

Tesis de Posgrado

Métodos de modelado y simulación de metales y aleaciones

Isoardi, Esteban José Pablo

2003

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Isoardi, Esteban José Pablo. (2003). Métodos de modelado y simulación de metales y aleaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3715_Isoardi.pdf

Cita tipo Chicago:

Isoardi, Esteban José Pablo. "Métodos de modelado y simulación de metales y aleaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2003.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3715_Isoardi.pdf

**Tesis de Doctorado de la
Universidad de Buenos Aires**

**“Métodos de modelado y simulación
de metales y aleaciones”**



Lic. Esteban José Pablo Isoardi

Tesista



Dr. Gustavo Daniel Barrera

Director de Tesis

Nº 3715*

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Noviembre de 2003

Agradecimientos

A la Doctora Alicia Batana por su aceptación y apoyo para la realización de esta Tesis.

Al Doctor Gustavo Daniel Barrera sin cuya inestimable guía no hubiera podido concluir con la realización de este trabajo.

A la Doctora Ruth Hojvat por su colaboración con este trabajo.

A todos los miembros del Grupo de Química Teórica.

A las autoridades del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, por haberme permitido desarrollar el presente trabajo en dicho Departamento.

Contenidos

1. Introducción

1.1.	Objetivos de la tesis	2
1.2.	Organización de la tesis	4
1.3.	Desarrollo de nuevos códigos	6

2. Fundamentos teóricos y antecedentes

2.1.	Introducción	8
2.2.	Deformaciones	11
2.3.	Fuerzas sobre un sólido	15
2.4.	Relación entre la tensión y la deformación	18
2.5.	Expansión térmica	21
2.6.	Dinámica de redes	22
2.6.1.	La matriz dinámica	22
2.6.2.	Condiciones de contorno	24
2.7.	Mecánica estadística del sólido	28
2.7.1.	La aproximación armónica	28
2.7.2.	La aproximación cuasiarmónica	31
2.8.	Método de Monte Carlo	34
2.8.1.	Simulaciones en el ensamble canónico	34
2.8.2.	Simulaciones en el ensamble isotérmico-isobárico	38
2.8.3.	El ensamble gran canónico	39
2.8.4.	Fluctuaciones	40
2.8.5.	Condiciones de contorno	41
2.9.	Métodos de dinámica molecular	43
2.10.	Cálculos de estructura electrónica	46
2.10.1.	Aproximación de Hartree-Fock	46
2.10.2.	Teoría del funcional de la densidad	49
2.10.3.	La aproximación de la densidad de spin local (LSD)	52
2.10.4.	Códigos computacionales	53

3. Modelos de interacción

3.1.	Introducción	56
3.2.	Campos de fuerzas	57
3.2.1.	Estiramiento de enlaces	58
3.2.2.	Ángulos de enlace	59
3.2.3.	Ángulos diedros	60
3.2.4.	Interacciones intermoleculares	61
3.2.5.	Otros términos	62
3.2.6.	Formas de potencial utilizadas en el estudio de sólidos	64
3.3.	El método del átomo embebido	67
3.4.	El método del átomo embebido modificado	70

3.5.	Elección del modelo de interacción usado en esta tesis	73
4.	Metales de estructura bcc: fuerzas de tres cuerpos.	
	Desarrollo de formalismo e implementación computacional	
4.1.	Introducción	76
4.1.1.	Modelos previos	76
4.2.	Descripción del modelo. Expresiones desarrolladas en este trabajo	79
4.3.	Parámetros de acoplamiento hallados en esta Tesis	81
4.4.	Cálculo de la presión con el modelo propuesto	86
4.5.	Propiedades armónicas con el modelo propuesto	87
4.6.	Propiedades anarmónicas: deducciones para el modelo propuesto	92
4.7.	Parametrización del modelo propuesto	97
4.8.	Resultados	99
4.9.	Notación alternativa	105
5.	Dinámica de redes: método del átomo embebido.	
	Desarrollo de derivadas analíticas	
5.1.	Introducción	107
5.2.	Optimización de la estructura cristalina	110
5.2.1.	Métodos métricos variables (cuasinewtonianos)	110
5.2.2.	Determinación de la energía libre de sólidos	111
5.3.	El método del átomo embebido: derivadas analíticas	114
5.3.1.	Sumas de red para potenciales de dos cuerpos	114
5.3.2.	Deducción detallada de dos derivadas	116
5.3.3.	Sumas de red para interacciones de embedding	119
5.4.	Aplicación: energía libre de mezcla de RhPd	123
5.5.	Conclusiones	131
6.	Métodos de Monte Carlo: método del átomo embebido	
6.1.	Introducción	133
6.2.	Simulaciones NVT	134
6.3.	Simulaciones NPT: celdas unitarias generales	139
6.4.	Simulaciones XPT: sólidos desordenados	145
6.5.	Discusión: el programa MCE	147
7.	Transiciones orden desorden: aleaciones Cu – Au	
7.1.	Introducción	149
7.2.	Estabilidad relativa de los sólidos intermetálicos	152
7.3.	Ajuste de potenciales	154

7.4.	Estructuras y energías de cohesión de aleaciones Cu – Au	157
7.5.	Capacidades caloríficas y transiciones orden – desorden	162
7.6.	Conclusiones	165

8. Diagramas de fases: aleaciones Rh – Pd

8.1.	Introducción	168
8.2.	Simulaciones de MC en el ensamble semigrand canónico	171
8.2.1.	El ensamble semigrand canónico	172
8.3.	Dinámica de redes configuracional	180
8.4.	Conclusiones	190

9. Descripción del programa EAMLD

9.1.	Introducción	193
9.1.1.	Método de optimización VMM	193
9.2.	Formato del archivo de entrada	196
9.2.1.	Consideraciones generales	196
9.2.2.	Descripción detallada	197
9.3.	Funcionalidad del programa	204
9.4.	Discusión	209

10. Conclusiones

10.1.	Importancia de las fuerzas de muchos cuerpos	213
10.2.	Ventajas y limitaciones del EAM	215
10.3.	Técnicas de parametrización	218
10.4.	Complementariedad entre LD y MC	220
10.5.	Generalidad de las metodologías desarrolladas	221
10.6.	Perspectivas y otra posibilidades	222

Referencias

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos de la tesis

La finalidad básica del presente trabajo de tesis consistió en el modelado y simulación de sólidos metálicos y aleaciones mediante el empleo de un número amplio de técnicas computacionales, con el fin de calcular un conjunto extenso de propiedades de interés fisicoquímico. Esto requirió el desarrollo computacional correspondiente y la búsqueda de distintos modelos de interacción entre los átomos. Entre las técnicas aquí empleadas se destacaron tanto el uso de estática y dinámica de redes como las simulaciones de Monte Carlo.

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el desarrollo de nuevos formalismos o metodologías para estudiar aleaciones desordenadas. Esto incluye los desarrollos y/o extensiones teóricas correspondientes, la implementación computacional y la aplicación a varios sistemas de interés en diferentes áreas.

En principio es posible obtener todas las propiedades de un sistema mediante el uso de métodos de mecánica cuántica *ab initio*, los cuales no requieren ninguna información empírica previa del sistema. Pero a causa del gran requerimiento computacional (Frenkel y Smith, 1996), dichos métodos se aplican principalmente a sistemas relativamente simples (menos de 100 átomos por celda unitaria). Esta situación se complica si se quieren evaluar los efectos de la temperatura. Para investigar sistemas más elaborados es necesario utilizar simulaciones con campos de fuerza con parámetros determinados experimentalmente (Leach, 1996; Catlow, 1997).

En este trabajo de investigación prestamos atención al desarrollo de técnicas de simulación basadas en dinámica de redes y Monte Carlo, cuya aplicación se centró en sólidos metálicos elementales y aleaciones.

En una primera etapa consideramos modelos de interacción interatómicos en los cuales la energía potencial se expresó como la suma de dos contribuciones, una de dos cuerpos y otra de tres cuerpos, con los que se pudo evaluar tanto propiedades esencialmente armónicas (constantes elásticas de segundo orden, capacidad calorífica, curvas de dispersión de frecuencias, etc.) como anarmónicas (constantes elásticas de tercer orden, expansión térmica, etc.). Se contaba con un desarrollo semejante para metales de estructura cúbica centrada en las caras ("face centered cubic", FCC) (Taylor y col., 1997), lo que aquí se generalizó a cristales de estructura cúbica centrada en el cuerpo ("body centered cubic", BCC), de mayor complejidad en el número de interacciones que deben tomarse en cuenta. Una vez determinados los espectros vibracionales de estos sólidos, se obtuvieron varias

propiedades termodinámicas, incluyendo aquellas que dependen de contribuciones anarmónicas en los potenciales, como por ejemplo la expansión térmica. El empleo de parametrizaciones adecuadas condujo al cálculo de distintas propiedades macroscópicas y su dependencia con la temperatura y la presión.

En una etapa posterior tomamos en cuenta modelos de interacción de muchos cuerpos, como los del tipo EAM (“embedded atom method”) (Daw y Baskes, 1984; Foiles y col., 1986), con los cuales se estudiaron tanto propiedades armónicas, como por ejemplo las curvas de dispersión, como anarmónicas, caso de la expansión térmica. Uno de los cálculos fundamentales consistió en la obtención de la energía libre de Gibbs en función de la presión, la temperatura y las coordenadas optimizadas del cristal, incluyendo tanto las contribuciones estáticas como vibracionales, lo que nos permitió la determinación de numerosas propiedades termodinámicas. Realizamos este enfoque fundamentalmente utilizando los resultados de dinámica de redes (“lattice dynamics”, LD) dentro de la aproximación cuasiarmónica. El desarrollo que hicimos con este modelo de interacción permite el estudio de sólidos de, en principio, cualquier estructura. Por esta razón consideramos tanto sólidos ordenados como desordenados. Como aplicaciones consideramos los metales puros y aleaciones de Cu-Au y de Rh-Pd. Se analizó la variación con la temperatura de las estructuras y otras propiedades de estos sólidos, y en consecuencia sus transiciones del estado ordenado al desordenado. También calculamos los diagramas de fases para las soluciones de Rh-Pd, y estudiamos la convergencia de las propiedades de mezcla con el tamaño de la celda. Estos últimos estudios los realizamos también utilizando simulaciones de Monte Carlo especialmente adaptadas y extendidas.

1.2 Organización de la tesis

En el capítulo 2 presentamos las herramientas teóricas fundamentales en que se basan las técnicas de cálculo utilizadas en el desarrollo de este trabajo de tesis. Además en dicho capítulo se establece también el formalismo de las propiedades y de las expresiones a ser usadas en los restantes capítulos, el cual coincide en su mayor parte con la notación empleada más frecuentemente en la literatura.

En el capítulo 3 hacemos una descripción de los modelos de interacción más comúnmente usados dentro de la aproximación de campos de fuerzas. Entre ellos se destacan aquellos que consideran fuerzas de dos cuerpos y de varios cuerpos en forma desacoplada, que son los empleados para el cálculo de diferentes propiedades en los otros capítulos.

A continuación ejemplificamos el empleo de la técnica de dinámica de redes dentro de la aproximación cuasiarmónica aplicándola al caso de metales de estructura BCC, como se muestra en el capítulo 4. Allí consideramos un modelo en el que las fuerzas de dos cuerpos y de tres cuerpos se trataron independientemente, calculándose tanto propiedades que dependen básicamente de la parte armónica del potencial de interacción, como aquellas que son esencialmente anarmónicas.

Por su parte, en el capítulo 5 utilizamos y extendimos el método de dinámica de redes junto con el modelo de interacción que considera el potencial de dos cuerpos y el de muchos cuerpos en forma desacoplada (contribución de “embedding”), para minimizar la energía libre de sólidos y obtener así las geometrías de equilibrio. Presentamos además las expresiones analíticas para ambas contribuciones y sus derivadas necesarias para optimizar la estructura cristalina. Aplicamos luego este modelo al cálculo de propiedades de soluciones sólidas ordenadas y desordenadas de Rh-Pd.

En el capítulo 6 describimos brevemente los algoritmos de los programas computacionales desarrollados utilizando las técnicas de Monte Carlo para el cálculo de diferentes propiedades de metales puros y aleaciones, tanto ordenadas como desordenadas.

En el capítulo 7 aplicamos ambos métodos, dinámica de redes y MC, al estudio de aleaciones intermetálicas de Cu-Au obteniéndose distintas magnitudes como las propiedades de mezcla y los parámetros de red de dichos sólidos, habiéndose también podido analizar las transiciones orden-desorden de los mismos. Las mismas técnicas se utilizaron para estudiar el sistema Rh-Pd, mostrándose los resultados alcanzados en el capítulo 8. Allí presentamos los diagramas de fases calculados para estas aleaciones y la variación de las propiedades de mezcla con la temperatura y el número de átomos considerado. En este capítulo también

damos una descripción de un método nuevo de simulaciones en el ensamble semigrand canónico para la determinación de potenciales químicos junto con un análisis de las consideraciones especiales necesarias para el estudio de sólidos cristalinos desordenados. Además, allí, proponemos y describimos la técnica nueva de dinámica de redes configuracional en la aproximación cuasiarmónica para la evaluación de distintas propiedades sólidos desordenados.

La forma de utilización del código EAMLD desarrollado por nosotros para el cálculo de diferentes propiedades de sistemas sólidos dentro de la aproximación cuasiarmónica con el modelo del EAM, es descripta en el capítulo 9, junto con algunos detalles de la implementación computacional correspondiente.

En el último capítulo –capítulo 10- planteamos las ventajas y limitaciones de las técnicas de dinámica de redes y Monte Carlo utilizadas en esta tesis para el estudio de sólidos metálicos ordenados y desordenados, tanto puros como aleaciones. Más específicamente comentamos sobre los dos modelos de interacción aquí propuestos: el de fuerzas de tres cuerpos y el método del átomo embebido. Allí analizamos también ventajas y limitaciones de cada uno de ellos en la explicación del comportamiento de los metales y la predicción de diferentes propiedades termodinámicas. También consideramos el desarrollo futuro de los mismos y la posibilidad de construir modelos con interacciones más complejas para estudiar otros sistemas metálicos, como podría ser con el método del átomo embebido modificado (MEAM).

1.3 Desarrollo de nuevos códigos

Como ya comentamos en la Introducción, al desarrollar este trabajo de tesis nuestro interés fue analizar el comportamiento de cristales metálicos elementales y aleaciones, tanto en las fases ordenada como desordenada. Las técnicas de simulación que usamos fueron básicamente dos: dinámica de redes cuasiarmónica y métodos de Monte Carlo clásicos. Ello nos condujo a la necesidad de producir nuevos programas, y verificar su utilidad para el cálculo de distintas propiedades microscópicas y macroscópicas de los sistemas considerados. Uno de los códigos más importantes que hemos elaborado ha sido el Eam1d, el cual hemos distribuido a investigadores de todo el mundo. Este programa usa la aproximación conocida como dinámica de redes cuasiarmónica con el modelo del EAM (ver capítulo 3). Hay que destacar especialmente que este código permite determinar energías libres de una manera muy rápida y directa, mediante métodos de minimización que utilizan las expresiones analíticas de las derivadas de las contribuciones estáticas y vibracionales al potencial termodinámico correspondiente, deducidas por nosotros y presentadas en el capítulo 5. Simultáneamente con el valor de la energía de Gibbs a dadas presión y temperatura, se obtienen las coordenadas geométricas optimizadas del cristal, a partir de las cuales podemos evaluar fácilmente numerosas magnitudes termodinámicas en el equilibrio. Así el desarrollo que presentamos con el potencial interatómico mencionado antes (EAM), es aplicable al estudio de sólidos de, en principio, cualquier estructura. Por ello en esta tesis consideramos tanto cristales ordenados como desordenados, estudiando la variación con la temperatura de sus estructuras y otras propiedades, así como las transiciones del estado ordenado al desordenado.

En cuanto a los métodos de Monte Carlo que usamos en esta tesis, la implementación computacional de los mismos nos ha llevado al desarrollo de nuevos códigos, cuyos algoritmos describimos brevemente en el capítulo 6. Allí también analizamos la convergencia de las propiedades calculadas en los distintos ensambles, con el número de pasos de simulación. Entre los procedimientos más novedosos que emplean técnicas de MC, se destaca el denominado ensamble XPT en el cual se permite el intercambio explícito de átomos para luego realizar un promedio sobre todas las configuraciones muestreadas. Otro desarrollo reciente que hemos usado aquí es el conocido como ensamble semigrand canónico que formulamos en el capítulo 8, el cual nos permitió un cálculo bastante directo de los potenciales químicos de mezclas binarias, y a partir de ellos obtener las energías de Gibbs que usamos finalmente para calcular el diagrama de fases del sistema Rh-Pd.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES

2.1 Introducción

Con el advenimiento y la amplia disponibilidad de computadoras poderosas, la metodología de las simulaciones por computadora se convirtió en una herramienta muy importante para el estudio de sistemas de muchas partículas. Como consecuencia de ello, los estudios teóricos de sólidos han utilizado comúnmente cálculos de estructura electrónica de primeros principios (*ab initio*), simulaciones clásicas de dinámica molecular (DM) o Monte Carlo (MC) o minimizaciones de la energía en el límite estático ($T=0$ y despreciando las vibraciones atómicas). Por su parte, los métodos de dinámica de redes, en los cuales las contribuciones vibracionales son calculadas directamente, han recibido mucha menos atención. Históricamente, cada uno de estos métodos ha sido usado principalmente en forma aislada, aunque en los últimos años los métodos *ab initio* están cobrando importancia en su uso directo en dinámica molecular y fundamentalmente como una manera de generar potenciales interatómicos para ser usados con los otros métodos de simulación con campos de fuerzas. Los recursos computacionales disponibles actualmente limitan el uso de las técnicas *ab initio*, que en principio son los más exactos y de mayor aplicabilidad, a sistemas con celdas unitarias relativamente pequeñas. El cálculo de efectos térmicos a través de dichos métodos es tan exigente en requerimientos computacionales que la mayor parte de los trabajos en los cuales se consideran temperaturas finitas hacen uso de métodos basados en el empleo de potenciales (dinámica molecular, Monte Carlo y dinámica de redes).

La idea básica en los métodos de dinámica molecular y de Monte Carlo es que se puede seguir explícitamente la evolución de un sistema que involucre un gran número de grados de libertad. Si el sistema es construido apropiadamente, la trayectoria imaginada permitirá simular el comportamiento de un conjunto real de partículas, y el estudio estadístico del camino elegido permitirá realizar predicciones representativas de propiedades reales del ensamble.

Sin embargo, hay que considerar ciertas limitaciones. Las computadoras poseen una capacidad acotada en tiempo de cómputo y en memoria, lo que implica que sólo se puede considerar un número limitado de partículas, y únicamente es posible seguir trayectorias de longitud finita. La restricción en el tiempo de cálculo influye en la calidad de la estadística que se puede obtener, y la limitación en la memoria disponible inhibe el estudio de sistemas grandes.

Los métodos de dinámica molecular consideran un modelo de mecánica clásica para los átomos y moléculas, obteniéndose la trayectoria simulada del sistema por integración de

las ecuaciones de movimiento de Newton. Como estos métodos incluyen el tiempo explícitamente, permiten calcular tanto información dinámica del sistema como propiedades estadísticas del sistema en equilibrio.

Por su parte, los métodos de Monte Carlo permiten el muestreo de un conjunto muy amplio de configuraciones que no tienen que estar necesariamente conectadas por ningún proceso físico posible. Esto hace posible superar barreras cinéticas en sólidos desordenados permitiendo un muestreo eficiente de un gran número de configuraciones estadísticamente importantes que no podrían generarse por DM.

En las últimas secciones de este capítulo introductorio se describen someramente las bases teóricas de las técnicas de MC, DM, y *ab initio* de Hartree-Fock (HF) y de la teoría del funcional de la densidad (DFT), planteándose las ecuaciones fundamentales que permiten implementar dichos métodos para el cálculo de distintas propiedades termodinámicas.

