, a través de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo, que puede ser escrito como la densidad electrónica del estado base. Los sistemas que estudiaremos mediante simulaciones computacionales son: el vidrio metálico $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ mediante dinámica molecular clásica y el pentóxido de niobio mediante la teoría de los funcionales de la densidad.

La tesis se encuentra dividida en tres partes: la primera parte llamada propiedades

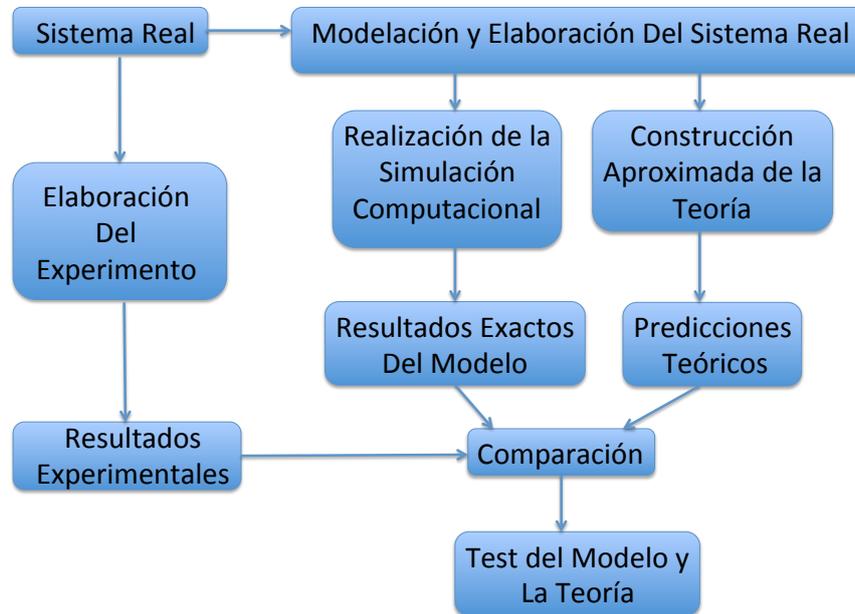


Figura 1: Conexión entre el experimento, la teoría y la simulación Computacional

físicas del $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ y Nb_2O_5 da una motivación sobre la importancia de estos materiales a nivel tecnológico y las diferentes propiedades físicas de cada uno, en la segunda parte de la tesis titulada simulaciones atomísticas, se darán las bases físicas y matemáticas sobre la dinámica molecular y la teoría de los funcionales de densidad y como es posible implementar estas en la simulación computacional, finalmente en la parte tres de resultados se muestra el estudio realizado mediante la simulación para estos dos tipo de compuestos.

Parte I

Propiedades Físicas de los Vidrios Metálicos y el Nb_2O_5

1

Vidrios Metálicos

Un vidrio metálico se asemeja en su fabricación a la de una aleación convencional, cuya preparación consiste en mezclar sus componentes básicos en sus estados líquidos y posteriormente es enfriado hasta que alcanza su estado de mínima energía. Los metales toman ventaja de la inestabilidad del metal en su estado líquido y cristalizan abajo de su temperatura de fusión en un tiempo del orden de los micro segundos, debido a que no se alcanza su estado de mínima energía, el metal no forma un cristal perfecto, y en vez de esto forma una estructura policristalina, compuesta de pequeños cristales los cuales tienen diferentes tamaños y formas.

Las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos como: su dureza y capacidad para soportar fuerzas mayores que las aleaciones metálicas, su resistencia al desgaste y a la corrosión y su incapacidad general para experimentar una deformación plástica homogénea, hace de los vidrios metálicos un tema de investigación en el ámbito científico e ingenieril. Los estudios muestran que los vidrios metálicos tienen mayor resistencia a la tracción y un modulo de Young mucho menor que su contraparte cristalina. La diferencia de estos valores son debidos a los mecanismos de formación y fractura.

En este capítulo exploraremos el origen de los vidrios metálicos, la forma en que son clasificados de acuerdo a su composición, también mencionaremos algunos métodos de fabricación como el método de pistola y el molde de fundición; luego haremos una descripción de la estructura de los vidrios metálicos a nivel atómico, y como estos sistemas pueden ser empaquetados densamente de forma aleatoria, generando diferente tipos de agrupamiento atómico. Finalmente mostraremos las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos y como estas se encuentran íntimamente relacionadas con la estructura de estos materiales.

1.1. Breve historia de los vidrios metálicos

En el instituto Tecnológico de California (Caltech) en 1960, Klement et al. [3] descubrieron que si un metal fundido ($\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$) es congelado lo suficientemente rápido (1×10^6 ° C/s), los átomos no tienen la suficiente energía y tiempo para alcanzar su estado cristalino (nucleación de cristal). El líquido alcanza la transición a vidrio a una temperatura T_g , y se solidifica como un vidrio metálico (MG Metallic Glass). El cual es menos quebradizo que los óxidos vítreos y tiene la apariencia de un metal: opaco, gris, brillante y suave. En este tipo de estructuras vítreas, los átomos quedan herméticamente empaquetados, los desplazamientos atómicos son obstruidos. Por tanto en un vidrio metálico, dada una colisión con otro material, la energía que es transmitida a este material es mínima, lo que equivale a decir que este tipo de material tiene un coeficiente de restitución muy alto. Por otra parte en la corrosión, la ausencia de fronteras de grano hace que este material sea resistente a la corrosión y al desgaste, adicionalmente debido a su alta resistividad eléctrica, hay poca pérdida de energía térmica debido a las corrientes de Eddy o parásitas en el material. Algunas de las múltiples aplicaciones de este material son:

- Recubrimiento de equipos industriales: Este recubrimiento protege a los materiales de la corrosión, del desgaste y de las altas temperaturas.
- Militares: Por las características de alta dureza y baja fricción que tienen estos tipos de materiales, son usados en la industria militar como: componentes de armamento, misiles, naves espaciales, aviones etc.
- Deportes: Debido a que los vidrios metálicos son diez veces más elásticos que las aleaciones de titanio, inmunes a la corrosión, dos veces más resistentes a la deformación que los metales convencionales y poseen una densidad que se encuentra entre el titanio y el acero, dichas características lo hacen un material ideal para la elaboración de palos de golf, raquetas de tenis, bates de beisbol, bicicletas etc.

En la figura 1.1 se muestra la dependencia de la tensión contra el desplazamiento, donde se observan las regiones elástica y plástica en un material. En la tabla 1.1, se comparan algunas propiedades mecánicas de algunas aleaciones de Ti, Al y el acero con el vidrio metálico producido industrialmente conocido con el nombre de Vitreloy, que fue desarrollado como un proyecto asociado al departamento de energía de la Nasa y el instituto tecnológico de California, elaborado por Johnson y Peker en 1992 [4], el cual consistía de una aleación compuesta de Zr, Ti, Cu, Ni y Be, con un espesor del orden de 10 cm.

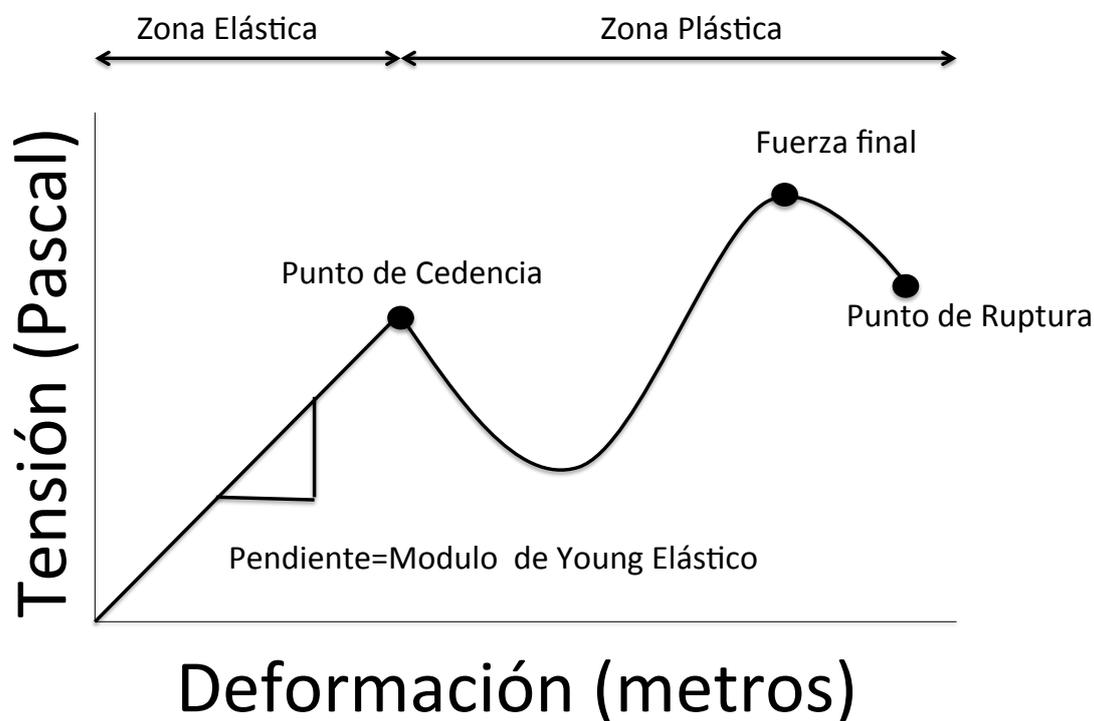


Figura 1.1: Dependencia de la tensión que puede soportar un material con respecto al desplazamiento que sufre

Tabla 1.1: Propiedades de Vitreloy comparado con algunas aleaciones metálicas [5]

Propiedades	Aleaciones			
	Vitreloy 1	Al	Ti	Acero
Densidad($\text{g} / \text{cm}^{-3}$)	6.1	2.6-2.9	4.3-5.1	7.8
Límite Elástico (GPa)	1.9	0.10-0.63	0.18-1.32	0.50-1.60
Límite de Deformación Elástica, ϵ_{el}	2%	$\approx 0.5\%$	$\approx 0.5\%$	$\approx 0.5\%$
Resistencia a la Fractura (MPa m^2)	20-140	23-45	55-115	50-154
Resistencia Específica ($\text{GPa g}^{-1} \text{cm}^{-3}$)	0.32	<0.24	<0.31	<0.21

1.2. Producción y clasificación de los vidrios metálicos

Los vidrios son esencialmente líquidos congelados, los cuales son enfriados rápidamente a partir de una temperatura alta de fusión. Ya que los líquidos tienden a cristalizarse a una temperatura T , la cual se encuentra debajo de la temperatura de fusión T_m o temperatura líquida T_l ; para que el vidrio metálico se pueda formar se necesita reducir la temperatura lo suficientemente rápido de manera que el líquido se congele antes de

que los cristales tengan tiempo de realizar la nucleación y crecer (lo cual se logra cuando el sistema se somete a una transición llamada vítrea a una temperatura T_g) [6].

En comparación con los vidrios como el silicato, los metales fácilmente se cristalizan al solidificarse, lo que hace que la formación de vidrios metálicos sea bastante difícil. Esto hizo que el primer vidrio metálico solo tuviera un espesor de $10\ \mu\text{m}$, con una tasa de enfriamiento que varió ente 10^5 y 10^6 K/s . Teniendo cuidado en seleccionar los constituyentes y ajustando la composición, es posible desarrollar aleaciones con una mayor facilidad de formar vidrio (GFA Glass forming ability). Este tipo de vidrios metálicos pueden ser elaborados con un mayor espesor y una tasa de enfriamiento menor, estabilizando el líquido metálico en un rango de temperaturas entre T_m y T_g , el cual se conoce como régimen de super enfriamiento, y retrasando la cristalización en la fase ínter metálica con respecto al líquido super enfriado, ver figura 1.2.

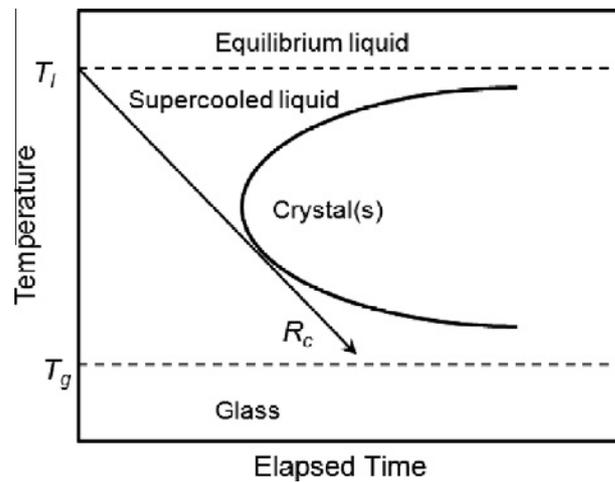


Figura 1.2: Diagrama esquemático de la formación de un vidrio metálico dependiente de la temperatura y el tiempo. La formación del estado vítreo requiere que el material pase cerca de la región de cristalización, para esto es necesario un enfriamiento rápido desde $T > T_m$ hasta T_g . R_c representa la pendiente de la razón crítica para la formación del vidrio metálico [7].

Con el fin de elaborar un vidrio metálico, es necesario llevar el estado líquido al estado sólido con una disminución de temperatura mas alta que 10^6 K/s. El primer método creado para poder alcanzar esta disminución de temperatura fue ideado por Duwez et al. [8] conocido como el método de la pistola, el cual consistía en tener una aleación fundida la cual era expulsada a través de un tubo contra una superficie que contenía un sustrato con una conductividad térmica alta. La mayor desventaja de este método era la naturaleza porosa y discontinua de la aleación amorfa obtenida. Por tanto este método

fue abandonado y surgieron varios métodos de enfriado rápido, como: el enfriamiento por ruedas gemelas (twin roll) y la fundición por rotación (melting spinning) que demostraron tener una gran capacidad de producir filamentos, cintas y hojas amorfas [9]. Finalmente una técnica usada actualmente para la fabricación de vidrios es conocida con el nombre de moldeo por soplado [10], el cual se muestra en la figura 1.3. Los discos usados para alimentar el dispositivo tienen un diámetro entre 60 y 80 mm y un espesor de 1 mm. La aleación de $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ es utilizada debido a su gran capacidad termoplástica [11]. En este modelo, la muestra es calentada hasta la temperatura de procesamiento (ver figura 1.2) mediante una resistencia. Un gradiente de presión entre la parte superior e inferior es aplicada con el fin de formar el vidrio metálico. Esto se logra mediante la aplicación de presión en la parte superior del disco o reduciendo la presión en la cavidad del molde, o una combinación de los dos. El proceso termina debido al equilibrio de las presiones en el sistema o cuando todo el vidrio metálico toca la cavidad del molde. En la figura 1.4 se muestra un vidrio metálico elaborado mediante esta técnica.

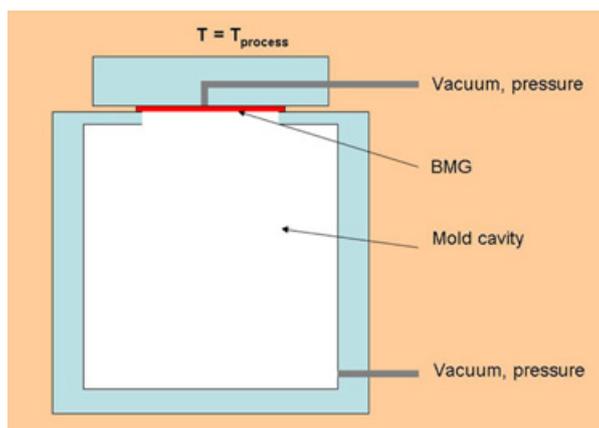


Figura 1.3: Diagrama esquemático del moldeo por soplado. La muestra se calienta a la temperatura de procesamiento. La fuerza necesaria para la expansión por soplado es generada por una diferencia de presión entre la parte superior y el lado inferior del vidrio metálico en forma de disco. El moldeo por soplado termina cuando la presión es igual en ambos lados o cuando todo el vidrio metálico está en contacto físico con el molde [10].

En años recientes, la velocidad de fundición ha llegado al orden de 10^8 K/s lo cual aumenta la posibilidad de construir una variedad más amplia de vidrios metálicos [12].

En las pasadas cinco décadas, muchas aleaciones que forman vidrios metálicos han sido descubiertas, involucrando prácticamente todos los elementos metálicos de la tabla periódica [13]. Este tipo de vidrios metálicos pueden ser clasificados de diferentes formas. Por ejemplo de acuerdo al metal dominante en la aleación, como vidrios metálicos basados en Zirconio, Aluminio, basados en Fe etc. También pueden ser clasificados con el fin de enfatizar la naturaleza del elemento constitutivo, como tipo metal-metal o metal-

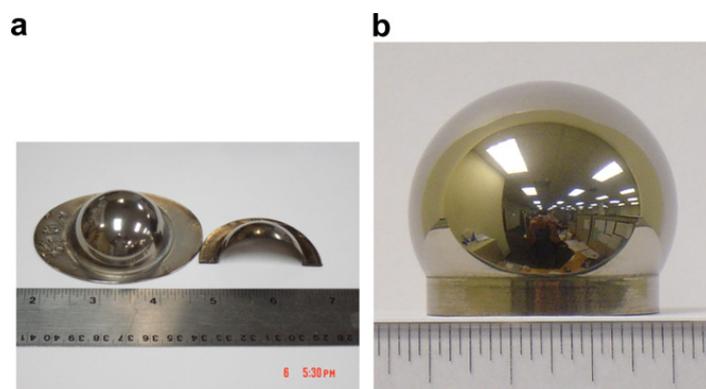


Figura 1.4: Vidrio metálico de $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ elaborado mediante la técnica de moldeo por soplado. [10].

Tabla 1.2: Clasificación de los vidrios metálicos [7]

Prototipo	Base Metálica	Ejemplos
LTM+NM	LTM	Ni-P, Pd-Si, Au-Si-Ge, Pd-Ni-Cu-P, Fe-Cr-Mo-P-C-B
ETM+LTM	ETM o LTM	Zr-Cu, Zr-Ni, Ti-Ni, Zr-Cu-Ni-Al, Zr-Ti-Cu-Ni-Be
SM+RE	SM o RE	Al-La, Ce-Al, Al-La-Ni-Co, La-(Al/Ga)-Cu-Ni
AM+LTM	AM	Mg-Cu, Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Cu

metaloide. Una clasificación mas sofisticada ha sido propuesta y desarrollada por Inoue [14], en la cual todos los elementos constitutivos de los vidrios metálicos pueden ser agrupados como: metales alcalinos y alcalinotérreos (AM), metales simples o semi simples los cuales se encuentran en los grupos IIIA y IVA cercanos a los semiconductores (SM), metales de transición (TM), incluyendo metales de transición temprana (ETM) y metales de transición finales (LTM), tierras raras metálicas (RE) y no metales (NM). En la tabla 3.1 se clasifican los vidrios metálicos y se muestran algunos ejemplos de sus diferentes composiciones.

A partir de esta clasificación se afrontan los dos grandes retos en el estudio de la estructura de los vidrios metálicos que son:

- Como construir un vidrio metálico de carácter volumétrico, usando herramientas experimentales o computacionales.
- Como caracterizar efectivamente una estructura amorfa y extraer las características fundamentales de la formación y propiedades del vidrio metálico a partir de parámetros estructurales.

En esta tesis estudiaremos de una forma sistemática los parámetros estructurales de la aleación $Cu_{46}Zr_{54}$. El objetivo sera extraer la información estadística sobre la estructura

del vidrio, con el fin de descubrir las principales características de corto y largo alcance en la estructura, y de esta forma identificar los principios físicos que constituyen la base de la formación y propiedades de este vidrio metálico.

1.3. Estructura a nivel atómico de los vidrios metálicos

Debido a que los enlaces metálicos no presentan direccionalidad en comparación a los enlaces covalentes, el enlace electrónico metálico no se da entre pares de átomos. Por tanto, estos iones se pueden pensar como si se encontraran en un ambiente de gas de electrones, donde la tendencia es que haya más iones vecinos alrededor de un ion, y de esta manera se comparten los electrones de valencia, disminuyendo la distancia entre ellos, lo que conlleva a una disminución de la energía potencial del sistema. Este es el origen del empaquetamiento del vidrio metálico en una forma densa.

En 1960 Bernal [15] considero la estructura de los líquidos metálicos monoatómicos, como sistemas empaquetados densamente de forma aleatoria, este trabajo es pionero en mostrar que una de las claves de las estructuras en líquidos y vidrios metálicos es empaquetar de forma densa el sistema. Los átomos en el metal fueron aproximados a esferas rígidas (DRHP Dense Random Packing of hard spheres). De acuerdo a este modelo es necesario conocer cómo dichas esferas pueden llenar el espacio, con esferas idénticas y lo más denso posible, sin introducir orden cristalino. Obviamente en el modelo de DRHP no deben existir espacios vacíos lo suficientemente grandes para acomodar una nueva esfera en la vecindad del resto, dado esto, Bernal propuso cinco tipos de sistemas que cumplieran con los requerimientos del modelo DRHP como se muestra en la figura 1.5. Entre los cinco poliedros de Bernal, el tetraedro es el que tiene mayor eficiencia de empaquetar esferas, debido a que cada átomo en el tetraedro esta en contacto con otros tres átomos, pero no es posible llenar el espacio solamente con tetraedros ya que es necesario tomar otro tipo de poliedros.

En el modelo de esferas rígidas, las esferas son incompresibles y no hay ningún tipo de interacción atractiva entre las esferas. Un modelo más real es aproximar la interacción de las esferas con un potencial de pares, de esta manera se logra una densidad mas alta en el sistema. Simulaciones realizadas por Finney [16] y Hoare [17] utilizando potenciales de pares demostraron que el orden de icosaedros era el de mayor contribución para estos sistemas. Lo cual se puede verificar en los resultados obtenidos en el análisis estructural que realizamos para el sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$, donde la mayoría de poliedros eran icosaedros e icosaedros distorsionados [18].

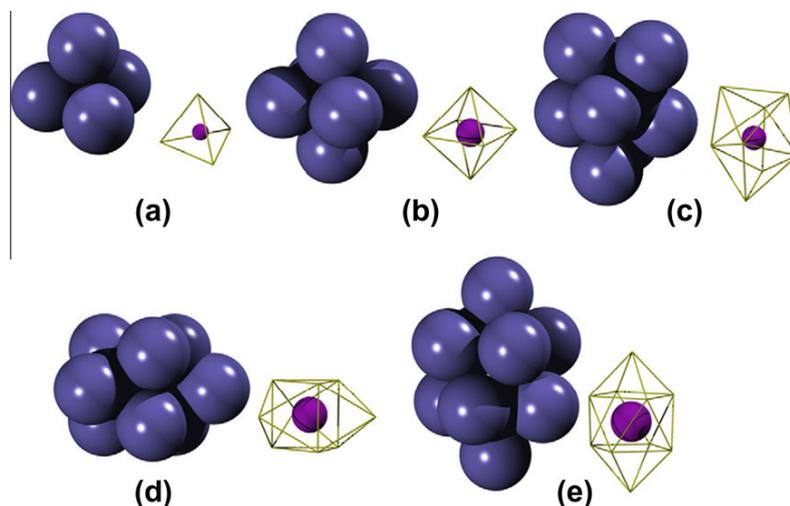


Figura 1.5: Huecos canónicos de Bernal: (a) tetraedro, (b) octaedro, (c) dodecaedro tetragonal, (d) prisma tetragonal con tres mitades de octaedros y (e) el antiprisma Arquimedeano con dos medios octaedros. los dibujos de la izquierda representan las esferas duras alrededor del hueco y la figura de la derecha representa el hueco en el centro. Tomado de Y.Q. Cheng y E. Ma [7]

1.4. Propiedades mecánicas de los vidrios metálicos

Debido a su rango de deformación elástica (2% en comparación con el 0.2% de los materiales cristalinos), los vidrios metálicos poseen los mejores valores conocidos del índice de rendimiento σ^2/E y buenos valores del índice $\sigma^2/\rho E$, donde σ , ρ y E son el límite de elasticidad, la densidad y el módulo de Young respectivamente. Una de las mejores aplicaciones de los vidrios metálicos son: los componentes de armamento, fuselaje de naves espaciales, misiles, etc. Debido a su alta resistencia y deformación elástica, como se muestra en la figura 1.6.

La investigación en este campo muestran mejoras impresionantes en la plasticidad de dichos materiales, como por ejemplo, es posible lograr hasta un 50% de deformación plástica bajo compresión del sistema, a través de métodos como la optimización de las constantes elásticas o una cristalización parcial en la matriz vítrea del sistema [19].

Debido a que los vidrios metálicos no poseen sistemas deslizantes (proceso por el cual la deformación plástica se produce por un movimiento de dislocación) como en los materiales cristalinos, los vidrios metálicos muestran una deformación elástica de más del 2% antes de llegar a la deformación plástica, dicha deformación adicionalmente escala con la temperatura como $(T/T_g)^{2/3}$ [20]. Por ejemplo los vidrios metálicos compuestos de Co-Fe-Ta-B y Co-Fe-Ta-B-Mo registran a temperatura ambiente una resistencia a la

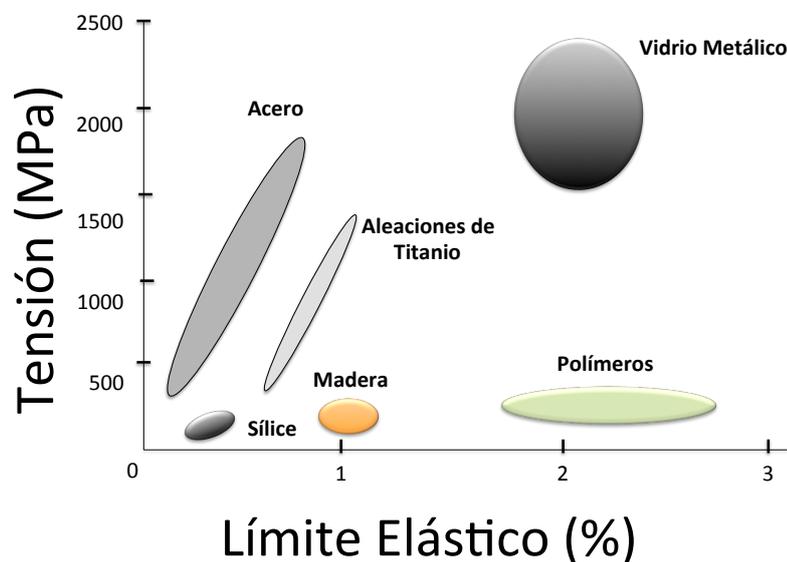


Figura 1.6: Los vidrios metálicos combinan la alta tensión de las aleaciones metálicas con la elasticidad de los polímeros

tensión de fractura σ_f , con valores de 5.2 y 5.5 GPa, cuyos valores se encuentran cercanos a la resistencia teórica [21]. Otros tipos de vidrios metálicos tienen un σ_f del mismo orden como son: los basados en Fe con un $\sigma_f \approx 4$ GPa y los basados en Cu y Zr con un $\sigma_f \approx 2$ GPa. La dureza y la resistencia a la fractura de los vidrios metálicos se encuentran correlacionados con el módulo de Young y otras propiedades características como la T_g [22]. La correlación entre la T_g y el σ_f , es particularmente clara, a medida que T_g varía entre los 700 K a los 900 K, σ_f se incrementa desde aproximadamente 2 GPa hasta los 5 GPa. Adicionalmente en la gráfica 1.7 se observa la relación que existe entre la tensión de fractura y el módulo de Young para el vidrio metálico $Zr_{70-x-y}Ti_xAl_yNi_{10}Cu_{20}$ [14].

La gran deformación elástica de los vidrios metálicos permite que estos sistemas al ser sometidos a una gran carga, retornen a su posición original, lo cual es de gran utilidad en el almacenamiento de gran cantidad de energía mecánica para múltiples aplicaciones como: equipos deportivos, manómetros de presión, resorte etc [23].

Uno de los problemas que más atención ha tenido en las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos es la catástrofe por tensión uniaxial. Debido a la ausencia de dislocación mediada a través de deslizamientos cristalográficos, la deformación en los vidrios metálicos se produce en finas bandas de cizallamiento inicialmente de solo 10 nm

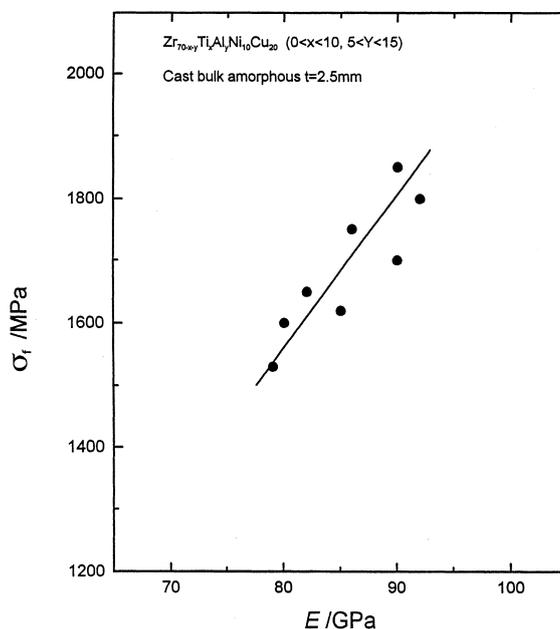


Figura 1.7: Relación entre la tensión de fractura σ_f y el modulo de Young E para el vidrio metálico $Zr_{70-x-y}Ti_xAl_yNi_{10}Cu_{20}$ [14]

de espesor [19]. Una fuerte caída en la viscosidad (ablandamiento de cizallamiento) ocurre en las zonas de deformación y facilita el flujo inicial en las bandas de cizallamiento. Esta localización adicional del flujo plástico deja un fallo en el cizallamiento sin plasticidad macroscópica significativa.

Sin embargo, ya que la mayoría de vidrios metálicos fallan de esta forma, algunos vidrios metálicos sufren deformación plástica sorprendentemente amplia en compresión o flexión, o bajo una presión alta y confinada. En los últimos años este fenómeno ha sido reportado para vidrios metálicos basados en: Cu y Zr [24]. Cuando estos vidrios metálicos sufren deformación extensiva, muestran trazos de varias bandas de cizallamiento. Una pregunta aun sin resolver es por qué las bandas de cizallamiento no se encuentran en algunos tipo de vidrios metálicos en vez de conducir a la fractura catastrófica por ablandamiento del cizallamiento en una o en algunas de estas bandas.

El trabajo de Spaepen y Turnbull [25] en DRHP formuló satisfactoriamente mecanismos para el ablandamiento por cizallamiento, basado en la generación de exceso de volumen libre. Es claro desde entonces que los átomos en los vidrios metálicos no son átomos empaquetados aleatoriamente de forma densa. En vez de eso son grupos de átomos, densos, empaquetados aproximadamente de una forma eficiente, de diferentes tamaños y algunas veces exhibiendo un rango de orden medio (Medium Range Order MRO) a una escala entre 1 nm y 2 nm [26]. Las bandas de cizallamiento son pensadas como las

iniciadores de la percolación, donde a medida que se aumenta la tensión sobre el sistema, se observan zonas de movilidad atómica de tamaños que varían entre 1 y 2 nm, conocidas como zonas de transformación de cizallamiento [27]. Por tanto parece ser que el MRO, las zonas de transformación de cizalladura y el tamaño crítico de los núcleos cristalinos, existen a la misma escala de longitudes en los vidrios metálicos [28]. Por tanto la respuesta a la deformación plástica se espera que dependa de como MRO evoluciona con la deformación y de una manera mas específica como MRO afecta la operación y la percolación de las zonas de transformación de cizallamiento y la posible formación de nanocristales.

2

Pentóxido de Niobio

Nb_2O_5 es uno de los compuestos con mayor capacidad dieléctrica conocidos, puede llegar a ser utilizado en varias aplicaciones electrónicas tales como transistores de puertas dieléctricas y capacitores de memoria con acceso dinámico aleatorio (DRAM) [29]. También, sus propiedades foto-catalíticas han sido estudiadas por varios autores [30, 31]. Estas propiedades foto-catalíticas se deben a la creación por irradiación de un par electrón-hueco en la superficie; como consecuencia de la transferencia de carga entre el par electrón-hueco, se favorece la absorción de moléculas en la superficie del semiconductor. Este hecho puede ser utilizado en la foto-degradación de contaminantes en la superficie de Nb_2O_5 [32]. Además, Nb_2O_5 es también utilizado como un catalizador ácido tolerante al agua, el cual es usado en diversas actividades acuáticas que involucran reacciones como la hidrólisis, la deshidratación y la hidratación [33]. Es importante resaltar que el cálculo de los parámetros cristalográficos, las propiedades electrónicas, dieléctricas y ópticas de este compuesto por medio de DFT es una herramienta importante para la comprensión de sus propiedades físicas y su utilización en estas aplicaciones.

Nb_2O_5 existe en varias fases cristalinas estables dependiendo de la presión y la temperatura a la cual se someta el sistema. En este capítulo daremos una descripción de la fabricación y caracterización de las fases del Nb_2O_5 que han sido reportadas en la literatura, como se muestra en la tabla 2.1.

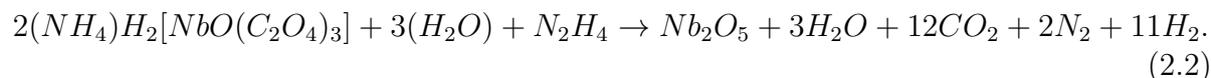
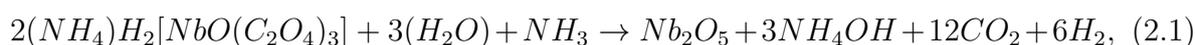
2.1. Producción y estabilidad experimental de las fases de Nb_2O_5

Una de las principales formas de sintetización de las diferentes estructuras de Nb_2O_5 es a través de métodos de transporte químicos, mediante digestión de un complejo amoniaco en amonio acuoso. En la ecuación 2.1 y 2.2 se muestran las dos reacciones para la

Tabla 2.1: Fases del Nb_2O_5 estudiadas en esta tesis

	Número de Formulas Químicas	Red de Bravais	Grupo Espacial	Referencia
B	4	Monoclínica	$C2/c$	[34, 35]
H	14	Monoclínica	$P2/m$	[36]
M	16	Tetragonal	$I4/mmm$	[35]
N	16	Monoclínica	$C2/m$	[37, 38]
P	4	Tetragonal	$I4_122$	[39]
R	4	Monoclínica	$C2/m$	[40]
T	8.4	Ortorrónica	$Pbam$	[41]
TT	4	Hexagonal	$P6/mmm$	[42, 43]
Z	4	Monoclínica	$C2$	[44]

obtención de Nb_2O_5 [45]



En la tabla 2.2 se listan diferentes fases obtenidos por medio de este proceso, reportadas por Brauer [46] y Schäfer et al. [47].

Tabla 2.2: Transiciones de fase obtenidas por medio de transporte químico

Brauer [46]	Amorfo	$\xrightarrow{600^\circ C}$	T	$\xrightarrow{850^\circ C}$	M	$\xrightarrow{1050^\circ C}$	H				
Schäfer et al. [47]	Amorfo	$\xrightarrow{500-600^\circ C}$	TT	$\xrightarrow{600-800^\circ C}$	T	$\xrightarrow{850^\circ C}$	H				
	NbO_2	$\xrightarrow{320^\circ C}$	TT	$\xrightarrow{410^\circ C}$	T	$\xrightarrow{817^\circ C}$	B	$\xrightarrow{960^\circ C}$	H		
	B	$\xrightarrow{900^\circ C}$	H		P	$\xrightarrow{900^\circ C}$	H		N	$\xrightarrow{900-1000^\circ}$	H

Los diagramas de fases de Nb_2O_5 han sido reportado por varios autores [48, 49, 50, 44], a continuación haremos una breve descripción de las posibles transiciones medidas experimentalmente.

Transiciones entre las fases T y H y de la B a la H, bajo efectos de la temperatura y la presión han sido reportadas experimentalmente por Tamura [48] usando tres tipos de dispositivos que generan alta presión:

- Pistón cilíndrico que genera una presión entre 0.5 hasta 2 GPa.
- Pistón tipo correa que genera una presión entre 3 y 6 GPa.
- Pistón tipo Bridgman que genera una presión de ≈ 15 GPa.

Observó transiciones de la fase H a la B a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ y un cambio de presión de 150 kb. Tamura también observó que la fase H se transforma primero a B y luego a T a medida que se aumenta la temperatura a presión constante. También se encuentra una transición directa de la fase H a la B con una presión de 15 GPa y una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, y de la fase H a la T para una temperatura mayor de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 0.5 GPa [44].

En la figura 2.1 se observa un diagrama de fase para este compuesto.

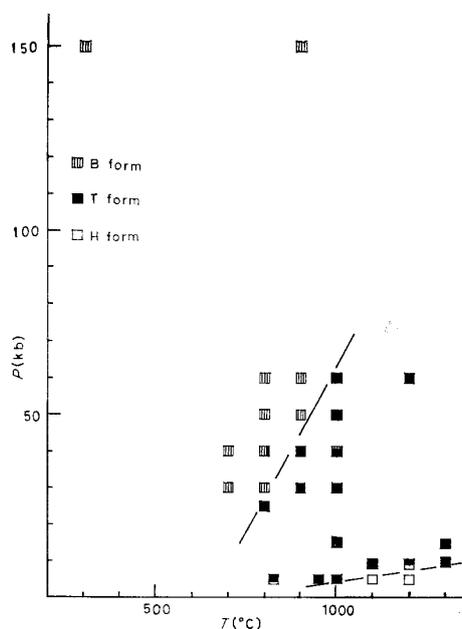


Figura 2.1: Diagrama de presión contra temperatura para Nb_2O_5 [48], donde las líneas oblicuas dividen las diferentes regiones de existencia de las fases de Nb_2O_5 . Los cuadros blancos son datos donde se observó la fase H, cuadros negros corresponden a la fase T y el cuadro semi relleno es la fase B del Nb_2O_5 .

En el trabajo realizado por Kodoama et al. [49] se estudió la estabilidad termodinámica de las fases T, B, P y H, donde se muestra que la fase más estable por encima de los $760\text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de una atmósfera es la fase H y por debajo de esta temperatura la fase B. A una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ la estabilidad relativa de las cuatro fases se incrementan en el siguiente orden $\text{T} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{H}$. Adicionalmente en la figura 2.2(a) se observa que la estabilidad relativa de las cuatro fases a una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ es de

la forma $T \rightarrow P \rightarrow B \rightarrow H$ y para una temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T \rightarrow H \rightarrow B \rightarrow P$, siendo la fase T la menos estable para ambas temperaturas. Adicionalmente se observa que las fases B y H se intersecan a una temperatura de $760\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando que la fase H es la más estable por encima de esta temperatura y la fase B por debajo de dicha temperatura. En el rango de temperaturas entre 600 y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la figura 2.2(a), la curva de la fase T se encuentra por encima de las otras tres fases, y se observa adicionalmente que dicha fase no es estable para ninguna temperatura a presión atmosférica. Finalmente en la figura 2.2(a) la fase P ocurre a temperaturas inferiores a $430\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 2.2 (b) se muestra un diagrama esquemático de presión contra temperatura a partir la de energía libre contra temperatura (2.2(a)).

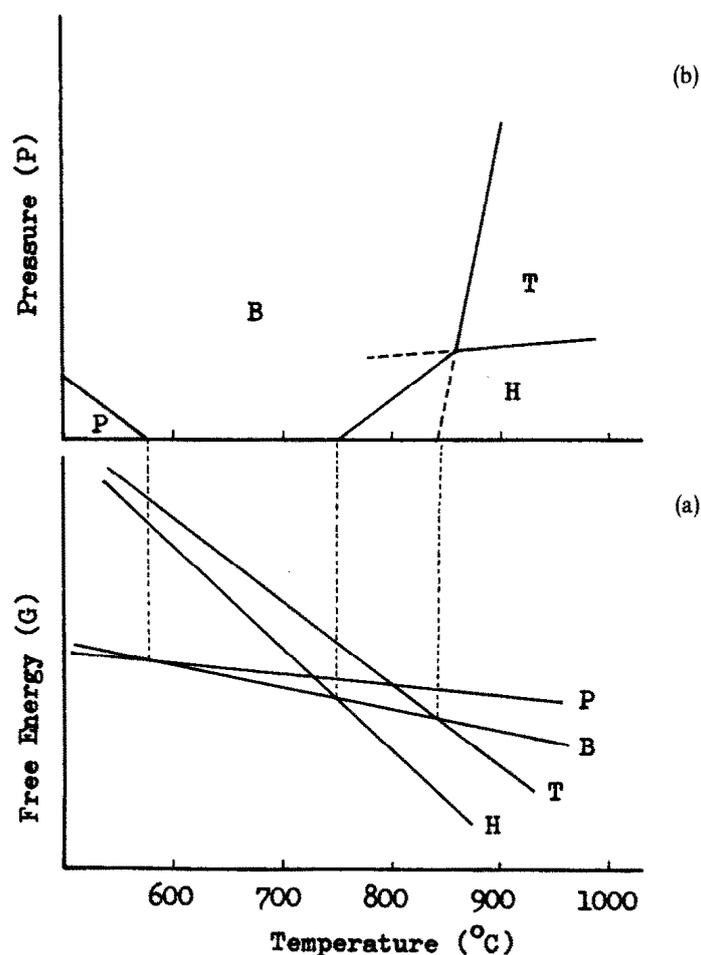


Figura 2.2: Diagrama de las fases B, T, P, H de Nb_2O_5 . (a) Temperatura versus energía libre, (b) presión versus temperatura [49]

Kikuchi et al. [51] realizaron experimentos de choque de carga en cristales simples de $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, variando la presión desde 5 hasta 50 GPa, usando el método de pistola. Se observaron transiciones de la fase H a la fase T a una presión mayor de 15 GPa. Por otro lado, a partir de la fase T y la estructura rutilo Nb_xO_2 con $x = 0,94$, Kikuchi et al. [50] observaron una nueva fase llamada X, a una presión mayor de 40 GPa. Imágenes de alta resolución de esta fase, fueron interpretadas como desorden bi-dimensional de la fase H.