Las técnicas de dinámica de redes (DR) proveen un método de simulación relativamente barato que permite evitar barreras cinéticas y efectos similares sufridos por Monte Carlo y dinámica molecular y, además, no requiere de largas corridas para lograr una alta precisión. Los métodos de dinámica de redes son particularmente útiles debajo de las temperaturas de Debye, donde los métodos de Monte Carlo y dinámica molecular clásicos fallan por no tener en cuenta efectos cuánticos. Otra ventaja de los métodos de dinámica de redes es que permiten evaluar energías libres directamente y con gran precisión. Una desventaja es que la aproximación cuasiarmónica no es válida a altas temperaturas y por lo tanto a medida que uno se aproxima al punto de fusión.

El grueso del trabajo computacional con DR se dedica, en general, a la determinación de la estructura de equilibrio del sistema, a partir de la cual la evaluación de las propiedades de interés es relativamente rápida. Para ello en la primer parte de este capítulo se expresan las ecuaciones de la teoría de este método.

De acuerdo a la termodinámica, existen ciertas variables naturales para describir el estado de un sistema que resultan en relaciones sencillas. O recíprocamente se podría decir que dadas unas variables, o sea una dada situación experimental, existe una función de estado natural. El estado de un cristal puede caracterizarse especificando sus parámetros cristalinos, o mejor su deformación η respecto de una configuración dada, y la temperatura T . En esas condiciones la función de estado es la energía de Helmholtz $A(\eta, T)$ y a partir de ella se pueden determinar todas las propiedades termodinámicas. En la realidad, sin embargo, la

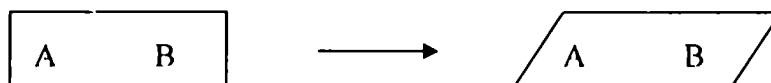
mayoría de los experimentos se realizan a temperatura y presión constantes, siendo la función termodinámica más adecuada la energía de Gibbs.

Como uno de los objetivos de esta tesis es el cálculo de varias propiedades termodinámicas de interés, se comienza presentando las definiciones de deformación y tensión de un sólido, que no son más que las generalizaciones de V y P , necesarias para el estudio de sólidos. Se presenta también la relación entre la deformación y la tensión.

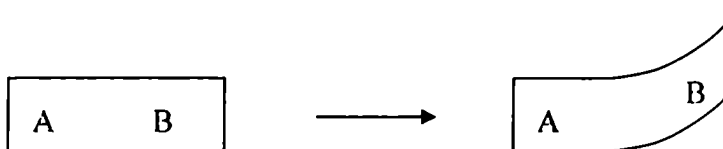
A continuación se presenta el formalismo de la matriz dinámica, y se usan algunos resultados de mecánica estadística cuántica dentro de la aproximación armónica, para determinar ciertas propiedades macroscópicas. Entre estas últimas se encuentra la energía de Gibbs, que permite obtener la estructura optimizada del sólido, y a partir de esta última calcular distintas propiedades del sistema en equilibrio.

2.2 Deformaciones

Una deformación es homogénea cuando tiene las mismas características en toda la extensión del sólido. Esto se puede ilustrar fácilmente en dos dimensiones. Por ejemplo es homogénea la deformación siguiente:



En cambio no es homogénea la deformación que sigue:



En esta situación los puntos cercanos a A ven una deformación muy diferente de la que ven los puntos cercanos a B. Se puede concluir que una deformación homogénea será la que convierta los puntos de una recta en otra recta.

Cuando un sólido cristalino experimenta una deformación homogénea, la estructura resultante sigue constituyendo un cristal perfecto y se pueden representar los átomos que lo forman con una notación compacta (Born y Huang, 1954). En todo este trabajo de tesis la expresión $i = \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix}$ hace referencia al átomo i , en la cual l_i define colectivamente a los tres enteros (l_1, l_2, l_3) que indican la celda unitaria y κ_i la subred a la que pertenece, respectivamente. Así las coordenadas del átomo i se expresan en la forma:

$$\mathbf{x} \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix} = \mathbf{x}(l_i) + \mathbf{x}(\kappa_i) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{x}(\kappa_i) \quad (2-1)$$

siendo $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y \mathbf{a}_3 los vectores primitivos de la red en una dada configuración y $\mathbf{x}(\kappa_i)$ la posición del átomo i con respecto al origen de su celda unitaria, en coordenadas cartesianas. Se cumple que $\kappa_i = 1, 2, \dots, N_{sl}$, donde N_{sl} es el número de subredes o átomos de la base. Las posiciones de los átomos en la celda unitaria pueden ser expresadas, alternativamente, usando coordenadas relativas \mathbf{R} definidas por la ecuación

$$\mathbf{x}(\kappa_i) = \mathbf{R}(\kappa_i) \Lambda \quad (2-2)$$

en la cual \mathbf{A} es una matriz de 3x3 cuyas filas son los vectores primitivos.

Una deformación homogénea puede ser interpretada como si tuviese lugar en dos pasos sucesivos (Born y Huang, 1954). Primero se aplica a las coordenadas de todas las partículas del sólido una transformación lineal homogénea, y luego se desplazan los átomos de cada subred por el mismo vector $\mathbf{u}(\kappa_i)$. Así el desplazamiento total resultante de un átomo i se puede escribir como

$$u_\alpha \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix} = u_\alpha(\kappa_i) + \sum_\beta e_{\alpha\beta} x_\beta \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

siendo

$$e_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \quad (2-4)$$

constantes y

$$u_\alpha \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix} = x_\alpha \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix} - x_\alpha^0 \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix} \quad (2-5)$$

donde $x_\alpha \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix}$ y $x_\alpha^0 \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix}$, representan las coordenadas cartesianas del átomo i en la dirección α para los estados deformado y de referencia, respectivamente.

De esta manera una deformación homogénea general es descrita por $3N_{Sl} + 9$ parámetros, es decir, las tres componentes de los vectores desplazamiento $\mathbf{u}(\kappa_i)$ de cada subred y los nueve parámetros de deformación $e_{\alpha\beta}$. En las deformaciones homogéneas definidas por la ecuación (2-3) se incluyen como casos especiales las traslaciones y rotaciones del cristal como un todo, las cuales no afectan el valor de la energía del mismo y por lo tanto no corresponderían a lo que se entiende comúnmente como una deformación. Estos movimientos que son característicos de los cuerpos rígidos están definidos por seis grados de libertad, que disminuyen el número total de parámetros necesarios para caracterizar el sistema. Se puede demostrar (Born y Huang, 1954) que la forma general de estos $3N_{Sl} + 3$ parámetros está dada por los $3N_{Sl} - 3$ vectores

$$\bar{u}_\alpha(\kappa_i) - \bar{u}_\alpha(1) = u_\alpha(\kappa_i) - u_\alpha(1) + \sum_\beta (u_\beta(\kappa_i) - u_\beta(1)) e_{\alpha\beta} \quad (2-6)$$

y por las 6 componentes del tensor simétrico.

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(e_{\alpha\beta} + e_{\beta\alpha} + \sum_\gamma e_{\gamma\alpha} e_{\gamma\beta} \right) \quad (2-7)$$

En una aproximación de primer orden se desprecian los términos cuadráticos en las ecuaciones (2-6) y (2-7), llegándose a la expresión del tensor simétrico

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) = \frac{1}{2} (e_{\alpha\beta} + e_{\beta\alpha}) \quad (2-8)$$

la cual coincide con la ecuación dada considerando deformaciones infinitesimales (Kittel, 1966) y en la que los elementos diagonales $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ se refieren a estiramientos de los ejes x_{α} y los elementos no diagonales $\varepsilon_{\alpha\beta}$ a las deformaciones de corte.

En principio los parámetros $e_{\alpha\beta}$ forman un tensor que determina tanto la orientación como el estado macroscópico de deformación de un cristal, en tanto que los $\varepsilon_{\alpha\beta}$ constituyen su parte simétrica y son conocidos como las coordenadas de deformación infinitesimales macroscópicas de Voigt (Nye, 1985).

En consecuencia como la energía del cristal depende de las posiciones relativas de los átomos, hay únicamente $3N_{Sl} - 3$ parámetros que pueden ser usados como variables independientes para las posiciones de los átomos de la base. Por ello se toma a $\mathbf{R}(1)$ como constante y se definen $3N_{Sl} + 3$ coordenadas generalizadas denotadas colectivamente como \mathfrak{R} , y cuyos elementos son las $\mathbf{x}(\kappa)$ o $\mathbf{R}(\kappa)$, con $\kappa = 2, 3, \dots, N_{Sl}$ junto con seis parámetros que determinan la forma y el tamaño de la celda unitaria. Estas últimas coordenadas externas forman el subconjunto \mathfrak{R}^{ext} . Esta puede ser especificada en términos de los parámetros de red cristalográficos usuales $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ o, equivalentemente, usando las deformaciones externas $e_{\alpha\beta}$ ya mencionadas (ecuación (2-4)). En este último caso, los nuevos vectores primitivos de la red resultantes de aplicar una deformación homogénea al cristal, pueden ser obtenidos mediante la relación

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} \begin{pmatrix} 1 + e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & 1 + e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & 1 + e_{33} \end{pmatrix} \quad (2-8)$$

siendo \mathbf{A}' la matriz cuyas filas son los nuevos vectores de la red. Utilizando la ecuación (2-8) se suelen definir también las coordenadas de deformación infinitesimales macroscópicas de Voigt en la forma:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ e_{33} \\ e_{23} + e_{32} \\ e_{13} + e_{31} \\ e_{12} + e_{21} \end{pmatrix} \quad (2-9)$$

2.3 Fuerzas sobre un sólido

Se dice que un cuerpo está en estado de tensión cuando sobre él actúa un sistema de fuerzas externas. Si consideramos un elemento de volumen dentro del cuerpo tensionado, se pueden reconocer dos tipos de fuerzas actuando sobre el mismo. Por un lado hay fuerzas de volumen, como la gravedad, que actúan sobre todos los elementos de volumen y cuya magnitud es proporcional al volumen del elemento. Por otro lado, hay fuerzas ejercidas sobre la superficie de los elementos por el material que lo rodea. Estas fuerzas son proporcionales al área de la superficie del elemento, y la fuerza por unidad de área se conoce como tensión. Se dice que una tensión es homogénea cuando la fuerza que actúa sobre la superficie de los elementos es independiente de la posición del mismo en el cuerpo. Aquí supondremos que la tensión es homogénea, que no hay fuerzas de volumen y que no actúa un torque neto sobre el sólido.

Consideremos un cubo dentro del cuerpo con ejes paralelos a los ejes x_1 , x_2 y x_3 , como se muestra en la figura 2.1.

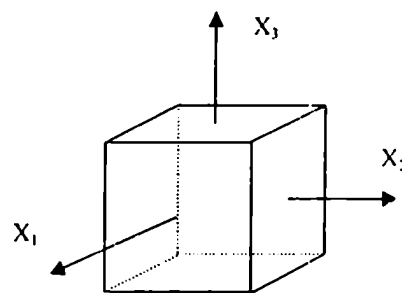


Figura 2.1: elemento de volumen dentro del sólido

A través de cada cara del cubo se transmite una fuerza ejercida por el material de afuera del cubo sobre el material de adentro. La fuerza transmitida a través de cada cara puede descomponerse en tres componentes. Considérense primero las tres caras que miran hacia el lado positivo de los ejes. Se nombrará entonces por $\sigma_{\alpha\beta}$ a la componente de la fuerza en la dirección $+x_\alpha$ transmitida a través de la cara del cubo perpendicular a x_β . Ya que la tensión es homogénea, las fuerzas ejercidas sobre el cubo a través de las otras tres caras opuestas deben ser iguales y opuestas a las indicadas en la figura 2.2

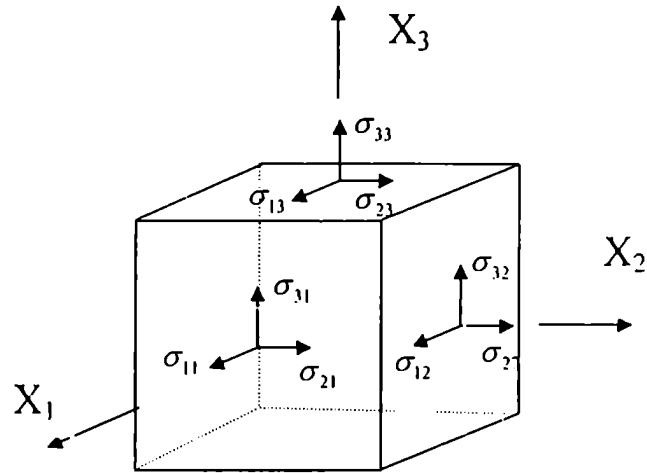


Figura 2.2: componentes del tensor $\sigma_{\alpha\beta}$

A σ_{11}, σ_{22} y σ_{33} se les llama componentes normales de tensión en tanto que a $\sigma_{12}, \sigma_{31}, \sigma_{23}$, etc. se les llama componentes de corte. Con la convención de signos usada comúnmente, valores positivos de σ_{11}, σ_{22} y σ_{33} corresponden a tensiones de tracción (estiramiento), valores negativos corresponden a tensiones de compresión. Ya que la tensión es homogénea, las tres componentes de fuerza de cada cara pasan, efectivamente, a través del medio de la cara. Para calcular la componente del torque τ_x según x_1 ; podemos deducir del gráfico dado en la figura 2.3 que:

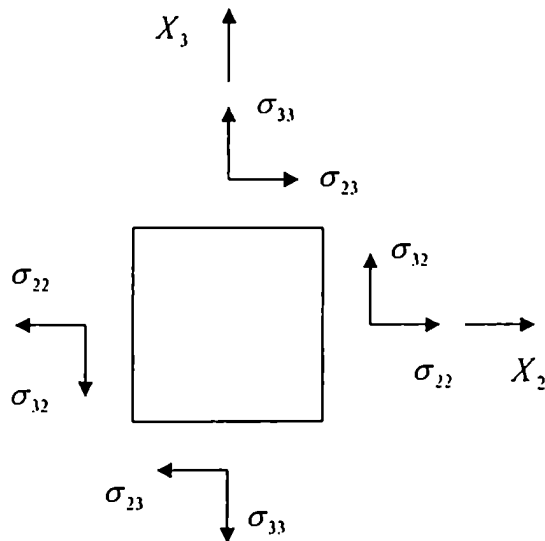


Figura 2.3: cara perpendicular a X_1 de un elemento de volumen dentro del cristal.

$\tau_x = r(2\sigma_{32} - 2\sigma_{23}) = 2r(\sigma_{32} - \sigma_{23})$ siendo r la distancia entre el centro del cubo y el punto medio de las caras perpendiculares al eje X_1 .

Dado que el torque neto debe ser nulo, deberá ser: $\sigma_{32} = \sigma_{23}$. Análogamente se puede llegar a $\sigma_{31} = \sigma_{13}$ y $\sigma_{12} = \sigma_{21}$. En general $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$.

La matriz σ es conocida como tensor de tensiones. (Este es en realidad el origen de la palabra tensor).

2.4 Relación entre la tensión y la deformación

Para relacionar la tensión y la deformación que esta causa en un cuerpo es necesario conocer como están ellas conectadas o asumir una relación experimental simple, aunque quizás limitadora. Comúnmente se asume que la deformación es simplemente proporcional a la tensión. Esta suposición, que no es otra cosa que la ley de Hooke, vale sólo para deformaciones pequeñas y tales que el cuerpo vuelve a su estado inicial cuando se retira la tensión; esto último se abrevia diciendo que el cuerpo se comporta en forma elástica. La constante de proporcionalidad que vincula dos tensores de rango 2, debe ser un tensor de rango 4. Este tensor se llama rigidez elástica $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Su inversa es la constante de adaptación $S_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (los términos usuales en inglés son “elastic stiffness” y “elastic compliances”). La relación entre estas constantes y la tensión y la deformación es:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta} \tag{2-10}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} S_{\alpha\beta\gamma\delta} \sigma_{\gamma\delta} \tag{2-11}$$

Para facilitar la notación de los tensores de rigidez (stiffness) y de adaptación (compliance) se emplea una notación abreviada, que expresa los tensores de rango 4 con 2 subíndices en lugar de 4. La operación para convertir la notación tensorial en la forma matricial es:

Tensor	11	22	23,32	31,13	12,21
Matriz	1	2	4		6

La reducción en el arreglo de 9 a 6 componentes resulta por la simetría de los tensores de tensión y deformación ($\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$). Expresada con esta notación la relación tensión-deformación es:

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \tag{2-12}$$

$$\varepsilon_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 S_{\alpha\beta} \sigma_{\beta} \tag{2-13}$$

(estas dos últimas ecuaciones pueden considerarse como una forma generalizada de la ley de Hooke).

Ahora, en forma general, consideremos una deformación $d\varepsilon_\alpha$ provocada por una tensión σ_α . El trabajo de volumen involucrado en este proceso será $dW = -V_0 \sigma_\alpha d\varepsilon_\alpha$. Si el trabajo se realiza en forma reversible e isotérmica el cambio de energía de Helmholtz será $dA = -dW = V_0 \sigma_\alpha d\varepsilon_\alpha$ (donde V_0 representa el volumen del sólido cuando $\varepsilon = 0$). Esta ecuación constituye una forma alternativa de definir tensión desde un punto de vista termodinámico:

$$\sigma_\alpha \equiv \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{T, \varepsilon'} \quad (2-14)$$

Alternativamente, suponiendo un proceso adiabático, también podemos definir tensión como:

$$\sigma_\alpha \equiv \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{S, \varepsilon'} \quad (2-15)$$

donde U es la energía interna del cristal.

Suponiendo válida la ley de Hooke $\left(\sigma_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \right)$:

$$dA = \sum_{\alpha, \beta=1}^6 C_{\alpha\beta} d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta \quad (2-16)$$

Otra vez, independientemente de las suposiciones utilizadas en "deducir" la ecuación (2-15), ésta se toma como definición (desde un punto de vista termodinámico) de $C'_{\alpha\beta}$:

$$\bar{C}_{\alpha\beta}^T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right)_{T, \varepsilon'} \quad (2-17)$$

$$\bar{C}_{\alpha\beta}^S = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right)_{S, \varepsilon'} \quad (2-18)$$

donde utilizamos los subíndices T y S para notar las constantes elásticas isotérmicas y adiabáticas, respectivamente. Las barras indican que éstas representan las constantes elásticas termodinámicas.

En forma más general se definen las constantes elásticas termodinámicas de orden n como: (Brugger, 1964).

$$\bar{C}_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n A}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta \partial \varepsilon_\gamma \dots} \right)_{T, \varepsilon'} \quad (2-19)$$

$$\bar{C}_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^n U}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta \partial \varepsilon_\gamma \dots} \right)_{S, \varepsilon'} \quad (2-20)$$

2.5 Expansión térmica

Cuando en un sólido la temperatura varía uniformemente en toda su extensión la deformación resultante $\varepsilon_{\alpha\beta}$ será homogénea. Esto es, estará caracterizada por el mismo tensor $\varepsilon_{\alpha\beta}$ para todo punto del cristal. Experimentalmente se encuentra que si la variación de temperatura ΔT es suficientemente pequeña todos los componentes de $\varepsilon_{\alpha\beta}$ son proporcionales a ΔT :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \alpha_{\alpha\beta} \Delta T \quad (2-21)$$

donde $\alpha_{\alpha\beta}$ son constantes, los coeficientes de expansión térmica. α es un tensor simétrico por ser ε un tensor simétrico.

Termodinámicamente, la expansión térmica (a tensión constante) se define por:

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial T} \right)_{\sigma} \quad (2-22)$$

En este trabajo consideraremos frecuentemente el coeficiente de expansión térmica volumétrico:

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{p} \quad (2-23)$$

que, para cristales cúbicos e isotrópicos puede obtenerse a partir del coeficiente de expansión térmica lineal, α , por $\beta = 3\alpha$.

2.6 Dinámica de redes

2.6.1 La matriz dinámica

Si los desplazamientos de los átomos $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ (ecuación (2-5)) son pequeños entonces la energía del cristal Ψ se puede desarrollar en serie de Taylor de esos desplazamientos:

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \dots \quad (2-24)$$

donde Ψ^0 es la energía potencial estática del cristal,

$$\Psi_1 = \sum_{\alpha, \kappa, l} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)} \right)^0 u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \quad (2-25)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, l, \kappa} \sum_{\beta, l', \kappa'} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \partial u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right)} \right)^0 u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) \quad (2-26)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, l, \kappa} \sum_{\beta, l', \kappa'} \sum_{\gamma, l'', \kappa''} \left(\frac{\partial^3 \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \partial u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) \partial u_\gamma \left(\begin{smallmatrix} l'' \\ \kappa'' \end{smallmatrix} \right)} \right)^0 u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) u_\gamma \left(\begin{smallmatrix} l'' \\ \kappa'' \end{smallmatrix} \right) \quad (2-27)$$

etc., donde $u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$ indica el desplazamiento en la dirección α del átomo de la subred κ , de

la celda l ,

$-\frac{\partial \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)}$ representa la fuerza sobre el átomo $\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$.

$-\left(\frac{\partial \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)} \right)^0$ es la fuerza sobre el átomo $\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right)$ cuando se encuentra en la posición de

equilibrio y vale por lo tanto cero (si el cristal no está bajo tensión).

$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) \partial u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{smallmatrix} \right)}$ es el cambio de la fuerza en la dirección β sobre el átomo $\left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)$ cuando

el átomo $\left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)$ se ha desplazado $u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)$.

Es útil utilizar la notación abreviada:

$$\Psi_\alpha(i) = \Psi_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) = \frac{\partial \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)} \quad (2-28)$$

$$\Psi_{\alpha\beta}(ij) = \Psi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{smallmatrix} \right) = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) \partial u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{smallmatrix} \right)} \quad (2-29)$$

etc.

$\Psi_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)$, $\Psi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{smallmatrix} \right)$, etc. se conocen como parámetros de acoplamiento de primer orden,

segundo orden, etc.

Si en la ecuación (2-24) consideramos despreciables los términos de orden 3 y superior (aproximación armónica), la ecuación de movimiento de cada núcleo se puede escribir como:

$$-\frac{\partial \Psi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)} = \sum_{\beta, l_j, \kappa_j} \Psi'_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{smallmatrix} \right) u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{smallmatrix} \right) = m_{\kappa_i} \ddot{u}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) \quad (2-30)$$

donde m_{κ_i} es la masa de un átomo de la subred κ_i y $\ddot{u}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)$ es la componente α de la

aceleración del átomo i .

Esta última ecuación puede tratarse más simplemente en la forma más simétrica:

$$\sqrt{m_{\kappa_i}} \ddot{u}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) = \sum_{\beta, l_j, \kappa_j} (m_{\kappa_i} m_{\kappa_j})^{-1/2} \Psi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{smallmatrix} \right) \sqrt{m_{\kappa_j}} u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{smallmatrix} \right) \quad (2-31)$$

Debido a la periodicidad de la red esta ecuación es satisfecha por ondas planas de la forma:

$$\sqrt{m_{\kappa_i}} u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) = e_\alpha(\kappa_i) e^{[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) - \omega t]} \quad (2-32)$$

ω es una frecuencia angular y \mathbf{q} es el vector de onda en la dirección de propagación de magnitud $|\mathbf{q}| = 2\pi/\lambda$, donde λ es la longitud de onda. $e_\alpha(\kappa_i)$ da la fase y amplitud del átomo de la subred κ_i , y es en general complejo y función del vector de onda. Sustituyendo las soluciones (2-32) en la ecuación (2-30) el número infinito de ecuaciones se reduce al problema de autovalores de matrices de $3N_{sl} \times 3N_{sl}$. (N_{sl} indica el número de subredes):

$$\omega^2 e_\alpha(\kappa_i) = \sum_{\kappa_j, \beta} D_{\kappa_i, \kappa_j}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_\beta(\kappa_j) \quad (2-33)$$

donde $D_{\kappa_i, \kappa_j}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ es el elemento de la matriz dinámica definido por:

$$D_{\kappa_i, \kappa_j}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa_i} m_{\kappa_j}}} \sum_{l_i} \Psi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & l_i \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix})} \quad (2-34)$$

en la cual se ha considerado la periodicidad del cristal infinito que implica:

$$\Psi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} = \Psi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & l_i & -l_i \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} \quad (2-35)$$

En algunos trabajos se define a la matriz dinámica con un signo menos en el exponencial y/o

escribiendo $\mathbf{r} \begin{pmatrix} l_i \\ 0 \end{pmatrix}$ en lugar de $\mathbf{r} \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix}$. Sin embargo éstas no representan ecuaciones

físicamente diferentes ya que pueden obtenerse de la ecuación (2-34), mediante una

transformación de similitud. Esta matriz es hermítica porque $\Psi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} = \Psi_{\beta\alpha} \begin{pmatrix} l_j & l_i \\ \kappa_j & \kappa_i \end{pmatrix}$;

luego los autovalores ω^2 son reales. Para cada punto \mathbf{q} del espacio recíproco ("asociado" a una celda en el espacio directo), las frecuencias angulares resultantes de (2-33) representan las frecuencias de vibración características de cada modo normal.

2.6.2 Condiciones de contorno

Cuando se analizan los movimientos vibratorios en la aproximación armónica, se suelen definir un conjunto de coordenadas independientes que son combinaciones lineales de los desplazamientos de las partículas (ecuación (2-32)) con la misma frecuencia ω . Dichas coordenadas son conocidas como las coordenadas normales del sistema, y los movimientos que ellas describen se denominan modos o vibraciones normales. Si se considera un cristal finito, la forma funcional de las coordenadas normales para un cristal determinado depende de las condiciones de contorno sobre la superficie del mismo. Sin embargo cuando el sólido es suficientemente grande, la distribución de los modos normales con la frecuencia se vuelve

prácticamente independiente de su forma o de las condiciones de contorno particulares impuestas al mismo. La condición de contorno más usada es la de Born y von Kármán: "en un cristal finito los átomos de puntos correspondientes sobre caras opuestas del cristal se mueven exactamente de la misma manera", para la cual los modos normales de vibración vienen dados por soluciones de la forma (2-32). Si suponemos que en el cristal hay N_C celdas unitarias, existirán $3N - 6$ modos normales de vibración, siendo $N = N_{sl} N_C$ el número total de átomos del mismo. Matemáticamente, si l_i representa la celda de índices (l_1, l_2, l_3) sobre una cara del cristal y $l_i + L$ representa la celda de índices $(l_1 + L_1, l_2 + L_2, l_3 + L_3)$ sobre la cara opuesta del cristal, debe ser:

$$u_\alpha \left(\begin{matrix} l_i \\ \kappa_i \end{matrix} \right) = u_\alpha \left(\begin{matrix} l_i + L \\ \kappa_i \end{matrix} \right) \quad (2-36)$$

Usando la forma periódica dada por la ecuación (2-32), podemos escribir

$$u_\alpha \left(\begin{matrix} l_i \\ \kappa_i \end{matrix} \right) = 1/\sqrt{m_{\kappa_i}} e_\alpha(\kappa_i) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{matrix} l_i \\ \kappa_i \end{matrix} \right) - \omega t)} \quad (2-37)$$

$$u_\alpha \left(\begin{matrix} l_i + L \\ \kappa_i \end{matrix} \right) = 1/\sqrt{m_{\kappa_i}} e_\alpha(\kappa_i) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{matrix} l_i + L \\ \kappa_i \end{matrix} \right) - \omega t)} \quad (2-38)$$

de donde:

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{matrix} l_i \\ \kappa_i \end{matrix} \right)} = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{matrix} l_i + L \\ \kappa_i \end{matrix} \right)} \quad (2-39)$$

y escribiendo $\mathbf{r} \left(\begin{matrix} l_i \\ \kappa_i \end{matrix} \right)$ y $\mathbf{r} \left(\begin{matrix} l_i + L \\ \kappa_i \end{matrix} \right)$ en función de los vectores primitivos de la red directa

$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, y de acuerdo a (2-36) debe ser:

$$e^{i\mathbf{q} \cdot (l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_{\kappa_i})} = e^{i\mathbf{q} \cdot [(l_1 + L_1) \mathbf{a}_1 + (l_2 + L_2) \mathbf{a}_2 + (l_3 + L_3) \mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_{\kappa_i}]} \quad (2-40)$$

con lo cual resulta que la condición de contorno es equivalente a requerir que:

$$e^{i\mathbf{q} \cdot L_1 \mathbf{a}_1} = e^{i\mathbf{q} \cdot L_2 \mathbf{a}_2} = e^{i\mathbf{q} \cdot L_3 \mathbf{a}_3} = e^0 = 1 \quad (2-41)$$

Haremos uso ahora de la red recíproca. Los vectores de traslación primitivos de la red recíproca son tres vectores no coplanares $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$, definidos por: $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ ó explícitamente:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_a} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_a} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_a} \quad (2-42)$$

donde $v_a = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ es el volumen de una celda unidad primitiva de la red directa.

Cualquier vector de onda se podrá expresar entonces de la forma:

$$\mathbf{q} = 2\pi \mathbf{k} = \left[\frac{h_1}{L_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{L_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{L_3} \mathbf{b}_3 \right] \quad (2-43)$$

donde h_1, h_2 y h_3 , en principio, son números reales.

Haciendo uso de la condición (2-41) se deduce que se debe verificar que:

$$\mathbf{q} \cdot L_1 \mathbf{a}_1 = 2\pi n_1 \quad \mathbf{q} \cdot L_2 \mathbf{a}_2 = 2\pi n_2 \quad \mathbf{q} \cdot L_3 \mathbf{a}_3 = 2\pi n_3 \quad (2-44)$$

donde n_1, n_2 y n_3 son números enteros. Usando (2-43) se llega a la restricción:

$$h_1 = n_1 \quad h_2 = n_2 \quad h_3 = n_3 \quad (2-45)$$

Es decir, h_1, h_2 y h_3 deben ser números enteros.

Si en lugar de \mathbf{k} , tomamos $\mathbf{k} + \mathbf{T}$ con: $\mathbf{T} = c_1 \mathbf{b}_1 + c_2 \mathbf{b}_2 + c_3 \mathbf{b}_3$, (c_1, c_2 y c_3 enteros)

entonces el valor de $u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l_i \\ \kappa_i \end{matrix} \right)$ no cambia. En efecto:

$$e^{i2\pi(\mathbf{k}+\mathbf{T}) \cdot \mathbf{r}(l_i)} = e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(l_i)} e^{i2\pi \mathbf{T} \cdot \mathbf{r}(l_i)} = e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(l_i)} e^{i2\pi(c_1 l_1 + c_2 l_2 + c_3 l_3)} = e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(l_i)} \quad (2-46)$$

Esto indica que las únicas soluciones distintas de $u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l_i \\ \kappa_i \end{matrix} \right)$ se encuentran para valores de \mathbf{k} tal

que $1 \leq h_i \leq L_i$,

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{h_1}{L_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{L_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{L_3} \mathbf{b}_3 \right) \quad (2-47)$$

Sin pérdida de generalidad, se puede considerar $L = L_1 = L_2 = L_3$. Así hay $L_1 \cdot L_2 \cdot L_3 = L^3 \approx N_c$ valores permitidos de \mathbf{k} . Una conclusión importante es que estos valores de \mathbf{k} están uniformemente distribuidos y con una densidad igual a $\Omega = L^3/v_b$ donde v_b es el volumen de la celda primitiva en el espacio recíproco. Como $v_b = v_a^{-1}$ resulta $\Omega = L^3 \cdot \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. Otra consecuencia importante de esta densidad y distribución uniforme de valores de \mathbf{k} es que podemos asumir \mathbf{k} como una variable continua y podemos reemplazar las sumatorias sobre \mathbf{k} por integraciones sobre \mathbf{k} de acuerdo a la siguiente regla:

$$\sum_{\mathbf{k}} \leftrightarrow \frac{N_c}{v_b} \int d^3 k = \Omega \int d^3 k \quad (2-48)$$

La zona más chica del espacio recíproco en la cual se encuentran todos los valores permitidos de \mathbf{k} , centrada en el origen y que desarrolla la simetría de la red, se denomina primera zona de Brillouin.

2.7. Mecánica estadística del sólido

2.7.1 La aproximación armónica

Un cristal de N átomos se puede aproximar por un juego de $3N \cdot 6 \cong 3N$ vibradores, siendo $N = N_c N_{sl}$. Estas vibraciones tendrán frecuencias, en principio, distintas $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3N}$. Suponiendo válida la aproximación armónica, la amplitud y la frecuencia de cada oscilador serán independientes de la amplitud y frecuencia de la de los demás. La energía de cada oscilador estará cuantizada según: $E_\alpha = \left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right) h\nu_\alpha$, donde $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$ es el número cuántico asociado al oscilador α . Luego, la energía interna del cristal está dada por:

$$U = U_0 + \sum_{\alpha=1}^{3N} \langle n_\alpha \rangle h\nu_\alpha \quad (2-49)$$

donde U_0 es la energía interna del cristal a 0 K definida por

$$U_0 = \Psi^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} h\nu_\alpha \quad (2-50)$$

y $\langle n_\alpha \rangle$ es el promedio térmico del número cuántico del oscilador α el cual cumple la ecuación

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{h\nu_\alpha/kT}} \quad (2-51)$$

La función de partición se podrá escribir entonces como:

$$Z = e^{-U_0/kT} \prod_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_\alpha/kT}} \quad (2-52)$$

de donde la energía de Helmholtz será:

$$A = U_0 + \sum_{\alpha=1}^{3N} kT \ln(1 - e^{-h\nu_\alpha/kT}) \quad (2-53)$$

Derivando respecto de T se tiene, para la entropía:

$$S = k \sum_{\alpha=1}^{3N} \left[-\ln(1 - e^{-h\nu_\alpha/kT}) + \frac{h\nu_\alpha/kT}{e^{h\nu_\alpha/kT} - 1} \right] \quad (2-54)$$

y a partir de:

$$U = \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial (-1/kT)} \right]_{\nu}, \quad (2-55)$$

se puede deducir la expresión para la energía interna:

$$U = U_0 + \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{h\nu_{\alpha}}{e^{h\nu_{\alpha}/kT} - 1} \quad (2-56)$$

la cual coincide con la ecuación (2-49).

La capacidad calorífica a volumen constante se puede calcular como:

$$C_v = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V = k \sum_{\alpha=1}^{3N} \left[\frac{h\nu_{\alpha}}{kT} \right]^2 \frac{e^{h\nu_{\alpha}/kT}}{\left[e^{h\nu_{\alpha}/kT} - 1 \right]^2} \quad (2-57)$$

Con las fórmulas dadas se puede calcular, conociendo la distribución de frecuencias, la dependencia con la temperatura de varias propiedades termodinámicas. En las expresiones de A , S , U y C_V la dependencia con la temperatura, a diferencia del volumen, está dada explícitamente. Como estas funciones dependen del volumen, se acepta que ν_{α} debe ser función del mismo.

A partir de la siguiente relación termodinámica:

$$\left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = - \frac{\left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V}{\left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T} \quad (2-58)$$

podemos llegar, multiplicando y dividiendo por $1/V$ a:

$$\left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = \frac{\frac{1}{V} \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V}{-\frac{1}{V} \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T} = \frac{\beta}{\chi} \quad (2-59)$$

donde β y χ son el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad del cristal, respectivamente. Si utilizamos la expresión dada para la entropía vale:

$$\frac{\beta}{\chi} = - \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\frac{h\nu_{\alpha}^2}{kT^2} \frac{d\nu_{\alpha}}{dV} e^{h\nu_{\alpha}/kT}}{\left(e^{h\nu_{\alpha}/kT} - 1 \right)^2} \quad (2-60)$$

y definiendo $\gamma_{\alpha} = - \frac{d \ln \nu_{\alpha}}{d \ln V}$, (parámetro de Grüneisen del modo α).

$$\frac{\beta}{\chi} = \frac{k}{V} \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} \left[\frac{h\nu_{\alpha}}{kT} \right]^2 \frac{e^{h\nu_{\alpha}/kT}}{\left(e^{h\nu_{\alpha}/kT} - 1 \right)^2} \quad (2-61)$$

Si $\gamma_{\alpha} = 0$, el coeficiente de expansión térmica será nulo. Suponiendo γ_{α} constante (constante de Grüneisen), la última ecuación conduce a:

$$\frac{\beta}{\chi} = \frac{k}{V} \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} \left[\frac{h\nu_{\alpha}}{kT} \right]^2 \frac{e^{h\nu_{\alpha}/kT}}{(e^{h\nu_{\alpha}/kT} - 1)^2} = \frac{\gamma C_V}{V} \quad (2-62)$$

Aún en el caso en que los γ_{α} no sean constantes se define, de acuerdo a la última ecuación, la función de Grüneisen γ como:

$$\gamma \equiv \frac{V \beta}{C_V \chi} \quad (2-63)$$

La función de Grüneisen resulta muy útil en el estudio de la dependencia con el volumen de distintas propiedades termodinámicas por varios motivos. Midiendo α , χ y C_V se puede calcular la función de Grüneisen que puede entonces compararse con la calculada por distintos modelos teóricos. Sus valores son adimensionales y cómodos de manejar ya que experimentalmente se encuentra que para muchos materiales el valor de γ está comprendido entre 1 y 3, generalmente cerca de 2. Constituye un parámetro que indica, en cierta medida, la anarmonicidad de las oscilaciones.

Hemos desarrollado lo anterior utilizando T y V como variables. Sin embargo un sólido puede sufrir deformaciones mucho más complejas que un mero cambio de volumen. Para su estudio se pueden establecer relaciones termodinámicas semejantes pero utilizando T y el tensor de deformaciones η (en lugar de V), como variables independientes. De esta manera se puede obtener:

$$\alpha_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^6 S_{\alpha\beta}^T (\partial S / \partial \eta_{\alpha})_{\eta', T} / V \quad (2-64)$$

Las funciones de Grüneisen se pueden definir por:

$$\gamma_{\alpha} = \frac{1}{C_{\eta}} (\partial S / \partial \eta_{\alpha})_{\eta', T} \quad (2-65)$$

donde C_{η} es la capacidad calorífica a forma (η) constante, y con la cual se puede obtener:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \eta_{\alpha}} \right)_{\eta', S} \quad (2-66)$$

Es claro entonces que el tensor correspondiente es:

$$\gamma_1 = \gamma_{11}, \text{ etc.} \quad \gamma_4 = \gamma_{23} = \gamma_{32}, \text{ etc.} \quad (2-67)$$

Si la entropía y la capacidad calorífica se pueden considerar como suma de entropías y de capacidades caloríficas de subsistemas: $S = \sum_r S_r$ y $C_{\eta} = \sum_r C_{\eta, r}$, entonces se pueden definir funciones de Grüneisen para cada subsistema como:

$$\gamma_{\alpha,r} = \frac{1}{C_{\eta,r}} \left(\frac{\partial S_r}{\partial \eta_\alpha} \right)_{\eta',T} \quad (2-68)$$

Resulta entonces:

$$\gamma_\alpha = \frac{1}{C_\eta} \sum_r \gamma_{\alpha,r} C_{\eta,r} \quad (2-69)$$

La relación entre γ_α y la expansión térmica se puede expresar por:

$$\gamma_\alpha(T,\eta) = \frac{V}{C_\eta} \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha,\beta}^T \alpha_\beta = \frac{V}{C_\alpha} \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha,\beta}^S \alpha_\beta \quad (2-70)$$

o, en forma inversa por:

$$\alpha_\alpha = \frac{C_\eta}{V} \sum_{\beta=1}^6 S_{\alpha,\beta}^T \gamma_\beta = \frac{C_\alpha}{V} \sum_{\beta=1}^6 S_{\alpha,\beta}^S \gamma_\beta \quad (2-71)$$

Los coeficientes de expansión térmica volumétricos son entonces:

$$\beta = \sum_{\alpha=1}^3 \alpha_\alpha = \frac{C_\eta}{V} \sum_{\beta=1}^6 \chi_\beta^T \gamma_\beta = \frac{C_\alpha}{V} \sum_{\beta=1}^6 \chi_\beta^S \gamma_\beta \quad (2-72)$$

donde χ_i^T y χ_i^S son compresibilidades generalizadas:

$$\chi_\beta^S = - \left(\frac{\partial \eta_\beta}{\partial P} \right)_S = \sum_{\alpha=1}^3 S_{\beta\alpha}^S = \left(\partial \ln V / \partial \sigma_\beta \right)_{S,\sigma'} \quad (2-73)$$

$$\chi_j^T = - \left(\frac{\partial \eta_j}{\partial P} \right)_T = \sum_{i=1}^3 S_{ji}^T = \left(\partial \ln V / \partial \sigma_j \right)_{T,\sigma'} \quad (2-74)$$

Una función de Grüneisen para cristales anisotrópicos se puede definir por:

$$\gamma = - \left(\partial \ln T / \partial \ln V \right)_S, \text{ con tensión isotrópica,} \quad (2-75)$$

de donde:

$$\gamma = \beta V / \chi_S C_p = \sum_{i=1}^6 \chi_i^S \gamma_{i,j} / \sum_{i=1}^3 \chi_i^S \quad (2-76)$$

En la mayor parte de las aplicaciones estas ecuaciones se pueden simplificar debido a la simetría del cristal.