Posteriormente Zibrov et al. [44] partiendo de la fase H y utilizando un dispositivo de cámara tipo toroide para variar la presión, realizaron síntesis de muestras a altas presiones para intervalos de presión entre 5 y 8 GPa, y una temperatura entre 900 y 1400 ° C. Mediante un análisis de rayos X se observó la fase B a una presión de 5 GPa y una temperatura entre 900 y 1000 ° C, y una mezcla de la fase B y la Z a una presión que varía entre 7.5 y 8 GPa y una temperatura entre 800 y 1100 ° C. Para altas presiones y temperaturas encontraron la fase T, en un rango de presiones entre 7.5 y 8 GPa y temperatura entre 1250 y 1300° C. Finalmente para temperaturas mayores a 1350 ° C la composición predominante es NbO_2 , como se puede observar en la figura 2.3. Adicionalmente se mostró que la fase Z era menos estable que las fases B y T, y que solo se encontró en forma de mezcla con la fase B en proporciones iguales.

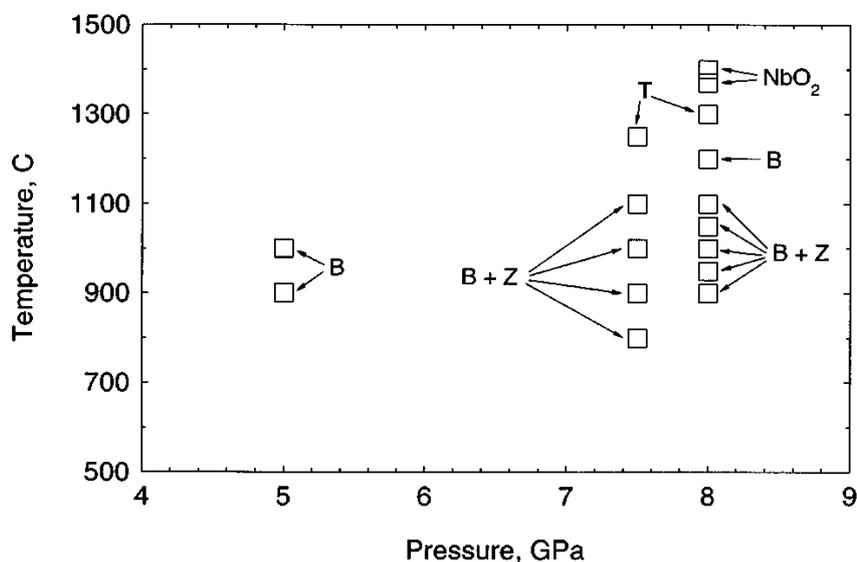


Figura 2.3: Relación entre la temperatura y la presión para las fases B, T y Z de Nb_2O_5 [44].

2.2. Propiedades Físicas

Las propiedades físicas de Nb_2O_5 dependen considerablemente de sus distintas fases y su proceso de formación. La temperatura de fusión de este sistema es de 1495°C [52]. La densidad de H y otras modificaciones cristalinas del pentóxido de niobio tienen un valor aproximado de 4.5 g/cm^3 , para la fase B se han reportado valores de aproximadamente 5.4 g/cm^3 [53, 47, 54, 55]. En el caso de la fase amorfa Schãffer et al. reportó [47] un valor de 5.12 g/cm^3 , valores más bajos de 4.36 g/cm^3 son reportados dependiendo del proceso de formación [56].

El estado formal o natural de oxidación del niobio en este compuesto es +5 y corresponde a la estructura electrónica $[\text{Kr}] 4d^0$ es decir que todos los electrones d son transferidos a la banda 2p del oxígeno y la banda 4d del niobio está vacía [57]. Como resultado, Nb_2O_5 es un aislante [54]. El ancho de banda prohibida experimental de Nb_2O_5 se encuentra entre los valores de 3.4 a 4.9 eV, donde el valor reportado experimentalmente para la fase cristalina de H es de 3.4 eV [45], en estudios de películas delgadas se han observado para la estructura amorfa un valor de 4.35 eV y para la estructura cristalina hexagonal un valor de 4.87 eV [58], finalmente mediante métodos de preparación sol gel se han alcanzado valores de 4.2 eV [45].

El índice de refracción n también depende del tipo de estructura. Emmenegger y Robinson [59] reportaron los siguientes valores del índice de refracción: para la fase B un valor de 2.64, para la fase P un valor de 2.5 y para la fase H un valor de 2.6. Finalmente Aegerter [60] reportó valores del índice de refracción de 2.0 y 2.26 para la fase T y TT respectivamente.

La constante dieléctrica ϵ_r de Nb_2O_5 depende de la fase cristalina del sistema y tienen un carácter anisotrópico. Emmegger y Robinson [59] hallaron valores de la constante dieléctrica para las diferentes direcciones cristalográficas, de las fases B, P, T y H, cuyos valores se muestran en la tabla 2.3. Adicionalmente Cho et al. [61] reportaron que la constante dieléctrica de la fase T varía desde 60 hasta 100 dependiendo de su orientación y para la fase H de Nb_2O_5 tiene un valor de aproximadamente 100. Para mono cristales de Nb_2O_5 los valores reportados en la literatura oscilan en un rango de 35 a 50 [62]. Clima et al. [43] reportaron valores de $\langle\epsilon\rangle$, de las fases T y TT, de 58 y 38 respectivamente. Finalmente para los sistemas amorfos de Nb_2O_5 el valor es de aproximadamente 41 [63, 64].

Los valores de la conductividad eléctrica de Nb_2O_5 han sido medidos por varios autores. Por ejemplo Macek y Orel [65] reportaron un valor de conductividad eléctrica que oscila entre 10^{-11} y 10^{-12} S/cm , pero no es claro si estos valores son de la fase TT o de su fase amorfa. Schãfer et al. [66] hallaron un valor de $3 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ para la fase H.

Tabla 2.3: Valores de la constante dieléctrica reportadas por Emmenegger y Robinson [59]. Donde a_1 y a_2 son ejes perpendiculares al eje c y en la fase T 1,2, y 3 son tres ejes mutuamente perpendiculares entre si.

Fase de Nb ₂ O ₅	Eje cristalográfico	Constante Dieléctrica ϵ
B	a	50 ± 3
	b	29 ± 3
	c	35 ± 5
P	c	30.6 ± 0.3
	a ₁	29 ± 3
	a ₂	33 ± 2
T	1	180 ± 20
	2	95 ± 10
	3	73 ± 10
H	b	120 ± 20
	⊥ b	30 ± 5

2.3. Estructuras Cristalinas

A continuación daremos una breve descripción de las estructuras que trabajaremos en esta tesis, su estructura cristalina y los diferentes autores que las han reportado.

2.3.1. B-Nb₂O₅

Esta fase ha sido reportada por Laves et al. [34] y Ercit [67]. Laves et al. reportaron una estructura monoclinica centrada en la cara, con parámetros de red $a = 12.73 \text{ \AA}$, $b = 4.88 \text{ \AA}$, $c = 5.56 \text{ \AA}$ y $\beta = 105.1^\circ$, con una densidad de 5.29 g/cm^3 y grupo espacial $C2/c$. Las posiciones atómicas se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Posiciones de Wyckoff [34]

	x	y	z
Nb 8 <i>f</i>	0.140	0.249	0.238
O(1) 4 <i>c</i>	0	0.25	0.099
O(2) 8 <i>f</i>	0.389	0.031	0.054
O(3) 8 <i>f</i>	0.295	0.375	0.426

En la figura 2.4(a) se muestra la estructura local del compuesto, donde en el centro se encuentra un átomo de Nb y formando aproximadamente un plano alrededor de él se encuentran cuatro átomos de O. Adicionalmente, se puede observar que los otros dos átomos de oxígeno se encuentran en una línea aproximadamente perpendicular al plano

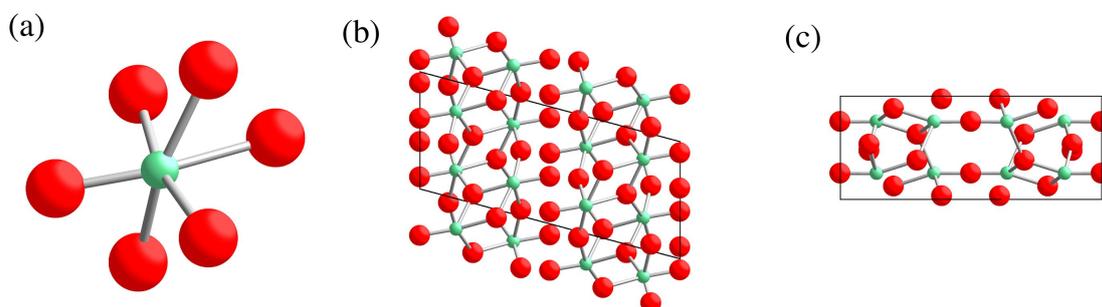


Figura 2.4: Celda convencional de B-Nb₂O₅. (a) ilustra la estructura local de los átomos de oxígeno (esferas rojas) alrededor de niobio (esferas verdes), (b) proyección a lo largo del eje *b*, (c) proyección a lo largo del eje *c*.

definido por los otros cuatro oxígenos, formando de esta manera una estructura local con una geometría de octaedro distorsionado [34]. En la proyección a lo largo del eje *b* de la figura 2.4(b), se observan los cuatro oxígenos alrededor del átomo de Nb, los cuales componen el plano de un octaedro distorsionado. Adicionalmente, cada octaedro formado por un átomo de Nb en su centro comparte dos átomos de O con el octaedro formado por el siguiente Nb, formando de esta forma el arreglo periódico de esta estructura cristalina. En la proyección a lo largo del eje *c* de la figura 2.4(c), se observa en el centro de la celda convencional un espacio intersticial de considerable extensión que puede ser utilizado en el transporte de iones pequeños, por ejemplo iones de Li⁺, en esa dirección [68].

La caracterización dada por Ercit [67], esta posee la misma estructura y grupo espacial que la reportada por Laves et al. Pero difieren en la posiciones de Wyckoff, las cuales se muestran en la tabla 2.5 y adicionalmente la posición de Wyckoff del O(1) para Ercit es de *4e*, a diferencia de la reportada por Laves et al. que es *4c*. Ercit también muestra como el Nb se encuentra con un número de coordinación de seis. Dicha coordinación es de orden octaedral [NbO₆], los cuales son altamente distorsionados. En la figura 2.5 se muestra una proyección sobre el eje *y*, donde se observan los octaedros distorsionados reportados por Ercit.

Tabla 2.5: Posiciones de Wyckoff [67]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Nb <i>8f</i>	0.35980(2)	0.25874(5)	0.25120(4)
O(1) <i>4e</i>	0.5	0.3965	0.25
O(2) <i>8f</i>	0.1088(2)	0.4421(5)	0.4709(4)
O(3) <i>8f</i>	0.2055(2)	0.0723(4)	0.1258(4)

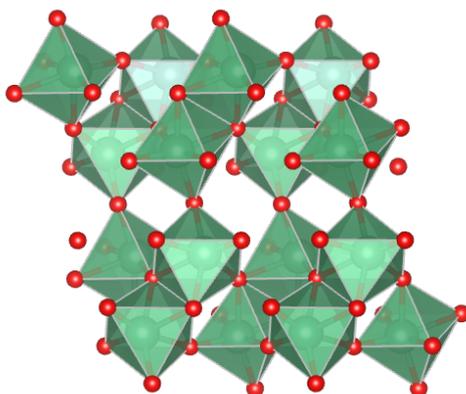


Figura 2.5: Proyección sobre el eje b de la fase B Nb_2O_5 reportada por Ercit [67].

2.3.2. H Nb_2O_5

La fase H tiene una estructura monoclinica, con grupo espacial $P2/m$ [36], con parámetros de red $a = 21.153 \text{ \AA}$, $b = 3.8233 \text{ \AA}$, $c = 19.356 \text{ \AA}$ y $\beta = 119.8^\circ$, con una densidad de 4.55 g/cm^3 . Las posiciones de Wyckoff del sistema constan de: seis posiciones de Nb en $2n$, siete posiciones de Nb en $2m$, una posición de Nb en $1g$ y una posición de Nb $2i$ con una ocupación de $1/2$. Para el O se tiene: una posición de O en $1f$, otra posición de O en $1h$, 18 posiciones de O en $2m$ y 16 posiciones de O en $2n$. En la figura 2.6 se muestra la estructura cristalina completa reportada por Kato [36]. Todos los nio-

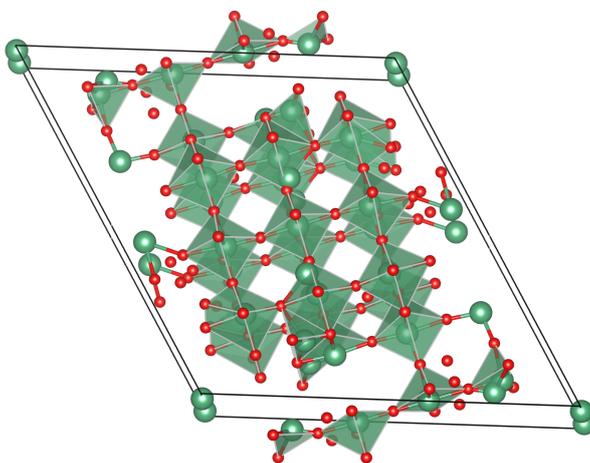


Figura 2.6: Proyección sobre el eje b de la fase H Nb_2O_5 reportada por Kato [36].

bios exceptuando la posición $2i$ del Nb, están rodeados octaedralmente por seis átomos de O y la posición $2i$ del Nb por cuatro átomos de O. Las distancias entre los átomos de O que no comparten la misma arista en un octaedro varían entre 2.706 \AA y 3.152 \AA . Las

longitudes máximas, mínimas y media entre átomos de O que comparten la misma arista de un octaedro son: 2.706 Å, 3.152 Å y 2.845 Å respectivamente. Las distancia entre dos Nb con orden octaedral que comparten la misma arista varía entre 3.773 y 3.957 Å [36].

2.3.3. M Nb₂O₅

La fase M tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, grupo espacial $I4/mmm$ reportada por Wadsley et al. [35], con parámetros de red $a = 20.44$ Å y $b = 3.832$ Å. Esta estructura muestra un orden octaedral alrededor de los átomos de Nb. Donde se forma bloques 4×4 de octaedros diagonales sobre el eje cristalográfico c , como se observa en la figura 2.7. Las posiciones de Wyckoff para el Nb son: dos posiciones del Nb en $8i$, y una posición del Nb en $16l$. Para los oxígenos se tienen: dos posiciones O en $8j$, tres posiciones de O en $16l$, y dos posiciones de O en $8h$.

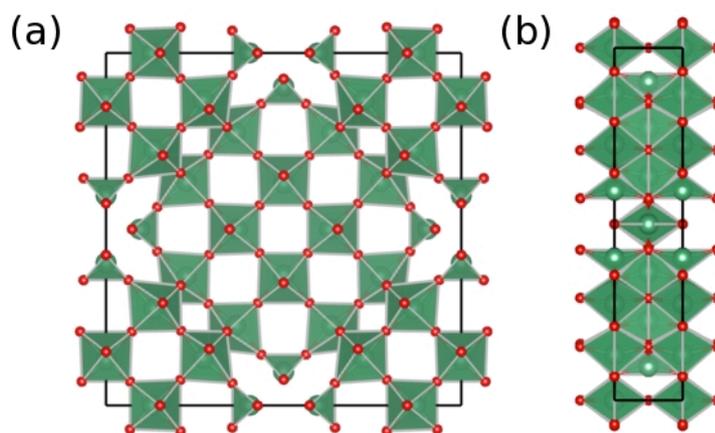


Figura 2.7: Proyección de las fase M Nb₂O₅: a lo largo del eje c (a) y a lo largo del eje b (b) [35].

2.3.4. N Nb₂O₅

La fase N tiene una estructura monoclinica centrada en las caras con grupo espacial $C2/m$. La celda unitaria tiene parámetros $a = 28.51$ Å, $b = 3.83$ Å, $c = 17.48$ Å y $\beta = 120.8$ °. Sus posiciones de Wickoff para el Nb son 8 en $4i$ y 20 posiciones del O en $4i$ [37, 69]. Adicionalmente Anderson [69] reporta que el sistema tiene bloques 4×4 de octaedros que comparten un átomo de O y en el centro se encuentra un átomo de Nb, con una extensión infinita a lo largo del eje b . En la figura 2.8 se muestra los octaedros reportados por Anderson.

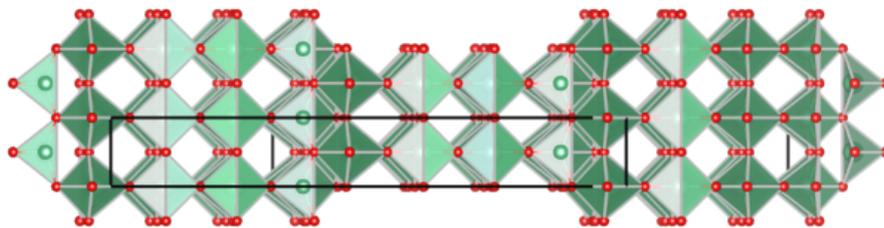


Figura 2.8: Proyección de las fase N Nb_2O_5 , a lo largo del eje c , donde se observan octaedros en bloques de 4×4 .

2.3.5. P Nb_2O_5

La fase P tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, grupo espacial $I4_122$ reportada por W. Petter y F. Laves [39] y con una densidad de 5.3 g/cm^3 . Los parámetros de red son: $a = 3.876 \text{ \AA}$ y $c = 25.43 \text{ \AA}$. Las posiciones de Wyckoff del Nb y el O fueron extraídas a partir de la figura reportada en el artículo de Petter y Laves, la cual se reproduce en la figura 2.9. La posiciones de Wyckoff extraídas se muestran en la tabla 2.6. Adicionalmente se observa un orden octaedral en el sistema, donde las bases del tetragono se encuentran formadas por seis octaedros y en el centro de la proyección a lo largo del eje b se encuentran dos octaedros compartiendo un átomo de O a una distancia de 2.9 \AA , finalmente estos octaedros comparten dos átomos con otros dos octaedros formando los octaedros que se observan en la mitad de las aristas del eje c (el lado más largo en la figura 2.9).

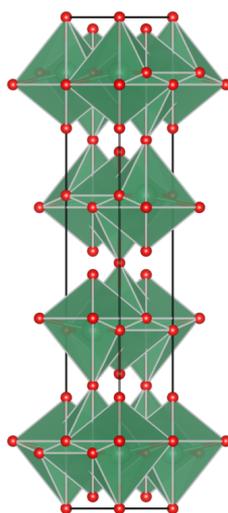


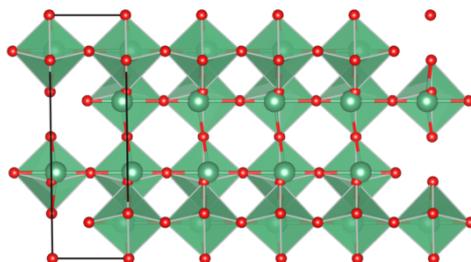
Figura 2.9: Estructura de la fase P Nb_2O_5 con las posiciones extraídas del gráfico de W. Petter y F. Laves [39].

Tabla 2.6: Posiciones de Wyckoff de P Nb₂O₅

	x	y	z
Nb 8c	0	0	0.1129
O(1) 4a	0	0	0
O(2) 8c	0	0	0.2258
O(3) 8c	0	0	0.3629

2.3.6. R Nb₂O₅

La fase R tiene una estructura monoclinica centrada en la cara, grupo espacial $C2/m$ [40]. La estructura es esencialmente idéntica a la V₂O₅ [70]. La celda unitaria tiene parámetros $a = 12.79 \text{ \AA}$, $b = 3.826 \text{ \AA}$, $c = 3.983 \text{ \AA}$ y un ángulo de $\beta = 90.75^\circ$. Las posiciones de Wyckoff del sistema son: cuatro posiciones del Nb en $4i$, cuatro posiciones de O en $4i$ y dos posiciones de Nb en $4a$. En la figura 2.15 se muestran el arreglo de octaedros reportados por Gruehn [70].

Figura 2.10: Proyección de la fase R Nb₂O₅, a lo largo del eje b [70].

2.3.7. T Nb₂O₅

La fase T tiene una estructura ortorrómbica y grupo espacial $Pbam$ [41], con parámetros de red $a = 6.175 \text{ \AA}$, $b = 29.175 \text{ \AA}$ y $c = 3.930 \text{ \AA}$, con una densidad de 5.236 g/cm^3 . Los números de coordinación del Nb son seis y siete, donde la coordinación seis para octaedros distorsionados y la coordinación de 7 para bipirámides pentagonales. Las posiciones de Wyckoff para el Nb son: cuatro posiciones del Nb en $8i$ con ocupación de un $1/2$, tres posiciones de Nb en $4g$ y ocupación de 0.08 para dos átomos de Nb y una de 0.04 para el Nb restante. Para el O tenemos todas las ocupaciones enteras, con las siguientes posiciones de Wyckoff : cuatro O en $4g$, seis O en $4h$ y un O en $2b$. En la figura 2.11 se muestra la proyección de la estructura sobre el eje c .

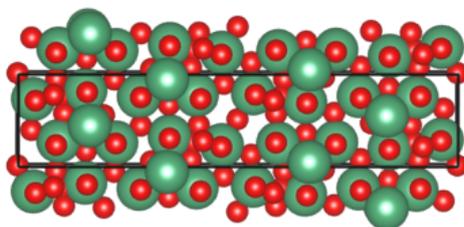


Figura 2.11: Proyección sobre el eje y de la fase T Nb_2O_5 reportada por V. Katsuo y S. Tamura, donde no se muestran las posiciones ($4g$) del Nb [41].

Las posiciones $8i$ del Nb generan dos tipos de poliedros: octaedros distorsionados (coordinación 6 alrededor del Nb) como la fase B y bipirámides pentagonales (coordinación 7), Como se puede observar en la figura 2.12

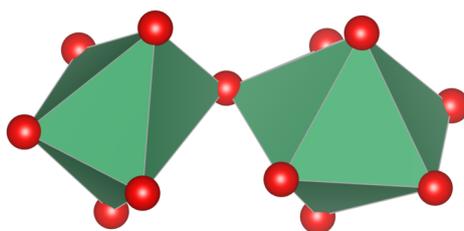


Figura 2.12: Motivos de la coordinación bipiramidal pentagonal de orden 7 y octaedral de orden 6 del Nb, en la fase T Nb_2O_5 reportada por V. Katsuo y S. Tamura [41]

Debido a la no estequiometría de la fase T, Clima et al. [43] propusieron que la fase T era isoestructural a la fase β Ta_2O_5 a partir de muestras de XRD para ambas fases, como se muestra en la figura 2.13. A partir de esta propuesta tomaron el modelo construido por Ramprasad et al. [71] de β de Ta_2O_5 y optimizaron los parámetros de la celda ortorrómbica para la fase T, arrojando valores de $a = 7.23 \text{ \AA}$, $b = 7.38 \text{ \AA}$ y $c = 3.68 \text{ \AA}$ para el modelo de la fase T.

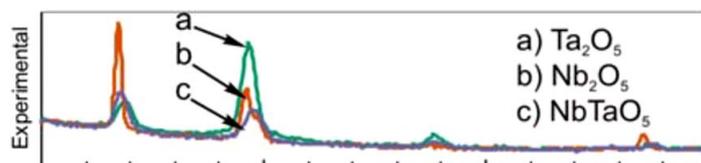


Figura 2.13: Patrón de difracción de rayos X para $(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})_2\text{O}_5$ para a , b , c con $x = 0, 1, 0.5$ respectivamente [43].

2.3.8. TT Nb₂O₅

En 1945 Fevel y Rinn [72] describieron esta fase como un cambio de la fase T a una temperatura de 700 °C, posteriormente Holtzberg et al. [73] examinaron esta fase y sugirieron que es un estado pobremente cristalino de la fase T. Brayner y Bozon-Verduraz [45] reportaron la fase TT como una celda pseudo-hexagonal, con vacancias de oxígenos y con orden alrededor del Nb de bipirámides tetragonales y pentagonales. Finalmente clima et al. [43] propusieron que la fase TT de Nb₂O₅ era isoestructural a las fase δ_a Ta₂O₅, a partir de muestras de XRD para ambas fases, como se muestra en la figura 2.13. Las cuales fueron comparadas con una simulación de difracción de rayos X, de la fase δ de Ta₂O₅, reportada por Fukumoto y Miwa [42]. A partir de esta suposición, optimizaron los parámetros de la celda pseudo hexagonal para la fase TT, arrojando valores de $a = 7.49 \text{ \AA}$, $b = 7.38 \text{ \AA}$ y $c = 3.68 \text{ \AA}$. En la figura 2.14 se muestra la proyección de la fase TT alrededor del eje c , donde podemos observar las bipirámides tetragonales y hexagonales reportadas por Brayne y Bozon-Verduraz.

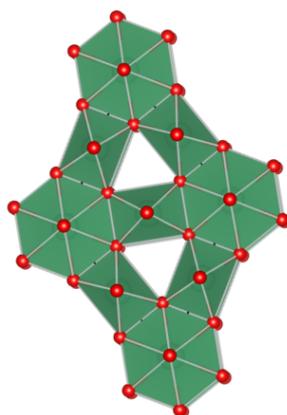


Figura 2.14: Proyección a lo largo del eje c donde se puede apreciar el orden biparimidal tetragonal y hexagonal para el modelo reportado por Clima et al. [43]

2.3.9. Z Nb₂O₅

La fase Z fue observada en un rango de presiones entre 7.5 hasta 8 GPa y en un rango de temperaturas entre 800 y 1100 °C. Esta fase solo se presenta como una mezcla con la fase B Nb₂O₅ y su contenido varía entre 40% y 50% [74]. Su estructura esta compuesta por capas de Nb y O alternándose entre sí, adicionalmente tiene coordinación 6 y 7 alrededor del Nb, formando de esta forma octaedros distorsionados y bipirámides pentagonales. Esta fase tiene una estructura monoclinica centrada en la cara y grupo espacial $C2$ [44, 74]. La celda unitaria tiene parámetros $a = 5.2193 \text{ \AA}$, $b = 4.6995 \text{ \AA}$, $c = 5.9285 \text{ \AA}$ y $\beta = 108.559^\circ$. Las posiciones de Wyckoff de este sistema son: cuatro átomos

de Nb en la posición $4c$, dos posiciones de O en $4c$ y una posición de O en $2b$. En la figura 2.15 se pueden observar los ordenes octaedral y bipirámidal que presentan esta estructura.

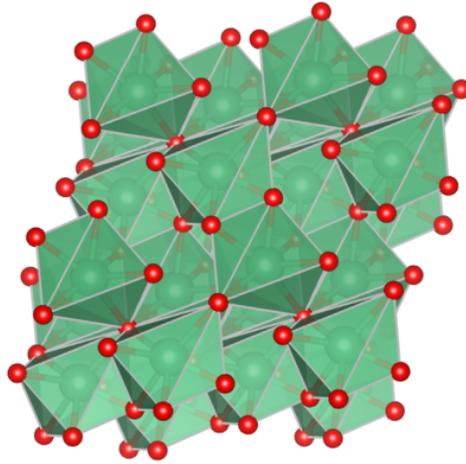


Figura 2.15: Proyección de las fase Z a lo largo del eje b [44].

Parte II
Simulaciones Atomísticas

3

Dinámica Molecular

La dinámica molecular es un método usado ampliamente para estudiar sistemas de muchas partículas. Esta consiste esencialmente en integrar las ecuaciones de movimiento de un sistema numéricamente. Por tanto, este tipo de simulación muestra como el sistema evoluciona en un intervalo de tiempo dado, es decir, como el sistema se mueve a lo largo de su trayectoria en el espacio de fase determinado por las ecuaciones de movimiento. La gran ventaja de la dinámica molecular es que evalúa valores esperados de cantidades físicas a través de la física estadística, sustentado en la hipótesis ergódica, y además es posible evaluar propiedades dinámicas del sistema como: el transporte de calor y carga, coeficiente de difusión, densidad de estados vibracionales, etc.

3.1. Dinámica Molecular Clásica

En la dinámica molecular clásica, el estado microscópico de un sistema puede ser especificado en términos de la posición y momento de un conjunto de partículas (átomos y moléculas). Desde el punto de vista clásico, las ecuaciones que gobiernan las posiciones y el momento de las partículas está dada por el Hamiltoniano del problema, el cual para un sistema de N partículas se escribe como la suma de la energía cinética y la energía potencial de un conjunto de coordenadas para la posición \mathbf{q}_i y para los momentos \mathbf{p}_i para cada partícula i , donde adoptamos la siguiente notación condensada [2]

$$\begin{aligned}\mathbf{q} &= (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N), \\ \mathbf{p} &= (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N),\end{aligned}$$

y el Hamiltoniano es escrito como:

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + \mathcal{V}(\mathbf{q}). \quad (3.1)$$

Las coordenadas generalizadas \mathbf{q} pueden ser algunas veces coordenadas cartesianas \mathbf{r}_i de las partículas, pero en algunas simulaciones moleculares, las moléculas son tratadas

como cuerpos rígidos, en donde las coordenadas generalizadas \mathbf{q} consisten de un conjunto de coordenadas cartesianas \mathbf{r}_i para el centro de masa de las moléculas y un conjunto de coordenadas $\boldsymbol{\Omega}_i$ que especifican la orientación de las moléculas. La energía cinética toma la forma de

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i}, \quad (3.2)$$

donde m_i es la masa de la partícula y el índice α corre sobre las diferentes componentes del momento lineal de la partícula i . La energía potencial \mathcal{V} contiene la información de la interacción entre las partículas, con este potencial y el momento lineal es posible construir el \mathcal{H} (3.1) y las ecuaciones de movimiento. Como caso particular es posible construir las ecuaciones cartesianas de movimiento:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (3.3)$$

donde m_i es la masa de la partícula i y la fuerza se calcula a partir del potencial \mathcal{V} como:

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} \quad (3.4)$$

De esta forma, para cada partícula i del sistema constituido por N partículas, se tiene que la aceleración de cada partícula viene dada por la ecuación (3.3). Por tanto se obtienen $6N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden, acopladas, las cuales se solucionan computacionalmente, obteniendo las posiciones y las velocidades para diferentes tiempos. La evolución temporal de nuestro sistema, se encuentra asociado a un ensamble a través de la hipótesis ergódica [75]. En esta tesis nos ocuparemos del ensamble microcanónico, cuyo estado termodinámico está caracterizado por un número de partículas constante, un volumen constante y una energía constante (NVE). En la figura 3.1 se muestran los pasos básicos en una simulación de dinámica molecular, donde las posiciones iniciales x_0 del sistema son dadas a partir de la geometría inicial del sistema y las velocidades iniciales v_0 a través del teorema de equipartición de la energía

$$\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{3N}{2} k_B T, \quad (3.5)$$

donde $\langle \mathcal{K} \rangle$ es la energía cinética promedio de la simulación, k_B y T son la constante de Boltzman y la temperatura, respectivamente. Luego que las condiciones iniciales están dadas se calculan las fuerzas a través del potencial interatómico (3.4), posteriormente se procede a resolver las ecuaciones de movimiento, las cuales dan las nuevas posiciones y velocidades de las partículas, y finalmente se realiza iterativamente este proceso cuantas veces sea necesario hasta alcanzar el equilibrio del sistema como se muestra en la figura 3.1. Para determinar cuando el sistema se encuentra en equilibrio es necesario aumentar el número de pasos hasta obtener una buena estadística, una termalización adecuada del sistema y que el sistema cumpla con el principio de conservación de la energía.

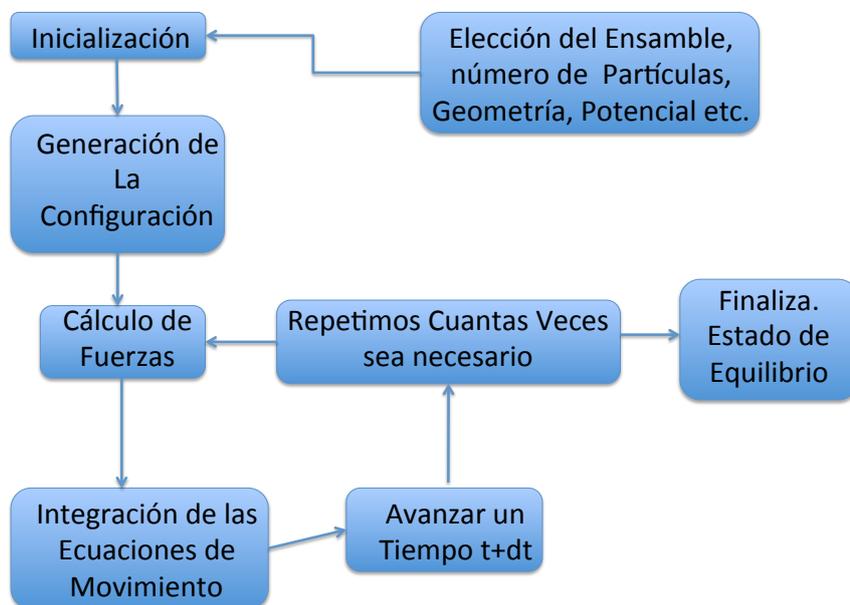


Figura 3.1: Diagrama de los pasos principales en una simulación en Dinámica Molecular Clásica

3.1.1. Potencial Interatómico

Los potenciales interatómicos son una parte fundamental en la dinámica molecular clásica, debido a que con ellos es posible calcular las fuerzas que actúan sobre los átomos y de esta manera hallar las posiciones y las velocidades para un tiempo t , como se muestra en la figura 3.1. Una buena elección del potencial garantiza una representación realista del sistema. Para un sistema de N partículas, la energía potencial \mathcal{V} puede ser representada en la siguiente forma:

$$\mathcal{V} = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.6)$$

El primer término de la ecuación 3.6, representa el efecto de un campo externo sobre cada partícula en el sistema. El segundo término v_2 , es el potencial de pares el cual depende solamente de la distancia entre partículas r_{ij} . El término de tres cuerpos v_3 incluye direcciones privilegiadas para los enlaces entre las partículas, como en el caso del Si [76].

A continuación describiremos brevemente los potenciales que usaremos en esta tesis.

3.1.2. Potenciales de Lennard-Jones

Uno de los potenciales que más han usado en la literatura es el potencial de Lennard-Jones, que fue uno de los primeros potenciales utilizados para llevar a cabo investigaciones de materiales en dinámica molecular [1]. Su forma funcional está dada por

$$V(\mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.7)$$

una representación de este sistema se encuentra en la figura 3.2, donde σ representa la distancia característica entre los vecinos y ϵ la profundidad del pozo. La ecuación 3.7 cuenta con una parte atractiva de la forma $1/r^6$ y una repulsiva de la forma $1/r^{12}$. En la figura 3.2 se observa la variación del potencial de Lennard-Jones en función de la separación r entre las partículas, donde se observa que para valores superiores a $r = 5$ el valor del potencial es prácticamente cero. De esta forma en el cálculo de dinámica molecular se propone un radio de corte r_{cut} , en el que la contribución del potencial es aproximadamente cero. Este radio de corte está determinado por el tipo de material que se investiga y su objetivo principal es reducir el tiempo de cálculo asociado a la dinámica molecular, ya que el número de pares de partículas a evaluar disminuye drásticamente, haciendo mucho más rápidos los cálculos.

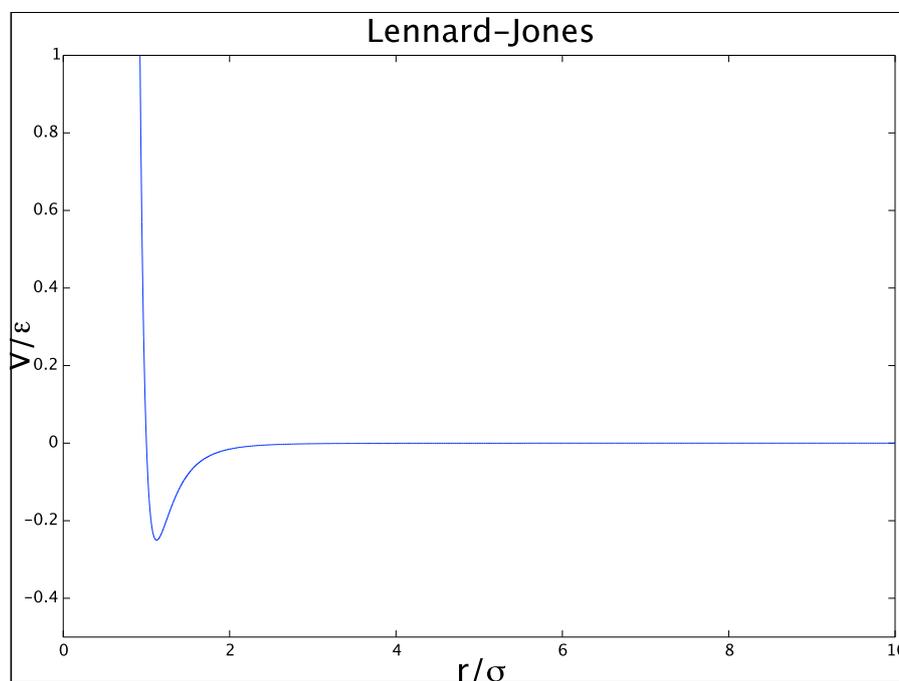


Figura 3.2: Gráfico del potencial de Lennard-Jones para $\epsilon = 1$ y $\sigma = 2$

3.1.3. Potenciales Metálicos

Entre los muchos tipos de potenciales de pares que se utilizan en dinámica molecular, en esta tesis nos centraremos en el potencial de Rosato, el cual pertenece a los tipos de potenciales de pares metálicos, que describiremos a continuación. Los potenciales metálicos siguen dos tipos de formalismos. El primero de estos, es el modelo del átomo embebido (embedded atom model EAM)[77] y el segundo es el modelo de Finnis-Sinclair (FSM)[78]. Ambos son potenciales que dependen de la densidad electrónica, derivado de la teoría de los funcionales de densidad y describen el enlace de un átomo metálico en términos de su densidad electrónica local. Esto hace que este tipo de potenciales sean los adecuados para describir las propiedades de los metales y las aleaciones como es el caso de este trabajo. La formas generales de ambos métodos es:

$$\mathcal{V}_{metal} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{j \neq i}^N V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i), \quad (3.8)$$

donde $F(\rho_i)$ es un funcional que describe la energía de un átomo inmerso en un material volumétrico (bulk material), de densidad ρ_i , que se define como:

$$\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \rho_{ij}(r_{ij}). \quad (3.9)$$

Cabe señalar que la densidad es determinada por el número de coordinación de los átomos (primeros vecinos), definidos por pares, esto hace que el potencial metálico dependa de su densidad local. $V_{ij}(r_{ij})$ es un potencial de pares que tiene en cuenta la repulsión electrostática y el apantallamiento. Los potenciales Finnis-Sinclair tienen diferentes formas analíticas como el potencial Finnis-Sinclair [78], Sutton-Chen [79] y el potencial de Rosato [80], que utilizaremos en esta tesis, el cual tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} V_{ij}(r_{ij}) &= \epsilon \exp\left(-p \frac{r_{ij} - r_0}{r_0}\right), \\ \rho_{ij}(r_{ij}) &= \exp\left(-2q_{ij} \frac{r_{ij} - r_0}{r_0}\right), \\ F(\rho_i) &= -c\sqrt{\rho_i}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde V_{ij} representa el potencial de pares repulsivo y $F(\rho_i)$ el atractivo. r_0 es la distancia de los primeros vecinos y ϵ , p , c , q_{ij} son datos que se obtienen mediante el ajuste de los datos obtenidos mediante la teoría de los funcionales de densidad de las constantes de red, la energía cohesiva y el módulo volumétrico. Para el caso de la aleación $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ el ajuste de los valores de los parámetros, se muestra en la tabla 3.1. En la figura 3.3 se muestra el perfil de energía contra distancia para este potencial.