2.7.2 La aproximación cuasiarmónica

El desarrollo de una teoría fenomenológica para realizar el cálculo de propiedades de redes cristalinas presupone la existencia de una función potencial Ψ , función de las coordenadas de todos los átomos del cristal. Si Ψ es conocido como función de las coordenadas de todos los núcleos, entonces, en principio, se pueden calcular todas las

propiedades vibracionales del cristal. Ya que los desplazamientos de los átomos respecto de su posición de equilibrio son pequeños (al menos a temperaturas lo suficientemente bajas y con la excepción de los elementos más livianos H, He, Li y posiblemente Be), se puede expandir la energía potencial en serie de estos desplazamientos. En la teoría armónica se desprecian todos los términos de orden superior a dos, en tanto que en las teorías anarmónicas estos términos también son tenidos en cuenta.

Si aceptamos como válida la teoría armónica, es decir limitamos el potencial a los términos cuadráticos (aproximación armónica) se puede llegar por medio de una transformación de coordenadas adecuadas (coordenadas normales) a un sistema de osciladores independientes. Los resultados más sobresalientes de esta teoría son:

- i) La energía interna, la energía de Helmholtz, la entropía y la capacidad calorífica se pueden calcular como suma de las contribuciones de cada modo normal.
- ii) No puede haber expansión térmica.
- iii) Las constantes elásticas adiabáticas e isotérmicas son iguales e independientes de la temperatura y de la presión.
- iv) El calor específico a altas temperaturas (respecto de la temperatura característica de Debye) es constante.

Esto está cualitativamente de acuerdo con los resultados experimentales en propiedades tales como la capacidad calorífica a bajas temperaturas o los valores de las constantes elásticas de segundo orden. Sin embargo, un examen más detallado muestra varias diferencias importantes. Por supuesto, la expansión térmica no es nula, las constantes elásticas isotérmicas y adiabáticas son en general diferentes y dependen de la temperatura y la presión y el calor específico a altas temperaturas depende de la temperatura. Todo esto muestra que la teoría armónica no es totalmente adecuada para describir las propiedades de un cristal.

Si considerásemos en el potencial del cristal términos de orden superior a dos (términos anarmónicos) resultaría un acoplamiento entre los diferentes modos de vibración que complicaría el cálculo de las propiedades deseadas; se perdería el concepto de modo normal y no se podría reducir el problema del cristal (para todos los átomos del cristal en conjunto) al problema de una celda.

Como primera aproximación para considerar propiedades que dependen apreciablemente de los términos anarmónicos, se puede utilizar el formalismo dado por la aproximación armónica pero utilizando, sin embargo, un potencial no armónico. Esto lleva a que las frecuencias de vibración de los distintos modos "normales" sean ahora función de los parámetros de deformación, lo cual permite dar cuenta de la expansión térmica, de la

dependencia de las constantes elásticas con la temperatura y la presión y de la diferencia entre las constantes elásticas isotérmicas y adiabáticas. Sin embargo, este modelo no podrá explicar la dependencia de los modos "normales" o de la función de distribución de frecuencias con la temperatura. Este formalismo se conoce como aproximación cuasiarmónica.

2.8 Métodos de Monte Carlo

Si se considera un sistema real de partículas interactuantes, el número total de posibles configuraciones es enormemente elevado, por lo que un muestreo directo de estas configuraciones es imposible. La idea para subsanar este problema es elaborar un método eficiente para elegir un número relativamente bajo de configuraciones que sea representativo del total de las mismas. Para ello se construye un camino aleatorio a través del espacio de configuraciones en el cual la frecuencia relativa de cada estado microscópico de la trayectoria producida sea consistente con la distribución del ensamble en el equilibrio. Hay que tener en cuenta que debido a que el procedimiento de Monte Carlo no se basa en una evolución dinámica correcta del sistema, existe una gran flexibilidad en la elección del algoritmo para crear la trayectoria aleatoria.

2.8.1 Simulaciones en el ensamble canónico

Si deseamos obtener una propiedad macroscópica determinada O de un sistema con un número constante de partículas, temperatura y volumen (el ensamble canónico, abreviado NVT), la mecánica clásica muestra que el valor promedio de dicha propiedad (el medido experimentalmente) está dada por la ecuación:

$$\langle O \rangle = \int O(\mathbf{X}) \rho(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \quad (2-77)$$

siendo:

$$\rho(\mathbf{X}) = \frac{\exp[-U(\mathbf{X})/k_B T]}{\int \exp[-U(\mathbf{X})/k_B T] d\mathbf{X}} \quad (2-78)$$

en la cual $\rho(\mathbf{X})$ es la probabilidad promediada de Boltzmann (o densidad de probabilidad), $U(\mathbf{X})$ es la energía interna, y cada valor de \mathbf{X} representa un estado microscópico posible del sistema bajo estudio. En la aproximación clásica, el estado \mathbf{X} hace referencia a las coordenadas y momentos de todas las partículas del sistema, las cuales pueden variar en forma continua (para un sistema de N partículas \mathbf{X} representa un punto en el espacio de las fases de dimensión $6N$); desde el punto de vista cuántico, \mathbf{X} es discreto y alude a un conjunto de números cuánticos, debiendo reemplazarse en este último caso las integrales en las ecuaciones anteriores por sumas.

Es posible definir una función de partición canónica en la forma

$$Q_{NVT} = \sum_{\mathbf{X}} \exp(-U(\mathbf{X})/k_B T) \quad (2-79)$$

donde la suma representa tanto el caso de un ensamble clásico como cuántico, la cual en la forma semiclásica para un sistema de N átomos, se expresa como:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp(-U(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T) \quad (2-80)$$

Considerando que la energía “instantánea” $U(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ puede en la mayoría de los casos escribirse como la suma de una parte cinética (dependiente de \mathbf{p}) y otra potencial (dependiente de \mathbf{r}),

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + \Psi(\mathbf{r}) \quad (2-81)$$

la función de partición se factoriza en el producto de una contribución de gas ideal (que se calcula exactamente) y otra potencial (exceso):

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{\text{id}} Q_{NVT}^{\text{ex}} \quad (2-82)$$

siendo:

$$Q_{NVT}^{\text{id}} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (2-83)$$

donde $\Lambda = (h^2/2\pi m k_B T)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie y:

$$Q_{NVT}^{\text{ex}} = V^{-N} \int d\mathbf{r} \exp(-\Psi(\mathbf{r})/k_B T) \quad (2-84)$$

en la cual V es el volumen del sistema.

En lugar de la función de partición anterior (exceso), se suele emplear la integral configuracional dada por:

$$Z_{NVT} = V^N Q_{NVT}^{\text{ex}} \quad (2-85)$$

En vez de utilizar las coordenadas cartesianas de los átomos, se suelen multiplicar a éstas por un factor de escala y definir un conjunto de coordenadas reducidas en la forma:

$$\mathbf{r}_i = \sqrt[3]{V} \mathbf{s}_i \quad (2-86)$$

por lo cual la función de partición semiclásica se convierte en:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \int d\mathbf{s} d\mathbf{p} \exp(-U(\mathbf{s}, V \cdot \mathbf{p})/k_B T) \quad (2-87)$$

En el caso del ensamble canónico (NVT), el potencial termodinámico que alcanza el valor mínimo en el equilibrio termodinámico es la energía libre de Helmholtz A dada por:

$$A = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (2-88)$$

Debido a la separación anterior de la función de partición en dos partes, todas las propiedades macroscópicas (termodinámicas) que se puedan expresar como función de A se calculan como la suma de una contribución de gas ideal, fácil de obtener debido a que en el término exponencial la energía cinética es función cuadrática de los momentos \mathbf{p} , y una parte

configuracional cuyo cálculo constituye el problema básico de las simulaciones por métodos de Monte Carlo.

Las integrales (o sumas) anteriores pueden ser evaluadas mediante el muestreo de diferentes estados (\mathbf{X}) del sistema que suministren una indicación de todos los posibles estados macroscópicos. De las energías calculadas en cada corrida sería posible obtener estimaciones del producto $O(\mathbf{X})\rho(\mathbf{X})$, que podrían ser promediadas para producir el valor de $\langle O \rangle$. Como $\rho(\mathbf{X})$ es proporcional al factor de Boltzmann $\exp[-U(\mathbf{X})/k_B T]$ en el caso del ensamble canónico, únicamente configuraciones de baja energía harán una contribución apreciable a $\rho(\mathbf{X})$. El problema de cómo construir los estados microscópicos respetando dicho criterio fue resuelto en la década de 1950 teniendo en cuenta sólo aquellas configuraciones que tenían una probabilidad de ocurrir proporcional al factor de Boltzmann (algoritmo de Metropolis) (Metropolis y col., 1953). Para comprender dicho esquema, supongamos tener dos estados diferentes \mathbf{X}_1 y \mathbf{X}_2 en un ensamble que no está necesariamente en equilibrio termodinámico, siendo ρ_1 y ρ_2 las densidades de probabilidad respectivas en un dado instante t . El número medio de sistemas en un estado determinado vendrá dado por la diferencia entre la cantidad de sistemas que se mueven hacia todos los otros estados a partir de él, y el número de sistemas que desde aquellos llegan a ese estado, en un intervalo de tiempo. Aceptando una cinética de primer orden, la velocidad de transición $\frac{d\rho}{dt}$ entre dos

estados 1 y 2 estará dada por:

$$\frac{d\rho}{dt} = w_{12}\rho_1 - w_{21}\rho_2 \tag{2-89}$$

donde w_{12} representa la probabilidad de que ocurra una transición del estado \mathbf{X}_1 al estado \mathbf{X}_2 . En el equilibrio $\frac{d\rho}{dt} = 0$ y de la expresión anterior se llega a:

$$\frac{w_{12}}{w_{21}} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \tag{2-90}$$

conocida como la condición de “balance detallado”. Como las densidades de probabilidad en la condición de equilibrio termodinámico se expresan por la ecuación (2-78), la relación anterior se convierte en:

$$\frac{w_{12}}{w_{21}} = \exp(-\Delta U_{12}/k_B T) \quad \text{con} \quad \Delta U_{12} = U_2 - U_1 \tag{2-91}$$

resultando así que la probabilidad de que una transición tenga lugar también es promediada por el factor de Boltzmann.

Es necesario considerar también la posibilidad de que un sistema del ensamble permanezca en el mismo estado, la cual se obtiene por la relación:

$$w_{11} = 1 - \sum_{n \neq 1} w_{1n} \quad (2-92)$$

Se han propuesto muchas formas para la matriz de transición w_{12} , que satisfacen la relación dada por la ecuación (2-91), y que surgen de considerar la forma como se generan los estados posibles en los métodos de Monte Carlo. Primero se postula un movimiento azaroso desde un estado X_1 a otro X_2 , con una probabilidad de ocurrencia de dicho ensayo dada por la matriz estocástica α_{12} . Si la probabilidad de aceptar dicho cambio en la configuración del sistema se expresa por una matriz acc_{12} , la probabilidad de transición final estará dada mediante el producto de probabilidades:

$$w_{12} = \alpha_{12} acc_{12} \quad (2-93)$$

Es muy común suponer que la matriz estocástica es simétrica y que tiene un valor constante para la generación de cualquier estado X_2 a partir de un estado X_1 , siendo independiente de este último o sea:

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha \quad (2-94)$$

A partir de esta expresión y utilizando las ecuaciones (2-91) y (2-93) se llega a la relación:

$$\frac{acc_{12}}{acc_{21}} = \exp(-\Delta U_{12}/k_B T) \quad (2-95)$$

Tenemos de esta manera un conjunto de condiciones que permiten un muestreo correcto de todas las posibles configuraciones del sistema. En el algoritmo de Metropolis se ha propuesto la siguiente regla que cumple con la ecuación anterior:

$$acc_{12} \propto \begin{cases} 1, & \text{si } \Delta U_{12} \leq 0 \\ \exp(-\Delta U_{12}/k_B T), & \text{si } \Delta U_{12} > 0 \end{cases} \quad (2-96)$$

En el método de Monte Carlo, la energía de cada nueva configuración es evaluada y los criterios de la ecuación anterior son aplicados. Si la nueva configuración tiene una energía más baja que la previa es inmediatamente aceptada; si es más alta en energía su probabilidad de Boltzmann es calculada obteniéndose:

$$acc_{12} = \exp(-\Delta U_{12}/k_B T) < 1 \quad (2-97)$$

Para decidir si el cambio es aceptado o rechazado con esta probabilidad, lo que se hace es generar un número aleatoriamente y en forma uniforme en el intervalo (0,1). Como dicho

número se distribuye uniformemente entre 0 y 1 y debido a la ecuación (2-97), la probabilidad de que esté comprendido en el intervalo $(0, acc_{12})$ es igual a acc_{12} , teniendo así la generación de estos números aleatorios la misma probabilidad de ocurrencia exigida por el algoritmo de Metropolis para construir la trayectoria de estados. En consecuencia si acc_{12} es mayor que el número obtenido, la nueva configuración es aceptada; en caso contrario es rechazada y el sistema es retornado a su estado previo (cuando la energía del nuevo estado es muy cercana a la del estado previo el factor de Boltzmann de la diferencia de energías será cercano a 1 y el cambio de estado es aceptado; si la variación de energía es muy grande, dicho factor se aproximará a 0 y el movimiento se rechazará). En general una propiedad termodinámica será función de las coordenadas \mathbf{r} y de los momentos \mathbf{p} , pero la dependencia con estos últimos puede expresarse analíticamente por lo que es posible integrar respecto de \mathbf{p} en la ecuación (2-76) como se hizo antes con la función de partición. De esta manera sólo es necesario evaluar los cambios en la energía potencial del sistema debido a modificaciones en su configuración \mathbf{r} , y así en el algoritmo de Metropolis es posible considerar $\Delta U_{12} = \Delta \Psi_{12}$.

Repetiendo el procedimiento anterior se generan un conjunto de M configuraciones, y la integral en la ecuación (2-76) puede ser reemplazada por una suma según:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{M} \sum O(\mathbf{X}') \tag{2-98}$$

donde \mathbf{X}' indica que sólo configuraciones con una probabilidad promediada aceptable de Boltzmann han sido tomadas en cuenta.

2.8.2 Simulaciones en el ensamble isotérmico-isobárico

Aunque en el análisis anterior sólo se consideraron cálculos en el ensamble canónico (NVT) es posible, haciendo cambios apropiados al sistema, extender el método de Monte Carlo a otros ensambles. Para realizar simulaciones en el ensamble isotérmico-isobárico (NPT) las relaciones que describen las propiedades promedio son:

$$\langle O \rangle = \int O(\mathbf{X}, V) \rho(\mathbf{X}, V) d\mathbf{X} dV \tag{2-99}$$

estando la densidad de probabilidad dada por:

$$\rho(\mathbf{X}, V) = \frac{\exp[-H(\mathbf{X}, V)/k_b T]}{\int \exp[-H(\mathbf{X}, V)/k_b T] d\mathbf{X} dV} \tag{2-100}$$

y la entalpía “instantánea” mediante la ecuación:

$$H(\mathbf{X}, V) = U(\mathbf{X}) + PV(\mathbf{X}) \tag{2-101}$$

Ahora el muestreo se realiza sobre todas las configuraciones \mathbf{X} y los volúmenes V permitidos. Por lo tanto también el volumen del sistema debe ser sujeto a un cambio aleatorio periódico por reajustes adecuados de las coordenadas atómicas. La función de partición en el ensamble isotérmico-isobárico estará dada por la relación:

$$Q_{NPT} = \sum_{\mathbf{X}} \sum_V \exp(-(U + PV)/k_B T) = \sum_V \exp(-PV/k_B T) Q_{NVT} \quad (2-102)$$

la cual en la forma semiclásica y en coordenadas reducidas se expresa como:

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int ds V^N d\mathbf{p} \exp(-(U + PV)/k_B T) \quad (2-103)$$

donde V_0 tiene unidades de volumen y es elegido para que la función de partición Q_{NPT} sea adimensional. En forma similar al ensamble canónico como indica la ecuación (2-82), es posible separar la función de partición para la simulación NPT en una componente de gas ideal y otra potencial y de volumen (exceso) conduciendo a la integral configuracional:

$$Z_{NPT} = \int dV V^N \exp(-PV/k_B T) \int ds \exp(-\Psi(\mathbf{s}, V)/k_B T) \quad (2-104)$$

Cuando se hace una simulación NPT por los métodos de Monte Carlo, el volumen V es tratado como una coordenada adicional y sus movimientos de ensayo deben cumplir las mismas reglas que para los cambios en las coordenadas reducidas \mathbf{s} .

El correspondiente potencial termodinámico, que alcanza un mínimo en el equilibrio de este ensamble, es la energía libre de Gibbs dada por:

$$G = -k_B T \ln Q_{NPT} \quad (2-105)$$

Una vez más es posible separar los términos configuracionales de las contribuciones cinéticas, y desarrollar las técnicas de Monte Carlo para estudiar las primeras.

En cuanto al algoritmo de Metropolis expresado por la ecuación (2-96) se desarrolla un procedimiento similar, llegándose a la siguiente expresión para la probabilidad de aceptar un cambio dado de configuraciones del sistema:

$$acc_{12} = \min\left(1, \exp\left\{-\beta\left[U(\mathbf{s}_2, V_2) - U(\mathbf{s}_1, V_1) + P(V_2 - V_1) - N\beta^{-1} \ln(V_2/V_1)\right]\right\}\right) \quad (2-106)$$

siendo $\beta = 1/k_B T$.

2.8.3 El ensamble gran canónico

Por último podemos considerar el ensamble gran canónico (μVT), en el cual μ representa el potencial químico del sistema. En este esquema el número de partículas cambia durante la simulación y su valor medio está determinado por las condiciones externas fijadas. En el ensamble gran canónico la densidad de probabilidad en el equilibrio está dada por:

$$\rho(\mathbf{X}, N) = \frac{\exp(-(U(\mathbf{X}, N) - \mu N)/k_B T)}{\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} dN \exp(-(U(\mathbf{X}, N) - \mu N)/k_B T)} \quad (2-107)$$

La función de partición se expresa por la ecuación:

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \exp(\mu N/k_B T) Q_{NVT} \quad (2-108)$$

la que en la forma semiclassical se escribe (la integral sobre el número de partículas es reemplazada por una suma que tiene en cuenta la discontinuidad de N):

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \exp(\mu N/k_B T) \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp(-U/k_B T) \quad (2-109)$$

y a partir de ésta expresión se puede calcular el potencial termodinámico en el ensamble gran canónico como:

$$-PV/k_B T = -\ln Q_{\mu VT} \quad (2-110)$$

Dado que los diferentes tipos de ensembles son construcciones artificiales, debería poder probarse que las mismas propiedades promedio calculadas en cada uno de ellos son todas consistentes entre sí. Esto se ha hecho y se demuestra que en el límite termodinámico (para un sistema con un número de partículas infinito), una propiedad termodinámica definida tiene el mismo valor en dos ensembles diferentes. Ello no es válido para los valores medios de las fluctuaciones de cada propiedad, las que sí están determinadas por el ensamble elegido.