	$r_0(\text{Å})$	$\epsilon(\text{eV})$	$c(\text{eV})$	p	q_{ij}
Zr-Zr	3.2100	0.3688	2.3365	2.0250	7.9273
Cu-Cu	2.6356	0.2149	1.3483	2.7490	10.2215
Cu-Zr	2.9086	0.3615	2.0100	2.7960	8.6020

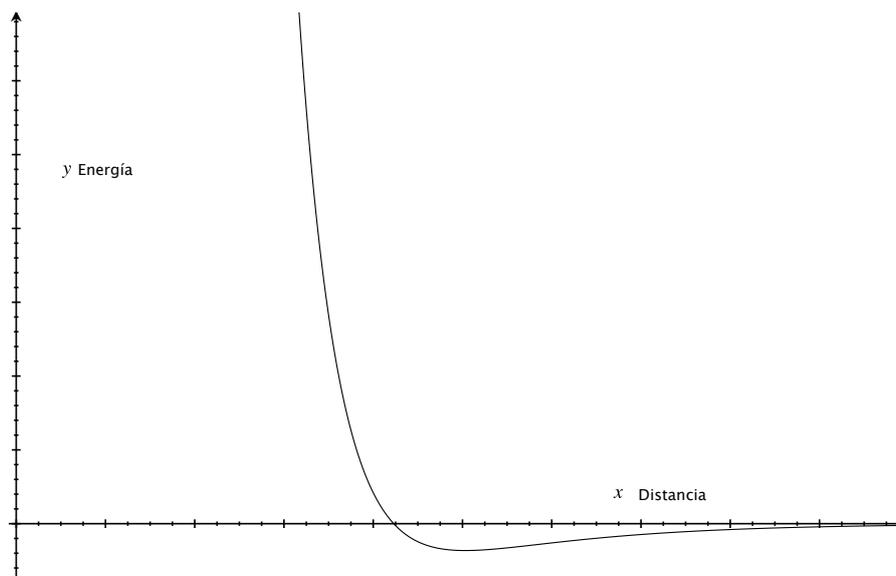
Tabla 3.1: Parámetros para la aleación $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ [81]

Figura 3.3: Gráfico del potencial de Rosato para los valores Zr-Zr de la tabla 3.1

3.2. Dinámica Molecular ab-initio

La exactitud de los resultados obtenidos de la dinámica molecular, dependen fuertemente del potencial inter-atómico que sea usado. Con el fin de evitar arbitrariedades en la escogencia del potencial, o simplemente tratar casos donde dichos potenciales no existen, se utiliza el formalismo de dinámica molecular ab-initio.

En este formalismo, el sistema con grados de libertad atómicos (en general rotaciones y traslaciones) es reemplazado por un sistema compuesto de iones (núcleo atómico más electrones de la coraza electrónica) y electrones de valencia, cada uno con sus propios grados de libertad. Para cada instante del tiempo, el estado base electrónico es calculado, resolviendo la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}_e \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (3.11)$$

donde

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{k,i} \frac{Z_k}{r_{ki}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.12)$$

en una forma auto consistente, donde las coordenadas iónicas entran como parámetros. En otras palabras, el problema de hallar el estado base del sistema por medio de la mecánica cuántica es parametrizado, asumiendo que los iones están fijos (aproximación Born-Oppenheimer). Una vez que la función de onda del estado base es conocida, las fuerzas entre los iones \mathbf{f}_i pueden ser obtenidas a partir de esta, sin necesidad de usar un potencial inter-atómico, y a partir de esta fuerza es posible conocer el movimiento de los iones a partir del procedimiento usual de la dinámica molecular, a través de la ecuación 3.3.

La dinámica molecular ab-initio mantiene los beneficios de la dinámica molecular clásica, usando una representación cuántica mas refinada de la interacción entre átomos. Sin embargo el costo desde el punto de vista computacional es mucho mayor, y por tanto este procedimiento solo puede estudiar sistemas compuestos de unos pocos cientos de partículas y unos miles de pasos temporales.

3.3. Algoritmos de Integración

En dinámica molecular uno de los métodos de integración más utilizados es el método de Verlet, el cual es reversible en el tiempo y simple [2]. Este tipo de algoritmo genera una trayectoria en el ensamble microcanónico (NVE), en el cual la energía total (energía cinética más potencial) es conservada. Este algoritmo está sujeto a varios tipos de errores como: errores de truncamiento, errores relacionados con la precisión misma del método respecto a la solución real y los errores de redondeo asociados a la aritmética computacional involucrada. Este tipo de errores están relacionados directamente con el paso de tiempo Δt de tal manera que si se quiere mayor precisión en el método se debe escoger un Δt lo suficientemente pequeño. Este método de integración fue uno de los primeros usados en la dinámica molecular [82], ya que tiene una buena precisión, sin ser computacionalmente costoso, como por ejemplo un algoritmo de Runge-Kutta. Con el fin de deducir este algoritmo, hacemos un desarrollo de Taylor alrededor de la posición de las partículas $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ y $\mathbf{r}(t - \Delta t)$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.13)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.14)$$

en donde $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{v}_i(t)$, $\mathbf{a}(t)$ y $\mathbf{b}(t)$ son la posición, la velocidad, la aceleración y la derivada temporal de la aceleración respecto al tiempo t del átomo i en el instante t . sumando 3.13 y 3.14 obtenemos:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.15)$$

el cual es la forma básica del algoritmo de Verlet, donde podemos observar que el error del método es del orden $\mathcal{O}(\Delta t^4)$. La precisión, simplicidad y estabilidad de este modelo lo hacen uno de los integradores más ampliamente utilizados en la dinámica molecular.

Uno de los problemas del método de Verlet es que las velocidades no pueden ser derivadas de forma directa, por lo tanto a menudo se utiliza una variante del método de Verlet conocido con el nombre de *velocidad de Verlet*, el cual incorpora explícitamente las velocidades de las partículas en el algoritmo [83]. El esquema general del procedimiento del método de velocidad de Verlet, está dado por:

1. Obtención de posiciones: $\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + 1/2\mathbf{a}(t)\Delta^2$.
2. Velocidades: $\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + (1/2)\mathbf{a}\Delta t$.
3. Nuevas aceleraciones obtenidas del potencial: $\mathbf{a}(t + \Delta t) = -(1/m)\nabla V(\mathbf{r}(t + \Delta t))$.
4. Nuevas velocidades: $\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + (1/2)\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t$

Nótese que el error en velocidad de Verlet es el mismo que para el método de Verlet y que el algoritmo supone que la aceleración sólo depende de la posición y no de la velocidad.

3.4. Condiciones de borde periódicas

Una de las formas de reproducir las propiedades volumétricas de los sistemas son las condiciones periódicas de frontera (en una mol de un material existen del orden de 10^{23} átomos, el cual es inmanejable computacionalmente), que en el caso de la dinámica molecular se implementan a través de los formalismos de condiciones de borde periódicas y el método de mínima imagen.

Las condiciones de borde periódicas son fundamentales para obtener resultados acorde a los reportados experimentalmente. Debido a que una pequeña cantidad de materia está constituida por un gran número de átomos, la simulación computacional se vuelve impracticable, debido a que dicha simulación involucraría miles de millones de átomos. El método que se utiliza para resolver este problema se conoce como condiciones de borde periódicas, como se muestra en la figura 3.4. En la figura los átomos verdes y rojos de la celda de simulación no interactúan solamente con la celda central, si no que además interactúa con las réplicas de la celda original que genera a su alrededor (método de mínima imagen). Adicionalmente a partir de la figura en dos dimensiones, se observa que al salir un átomo de la celda original esté ingresa al otro extremo (condiciones de borde periódicas).

En la simulación de dinámica molecular, uno de los pasos que más tiempo toman, es la evaluación de las fuerzas a partir de los pares atómicos presentes en la simulación. El método de Linkedcell es uno de los métodos mas utilizados para llevar a cabo la distribución del cálculo de fuerzas sobre el sistema. Cuando el número de átomos involucrados

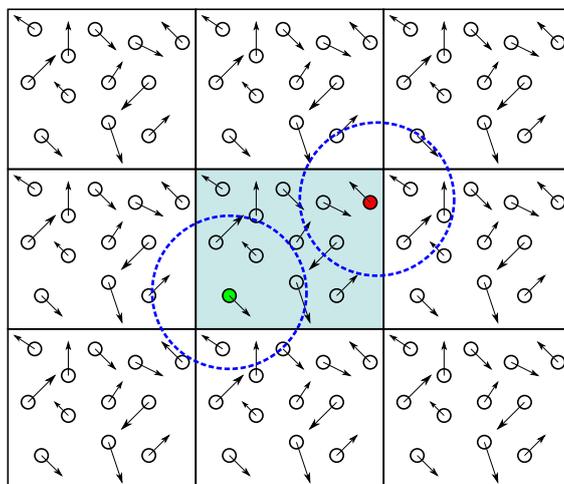


Figura 3.4: Diagrama para el método de mínima imagen y condiciones periódicas de borde. La celda central es la celda original que se está simulando.

en el sistema es superior al orden de 1000, los métodos como mínima imagen se vuelven demasiado lentos [82]. Linkedcell a diferencia de otros métodos reduce el tiempo de cálculo, lo cual hace la simulación del sistema más efectiva.

El método consiste en subdividir la celda de simulación en una grilla $M \times M \times M$ en donde el lado de cada una de ellas debe ser mayor que el radio de corte de la interacción de las fuerzas. Para verlo de una forma más simple observemos un sistema de dos dimensiones en donde la grilla sería entonces de la forma $M \times M$, la cual se encuentra representada en la figura 3.5. De la figura observamos que la celda 13 que contiene una

21	22	23	24	25
16	17	18	19	20
11	12	13	14	15
6	7	8	9	10
1	2	3	4	5

Figura 3.5: Método de LinkedCell. La celda número 13 sólo interactúa con una lista especial de celdas vecinas.

cantidad de átomos N_c/N (donde N es el número total de átomos de la simulación) esta rodeado por las celdas 7,8,9,12,14,17,18 y 19, con las que establece interacción directa. De esta forma en dos dimensiones necesitamos realizar una interacción de $9NN_c$ pares, a diferencia del orden $\mathcal{O}(N^2)$ para métodos como el de mínima imagen. La información de las celdas es almacenada en cada paso de la simulación, siendo una manera mas eficiente y rápida de llevar a cabo una simulación.

3.5. Cálculo de Propiedades Físicas

Las propiedades físicas que se pueden obtener a través de un cálculo en dinámica molecular, son calculadas mediante promedios temporales de las configuraciones atómicas obtenidas durante la simulación. Estas propiedades físicas dependen de las posiciones o de las velocidades de las partículas de la simulación. Es decir que una propiedad instantánea del sistema viene dada por

$$\mathcal{A}(t) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n), \quad (3.16)$$

donde su promedio viene dado por

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} \mathcal{A}(t), \quad (3.17)$$

donde N_t es el número de pasos de la simulación. De esta manera es posible calcular la temperatura del sistema, promediando la energía cinética del sistema, gracias al teorema de equipartición de la energía

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \langle \mathcal{K} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle. \quad (3.18)$$

La presión del sistema, puede ser obtenida a través del teorema del virial [2],

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^{total} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = -Nk_B T. \quad (3.19)$$

Si separamos la fuerza total sobre una partícula i en fuerza externa más una fuerza entre partículas, la fuerza total queda escrita como $\mathbf{F}_i^{total} = \mathbf{f}_i^{ext} + \mathbf{f}_i$. La \mathbf{f}_i^{ext} está relacionada a la presión externa, por ejemplo, cuando se tienen en cuenta los efectos de la pared del recipiente en el sistema. Por tanto la presión P está relacionada con la \mathbf{f}_i^{ext} a través de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i^{ext} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = -PV \quad (3.20)$$

teniendo en cuenta las ecuaciones 3.19 y 3.20, podemos calcular la presión del sistema, con la siguiente expresión.

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle - 3PV = -3Nk_B T. \quad (3.21)$$

3.6. Propiedades Estructurales y Dinámicas

En esta sección definiremos algunas de las propiedades estructurales más importantes en el análisis de la dinámica molecular, como son: la función correlación de pares, número de coordinación, distribución angular, el análisis de vecinos comunes (CNA). Adicionalmente mostraremos algunas propiedades dinámicas como son: el coeficiente de difusión y la densidad de estados vibracionales. Con el fin de comprender algunas de estas propiedades, mostraremos una simulación de dinámica molecular del Argón a modo de ejemplo, el cual se realizó con el código LPMD (Las Palmeras Molecular Dynamics)[84]. Usamos el potencial de pares de Lennard Jones para el Argón [1]

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.22)$$

Los parámetros $\epsilon/k_B = 120K$ y un $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$. Se utilizaron 864 átomos de Argón, con una masa atómica de 39.95 U.M.A, las ecuaciones de movimiento son integradas con el algoritmo velocidad de verlet, con pasos en el tiempo $\Delta t = 10^{-15}s$. Está simulación fue llevada a cabo en un ensamble microcanónico (N V E), en una celda FCC (face center cubic) con una densidad inicial de $\rho = 1.8 \text{ g/cm}^3$ a una temperatura de 84 K, usando condiciones de frontera periódicas. El estado cristalino fue preparado comenzando con una temperatura de aproximadamente 79 K y con una presión de aproximadamente de $-2 \times 10^2 \text{ MPa}$. La simulación constó de tres corridas con un número de pasos de 1.5×10^5 , de la siguiente forma: con el fin de tener el sistema en su estado sólido, se mantuvo la temperatura constante a 5 K durante $3 \times 10^5 \Delta t$ y por último se dejó que el sistema alcanzara su equilibrio durante $2.5 \times 10^5 \Delta t$, luego para alcanzar su estado líquido, se lleva el sistema desde su estado sólido al líquido, con un escalamiento de temperatura de $0.04 \text{ K}/\Delta t$, después se mantuvo la temperatura constante a 100 K durante $3 \times 10^4 \Delta t$ y por último se dejó que el sistema alcanzara su equilibrio durante $1 \times 10^5 \Delta t$, finalmente para obtener el estado amorfo, se tomó la última configuración del sistema líquido, y se hizo un escalamiento de temperatura $-0.25 \text{ K}/\Delta t$, después se mantuvo la temperatura constante aproximadamente a 1 K durante $3 \times 10^4 \Delta t$ y por último se dejó que el sistema alcanzara su equilibrio durante $1 \times 10^5 \Delta t$, llegando a una temperatura de $20 \pm 0.3 \text{ K}$.

3.6.1. Función de distribución de pares

La función correlación de pares o distribución de pares parcial $g(r)_{\alpha,\beta}$ (partial pair distribution function PDF), es utilizada para describir la distribución de partículas de especie β con respecto a las partículas de especie α en el sistema. Esta cantidad viene dada por

$$g(r)_{\alpha,\beta} = \frac{\langle n_{\alpha,\beta}(r, r + \Delta r) \rangle}{\rho 4\pi r^2 \Delta r} \frac{V}{N_\beta}, \quad (3.23)$$

donde $\langle n_{\alpha,\beta}(r, r + \Delta r) \rangle$ denota el número promedio de partículas de especie β rodeado de partículas de especie α , entre dos cascarones esféricos de radios r y $r + \Delta r$, y N_β es el número total de partículas de especie β (donde $N = N_\alpha + N_\beta$ es el número total de partículas en el sistema). La función de distribución de pares total viene dada por

$$g(r) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} g_{\alpha\beta}(r), \quad (3.24)$$

donde $c_{\alpha(\beta)} N_{\alpha(\beta)} / N$ es la concentración de especies $\alpha(\beta)$ respectivamente.

Para los materiales amorfos, el orden de corto y medio alcance se manifiesta en los picos para pequeños r . La información estructural del sistema se encuentra en la posición del pico, en el ancho, en la intensidad relativa, etc. La configuración atómica de los primeros vecinos del sistema contribuyen al primer pico de la PDF, los cuales constituyen el orden de corto alcance del sistema (SRO short-range order), mientras que la estructura más allá del primer pico hasta una distancia entre 1 nm y 2 nm, es llamado orden de medio alcance del sistema (MRO medium-range order). Para grandes r , la PDF converge gradualmente a la unidad, lo que significa que no existe una correlación para orden de largo alcance en el sistema. Finalmente la PDF es de mucha ayuda para reconstruir la estructura volumétrica del vidrio metálico

En la figura 3.6, podemos observar las tres diferentes fases del sistema, observando que en el estado sólido se tiene un pico primario de 4.0 Å, el cual es la distancia entre primeros vecinos entre Argón-Argón, para la corrida del estado líquido se observa una disminución del pico máximo y un consecuente ensanchamiento de la distribución, lo que significa que las distancias entre átomos se deslocalizan referente a los primeros vecinos, por último en la fase amorfa, se observa un pico en el mismo punto del estado sólido, pero menos intenso, lo cual nos da una idea que el estado final del sistema no conserva totalmente la forma original.

3.6.2. Número de Coordinación

El promedio del número de coordinación (CN Coordination Number) $n_{\alpha\beta}$ es obtenido por integración alrededor del primer pico de la función de distribución de pares parcial

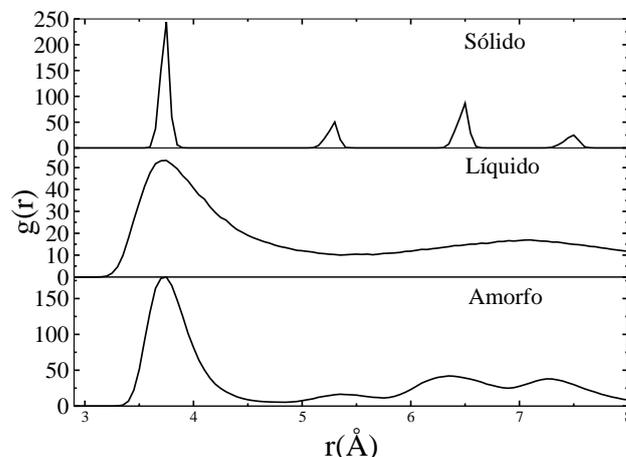


Figura 3.6: Función de distribución de pares para el Argón

$g_{\alpha\beta}(r)$ como:

$$n_{\alpha(\beta)} = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^R g_{\alpha\beta} r^2 dr \quad (3.25)$$

donde R es el radio de corte, el que usualmente es escogido como la distancia mínima después del primer pico del $g_{\alpha\beta}(r)$.

Para sistemas vítreos con enlaces covalentes el CN es de aproximadamente 4, mientras que para vidrios metálicos, con enlaces metálicos y que se encuentran empaquetados de una forma más densa, el CN es de aproximadamente 12. Para los sólidos cristalino los primeros vecinos están bien definidos, mientras que para los materiales amorfos, la determinación de los primeros vecinos es mas o menos arbitraria.

En la figura 3.7, se muestra la distribución de vecinos en la muestra. En la fase sólida se observa un ordenamiento de los vecinos con la distancia, el caso contrario de la muestra líquida en el cual la localización se pierde, mostrando de esta forma la transición de sólido a líquido, por otra parte en la fase amorfa, se ve un ordenamiento parecido a la muestra sólida pero con algunos vecinos más esparcidos.

3.6.3. Distribución Angular

Una información importante sobre la estructura local del sistema es dada a través de la distribución angular $P_{\alpha\beta\gamma}$. La distribución angular es obtenida a través del cálculo de dinámica molecular de la siguiente forma: considere el caso de una distribución angular $\beta - \alpha - \beta$, en este caso una lista de vecinos de átomos tipo β es construida alrededor de átomos tipo α , hasta una distancia igual al primer mínimo de $g_{\alpha\beta}(r)$, de esta lista,

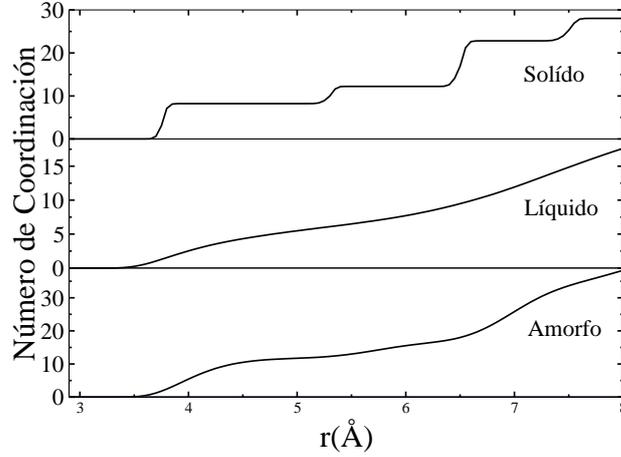


Figura 3.7: Número de Coordinación para el Argón

para cada átomo de la especie α , el ángulo $\beta - \alpha - \beta$ es calculado y un histograma es construido del promedio de todos los ángulos de la especie α . Ahora consideremos el caso de la distribución angular $\alpha - \alpha - \beta$, en este caso la lista de dos vecinos de las especies α y β es construida alrededor de cada átomo α , hasta una distancia con respecto al primer mínimo de las PDF de $g_{\alpha\alpha}(r)$ y $g_{\alpha\beta}(r)$ respectivamente y un histograma es construido a partir de todos los ángulos $\alpha - \alpha - \beta$. El resto de distribuciones es construida de igual forma. De forma matemática el ángulo de enlace formado por los átomos $\alpha\beta\gamma$ se escribe como:

$$\theta_{\alpha\beta\gamma} = \cos^{-1} \left(\frac{r_{\alpha\beta}^2 + r_{\alpha\gamma}^2 - r_{\beta\gamma}^2}{2r_{\alpha\beta}r_{\alpha\gamma}} \right), \quad (3.26)$$

donde $r_{\alpha\beta}$, $r_{\alpha\gamma}$, $r_{\beta\gamma}$ son las distancias correspondientes entre los átomos α , β , γ . La distribución angular se puede escribir como

$$P_{\alpha\beta\gamma}(\theta) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N N_{\alpha}(N_{\alpha} - 1)} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\gamma=\beta+1}^{N_{\alpha}} \delta(\theta - \theta_{\alpha\beta\gamma}), \quad (3.27)$$

donde N_{α} son los primeros vecinos del átomo α y N es el número total de átomos.

En la figura 3.8, podemos ver la distribución angular para las tres fases, en la fase sólida, se conserva la distribución angular para una FCC, en la fase amorfa solo se observan cuatro picos, donde el pico secundario se encuentra corrido con respecto a los 120 grados de la fase sólida, en la fase líquida se observa que la distribución angular se pierde totalmente, indicando un cambio de fase a líquido, además se observa que en la fase amorfa el sistema no alcanza la simetría inicial, llegando solo a una forma amorfa de su estado sólido.

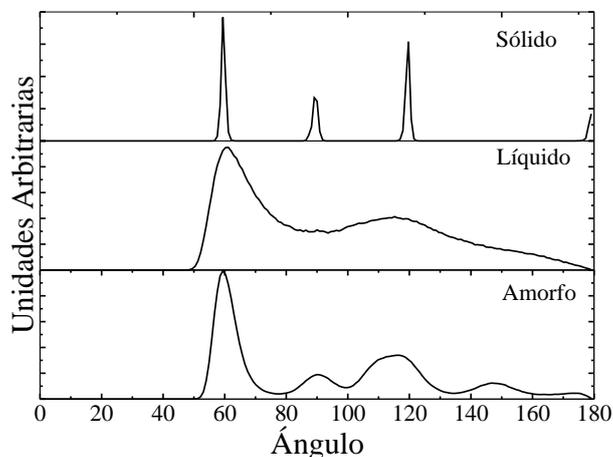


Figura 3.8: Función distribución angular para el Argón

3.6.4. Análisis de Vecino Común (CNA)

El análisis vecino común (Common NeighborAnalysis CNA) es un método para el análisis de estructuras por una descomposición de la función distribución de pares parcial (PDF) de acuerdo al ambiente local formado por pares de especies α, β [85]. Por ejemplo, el primer pico de la PDF, se compone del ambiente local de los primeros vecinos. Los vecinos más cercanos se toman en un rango de cero hasta una distancia de corte r_c , donde r_c es tomada como la distancia del primer mínimo de la PDF total. Cada par de estos átomos es clasificado sistemáticamente de acuerdo a su entorno de la siguiente manera: un conjunto de tres índices jkl especifica el ambiente local de las especies, el índice j es el número de vecinos comunes a ambas especies de átomos, el segundo índice k es el número de enlaces entre los vecinos comunes, el tercer índice l es el número de enlaces pertenecientes a la cadena más larga formada por los enlaces k entre vecinos comunes. Después de que a cada par se le ha asignado todos los índices jkl , un histograma para cada tipo de parejas puede ser obtenido y el total es la suma de todos los histogramas, un diagrama del orden icosaedral y un sistema cúbico centrado en las caras se muestra en la figura 3.9.

A continuación se mostrará la forma de calcular propiedades dinámicas en dinámica molecular.

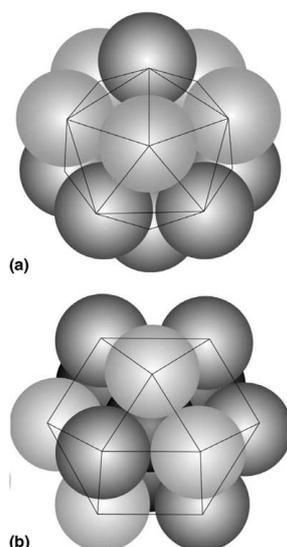


Figura 3.9: (a) arreglo icosaedro; los cinco vecinos comunes de uno de los pares 555 formado por las esferas negras de adelante y la esfera en el centro; y (b) arreglo cúbico centrada en las caras, donde se muestra los cuatro vecinos comunes (esferas brillantes) de un par 421 formado por una esfera en el centro y las esferas negras de adelante [86].

Coeficiente de Difusión

El coeficiente de difusión es calculado a través del desplazamiento cuadrático medio, con este coeficiente podemos calcular el transporte de moléculas de una región de alta concentración a una región de menor concentración debido al movimiento molecular aleatorio mediante la expresión [2]

$$D_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle_{\alpha}}{6t}, \quad (3.28)$$

donde $\langle r^2 \rangle_{\alpha}$ es la desviación cuadrática media, promediada en el tiempo de simulación.

$$\langle r^2 \rangle_{\alpha} = \left\langle \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{j(\alpha)} [r_j(t+s) - r_j(s)]^2 \right\rangle. \quad (3.29)$$

En la grafica 3.10 se observa que el coeficiente de difusión en la fase sólida del Argón se satura a un valor finito, a diferencia del coeficiente de difusión en el estado líquido donde la difusión crece linealmente a partir de los 1500 fs.

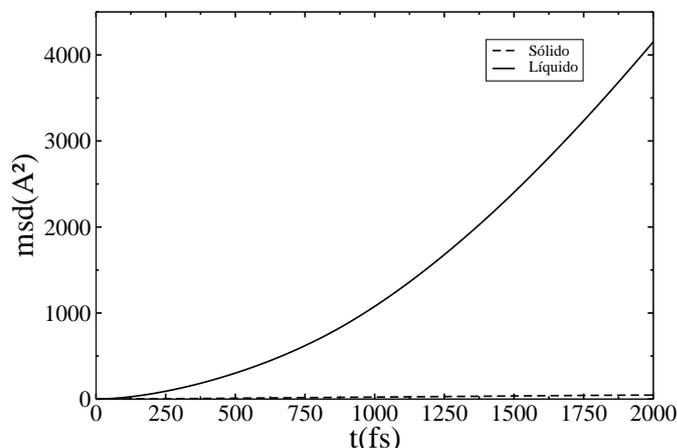


Figura 3.10: Desplazamiento cuadrático medio contra el tiempo para el Argón

3.6.5. Densidad de Estados Vibracionales

La densidad de estados vibracionales $D(\omega)$, se calcula a partir de la función de auto correlación de velocidades entre especies $\alpha(\beta)$,

$$Z_{\alpha}(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N m_{i\alpha} \mathbf{v}_{i\alpha}(0) \cdot \mathbf{v}_{i\alpha}(t) \right\rangle, \quad (3.30)$$

donde $m_{i\alpha}$ es la masa del átomo i y α es la especie atómica, y $\mathbf{v}_{i\alpha}$ es la velocidad respectiva de cada especie, tomando la transformada de Fourier, de la función correlación de velocidades 3.30,

$$D_{\alpha}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{Z_{\alpha}(t)}{Z_{\alpha}(0)} e^{-i\omega t} dt, \quad (3.31)$$

obtenemos la densidad de estados vibracionales $D_{\alpha}(\omega)$, y a partir de esta, calculamos la densidad de estados vibracionales total como $D_{\alpha}(\omega) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} D_{\alpha}(\omega)$ y la sección de dispersión de neutrones, para la densidad de estados fonónica como:[87]

$$D_N(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha} 4\pi b_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} D_{\alpha}(\omega). \quad (3.32)$$

Donde b_{α} es la longitud de coherencia para la dispersión de electrones de la especie α . Por último en la figura 3.11, se calculó la densidad del espectro vibracional $D(\omega)$, para el Argón en su estado sólido, además el mayor pico de la frecuencia de Debye para el estados sólido fue de 15.5 THz, valor muy aproximado al valor de 12.2 THz reportado en la literatura [88].

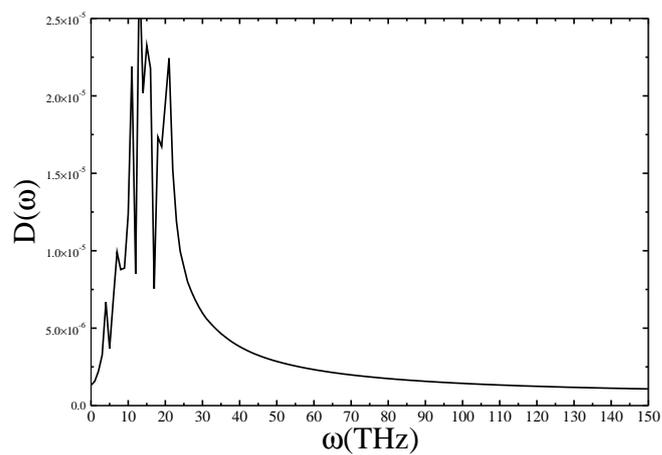


Figura 3.11: Densidad de estados vibracional para el Argón en su fase sólida

4

Teoría Cuántica de Muchos Cuerpos

Al final del siglo XX y principios del siglo XXI, la mecánica cuántica ha estado inmersa en casi el 90 % de nuestra tecnología moderna. Los fundamentos de todas estas tecnologías presentes y las tecnologías emergentes, se deben al trabajo de varios físicos y químicos a principios del siglo XX. Dicho trabajo se basó en el entendimiento del funcionamiento del mundo microscópico, cuyo pilar es la ecuación de Schrödinger, fundamental para describir la interacción de partículas a nivel atómico, la cual fue publicada en 1926. En general podemos imaginar una pieza de material como una colección de átomos interactuantes, algunas veces bajo la interacción de un campo externo. Describimos un sistema de núcleos y electrones interactuando a través del potencial de Coulomb, formalmente podemos escribir el Hamiltoniano de este sistema en la siguiente forma ¹

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{I=1}^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \quad (4.1)$$

donde \mathbf{R}_I es el conjunto de coordenadas nucleares, \mathbf{r}_i es el conjunto de coordenadas electrónicas, Z_I es la carga nuclear y M_I es la masa del núcleo. En principio todas las propiedades son conocidas y por tanto basta resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E}_n \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (4.2)$$

donde \mathcal{E}_n es el autovalor del Hamiltoniano del estado n -ésimo y $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ son las autofunciones de onda del Hamiltoniano, Ψ_n debe ser antisimétrica con respecto al intercambio electrónico, y simétrica o antisimétrica con respecto al intercambio de la variable nuclear \mathbf{R} . Uno de los mayores problemas al resolver la ecuación 4.2, es que para sistemas de

¹En este capítulo tomaremos $\hbar = e = m = 1$

muchos cuerpos los cuales interactúan a través de la interacción de Coulomb, la ecuación 4.2 es no separable. Con el fin de resolver este problema se hace uso de la aproximación adiabática con la cual se puede asegurar que el movimiento de los núcleos no tiene efecto sobre los electrones, de tal manera que no se experimentan transiciones electrónicas debido al movimiento de los núcleos. De una forma pictórica, es como si los electrones siguieran instantáneamente el movimiento del núcleo, mientras que el Hamiltoniano electrónico permanece siempre en el estado inicial que fue preparado. Con el fin de solucionar el problema de muchos cuerpos y teniendo en cuenta la hipótesis adiabática, se propone una solución a la ecuación 4.2 de la forma

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n \Theta_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (4.3)$$

donde $\Theta_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ son las funciones que describen la evolución del subsistema nuclear en cada uno de los autoestados electrónicos $\Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ y Donde $\Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ es la solución de la ecuación para el sistema electrónico

$$\hat{h}_e \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = (\hat{T} + \hat{W}_{ee} + \hat{V}_{ne}) \Phi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (4.4)$$

donde \hat{T} es el operador energía cinética electrónico, \hat{W}_{ee} es la interacción electrón-electrón y \hat{V}_{ne} es la interacción electrón núcleo. Con el fin de asegurar que el estado electrónico no sea afectado debido al movimiento del núcleo es necesario asegurar que

$$\frac{m}{M} \left| \frac{\hbar \Omega_v}{E_q(\mathbf{R}) - E_n(\mathbf{R})} \right| < 1 \quad (4.5)$$

donde Ω_v es la frecuencia máxima de rotación de la función de onda electrónica debido al movimiento nuclear, m es la masa del electrón y M es la masa del núcleo.

En este capítulo presentaremos las dos posibles aproximaciones que se hacen, con el fin de solucionar la ecuación 4.4 o también llamado el problema electrónico: el primero es tomar como soluciones las funciones de onda de un electrón, y el segundo método es tomar la densidad electrónica del sistema.

4.1. Aproximación de Hartree-Fock

La primera aproximación al problema electrónica de muchos cuerpos se debió a Hartree en 1928 [89]. La aproximación básica es que la función de onda de muchos electrones puede ser escrita como un simple producto de orbitales de un electrón. Hartree justificó la aproximación basado en la aproximación de campo autoconsistente. En su trabajo supuso de forma cualitativa que el campo electrostático que experimenta un electrón en un átomo es debido a un potencial central debido a los núcleos y a un campo creado por

el resto de los electrones. En el mismo año Slater [90] elaboró las bases matemáticas, para cualquier sistema de electrones interactuantes, teniendo en cuenta que las ecuaciones del campo auto consistente pueden ser obtenidas a partir de un principio variacional, postulando la función de onda como un producto de la forma

$$\Phi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i), \quad (4.6)$$

con el fin de aplicar el principio variacional, es necesario calcular la energía total del sistema para la función de onda $\Phi(\mathbf{r})$, realizando variaciones con respecto a los orbitales de un electrón ϕ_i . Por tanto comenzamos escribiendo el Hamiltoniano para un sistema general de muchos electrones

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{v}_2(i, j), \quad (4.7)$$

donde

$$\hat{h}_1(i) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + v_{ext}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i), \quad (4.8)$$

es el operador de un electrón, el cual describe la interacción de un electrón con todos los núcleos del sistema y posiblemente un campo externo a través del término v_{ext} , es de resaltar que este operador no incluye la interacción con los otros electrones, esta interacción es tenida en cuenta en el siguiente término, que representa la interacción de Coulomb entre electrones

$$\hat{v}_2(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.9)$$

La energía variacional se encuentra compuesta de dos partes: Una proviene del operador de un electrón \hat{h}_1 , y la otra proviene de la interacción entre electrones \hat{v}_2 . Es posible demostrar [91] que la contribución a la energía variacional del término de un electrón viene dada por

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N E_{ii} = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \hat{h}_1(i) \phi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (4.10)$$

y el término de interacción de electrones viene dada por

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \hat{v}_2(i, j) \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j, \quad (4.11)$$

debido a que \hat{v}_2 es un operador multiplicativo, la anterior expresión se puede escribir en función de las densidades parciales de los electrones $\rho_i(i) = |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2$ como

$$J_{ij} = \int \int \rho_i(i) \hat{v}_2(i, j) \rho_j(j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (4.12)$$

el término J_{ij} recibe el nombre de integral de Coulomb. Finalmente la energía total del sistema es

$$E_{HSCF} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij}. \quad (4.13)$$

donde E_{HSCF} es la energía de Hartree del campo auto consistente, ahora tomamos la variación de esta energía con respecto a los orbitales de un electrón, por tanto la ecuación varacional se escribe como:

$$\delta \left[E_{HSCF} - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \left(\int |\phi_i(\mathbf{r}_i)| d\mathbf{r}_i - 1 \right) \right] = 0, \quad (4.14)$$

donde ϵ_i son los multiplicadores de Lagrange. Las ecuaciones de Lagrange dan como resultado un conjunto de ecuaciones de Schrödinger de una partícula en un potencial efectivo el cual tiene en consideración el campo electrostático del resto de electrones

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}^i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.15)$$

con

$$v_{ef}^{(i)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4.16)$$

el segundo término en la ecuación 4.16 es el potencial electrostático clásico que experimenta la partícula i , donde la energía total viene dada por

$$E_{HSCF} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij}, \quad (4.17)$$

Teniendo en cuenta el conjunto de N ecuaciones diferenciales dadas por la ecuación 4.15 estas pueden ser minimizadas a partir de una función de onda de prueba o recalculando el potencial efectivo dado en la ecuación 4.16, y resolviendo nuevamente la ecuación 4.15, este tipo de procedimiento debe ser repetido hasta que la función de onda o potencial de entrada y la función de onda o potencial de salida sean aproximadamente iguales, que tanto difiera una de la otra da la exactitud del método, el cual se conoce como método autoconsistente.

En la aproximación de Hartree las partículas son tratadas como distinguibles, violando el principio de Pauli para partículas fermiónicas. Con el fin de que la función de onda cumpla con el principio de Pauli es necesario que la función de onda sea antisimétrica bajo intercambio de partículas. Con el fin de que se cumpla el requerimiento que la función de onda sea antisimétrica, la función de onda se construye como un determinante

de Slater

$$\Phi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_i(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_i(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_i(j) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (4.18)$$

donde $\phi_i(j)$ se refiere al i -ésimo orbital de espín de un electrón, lo que significa que esta compuesto de las componentes espaciales y del espín del electrón, se usa la notación condensada de j para la variable $\mathbf{x}_j = (\mathbf{r}_j, \sigma_j)$. Las propiedades matemáticas del determinante aseguran que la función de onda cambie de signo al intercambio de dos posiciones electrónicas. Este tipo de aproximación lleva el nombre de Hartree-Fock la cual introduce el intercambio de manera exacta [92]. Haciendo un análisis análogo al realizado para el método de Hartree se llega a las siguientes contribuciones para la energía total: la primera contribución es debido a un electrón en un campo auto consistente

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(1) \hat{h}_1 \phi_i(1) d\mathbf{x}_1 = \sum_{i=1}^N E_{ii}, \quad (4.19)$$

y la segunda contribución es la interacción de dos electrones, que se escribe de la forma

$$E_{ijmn}^{(2)} = \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{v}_2(1, 2) \phi_m(1) \phi_n(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (4.20)$$

donde $i \neq j$ y $m \neq n$, dos tipos de contribuciones surgen a partir de $E^{(2)}$, la primera es cuando $i = m$ y $j = n$, la cual corresponde al termino de Coulomb como en el caso de Hartree

$$J_{ij} = E_{ijij}^{(2)} = \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{v}_2(1, 2) \phi_i(1) \phi_j(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (4.21)$$

y la segunda contribución cuando $i = n$ y $j = m$, que dan como resultado las integrales de intercambio

$$K_{ij} = E_{ijji}^{(2)} = \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{v}_2(1, 2) \phi_j(1) \phi_i(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (4.22)$$

el origen de este último término proviene de la antisimetrización de la función de onda, o desde un punto de vista pictórico previene que dos electrones con el mismo espín se encuentren en un mismo orbital, lo que da como resultado una reducción del término de interacción de Coulomb. Finalmente podemos escribir la contribución energética para un par de electrones cualquiera como

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (4.23)$$

por tanto la energía total en el método de Hartree-Fock es

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (4.24)$$

Las ecuaciones de un electrón en la aproximación de Hartree-Fock son obtenidas minimizando E_{HF} , sujeto a la ligadura de ortonormalización de los orbitales. El principio variacional nos lleva a las ecuaciones de Hartree-Fock [93]

$$\hat{\mathcal{F}}(\phi_i(\mathbf{x})) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{x}), \quad (4.25)$$

donde

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^N (\hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j), \quad (4.26)$$

es el operador de Fock, que esta definido por el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\hat{\mathcal{J}}_j \phi_i(\mathbf{x}_2) = \left(\int \phi_j^*(1) \hat{v}_2(1, 2) \phi_j(1) d\mathbf{x}_1 \right) \phi_i(\mathbf{x}_2), \quad (4.27)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_j \phi_i(\mathbf{x}_2) = \left(\int \phi_j^*(1) \hat{v}_2(1, 2) \phi_i(1) d\mathbf{x}_1 \right) \phi_j(\mathbf{x}_2). \quad (4.28)$$

El operador de Coulomb 4.27 es un operador diagonal en el sentido que $\hat{\mathcal{J}}$ operado sobre un orbital ϕ_i produce una función proporcional a su orbital, mientras que el operador de intercambio 4.28 es no diagonal debido a que $\hat{\mathcal{K}}$ operado sobre un orbital ϕ_i produce un orbital ϕ_j . La solución de Hartree-Fock no es única debido a que una transformación unitaria no altera el determinante de Slater, por lo tanto se introduce la representación canónica

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^N U_{ij} \phi_j, \quad (4.29)$$

con

$$\sum_{j=1}^N U_{ij}^* U_{jk} = \delta_{ik}, \quad (4.30)$$

de tal manera que la ecuación 4.25 sea tal que

$$\hat{\mathcal{F}} \phi'_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \phi'_i(\mathbf{x}), \quad (4.31)$$

que permite interpretar los multiplicadores de Lagrange en términos de energía de excitación. Finalmente es posible expresar el operador de Fock para un sistema que tiene todos sus espines apareados o su capa completamente llena de la forma

$$\hat{\mathcal{F}}^{cs} = \hat{h}_1 + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{\mathcal{J}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j). \quad (4.32)$$

Uno de los problemas de la aproximación de Hartree-Fock es el término la correlación (la interacción de un electrón con el resto de electrones) el cual es simulada como un campo medio experimentado por el electrón, de tal forma que la función de onda de un electrón no tiene en cuenta la localización de los otros electrones. Algunos intentos para adicionar el término correlación son conocidos como métodos post Hartree-Fock, entre los cuales se encuentran:

- Combinación de determinantes de Slater.
- Introducción de la correlación electrónica a través de métodos perturbativos.
- Métodos basados en funciones de onda correlacionadas.

4.2. Configuración de Interacción

Este método considera combinaciones de determinantes de Slater hasta un número M

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = C_0 \Phi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) + \sum_{i=1}^M \Phi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (4.33)$$

donde $\Phi_0 = \Phi_{HF}$ es la solución de Hartree-Fock del estado base. Esta función del estado base corresponde a los N electrones que ocupan los N orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ con menor energía del sistema. Para sistemas de capa cerrada son los $N/2$ orbitales con menor energía, cada orbital ocupado por las dos posibles direcciones del espín para el electrón. El resto de Φ_i son determinantes que corresponden a estados excitados. M es el número de estados excitado que mejor describen la correlación. La forma de construir los Φ_i de los estados excitados es expandir el espacio por los determinantes generados de los estados desocupados de un electrón, lo que significa llevar al electrón que tiene asociado un orbital que se encuentre en el estado energético más alto, al primer estado desocupado. Este recibe el nombre de determinante sencillo (single) y es denotado por la letra S. De la misma forma dos electrones que se encuentran en dos estados ocupados y pueden ser excitados a dos estados desocupados y se le denomina dobletes, los cuales se etiquetan con la letra D y así sucesivamente. El método consiste en incluir en la expansión 4.33 los determinantes de Slater construidos con orbitales de un electrón, los estado ocupados y desocupados

del Hamiltoniano de Hartree-Fock, donde el conjunto de coeficientes C_i son optimizadas de tal forma que la energía total sea minimizada. La parte de correlación electrónica proviene de los elementos matriciales del Hamiltoniano entre diferentes determinantes de Slater. Expresando la configuración de interacción en términos de los singletes, dobles etc.

$$\Phi_{CI} = C_0 \Phi_{HF} + \sum_{i_s} C_i^S \Phi_i^S + \sum_{i_D} C_i^D \Phi_i^D + \sum_{i_T} C_i^T \Phi_i^T + \dots \quad (4.34)$$

El problema es entonces hallar el conjunto de C_i que haga la energía

$$E_{CI} = \int \dots \int \Phi_{CI}^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{\mathcal{H}} \Phi_{CI}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \quad (4.35)$$

mínima, donde $\hat{\mathcal{H}}$ esta dada por 4.7. La minimización se realiza a través de la ligadura de normalización de las funciones de onda, lo que se traduce a la siguiente condición sobre los coeficientes $\sum_i C_i^2 = 1$

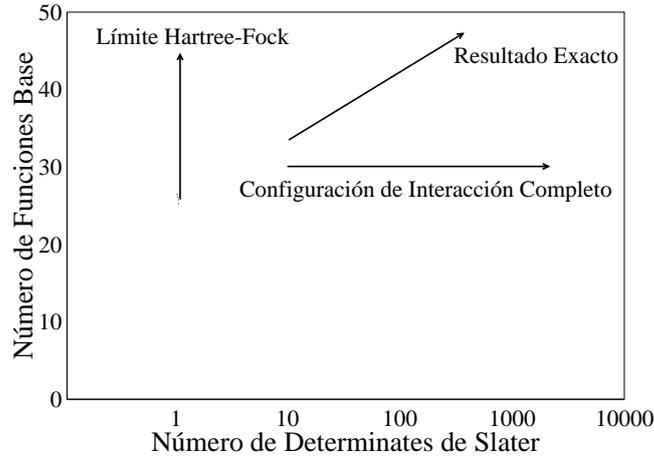


Figura 4.1: Dependencia del cálculo de un electrón contra la base de N electrones, donde se observa que el eje vertical y da información sobre el intercambio y el eje x da información sobre la correlación

En la figura 4.1, se muestra de forma esquemática como se aproximan el formalismo de Hartree-Fock de un electrón y el formalismo de interacción de configuración al resultado exacto, a medida que se aumenta la base de orbitales y el número de determinantes de Slater. La interacción de configuración tiende a la solución exacta, cuando se aumenta el intercambio a través de determinantes de Slater y la correlación electrónica a través de las funciones base. Para elaborar una solución exacta al problema de muchos cuerpos,

es necesario por tanto un número muy grande de determinantes de Slater y de funciones base. Walter Kohn llamó a este tipo de problema de la pared exponencial [94], el cual consiste en calcular el número de parámetros M de un sistema de N átomos con N electrones interactuantes. Ignorando el espín y las simetrías, Kohn calculó que M debe ser de la forma p^{3N} , donde p es la precisión deseada. Por ejemplo para $N = 100$ y un $p = 3$ se obtiene un valor de $M \approx 10^{150}$.

4.3. Teoría Funcional de la Densidad

Thomas [95] y Fermi [96] propusieron que la variable fundamental para solucionar el problema electrónico de muchos cuerpos fuera la densidad electrónica del sistema. A partir de esta idea ellos derivaron una ecuación diferencial sin utilizar la función de onda de un electrón. Esta aproximación fue muy cruda debido a que el balance energético era incapaz de mantener los átomos ligados. Sin embargo esta aproximación fue la primera idea para el desarrollo formal de la teoría funcional de la densidad (DFT Density Functional Theory). En este capítulo presentaremos las bases donde se encuentra sustentada la teoría de DFT, y los métodos que utiliza para resolver el problema electrónico de muchos cuerpos.

4.3.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn [97] formularon la teoría funcional de la densidad, como una teoría exacta para un sistema de muchos cuerpos. Esta formulación aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, el cual incluye la interacción entre los electrones y los núcleos, donde el Hamiltoniano puede ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.36)$$

Teorema 1: Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial externo está unívocamente determinado por la densidad electrónica del estado base, salvo por una constante aditiva trivial.

Prueba: Partiremos por reducción al absurdo, donde supondremos que la densidad no está unívocamente determinada por la densidad electrónica. Por tanto tendremos dos potenciales v y \tilde{v} tal que la densidad de su estado base ρ es la misma. Sean Φ y $\tilde{\Phi}$ las funciones de onda del estado base correspondiente a v y a \tilde{v} respectivamente. Entonces las energías del estado base vienen dadas por:

$$E_0 = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle, \quad (4.37)$$

$$\tilde{E}_0 = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle. \quad (4.38)$$

Donde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}_{ee}$ es el Hamiltoniano del sistema electrónico y $\tilde{\hat{H}}$ es el Hamiltoniano correspondiente a \tilde{v} . Si aplicamos el teorema variacional de Rayleigh-Ritz obtenemos para E_0

$$E_0 < \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \tilde{\Phi} | \tilde{\hat{H}} | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} - \tilde{\hat{H}} | \tilde{\Phi} \rangle \quad (4.39)$$

$$= \tilde{E}_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - \tilde{v}_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (4.40)$$

de forma análoga se aplica el mismo razonamiento para \tilde{E}_0

$$\tilde{E}_0 < \langle \Phi | \tilde{\hat{H}} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \tilde{\hat{H}} - \hat{H} | \Phi \rangle \quad (4.41)$$

$$= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - \tilde{v}_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (4.42)$$

sumando las dos ecuaciones anteriores obtenemos $E_0 + \tilde{E}_0 < \tilde{E}_0 + E_0$, lo cual es un absurdo. Por tanto se puede concluir que no existe dos potenciales $v_{ext}(\mathbf{r}) \neq \tilde{v}_{ext}(\mathbf{r})$, que correspondan a la misma densidad electrónica, salvo por una constante aditiva trivial.

Corolario: Debido a que el Hamiltoniano está completamente determinado salvo por una constante que desplaza la energía, se sigue que la función de onda para el sistema de muchos cuerpos para todos los estados (base y excitados) están determinados. Por tanto todas las propiedades del sistema se encuentran determinadas dando solamente la densidad de estado electrónica del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$.

Teorema 2 Sea $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ la densidad electrónica definida positiva y normalizada a N . Si definimos la energía variacional E_v , la cual es un funcional de la densidad debido al teorema anterior, como

$$E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.43)$$

con

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \Phi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Phi[\tilde{\rho}] \rangle, \quad (4.44)$$

donde $\Phi[\tilde{\rho}]$ es la función del estado base de un potencial que tiene como densidad del estado base $\tilde{\rho}$, tal que $E_0 = E_v[\rho]$ y

$$E_0 < E_v[\tilde{\rho}], \quad (4.45)$$

para cualquier $\tilde{\rho} \neq \rho$.

Prueba: Se tiene que

$$\langle \Phi[\tilde{\rho}] | \hat{H} | \Phi[\tilde{\rho}] \rangle = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.46)$$

$$= E_v[\tilde{\rho}] > E_v[\rho] = E_0 = \langle \Phi[\rho] | \hat{H} | \Phi[\rho] \rangle. \quad (4.47)$$

Donde la desigualdad se debe al principio variacional de Rayleigh-Ritz, por tanto el principio variacional se puede escribir como:

$$\delta\{E_v[\rho] - \mu(\int \rho(\mathbf{r}) - N)\} = 0, \quad (4.48)$$

de donde se obtiene la ecuación

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}. \quad (4.49)$$

$F[\rho]$ es un funcional universal que no depende explícitamente del v_{ext} , pero si depende de la densidad electrónica ρ . Estos dos teoremas dan las bases matemáticas de la teoría funcional de la densidad. Con el fin de asegurar el carácter antisimétrico de la densidad electrónica, Levy [98], restringió el teorema de Hohenberg-Kohn, al subespacio de todas las funciones de onda Φ que dan lugar a la densidad ρ .

4.3.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham

Uno de los métodos más ampliamente usados en DFT para resolver el problema electrónico de muchos cuerpos fue el propuesto por Kohn-Sham [99], el cual se describirá a continuación. Es conocido a través de la teoría de Hartree-Fock que la interacción entre electrones contiene tres términos energéticos que en orden de mayor a menor contribución energética son:

- La energía electrostática clásica o también conocido como término de Hartree, el cual es conocido de una forma exacta.
- El segundo término en orden de importancia energética es el término de intercambio y en teoría es calculado de forma exacta, pero debido a su alto costo computacional es calculado de forma aproximada.
- Finalmente tenemos el término de correlación, en donde se encuentra toda la ignorancia del problema electrónico de muchos cuerpos.

Una de las primeras aproximaciones al problema electrónico de muchos cuerpos a partir de la densidad electrónica, consiste en hallar una expresión en función de la densidad electrónica para el término de energía cinética, el cual en función de la matriz densidad electrónica se escribe como

$$T = \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi | \nabla_i^2 | \Phi \rangle = -\frac{1}{2} \int \nabla_r^2 \rho_1(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}})|_{\tilde{\mathbf{r}}=\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (4.50)$$

donde $\rho_1(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}})$ es la matriz densidad de un cuerpo y su traza representa la densidad electrónica. Se observa que es necesario conocer el Laplaciano de la matriz de densidad

de un cuerpo, el cual no está relacionado de una forma obvia a la densidad electrónica. Esto lo podemos ver de una forma más clara expandiendo el operador energía cinética operado sobre una función f a primer orden en una malla discreta unidimensional

$$(\nabla^2 f)_{x_i} = \frac{f(x_{i+1}) + f(x_{i-1}) - 2f(x_i)}{\Delta^2}, \quad (4.51)$$

donde x_i son los puntos sobre la malla y Δ es el espacio entre ellos, se concluye entonces que el operador energía cinética es no local, debido a que es necesario conocer la densidad en puntos diferentes a x_i . La propuesta de Khon-Sham, comienza con la hipótesis de que un sistema de electrones no interactuantes es descrito exactamente por una función de onda antisimétrica proveniente de un determinante de Slater. Por tanto la energía cinética de este sistema se puede obtener fácilmente en términos de orbitales de un electrón, ya que la matriz densidad electrónica del estado base $\rho_1(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}})$ se puede escribir como:

$$\rho_1(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\tilde{\mathbf{r}}), \quad (4.52)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ son los orbitales de un electrón y f_i son los números de ocupación correspondientes a dichos orbitales. De acuerdo a esto la energía cinética de los electrones no interactuantes se escribe como:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} f_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (4.53)$$

La idea principal de Khon-Sham, es poder hallar un sistema de electrones no interactuantes que tengan la misma densidad electrónica de un sistema interactuante, de esta manera la energía cinética del sistema se calcula exactamente a través de la ecuación 4.53. Vale la pena aclarar que esta expresión no es la energía cinética del sistema interactuante, debido a que existe una contribución de la correlación del sistema, la cual proviene del hecho que la función de onda de muchos cuerpos no es un determinante de Slater. Al sistema de electrones no interactuantes que reproducen la densidad electrónica del sistema interactuante recibe el nombre de sistema de referencia no interactuante de densidad $\rho(\mathbf{r})$, el cual es descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}_R = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_R(\mathbf{r}_i) \right], \quad (4.54)$$

donde N es el número de electrones, $v_R(\mathbf{r})$ se conoce como el potencial de referencia, y es tal que la densidad electrónica del estado base $\rho(\mathbf{r})$ es dado a través del Hamiltoniano \mathcal{H}_R . Ya que \mathcal{H}_R pertenece a un sistema de electrones no interactuantes, sus autoestados

se encuentran descritos por un determinante de Slater, donde la densidad electrónica se escribe como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.55)$$

f_i son las ocupaciones de ϕ_i . Por tanto la energía cinética se escribe como:

$$T_R[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N f_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (4.56)$$

Los orbitales de un electrón $\phi_i(\mathbf{r})$ son las N autofunciones de menor energía, del Hamiltoniano de un electrón

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_R(\mathbf{r}), \quad (4.57)$$

estos orbitales son obtenidos a través de la ecuación de Schrödinger de un electrón

$$\hat{H}_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.58)$$

Con el fin de calcular la energía variacional dada en la ecuación 4.43, calculamos el funcional universal $F[\rho]$, el cual en el modelo de Kohn-Sham se escribe como:

$$F[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\tilde{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}|} d\mathbf{r}d\tilde{\mathbf{r}} + \tilde{E}_{xc}[\rho], \quad (4.59)$$

donde

$$\tilde{E}_{xc}[\rho] = E_{xc}[\rho] + T[\rho] - T_R[\rho] \quad (4.60)$$

consta de la contribución de la energía de intercambio-correlación y la diferencia de la energía cinética del sistema interactuante y el no interactuante. Al reemplazar $F[\rho]$ en la energía variacional se obtiene el funcional de Kohn-Sham

$$E_{KS}[\rho] = T_R[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\tilde{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}|} d\mathbf{r}d\tilde{\mathbf{r}} + \tilde{E}_{xc}[\rho]. \quad (4.61)$$

Con el fin de conocer la forma funcional del potencial de referencia v_R , se minimiza el funcional $E_{KS}[\rho]$ con respecto a la densidad, teniendo como ligadura el número de partículas N que corresponde a la integral de la densidad, lo cual se escribe como ²

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left(E_{KS}[\rho] - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) = 0, \quad (4.62)$$

donde se obtiene

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\tilde{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}|} d\tilde{\mathbf{r}} + \frac{\delta \tilde{E}_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (4.63)$$

²Donde $\frac{\delta}{\delta}$ representa la derivada funcional con respecto a la función f

Con el fin de hallar la forma funcional de $\delta T_R / \delta \rho(\mathbf{r})$, minimizamos la energía del sistema de referencia, cuya energía es

$$E_{v_R}[\tilde{\rho}] = T_R[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v_R(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.64)$$

cuya energía del estado base es la misma del sistema interactuante, minimizando el funcional E_{v_R} con respecto a la densidad, teniendo como ligadura el número de partículas N , se llega a

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_R(\mathbf{r}) = \mu_R, \quad (4.65)$$

donde μ_R es el potencial químico del sistema no interactuante, el cual debe coincidir con el potencial químico del sistema interactuante, debido a que si ambos sistemas se ponen en contacto no debe existir flujo de partículas de un sistema a otro. Comparando las ecuaciones 4.65 y 4.63, se obtiene la expresión para calcular v_R

$$v_R(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\tilde{\mathbf{r}} \frac{\rho(\tilde{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}|} + \tilde{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (4.66)$$

con

$$\tilde{v}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta \tilde{E}_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4.67)$$

debido que para conocer el potencial de referencia es necesario conocer la densidad del sistema, el cual se calcula a través de la ecuación 4.58, se realiza un cálculo auto consistente donde se debe asegurar que la densidad electrónica usada para construir el potencial de referencia coincida con la densidad electrónica dada por los orbitales de Kohn-Sham calculados a través de la ecuación 4.58. En la figura 4.2 se observa un diagrama esquemático del ciclo autoconsistente.

Para entender un poco mejor cómo la energía de intercambio correlación puede ser implementada en un cálculo y sus diferentes aproximaciones, daremos un vistazo a la aproximación adiabática, la cual es la mejor forma de incluir los términos de correlación.

4.3.3. Conexión Adiabática

Hasta ahora todo lo que hemos realizado es confinar toda nuestra ignorancia sobre el problema de muchos electrones al término energético \tilde{E}_{xc} . En esta sección analizaremos como implementar la correlación debido a la energía cinética en el Hamiltoniano del sistema. En la teoría de Kohn-Sham el término de intercambio-correlación se define como

$$\tilde{E}_{xc} = E_{xc} + T[\rho] - T_R[\rho], \quad (4.68)$$

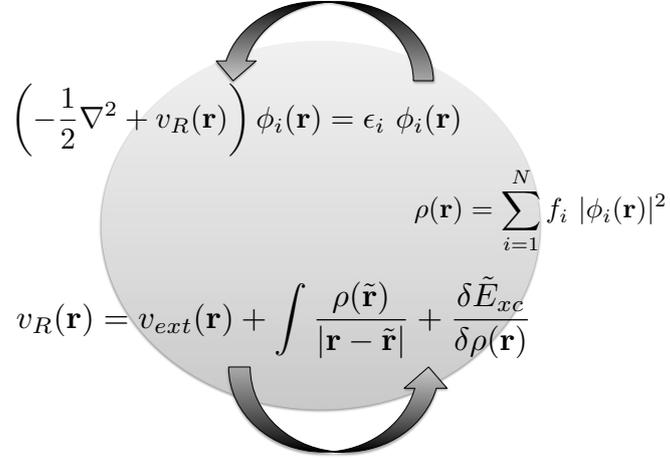


Figura 4.2: Ciclo autoconsistente

la contribución del intercambio a la energía cinética esta dado por el principio de Pauli y se encuentra contenido en el término de energía no interactuante. La parte de correlación es introducida mediante la *conexión adiabática*. La idea general se muestra en la figura 4.3, la cual consiste en prender la interacción electrón-electrón gradualmente del sistema de referencia no interactuante hasta obtener el sistema totalmente interactuante. Esto se realiza mediante la introducción de un parámetro λ que multiplica el término de interacción en el Hamiltoniano [100].

$$\hat{H}[\lambda] = \hat{T} + \lambda \hat{W}_{ee} + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}, \lambda) d\mathbf{r}, \quad (4.69)$$

tal que $\lambda = 0$ corresponde al sistema no interactuante y $\lambda = 1$ representa el sistema totalmente interactuante. La transición se hace de tal manera que la densidad electrónica ρ permanezca sin cambio a lo largo de la trayectoria de la conexión entre dos conjuntos contiguos. Esta construcción da una modificación del termino de correlación total que incluye la correlación debido a la energía cinética. El significado físico de $H(\lambda)$ es el siguiente: el Hamiltoniano $H(1)$ corresponde a la densidad electrónica del estado base $\rho(\mathbf{r})$ y $H(\lambda = 0)$ es el Hamiltoniano de Kohn-Sham y $v_{ext}(\mathbf{r}, 0)$ es el potencial Kohn Sham del sistema. Para valores intermedios de λ , $\hat{H}(\lambda)$ da una interpolación suave, lo que le da sentido a la aproximación adiabática, entre el Hamiltoniano de Kohn-Sham y el Hamiltoniano real del sistema. Ahora de acuerdo al teorema de Hellmann-Feynman

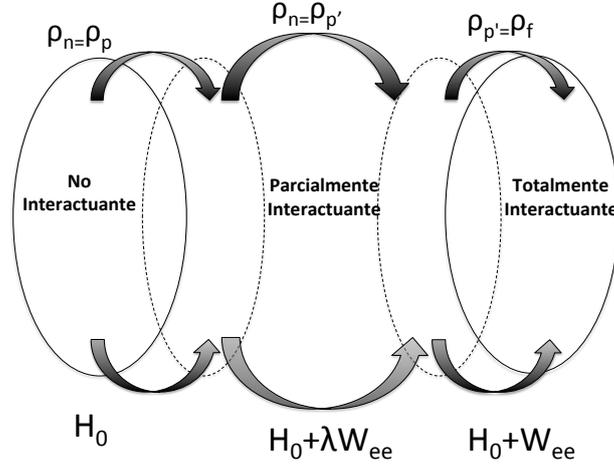


Figura 4.3: Representación de la conexión adiabática, entre el sistema de referencia no interactuante y el sistema completamente interactuante. Estos se encuentran conectados por una secuencia continua de estados parcialmente interactuantes, descritos por el Hamiltoniano $\hat{H}_\lambda[\rho]$. El parámetro λ varía de 0 hasta 1, pero la densidad ρ permanece sin cambio a lo largo de la trayectoria de la conexión entre dos conjuntos contiguos.

tenemos que

$$E(1) - E(0) = \int_0^1 \langle \Phi(\lambda) | \hat{W}_{ee} | \Phi(\lambda) \rangle d\lambda + \int_0^1 d\lambda \int \frac{\partial v_{ext}(\mathbf{r}, \lambda)}{\partial \lambda} \rho(\mathbf{r}), d\mathbf{r} \quad (4.70)$$

que se escribe en función de la correlación de pares $g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ como

$$E(1) - E(0) = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int [v_{ext}(\mathbf{r}, 1) - v_{ext}(\mathbf{r}, 0)] \rho(\mathbf{r}), \quad (4.71)$$

donde los terminos energéticos se pueden escribir como

$$E(1) = F[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r}, 1) \rho(\mathbf{r}) d\rho \quad (4.72)$$

y

$$E(0) = T_R[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r}, 0) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.73)$$

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores se puede llegar a la expresión para la energía de intercambio-correlación como

$$\tilde{E}_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.74)$$

La integral espacial da la energía electrostática de interacción entre el electrón y el hueco de intercambio-correlación que lo rodea. Tomando la derivada funcional de la anterior expresión con respecto a la densidad obtenemos el potencial de intercambio-correlación:

$$v_{xc} = \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{\delta g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.75)$$

Las ecuaciones anteriores describen la energía y el potencial de intercambio-correlación en términos del funcional desconocido $g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, el cual es la función de pares de correlación para un gas inhomogéneo de electrones. Si se toma la función de correlación de pares para un gas no interactuante es posible demostrar que

$$\tilde{E}_{xc} = E_x + E_c \quad (4.76)$$

donde la energía de intercambio se escribe como:

$$E_x = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4.77)$$

$\rho(\mathbf{r})$ la densidad del estado base para el sistema no interactuante. Debido a la importancia de la función de correlación de pares del hueco de intercambio-correlación dedicaremos la próxima sección a explicar su origen físico.

4.3.4. El hueco de intercambio-correlación

El problema de un electrón interactuando con el campo eléctrico del resto de electrones es el origen de la correlación, el cual es descrito a través de la función de distribución de pares electrón-electrón o función de pares de correlación, y es denotada como $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$, que representa la probabilidad de hallar un electrón en \mathbf{r} dado un electrón en \mathbf{r}_0 . La presencia de este electrón no permite que los otros electrones se aproximen debido a la repulsión de Coulomb. La función distribución de pares interpola desde $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$ a una distancia infinita. Este fenómeno se conoce con el nombre de correlación. La figura 4.4 muestra de forma esquemática el hueco de correlación. Ahora con el fin de interpretar

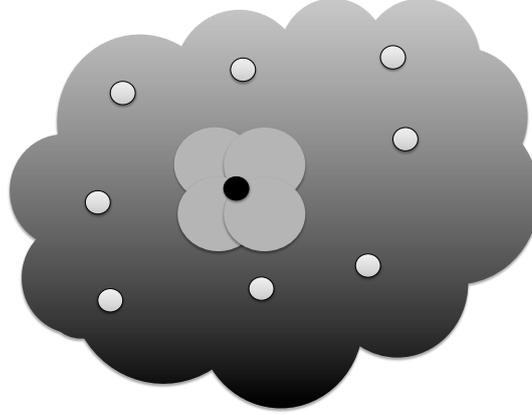


Figura 4.4: Un electrón (punto negro) interactuando con otros electrones (nube negra desvanecida), los puntos grises representan los núcleos atómicos. La nube gris alrededor del electrón representa la zona de exclusión debido a la correlación (repulsión de Coulomb). En general el hueco de correlación es no esférico.

la \tilde{E}_{xc} se toma dos densidades electrónicas: la densidad electrónica de Coulomb y una densidad de carga llamada el hueco de intercambio-correlación, la cual se escribe como:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')_{xc} = \rho(\mathbf{r}')[\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1], \quad (4.78)$$

la que representa una desviación de la carga ficticia debido a los efectos de intercambio proveniente del principio de exclusión de Pauli y la correlación como se explicó anteriormente. Físicamente el hueco de intercambio-correlación se debe a la presencia de un electrón en \mathbf{r} que reduce la probabilidad de encontrar un segundo electrón en \mathbf{r}' en la vecindad de \mathbf{r} . Algunas de las propiedades del hueco de intercambio-correlación son:

- Debido a que cada electrón de un sistema de N electrones interactúa con los otros $N - 1$ electrones, la densidad del hueco es -1

$$\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')_{xc} d\mathbf{r} = -1. \quad (4.79)$$

- La densidad de los $N - 1$ electrones, no puede ser mas grande que la densidad electrónica total.

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')_{xc} \geq -\rho(\mathbf{r}). \quad (4.80)$$

- Si asumimos localidad (la densidad no depende de la posición o la presencia de un electrón observado si el anterior está muy lejos).

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')_{xc} \rightarrow 0 \text{ para } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty. \quad (4.81)$$

- Condición de Normalización

$$\int \tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = N - 1. \quad (4.82)$$

Ahora nos centraremos en explicar los diferentes métodos que son usados para aproximar el término energético de intercambio-correlación y mostraremos los tipos de modelos que estudiamos en esta tesis.

4.3.5. Aproximaciones al Término E_{xc}

Para comprender mejor las diferentes aproximaciones que se realizan al término de intercambio-correlación, explicaremos la escalera de Jacobo [101]. En la figura 4.5 vemos que el primer escalón se encuentra la aproximación de densidad local que solo emplea la densidad local, un segundo peldaño es la aproximación de gradiente generalizado (generalized gradient approximation GGA) que adiciona los gradientes de la densidad local y en el tercer peldaño tenemos la aproximación meta-GGA que adiciona orbitales positivos de la densidad de energía cinética. Estas tres aproximaciones son semilocales y son usadas cuando la densidad electrónica varía suavemente o en regiones donde existe una cancelación de errores entre el intercambio y la correlación [102]. Los otros dos peldaños son totalmente no locales, donde el cuarto peldaño es la aproximación Hiper-GGA el cual adiciona la densidad de energía de correlación exacta y el quinto peldaño que es la aproximación generalizada de la fase aleatoria que adiciona orbitales desocupados. Al subir la escalera de Jacobo las aproximaciones se vuelven más complicadas, más sofisticadas, con un incremento computacional mayor y típicamente más exactas.

En tesis nos centraremos en dos funcionales: el primero conocido como PBEsol [103] y la función híbrida hse06 [104], las cuales describiremos en esta sección. Pero antes de explicarlas daremos un vistazo a la aproximación local de la densidad, la cual fue la primera aproximación elaborada para el sistema de Kohn-Shan.

La aproximación de densidad local (local density approximation LDA)

La idea general de esta aproximación es considerar un sistema electrónico inhomogéneo como localmente homogéneo, lo cual se logra utilizando el hueco de intercambio-correlación de un gas de electrones homogéneo. Los términos de energía local de la densidad son calculados integrando sobre el volumen del sistema la densidad de energía en



Figura 4.5: La escalera de Jacobo de las aproximaciones de la energía de intercambio-correlación adiciona ingredientes sucesivos de localidad, mostrando cinco peldaños que van desde el mundo de Hartree ($E_{xc} = 0$) al mundo de la exactitud química (con diferencias de energía del orden 1 kcal/mol=0.0434 eV)

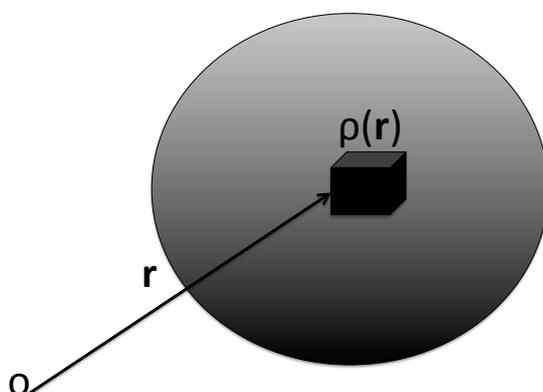


Figura 4.6: Los términos de energía local son obtenidos integrando la densidad de energía en los valores que toma la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$

cada punto \mathbf{r} del volumen, como se ilustra en la figura 4.6. La idea se expresa de una forma matemática escribiendo el hueco de intercambio-correlación $\tilde{\rho}_{xc}$ como:

$$\tilde{\rho}_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}) \left(\tilde{g}^h[|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|, \rho(\mathbf{r})] - 1 \right), \quad (4.83)$$

con \tilde{g}^h es la función de correlación de pares para el gas homogéneo. Esta función depende solamente de la distancia entre \mathbf{r} y \mathbf{r}' y debe ser evaluada para la densidad ρ que localmente asume el valor de $\rho(r)$. De esta forma la energía de intercambio-correlación puede ser escrita como el promedio de la densidad de energía $\tilde{\epsilon}_{xc}^{LDA}[\rho]$

$$\tilde{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \tilde{\epsilon}_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (4.84)$$

La expresión para la densidad de energía del hueco de intercambio-correlación es

$$\tilde{\epsilon}_{xc}^{LDA}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (4.85)$$

En la práctica la energía de intercambio-correlación es calculada usando

$$\tilde{\epsilon}_{xc}^{LDA}[\rho] = \epsilon_X^{LDA}[\rho] + \tilde{\epsilon}_C^{LDA}[\rho], \quad (4.86)$$

donde $\epsilon_X^{LDA}[\rho]$ es la densidad de energía de intercambio y $\tilde{\epsilon}_C^{LDA}[\rho]$ la densidad de energía de correlación.

Uno de los primeros en tratar de calcular la energía de correlación en función de la densidad fue Wigner [105], en el modelo de gas de electrones homogéneo, donde propuso la energía de correlación por unidad de volumen como

$$E_c[\rho] = -a_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r})^{4/3}}{a_2 + \rho(\mathbf{r})^{1/3}} d\mathbf{r}, \quad (4.87)$$

con $a_1=0.056$ y $a_2=0.079$. La energía de intercambio puede ser calculada de forma exacta si se conoce los orbitales de una partícula a través de la ecuación 4.28, pero si el intercambio es tratado de una forma exacta no es posible compensar el error dado por el término de correlación, por tanto se trabaja con la expresión $E_X + \tilde{E}_C$, donde ambos tienen el mismo orden de aproximación.

La idea es entonces encontrar una aproximación donde ambos términos sean tratados al mismo nivel de aproximación. Uno de los puntos de partida para lograr este fin es el gas homogéneo de electrones, el cual ha sido estudiado en gran detalle. La energía de intercambio de este sistema esta dado por las expresiones halladas por Dirac [106]

$$\epsilon_X^D[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (4.88)$$

donde $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ es la distancia media interelectrónica expresada en unidades atómicas. Para el término de correlación existen varias aproximaciones, pero el resultado más exacto es basado en una simulación de Monte Carlo Cuántico, calculado por Ceperley y Alder [107] y parametrizado por Perdew y Zunger [108], para un gas homogéneo de electrones con o sin polarización

$$\epsilon_C^{PZ}[\rho] = A \ln r_s + B + Cr_s \ln[r_s] + Dr_s \quad r_s \leq 1 \quad (4.89)$$

$$\gamma/(1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2r_s) \quad r_s > 1 \quad (4.90)$$

Si $r_s \leq 1$ los parámetros A y B del sistema son calculados en sistemas con polarización por Gell-Mann y Brueckner [109], dando valores de $A^U = 0.0311$ y $B^U = -0.048$, y para sistemas polarizados calculados por Misawa [110] $A^P = 0.01555$ y $B^P = -0.0269$. Los coeficientes restantes son ajustados por medio de Monte Carlo cuántico dados por Coperley y Alder [107]: $C^U = 0.002$, $D^U = -0.0116$, y $C^P = 0.007$, $D^P = -0.0048$. Para $r_s < 1$ Perdew y Zunger [108], hallan para el gas sin polarización los valores de $\gamma^U = -0.1423$, $\beta_1^U = 1.0529$ y $\beta_2^U = 0.3334$, y para el gas polarizado $\gamma^P = -0.0843$, $\beta_1^P = 1.3981$ y $\beta_2^P = 0.2611$. Adicionalmente se observa que existe una discontinuidad de la segunda derivada de $\epsilon_C^{PZ}[\rho]$ en $r_s = 1$, la cual causa problemas en sistemas con alta presión y muy densos.

Una de las deficiencias de LDA es la sobre estimación de la energía de enlace de aproximadamente un eV, sin embargo LDA halla distancias atómicas y parámetros cristalográficos muy próximos a los valores experimentales.

Funcional PBE

Una expresión para obtener la densidad electrónica de un gas no homogéneo es expandir el término de la densidad en termino del gradiente y ordenes más grandes en la derivadas. En general la energía de intercambio-correlación se puede escribir como:

$$\tilde{E}_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots] d\mathbf{r}, \quad (4.91)$$

donde la función F_{xc} es un factor que modifica la expresión de LDA de acuerdo a la variación de la densidad en la vecindad de \mathbf{r} .

El segundo orden en la expansión del gradiente en la energía de intercambio introduce un termino proporcional al cuadrado del gradiente de la densidad. Si esta expresión es llevada a cuarto orden, el término de cuarto orden también puede ser escrito proporcionalmente al cuadrado del Laplaciano de la densidad[111]. El cuarto orden de la expansión del gradiente del factor F_X se escribe como:

$$F_X(p, q) = 1 + \frac{10}{81}p + \frac{146}{2025}q^2 - \frac{73}{405}qp + Dp^2 + \mathcal{O}(\nabla\rho^6), \quad (4.92)$$

donde

$$p = \frac{|\nabla\rho|^2}{4(3\pi^2)^{2/3}\rho^{8/3}}, \quad (4.93)$$

es el cuadrado de la densidad del gradiente reducida, y

$$q = \frac{\nabla^2 \rho}{4(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}}, \quad (4.94)$$

es la densidad del Laplaciano reducida. Los primeros dos coeficientes son conocidos exactamente, el tercero es el resultado de un cálculo de muchos cuerpos y solo se conoce con una exactitud del 20 %, y para el factor D no hay datos explícitos del cálculo, pero el mejor ajuste numérico se da para $D = 0$.

En 1996 Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) propusieron un funcional de intercambio-correlación, el cual satisface muchas propiedades formales y límites, sacrificando solamente los terminos energéticos menos importantes [112].

Para este funcional la parte de intercambio se escribe como

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (4.95)$$

siendo $s = |\nabla \rho(\mathbf{r})| / 2k_F \rho$ la densidad de gradiente adimensional, $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21952$ y $\beta = 0.066725$ está relacionada con la expansión a segundo orden del gradiente de la densidad. F_X satisface:

- La condición de escalado uniforme.
- Recobra la forma correcta del gas uniforme de electrones $F_X(0) = 1$.
- Satisface la ligadura local de Lieb y Oxford [113], $\epsilon_X \geq -1.679 \rho(\mathbf{r})^{4/3}$ ya que $F_X(s) \leq 1.804$, debido a que $\kappa \leq 0.084$ en todas el rango de valores.

En PBE, el valor mas grande de κ permitido es $\kappa = 0.805$. Otros autores han tomado valores de κ y μ ajustados empíricamente para valores de energía de atomización [114, 115], donde los valores de κ violan la desigualdad de Lieb-Oxford.

La energía de correlación es escrita de la forma

$$E_C = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_C^{LDA}(\rho, \xi) + H[\rho, \xi, t]] d\mathbf{r}, \quad (4.96)$$

con

$$H[\rho, \xi, t] = (e^2/a_0) \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^2} \right] \right), \quad (4.97)$$

ξ es la densidad de magnetización,

$$t = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\phi k_s \rho} \quad (4.98)$$

es un término de gradiente adimensional, con k_s el apantallamiento de la longitud de onda de Thomas-Fermi y

$$\phi(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2, \quad (4.99)$$

es un factor que escala el espín. El valor de β es el mismo que en el término de intercambio y $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2$. El funcional A tiene la forma de

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\epsilon_C^{LDA}[\rho]/(\gamma\phi^3)} - 1}. \quad (4.100)$$

El término de correlación H tiene las siguientes propiedades:

- Tiende a la expansión de segundo orden del gradiente correctamente para densidades altas ($t \rightarrow 0$).
- Se aproxima a $-\epsilon_C^{LDA}$ cuando la densidad varía rápidamente ($t \rightarrow \infty$), haciendo que la correlación desaparezca como es requerido por la regla de suma del hueco de correlación.
- Cancela la singularidad logarítmica de ϵ_C^{LDA} en el límite de altas densidades, forzando que la energía de correlación se escale de una forma constante, bajo un escalado uniforme de la densidad.

Este funcional ha sido utilizado con diferentes parametrizaciones, Haas et al. [116] llamaron a todos estos tipos de funcionales, familias de funcionales tipo PBE(β, μ, λ). Donde los parámetros κ y μ , se encuentran en el funcional de intercambio E_x y β en el funcional de correlación E_c .

Como vimos anteriormente en la construcción original de PBE, el parámetro β es ajustado de tal forma que en el límite de densidad alta E_c^{PBE} recobre la expansión a segundo orden del gradiente de la energía de correlación de sistemas que varían débilmente en el espacio. El requerimiento que el funcional de intercambio-correlación reproduzca la función respuesta del gas de electrones uniforme(Jellium) en LDA implica que

$$\mu = \frac{\pi^2}{3}\beta, \quad (4.101)$$

esto fija el parámetro μ y el parámetro κ es determinado tal que E_x^{PBE} obedezca a la ligadura de Lieb-Oxford, lo que implica que

$$\kappa = \frac{\lambda}{2^{1/3}} - 1, \quad (4.102)$$

donde $\lambda = 2.273$, que es un estimado de la constante de Lieb-Oxford.

En esta tesis usaremos una de las familias de PBE, llamada PBEsol [103], el cual fue diseñado explícitamente para sólidos. En esta aproximación se espera que la expansión del gradiente para la energía de intercambio sea más importante que la energía de correlación para los sólidos. Por tanto μ que se encuentra en el término de intercambio, es escogido en PBEsol tal que reproduzca la expansión del gradiente a segundo orden para E_x . El parámetro β que hace parte de la correlación es determinado por el requerimiento de que las superficies energéticas de Jellium sean reproducidas exactamente. PBEsol proporciona una mejora significativa en PBE para sólidos

Functionales híbridos

Este tipo de funcionales reemplaza la parte de energía debido al intercambio por el intercambio exacto de Hartree-Fock [117, 118]

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{m,n} \bar{f}_m \bar{f}_n \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \frac{\phi_m^*(\mathbf{x}) \phi_n(\mathbf{x}) \phi_n^*(\mathbf{x}') \phi_m(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4.103)$$

donde $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \sigma\}$ son las componentes de la posición y el espín respectivamente. \bar{f}_n y $\phi_n(\mathbf{x})$ son las ocupaciones y la función de onda de Kohn-Sham. La motivación de esta aproximación proviene de la conexión adiabática [32,33,31]

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int_0^1 d\lambda U_{xc}^{\lambda\hat{W}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int_0^1 d\lambda \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\tilde{g}_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4.104)$$

que expresa la energía de intercambio-correlación como una integral de la energía potencial del intercambio-correlación sobre la fuerza de interacción. Esta fuerza de interacción viene escalada por el parámetro λ como vimos en la aproximación adiabática, donde el funcional universal $F^{\lambda\hat{W}}$ queda dependiendo del parámetro λ . La energía de interacción puede ser expresada como:

$$F^{\hat{W}}[\rho] = F^0[\rho] + \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} F^{\lambda\hat{W}}[\rho], \quad (4.105)$$

que finalmente queda escrito como:

$$F^{\hat{W}}[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int_0^1 d\lambda U_{xc}^{\lambda\hat{W}}[\rho]. \quad (4.106)$$

Usando teoría de perturbaciones, la derivada de $F^{\lambda\hat{W}}(\rho)$ simplifica el valor esperado de la interacción $\langle \phi(\lambda) | \hat{W} | \phi(\lambda) \rangle$, que es la energía potencial de intercambio-correlación evaluada para una función de muchas partículas obtenida para una determinada fuerza de interacción.