2.8.4 Fluctuaciones

Aunque en simulaciones por computadora las fluctuaciones de cada configuración particular de la trayectoria respecto del valor medio son pequeñas, las mismas son medibles. Ellas son de interés debido a que están relacionadas a derivadas de funciones termodinámicas (semejantes al calor específico o la compresibilidad isotérmica). En general se puede definir la desviación cuadrática media $\sigma^2 \langle O \rangle$ por la ecuación:

$$\sigma^2 \langle O \rangle = \langle \delta O^2 \rangle_{ens} = \langle O^2 \rangle_{ens} - \langle O \rangle_{ens}^2 \quad (2-111)$$

donde:

$$\delta O = O - \langle O \rangle_{ens} \quad (2-112)$$

Entre la información que puede ser obtenida de las desviaciones, las cantidades de mayor interés son el calor específico a volumen constante, su contrapartida a presión constante, el coeficiente de expansión térmica, la compresibilidad isotérmica, el coeficiente de presión térmica y el análogo adiabático (a S constante) de los últimos tres.

Las fluctuaciones son fácilmente obtenidas en el ensamble canónico (NVT). Así el calor específico está dado por fluctuaciones en la energía total U :

$$\langle \delta U^2 \rangle_{NVT} = k_B T^2 C_V \quad (2-113)$$

Esta puede ser dividida en contribuciones cinéticas y potenciales en la forma:

$$\langle \delta U^2 \rangle_{NVT} = \langle \delta K^2 \rangle_{NVT} + \langle \delta V^2 \rangle_{NVT} \quad (2-114)$$

La parte cinética puede ser calculada fácilmente; así por ejemplo en el caso de un sistema de N átomos se obtiene la expresión:

$$\langle \delta K^2 \rangle_{NVT} = \frac{3N}{2} (k_B T)^2 \quad (2-115)$$

conduciendo a la contribución del gas ideal al calor específico.

En el caso del ensamble NPT , pueden ocurrir fluctuaciones tanto en el volumen como en la energía. Las variaciones en el volumen están relacionadas con la compresibilidad isotérmica

$$\langle \delta V^2 \rangle_{NPT} = V k_B T \beta_T \quad (2-116)$$

La fórmula más simple para el calor específico puede ser obtenida de fluctuaciones de la entalpía H

$$\langle \delta(U + PV)^2 \rangle = k_B T^2 C_p \quad (2-117)$$

Finalmente el coeficiente de expansión térmica puede ser calculado de fluctuaciones cruzadas entre la entalpía y el volumen

$$\langle \delta V \delta(U + PV) \rangle_{NPT} = k_B T^2 V \alpha_p \quad (2-118)$$

2.8.5 Condiciones de contorno

El número máximo de partículas N que puede tener un sistema cuando se realizan simulaciones de Monte Carlo, está acotado por el tiempo de ejecución y la cantidad de memoria disponibles en las computadoras actuales. Debido a ello cuando se simulan propiedades de volumen de los sistemas, los valores obtenidos no son independientes de las condiciones impuestas sobre las superficies límites de los mismos. Así para un conjunto de N átomos con superficies libres, la fracción de los átomos que se encuentran sobre éstas es proporcional a $N^{-1/3}$ el cual representa un factor muy importante cuando el número de partículas considerado no es grande. Por ello se eligen condiciones de contorno que imiten un entorno infinito alrededor del sistema finito estudiado; lo más común es emplear condiciones de contorno periódicas. El volumen que contiene las N partículas (caja de simulación) es

considerado como la celda primitiva de una red periódica infinita de celdas idénticas. Por lo tanto cada partícula en la caja de simulación interacciona con todas las otras en la misma celda, y con las restantes partículas en las otras celdas, incluyendo su propia imagen (cada átomo en la celda inicial tiene su réplica correspondiente en las otras celdas de la red infinita, las que realizan movimientos equivalentes).

Para disminuir el número de interacciones entre las partículas y poder llevar así a la práctica el cálculo de la función energía potencial del sistema, se realiza una aproximación conocida como la “convención de la imagen mínima”. Ella consiste en trazar una región que tenga el mismo volumen e igual forma que la caja de simulación, cuyo centro coincida con la posición de una dada partícula de dicha caja de simulación y tomar en cuenta sólo las interacciones dentro de dicha región. Con esta elección se puede demostrar que cada una de las N partículas sentirá los efectos de únicamente $N-1$ vecinas, formadas por las restantes partículas de la caja de simulación que se hallen dentro de la región trazada o por las imágenes correspondientes más cercanas en las celdas próximas, de las partículas de la celda de simulación que caigan fuera de la región de interacción.

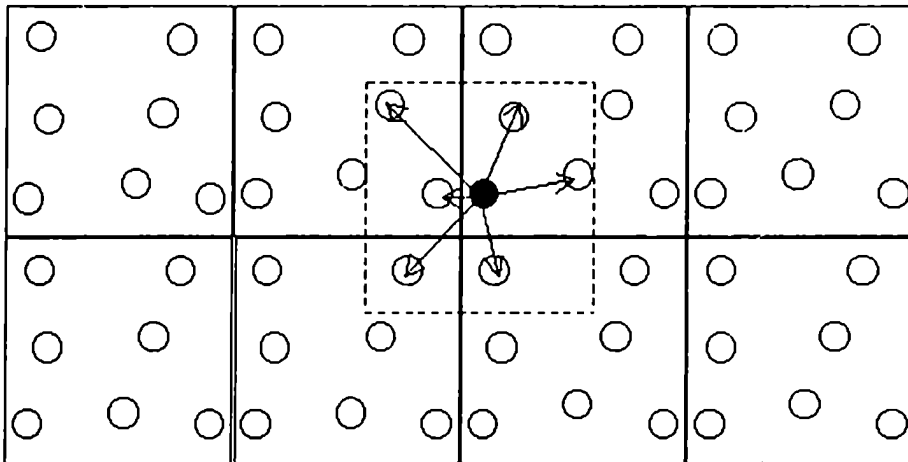


Figura 2.4: Representación esquemática de la convención de imagen mínima. La caja de simulación contiene 7 átomos. Cada átomo interacciona con 6 vecinos dentro de una caja centrada en él, de igual forma y volumen que la caja de simulación.

2.9 Métodos de dinámica molecular

En una simulación de dinámica molecular se estudia la evolución en el tiempo de un sistema de N partículas interactuantes. Conociendo los potenciales de interacción $\Psi(\mathbf{r})$ entre los átomos o moléculas del sistema, es posible obtener la fuerza que actúa sobre cada elemento del mismo mediante:

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \Psi \quad (2-119)$$

y a partir de esta ecuación es posible expresar las ecuaciones de movimiento de Newton como:

$$\mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2-120)$$

donde m_i y \mathbf{a}_i son la masa y la aceleración de la partícula i . A diferencia de los métodos de Monte Carlo que requieren un movimiento aleatorio para producir una modificación en la configuración, en dinámica molecular todos los cambios resultan del propio sistema sin intervención externa.

Un método muy utilizado para calcular la trayectoria del sistema en dinámica molecular, es el algoritmo de Verlet. En éste se comienza expandiendo las coordenadas de una partícula alrededor del instante t , en una serie de Taylor:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}} + o(\Delta t^4) \quad (2-121)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}} + o(\Delta t^4) \quad (2-122)$$

Si ahora se suman éstas dos ecuaciones y se desprecian los términos de orden 4 y superior, se llega a:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \Delta t^2 \quad (2-123)$$

con la cual se obtienen las nuevas posiciones con un error del orden de Δt^4 , siendo Δt el intervalo de tiempo que separa los puntos de la trayectoria simulada por dinámica molecular. Hay que destacar que el algoritmo de Verlet no usa las velocidades para calcular las posiciones de los átomos o moléculas, pero se pueden obtener del conocimiento de la trayectoria, restando las ecuaciones (2-121)-(2-122) y despejando las velocidades, para llegar a:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + o(\Delta t^2) \quad (2-124)$$

la cual es exacta hasta un orden de Δt^2 .

En los programas que utilizan la técnica de dinámica molecular se requiere un buen algoritmo para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton, aunque la velocidad de cálculo no es lo más importante, pues el tiempo de computadora utilizado en dicha tarea no es muy relevante frente al tiempo empleado en el cómputo de las interacciones atómicas. En cambio lograr la misma exactitud con el empleo de pasos de tiempo Δt más largos es más importante, pues de esa forma disminuye el número de fuerzas que es necesario evaluar, por unidad de tiempo de simulación. La utilización de algoritmos que permitan intervalos temporales mayores, en general conduce a la necesidad de guardar las derivadas de ordenes más altos con respecto a las coordenadas de las partículas, tendiendo así a la necesidad de mayor cantidad de memoria. Pero para una simulación típica, a menos que se consideren sistemas de un número muy grande de átomos, la cantidad de memoria que se precisa para conservar dichas derivadas es pequeña comparada con la cantidad total disponible incluso en las máquinas más comunes.

Existen varios algoritmos que son equivalentes al esquema de Verlet. El más simple es el llamado algoritmo de Leapfrog, el cual calcula las velocidades en pasos de tiempo semienteros y las utiliza para evaluar las nuevas posiciones. Para derivar este algoritmo desde el esquema de Verlet, se definen las velocidades en los intervalos temporales semienteros en la forma:

$$\mathbf{v}(t - \Delta t/2) \equiv \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2-125)$$

y

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) \equiv \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (2-126)$$

A partir de estas últimas expresiones se pueden calcular las nuevas posiciones de los átomos, en función de las posiciones y velocidades anteriores según:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \Delta t/2) \quad (2-127)$$

Utilizando el algoritmo de Verlet y las ecuaciones (2-121)-(2-122), se puede obtener la relación que permite actualizar las velocidades:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \quad (2-128)$$

Como el algoritmo de Leapfrog es deducido a partir del algoritmo de Verlet, conduce a idénticas trayectorias, a pesar de que las velocidades no son evaluadas en el mismo instante que las posiciones.

Para comenzar una simulación por Dinámica Molecular (DM), es preciso asignar valores iniciales a las posiciones y velocidades de todas las partículas en el sistema. En cuanto a las primeras, se busca evitar un solapamiento apreciable de los “carozos” atómicos o moleculares; lo que se hace comúnmente es ubicar las partículas en los puntos de una red cúbica. Por otro lado, las velocidades iniciales se toman de una distribución Maxwelliana a la temperatura fijada al comienzo, imponiendo además la condición de que el momento lineal total sea nulo:

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i = 0 \quad (2-129)$$

Se sabe que cuando el sistema alcanza el equilibrio térmico vale la relación:

$$\langle v_\alpha^2 \rangle = k_B T / m \quad (2-130)$$

donde v_α es la componente α de la velocidad de una dada partícula i , con la condición de que $m_i = m$ para todos los átomos. A partir de esta relación es posible definir una temperatura instantánea $T(t)$ según:

$$k_B T(t) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{m v_{\alpha,i}^2(t)}{N_f} \quad (2-131)$$

en la cual N_f es el número de grados de libertad para un sistema de N partículas. $N_f = 3N - 3$ si se considera como constante el momento lineal total del mismo.

Una vez inicializado el procedimiento, comienza una etapa de equilibración durante la que se permite la redistribución de la energía del sistema para alcanzar la estabilidad. La extensión temporal de esta fase dependerá de las propiedades termodinámicas que estén siendo observadas. Se calculan periódicamente algunas propiedades del sistema como la temperatura instantánea o las diferentes componentes de la energía, hasta que resulte obvio que ellas han convergido a los valores del equilibrio. A partir de este momento comienza la fase final de producción, cuya naturaleza dependerá del tipo de ensamble que esté siendo simulado. En el ensamble microcanónico (NVE) el sistema evoluciona libremente desde el punto de vista dinámico, pero se pueden preparar simulaciones en ensambles NVT o NPT .

2.10 Cálculos de estructura electrónica

La herramienta básica que utilizan la Física y la Química modernas para interpretar las propiedades de los sistemas materiales es la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2-132)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano que actúa sobre la función de onda Ψ que depende de todas las coordenadas del sistema, y E es la energía del mismo. La resolución exacta de dicha ecuación, sin hacer ninguna aproximación, sólo puede hacerse para sistemas con muy pocas partículas. En los demás casos se utilizan métodos aproximados, obteniéndose funciones de onda y energías con distintos grados de exactitud. Entre las técnicas más exactas se destacan los cálculos *ab initio* que sólo hacen ciertas aproximaciones teóricas a partir de primeros principios, sin considerar información experimental, como son los métodos autoconsistentes (SCF) de Hartree-Fock (HF) o la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT).

2.10.1 Aproximación de Hartree-Fock

Entre sus suposiciones más importantes se destacan el hecho de que la ecuación de Schrödinger no es relativísticamente correcta. Además se considera la aproximación de Born-Oppenheimer, en tanto que la interacción de un electrón sobre otro es aproximada a través de una densidad electrónica promedio. Esta última se conoce como la aproximación del electrón independiente, la cual trata a cada electrón separadamente mediante una función de las coordenadas de ese único electrón conocida como orbital. Así la contribución electrónica a la función de onda Ψ en la ecuación (2-132) puede expresarse en la forma de un determinante, el cual toma en cuenta la antisimetría de la función de onda electrónica:

$$\Psi_{\text{elec}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\rangle \quad (2-133)$$

siendo N el número de electrones considerado y ϕ_i el orbital de la partícula i . En este tratamiento se está considerando también la aproximación de Born-Oppenheimer que separa el movimiento electrónico y el nuclear, o los electrones de valencia del movimiento de los “carozos” y calcula la energía electrónica en la forma:

$$E_{\text{elec}} = \frac{\int \Psi_{\text{elec}}^* \hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} d\tau}{\int \Psi_{\text{elec}}^* \Psi_{\text{elec}} d\tau} \quad (2-134)$$

para una configuración dada de los núcleos o de los carozos. En la mayoría de los métodos utilizados comúnmente, los orbitales ϕ_i se obtienen de la ecuación:

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (2-135)$$

donde los χ_k son funciones atómicas conocidas de un electrón. Si la expansión en la ecuación (2-135) fuera infinita, la energía calculada con el método *ab initio* de Hartree-Fock (energía límite de Hartree-Fock) sería el mejor valor que podría obtenerse con el mismo. Pero cuando más grande es la expansión en términos de los orbitales atómicos, hay que calcular un número mayor de integrales y el tiempo de computadora requerido se hace prohibitivo. Así para las moléculas de mayor tamaño es necesario considerar pocos términos y las energías calculadas resultarán entonces mayores que el mejor valor posible.

Si ahora se aplica el principio variacional, es posible minimizar a E_{elec} llegándose a la ecuación secular:

$$C_{ik} (h_{ik} - \varepsilon_i s_{ik}) = 0 \quad (2-136)$$

con:

$$s_{ik} = \int \chi_i \chi_k dr \quad (2-137)$$

y

$$h_{ik} = \int \chi_i h \chi_k dr \quad (2-138)$$

en la cual h es un operador de un electrón cuya naturaleza depende del método empleado. Para que el conjunto de las ecuaciones (2-136) tenga una solución no trivial debe imponerse la condición:

$$\det |h_{ik} - \varepsilon_i s_{ik}| = 0 \quad (2-139)$$

En las técnicas más sofisticadas, como en el método *ab initio* de Hartree-Fock, se le asigna a h una forma precisamente definida; pero en las aproximaciones menos precisas no se conoce su dependencia funcional y lo que se hace es reemplazar los elementos matriciales h_{ik} por parámetros. En la aproximación de Hartree-Fock, el operador unieletrónico se expresa en la forma:

$$h^{SCF} = h^N + \sum_j J_j - \sum_j K_j \quad (2-140)$$

en la cual h^N contiene las contribuciones a la energía cinética de un electrón, y a las interacciones de dicho electrón con los núcleos. Los términos restantes están dados por:

$$J_j \phi_i(1) = \left(\int \phi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} d\nu_2 \right) \phi_i(1) \quad (2-141)$$

y

$$K_{\phi_i} = \left(\int \phi_i(1)\phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\nu_2 \right) \tag{2-142}$$

Los cálculos de Hartree-Fock son “autoconsistentes”: se proponen valores iniciales para C_{ik} , con los cuales se resuelve (2-136) y (2-139) obteniéndose las energías orbitales ϵ_i , que son reemplazadas en la ecuación (2-136) para calcular nuevos valores de C_{ik} . El proceso es repetido hasta que los coeficientes calculados en un ciclo sean idénticos, dentro de ciertos límites, a aquellos del ciclo previo.

A la energía electrónica E_{elec} obtenida con estos cálculos es necesario sumar la contribución nuclear o de los carozos:

$$E_{nuc} = \sum_{\mu\nu} \frac{q_\mu q_\nu}{R_{\mu\nu}} \tag{2-143}$$

para llegar a la energía total del sistema E_{tot} . En la figura que sigue se muestra una representación esquemática de esta última para una molécula diatómica:

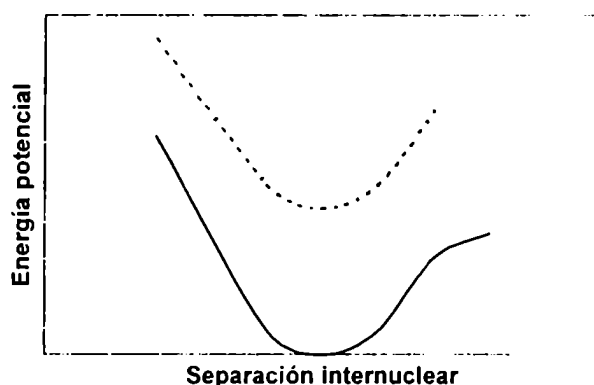


Figura 2.5. Diferencias cualitativas en los cálculos de orbitales moleculares para una molécula diatómica como función de la separación internuclear. (—) Energía exacta; (- - - -) Límite de Hartree-Fock; (·····) Cálculo con base pequeña.

De todas maneras es necesario comprender, como ya se dijo más arriba, que aunque se utilicen largas expansiones de los orbitales moleculares y los cálculos se aproximen al límite de Hartree-Fock, las funciones de onda serán defectuosas debido a dos fuentes de error. Por un lado el método empleado está basado en la ecuación de Schrödinger la cual no es relativísticamente correcta: los electrones más internos se mueven con velocidades que no son despreciables comparadas con la velocidad de la luz, por lo que se producen efectos relativísticos como el hecho de que la masa no sea constante. La segunda fuente de error se

debe a que la interacción que sobre un electrón producen los restantes electrones se representa como una densidad electrónica promedio (aproximación del electrón independiente), no considerándose las influencias instantáneas y que determinan que el movimiento de un dado electrón esté correlacionado con las posiciones de los otros (energía de correlación). Así las energías calculadas serán superiores al valor exacto y es posible definir una energía de correlación en la forma:

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{Hartree-Fock}} - E_{\text{relativística}} \quad (2-144)$$

Los métodos *ab initio* requieren una gran disponibilidad computacional en tiempo y memoria, por lo que normalmente sólo pueden llevarse a cabo para sistemas relativamente simples. Así por ejemplo, el número de integrales requeridas en dichos cálculos se incrementa aproximadamente con la cuarta potencia de la cantidad de funciones base, a lo que se suma el hecho de que los métodos *ab initio* no siempre tienen éxito en reproducir las observaciones experimentales. En principio las técnicas de ese tipo más comúnmente usadas se basan en cálculos sobre los electrones de valencia, debido a que los electrones más internos tienen poca influencia en el comportamiento químico de las sustancias. De esta manera el hamiltoniano de Hartree-Fock h^{SCF} se expresa como:

$$h = h^{\text{core}} + \sum_j J_j - \sum_j K_j \quad (2-145)$$

donde h^{core} incorpora las energías cinéticas y atracciones a un carozo en lugar de sólo a un núcleo. Las integrales (elementos de matriz) que involucran el primer término de la ecuación anterior son usualmente reemplazadas por parámetros empíricos o calculados.