La idea del funcional híbrido es interpolar el integrando entre los puntos finales e iniciales. En el límite de interacción nula $\lambda = 0$ el integrando $U_{xc}^{\lambda\hat{W}}$ está dada por la ecuación 4.103. Para la correlación total LDA o PBE son funcionales considerados correctos. La interpolación queda escrita entonces como [112]

$$E_{xc} = a(E_X^{HF}) + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (4.107)$$

donde a es un coeficiente de mezcla que mediante teoría de perturbaciones toma el valor de $1/4$, el cual es llamado en la literatura PBE0 [119], . Los funcionales híbridos dan mejores energías de enlace, bandas de energía prohibidas y reacciones energéticas que los funcionales LDA y PBE, como se puede apreciar en la figura 4.7.

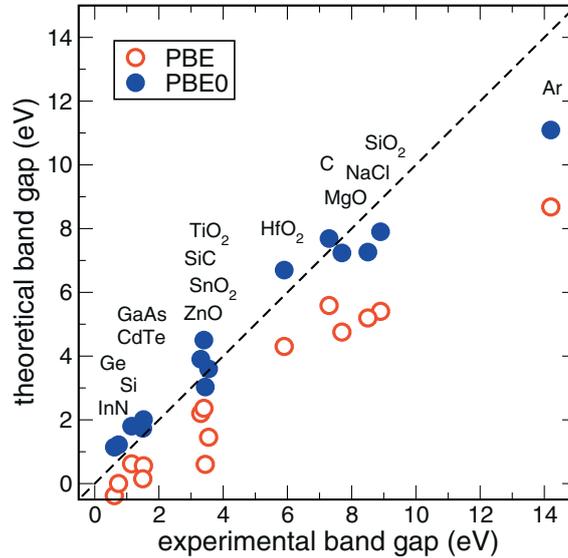


Figura 4.7: Cálculo teórico versus datos experimentales del ancho de banda prohibida para 15 materiales diferentes. PBE son los círculos sin relleno y PBE0(HSE06) son los círculos llenos [120]

Los funcionales híbridos describen satisfactoriamente un amplio rango de propiedades moleculares exactamente. Sin embargo en grandes moléculas y sólidos calcular el intercambio exactamente es computacionalmente costoso, especialmente para sistemas con características metálicas.

En esta tesis tomaremos una aproximación, la cual es menos costosa computacionalmente, para lo cual se separa el término de intercambio en dos términos de interacción de largo y corto alcance [104, 121]

$$E_{xc} = aE_x^{RC HF} + (1 - a)E_x^{RC PBE} + bE_x^{LA H-F} + (1 - b)E_x^{LA PBE} + E_c^{PBE}, \quad (4.108)$$

RC es la interacción de rango corto, LC es la interacción largo alcance. Los valores a y b son ajustados a partir de las energías atómicas y entalpías de varios compuestos dando valores de $1/4$ y 0 respectivamente.

5

Estructura Electrónica

5.1. Electrones de Bloch

En el capítulo 4 se ha mostrado que la energía del estado base puede ser determinado unívocamente por la densidad electrónica y las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham (ver figura 4.2). De esta manera es posible calcular la densidad y la energía de un sistema de electrones interactuantes. Para un cristal el potencial de referencia 4.16 o efectivo tiene la misma simetría de la red cristalina, lo cual nos ayudará a resolver el potencial de referencia vía el teorema de Bloch.

Un cristal infinito tiene la propiedad de ser invariante bajo traslaciones de la red, de tal manera que el potencial de referencia cumple

$$v_R(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v_R(\mathbf{r}), \quad (5.1)$$

siendo \mathbf{R} el vector de traslación, el cual se escribe en término de un conjunto de vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y \mathbf{a}_3 como

$$\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (5.2)$$

donde m_1, m_2 y m_3 son enteros y los vectores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y \mathbf{a}_3 se conocen como los vectores de la red de Bravais del cristal.

El efecto de la simetría traslacional con efectos periódicos de frontera, en las funciones de onda de Kohn-Sham, se expresan mediante el teorema de Bloch como

$$\langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \mathbf{k} n \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} n \rangle, \quad (5.3)$$

el factor $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ es un autovalor del operador traslación de la red

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} | \mathbf{k} n \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} | \mathbf{k} n \rangle, \quad (5.4)$$

que toma el valor de uno, para valores $\mathbf{k} = 2\pi(n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3)$, siendo n_1, n_2 y n_3 enteros. Los \mathbf{k} que cumplen esta condición se conocen como vectores de la red recíproca

y $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ y \mathbf{b}_3 son los vectores de la base de la red recíproca. Debido a que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi j$, con j entero, la función de onda en la ecuación 5.1 no está unívocamente definida, por tanto cualquier función de onda de la ecuación 5.1 con vectores de la red recíproca $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$ define igualmente una función de onda, por tanto solo necesitamos especificar las funciones de onda que se encuentren en la zona de Brillouin. Adicionalmente las redes de Bravais deben ser invariantes bajo rotaciones. Por tanto para resolver el problema de Kohn-Sham solo es necesario considerar la zona irreducible de Brillouin. Los números cuánticos de este sistema son n que se conoce como índice de la banda y \mathbf{k} son los número de vectores de onda de las funciones que cumplen el teorema de Bloch (funciones de onda de Bloch).

Para resolver el problema de Kohn-Sham $\hat{H}_{KS}|\mathbf{k}n\rangle = E_{\mathbf{k}n}|\mathbf{k}n\rangle$, expresamos la función de onda como

$$|\mathbf{k}n\rangle = \sum_j c_j^{\mathbf{k}n} |\mathbf{k}j\rangle, \quad (5.5)$$

donde $|\mathbf{k}j\rangle$ son las funciones de onda de Bloch las cuales forman un conjunto completo. Sin embargo es posible representar el conjunto de base completo, usando solamente un subconjunto del conjunto infinito original (base de truncamiento). Las ecuaciones de Kohn-Sham quedan escritas en esta base como

$$\sum_j c_j^{\mathbf{k}n} \langle \mathbf{k}i | \hat{H}_{KS} | \mathbf{k}j \rangle = E_{\mathbf{k}n} \sum_j c_j^{\mathbf{k}n} \langle \mathbf{k}i | \mathbf{k}j \rangle, \quad (5.6)$$

el cual es un problema matricial de autovalores generalizado, como se puede apreciar escribiendo la anterior ecuación de forma matricial

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}_n = E_n \mathbf{S} \cdot \mathbf{c}_n, \quad (5.7)$$

siendo \mathbf{S} la matriz de solapamiento.

En forma general este problema de autovalores generalizado es reducido a uno estándar usando la descomposición de Cholesky. Se puede demostrar que cualquier matriz hermética definida positiva (como lo son \mathbf{H} y \mathbf{S}) se puede descomponer en un producto de matrices triangulares inferiores con sus elementos de la diagonal positiva y su transpuesta. Por tanto la matriz de solapamiento se puede escribir como

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{L}^{tr}, \quad (5.8)$$

por tanto la ecuación 5.7 queda escrita como

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_i = E_i \mathbf{L}\mathbf{L}^{tr} \mathbf{c}_i, \quad (5.9)$$

multiplicando a la izquierda por \mathbf{L}^{-1} e introduciendo la matriz unitaria se obtiene

$$\mathbf{P}\mathbf{x}_i = E_i \mathbf{x}_i, \quad (5.10)$$

donde $\mathbf{P} = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{H}(\mathbf{L}^{-1})^{tr}$ y $\mathbf{x}_i = \mathbf{L}^{tr}\mathbf{c}_i$. Se puede observar que el problema de autovalores generalizados queda reducido a uno simple y los autovectores \mathbf{c}_i son obtenidos a través de la transformación inversa, $\mathbf{c}_i = (\mathbf{L}^{tr})^{-1}\mathbf{x}_i$.

Una escogencia natural de una base para las funciones de onda, a partir del teorema de Bloch, son las ondas planas. Pero en los sistemas sólidos existe una gran diferencia en la forma funcional de la función de onda: cerca de los núcleos la función de onda oscila rápidamente, y en la región intersticial entre los átomos la función de onda varía suavemente. Si nosotros pretendemos tomar una base de ondas planas para describir este comportamiento, necesitaríamos muchas funciones de onda cerca del núcleo y algunas funciones de onda en el intersticio atómico. Por tanto no es posible escoger una base solo de ondas planas como base para resolver nuestro problema en sólidos. Para esto tomaremos una aproximación diferente, donde no trataremos el núcleo por medio de un potencial externo, sino que toda la interacción electrostática estará contenida en una sola integral doble, de esta forma la energía total queda expresada como:

$$E[\{\psi_n(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}\}] = \sum_n f_n \langle \psi_n | \frac{p^2}{2} | \psi_n \rangle + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{(\rho(\mathbf{r}) + Z(\mathbf{r}))(\rho(\mathbf{r}') + Z(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}, \quad (5.11)$$

donde $Z(\mathbf{R}) = -\sum_R Z\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es la densidad de carga nuclear expresada en términos de la carga del electrón. Z y \mathbf{R}_R son el número atómico y la posición del núcleo respectivamente. El estado base electrónico es determinado minimizando $E[\Psi_n]$ para una geometría del ion fija. Debido a que las funciones de onda de una partícula deben ser ortogonales, se utilizan multiplicadores de Lagrange Λ_{mn} para fijar esta condición, quedando la condición extrema como:

$$Y[|\Psi_n\rangle, \Lambda] = E[\{|\Psi_n\rangle\}] - \sum_{n,m} [\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle - \delta_{n,m}] \Lambda_{m,n}, \quad (5.12)$$

para la función de onda, la condición queda escrita como

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle f_n = \sum_m |\Psi_m\rangle \Lambda_{m,n}, \quad (5.13)$$

con $\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}} + \hat{v}_{ef}$ es el operador efectivo de una partícula, donde el potencial efectivo depende de la densidad electrónica de la siguiente forma

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}') + Z(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{XC}(\mathbf{r}), \quad (5.14)$$

donde μ_{XC} es la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación. Al realizar una transformación unitaria que diagonaliza los multiplicadores de Lagrange se obtiene

la ecuación de Kohn-Sham de una partícula

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = |\phi_n\rangle\epsilon_n \quad (5.15)$$

las energías de una partícula son los autovalores de la matriz $\Lambda_{m,n}(f_n + f_m)/2f_n f_m$.

Las ecuaciones de un electrón como la de Kohn-Sham poseen algunas dificultades para ser resueltas numéricamente como son:

- En la región atómica cerca del núcleo, la energía cinética es grande resultando en oscilaciones rápidas de la función de onda, lo que requiere una gran cantidad de puntos para poder ser representada numéricamente. Por otro lado debido al gran valor de la energía cinética hace la ecuación de Schrödinger cambie poco, tal que el cambio del ambiente químico tiene efectos pequeños en la función de onda, por tanto la función de onda en esta región puede ser representada por una base pequeña.
- En la región de enlace de los átomos la situación es opuesta, la energía cinética es pequeña y la función de onda varía suavemente. Sin embargo la función de onda es flexible y responde fuertemente a los alrededores. Por tanto se hace necesario bases muy grandes.

Con el fin de cumplir estos requerimientos varias estrategias han sido desarrolladas:

- Funciones bases son escogidas de tal manera que reproduzcan los orbitales atómicos. Esta selección explota el hecho que la función de onda en la región atómica puede ser descrita por unas cuantas funciones bases, mientras que el enlace químico es descrito por el solapamiento de estos orbitales atómicos. La mayoría de técnicas de esta clase son difíciles de manejar.
- Los seudopotenciales se consideran como una perturbación del gas de electrones libres. La base natural para un gas de electrones, es la base de ondas planas las cuales son conjuntos completos y apropiados para funciones de onda suave. La desventaja es que es necesario un gran número de ellas, adicionalmente son inadecuadas para describir las grandes oscilaciones cerca del núcleo. En esta aproximación la repulsión de Pauli debido a los electrones de la coraza es descrita por un potencial efectivo que repele los electrones de valencia de la región de la coraza, dando como resultado funciones de ondas planas suaves que son bien representadas por ondas planas, pero debido a esta aproximación toda la información de la densidad de carga y las funciones de onda son perdidas en las proximidades del núcleo.
- El método de ondas aumentadas se compone de bases hidrogenoides en la región atómica y un conjunto de funciones llamadas envolventes apropiadas para el enlace entre las bases hidrogenoides. Las soluciones parciales de las diferentes regiones son ajustadas con la condición de continuidad y diferenciabilidad en la interface entre la región atómica e intersticial.

En esta tesis usaremos el método de proyección de onda aumentada que combina el método de onda aumentada y la aproximación deseudopotencial. Por tanto en las próximas dos secciones explicaremos el método de ondas aumentadas y el pseudopotencial. finalmente en la tercera sección explicaremos el método de proyección de onda aumentada (Projector augmented wave PAW)

5.2. Método de onda aumentada

La idea básica de este método es considerar el problema electrónico como un problema de dispersión. Supongamos que tenemos un haz de electrones representados por ondas planas viajando a través de un sólido, de tal forma que sufra múltiples dispersiones debido a los átomos. Si para algún valor de la energía estas ondas dispersadas interfieren destructivamente, tal que los electrones no puedan escapar, se crea entonces un estado ligado. Esta idea puede ser trasladada a una base donde la energía y el potencial dependen de esta base.

Con el fin de hacer tratable el problema de la dispersión, un potencial modelo debe ser elaborado el cual recibe el nombre de muffin-tin que aproxima el potencial real a un potencial que es esféricamente simétrico en la región atómica y constante entre las regiones atómicas. En la figura 5.1 se hace una representación esquemática del sistema: las regiones esféricas del dibujo son llamadas esferas de muffin-tin y sus radios son llamados radios de muffin-tin, el espacio que queda entre las esferas se le conoce como espacio intersticial.

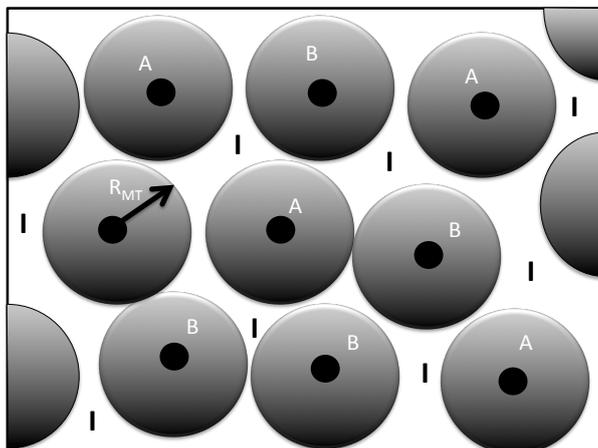


Figura 5.1: Representación esquemática de la partición de un sistema en esferas atómicas(esferas negras desvanecidas) de radio R_{MT} y la región intersticial I(región blanca de la figura), de dos tipos diferentes de átomos A y B

En el método de onda aumentada se construye el conjunto base de la región atómica

resolviendo la ecuación de Schrödinger para un potencial efectivo esférico

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) - \epsilon \right] \phi_{l,m}(\epsilon, \mathbf{r}) = 0, \quad (5.16)$$

en función de la energía. La función de onda parcial $\phi_{l,m}$ es un autoestado del momento angular y se expresa como el producto de una función radial y de los armónicos esféricos. La dependencia energética de $\phi_{l,m}$ se expande en series de Taylor hasta un valor de referencia energético $\epsilon_{\nu,l}$

$$\phi_{l,m}(\epsilon, \mathbf{r}) = \phi_{\nu,l,m}(\mathbf{r}) + (\epsilon - \epsilon_{\nu,l}) \dot{\phi}_{\nu,l,m}(\mathbf{r}) + \mathcal{O}((\epsilon - \epsilon_{\nu,l})^2), \quad (5.17)$$

donde $\phi_{\nu,l,m}(\mathbf{r}) = \phi_{l,m}(\epsilon_{\nu,l})$. El término $\dot{\phi}_{\nu,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \phi(\epsilon, \mathbf{r})}{\partial \epsilon} |_{\epsilon_{\nu,l}}$ es obtenido derivando la ecuación de Schrödinger con respecto a la energía

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) - \epsilon_{\nu,l} \right] \dot{\phi}_{\nu,l,m}(\mathbf{r}) = \phi_{\nu,l,m}(\mathbf{r}). \quad (5.18)$$

El paso siguiente es tomar una base regular como ondas planas, Gaussianas, o funciones de Henkel. Estas bases funcionales las llamaremos funciones envolventes $|\tilde{\xi}(\mathbf{r})\rangle$. En el interior de la región atómica ellas son reemplazadas por las ondas parciales y sus derivadas, de tal manera que la función de onda resultante $\xi(\mathbf{r})$ sea continua y diferenciable. La función envolvente tiene la forma

$$\xi(\mathbf{r}) = \tilde{\xi}(\mathbf{r}) - \sum_R \Theta_R(\mathbf{R}) \tilde{\xi}(\mathbf{r}) + \sum_{R,l,m} \Theta_R(\mathbf{R}) [\dot{\phi}_{\nu,R,l,m}(\mathbf{t}) a_{R,l,m,i} + \dot{\phi}_{\nu,R,l,m}(\mathbf{r}) b_{R,m,l,i}], \quad (5.19)$$

$\Theta_R(\mathbf{r})$ es la función paso que es la unidad al interior de la esfera de muffin-tin centrada en \mathbf{R} y cero en el resto del espacio. La esfera aumentada se encuentra centrada en el átomo y tiene un radio aproximado al radio covalente. Esta base solo describe los estados de valencia, los estados de la coraza se encuentran por la integración radial de la ecuación de Schrödinger al interior de la esfera de aumentación.

Los coeficiente $a_{R,l,m,i}$ y $b_{R,l,m,i}$ son obtenidos para cada $|\tilde{\xi}\rangle$ de la siguiente forma: la función envolvente se descompone en cada sitio atómico en esféricos armónicos multiplicados por funciones radiales

$$\tilde{\xi}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} u_{R,l,m,i}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_{l,m}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|). \quad (5.20)$$

Existen expansiones analíticas para $u_{R,l,m,i}$ en ondas planas, funciones de Henkel y base Gaussianas. La parte radial de las ondas parciales $\phi_{\nu,R,l,m}$ y $\dot{\phi}_{\nu,R,l,m}$ son ajustados a los valores y las derivadas de $u_{r,l,m,i}(|\mathbf{r}|)$ para hallar los valores de los coeficientes $a_{R,l,m,i}$ y $b_{R,l,m,i}$.

Si la base que se toma como ondas envolventes son las ondas planas, el método se llama aumento lineal de ondas planas (linear augmented plane wave LAPW). Tomando como base las funciones de Hankel, el método se conoce como orbitales lineales de muffin-tin (linear muffin tin orbital LMTO).

5.3. Método de Seudopotenciales

Losseudopotenciales fueron introducidos para:

1. Evitar describir los electrones de la coraza explícitamente.
2. Evitar las oscilaciones rápidas cerca al núcleo.

Para construir losseudopotenciales se comienza con el cálculo del funcional de la densidad de todos los electrones para un átomo esférico. Este cálculo puede realizarse de una forma eficiente en una cuadrícula radial, la cual genera los potenciales y funciones de onda $\phi_{l,m}(\mathbf{r})$ atómicos. Debido a la simetría radial de la función de onda, los diferentes números cuánticos magnéticos son idénticos.

Para las funciones de onda de valencia se construyenseudofunciones de onda $|\tilde{\phi}_{l,m}\rangle$. Estas son idénticas a las funciones de onda reales fuera de la región aumentada, la cual es llamada región de coraza en el contexto de la aproximación porseudopotencial.

Al interior de la región aumentada lasseudofunciones de onda no deben tener nodos y deben tener la misma norma que las funciones de onda reales, lo que significa que

$$\langle \tilde{\phi}_{l,m} | \tilde{\phi}_{l,m} \rangle = \langle \phi_{l,m} | \phi_{l,m} \rangle. \quad (5.21)$$

Un ejemplo de este procedimiento se encuentra ilustrado en la figura 5.2.

El potencial $u_l(\mathbf{r})$ puede ser reconstruido invirtiendo la ecuación de Schrödinger, quedando

$$u_l(\mathbf{r}) = \epsilon + \frac{1}{\tilde{\phi}_{lm}(\mathbf{r})} \cdot \frac{1}{2} \nabla^2 \tilde{\phi}_{lm}(\mathbf{r}), \quad (5.22)$$

esta inversión solo es posible si laseudofunción no tiene nodos.

Ahora si definimos elseudoHamiltoniano efectivo como:

$$\hat{H}_l = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_l^{ps}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{(\rho(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{XC}([\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}]), \quad (5.23)$$

donde $\mu_{XC}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc} / \delta \rho(\mathbf{r})$ es la derivada funcional del intercambio-correlación con respecto a la densidad electrónica. Losseudopotenciales v_l^{ps} se determinan tal que elseudoHamiltoniano produzca laseudofunción de onda

$$v_l^{ps}(\mathbf{r}) = u_l(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{((\tilde{\rho}(\mathbf{r}')) + \tilde{Z}(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu_{XC}([\rho(\mathbf{r})], \mathbf{r}). \quad (5.24)$$

A este proceso se le conoce como despantallamiento. $\tilde{Z}_R(\mathbf{r})$ es la densidad de carga del núcleo y los electrones de la coraza, la cual usualmente se encuentra centrada en el átomo y es una Gaussiana esférica normalizada a la carga del núcleo y a los electrones de la

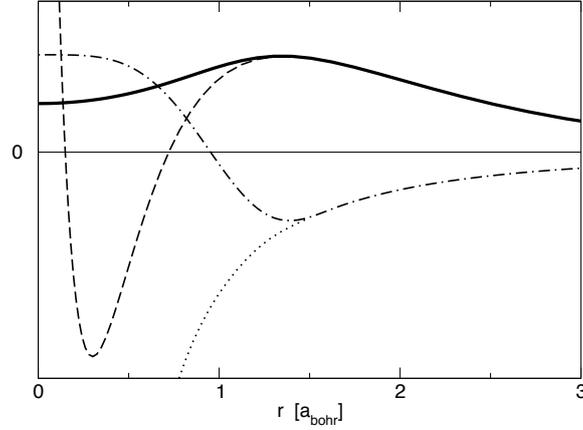


Figura 5.2: Ilustración del concepto de seudopotencial para la función de onda 3s del Si. Las líneas sólidas muestran la parte radial de la seudofunción de onda $\tilde{\phi}_{l,m}$. La línea cortada corresponde a la función de onda de todo el electrón $\phi_{l,m}$, en la que se puede apreciar una fuerte oscilación cuando el radio disminuye. la dependencia del seudopotencial para el momento angular u_l (línea cortada con puntos) se desvía del potencial para todo el electrón v_{ef} (línea punteada) al interior de la región de aumentación. Los datos fueron tomados de Fuchs et al. [122]

coraza. En esta aproximación $\tilde{Z}(\mathbf{r})$ no cambia con el potencial. La seudodensidad es construida a partir de las seudo funciones

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \tilde{\psi}_n^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}), \quad (5.25)$$

Para cada momento angular se obtienen diferentes potenciales. Con el fin de calcular los potenciales para la función de onda, estas deben ser descompuestas primero en su momento angular. Por tanto a cada componente se le aplica el seudopotencial v_l^{ps} que corresponde al valor de l , de esta manera podemos expresar el seudopotencial como una forma no local

$$v^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \bar{v}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{l,m} \left[Y_{l,m}(\mathbf{r}) [v_l^{ps}(\mathbf{r}) - \bar{v}(\mathbf{r})] \frac{\delta(|\mathbf{r}| - |\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}^2|} Y_{l,m}^*(\mathbf{r}') \right]. \quad (5.26)$$

El potencial local $\bar{v}(\mathbf{r})$ solo actúa en las componentes del momento angular que no son consideradas explícitamente en la parte no local, v_l^{ps} es la dependencia del momento angular en los seudopotenciales. Típicamente este es tomado de tal forma que cancele la mayoría de términos no locales y que tenga solo los momentos angulares relevantes físicamente.

El valor esperado del pseudopotencial es

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{v}^{ps} | \tilde{\psi} \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \tilde{\psi}^*(\mathbf{r}) v^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\psi}(\mathbf{r}') \quad (5.27)$$

La forma semi local del pseudopotencial dada en la ecuación 5.26 es computacionalmente cara, por tanto en la práctica se usa una forma separable del pseudopotencial [123, 124]

$$\hat{v}^{ps} \approx \sum_{i,j} \hat{v}^{ps} | \tilde{\phi}_i \rangle \left[\langle \tilde{\phi}_j | \hat{v}^{ps} | \tilde{\phi}_i \rangle \right]_{i,j}^{-1} \langle \tilde{\phi}_j | \hat{v}^{ps}. \quad (5.28)$$

La proyección de los armónicos esféricos usados en la forma semi local 5.26 es reemplazada por una proyección angular que depende de la función $\hat{v}^{ps} | \tilde{\phi}_i \rangle$. Los índices i, j son índices compuestos que contiene los sitios atómicos R , los números cuánticos del momento angular l, m y el índice α , este índice distingue ondas parciales con índices idénticos R, l, m , debido a que es posible más de una onda parcial por sitio y momento angular. Las ondas parciales son construidas como autoestados del pseudopotencial \hat{v}_l^{ps} para un conjunto de energías dado.

Se puede mostrar la identidad de la ecuación 5.28 aplicando una función de onda $|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i$ a ambos lados, si el conjunto de pseudoondas parciales $|\tilde{\phi}_i\rangle$ es completo en la ecuación 5.28, la identidad es exacta. La ventaja de esta separación es que el término $\langle \tilde{\phi} | \hat{v}^{ps}$ es tratado como una función, de tal manera que los valores esperados se reducen a una combinación simple de productos escalares $\langle \tilde{\phi}_i | \hat{v}^{ps} | \tilde{\psi} \rangle$.

La energía total el método de pseudopotencial es

$$E = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2} | \tilde{\psi}_n \rangle + E_{self} + \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{v}_{ps} | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[(\rho(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r}))(\rho(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}'))]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})], \quad (5.29)$$

la constante E_{self} es ajustada tal que la energía total del átomo sea la misma que el cálculo de toda la contribución electrónica (all-electron) y la del pseudopotencial.

La construcción del pseudopotencial garantiza la energías de una-partícula para los estados de valencia y la forma de la función de onda.

Mientras que el pseudopotencial ha sido probado con exactitud en una gran variedad de sistemas, no hay garantía que ellos reproduzcan los mismos resultados del cálculo de toda la contribución electrónica (all-electron), si ellos son usados en sólidos o moléculas. Las fuentes de error pueden ser divididas en dos clases:

1. Problema de transferibilidad de energías: Aún para el potencial de referencia atómico, las propiedades de dispersión son exactas para un rango de energías.

2. Problema de transferibilidad de carga: En una molécula o un cristal, los potenciales difieren del átomo aislado. El pseudopotencial estrictamente hablando solo es valido para átomos aislados.

5.4. Método del proyector de onda aumentada

La idea principal de método del proyector de onda aumentada (projector augmented wave method PAW) consiste en mapear la función de onda verdadera a una función de onda auxiliar que es numericamente conveniente, se espera que esta función de onda suave tenga una convergencia rápida en la expansión de ondas planas. Con esta transformación es posible expandir la función de onda auxiliar a una base conveniente como la base de ondas planas y evaluar todas las propiedades físicas después de reconstruir la relación del sistema auxiliar con la función de onda física (verdadera).

Denotemos la función de onda de una partícula como $|\psi_n\rangle$ y las funciones de onda auxiliares como $|\tilde{\psi}_n\rangle$, donde la tilde se refiere a la representación de la pseudofunción de onda auxiliar y la n indica los estados de una partícula y contiene: un índice de banda, un punto k y un índice de espín. La transformación del sistema auxiliar al sistema físico se denota por $\hat{\mathcal{T}}$

$$|\psi_n\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (5.30)$$

Si expresamos la ligadura del funcional F de la ecuación 5.12 en términos de la función de onda auxiliar obtenemos

$$F \left[\{ \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_n\rangle \}, \{ \lambda_{m,n} \} \right] = E \left[\{ \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_n\rangle \} \right] - \sum_{n,m} \left[\langle \tilde{\psi}_n | \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathcal{T}} | \tilde{\psi}_m \rangle - \delta_{n,m} \right] \lambda_{m,n}. \quad (5.31)$$

Aplicando el principio variacional con respecto a la función de onda auxiliar se llega a

$$\hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{H} \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle = \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle \epsilon_n, \quad (5.32)$$

donde obtenemos una función del tipo de Schrödinger, con el Hamiltoniano de la forma $\hat{\hat{H}} = \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{H} \hat{\mathcal{T}}$. Si queremos calcular los valores esperados de los operadores, estos pueden ser expresados en el sistema auxiliar o en el real como

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{A} \hat{\mathcal{T}} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (5.33)$$

En la representación de la función de onda auxiliar el operador queda escrito en la forma $\hat{\hat{A}} = \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{A} \hat{\mathcal{T}}$, que solo se cumple para los electrones de valencia.

El operador \mathcal{T} debe modificar la función de onda auxiliar en cada región atómica de tal manera que la función de onda resultante tenga la estructura correcta. Entonces este

operador debe ser escrito como una identidad más una suma de contribuciones atómicas $\hat{\mathcal{S}}_R$

$$\hat{\mathcal{T}} = \hat{1} + \sum_R \hat{\mathcal{S}}_R, \quad (5.34)$$

para cada átomo, $\hat{\mathcal{S}}_R$ adiciona la diferencia entre las funciones de onda reales y auxiliares. El termino local $\hat{\mathcal{S}}_R$ se define a partir de las funciones de onda $|\phi_i\rangle$ que son soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo aislado. Este conjunto de ondas parciales $|\phi_i\rangle$ servirán como conjunto base cerca del núcleo y todas las funciones de onda relevantes para la parte de valencia pueden ser expresadas como una superposición de ondas planas con coeficientes aun desconocidos

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{i \in R} \psi_i(\mathbf{r}) c_i, \quad (5.35)$$

para $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| < r_{c,R}$, con $i \in R$ indicando que las ondas pertenecen al sitio R . Debido a que las ondas de la coraza no se extienden en las vecindades del átomo estas deben ser tratadas de una forma diferente. Para describir estas funciones se realiza la aproximación de corazas congeladas (frozen core) que consiste en tomar la densidad y la energía de los átomos aislados. La transformación \mathcal{T} deberá producir solamente funciones de onda ortogonales a los electrones de la coraza, mientras que los electrones de la coraza son tratados separadamente. Por tanto, el conjunto de ondas parciales $|\phi_i\rangle$ que incluye solamente los estados de valencia deben ser ortogonales a las funciones de onda de los átomos de la coraza.

Para cada función de onda parcial escogemos una función de onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$, de tal manera que cumpla

$$|\phi\rangle = (\hat{1} + \hat{\mathcal{S}}_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \text{ para } i \in R, \quad (5.36)$$

$$\hat{\mathcal{S}}_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (5.37)$$

define la contribución local de \mathcal{S}_R al operador transformación. Debido a que $\hat{1} + \hat{\mathcal{S}}_R$ debe cambiar la función de onda de forma local, se requiere que la función de onda parcial y su contraparte auxiliar sean idénticas mas allá de un radio $r_{c,R}$

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \text{ para } i \in R \text{ y } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| > r_{c,R}. \quad (5.38)$$

Debido a que las ondas parciales ya no son necesariamente estados ligados y por tanto no son renormalizables a menos que sean truncadas más allá de un radio $r_{c,R}$. El método de PAW es formulado de tal forma que el resultado final no dependa del lugar donde las ondas parciales sean truncadas, siempre y cuando este truncamiento no sea muy cerca al núcleo.

Para aplicar el operador transformación a una función de onda arbitraria, necesitamos expandir la función de onda auxiliar en funciones de onda parciales auxiliares

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) c_i = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \text{ para } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_{c,R}, \quad (5.39)$$

donde $|\tilde{p}_i\rangle$ son las funciones proyectoras, estas funciones prueban el carácter local de la función de onda auxiliar en la región atómica. A partir de la ecuación anterior se deduce que

$$\sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1, \quad (5.40)$$

la cual es válida al interior de $r_{c,R}$, además se puede demostrar que para que una onda $|\tilde{\psi}\rangle$ sea expresada localmente por la función de onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}\rangle$, si

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \text{ para } i, j \in R. \quad (5.41)$$

Estos proyectores son los que deben ser ortogonales a las funciones onda parciales y no entre ellas. Combinando las ecuaciones 5.37 y 5.39 podemos aplicar \hat{S}_R a las funciones auxiliares

$$\hat{S}|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{i \in R} \hat{S}_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \sum_{i \in R} (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (5.42)$$

por tanto el operador transformación queda expresado como

$$\hat{T} = \hat{1} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|, \quad (5.43)$$

donde la suma corre sobre todas las ondas parciales de los átomos. La función de onda real puede ser expresada como

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle), \quad (5.44)$$

con

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (5.45)$$

$$|\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (5.46)$$

En la figura 5.3 se muestra la descomposición de la ecuación 5.44 para el enlace $p - \sigma$ de la molécula Cl_2 .

La ecuación 5.3 puede ser entendida si partimos el espacio en dos regiones:

1. Lejos de los átomos las funciones de onda parciales de acuerdo a la ecuación son idénticas, lo que hace que $\psi(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}(\mathbf{r})$

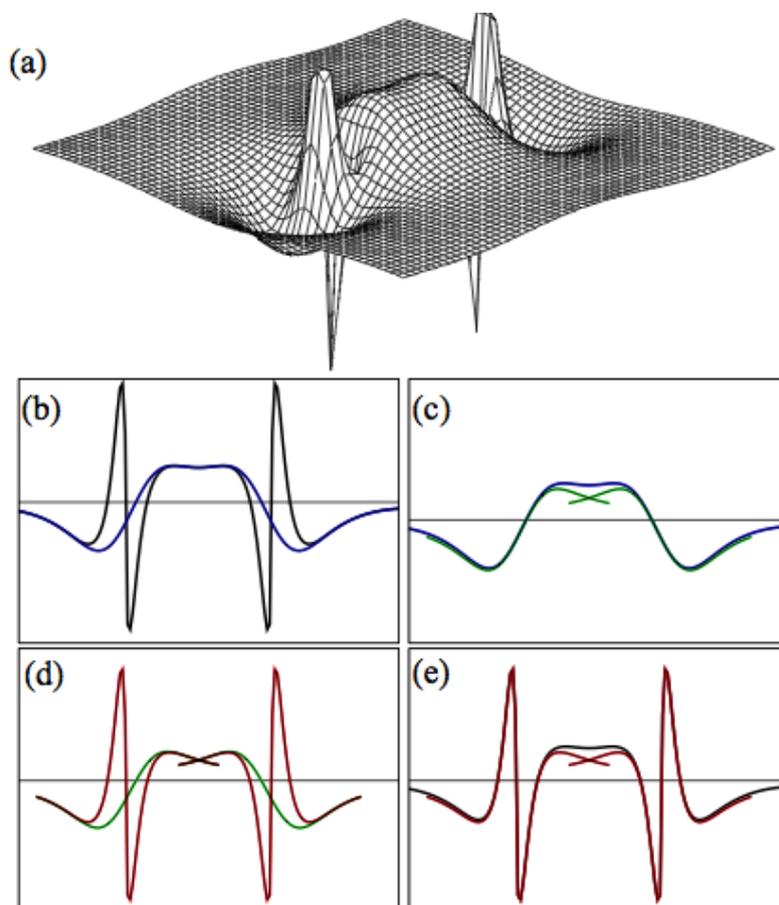


Figura 5.3: (a) Enlace orbital $p - \sigma$ de la molécula Cl_2 y la descomposición en función de la onda auxiliar y las dos expansiones en cada centro. (b) Muestra la función de onda real y auxiliar, (c) muestra la expansión de la función de onda parcial y auxiliar, (d) la expansión de las dos ondas parciales y (e) la expansión de la función de onda real y su onda parcial [125]

2. Cerca al átomo R , las funciones de onda auxiliares tienen su expansión a un centro idéntico de acuerdo a la ecuación 5.39, esto significa que $\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_R^1(\mathbf{r})$ y por tanto

la función de onda verdadera $\psi(\mathbf{r})$ es idéntica a $\psi_R^1(\mathbf{r})$, las cuales se encuentran construidas con la estructura nodal apropiada .

De acuerdo a la ecuación 5.43 los valores esperados pueden ser obtenidas por reconstrucción de las funciones de ondas verdaderas o directamente de las funciones de ondas auxiliares

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \quad (5.47)$$

$$= \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{T}^\dagger \hat{A} \hat{T} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (5.48)$$

los f_n son las ocupaciones de los estados de valencia y N_c el número de estados en la coraza. La primera suma corre sobre los estados de valencia y la segunda sobre los estados de la coraza $|\phi_n^c\rangle$.

Si descomponemos los elementos matriciales para una función de onda en sus contribuciones individuales de acuerdo a la ecuación 5.44 se obtiene

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) | \hat{A} | \tilde{\psi} + \sum_{R'} (\psi_{R'}^1 - \tilde{\psi}_{R'}^1) \rangle \quad (5.49)$$

$$= \underbrace{\langle \tilde{\psi} | \hat{A} | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R \left(\langle \psi_R^1 | \hat{A} | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_R^1 \rangle \right)}_{\text{parte1}} \quad (5.50)$$

$$+ \underbrace{\sum_R \left(\langle \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1 \rangle + \langle \tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 \rangle \right)}_{\text{parte2}} \quad (5.51)$$

$$+ \underbrace{\sum_{R \neq R'} \langle \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \psi_{R'}^1 - \tilde{\psi}_{R'}^1 \rangle}_{\text{parte3}} \quad (5.52)$$

Sola la primera parte de la ecuación 5.49 es evaluada explícitamente, mientras que la segunda y la tercera parte son despreciadas, debido a que desaparecen para operadores locales y para expansiones de onda parciales convergidas, esto es: La función $\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1$ desaparece por construcción más allá de la región de aumentación, debido a que las ondas parciales más allá de esta región son idénticas. La función $\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1$ desaparece al interior de su región de aumentación, si la expansión de ondas parciales es convergida. No hay regiones en el espacio donde $\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1$ y $\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1$ sean simultáneamente diferentes de cero. Similarmente $\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1$ en diferentes sitios nunca son simultáneamente diferentes de cero en la misma región del espacio. Por tanto el segundo y el tercer término de la ecuación

son cero para operadores como el operador energía cinética y el operador de proyección en el espacio real $|r\rangle\langle r|$, los cuales son los encargados de producir la densidad electrónica.

Para operadores no locales la parte 2 y 3 de la ecuación 5.49 deben ser consideradas de forma explícita. La ecuación 5.47 se puede escribir teniendo en cuenta 5.49 como

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \left(\langle \tilde{\psi}_n | \hat{A} | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | \hat{A} | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_n^1 \rangle \right) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \quad (5.53)$$

$$= \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{A} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \tilde{\phi}_n^c | \hat{A} | \tilde{\phi}_n^c \rangle \quad (5.54)$$

$$+ \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \right) \quad (5.55)$$

$$- \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | \hat{A} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \tilde{\phi}_n^c | \hat{A} | \tilde{\phi}_n^c \rangle \right) \quad (5.56)$$

Con \mathbf{D} la matriz densidad de un centro definida como:

$$D_{i,j} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_j \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_j \rangle. \quad (5.57)$$

Los estados auxiliares de la coraza $|\tilde{\phi}_c\rangle$ nos permite ajustar las funciones de onda de la coraza con la parte de ondas planas, asegurando que la contribución de las ondas parciales se cancelan exactamente más allá de r_c . estos son idénticos a los estados de la coraza pero son suaves en la parte del ajuste, por tanto no se requiere que las funciones de onda sean normalizadas. La densidad de electrones se puede escribir como:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + \sum_R (n_R^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}_R^1(\mathbf{r})) \quad (5.58)$$

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \tilde{\psi}_n^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + \tilde{n}_c(\mathbf{r}) \quad (5.59)$$

$$n_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + n_{c,R}(\mathbf{r}) \quad (5.60)$$

$$\tilde{n}_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \tilde{n}_{c,R}(\mathbf{r}). \quad (5.61)$$

$n_{c,R}$ es la densidad de la coraza del átomo correspondiente y $\tilde{n}_{c,R}$ es la densidad auxiliar de la coraza, la cual es idéntica a $n_{c,R}$ fuera de la región atómica y suave al interior.

Para el operador potencial electrostático existe una singularidad en el origen, por tanto los elementos matriciales de este operador en la base de funciones de onda auxiliares convergen muy lentamente cerca del origen. Este problema puede ser resuelto adicionando un cero inteligentemente, eligiendo un operador \tilde{v} al interior de la región atómica y usando la identidad entre la función de onda auxiliar y su propia expansión en ondas parciales

$$0 = \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{v} | \tilde{\psi}_n \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | \tilde{v} | \tilde{\psi}_n^1 \rangle, \quad (5.62)$$

es posible tomar el operador \tilde{v} de tal manera que cancele el problema del operador electrostático, adicionando \tilde{v} a la parte de ondas planas y los elementos matriciales con expansión en un centro, la convergencia de las ondas planas puede ser alcanzada sin afectar el resultado.

Finalmente la energía total puede ser dividida en tres partes

$$E \left[\{|\tilde{\psi}_n\rangle\}, \{R_R\} \right] = \tilde{E} + \sum_R \left(E_R^1 - \tilde{E}_R^1 \right), \quad (5.63)$$

la parte de ondas planas de \tilde{E} contiene solo funciones suaves y es evaluada en una malla espaciada igualmente en el espacio real y el recíproco. Esta es la parte que más tiempo lleva computacionalmente y es similar a la expresión de la energía en el método de pseudopotencial

$$\tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{p}^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\left(\tilde{n}(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r}) \right) \left(\tilde{n}(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}') \right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.64)$$

$$+ \int d\mathbf{r} \bar{v}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}) + E_{xc}[\tilde{n}]. \quad (5.65)$$

$\tilde{Z}(\mathbf{r})$ es el momento angular que depende de la densidad de la coraza, como fue descrita anteriormente. El resto de términos pueden ser evaluados en una malla radial en una expansión de armónicos esféricos y la estructura nodal de las funciones de onda es descrita propiamente en una red radial logarítmica la cual se puede hacer muy fina cerca al núcleo,

$$E_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | \hat{p}^2 | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | \hat{p}^2 | \phi_n^c \rangle \quad (5.66)$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\left(n^1(\mathbf{r}) + Z(\mathbf{r}) \right) \left(n^1(\mathbf{r}') + Z(\mathbf{r}') \right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n^1] \quad (5.67)$$

$$\tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \tilde{\phi}_n^c | \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2} | \tilde{\phi}_n^c \rangle \quad (5.68)$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n}^1(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})) (\tilde{n}^1(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\tilde{n}^1] \quad (5.69)$$

$$+ \int d\mathbf{r} \bar{v}(\mathbf{r}) \tilde{n}^1(\mathbf{r}). \quad (5.70)$$

Algunas de las ventajas de PAW con respecto al método de pseudopotencial son:

- El pseudopotencial es construido a partir del átomo aislado y esto no garantiza que sea exacto para la molécula, en cambio para el método de PAW no depende del sistema de referencia, debido a que este utiliza todo el potencial y la densidad del sistema.
- La construcción del pseudopotencial requiere determinar un número de parámetros, cuya escogencia es crítica para el resultado, en PAW también se deben tomar una serie de parámetros, pero su escogencia no influye en la convergencia del resultado.

Parte III

Resultados

6

Propiedades Estructurales y Dinámicas del Vidrio Metálico $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$

Existen varios experimentos para caracterizar la aleación binaria $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x$, tales como: la medición de los primeros vecinos de diferentes concentraciones mediante rayos X y EXAFS [126],[127],[128]; la evolución estructural del sistema mediante microscopía electrónica por transmisión [129], que sugiere que la plasticidad observada en $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ es producida por la cristalización parcial del material; y por medio de la dispersión inelástica de neutrones, Suck et al. [130] calculó el factor de estructura dinámica y la distribución de frecuencias a temperatura ambiente.

Debido a que las aleaciones binarias son más sencillas de modelar, esto hace que el sistema Cu-Zr sea un sistema atractivo de estudiar teóricamente. Simulaciones de dinámica molecular usando el potencial de átomo embebido han identificado en este sistema el orden icosaedral usando los índices de Voronoy [131, 132, 133], lo cual como pudimos ver en el capítulo 1, da un muy buen entendimiento de las propiedades estructurales y mecánicas de los vidrios metálicos. Simulaciones usando un potencial de átomo embebido introduciendo más sofisticación en su construcción, donde los datos de difracción para la fase amorfa de $\text{Cu}_{64,5}\text{Zr}_{35,5}$ son usados para el ajuste de dicho potencial [134], muestran que la función de distribución de pares se encuentran en acuerdo con las anteriores propuestas de potenciales de átomo embebido, pero difieren en los coeficientes de difusión y en el módulo volumétrico (bulk modulus).

Finalmente en simulaciones de dinámica molecular ab-initio se encuentra un orden icosaedral en el sistema amorfo como en el caso de la simulación clásica [135, 136]. En estos trabajos también se calculan la función correlación de pares del sistema Cu-Zr, los cuales están acordes a lo datos experimentales.

Aunque este material es de suma importancia para entender las propiedades mecánicas y estructurales en los vidrios metálicos, existen pocos estudios de la estructura y la

dinámica de este material. El objetivo de este capítulo será estudiar las propiedades estructurales y dinámicas del sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en los estados cristalinos, líquido y amorfo a nivel atómico. Para hacer esto usaremos una simulación en dinámica molecular clásica con un potencial empírico, también usaremos el análisis de vecinos comunes para examinar metódicamente y en detalle la estructura del estado amorfo con el fin de identificar el orden local del sistema. Esta sección se encuentra organizada con una breve descripción del método computacional, una sección de los resultados obtenidos para los diferentes estados del sistema y un análisis de las diferentes propiedades estructurales y dinámicas obtenidas a partir de la simulación.

6.1. Procedimiento Computacional

Para esta simulación hemos tomado el potencial de muchos cuerpos de Rosato et al.[80], el cual describimos en el capítulo 3, sección 3.1.3. La simulación se realizó en un ensamble microcanónico. Se usó como volumen de partida la estructura cristalina $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ con un valor de 37.8 nm^3 [81] manteniendo la presión $\approx 0 \text{ GPa}$. La simulación se realizó siguiendo los siguientes tres pasos:

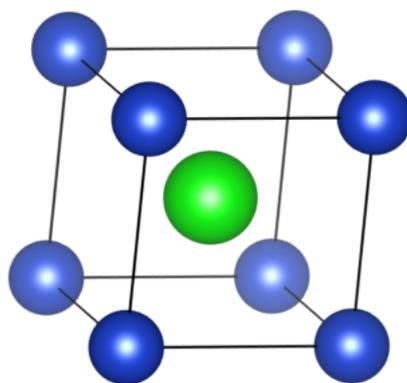


Figura 6.1: Estructura B2 para la estructura cristalina CuZr , la esfera verde denota el átomo de Cu y las esferas azules el Zr.

1. Con el fin de obtener las fases cristalina, líquida y amorfa, tomamos como sistema inicial, la estructura cristalina B2 (grupo espacial Pm-3m) con parámetro de red $a = 3.256 \text{ \AA}$, y las posiciones del Cu y Zr situados en el origen y $(1/2, 1/2, 1/2)$ respectivamente, como se muestra en la figura 6.1. A partir de esta estructura cristalina construimos una supercelda de 2000 átomos y a partir de esta reemplazamos 80 átomos de Cu por Zr de forma aleatoria, obteniendo la aleación $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ y finalmente ajustamos el volumen de la celda a la densidad de 5.79 gr/cm^3 , como se muestra en la figura 6.2.

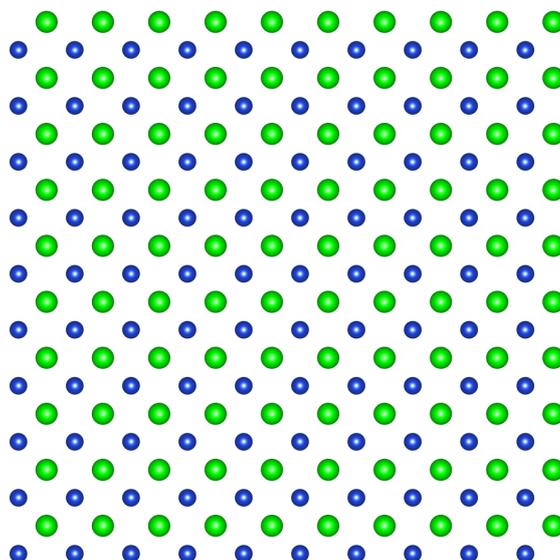


Figura 6.2: Configuración inicial de partida para la simulación de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$, la celda de simulación consta de 2000 átomos.

2. Se calentó el material desde una temperatura inicial de 300 K hasta 3000 K, realizando dos controles de temperatura, los cuales se realizaron escalando la temperatura durante $5000 \Delta t$ ($\Delta t = 10^{-15}$ s) y relajando el sistema durante $15000 \Delta t$.
 - Para el primer control de temperatura, cambiamos la temperatura a una razón de $0.34 \text{ K}/\Delta t$
 - Luego la última configuración obtenida a 2000 K es calentada a una razón de $0.2 \text{ K}/\Delta t$, obteniendo de esta forma la temperatura de 3000 K.
3. Finalmente enfriamos el sistema desde 3000 K hasta una temperatura de 300 K a una razón de $0.05 \text{ K}/\Delta t$.

El proceso de cocido antes descrito, lo podemos observar en las figuras 6.4 y 6.3, las cuales tienen algunos de los controles realizados en el sistema. Se observa en el control de temperatura una variación de la temperatura debido a que no es posible fijar completamente la temperatura en este tipo de ensamble. Para la temperatura cristalina vemos una variación de la temperatura de $\pm 5 \text{ K}$, luego al aumentar la temperatura a 2000 K y 3000 K, la variación de la temperatura es de $\approx \pm 100 \text{ K}$, ya que el sistema tiene una mayor variación en la energía cinética de las partículas y finalmente al disminuir la temperatura hasta 300 K, obtenemos nuevamente un sistema sólido con disminución en la variación de la energía cinética, representada en la variación de $\pm 10 \text{ K}$ en la temperatura del sistema

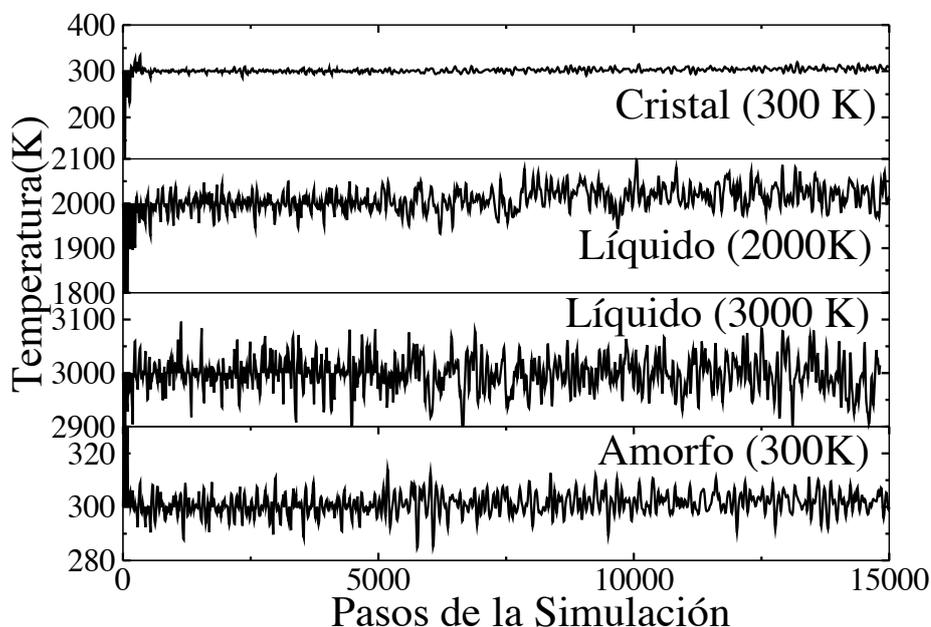


Figura 6.3: Gráficas de temperatura del proceso de recocido para la fase $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$, donde se aprecia que la temperatura sufre mayores variaciones en la fase líquida que en la fase sólida.

final. Con respecto a la variación de la presión es claro de la figura 6.4 que la variación de la presión nunca fue mayor de 0.5 GPa y su variación fue de ± 0.02 GPa, esto gracias a los diferentes ajustes del volumen del sistema que se deben hacer para mantener una presión menor a 1 GPa, que es la presión máxima que puede soportar este sistema en sus estados líquidos y sólidos sin que exista un cambio de fase debido a la presión. Finalmente se obtuvo una estructura amorfa a la temperatura de 300 K, como se puede apreciar en la figura 6.5, se nota una clara diferencia entre la celda cristalina a 300 K y la celda después del recocido a 300 K, debido a que en el proceso de cocido, el sistema fue a una configuración desordenada como es el estado líquido y luego la temperatura fue súbitamente disminuida, de manera que el sistema no alcanzó su cristalización y la estructura quedó desordenada (fase amorfa) como se observa en la figura 6.5.

La simulación molecular se realizó con el código DLPOLY [137] y todas las gráficas fueron elaboradas con el código de las palmeras molecular dynamics [84]. En las siguientes secciones describiremos los resultados de estas simulaciones.

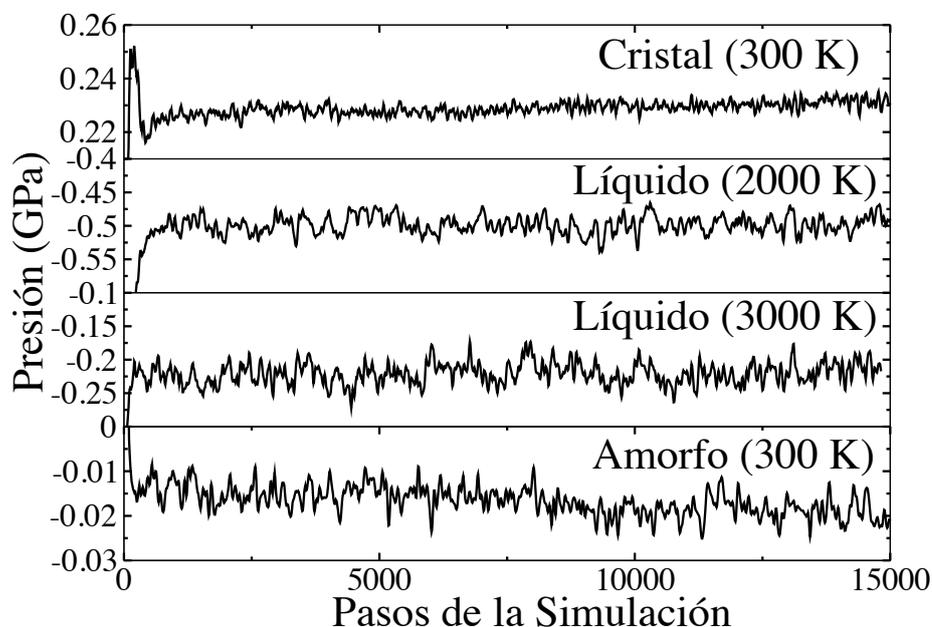


Figura 6.4: Gráficas de Presión del proceso de recocido para la fase $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$, donde la presión se mantuvo siempre a una presión menor a 1 GPa.

6.2. Cristal

La simulación comenzó con la estructura desordenada $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ obtenida a partir de la fase B2 de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ (como se describió en el procedimiento computacional). La figura 6.6 (a)-(c) presenta la función de correlación de pares, para una temperatura de aproximadamente 300 K. Se observan típicos picos de la estructura B2 en 3.18 Å para Zr-Zr, 2.76 Å para Cu-Zr y 3.22 Å para Cu-Cu. También observamos para la función correlación de pares que las posiciones de los primeros vecinos se encuentran ocupados por átomos de diferentes especies y las posiciones de los segundos vecinos se encuentran ocupados por átomos de la misma especie.

El cálculo de la distribución angular se muestra en la figura 6.6(d)-(i). Para el cálculo de la distribución angular tomamos como distancias de corte 3.7 Å, 3.5 Å y 3.92 Å para Zr-Zr, Cu-Zr y Cu-Cu, respectivamente. Esta distancia de corte se toma a partir del punto donde aproximadamente termina el primer pico de la función de correlación de pares. Los ángulos que forman los enlaces Cu-Zr-Cu y Zr-Cu-Zr tienen dos picos iguales

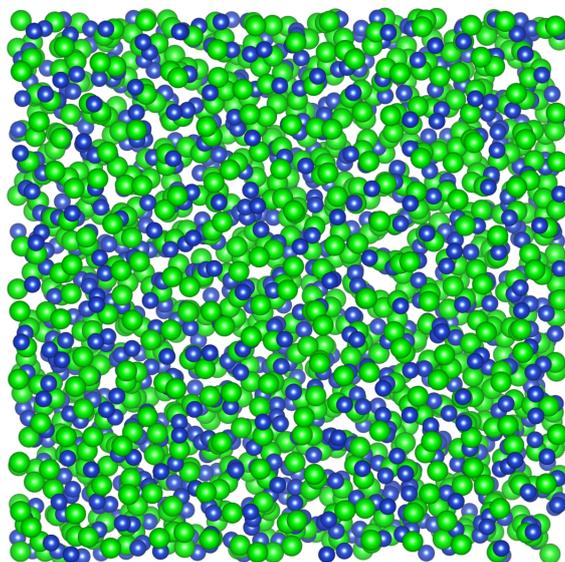


Figura 6.5: Configuración final del sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$.

en 70° y 110° . También observamos picos característicos de la fase B2 en la distribución angular del Cu-Cu-Cu y Zr-Zr-Zr en 90° y 175° . Finalmente para la distribución angular de Cu-Cu-Zr y Cu-Zr-Zr se observan picos de 54° and 125° .

En el análisis del número de coordinación, tomamos en todos los casos un radio de corte de 4.0 \AA , el cual es extraído del primer mínimo de la función correlación $g(r)$. En la figura 6.6(a)-(d) se muestra que el Cu tiene cinco vecinos con el Cu y ocho vecinos con el Zr. En el caso del Zr, se obtiene siete vecinos con el Zr y siete vecinos con el Cu. Finalmente en la figura 6.8 se muestra el cálculo de la densidad de estados vibracionales $D_\alpha(\omega)$ ($\alpha=\text{Cu}, \text{Zr}$). Los mayores picos de la $D(\omega)$ se da a las frecuencias de 12 THz y 14 THz para el Cu y Zr, respectivamente. Estos picos se encuentran acorde a los reportados experimentalmente por Fujiwara et al. [128] para el sistema $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.

6.3. Líquido

Alrededor de los 2000 K los picos de la función de distribución de pares de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ se ensanchan. En la Figura 6.9 (a)-(c) se muestra la estructura de la fase líquida del sistema. Por ejemplo la $g(r)_{\text{Cu-Cu}}$ muestra un pico para su primer vecino a una distancia de 2.6 \AA , que es muy cercana al valor del Cu líquido [138]. Observamos que los átomos de la misma especie Cu-Cu y Zr-Zr, sufren un desplazamiento a la izquierda con respecto al $g(r)$ de su fase cristalina. Además se nota una preferencia de los átomos de Cu a estar más cerca entre ellos. La distribución angular en el estado líquido se muestra en la

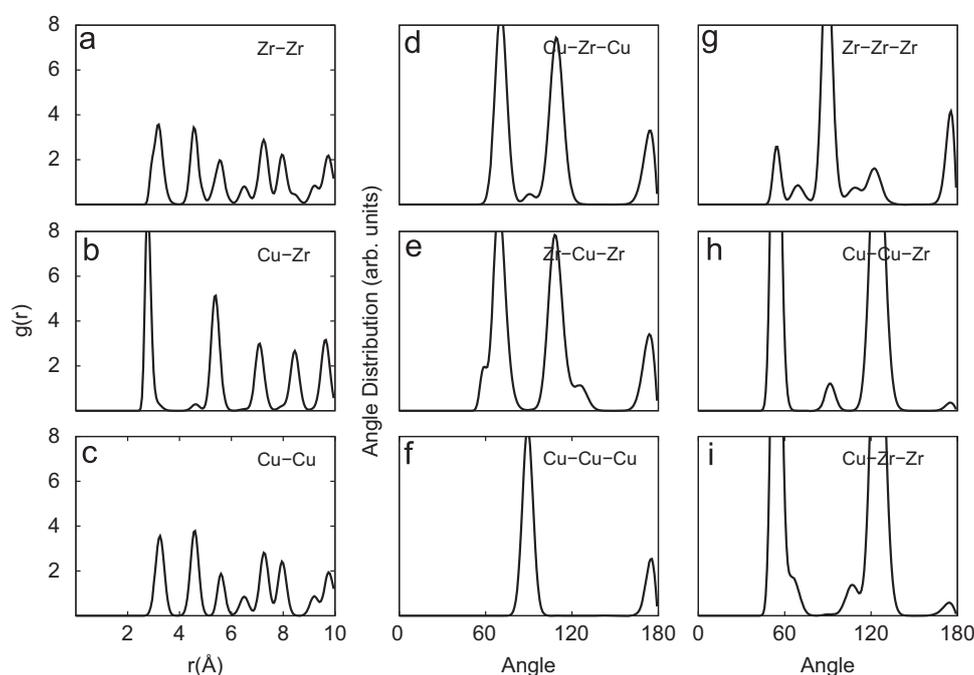


Figura 6.6: (a)-(c) función de correlación de pares para la fase cristalina de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$: los primeros picos se encuentran localizados (a) 3.18 Å para Zr-Zr, (b) 2.76 Å para Cu-Zr y (c) 3.22 Å for Cu-Cu. (d)-(i) Distribución angular calculada para la fase cristalina: los picos principales se encuentran localizados en (d) 70° y 110° para Cu-Zr-Cu y (e) Zr-Cu-Zr, (f) 90° y 175° para Cu-Cu-Cu y (g) Zr-Zr-Zr. Finalmente, (h) 54° y 125° para Cu-Cu-Zr y (i) Cu-Zr-Zr .

figura 6.9(d)-(i), esta fue calculada usando un radio de corte de de 4.7 Å, 4.0 Å y 3.7 Å para Zr-Zr, Cu-Zr y Cu-Cu, respectivamente. Esta distancia de corte se toma a partir del punto donde aproximadamente termina el primer pico de la función de correlación de pares. Los picos principales están localizados en 58° y 114° para Cu-Zr-Cu, 70° y 110° para Zr-Cu-Zr, 58° y 110° para Cu-Cu-Cu y Zr-Zr-Zr, y finalmente 55° y 110° para Cu-Cu-Zr y Cu-Zr-Zr. Si comparamos la fase líquida con la cristalina, observamos que el primero y segundo pico en la fase líquida para Cu-Zr-Cu y Zr-Cu-Zr no son los mismos que en la fase cristalina, estos se encuentran desplazados por 12° y 4°, respectivamente. También se encontró un desplazamiento hacia la derecha de los primeros picos de Cu-Cu-Cu y Zr-Zr-Zr con respecto a la fase cristalina de 32°. En el caso de Cu-Cu-Zr, se da un desplazamiento hacia la derecha del primer pico de 1° y un desplazamiento hacia la izquierda de 15° para el segundo pico. Finalmente para el Cu-Zr-Zr observamos que el primer pico está localizado aproximadamente en el mismo ángulo que la fase cristalina.

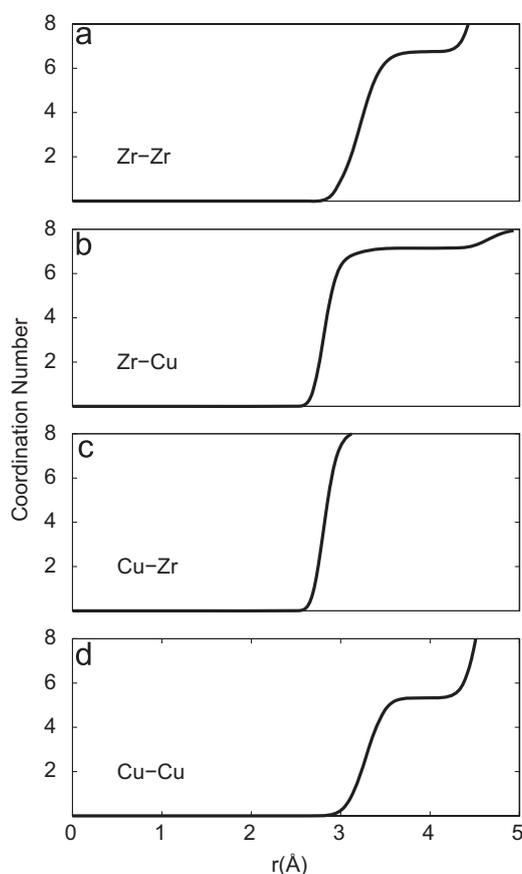


Figura 6.7: Cálculo del número de coordinación (CN) para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase cristalina. (a) Zr-Zr (CN = 7), (b) Zr-Cu (CN = 7), (c) Cu-Zr (CN=8), y (d) Cu-Cu (CN=5).

El número de coordinación se muestra en la figura 6.10(a)-(d). Observamos una falta de localización de los vecinos, por tanto se puede concluir que el sistema se encuentra en su estado líquido.

En la figura 6.11, presentamos el cálculo del coeficiente de difusión para Cu y Zr, cuyos valores son 0.061 y $0.051 \text{ \AA}^2/\text{fs}$, respectivamente. Se observa que el Cu tiene un mayor coeficiente de difusión que el Zr, lo que significa que los átomos de Cu tienen mayor movilidad que los átomos de Zr. Esta diferencia de coeficientes de difusión puede ser explicada a partir de la función de distribución de pares del Cu-Cu en su fase cristalina, ya que este par es desplazado hacia la izquierda con respecto a los pares de Cu-Zr y Zr-Zr en el estado líquido.

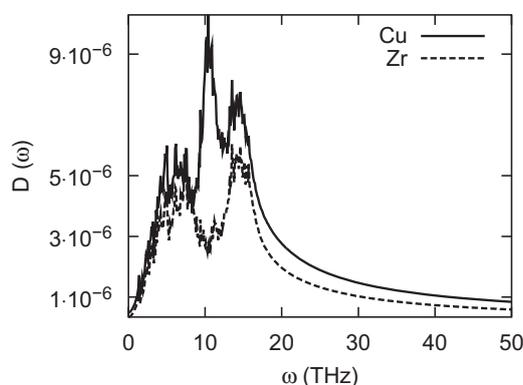


Figura 6.8: Cálculo de la densidad de estados vibracionales para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase cristalina. Las líneas sólidas representan la densidad parcial de los estados vibracionales para el Cu y las líneas discontinuas la densidad parcial de los estados vibracionales del Zr.

6.4. Amorfo

Las figuras 6.12(a)-(c) muestra el cálculo de la función correlación de pares para el estado amorfo de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ a una temperatura de 300 K. Podemos observar las características del orden de corto alcance, donde los picos se ensanchan más que la fase cristalina. Los segundos, terceros y demás picos en $g(r)_{\text{Zr-Zr}}$, $g(r)_{\text{Cu-Zr}}$ y $g(r)_{\text{Cu-Cu}}$ se esparcieron casi totalmente, mostrando la formación de la fase amorfa. Por otra parte, el primer pico de Cu-Zr se encuentra en 2.7 Å el cual es muy agudo comparado con los pares de Cu-Cu y Zr-Zr en 2.6 Å y 3.1 Å, respectivamente. Esto sugiere una interacción preferencial entre los átomos de Cu y Zr para este sistema.

Las características de la estructura local para este vidrio metálico son comparadas en la tabla 6.1,

donde se reportan datos experimentales obtenidos por rayos X y EXAFS a temperatura ambiente [131, 127]. De la tabla 6.1 el primer pico de la función de distribución de pares presentan unas pequeñas diferencias como: el par calculado de Cu-Cu difiere en 2,7% de la medida hecha por los rayos X para $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ y 2,3% con respecto al primer pico medido por EXAFS a la misma concentración. Para los otros pares tenemos que el Cu-Zr difiere en 0,4% y 0,7%, y Zr-Zr difiere en 1,6% and 1,3% para las medidas de rayos X y EXAFS respectivamente. Igualmente comparamos nuestros resultados con los reportados por Mendeleev et al. [134] para el $\text{Cu}_{64,5}\text{Zr}_{35,5}$ y Duan et al. [81] para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$, donde se observa que el primer pico de la función de distribución de pares se encuentran acordes a nuestros resultados.

La función de distribución angular se muestra en las figuras 6.12(d)-(i). Se observa

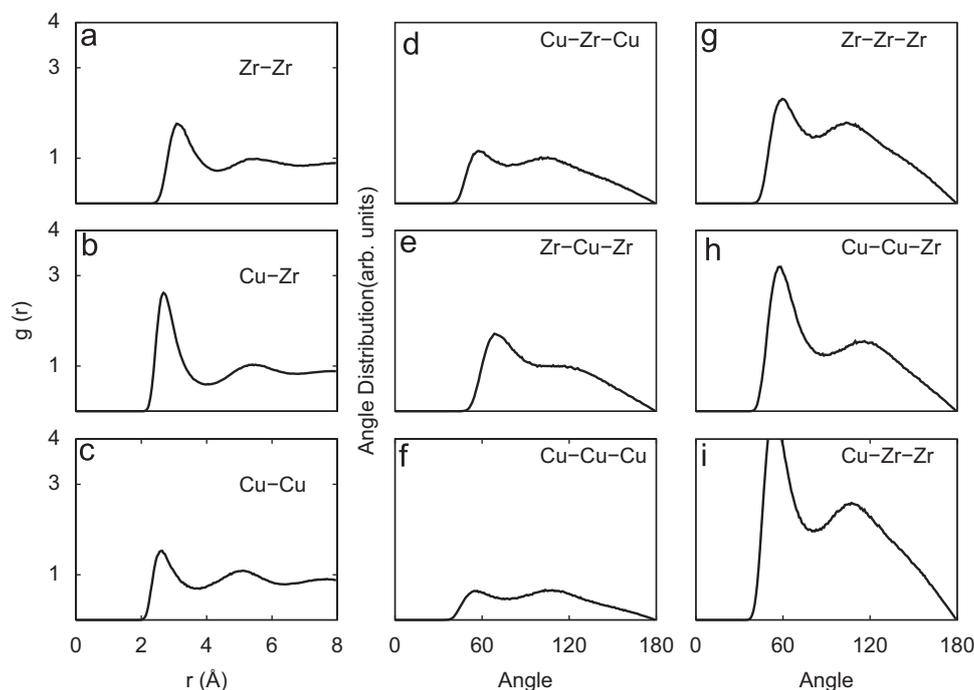


Figura 6.9: (a)-(c) Cálculo de la función correlación de pares para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase líquida: dos picos principales están ubicados en (a) 3.1 Å y 5.5 Å para Zr-Zr, (b) 2.7 Å y 5.2 Å para Cu-Zr, finalmente (c) 2.6 Å y 5 Å para Cu-Cu. (d)-(i) Cálculo de distribución angular para la fase líquida: los picos principales están localizados en (d) 58° y 114° para Cu-Zr-Cu, (e) 70° y 110° para Zr-Cu-Zr, (f) 58° y 110° para Cu-Cu-Cu y (g) Zr-Zr-Zr. Finalmente, (h) 58° y 110° para Cu-Cu-Zr y (i) Cu-Zr-Zr.

que la distribución angular se ensancha más que la fase cristalina, además se puede observar que los casos más pronunciados son: Cu-Cu-Cu y Zr-Zr-Zr. Nuestros resultados son comparables con Medeleev et al. [139] para el $\text{Cu}_{64,5}\text{Zr}_{35,5}$ y los resultados *ab-initio* reportados por Wang et al. [135] para $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, donde la distribución angular calculada para Cu-Zr-Cu, Zr-Cu-Zr, Cu-Cu-Cu y Zr-Zr-Zr se encuentra acorde con resultados reportados por estos autores.

El número de coordinación para la estructura amorfa se muestra en las figuras 6.13(a)-(d), donde podemos observar picos para los pares Zr-Zr, Zr-Cu, Cu-Zr y Cu-Cu, cuyo valores calculados son: 8.07, 6.57, 7.72 y 3.2, respectivamente. Nuestros resultados son consistentes con los reportados por Duan et al. [81], como era de esperarse, debido a que usamos el mismo potencial, pero difieren de los valores experimentales, como se muestra en la tabla 6.2.

Continuando con el análisis de la estructura, observamos la presencia de orden de

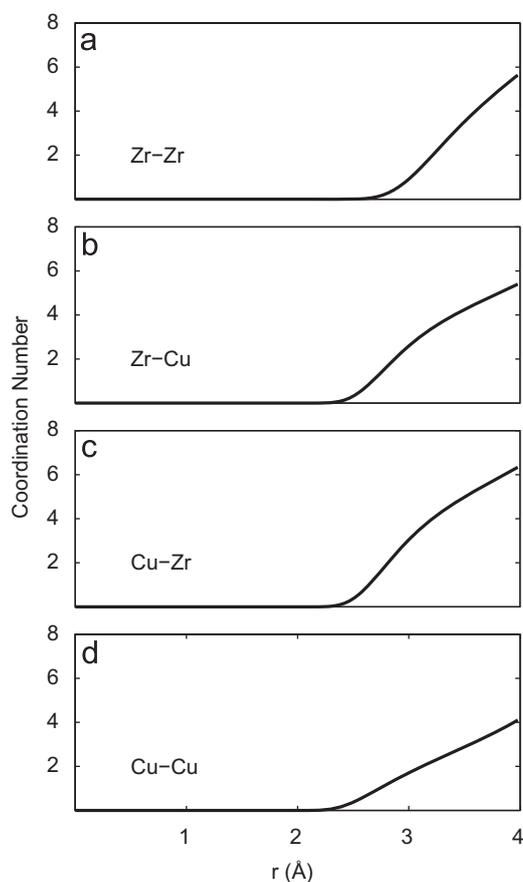


Figura 6.10: (a)-(d) Cálculo del número de coordinación para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase líquida. la falta de localización de los vecinos muestra que el sistema alcanzó su estado líquido

corto alcance a través del análisis del número de coordinación (coordination number analysis CNA), el cual consiste en descomponer el primer pico de la función de correlación de pares de acuerdo al ambiente local de los primeros vecinos (con un radio de corte que corresponde al primer pico de la función de correlación de pares). El cálculo del CNA se muestra mediante un histograma en las figura 6.14(a) y (b), donde se tiene en cuenta solo la fracción relativa que sobrepase aproximadamente al 5%. Se puede observar un orden parcial en la estructura amorfa, ya que se observan pares de Zr-Zr con índice 555, que es característico de un orden icosaedral perfecto y 544 que representa un orden de icosaedros distorsionados [86, 140]. Para el par Cu-Cu figura 6.14(a) se observan índices 433 y 555, que son característicos de icosaedros distorsionados y no distorsionados respectivamente. Por tanto podemos concluir que la estructura local del $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su estado amorfo, se encuentra principalmente construida por icosaedros.

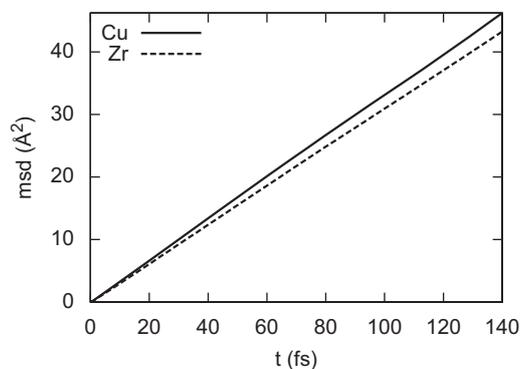


Figura 6.11: Cálculo del coeficiente de difusión para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase líquida. El coeficiente de difusión para el Cu (línea sólida) es $0.061 \text{ \AA}^2\text{fs}^{-1}$ y para el Zr (líneas discontinuas) es $0.051 \text{ \AA}^2\text{fs}^{-1}$.

Tabla 6.1: Posición del primer pico de $g(r)$ para la fase amorfa.

$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$	R(Cu-Cu)[Å]	R(Cu-Zr)[Å]	R(Zr-Zr)[Å]
XRD ^a	2.53	2.75	3.15
EXAFS ^b	2.54	2.72	3.14
Amorfo ^c	2.60	2.74	3.1
Amorfo ^d	2.67	2.78	3.22
Amorfo ^e	2.58	2.84	3.17

^aEn este caso la composición es de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, Ref.[131]

^bRef.[127] $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$

^cEste trabajo

^dRef.[81] $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$

^e En este caso la composición es de $\text{Cu}_{64,5}\text{Zr}_{35,5}$, Ref.[134]

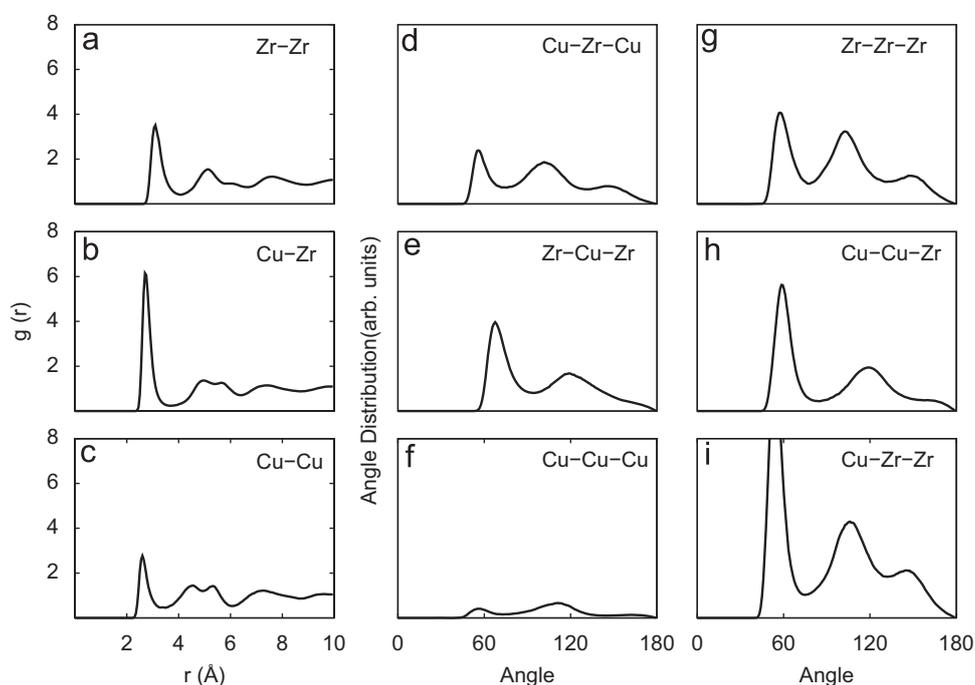


Figura 6.12: (a)-(c) Cálculo de la función de correlación de pares para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase amorfa: dos picos principales se encuentran localizados en (a) 3.10 Å y 5.15 Å para Zr-Zr, (b) 2.70 Å y 4.95 Å para Cu-Zr y (c) 2.60 Å y 4.55 Å para Cu-Cu. (d)-(i) Cálculo de la distribución angular para la fase amorfa: los picos principales se encuentran localizados en (d) 56° y 102° para Cu-Zr-Cu, (e) 68° y 120° Zr-Cu-Zr, (f) 56° y 112° para Cu-Cu-Cu, (g) 57° y 103° Zr-Zr-Zr, (h) 60° y 120° para Cu-Cu-Zr y finalmente (i) 54° y 106° Cu-Zr-Zr.

Tabla 6.2: Primeros vecinos para la fase amorfa de Cu-Zr.

$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$	N(Cu-Cu)	N(Cu-Zr)	N(Zr-Cu)	N(Zr-Zr)
XRD ^a	5.8	5.6	5.0	5.0
EXAFS ^b	6.0	5.5	5.0	5.0
Amorphous ^c	3.2	7.72	6.57	8.07
Amorphous ^d	3.2	7.6	6.5	9.1

^a En este caso la composición es de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, Ref.[131]

^bRef.[127] $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$

^cEste trabajo

^dRef.[81] $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$

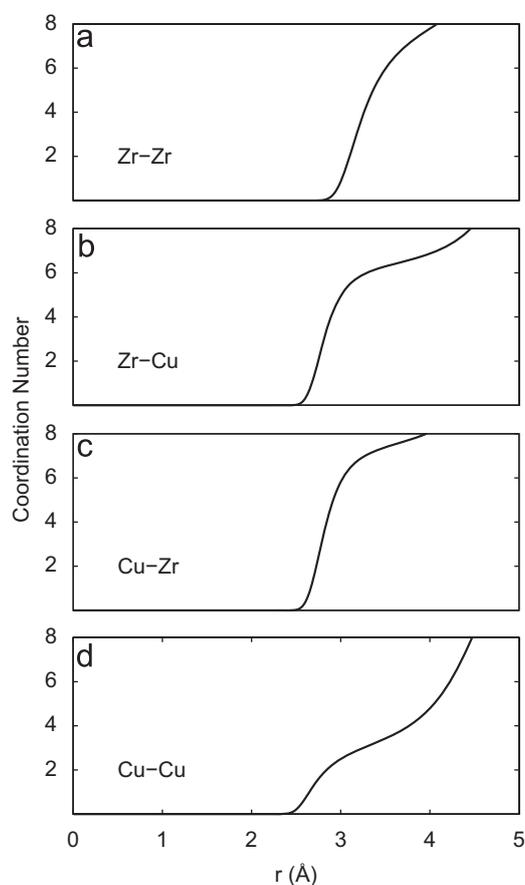


Figura 6.13: (a)-(d) Cálculo del número de coordinación para $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase amorfa. (a) Zr-Zr (CN=8.07), (b) Zr-Cu (CN=6.57), (c) Cu-Zr (CN=7.72) y (d) Cu-Cu (CN=3.2).