2.10.2 Teoría del funcional de la densidad

Las propiedades de un sólido pueden, en principio, ser obtenidas a partir de los autoestados del hamiltoniano del sistema (ecuación (2-132)). En unidades atómicas éste puede ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) + E_{\text{ion}}(\{\mathbf{R}_i\}) \quad (2-146)$$

donde i y j indican los electrones del sistema, \mathbf{R}_i las posiciones de los iones, $V_{\text{ion}}(r_i)$ es el potencial de los electrones en el campo de los iones y $E_{\text{ion}}(\{\mathbf{R}_i\})$ es la energía de interacción entre los iones. Varias propiedades de interés práctico, como energías totales, fuerzas sobre los iones, densidades de carga y propiedades electrostáticas pueden ser obtenidas resolviendo la función de onda del estado fundamental de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H} \Psi_0(\{r_i\}) = E_0 \Psi_0(\{r_i\}) \quad (2-147)$$

Una aproximación común en cálculos *ab initio* es tratar de resolver directamente la ecuación (2-147) usando la aproximación de Hartree-Fock (Ascroft y Mermin, 1976), o mediante otras aproximaciones que consideran más contribuciones que sólo el intercambio, como con interacción de configuraciones o técnicas de Monte Carlo cuántico.

Estos últimos métodos son computacionalmente muy exigentes lo que restringe grandemente el tamaño de los sistemas que pueden considerarse. La teoría del funcional de la densidad (DFT, “density functional theory”) provee una transformación del problema de muchos electrones en un juego de ecuaciones unielectrónicas autoconsistentes. Las ecuaciones del funcional de la densidad son mucho más fáciles de resolver que la ecuación original (2-147), pueden incluir efectos de correlación y permiten el estudio de sistemas mucho más grandes. Este ha sido el método que más se ha desarrollado en los últimos 20 años.

Un punto crucial para el uso de la teoría del funcional de la densidad en sólidos fue el trabajo de Hohenberg y Kohn (1964), quienes mostraron que la energía del estado fundamental de un gas de electrones en la presencia de un potencial externo es un funcional único de la densidad de carga del estado fundamental. Posteriormente, Kohn y Sham (1965) mostraron que la resolución de la ecuación (2-147) es formalmente equivalente a minimizar el funcional:

$$E_{KS}(\{\psi_i\}) = -\frac{1}{2} \sum_i f_i \int \psi_i \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}(n(\mathbf{r})) + E_{ion}(\{\mathbf{R}_i\}) \quad (2-148)$$

con respecto a un juego ortonormal de funciones de onda de una partícula $\psi_i(\mathbf{r})$. $E_{KS}(\{\psi_i\})$ es el funcional de Kohn-Sham, el índice i barre todos los orbitales de una partícula, f_i es la ocupación del estado i , E_{xc} es el funcional de intercambio y correlación, y $n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga, dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2-149)$$

Las funciones de onda que minimizan el funcional de Kohn-Sham (ecuación (2-148)) obedecen una ecuación de autovalores de la forma:

$$\hat{H}_{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2-150)$$

donde \hat{H}_{KS} es el hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2-151)$$

$V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ es el potencial de Hartree:

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (2-152)$$

y V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2-153)$$

ε_i y ψ_i son denominados autovalores de Kohn–Sham y autofunciones de Kohn–Sham, respectivamente.

Von Barth y Hedin (1972) y Rajagopal y Callaway (1973) generalizaron esta aproximación para incluir la polarización de spin. En esta aproximación hay una ecuación de Kohn–Sham para cada canal de spin:

$$\hat{H}_{\text{KS}}^{\alpha} \psi_{i\alpha} = \varepsilon_{i\alpha} \psi_{i\alpha} \quad (2-154)$$

donde α es el índice del spin. Cada hamiltoniano de Kohn–Sham puede escribirse en la forma:

$$\hat{H}_{\text{KS}}^{\alpha} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2-155)$$

Las densidades de spin para cada estado de spin están dadas por:

$$n_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_i f_{i\alpha} |\psi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (2-156)$$

de manera que la densidad electrónica total es:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\alpha}(\mathbf{r}) + n_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (2-157)$$

El único término que depende del spin en la ecuación (2-154) es el potencial de correlación e intercambio:

$$V_{\text{xc}}^{\alpha} = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\alpha}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\alpha}(r)} \quad (2-158)$$

Los programas de cálculo de estructura electrónica minimizan el funcional de Kohn–Sham (ecuación (2-148)) autoconsistentemente, es decir de manera tal que las funciones de onda calculadas de la ecuación (2-150) deben producir la misma densidad y densidades de spin que la que fue usada para construir los potenciales de Hartree, ecuación (2-152), y de correlación e intercambio, ecuación (2-153).

2.10.3 La aproximación de la densidad de spin local (LSD)

La simplificación matemática de la aproximación DFT en la que un problema de muchas partículas es reemplazado por un problema unielectrónico, es realizada a expensas de la introducción de un funcional desconocido de la densidad electrónica y las energías de intercambio y correlación. Afortunadamente existen varias aproximaciones sencillas para E_{xc} . El esquema más común para estimar E_{xc} es la aproximación de densidad local de spin (“local spin density”, LSD) en la que se usa como base los valores de las energías de intercambio y correlación de un gas de electrones spin polarizado. Esta aproximación supone que la energía en cada punto del espacio es la misma que la de un gas homogéneo de electrones con la misma densidad que la de ese punto particular. De esta manera la energía del sistema será:

$$E_{xc} = \int n(r) E_{xc}^{hom}(n_{+1}(r), n_{-1}(r)) d^3 r \quad (2-159)$$

de donde el potencial de intercambio y correlación (dependiente del spin) puede escribirse como:

$$V_{xc}^{\alpha}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\alpha}(r)} \quad (2-160)$$

E_{xc}^{hom} es la energía de intercambio y correlación por electrón de gas homogéneo de electrones.

Actualmente existen varias parametrizaciones para las energías de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones, como las dadas por Hedin y Lundquist (1970) y von Barth y Hedin (1972). Por su construcción, se espera que la aproximación LSD sea adecuada para sistemas donde la densidad electrónica varíe lentamente. Sin embargo esta aproximación ha mostrado ser muy precisa también en muchos otros casos.

El paso siguiente para mejorar la aproximación LDA, es hacer que la energía de un volumen infinitesimal del espacio no dependa sólo de la densidad electrónica local de ese elemento de volumen sino también de la densidad de los elementos vecinos. De otra manera se espera que el *gradiente* de la densidad también juegue algún papel. Esta aproximación es conocida como aproximación del gradiente generalizado (“Generalized Gradient Approximation, GGA). Aunque esta aproximación funciona ligeramente mejor que LDA tiene algunos inconvenientes. Por un lado, aunque existe una única definición de E_{xc} , hay cierta libertad en elegir el gradiente de la densidad, con lo cual existen varias versiones de GGA. Además, en la práctica, es común ajustar una forma funcional del GGA con parámetros libres a un gran juego de datos experimentales de átomos y moléculas. En este sentido los

cálculos realizados luego con esos funcionales no son entonces, estrictamente hablando, “*ab initio*”.

2.10.4 Códigos computacionales

Actualmente se encuentran disponibles un número importante de programas para realizar cálculo de estructura electrónica tanto de moléculas como de sólidos basados en diferentes aproximaciones.

El programa Crystal fue desarrollado conjuntamente por las universidades de Torino (Italia) y el Computational Materials Science Group del CLRC (UK). Si bien este es uno de los primeros códigos para el estudio de sólidos por métodos *ab initio* aún hoy se continúa su desarrollo. El programa calcula la estructura electrónica de sistemas periódicos dentro de las aproximaciones de Hartree-Fock, DFT y varias aproximaciones híbridas. Las funciones de Bloch del sistema periódico son expandidas como combinaciones lineales de Gaussianas centradas sobre los átomos. La localidad del espacio real es explotada usando varias técnicas de apantallamiento. El código puede ser utilizado para realizar estudios consistentes de estructura física, electrónica y magnética de moléculas, polímeros, superficies y sólidos cristalinos. Este código se ha utilizado en decenas de trabajos, un listado de los cuales puede encontrarse en la página <http://www.cse.clrc.ac.uk/cm/crystal>.

El paquete Wien2k permite llevar a cabo cálculos de estructura electrónica de sólidos usando teoría del funcional de la densidad. Está basado en el full-potential (linearized) augmented plane wave ((L)APW) + local orbitals method, uno de los esquemas más exactos para el cálculo de estructuras de bandas. Dentro de DFT se puede usar la aproximación de densidad local (LDA) o la versión del gradiente generalizado (GGA). Este código considera todos los electrones (all electron scheme) incluyendo efectos relativísticos y varias opciones adicionales. <http://www.wien2k.at/index.html>.

Abinit is otro paquete de cálculo cuyo programa principal permite determinar la energía total, densidad de carga y estructura electrónica de un sistema formado por electrones y núcleos (moléculas y sólidos periódicos) dentro de la teoría del funcional de la densidad, usando pseudopotenciales y una base de funciones de ondas planas. El conjunto incluye también opciones para optimizar la geometría de acuerdo a las fuerzas y las tensiones DFT, o llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular usando estas fuerzas, o generar matrices dinámicas, cargas efectivas de Born y tensores dieléctricos. Usando teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo también permite calcular estados excitados (para moléculas),

o mediante teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (la aproximación GW). Detalles del programa pueden encontrarse en la página <http://www.abinit.org/ABINIT/index.html>.

La tabla siguiente da, en forma muy cruda una comparación muy somera de las características más importantes de estos programas:

	Hartree-Fock	Fuerzas	Tensiones	Teoría de la respuesta	Base	Carozo
Crystal	Sí	No	No	No	Gaussianas	Full electron Pseudopotenciales
Wien	No	Sí	No	No	Ondas planas	Funciones atómicas
Abinit	No	Sí	Sí	Sí	Ondas planas	Pseudopotenciales

La posibilidad de calcular fuerzas y tensiones permite optimizar eficientemente geometrias, en tanto que el uso de la teoría de la respuesta permite calcular directamente fonones y derivadas de las energías respecto del campo electrico.

Capítulo 3

MODELOS DE INTERACCIÓN

3.1 Introducción

Como ya se mencionó en el capítulo 2, los cálculos basados en los métodos *ab initio*, como son las versiones más “puras” de Hartree-Fock (HF) o de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), que sólo realizan algunas aproximaciones teóricas a partir de primeros principios, pero en los cuales todas las integrales de la teoría se evalúan exactamente, deberían ser los más precisos. Para disminuir el tiempo de ejecución y la cantidad de memoria requeridos por las computadoras existe una variedad de métodos que consideran diferentes aproximaciones. Entre éstos se destacan los métodos semiempíricos, en los que se desprecian algunas de las integrales o se utilizan parámetros empíricos disminuyendo así el tiempo de cómputo y mejorando el acuerdo con los resultados experimentales. En contraste, algunas técnicas *ab initio* no siempre son exitosas en reproducir el comportamiento observado en los sistemas reales, especialmente porque toman en cuenta el efecto de correlación entre los electrones sólo en forma promediada. En los métodos semiempíricos, los modelos se parametrizan vinculándolo con la información experimental, permitiendo así en manera implícita tener en cuenta efectos no incluidos en los cálculos de primeros principios.

Tanto las técnicas *ab initio* como los métodos semiempíricos requieren de la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema dado. Esto se hace prohibitivamente costoso desde el punto de vista computacional cuando se consideran conjuntos de un número muy grande de partículas o se busca evaluar los efectos de la temperatura sobre determinadas propiedades del sistema bajo estudio, pues el número de integrales que es necesario calcular y guardar en la memoria de la computadora crece proporcionalmente.

Como alternativa a los cálculos de estructura electrónica se han propuesto los métodos de mecánica molecular basados en conceptos clásicos, los cuales son más rápidos y permiten estudiar sistemas más grandes, como por ejemplo enzimas enteras. Algunos de dichos métodos son tan precisos como las mejores técnicas *ab initio* en especial para hidrocarburos. La mayoría de los métodos de mecánica molecular están parametrizados sólo para sistemas en el estado fundamental y en situaciones de unión comunes. Incluso algunos de estos métodos usan parámetros obtenidos de cálculos *ab initio* e intentan reproducir lo que requeriría procedimientos más rigurosos y costosos. Estas aproximaciones tienen la ventaja de ser claramente definidas y no estar esencialmente basadas en la parametrización con un dado tipo de experimento.

3.2 Campos de Fuerzas

Las bases teóricas de los métodos denominados de mecánica molecular pueden derivarse tomando una aproximación alternativa a la de Born-Oppenheimer, en la cual se supone que los núcleos están en movimiento mientras hay una distribución electrónica fija asociada con cada átomo. En una forma simplificada, una molécula es descripta como una colección de esferas unidas por resortes. Los movimientos de dichos átomos pueden ser interpretados utilizando las leyes de la física clásica, y así pueden emplearse funciones matemáticas simples para expresar la energía potencial. Este método de cálculo posee dos limitaciones. Por un lado desprecia la representación explícita de los electrones, lo que restringe su validez a la discusión de estados moleculares fundamentales. Por otro lado, los resultados conseguidos serán tan precisos como lo sean las funciones potencial y los parámetros utilizados.

En la década de 1960 surgió un gran interés en esos métodos alternativos a los cálculos más exactos, llamados colectivamente como campos de fuerzas, y que de acuerdo a las aproximaciones realizadas se pueden dividir en dos grupos. En uno de ellos, y conocido como campo de fuerza centrales (“central force field”, CFF) las interacciones interatómicas son ajustadas a una función que es una suma de interacciones de a pares, sin ninguna referencia a la estructura covalente de la molécula. La desventaja obvia de esta aproximación es que deja de lado la relación intuitiva con la estructura a la que los químicos están acostumbrados.

El otro gran grupo de métodos, conocidos en conjunto como campos de fuerzas de valencia (“valence force field”, VFF), suministra una descripción en la que la energía de la molécula es representada por una función potencial que consiste de términos dependientes de las longitudes de enlace y de los ángulos que forman los átomos, lo cual posee la ventaja de permitir comparaciones entre diferentes moléculas.

Utilizando ambas técnicas (CFF y VFF), es posible derivar funciones de la energía que son químicamente intuitivas al mismo tiempo que retienen los conceptos de atracciones y repulsiones a través del espacio. El problema fundamental consiste en definir funciones que sean compatibles con dichas ideas, permitiendo simultáneamente un cálculo lo más exacto posible de algunas propiedades moleculares.

El resultado de generaciones de desarrollo ha conducido a expresar la energía de una molécula como una suma de interacciones intramoleculares e intermoleculares. Así cada longitud de enlace, ángulo de enlace y ángulo diedro es tratado individualmente, mientras que

las interacciones intermoleculares representan la presencia de fuerzas no covalentes, llegándose a la ecuación:

$$E_{\text{tot}} = E_l + E_\theta + E_\omega + E_{\text{nc}} \quad (3-1)$$

donde cada término representa la energía de enlace, la energía angular, la energía rotacional y las energías no covalentes, respectivamente. En la figura 3-1 se representan esquemáticamente estas contribuciones.

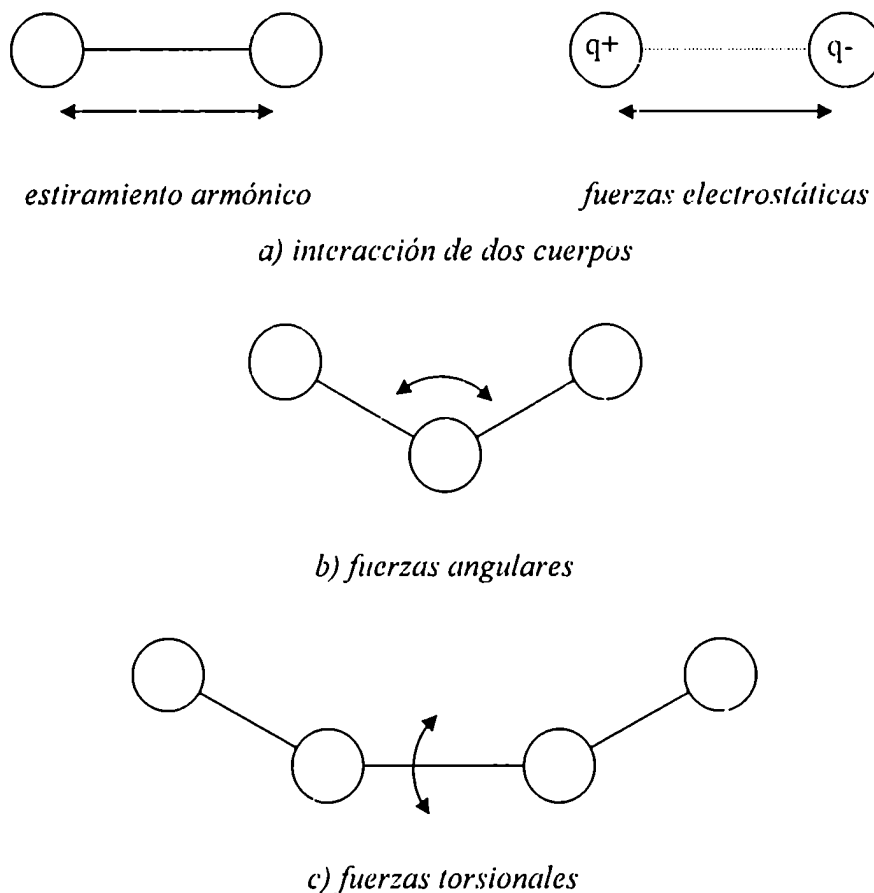


Figura 3.1. Representación gráfica de los términos incluidos en un campo de fuerzas de mecánica molecular. a) interacción de dos cuerpos, b) fuerzas angulares, c) fuerzas torsionales.

3.2.1 Estiramiento de enlaces

El comportamiento típico de los enlaces es casi armónico en las cercanías de su valor de equilibrio pero muestra disociación a longitudes de enlace más largas. Una descripción adecuada y sencilla para esto es la función de Morse:

$$E_l = \sum D_e [1 - \exp\{-\alpha(l - l_0)\}]^2 \quad (3-2)$$

siendo l_0 la longitud de enlace de equilibrio, D_e la energía de disociación, y α una constante de fuerza. Sin embargo, el cálculo de una exponencial es muy costoso en tiempo de cómputo y muchas veces se prefiere adoptar una función armónica simple:

$$E_l = \sum k_l (l - l_0)^2 \quad (3-3)$$

donde k_l es la constante de fuerza de estiramiento que describe a la deformación. El alargamiento de la unión es tratado en forma similar al estiramiento de un resorte. Entre las limitaciones de esta ecuación está el hecho de que no provee ninguna explicación para la disociación a muy largas deformaciones. En la figura 3-2 se da una representación gráfica de las ecuaciones anteriores.

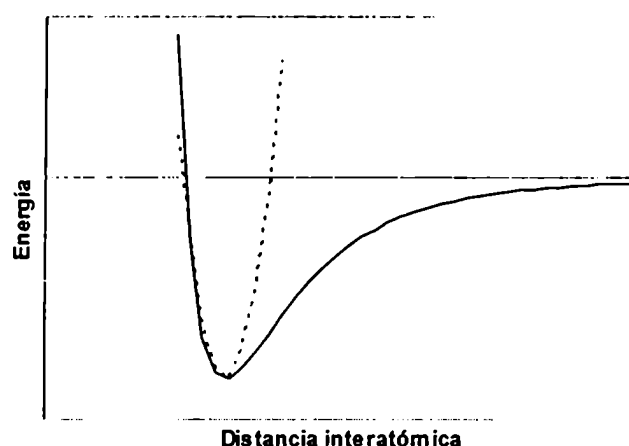


Figura 3.2: Variación cualitativa de la energía de estiramiento con la distancia. Línea continua: potencial armónico; línea punteada: potencial de Morse.