Finalmente calculamos la densidad de estados vibracionales $D(\omega)$ para la fase amorfa, como se muestra en la figura 6.15. Las características más relevantes de $D(\omega)$ se encuentran localizadas en 19 THz y 8 THz para Cu y Zr, respectivamente. Cuando se compara esta densidad con la calculada para la fase cristalina, se observa que la distribución pierde su forma, lo que se debe probablemente a la superposición de espectros de frecuencias de fases policristalinas de Cu-Zr, como fue reportado por Suck et al. [130]. También comparamos nuestro cálculo con medidas de dispersión inelástica de neutrones en el vidrio metálico $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ [141]. La densidad de estados vibraciones experimental es consistente con nuestro cálculo, mostrando una falta de distribución estructural (No hay picos pronunciados).

En este trabajo se presentaron las simulaciones computacionales para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en

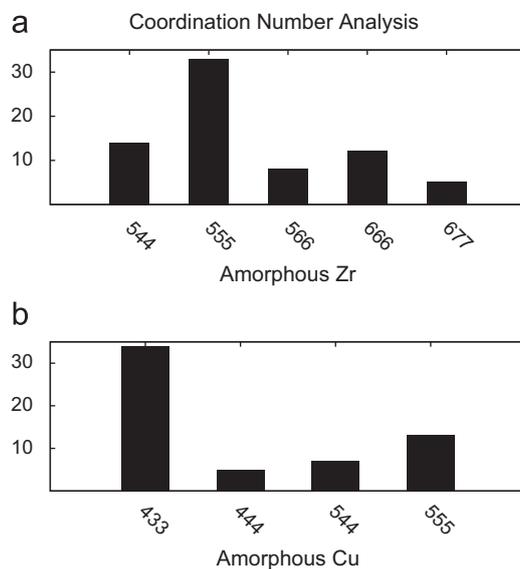


Figura 6.14: (a) Cálculo del histograma del número de coordinación para el par Zr-Zr. Los pares más abundantes son el 555 y el 544, lo que muestra el orden de icosaedros perfectos e icosaedros distorsionados respectivamente. (b) Cálculo del histograma del número de coordinación para el par Cu-Cu. Los pares más abundantes son el 433 y el 555, indicando el orden icosaedro en el sistema.

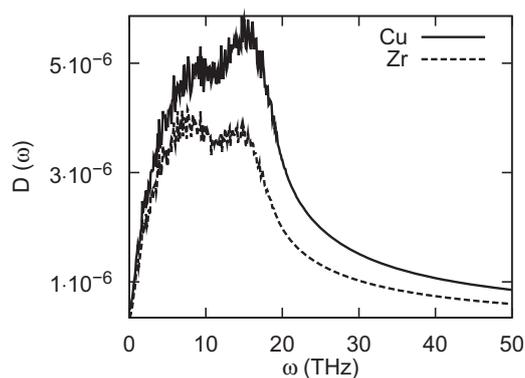


Figura 6.15: Cálculo de la densidad de estados vibracionales para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en su fase amorfa. La línea sólida representa la densidad parcial vibracional para el Cu y la línea discontinua representa la densidad parcial vibracional para el Zr.

sus fases cristalina, líquida y amorfa, usando el potencial de muchos cuerpos de Rosato-Guillope-Legrand. Se realizó un estudio cuidadoso de la función de correlación de pares, el número de coordinación, la distribución angular, el análisis de vecinos comunes, el coeficiente de difusión y la densidad de estados vibracionales. Hallamos que la estructura cristalina con la que trabajamos y la fase cristalina B2 presentan muchas similitudes. Se observa un desplazamiento del pico principal del Cu-Cu en la función de correlación de pares para el estado líquido con respecto al cristalino, lo cual es debido a que el coeficiente de difusión del Cu es mayor que el Zr. Se encuentra que la estructura local de la fase amorfa, consta en su mayoría de icosaedros perfectos y distorsionados. Finalmente se mostró que los picos principales de la función correlación de pares para el estado amorfo, están accordes a las medidas reportadas en experimentos de EXAFS y XRD.

7

Estudio ab-initio del Pentóxido de Niobio(Nb_2O_5)

En el capítulo 2 dimos una descripción de las propiedades más importantes del Nb_2O_5 , en este capítulo estudiaremos las diferentes fases a través de DFT, con los funcionales PBEsol y HSE06. Mostraremos las diferentes ecuaciones de estado (EOS) y a partir de estas analizaremos las estructuras más estables. Adicionalmente analizaremos la estructura electrónica de las fases B y H, las cuales fueron las más estables en nuestro estudio y finalmente haremos un análisis de las propiedades ópticas de la fase B.

7.1. Procedimiento Computacional

Para calcular las propiedades de las fases del Nb_2O_5 vistas en el capítulo 2, se inicia calculando la energía total como una función del volumen de la celda unitaria y se relaja para cada volumen sus posiciones iónicas y la forma de la celda unitaria (i.e., b/a , c/a , y β , α y γ). Luego, estas energías fueron ajustadas por medio de la EOS de Vinet para sólidos como se explica en el apéndice A.1. A partir de la EOS se obtuvo el volumen de equilibrio Ω_0 , el módulo volumétrico B , y su primera derivada. A continuación, para este volumen se realiza el cálculo de las propiedades electrónicas y del tensor dieléctrico.

Todas las energías totales, las fuerzas inter-iónicas y el tensor de esfuerzo han sido computadas por medio de cálculos de primeros principios a partir de DFT como se explicó en la sección 4.3, usando el método del proyector de ondas aumentadas (PAW) como se vio en la sección 5.4 y la aproximación del Gradiente Generalizado con la parametrización PBEsol como se explicó en la sección 4.3.5. El código empleado para realizar todos los cálculos es VASP [142] y el ajuste de la EOS se realizó a través del código Gibbs [143, 144]. Se utilizó como configuración atómica de referencia en la construcción de los potenciales PAW $4p^6 4d^4 5s^1$ para el Nb y $2s^2 2p^4$ para el O, donde solo los electrones que aparecen explícitamente en la configuración electrónica son tratados como electrones de

valencia. La energía de corte en la expansión de las ondas planas fue de 520 eV, donde la energía total se convergió a 1 meV/celda unitaria. En la relajación de los iones y la forma de la celda unitaria, se realizó la integración en la primera zona de Brillouin con una malla del tipo Monkhorst [145] y usando una Gaussiana de ancho 0.01 eV (la fuerza sobre los iones fue convergida a 10 meV/Å).

Para el cálculo de las energías totales, la densidad de carga y las propiedades electrónicas y ópticas, se usó una malla centrada en Γ , utilizando el método de tetraedro incluyendo las correcciones de Blöchl [146]. Una vez el estado base electrónico fue determinado, se calculó la parte imaginaria del tensor dieléctrico por medio del formalismo PAW como se explica en el apéndice B.

7.2. Estabilidad de las fases

Debido a que las fases de B y T de Nb_2O_5 tienen diferentes estructuras propuestas, como vimos en la sección 2.3, realizaremos un estudio de la estabilidad de dichas fases.

Para la fase de B de Nb_2O_5 se reportan dos tipos de estructuras como se discutió en 2.3.1. En el estudio de Laves et al [34], la fase fue elaborada a través de síntesis química y estudiada mediante radiación CuK_α ; en el estudio de Ercit [67] fue estudiada mediante radiación MoK_α . Adicionalmente Zibrov et al.[44] mediante presión y temperatura caracterizó la fase B, sustentado en el trabajo de Laves. En la figura 7.1 se muestra la EOS de Vinet para ambas fases. Al analizar la estabilidad de ambas fases donde la diferencia principal entre ambas propuestas es una posición de Wyckoff del O como se mostró en 2.3.1, la energía de formación de la propuesta de Laves es -21.291 eV y para Ercit de -21.290 eV, se concluye que ambas fases son estables, debido a que una diferencia de 0.001 eV se encuentra dentro de los errores del cálculo.

La fase T Nb_2O_5 fue caracterizada por Katsuo y Tamura [41], mediante radiación Mo K_α . Debido a la presencia de posiciones de Wyckoff con ocupación fraccionaria, la celda unitaria de simulación se construyó partir de los siguientes argumentos: en la figura 7.2 se muestran las posiciones de Wyckoff $8i$ del Nb de la celda dada por Katsuo, donde se observan pares de Nb a distancias menores que 1 Å. Manteniendo las distancias entre Nb y O dadas en el modelo de Katsuo, eliminamos la mitad de dichos Nb; a continuación tomamos todas las posiciones de Wyckoff del O y encontramos la coordinación 6 de Nb alrededor de O reportada en el artículo. En este punto nuestro sistema no es estequiométrico, con el fin de alcanzar la estequiometría en el sistema, agregamos un Nb de las posiciones de Wyckoff $4g$ que cumpliera la condición de coordinación 7 alrededor del Nb y de esta forma logramos obtener una celda estequiométrica de esta fase con 294 átomos. La relajación de este sistema se realizó manteniendo la forma y el volumen de la celda fijas.

En otra propuesta dada por Clima et al. [43], como se explicó en 2.3.7, se propuso que la fase T fuera isoestructural a la fase $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ de Ramprasad [71], la cual es or-

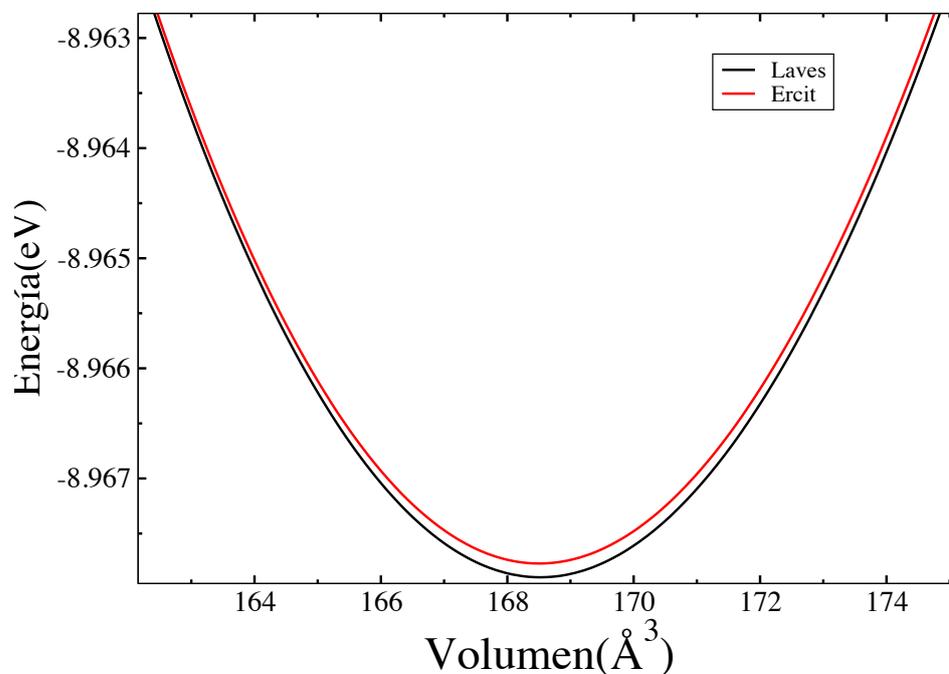


Figura 7.1: Ecuación de estado para las dos propuestas de la fase B, la línea negra representa la propuesta por Laves y la línea roja la propuesta por Ercit.

torrónica. En este trabajo analizamos dicha fase, mediante dos tipos de relajaciones: en la primera fijamos la forma de la celda unitaria de tal manera que mantuviera su estructura ortorrónica y en la segunda relajación dejamos que la forma de la celda fuera determinada por la minimización del tensor de esfuerzos, obteniendo una estructura monocónica.

En la figura 7.3 se muestran las tres fases calculadas, en la cual vemos que la fase con más estabilidad es la propuesta en este trabajo, y la fase menos estable es la ortorrónica propuesta por Clima.

Después de estudiar la estabilidad de las fases B y T de manera particular concluimos que las propuestas más estables desde el punto de vista energético son: para la fase B la propuesta por Laves y para la fase T el modelo propuesto por nosotros en esta tesis.

Ahora estudiaremos la estabilidad de todas las fases vistas en el capítulo 2 a través de la EOS de Vinet y teniendo en cuenta los modelos de las fases B y T estudiadas anteriormente.

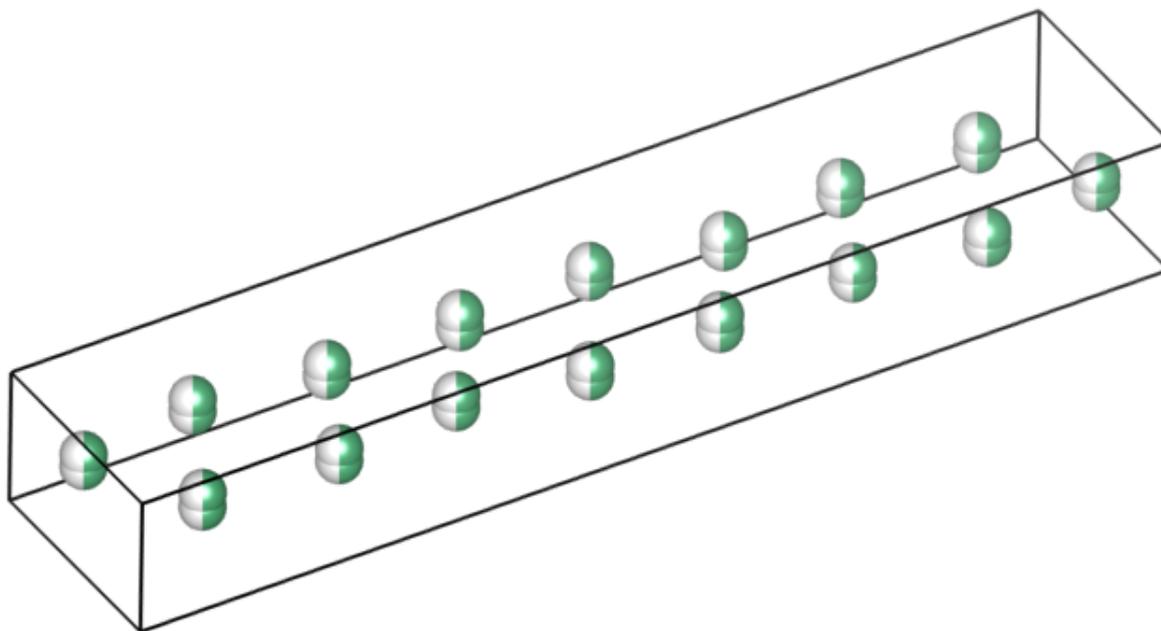


Figura 7.2: Celda unitaria propuesta por Katsuo de la fase T, donde solo se representan las posiciones de Wyckoff $8i$ del Nb. Las esferas verdes y blancas representan átomos de Nb

De acuerdo a la figura 7.4 la fase menos estable es la fase Z, que fue estudiada por Zibrov, no fue encontrada como una sola fase y siempre coexistió junto a la B, es posible que dicha fase solo sea una estructura desordenada de la B o una fase intermedia entre la B y otra a más alta presión. En orden de inestabilidad la siguiente es la TT propuesta por Clima, la cual nunca ha sido caracterizada y los modelos de esta solo siguen las generalidades para el modelo de delta, que tampoco ha sido totalmente refinado. Esta fase aparece a $700\text{ }^\circ\text{C}$ cuando el amorfo comienza a cristalizar y solo es estabilizada por ciertas impurezas implicando que no es una fase estequiométrica y pura de Nb_2O_5 . Las fases P, R, M, N y T, se encuentran en el grupo de las fases meta estables de este compuesto. De este grupo la más inestable es la fase P, las fases M y la R se encuentran muy cercanas energéticamente, siendo la más baja en energía la fase M y finalmente la fase N y T son fases más bajas energéticamente, con N la fase a bajas presiones y la T a altas presiones. Finalmente tenemos el grupo de las fases estables H y B, en este grupo, la fase B es la estable a altas presiones y la fase H a bajas presiones para Nb_2O_5 . La transición de la fase $\text{H} \rightarrow \text{B}$ se da a una presión de 0.04 GPa . Si en el sistema completo de las fases omitimos la fase B, se puede apreciar una transición de la fase $\text{H} \rightarrow \text{T}$ a una presión de 0.063 GPa . Este tipo de transiciones han sido reportadas por varios autores como se explicó en 2.1. Adicionalmente en la gráfica 7.5 se muestra que la fase más estable a altas presiones es la fase B y se da una transición de la fase H a la B a una

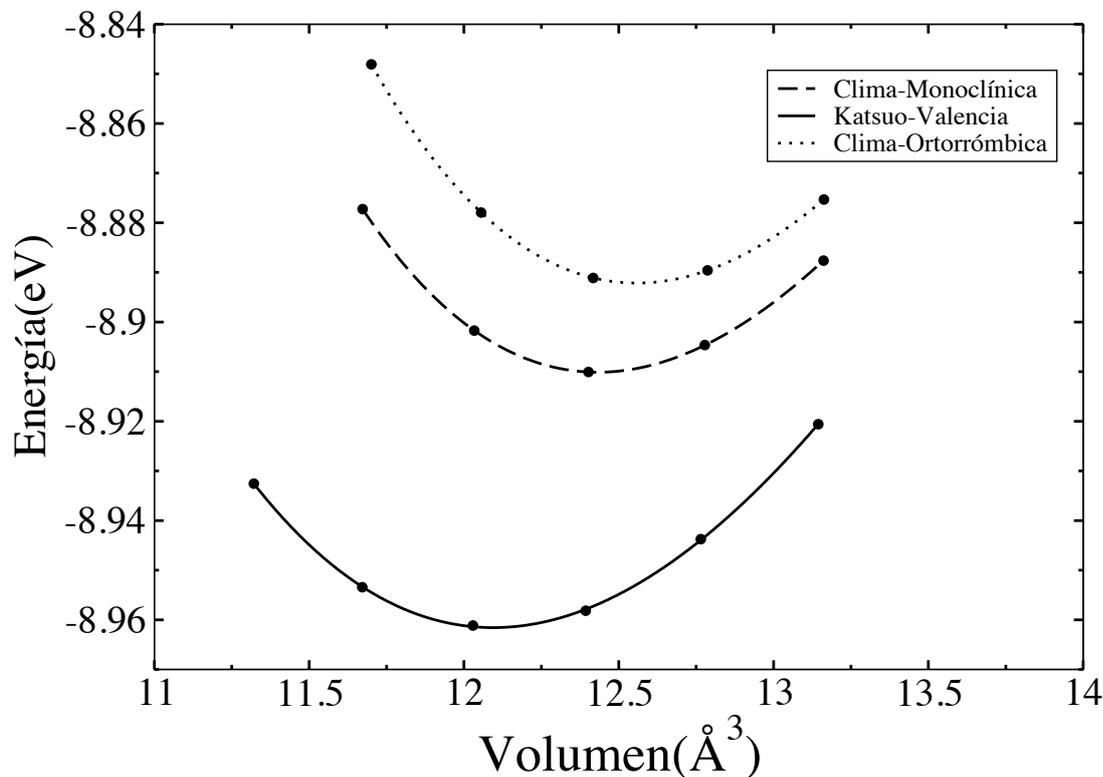


Figura 7.3: Ecuación de estado para la propuesta de la fase T, dada por Clima y la propuesta en este trabajo.

presión 0.4 kbar.

Ahora estudiaremos las energía de formación del sistema, las cuales nos muestran cual de las fases son más estables energéticamente en un proceso ideal de formación del cristal

$$\Delta H_f^0 = E(\text{Nb}_2\text{O}_5)^{(\text{Cristal})} - [2E_{\text{Nb}}^{(\text{bcc})} + \frac{5}{2}E_{\text{O}_2}^{(\text{gas})}], \quad (7.1)$$

donde es necesario conocer la energía del cristal del sistema, la cual fue tomada de la EOS, el Nb metálico y el O se calcularon mediante DFT. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 7.1, se observa que la fases más estables de todo nuestro estudio son las fase H y B, difiriendo solamente en 0.01 eV en la energía; con respecto a la fase T es claro que nuestro modelo se forma más fácilmente que el modelo propuesto por Clima, debido a que la ΔH_f^0 difieren en ≈ 0.4 eV. Con respecto al grupo de fases metaestables, la más propensa a la formación es la fase N, mientras que las fase M y R tienen aproximadamente

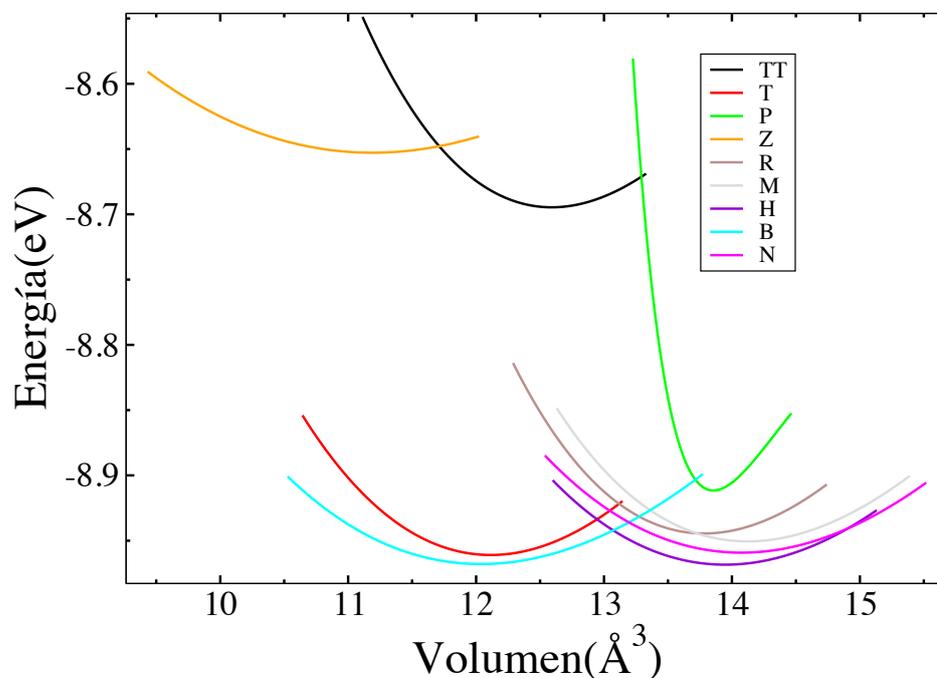


Figura 7.4: Ecuación de estado para todas las fases estudiadas en este trabajo. Es de resaltar que las dos fases más estables son la H y la B de Nb_2O_5 .

las mismas energías de formación y la fase P es la menos probable que se forme, debido a su poca energía de formación con respecto al resto de las fases.

Finalmente en la tabla 7.1 se calculó el módulo volumétrico, mostrando que las fases que tienen la resistencia más baja a la compresión uniforme, son las fase Z y B, haciendo que estas fases sean las más compresibles que el resto, además se observa que la fase Z posee un módulo volumétrico menor a 100 GPa, contrario a la tendencia de todos los óxidos a tener un módulo mayor que 100 GPa, esto nos hace pensar que la fase Z es una etapa intermedia entre la fase B y otra fase desconocida. Finalmente se observa que el V_{eq} de la fase B es menor que la fase H, que esta acorde a los datos experimentales reportados por [53].

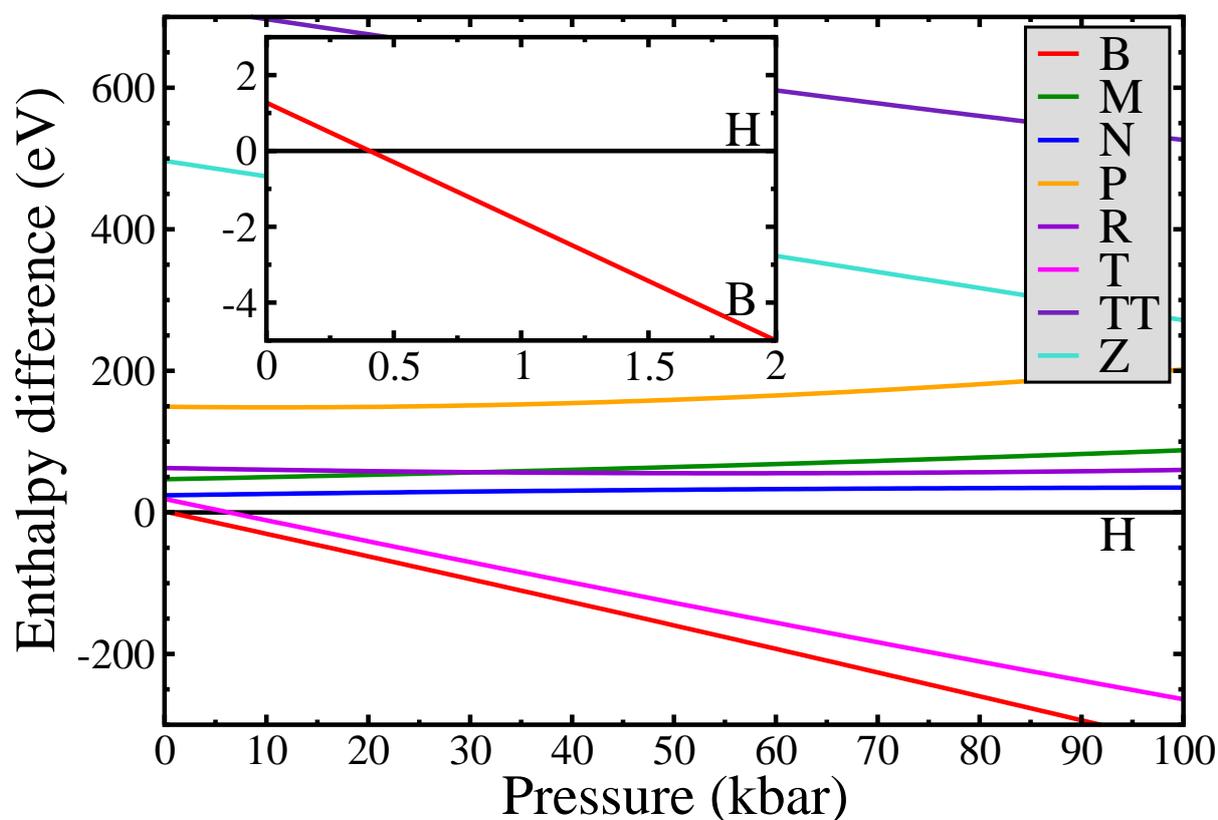


Figura 7.5: Entalpia de las fases de Nb_2O_5 . Donde se observa que la fase mas estable a altas presiones es la fase B y se da una transición de la fase H a la B a una presión 0.4 kbar.

7.3. Estructura Electrónica

La densidad de estados total (DOS) de todas las fases que estudiamos, se encuentran en la figura 7.6. Las energías de todas se encuentran desplazadas al máximo de la banda de valencia (MBV), la banda de valencia se encuentra formada por la hibridación de los estados p del O y d del Nb y la banda de conducción se encuentra constituido en su mayoría por estados de d del Nb. A continuación hallaremos los picos principales en las bandas de Valencia y de conducción para Nb_2O_5 y a partir de estos resultados hallaremos las transiciones ópticas inter bandas más probables El ancho de la banda de valencia para las fases B y N se encuentra en -5.6 eV, para las fases H, M, P, R y Z en -6.4 eV y para las fases T y TT en -7 eV. Para la banda de valencia de las fases, se tienen los siguientes picos característicos: para la fase B en -0.7, -1.9 y -5.2 eV, para H en -0.9, -3.3 y -5.6 eV, para M en -0.6, -1.7, -5.1 eV, para N en -0.8, -3.0 y -4.9 eV, para P en -2.0 y -6.0 eV, para R en -1.1 eV, para T en -1.7 eV, para TT en -1.1 y -5.2 eV y para Z en -0.6, -1.7

Tabla 7.1: Características principales de las fases estudiadas en esta tesis

Fase de Nb ₂ O ₅	V _{eq} (Å ³)	B ₀ (GPa)	ΔH _f ⁰ (eV)
B ⁽¹⁾	12.05	100	-21.29
B ⁽²⁾	12.04	100	-21.29
B ⁽³⁾	12.07	111	No Aplica
H	13.03	144	-21.30
M	14.14	167	-21.17
N	14.09	127	-21.23
P	13.83	215	-20.84
R	13.80	206	-21.13
T ⁽⁴⁾	12.13	166	-21.24
T ⁽⁵⁾	12.46	196	-20.89
TT	12.60	213	-19.38
Z	11.20	67	-19.08

- (¹) Laves
(²) Ercit
(³) HSE06
(⁴) Katsuo
(⁵) Ramprasad

y -6.1 eV.

Con respecto a la banda de conducción picos característicos se dan en: 2.8, 3.7, y 4.5 eV para la fase B, 2.8 y 3.8 eV para la H, 3.4 y 4.2 eV para la M, 3.5 y 4.2 eV para la N, 2.4 eV para la P, 2.4 y 3.9 eV para la R, 3.4 y 4.3 eV para la T, 1.5, 2.8 y 3.3 eV para la TT y 2.5 y 3.1 eV para la Z. Las transiciones ópticas inter bandas más probables son entre los estados *p* del O y *d* del Nb con un rango de energías de: entre 4 y 9 eV para las fases B, H, M, N, entre 4 y 8 eV para las fases P y TT, entre 3 y 5 eV para la fase R y entre 4 y 6 eV para la fase T. Adicionalmente para ver el comportamiento del gap de energía con el funcional híbrido calculamos los gap de energía para las fases B, T y Z, dando una corrección en el gap en promedio de 1.7 eV, acercando los valores a los reportados en la literatura como vimos en 2.2.

En la tabla 7.3 se muestran los gap de energía de todas la fases estudiadas. Como existen dos tipos de coordinación, estas pueden ser catalogadas en dos grupos: el primer grupo son las fase T, TT y Z que tienen coordinación 6 y 7 alrededor del Nb, los cuales generan octaedros y bipiramides pentagonales distorsionados, y el segundo grupo las fases M, N, P, R, H y B tienen coordinación 6 alrededor del Nb, lo cual genera octaedros distorsionados. En el primer grupo existe la tendencia que cuando el volumen de equilibrio

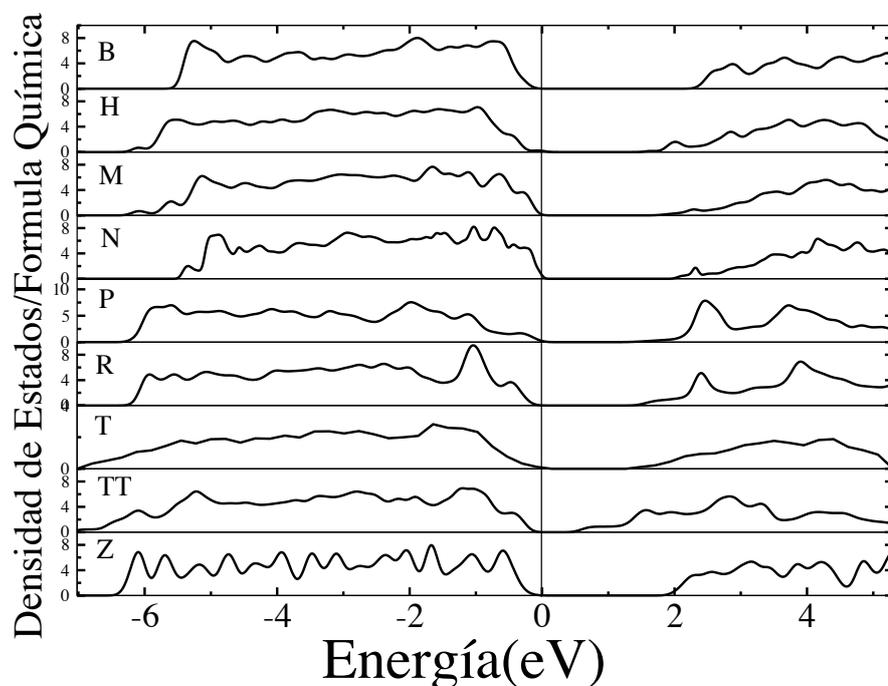


Figura 7.6: DOS de todas las fases de Nb_2O_5 estudiadas en esta tesis. La banda de valencia se encuentra formada por estados d del Nb y la banda de valencia por estados p del O. La energía está desplazada al máximo de la banda de valencia.

disminuye el gap aumenta, como se aprecia en la tabla 7.1 y en la tabla 7.3. Para el segundo grupo de fases se da el mismo comportamiento, exceptuando la fase P la cual es menos favorable energéticamente en este grupo. Para el grupo uno la fase con el gap más ancho es la Z debido a que es una fase a alta presión y para el segundo es la fase B que también se encuentra a altas presiones. El gap de mayor energía se da en la fase B, mostrando que las fases con coordinación octaedral, el gap es mayor que en las fases que tienen coordinación bipiramidal y octaedral.

7.3.1. Fase H

Debido a la estabilidad de la fase H se realizó un estudio más profundo de la DOS de este sistema, mostrando la densidad de estados totales y parciales. Se puede observar en la Figura 7.7 tres bandas principales: bandas de valencia BV1, BV2 y la banda de

Tabla 7.2: Gap calculado para Nb₂O₅ para los funcionales PBEsol y HSE06

Gap de Energía	
PBEsol	
B ⁽¹⁾	2.55
B ⁽²⁾	2.51
H	1.63
M	1.83
N	1.91
P	1.24
R	1.57
T ⁽³⁾	1.55
T ⁽⁴⁾	1.33
TT	0.64
Z	1.89
HSE06	
B ⁽¹⁾	4.15
Z	3.60
T ⁽⁵⁾	2.71

- (¹) Laves
 (²) Ercit
 (³) Katsuo
 (⁴) Ramprasad

conducción BC. BV2 está en un rango de energía entre -18 y -15 eV con respecto al máximo de la banda de valencia (MBV), BV1 está en un rango de energía entre -6.7 y 0 eV, y BC está localizada a partir de los 1.5 eV y energías superiores. La figura 7.7 (b-e) muestra la DOS parcial de Nb, donde se observa que los estados *d* son los de mayor contribución. La mayor contribución de Nb está en BV1 y en la BC, la cual está formada por estos estados *d* de Nb. La figura. 7.7 (f-i), muestran las DOS parciales proyectadas sobre los cuatro oxígenos clasificados por sus posiciones de Wyckoff. Aquí se observa que la mayor contribución a la DOS está dada por los estados *s* y *p*, con los estados *s* formando la BV2 y los estados *p* se hibridizan en BV1 con los estados *d* de Nb para formar esta banda. Finalmente, se observa en la DOS parciales que el MBV está formado en su mayor parte por los orbitales *p* del O, mientras el mínimo de la banda de conducción (MBC) está formado mayoritariamente por los orbitales *d* de Nb.

Para culminar el estudio de las fases, nos centraremos en las propiedades electrónicas y ópticas de la fase B, debido a que siendo la fase más estable a altas presiones, no ha

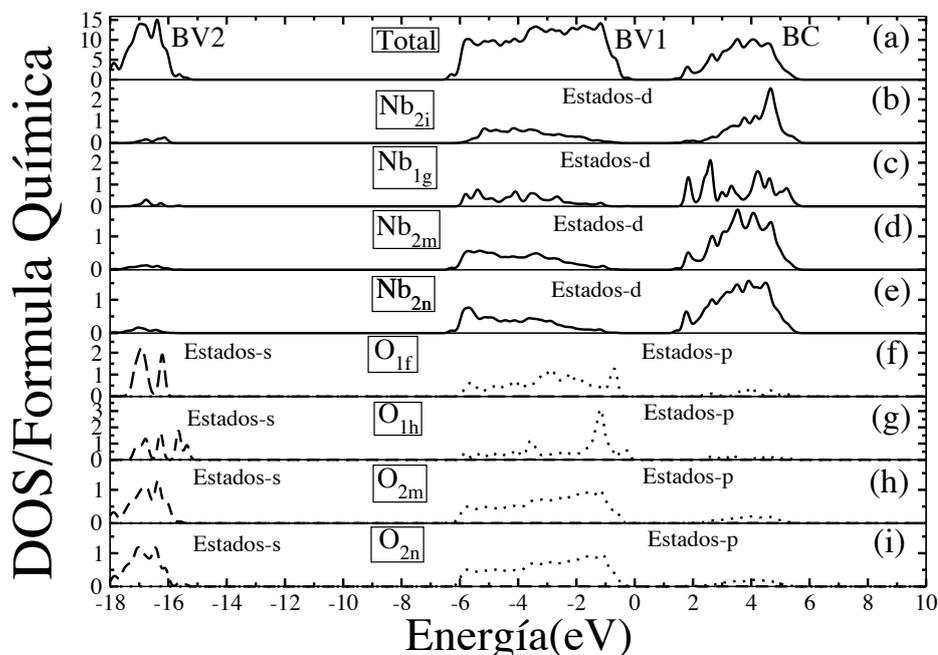


Figura 7.7: Densidad de estados para la fase H de Nb₂O₅ para el funcional PBEsol. (a) DOS Total, (b)-(e) DOS parciales para las posiciones de Wyckoff del Nb, (f)-(i) DOS parciales para las posiciones de Wyckoff del O . La energía esta desplazada al máximo de la banda de valencia.

sido estudiada de una forma profunda en la literatura.

7.4. Propiedades de la fase B de Nb₂O₅

El volumen de equilibrio es calculada por la EOS de Vinet, en este volumen comparamos los diferentes parámetros cristalográficos (constantes de red, posiciones de Wyckoff y distancias inter-iónicas entre Nb y O) con los valores experimentales reportados por Laves, los cuales se muestran en las Tablas 7.3 y 7.4. Se observa que los valores teóricos están en muy buena concordancia con los valores experimentales, mostrando un error relativo de aproximadamente el 2% para dichos parámetros.

Con estos valores de los parámetros cristalográficos realizamos un estudio de la estructura electrónica de esta fase. En la figura 7.8 se muestra la dependencia del gap de

Tabla 7.3: Parámetros cristalográficos experimentales (Laves et al.) y calculados para B Nb₂O₅

	Experimental	Calculado
$a(\text{Å})$	12.43	12.829
$b(\text{Å})$	4.88	4.8940
$c(\text{Å})$	5.56	5.5489
β	105.1	104.78
$\Omega_0(\text{Å}^3)$	168.7	168.79
d_{Nb-O_1}	1.91	1.9150
d_{Nb-O_2}	1.81	1.8143
d_{Nb-O_2}	2.06	2.0458
d_{Nb-O_3}	1.94	1.9560
d_{Nb-O_3}	2.12	2.1281
d_{Nb-O_3}	2.19	2.1913

Tabla 7.4: Posiciones de Wyckoff experimentales (Laves et al.) y calculadas para B Nb₂O₅

	Experimental			Calculado		
	x	y	z	x	y	z
Nb(8 <i>f</i>)	0.6183	0.8991	0.2512	0.6186	0.8996	0.2445
O ₁ (4 <i>c</i>)	0.8965	0.8965	0.2488	0.8951	0.8951	0.2500
O ₂ (8 <i>f</i>)	0.5509	0.3333	0.4709	0.5587	0.3370	0.4756
O ₃ (8 <i>f</i>)	0.2278	0.8668	0.1256	0.2770	0.8658	0.1279

energía en función del volumen, donde es clara la dependencia lineal del VBM, CBM y el gap de energía, y la tendencia de esta fase de aumentar el gap de energía a medida que aumenta el volumen, el cual es un comportamiento típico en estos tipos de materiales. El valor del gap de energía para el volumen de equilibrio es de 2.54 eV, el cual es aproximado al valor de 3.4 eV reportado para la fase H (ver sección 2.2), los cuales no son directamente comparables con el valor del gap de la fase B, sin embargo, es claro que Nb₂O₅ es un semiconductor de gap ancho. Se espera que el valor del gap calculado para B Nb₂O₅ este subestimado debido a que PBEsol es una aproximación la cual funciona correctamente para el estado base y de una forma aproximada para los estados excitados.

La Figura 7.9 muestra la DOS total del Nb₂O₅, donde se puede observar tres bandas principales: bandas de valencia BV1, BV2 y la banda de conducción BC. BV1 está en un rango de energía entre -18 y -15.4 eV con respecto al máximo de la banda de valencia (MBV), BV2 está en un rango de energía entre -5.3 y 0 eV, y BC está localizada a partir de los 2.54 eV y energías superiores. La figura 7.9 (b) muestra la DOS parcial de Nb, donde se observa que los estados d son los de mayor contribución. La mayor contribución

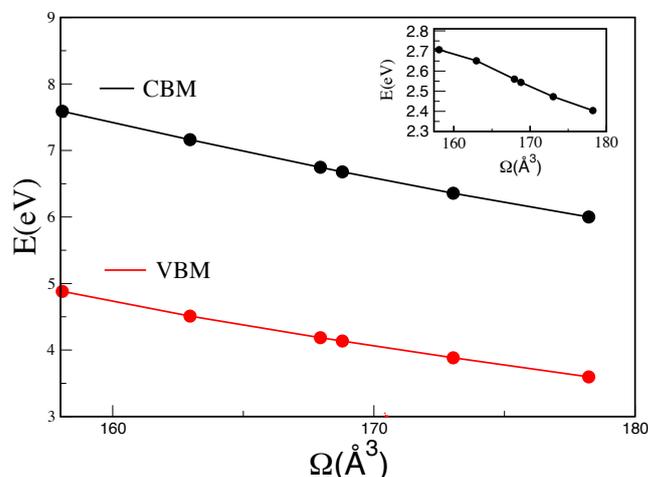


Figura 7.8: En el cuadro interior de la gráfica se muestra la dependencia del gap de energía con el volumen y en el cuadro exterior se muestra la dependencia de la banda de valencia y la banda de conducción en función del volumen.

de Nb está en BV2 y en la BC, la cual está formada en gran parte por los estados d de Nb. La figura. 7.9 (c), (d) y (e), muestran las DOS parciales proyectadas sobre los tres oxígenos clasificados por sus posiciones de Wickoff (O_1 , O_2 , O_3). Aquí se observa que la mayor contribución a la DOS está dada por los estados s y p , con los estados s formando la BV1 y los estados p se hibridizan en BV2 con los estados d de Nb para formar esta banda. Con respecto a las posiciones de los oxígenos, se observan dos picos pronunciados en la BV, para O_2 y O_3 con valores de -5.2 y -1.8 eV, mientras que para O_1 la forma es planar. Finalmente, se observa en la DOS parciales que el MBV está formado en su mayor parte por los orbitales p del O, mientras el mínimo de la banda de conducción (MBC) está formado mayoritariamente por los orbitales d de Nb.

Con el fin de mejorar el gap de energía calculada con el funcional PBEsol, calculamos este sistema con el funcional híbrido HSE06 (ver sección 4.3.5). El volumen de equilibrio por átomo calculado a partir de EOS da un valor de 11.9 \AA^3 el cual subestima el valor experimental y difiere del valor calculado en PBEsol por un 2% el cual sobrestima el valor experimental, mostrando que este funcional no da una mejora mayor al de PBEsol, en las constantes cristalográficas. Por otra parte el gap de este funcional da un valor de 4.15 eV, el cual es más cercano al reportado por la fase H y para películas delgadas de este material (ver sección 2.2). En la DOS mostrada en la figura 7.10 se observan un desplazamiento rígido de la banda de conducción y la banda de valencia con respecto a la figura 7.9, se observa que los estados profundos s del oxígeno se desplazan a menores energía que

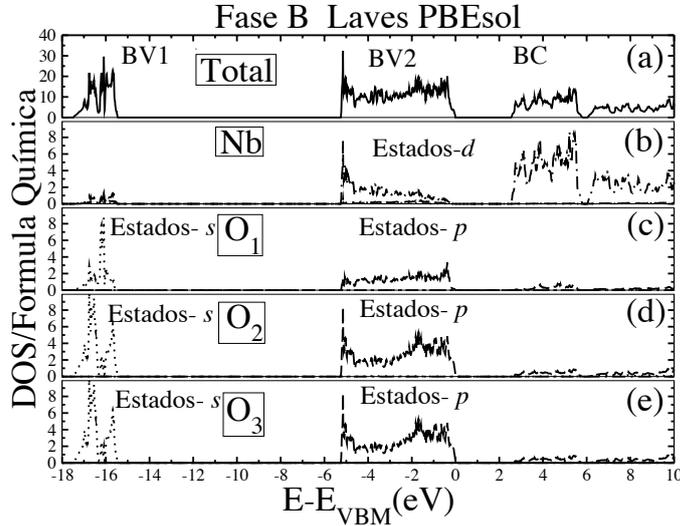


Figura 7.9: Densidad de estados para la fase B de Nb_2O_5 para el funcional PBEsol. (a) DOS Total, (b) DOS parciales proyectadas sobre Nb, (c)-(e) DOS parciales proyectadas sobre O1, O2 y O3, respectivamente. Las líneas punteadas en (c)-(e) corresponden a los estados del O y las líneas sólidas corresponden a los estados p del O. La energía se encuentra desplazada al máximo de la banda de valencia.

en el caso de PBEsol. Además midiendo el corrimiento de las bandas con respecto a la banda de valencia profunda formada por los estados s del O, como se muestra en la figura 7.10, las bandas de conducción y la banda de valencia formada por la hibridación de los estados p del O y d del Nb, muestran un desplazamiento de aproximadamente 3 y 2 eV, mostrando que el funcional HSE06 solo realiza desplazamientos rígidos de las bandas, manteniendo la forma aproximadamente igual. Comparando las figuras 7.7 y 7.9 se da una gran similitud en la DOS de la fase B y la H, con respecto al ancho de las bandas de valencia.

A continuación calculamos el diagrama de bandas de esta fase, siguiendo los caminos de alta simetría de la zona de Brillouin y una dirección general. El camino que tomamos para hacer el diagrama de bandas fue $\Gamma \rightarrow Y \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow L \rightarrow V \rightarrow \Gamma$, como se aprecia en la figura 7.11. En la figura 7.12 el máximo de la banda de valencia se encuentra localizado en el punto (0,0,0) (punto Γ) y el mínimo de banda de conducción con un valor de $(-1/3, 1/3, 1/3)$, mostrando que el sistema tiene un gap indirecto. La banda de conducción tiene poca dispersión, como es de esperarse debido a los estados d del Nb. Al comparar las bandas de los dos tipos de funcionales (ver figuras 7.12 y 7.13) observamos el corrimiento rígido que fue discutido anteriormente, mostrando que

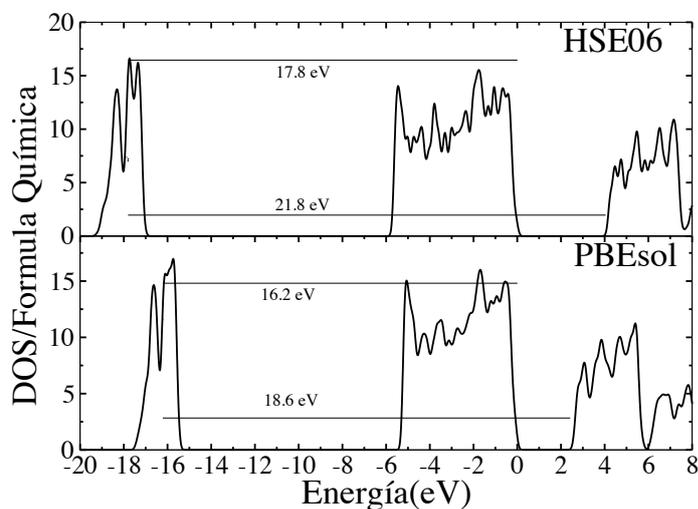


Figura 7.10: Densidad de estados para la fase B de Nb₂O₅ para el funcional híbrido y PBEsol.

el funcional HSE06 da la misma topología de las bandas de PBEsol para esta fase.

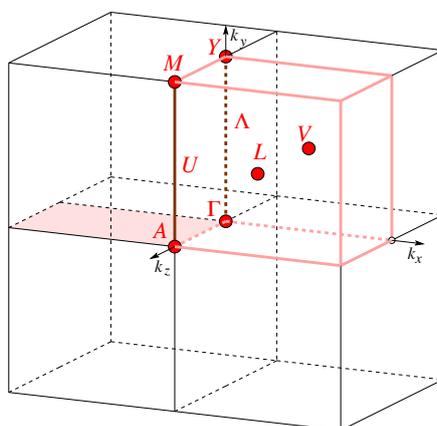


Figura 7.11: Zona de Brillouin de la fase Nb₂O₅.

Continuando el estudio de esta fase nos centraremos en las propiedades ópticas (ver apéndice B). El tensor dieléctrico se calculó en la celda primitiva, donde sus nueve componentes son reducidas a cuatro componentes debido a la simetría monoclinica del cristal. Estas componentes están a lo largo de los tres ejes cartesianos (componentes diagonales

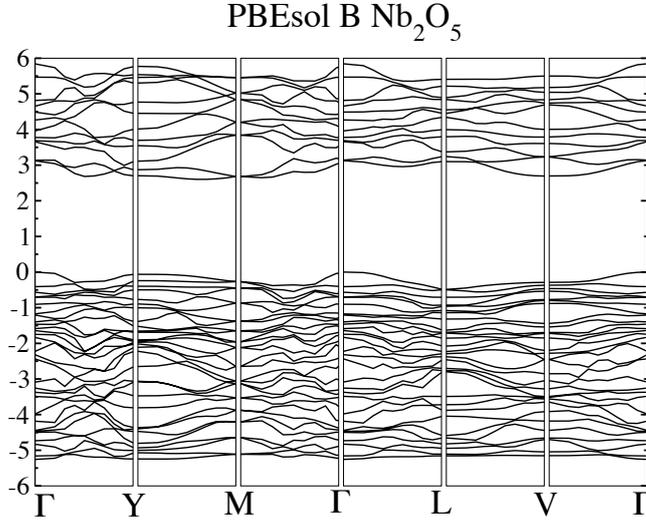


Figura 7.12: Estructura de bandas de B Nb_2O_5 a lo largo de algunas direcciones de simetría en la zona irreducible de Brillouin con el funcional PBEsol.

ϵ_{xx} , ϵ_{yy} y ϵ_{zz}) y una componente cruzada ϵ_{xz} , que en este caso es despreciable con respecto a las componentes diagonales. La parte imaginaria de las componentes diagonales ϵ_{xx} , ϵ_{yy} y ϵ_{zz} se muestran en la 7.14 (a)-(c), respectivamente, donde se puede observar dos picos principales en las tres componentes del tensor dieléctrico aproximadamente localizados en 4.3 eV y 8.3 eV para la componente ϵ_{xx} , 4.4 eV y 9 eV para la componente ϵ_{yy} y de 4.4 eV y 8.8 eV para ϵ_{zz} . Además en la figura 7.14 (a)-(c), se observa que la forma de la función dieléctrica es diferente para los tres ejes cartesianos, revelando el carácter anisotrópico de éste.

Al comparar los dos picos de máxima intensidad en la figura 7.14 y la DOS total y parciales (7.9), se puede asociar estos dos picos a las transiciones interbandas entre los estados p del O en la banda de valencia a estados d del Nb en la banda de conducción. El pico de absorción promedio de las tres componentes del tensor localizado aproximadamente a 4.4 eV (figura 7.14), corresponde aproximadamente a la transición entre los picos localizados a -1.7 eV localizado en BV2 y 3.0 eV en BC (parte a de la figura 7.9) y el pico de absorción promedio de las tres componentes del tensor localizado aproximadamente a 8.7 eV (figura 7.14), corresponde a la transición entre los picos localizados a -4.9 eV en BV2 y 3.8 eV en BC (parte a de la 7.9).

A continuación, se calculó el promedio del índice de refracción ($\tilde{n} = n + i\kappa$) de las tres direcciones principales. En la figura 7.15, se muestran la parte real n y la parte imaginaria κ (coeficiente de extinción) de \tilde{n} , respectivamente. Se puede observar en la 7.15 que el

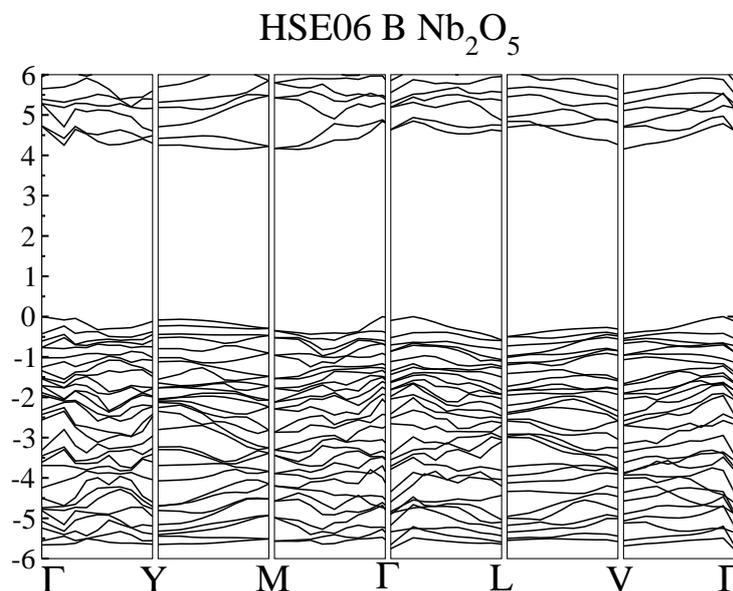


Figura 7.13: Diagrama de bandas para la fase Nb₂O₅ con el funcional híbrido hse06.

valor de n estático (bajas frecuencias) es 2.52, el cual está en buena concordancia con el valor experimental de 2.64 (ver sección 2.2). Adicionalmente, se observan regiones de dispersión anómala ($dn/d\omega < 0$), la cual ocurre cerca de las regiones de absorción entre 5 eV y 9 eV. En la figura 7.15(b), se observa que los máximos de absorción de este compuesto están localizados aproximadamente en 5 y 9 eV, los cuales están en la región del ultravioleta cercano.

También, se calcularon los coeficientes de reflectividad y transmitancia tal como se muestran en la figura 7.16 (a)-(b), respectivamente, donde se observa que este material es aproximadamente transparente, debido a que en la región del visible entre $0.1 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$, el coeficiente de transmisión es de 75 % y el coeficiente de reflectividad es de 25 %.

En conclusión se realizó un estudio completo de la estabilidad de las fases de Nb₂O₅, donde mostramos que las fases más estables son las fase B y H, entre las cuales se da una transición de la fase a una presión de 0.04 GPa, siendo B la fase mas estable a altas presiones. Al analizar las DOS de todas las fases se observa diferencias en el valor de la banda de valencia, los picos principales en la banda de valencia y conducción, y las posibles transiciones íter bandas. Además hicimos un estudio de las propiedades cristalográficas, electrónicas y ópticas de la fase B, en la cual se observa una buena concordancia entre los datos cristalográficos. Finalmente se reportó las propiedades ópticas de este compuesto, y se observó que este formalismo es capaz de predecir de una manera

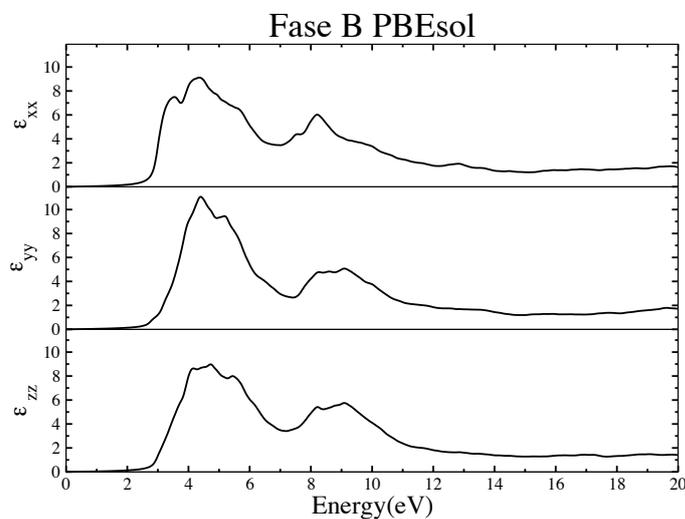


Figura 7.14: Parte imaginaria del tensor dieléctrico de B- Nb_2O_5 a lo largo de los tres vectores de Bravais.

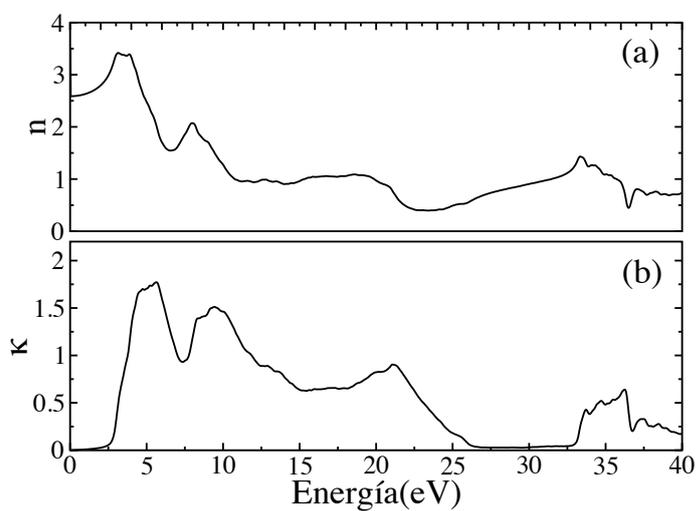


Figura 7.15: . (a) Parte real y (b) imaginaria del índice de refracción de B Nb_2O_5 .

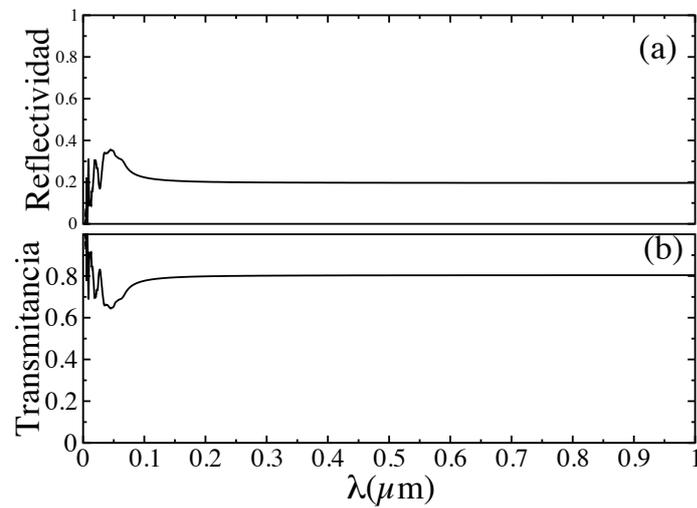


Figura 7.16: (a) Reflectividad y (b) Transmitancia de B Nb_2O_5 .

muy acertada el índice de refracción estático del pentóxido de niobio.

8

Conclusiones

En este trabajo se dio una descripción detallada de los materiales $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ y Nb_2O_5 a través de la simulación computacional, se explicó como estos materiales son una base fundamental en el desarrollo tecnológico e industrial y se realizó un estudio a nivel atómico de estos dos materiales

Estos materiales han sido estudiados mediante dinámica molecular clásica para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ y la teoría de los funcionales de densidad para Nb_2O_5 . Los resultados de las simulaciones computacionales realizadas con cada uno de estos métodos han sido satisfactorios, ya que reproducen de buena forma los resultados experimentales.

En las simulaciones computacionales para el $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ en sus fases cristalina, líquida y amorfa, usando el potencial de muchos cuerpos de Rosato-Guillopo-Legrand. Se realizó un estudio cuidadoso de la función de correlación de pares, el número de coordinación, la distribución angular, el análisis de vecinos comunes, el coeficiente de difusión y la densidad de estados vibracionales. Hallamos que la estructura cristalina con la que trabajamos y la fase cristalina B2 presentan muchas similitudes. Se observa un desplazamiento del pico principal del Cu-Cu en la función de correlación de pares para el estado líquido con respecto al cristalino, lo cual es debido a que el coeficiente de difusión del Cu es mayor que el Zr. Se encuentra que la estructura local de la fase amorfa, consta en su mayoría de icosaedros perfectos y distorsionados. Finalmente se mostró que los picos principales de la función correlación de pares, para el estado amorfo, están acordes a las medidas reportadas en experimentos de EXAFS y XRD.

Finalmente para Nb_2O_5 se realizó un estudio completo de la estabilidad de las fases de Nb_2O_5 , donde mostramos que las fases más estables son las fase B y H, entre las cuales se da una transición de la fase a una presión de 0.04 GPa, siendo B la fase más estable a altas presiones. Al analizar las DOS de todas las fases se observa diferencias en el valor de la banda de valencia, los picos principales en la banda de valencia y conducción, y las posibles transiciones ínter bandas. Además hicimos un estudio de las propiedades cristalográficas, electrónicas y ópticas de la fase B, en la cual se observa una buena concordancia entre los datos cristalográficos. Finalmente se reportó las propiedades

ópticas de este compuesto, y se observó que este formalismo es capaz de predecir de una manera muy acertada el índice de refracción estático del pentóxido de niobio.

Apéndice A

Ecuación de estado

Con el fin de conocer la estabilidad de diferentes fases de un compuesto, es necesario conocer la forma analítica de la $E(V)$. Para esto se tienen varias aproximaciones conocidas como ecuaciones de estado las cuales se diseñan con el mínimo de parámetros como sea posible, y que reproduzcan el comportamiento de la energía para un rango de presiones. Algunas de las ecuaciones de estado más usadas en sistemas sólidos son: la ecuación de estados de Murnaghan, la familia de ecuaciones de estado de Birch-Murnaghan, la familia de ecuaciones estado Poirier-Tarantola, la ecuación de estado de Vinet, la ecuación de estado de Holzapfel, la ecuación de estado Spinodal y la ecuación de estado de Anton-Schmidt. A continuación describiremos la ecuación de estados de Vinet, la cual fue usada en esta tesis debido a su buen ajuste a los datos teóricos calculados.

La ecuación de Vinet toma un potencial de interacción entre átomos vecinos, como en el trabajo de Mie [147] sobre el potencial de Lennard-Jones. La ecuación de estado de Vinet usa el potencial inter atómico de Rydberg, $E(a) = -\Delta(1+a)e^{-a}$, donde $a = (r - r_0)/l$, donde r es la distancia inter atómica, r_0 es la distancia de mínima energía y l es una longitud de escalado. Cohen et al. [148] mostró que la energía del cristal esta dada por

$$E(V) = E_0 + \frac{4B_0V_0}{(B'_0 - 1)^2} - \frac{2B_0V_0}{(B'_0 - 1)^2} [3(B'_0 - 1)(\eta - 1) + 2] \exp \left[-\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(\eta - 1) \right], \quad (\text{A.1})$$

a partir de este expresión se obtienen las siguiente expresiones para la presión y el módulo volumétrico

$$p(V) = 3B_0 \frac{1 - \eta}{\eta^2} \exp \left[-\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(\eta - 1) \right], \quad (\text{A.2})$$

$$B(V) = -\frac{B_0}{2\eta^2} [3\eta(\eta - 1)(B'_0 - 1) + 2(\eta - 2)] \exp \left[-\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(\eta - 1) \right] \quad (\text{A.3})$$

donde $\eta = (V/V_0)^{1/3} = x^{1/3}$.

Cohen et al. mostraron que la ecuación de estado de Vinet se destaca en reproducir los resultados experimentales en sólidos tanto en enlaces covalentes, iónicos y metálicos.

En esta tesis utilizamos la ecuación A.1 para hallar las propiedades termodinámicas y la estabilidad de las fases del Nb_2O_5 , donde los valores de la energía y el volumen para ajustar a través de la ecuación estado de Vinet, se realiza mediante compresión y expansión de la celda unitaria de forma computacional, como se muestra en la figura A.1.

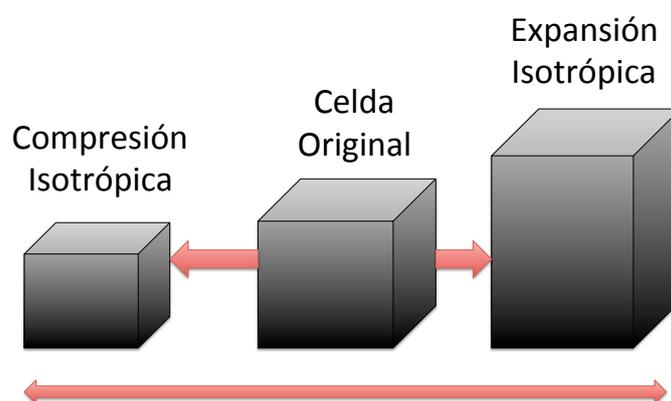


Figura A.1: Diagrama global de compresión/expansión hidrostática del sistema.

Apéndice B

Propiedades ópticas lineales

En esta sección explicaremos la forma en que calculamos el tensor dieléctrico, con el cual hallamos las propiedades ópticas de la fase B Nb₂O₅.

Para un sistema que sea invariante bajo traslación, la transformada de Fourier de la matriz dieléctrica simétrica dependiente de la frecuencia, la aproximación de la fase aleatoria (Random Phase Aproximation RPA) [149]

$$\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - \frac{4\pi}{|\mathbf{G} - \mathbf{q}||\mathbf{G}' + \mathbf{q}|} \chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{B.1})$$

\mathbf{G} y \mathbf{G}' son vectores de la red recíproca y \mathbf{q} el vector de onda de Bloch incidente. La matriz $\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega)$ es la polarizabilidad irreducible en el modelo de partícula independiente derivado por Adler [150], que en función del vector onda de Bloch se escribe como:

$$\chi_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0 = \frac{1}{\Omega} \sum_{n,n',\mathbf{k}} 2\omega_{\mathbf{k}} (f_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{n,\mathbf{q}}) \quad (\text{B.2})$$

$$\times \frac{\langle \phi_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})} | \phi_{n,\mathbf{k}} \rangle \langle \phi_{n,\mathbf{k}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | \phi_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle}{\epsilon_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{n,\mathbf{k}} - \omega - i\eta}, \quad (\text{B.3})$$

siendo η un número infinitesimal y Ω el volumen de la celda primitiva. Los pesos del punto k son $\omega_{\mathbf{k}}$ y se definen de tal forma que su suma sea uno, las f son los pesos de Fermi, definidos 1 para estados ocupados y 0 para estados desocupados. El factor de dos que acompaña los pesos es debido a que estamos tomando un sistema degenerado en el espín. Debido al teorema de Bloch se cumple que

$$\langle \psi_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \langle u_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} | u_{n,\mathbf{k}} \rangle, \quad (\text{B.4})$$

con $u_{n\mathbf{k}}$ funciones de onda real en el método de PAW. El cálculo de la matriz dieléctrica en el infinito $\epsilon_{\infty}(\mathbf{q}, \omega)$ requiere la inversión completa de la matriz dieléctrica y toma el

límite cuando $\mathbf{q} \rightarrow 0$, esto es:

$$\frac{1}{\epsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}, \omega)} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \epsilon_{0,0}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{B.5})$$

Donde los efectos de campo local son incluidos en las RPA. La función dieléctrica depende de la dirección del vector unitario $\hat{\mathbf{q}}$. Si los elementos fuera de la diagonal de la matriz dieléctrica son despreciados (efectos de campo local), la función dieléctrica macroscópica es aproximadamente

$$\epsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}, \omega) \approx \lim_{q \rightarrow 0} \epsilon_{0,0}(\mathbf{q}, \omega). \quad (\text{B.6})$$

En esta aproximación la parte imaginaria de la función dieléctrica macroscópica $\epsilon_\infty^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)$ esta dada por

$$\epsilon_\infty^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi^2}{\Omega} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{c,v,\mathbf{k}} 2\omega_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_c \mathbf{k} + \mathbf{q} - \epsilon_v \mathbf{k} - \omega) \quad (\text{B.7})$$

$$\times |\langle u_{c \mathbf{k} + \mathbf{q}} | u_{v \mathbf{k}} \rangle|, \quad (\text{B.8})$$

con los índices v y c se refieren a los estados de valencia y conducción respectivamente. La función dieléctrica depende de la dirección de $\hat{\mathbf{q}}$ a través de la ecuación

$$\epsilon_\infty(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \epsilon_\infty(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\alpha,\beta} \hat{\mathbf{q}}_\alpha \epsilon_{\alpha,\beta}(\omega) \hat{\mathbf{q}}_\beta \quad (\text{B.9})$$

siendo $\hat{\mathbf{q}}_\alpha$ son las componentes cartesianas del vector unitario $\hat{\mathbf{q}}$ y $\epsilon_{\alpha,\beta}$ es un tensor cartesiano 3×3 , definido como

$$\epsilon_{\alpha,\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\mathbf{q}} 2\omega_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_c \mathbf{k} - \epsilon_v \mathbf{k} - \omega) \quad (\text{B.10})$$

$$\times \langle u_{c \mathbf{k} + \mathbf{q}_\alpha} | u_{v \mathbf{k}} \rangle \langle u_{c \mathbf{k} + \mathbf{q}_\beta} | u_{v \mathbf{k}} \rangle^*, \quad (\text{B.11})$$

los vectores \mathbf{e}_α \mathbf{e}_β son vectores unitarios en las tres direcciones cartesianas. En el cálculo de $\epsilon_{\alpha,\beta}^{(2)}$ es posible restringir el valor de \mathbf{k} a la zona irreducible de Brillouin del grupo de simetría del cristal. La parte real del tensor dieléctrico $\epsilon_{\alpha,\beta}^1$ es obtenido a través de la transformación de Kramers-Kroning.

$$\epsilon_{\alpha,\beta}(\omega) = \mathbf{1} + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_{\alpha,\beta}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{B.12})$$

siendo el \mathcal{P} el valor principal.

Bibliografía

- [1] A. Rahman, Phys. Rev. **136**, 405 (1964).
- [2] M. P. Allen. and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford, New York., 2005).
- [3] W. Klement and et al., Nat. **187**, 869 (1960).
- [4] A. Peker and W. L. Johnson, Ap. Phys. Lett. **63**, 2342 (1993).
- [5] M. Telford, Mat. Today **7**, 36 (2004).
- [6] G. Kumar, A. Desai, and J. Schroers, Advan. Mat. **23**, 461 (2011).
- [7] Y. Q. Cheng and E. Ma, Prog. Mat. Scien. **56**, 379 (2011).
- [8] P. Duwez, R. H. Willens, and W. Klement, J. App. Phys. **31**, 1136 (1960).
- [9] J. H. Li, Y. Dai, Y. Y. Cui, and B. X. Liu, Mat. Scien. & Eng. **72**, 1 (2011).
- [10] J. Schroers *et al.*, Scrip. Mat. **57**, 341 (2007).
- [11] T. Waniuk, J. Schroers, and W. L. Johnson, Phys. Rev. B **67**, 184203 (2003).
- [12] C. Suryanarayana, *Non equilibrium processing of materials* (Oxford, New York, 1999).
- [13] A. Greer, Mat. Today **12**, 14 (2009).
- [14] A. Inoue, Acta Mat. **48**, 279 (2000).
- [15] J. D. Bernal, Nat. **185**, 68 (1960).
- [16] J. L. Finney, Proc. R. Soc. Lond. A **319**, 495 (1970).
- [17] M. Hoare, Ann NY Acad. Sci. **279**, 186 (1976).

- [18] C. Valencia-Balvín, C. Loyola, J. Osorio-Guillén, and G. Gutiérrez, *Phys B Cond. Matt.* **405**, 4970 (2010).
- [19] A. Yavari, J. Lewandowski, and J. Eckert, *MRS Bulletin* **32**, 635 (2007).
- [20] W. Johnson and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 195501 (2005).
- [21] B. Shen and A. Inoue, *J. Phys: Cond. Matt.* **17**, 5647 (2005).
- [22] A. Inoue and A. Takeuchi, *Mat. Trans.* **43**, 1892 (2002).
- [23] M. A. a and A. Greer, *Scripta materialia* **54**, 321 (2006).
- [24] K. Hajlaoui *et al.*, *J. Non-Crystall. Sol.* **353**, 327 (2007).
- [25] F. Spaepen and D. Turnbull, *Scripta Metall.* **8**, 563 (2007).
- [26] H. Sheng *et al.*, *Nat.* **439**, 419 (2006).
- [27] C. Schuh and A. Lund, *Nat Mater* **2**, 449 (2003).
- [28] A. R. Yavari, *Nat.* **439**, 405 (2006).
- [29] Hardy and et al., *J. Electroch. Soc.* **157(1)**, G20 (2010).
- [30] A. G. S. Prado *et al.*, *App. Catal. B* **82**, 219 (2008).
- [31] V. S. Santana and N. R. C. F. Machado, *Catal. Today* **133**, 606 (2008).
- [32] A. Esteves *et al.*, *Catal. Comm.* **10**, 330 (2008).
- [33] K. Tanabe, *Catal. Today* **78**, 65 (2003).
- [34] F. Laves, W. Petter, and H. Wulf, *Naturwiss* **51**, 633 (1964).
- [35] A. D. Wadsley and S. Andersson, *Perspectives in Structural Chemistry* (Wiley, New York, 1970).
- [36] K. Kato, *Acta Cryst.* **B32**, 764 (1975).
- [37] H. Schäfer, R. Gruehn, and F. Schulte, *Angewandte Chem.* **78**, 28 (1966).
- [38] S. Anderson, in *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*, Vol. 41D of *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, edited by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz (Springer Berlin Heidelberg, International, 2000), pp. 1–4.
- [39] Petter, W, Laves, and F, *Naturwissenschaften* **52**, 617 (1965).

- [40] V. Plies and R. Gruehn, *J. Less-Common Met.* **52**, 617 (1965).
- [41] V. Katsuo and S. Tamura, *Acta Cryst.* **B31**, 673 (1975).
- [42] A. Fukumoto and K. Miwa, *Phys. Rev. B* **55**, 11155 (1997).
- [43] S. Clima and et al., *J. Electrochem. Soc.* **151**, G20 (2010).
- [44] I. P. Zibrov *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.* **141**, 205 (1998).
- [45] R. Brayner and F. Bozon-Verduraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1457 (2003).
- [46] G. Brauer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **248**, 1 (1941).
- [47] H. Schãfer, R. Gruehn, and F. Schulte, *Angew. Chem.* **5**, 40 (1966).
- [48] S. Tamura, *J. Mat. Scien.* **7**, 298 (1972).
- [49] H. Kodama, T. Kikuchi, and M. Goto, *J. of the Less Comm. Met.* **29**, 415 (1972).
- [50] M. Kikuchi *et al.*, *Jap. J. App. Phys.* **24**, 1600 (1985).
- [51] M. Kikuchi, K. Kusaba, K. Fukuoya, and Y. Syopno, *Journal of Solid State Chemistry* **63**, 386 (1986).
- [52] R. P. Elliot, *Trans. Am. Soc. Metals* **52**, 990 (1960).
- [53] R. Gruehn and R. Norin, *Z. anorg. Allg. Chem.* **367**, 209 (1969).
- [54] J. Halbriter, *Appl. Phys. A* **43**, 1 (1987).
- [55] L. Gmelin, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Niob*, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Niob* (Verlag Chemie, G.m.b.H., German, YEAR), p. 49.
- [56] S. Venkataraj *et al.*, *J. App. Phys.* **91**, 4863 (2002).
- [57] E. Kurmaev *et al.*, *J Alloy Compd* **347**, 213 (2002).
- [58] G. Agarwal and G. B. Reddy, *J Mater Sci: Mater Electron* **16**, 21 (2005).
- [59] F. P. Emmenegger and M. L. A. Robinson, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1673 (1968).
- [60] M. A. Aegerter, *Sol. Energy Mater. Sol. cells* **68**, 401 (2001).
- [61] N.-H. Cho, H. B. Kang, and Y. H. Kim, *Ferroelectrics* **152**, 43 (1994).
- [62] N. Schwartz, M. Greshh, and S. Karlik., *J. Electrochem. Soc.* **148**, F35 (2001).

- [63] N. Schwartz, M. Greshh, and S. Karlik., J. Electrochem. Soc. **108**, 750 (1961).
- [64] H. S. ormer, E. I.-T. C. Schnitter, and D. Gerthsen, Int. J. Mat. Res. **97**, 794 (2006).
- [65] M. Macek and N. Orel, Sol. Energy Mater. Sol. cells **54**, 121 (1998).
- [66] H. S. afer, D. Bergner, and R. Gruehn., Z. anorg. Allg. Chem.. **365**, 31 (1969).
- [67] T. S. Ercit, Miner. and Petrol. **43**, 217 (1991).
- [68] C. Valencia-Balvín, S. Pérez-Walton, and J. Osorio-Guillén, Rev. Tecno Lógicas **27**, 103 (2011).
- [69] S. Andersson, Z. anorg. Allgem. Chem. **351**, 106 (1967).
- [70] R. Gruehn, J. Less Com. Met. **11**, 119 (1966).
- [71] R. Ramprasad *et al.*, Micro. Eng. **69**, 190 (2003).
- [72] L. K. Frevel and H. N. Rinn, Anal. Chem. **27**, 1329 (1945).
- [73] F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry, and M. Berkenblit, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2039 (1957).
- [74] V. Filonenko and I. Zibrov, Inorgan. Mat. **37**, 953 (2001).
- [75] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley and Sons, New York, 1987).
- [76] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Simulation* (Cambridge, U. K, 2004).
- [77] D. Murray and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [78] M. W. Finnisa and J. E. Sinclair, Phil. Mag. A **50**, 45 (1984).
- [79] A. P. Sutton and J. Chen, Phil. Mag. Lett. **61**, 139 (1990).
- [80] F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [81] G. Duan *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 224208 (2005).
- [82] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [83] S. William, H. Andersen, P. Berens, and K. Wilson, J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982).
- [84] S. Davis, C. Loyola, F. González, and J. Peralta, Com. Phys. Com. **181**, 2126 (2010).

-
- [85] H. Tsuzuki, P. Branicio, and J. Rino, *Comp. Phys. Com.* **177**, 518 (2007).
- [86] E. Ma, *Prog. Mat. Scien.* **50**, 413 (2005).
- [87] C. Loong *et al.*, *J. App. Phys.* **55**, 1895 (1984).
- [88] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7 ed. (John Wiley and Sons, New York, 1996).
- [89] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [90] J. Slater, *Phys. Rev.* **32**, 339 (1928).
- [91] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press, U. K., 2006).
- [92] V. Fock, *Z. phys.* **61**, 126 (1930).
- [93] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, New York, 1999).
- [94] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3168 (1996).
- [95] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [96] E. Fermi, *Z. Phys* **48**, 73 (1928).
- [97] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev* **136**, B864 (1964).
- [98] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [99] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [100] L. David and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [101] J. Perdew *et al.*, *J. Chem. Theory and Computation* **5**, 902 (2009).
- [102] J. Perdew, V. Staroverov, J. Tao, and G. Scuseria, *Phys. Rev. A* **78**, 052513 (2008).
- [103] J. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [104] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [105] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [106] P. A. M. Dirac, *Math.Proc. of the Cambriddge Philosophical Society* **26**, 376 (1930).
- [107] D. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [108] J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [109] M. Gell-Mann and K. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- [110] S. Misawa, Phys. Rev. **140**, A1645 (1965).
- [111] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665 (1985).
- [112] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [113] E. H. Lieb and S. Oxford, Int. J. Quantum Chem. **19**, 427 (1981).
- [114] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **84**, 4524 (1986).
- [115] Y. Zhang and W. Yang, Phys. Rev. Lett **80**, 890 (1998).
- [116] P. Haas *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 125136 (2010).
- [117] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [118] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [119] J. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [120] A. Alkauskas, P. Broqvist, and A. Pasquarello, Phys. Stat. Sol. (b) **248**, 775 (2011).
- [121] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 224106 (2006).
- [122] M. Fuchs and M. Scheffler, Comp. Phys. Comm. **119**, 67 (1998).
- [123] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **41**, 5414 (1990).
- [124] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [125] E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, and M. J. Eds, *Correlated Electrons: From Models to Materials* (Schriften des Forschungszentrums Jülich, Geman, 2012).
- [126] H. S. Chen and Y. Waseda, Phys. Stat. Solid. (a) **51**, 593 (1979).
- [127] A. Sadoc *et al.*, J. Non-Crystall. Sol. **65**, 109 (1984).
- [128] T. Fujiwara, H. Chen, and Y. Waseda, J Phys. F: Metal ... **13**, 97 (1983).
- [129] D. C. Hofmann, G. Duan, and W. L. Johnson, Scripta Mat. **54**, 1117 (2005).
- [130] J. B. Suck *et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, L167 (1980).

-
- [131] Y. Cheng, H. Sheng, and E. Ma, Phys. Rev. B **78**, 014207 (2008).
- [132] H. L. Peng *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 021901 (2010).
- [133] S. G. Hao, C. Z. Wang, M. J. Kramer, and K. M. Ho, J. Appl. Phys. **107**, 053511 (2010).
- [134] M. Mendeleev *et al.*, Phil. Mag. **89**, 967 (2009).
- [135] X. Wang *et al.*, App. Phys. Lett. **92**, 011902 (2008).
- [136] M. Li *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 184201 (2009).
- [137] W. Smith and T. Forester, J. Mol. Graph. **14**, 136 (1996).
- [138] J. Mei and J. W. Davenport, Phys. Rev. B **42**, 9682 (1990).
- [139] M. I. Mendeleev *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 123532 (2008).
- [140] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, J. Phys. Chem. **91**, 4950 (1987).
- [141] T. M. Holden, J. Phys. F: Met. Phys. **11**, 1737 (1981).
- [142] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [143] A. O. de La-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luana, Comp. Phys. Comm. **182**, 2232 (2011).
- [144] A. Otero-De-La-Roza and V. Luana, Comp. Phys. Comm. **182**, 1708 (2011).
- [145] H. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [146] P. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [147] G. Mie, Annal. Phys. **316**, 657 (1903).
- [148] R. Cohen, O. Gulseren, and R. Hemley, Amer. Mineralogist **85**, 338 (2000).
- [149] H. Ehrenreich and M. H. Cohen, Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
- [150] S. L. Adler., Phys. Rev. **126**, 413 (1962).