Para representar el comportamiento a grandes distancias se han usado también otras variaciones de la ec. 3-3, como por ejemplo

$$E_l = \sum k_l (l - l_0)^2 + k'_l (l - l_0)^3 \quad (3-4)$$

la cual tiene el problema de la inversión cuando los átomos están muy alejados entre sí.

3.2.2 Ángulos de enlace

Historicamente, los ángulos de unión han sido tratados en la misma forma como las longitudes de enlace, siendo descriptos por una función armónica del tipo

$$E_\theta = \sum k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3-5)$$

Como antes, k_θ es una constante de fuerza y θ_0 el valor de equilibrio para el ángulo de enlace. De igual forma que lo dicho para estiramientos de enlace, este término no es ideal para

el rango total de valores observados y, en algunos casos, es necesario añadir términos de orden más alto.

3.2.3 Ángulos diedros

En cuanto a la energía rotacional o torsional, una forma funcional comúnmente usada consiste en una serie de Fourier:

$$E_{\omega} = \sum V_n (1 + s \cos n\omega) \quad (3-6)$$

siendo V_n la altura de la barrera rotacional, n la periodicidad de la rotación (por ejemplo en etano $n = 3$; en eteno $n = 2$), y s toma el valor 1 para conformaciones alternadas y -1 para conformaciones eclipsadas. En la figura 3-3 se muestran las curvas para $n = 1, 2$ y 3 .

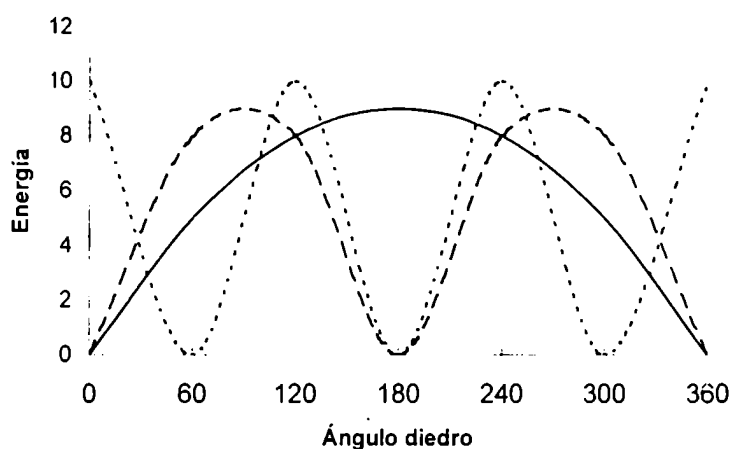


Figura 3.3: Variación cualitativa de la energía con los ángulos diedros para moléculas con distinto número de barreras de plegamiento. Línea continua: $n=1$; Línea de guiones: $n=2$; Línea de puntos: $n=3$.

Para las moléculas más simples, un único término en la ecuación (3-6) sumando sobre todas las interacciones sería suficiente; pero cuando la simetría con respecto a las uniones con rotación libre disminuye, la complejidad de dicha contribución a la energía potencial de la molécula aumenta. Así se hace necesario incluir otros términos de Fourier. Consideremos por ejemplo el caso de la molécula de butano, cuya estructura puede pensarse como 1,2-dimetil etano. La interacción entre los dos grupos metilos será más alta en energía que entre un sustituyente metilo y un átomo de hidrógeno, o entre dos átomos de hidrógeno. El aumento del tamaño de la barrera de tres pliegues (V_3) modificaría artificialmente la energía de las otras interacciones eclipsadas. La solución a este problema sería la inclusión de un término de

un pliegue, ya que la configuración eclipsada entre los grupos metilos se produce solamente cada rotación de 360° ($n = 1$).

3.2.4 Interacciones intermoleculares

Las interacciones anteriormente discutidas, pueden ser consideradas en conjunto como interacciones ligadas, en el sentido de que están definidas por la conectividad de la molécula. Por su parte, las interacciones intermoleculares son dependientes de la distancia y son estimadas como la suma de las contribuciones de todos los átomos con una separación 1,4 o más grande. Son el resultado de dos componentes: de Van der Waals y electrostáticas.

Para las interacciones de van der Waals, las cuales son representativas de la correlación electrónica resultante de las interacciones instantáneas entre dipolos, la forma funcional más usada es el potencial de Lennard-Jones de la forma:

$$E_{\text{vdw}} = \sum \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (3-7)$$

donde ε es la profundidad del pozo de potencial y r_m es la distancia de interacción en el mínimo de energía. Las repulsiones de corto alcance son consideradas en el término r^{-12} mientras las fuerzas de atracción están representadas por el término r^{-6} , siendo a distancias cortas dominante el término de repulsión.

Para la interacción de van der Waals también se han propuesto otras formas como, por ejemplo, el potencial de Buckingham:

$$E_{\text{Buck}} = A \exp(-Br) - Cr^{-6} \quad (3-8)$$

en el cual una exponencial reemplaza al término repulsivo r^{-12} .

La elección de una forma funcional dada para las contribuciones de van der Waals está determinada básicamente por los recursos computacionales. En el caso de una molécula pequeña el número de interacciones no es muy alto y el comportamiento de corto alcance es fundamental. En estos casos, el costo involucrado en el cálculo de r o el exponencial en lugar de calcular sólo r^2 no resulta limitante. En cambio, cuando el número de interacciones es considerablemente más alto pero los contactos son más próximos a los valores en el equilibrio, el uso del potencial de Lennard-Jones evita el cálculo de una gran cantidad de raíces cuadradas y exponenciales, a lo que se une la ventaja adicional de requerir menos parámetros. La figura 3-4 da una representación aproximada de un potencial tipo van der Waals.

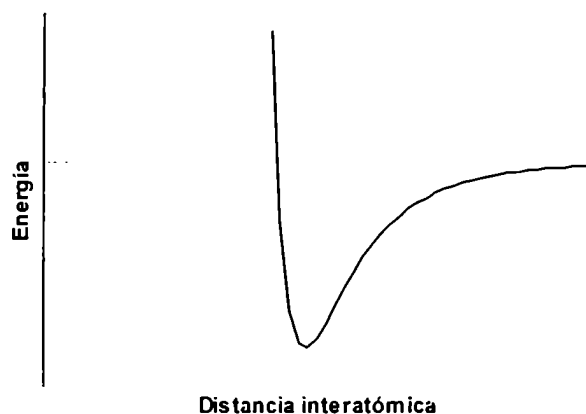


Figura 3.4. Una curva típica cualitativa del potencial de Van der Waals.

La segunda contribución intermolecular a la función potencial, es el término electrostático que es determinado usando cargas parciales (q) sobre los centros atómicos y la ley de Coulomb:

$$E_{cl} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3-9)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío.

3.2.5 Otros términos

Los términos que aparecen en la ecuación (3-1) constituyen el núcleo fundamental de prácticamente todos los campos de fuerza utilizados en mecánica molecular. Sin embargo, en muchas situaciones es necesario añadir términos adicionales. Así por ejemplo cuando la unión por puente hidrógeno es importante para asegurar la estabilidad de la molécula, es preciso agregar una contribución a la energía que sea función de dicho tipo de enlace. Es el caso por ejemplo, de las proteínas donde el campo de fuerzas de la unión hidrógeno se calcula por la ecuación:

$$E_{pl1} = \sum (C_{ij}/r_{ij}^{12}) - (E_{ij}/r_{ij}^{10}) \quad (3-10)$$

Otro problema que puede surgir es la necesidad de restringir la planaridad de centros insaturados aislados, de manera que los cuatro átomos sean mantenidos en un plano, a pesar de que los átomos con dobles o triples enlaces pueden ser distorsionados. Midiendo dicha distorsión por la altura del átomo central respecto del plano formado por los otros tres átomos, puede definirse una contribución restrictiva en la forma:

$$E_{pla} = \sum k_x \chi^2 \quad (3-11)$$

siendo k_χ la constante de fuerza y χ la altura arriba del plano.

Hay que considerar además, que las formas funcionales propuestas para la energía potencial de una molécula están relacionadas con rasgos aislados de la misma. Pero si los cambios estructurales están correlacionados, ello resultará en una combinación de fuerzas. Por ejemplo si se analiza la estructura del butano (figura 3.5) queda claro que cuando la conformación cambia de *anti* a *cis* hay un cambio en la longitud de la unión C-C y una abertura de los ángulos de enlace C-C-C.

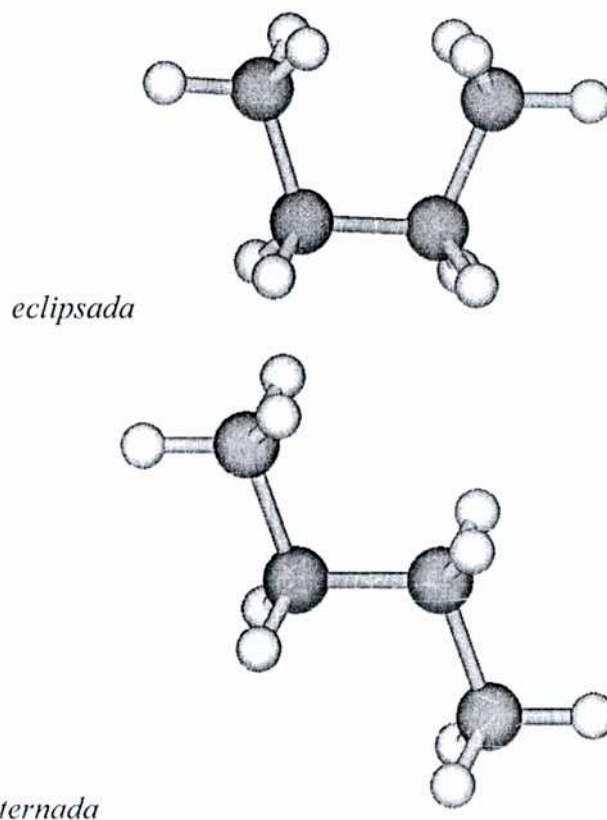


Figura 3.5. Geometrías moleculares para las conformaciones eclipsada y alternada de butano.

La mejor manera de incorporar este hecho en la función energía potencial es mediante una interacción estiramiento-curvatura. En el caso general es necesario incluir también acoplamiento curvatura-curvatura y torsión-curvatura. Todas estas contribuciones pueden modelarse en la forma:

$$E_{l\theta} = \sum \sum k_{l\theta} (l - l_0)(\theta - \theta_0) \quad (3-12)$$

$$E_{\theta\theta'} = \sum \sum k_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (3-13)$$

$$E_{\theta\theta'\omega} = \sum \sum k_{\theta\theta'\omega} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \omega \quad (3-14)$$

donde las k son las constantes de fuerza; y l, l_0, θ, θ_0 y ω tienen el significado ya visto.

La calidad de un dado campo de fuerzas depende crucialmente de los parámetros utilizados como constantes en la función potencial. De la misma manera que la aplicación de estos métodos para resolver un problema particular determina que forma funcional para la energía potencial es la más apropiada, el procedimiento de parametrización debe incluir estos datos cuando se desarrollan constantes de fuerza y valores de equilibrio. Además la disponibilidad computacional debe ser considerada como un factor vital a la hora de llegar a un balance entre exactitud de cálculo y tiempo de computación requerido.

3.2.6 Formas de potencial utilizadas en el estudio de sólidos

La aplicación del modelo de fuerzas centrales (CFF) al estudio de las interacciones atómicas en sólidos cristalinos, se ha destacado en la simulación computacional de los mismos hasta comienzos de los años '80. El cálculo de la energía potencial total de un cristal de N átomos mediante dicho modelo puede resumirse en la expresión general (Vitek, 1996):

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \phi_{ij}(r_{ij}) + \mu(\Omega) \quad (3-15)$$

donde ϕ_{ij} es el potencial interatómico de a pares o de dos cuerpos entre los átomos i y j , siendo r_{ij} la distancia entre ellos. El término μ representa una contribución cohesiva a la energía que depende del volumen promedio por átomo Ω , o densidad promedio del sólido. En la literatura se han propuesto dos tipos de potenciales de a pares (Vitek, 1996) según se halla considerado $\mu = 0$ o $\mu \neq 0$. En el primer caso las fuerzas centrales determinan completamente la energía cohesiva del sistema (energía potencial total), por lo que la interacción de a pares debe contener una contribución repulsiva y otra atractiva. La base física de este modelo puede interpretarse como una generalización de las interacciones en moléculas diatómicas (por ejemplo cuando las fuerzas tipo van der Waals son dominantes). Si por el contrario se toma $\mu \neq 0$, las interacciones de a pares describen cambios en la energía total producidos por modificaciones en las configuraciones atómicas manteniendo constante la densidad promedio del material, y no determinan la cohesión total del sólido. Un ejemplo de aplicación de este último modelo lo constituyen los materiales metálicos, en los cuales el grueso de las energías de unión atómicas está determinado por contribuciones de muchos cuerpos dependientes de la densidad del cristal (Vitek, 1996).

La forma de potencial de dos cuerpos más simple que se ha propuesto es el correspondiente al modelo de esferas rígidas, en el cual se define $\phi(r) = \infty$ para $r \leq r_0$ y $\phi(r) = 0$ para $r > r_0$, implicando que no hay interacciones entre átomos

separados una distancia mayor que r_0 . Basándose en el estudio de las interacciones de los átomos que constituyen las moléculas diatómicas, se han sugerido otros potenciales cuyo comportamiento varía suavemente desde fuertes repulsiones a cortas distancias hasta atracciones a separaciones intermedias, para finalmente converger a 0 a grandes distancias entre los átomos. Los potenciales de Morse y de Lennard-Jones descritos más arriba, son ejemplos de estas suposiciones. También se han propuesto potenciales que únicamente describen las interacciones repulsivas para separaciones interatómicas pequeñas, los que se han utilizado para estudiar colisiones entre átomos en las cuales la contribución atractiva tiene poca importancia, o para representar interacciones atómicas de corto alcance donde la parte atractiva se modela con otros esquemas. El más común de todos ellos es el potencial de Born-Mayer que se utiliza especialmente en cristales iónicos para representar la repulsión de las capas cerradas de iones y cuya forma funcional es:

$$\phi(r) = Ae^{-hr} \quad (3-16)$$

siendo A y B dos parámetros ajustables.

Estos potenciales aplicados a sólidos metálicos son usualmente tomados como de corto alcance, siendo uno de los potenciales de este tipo más exitoso el descrito por una forma polinómica suave

$$\phi(r) = A(r - B)^3 + Cr + D \quad (3-17)$$

Sin embargo, cuando el término cohesivo μ constituye la contribución principal a la energía total (ecuación (3-15)), aparecen serias limitaciones. Así por ejemplo, la energía de formación de vacantes no puede ser evaluada con este desarrollo pues los valores obtenidos coinciden con las energías de sublimación, lo que no es correcto. La misma dificultad se alcanza incluso más profundamente en el caso de las superficies libres. Tampoco logra explicar la falla observada en las relaciones de Cauchy en las constantes elásticas de segundo y tercer orden y el ordenamiento y la degeneración de las curvas de dispersión obtenidas experimentalmente.

Alternativamente en muchos trabajos sobre estática y dinámicas de redes (ver sección 2.6), no se ha propuesto una forma específica para el potencial de interacción entre los átomos del cristal, sino que los parámetros de acoplamiento (ecuación (2-29)) se han obtenido a partir de modelos teóricos generales. Entre estos se han destacado aquellos que describen la interacción con las distintas capas de vecinos mediante tensores generales, cuyo número es reducido solamente por los requerimientos de simetría de la red ("General Force Model") (ver por ejemplo Lynn y col., 1973). Los modelos de fuerzas generales requieren considerar un

número tan grande de parámetros independientes que hacen que, en la práctica, sólo sea posible considerar pocas capas de vecinos. Aunque estos modelos logran reproducir las curvas de dispersión experimentales, el análisis de los parámetros es muy complicado y como el número involucrado es tan grande resulta difícil extender el método para estudiar propiedades anarmónicas o sólidos complejos.

Otro modelo teórico general que se ha empleado en la simulación de sólidos metálicos es el "Modified Axially Symmetric Model" (MAS) (Dewames y col., 1965). En este la energía potencial total se considera como suma de términos de a pares, pero el potencial de interacción entre dos átomos i y j desplazados de sus posiciones de equilibrio se toma como suma de dos contribuciones: una radial en la dirección del vector que une las posiciones iniciales de los átomos, y otra tangencial que es perpendicular a dicho vector. Para esta última se propone que todas las direcciones en el plano perpendicular al vector son equivalentes. De esta manera ambas contribuciones al potencial interatómico resultan ser axialmente simétricas. Debido a que el MAS se deduce de fuerzas centrales, su aplicación resultará satisfactoria sólo para aquellos sólidos en los cuales las interacciones de muchos cuerpos sean despreciables. Este es el caso de los metales que obedecen las relaciones de Cauchy.

Una superación de estas dificultades lo constituye el uso de potenciales de tres cuerpos, como ha sido desarrollado para cristales metálicos de estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Barrera y Batana, 1992, 1993a). En estos trabajos, basados en la aproximación cuasiarmónica, se propone un modelo de interacción interatómico que se expresa como suma de dos contribuciones, una debido a las fuerzas de dos cuerpos y otra a la de tres cuerpos. La primera se escribe como suma de potenciales de a pares, función únicamente de la distancia entre los átomos. La contribución de tres cuerpos se toma como suma de potenciales de tríos de a tres átomos, cada uno de los cuales depende sólo del ángulo de enlace.

3.3 El Método del Átomo Embebido

Hasta la década de 1980 la mayoría de las simulaciones por computadora de los movimientos atómicos en metales fue realizada usando campos de fuerzas con potenciales interatómicos de dos cuerpos, los cuales acarreaban las limitaciones ya mencionadas arriba. Para mejorar los cálculos, Daw y col. (1984), Finnis y col. (1984), y Ercolessi y col. (1988) propusieron potenciales de muchos cuerpos que expresaban la energía del cristal como la suma de un término cohesivo originado en los electrones de valencia y conducción, y una contribución repulsiva debido al solapamiento de los carozos atómicos (interacciones “carozo-carozo”). En todos ellos la energía potencial se divide en dos partes: un término dependiente de la densidad pero independiente de la estructura, y una parte función de la estructura, representada por interacciones de a pares. Así la energía cohesiva de un átomo es fundamentalmente determinada por la densidad electrónica local dentro de la cual un átomo es ubicado. Con estos modelos se intenta así explicar la naturaleza física deslocalizada de las uniones metálicas, reteniendo simultáneamente la simplicidad del cálculo con potenciales de a pares.

Dentro del Método del Átomo Embebido (“Embedded Atom Method”, EAM) la energía del cristal se expresa como la suma de dos contribuciones:

$$\Psi = E + \Phi \tag{3-25}$$

dadas por las ecuaciones:

$$E = \sum_i \tilde{F}_i(\rho_i) \tag{3-26}$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum'_j \phi(r_{ij}) \tag{3-27}$$

en las cuales se ha empleado la notación:

$$\mathbf{x}(ij) = \mathbf{x} \begin{pmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} = \mathbf{x} \begin{pmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix} \tag{3-28}$$

$$r_{ij} = \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} \right| \tag{3-29}$$

La tilde sobre la suma indica que los términos con $r_{ij} = 0$ son excluidos. $\tilde{F}_i(\rho_i)$ es negativa y representa la energía necesaria para embeber el átomo i en la densidad electrónica ρ_i creada por todos los otros átomos en el cristal, y $\phi(r_{ij})$ es la repulsión entre los carozos de los átomos i y j , que se supone depende sólo del tipo de los átomos i y j , y de la distancia entre ellos. La

densidad electrónica ρ_i , se considera como igual a la suma de las densidades electrónicas creada por todos los otros átomos en el núcleo del átomo i :

$$\rho_i = \sum_j' f_{s_j}(r_{ij}) \quad (3-30)$$

La densidad electrónica $f_{s_j}(r_{ij})$ producida por el átomo j a una distancia r_{ij} , se toma como isotrópica alrededor de j y se representa por funciones básicas centradas sobre dicho átomo. Este modelo tiene la ventaja de considerar contribuciones de muchos cuerpos a la energía del cristal, a pesar de lo cual el esfuerzo computacional no es tan grande como en aquellas aproximaciones donde las contribuciones angulares son explícitamente incluidas.

La mayor parte de las simulaciones empleando el modelo del EAM se realizaron dentro de la aproximación estática en la cual no se consideró la energía vibracional de los átomos; cuando se quiso tomar en cuenta los efectos de la temperatura, se utilizó dinámica molecular (MD) o Métodos de Monte Carlo. Sin embargo, estas técnicas desprecian los efectos cuánticos por lo que no son válidas a bajas temperaturas, y con lo que su utilidad se limita principalmente al cálculo de propiedades en rangos de temperaturas altas. En cambio el empleo de simulaciones por dinámica de redes ("lattice dynamics" LD) constituye una herramienta complementaria que permite el estudio de metales y aleaciones dentro de una gran rango de temperaturas. Así por ejemplo la aplicación de dinámica de redes con el método EAM ha permitido el cálculo de la expansión térmica de metales nobles y seminobles (Foiles y col., 1989) o de energías superficiales y energías libres de formación de monovacancias (Foiles, 1994; Allan y col., 1996). Najafabadi y col. (1995), por ejemplo, han calculado los parámetros de red y las energías de formación de superficies y de vacancias del metal Cu como función de la temperatura.

El EAM posee ventajas significativas sobre tratamientos previos. A diferencia de los potenciales de a pares a volumen constante, el método puede ser aplicado a sistemas inhomogéneos como superficies o defectos de red. A pesar de que representa un avance comparado con los modelos de interacción de dos cuerpos, tiene también serias limitaciones. Funciona muy bien con los metales que presentan bandas d completamente llenas o completamente vacías, pero son menos realistas para metales de transición con bandas d parcialmente llenas. El carácter semilleno de dichas bandas implica un aspecto angular en las interacciones que refleja la simetría de los orbitales d. Esto es similar al caso de los materiales con bandas de valencia s y p. Los gases nobles con orbitales s y p completamente llenos están bien descritos por interacciones de a pares simétricamente esféricas, en tanto que los

sistemas como Si con bandas s y p semillenas forman uniones covalentes con un carácter direccional.

3.4 El Método del Átomo Embebido Modificado

Para intentar mejorar los cálculos de propiedades físicas obtenidos con el EAM; diferentes autores han propuesto variaciones de dicho método. Baskes (1987) lo modificó para incluir la direccionalidad de los enlaces entre los átomos, y lo aplicó al caso del silicio. Este modelo fue extendido por Baskes y col. (1989) al sistema Si-Ge, comenzando así a desarrollar lo que se conoce como Método del Átomo Embebido Modificado (MEAM). Todos los métodos elaborados a partir de ese momento fueron matemáticamente similares y han tenido en común el hecho de que la interacción entre dos átomos depende de su medio ambiente local. Esta es la razón principal que explica el éxito del MEAM en predecir los efectos en superficies metálicas donde el entorno atómico es significativamente distinto del conjunto del sólido.

Baskes (1991) ha propuesto una versión del MEAM y lo ha aplicado al caso de metales FCC, BCC, estructuras de diamante y sustancias diatómicas gaseosas, para calcular diferentes propiedades físicas, como ser ecuaciones de estado, módulos elásticos, energías de formación de superficies y constantes de red, entre otras. Dicho modelo considera la formulación original del EAM como la contribución dominante a una serie de densidades electrónicas básicas parciales. Así, la primera densidad electrónica parcial sobre el átomo i es definida por una ecuación de la forma:

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \quad (3-31)$$

en donde $\rho_j^{a(0)}(r_{ij})$ representa la densidad electrónica atómica de un átomo tipo j a una distancia r_{ij} del sitio i . Esta expresión se generaliza definiendo una serie de densidades electrónicas que constituyen la contribución angular a la densidad calculada con la ecuación (3-30), las cuales son funciones explícitas de las posiciones relativas de los vecinos del átomo i , según:

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} r_{ij}^{\alpha} \rho_j^{a(1)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3-32)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j(\neq i)} r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(2)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3-33)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j(\neq i)} r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma} \rho_j^{a(3)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3-34)$$

siendo

$$r_{ij}^\alpha = x_\alpha \left(\begin{matrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{matrix} \right) / r_{ij} \quad (3-35)$$

Las formas específicas que tienen las ecuaciones anteriores surgen del requisito de imponer la condición de que las densidades electrónicas parciales sean invariantes a traslaciones y rotaciones de la red. En las primeras simulaciones de sólidos utilizando el MEAM se usó la formulación del mismo dada por las ecuaciones (3-31) a (3-34), por lo cual las densidades electrónicas parciales no eran ortogonales. Si se impone esta última condición (Baskes, 1999), se debe añadir a la ecuación (3-34) un segundo término, resultando:

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j(\neq i)} r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta r_{ij}^\gamma \rho_j^{(3)}(r_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} r_{ij}^\alpha \rho_j^{(3)}(r_{ij}) \right]^2 \quad (3-36)$$

Hay que considerar que, en el caso general, se usan diferentes densidades electrónicas atómicas para cada componente de las densidades electrónicas parciales, $\rho_i^{(l)}$ con $l = 0-3$. Debido a la forma geométrica en que estas últimas fueron definidas se podría considerar que ellas están relacionadas a contribuciones a momentos angulares específicos (*s-p-d-f*) de la densidad electrónica fundamental y que las densidades electrónicas atómicas asociadas $\rho_j^{(l)}$, con $l = 0-3$, se pueden vincular a promedios de las densidades electrónicas atómicas dependientes de los momentos angulares.

La otra cuestión a tomar en cuenta es como combinar las densidades electrónicas parciales fundamentales para formar la expresión de la densidad total que es usada como argumento de la energía de embedding en la ecuación (3-26). Baskes (1991) propuso calcularla como una combinación lineal de los cuadrados de las densidades parciales en la forma:

$$(\rho_i)^2 = \sum_{l=0}^3 t_l^{(l)} (\rho_i^{(l)})^2 \quad (3-37)$$

Sin pérdida de generalidad se puede tomar a $t_l^{(0)}$ como igual a la unidad y considerar a la ecuación (3-37) como una expansión perturbativa de una densidad fundamental según:

$$\rho_i = \rho_i^{(0)} \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 t_l^{(l)} (\rho_i^{(l)} / \rho_i^{(0)})^2 + \dots \right] \quad (3-38)$$

obteniéndose casi idénticos resultados que con la expansión (3-37).

Posteriormente Baskes y col. (1994) han extendido los cálculos con el MEAM definido por las ecuaciones (3-31) a (3-38) a metales de estructura HCP, con relación *c/a* menor que la ideal. Ajustando el modelo con las constantes de red, las constantes elásticas y

las energías de formación de vacancias, entre otra información experimental, han podido predecir propiedades como energías estructurales.

Se han propuesto otros modelos de interacción alternativos al MEAM y que también toman en cuenta algunos aspectos de la direccionalidad de las uniones. Este es el caso del Método del Defecto Embebido (ED) (Pasianot y col., 1991; 1993), que continúa en la línea del EAM pero considera contribuciones dipolares a la energía potencial. De esta manera la energía Ψ_i en un sitio i se expande como

$$\Psi_i = \frac{1}{2} \sum_j \phi(r_{ij}) + F(\rho_i) + G(Y_i) \quad (3-39)$$

El primer término en la ecuación (3-39) representa una interacción de pares y es análoga a la expresión dada por (3-27). Las contribuciones de muchos cuerpos $F(\rho_i)$ y $G(Y_i)$ dependen del tensor λ_i definido en cada sitio atómico como

$$\lambda_i^{\alpha\beta} = \sum_j f(r_{ij}) r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \quad (3-40)$$

en la cual f es una función de la distancia entre los átomos i y j . En el ED los argumentos de F y G están dados por

$$\rho_i = \text{Tr } \lambda_i = \sum_j f(r_{ij}) \quad (3-41)$$

$$Y_i = \sum_{\alpha\beta} \lambda_i^{\alpha\beta} \lambda_i^{\alpha\beta} - \rho_i^2 / 3 \quad (3-42)$$

Así considerando a f como una densidad electrónica atómica, el término $F(\rho_i)$ en la ecuación (3-39) coincide con la función de embedding del EAM, en tanto que la función $G(Y_i)$ representa una dependencia angular.

Debido a las dificultades encontradas en parametrizar estos modelos con contribuciones angulares y a la complejidad matemática de las expresiones para calcular las densidades electrónicas, ha llevado a que en los últimos años se hayan publicado unos pocos trabajos con estos modelos.

3.5 Elección del modelo de interacción usado en esta Tesis

Como ya indicamos en el capítulo 2 (ecuaciones (2-24) a (2-27)) la energía potencial de un cristal en función de los desplazamientos atómicos, puede escribirse como:

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \dots \quad (3-43)$$

donde Ψ_2 es una suma de términos que dependen “simultáneamente” de las coordenadas de dos átomos (“contribución de dos cuerpos”), Ψ_3 de las coordenadas de tres átomos (“contribución de tres cuerpos”), etc. En la técnica de dinámica de redes cuasiarmónica utilizada en esta tesis hemos supuesto entre otras hipótesis (ver sección 2.7.1), que las contribuciones Ψ_3 , Ψ_4 , etc. a la energía potencial eran despreciables (aproximación armónica). Además consideramos que en la configuración de referencia los átomos estaban en equilibrio y por lo tanto $\Psi^0 = 0$. De esta manera $\Psi = \Psi_2$ y la energía potencial dependería únicamente de contribuciones de a pares. Esto justifica “intuitivamente” el uso de potenciales de interacción de fuerzas centrales (ecuación (3-15) con $\mu(\Omega) = 0$). Sin embargo como ya dijimos en la sección 3.2, este modelo de potencial no logra explicar algunas observaciones experimentales, como son las relaciones de Cauchy entre las constantes elásticas de segundo y tercer orden, o el ordenamiento y la degeneración de las curvas de dispersión. Como también mencionamos allí se han propuestos modelos más generales (‘General Force Model’) que interpretan mejor la información experimental, pero requieren evaluar un número muy grande de parámetros, y por esta razón son difíciles de extender al estudio de propiedades anarmónicas.

Todo lo anterior nos ha sugerido la necesidad de considerar modelos de interacción que tomen en cuenta de alguna manera las contribuciones de tres o más cuerpos, y puedan así predecir adecuadamente varias propiedades de los sólidos metálicos, tanto armónicas como anarmónicas. Al mismo tiempo buscamos que tuvieran la suficiente simpleza analítica para que el costo adicional de los cálculos, comparado con el uso de potenciales de fuerzas centrales, no fuera muy grande. Por ello en este trabajo de tesis decidimos emplear dos modelos diferentes. El primero es una generalización del potencial interatómico propuesto por Barrera y Batana (1992, 1993a) para metales de estructura FCC a metales elementales BCC. Este modelo considera la energía potencial del cristal como la suma de una contribución de fuerzas centrales (ecuación (3-15) con $\mu(\Omega) = 0$), y una de tres cuerpos, expresada esta

última como una suma de interacciones de a tres átomos que dependen únicamente de los ángulos de enlace (ver capítulo 4).

El otro modelo de potencial interatómico que utilizamos aquí y aplicamos al estudio de los metales puros y las aleaciones de Cu-Au y de Rh-Pd, tanto en el estado ordenado como desordenado, es el del EAM (ecuaciones (3-25), (3-26), (3-27) y (3-30)). A diferencia del anterior, el EAM considera las interacciones de tres y más cuerpos, pero en forma promediada. Como ya indicamos en la sección 3.3, este modelo toma en cuenta el entorno local de cada átomo a través de la densidad producida sobre él por los átomos restantes, permitiendo el estudio de estructuras no homogéneas, como superficies y cristales con defectos.

Capítulo 4

SÓLIDOS METÁLICOS DE ESTRUCTURA CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO: FUERZAS DE TRES CUERPOS.

**Desarrollo de formalismo e
implementación computacional**

4.1 Introducción

En esta parte del presente trabajo de tesis aplicamos la técnica de dinámica de redes dentro de la aproximación cuasiarmónica al estudio de sólidos metálicos elementales. Continuando en la línea de los métodos de mecánica molecular ya descritos en el capítulo 3, asumimos aquí la existencia de un potencial interatómico efectivo que se expresa como la suma de dos contribuciones independientes, una debida a fuerzas de dos cuerpos y otra a las fuerzas de tres cuerpos. Consideramos a la contribución de dos cuerpos como una función de las distancias entre los átomos, en tanto que tomamos al potencial de tres cuerpos como función de sólo el coseno de los ángulos de enlace. Como mencionaremos, más adelante la evidencia experimental indica que utilizando sólo un potencial de dos cuerpos no podemos explicar realmente el comportamiento de los sólidos metálicos y necesitamos considerar alguna contribución angular al enlace entre los átomos. En algunos trabajos se han tomado en cuenta fuerzas angulares en forma no independiente de las de dos cuerpos y con expresiones bastante complejas. Aquí propusimos un modelo con fuerzas de tres cuerpos desacopladas de las centrales que nos permita analizar las contribuciones parciales de cada tipo. Además proponemos una forma funcional sencilla para la contribución angular, que nos permita representar un conjunto amplio de propiedades de los metales sin un costo computacional elevado. Una de las consecuencias de ello es que el modelo que proponemos requiere de un número pequeño de parámetros para lograr un acuerdo razonable con los datos experimentales, a diferencia de otros modelos previos que para lograr exactitudes comparables necesitan de muchos más parámetros.

Otra motivación de este trabajo fue el tratar de determinar cuan sencillo podía ser un modelo para explicar satisfactoriamente un conjunto de propiedades de sólidos de estructura relativamente sencilla. Como mostraremos, a pesar de la simplicidad del modelo (desde un punto de vista físico) logramos reproducir adecuadamente un importante conjunto de propiedades.

4.1.2 Modelos previos

Cuando se consulta en la literatura sobre los modelos utilizados para estudiar las propiedades de la red de metales, se encuentra que muchos trabajos consideran sólo fuerzas centrales. Sin embargo dichos estudios no pueden explicar el incumplimiento de las relaciones de Cauchy en las constantes elásticas de segundo y tercer orden, y el ordenamiento

y la degeneración de las curvas de dispersión observadas experimentalmente, lo cual indica la necesidad de incluir interacciones de tres cuerpos en el potencial (Bertoni 1973, 1975).

Así, por ejemplo, las teorías desarrolladas de primeros principios, como el modelo del pseudopotencial de Heine-Abarenkov que describen la dinámica de redes a través de interacciones centrales de dos cuerpos, no pueden explicar satisfactoriamente las curvas de dispersión experimentales (Animalu, 1973). Sólo la incorporación de fuerzas de tres cuerpos en una forma fenomenológica puede reproducir los resultados experimentales. (Prakash y Upadhyaya, 1988; Sharma y Upadhyaya, 1977).

Otros trabajos usan el modelo de fuerzas generales (Lynn y col., 1973), el cual, debido al gran número de parámetros utilizados, es difícil de extender para considerar también propiedades esencialmente anarmónicas.

Ha habido trabajos previos al presente que consideraron fuerzas de tres cuerpos, pero en forma no desacoplada (Sarker y Sengupta, 1969; Upadhyaya y Sharma, 1976; Cousins, 1973; Prakash y Upadhyaya, 1988), lo que no ha permitido una evaluación independiente de las contribuciones de dos cuerpos.

En años más recientes han sido propuestos otros potenciales de interacción que consideran fuerzas de muchos cuerpos. Por ejemplo el método del átomo embebido ya mencionado en el Capítulo 3 el cual tampoco da información directa sobre la importancia relativa entre fuerzas centrales de dos cuerpos y fuerzas angulares de tres cuerpos. Además con la forma más usada para la densidad electrónica en dicho modelo (ecuación (3-30)), cualquier potencial analítico suave y continuo predecirá la fase FCC como más estable que la HCP, cuando en realidad muchos metales elementales cristalizan en la estructura HCP.

Otro ejemplo lo constituye el modelo del electrón intersticial (Li y Goddard, 1989) en el cual las interacciones de muchos cuerpos son indirectamente tomadas en cuenta tratando los electrones de valencia como partículas clásicas localizadas en huecos tetraédricos. Pero al igual que en el modelo anterior las fuerzas de dos cuerpos y de tres cuerpos están fuertemente acopladas y su separación es difícil; además su extensión a propiedades anarmónicas involucra un gran número de parámetros, los cuales no podrían ser fácilmente determinados de la información experimental disponible al presente.

Una superación de las limitaciones mencionadas más arriba, comenzó con los trabajos sobre metales de estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Barrera y Batana, 1992, 1993a), en los cuales se propuso un potencial interatómico expresado como la suma de dos contribuciones independientes, una debida a fuerzas de dos cuerpos y otra a fuerzas de tres cuerpos. El ajuste a los datos experimentales obtenido con este nuevo modelo ha sido muy

bueno, particularmente si se tiene en cuenta que el mismo contiene sólo cinco parámetros independientes ajustables mientras que el modelo de fuerzas generales (Lynn, 1973) usa doce parámetros. Además las fuerzas de tres cuerpos propuestas permiten una descripción más clara de su contribución relativa respecto a las fuerzas de dos cuerpos.

En años recientes, el estudio de las propiedades vibracionales de cristales ha estado fuertemente ligado al desarrollo de programas de computación apropiados. Aunque los modelos propuestos no son en general demasiado difíciles desde el punto de vista conceptual, los programas son de desarrollo complejo y su codificación es una tarea que consume mucho tiempo. Más aún, aunque los resultados de los modelos físicos aplicados a cristales especiales están fácilmente disponibles, no ocurre lo mismo con los correspondientes programas. Una excepción a ello lo constituye un conjunto de trabajos publicados donde se brindan varios programas para calcular propiedades armónicas y anarmónicas de metales FCC. Dichos programas son suficientemente generales para ser aplicados a metales nobles (Barrera y Batana, 1993b) y metales seminobles (Barrera y Batana, 1993c) y suministran un método de prueba independiente de trabajos previos (por ejemplo Zoli, 1990 y Zoli y col., 1990).

En este capítulo mostramos la extensión que realizamos de este modelo para aplicarlo a la estructura BCC, obteniendo las expresiones analíticas para distintas magnitudes. A partir de ellas calculamos propiedades macroscópicas, tanto armónicas (constantes elásticas de segundo orden, curvas de dispersión, calores específicos) como anarmónicas (constantes elásticas de orden superior, dependencia de la función de Grüneisen con la temperatura, etc.) y analizamos la información microscópica contenida en el modelo (función de distribución de frecuencias, distribución de los modos gama de Grüneisen, importancia relativa entre fuerzas de dos y de tres cuerpos en las diferentes propiedades, etc.). El tratamiento de las fuerzas de tres cuerpos es explícito, y así nos permite dar inmediatamente una estimación cuantitativa de su importancia.

4.2. Descripción del modelo. Expresiones desarrolladas en este trabajo.

En nuestro modelo suponemos que la energía potencial total del sólido se expresa en la forma:

$$\Psi = \Phi + X \quad (4-1)$$

donde Φ es la contribución de las fuerzas de dos cuerpos, y X la debida a las interacciones de tres cuerpos. La contribución independiente de dos cuerpos la escribimos como (ver ecuaciones (3-27), (3-28) y (3-29)):

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi(r_{ij}) \quad (4-2)$$

en la que cada potencial interatómico puede ser expandido en la forma:

$$\phi(r_{ij}) = \phi(r_{ij}^0) + \phi'(r_{ij}^0) \delta r_{ij} + \frac{1}{2} \phi''(r_{ij}^0) (\delta r_{ij})^2 + \frac{1}{6} \phi'''(r_{ij}^0) (\delta r_{ij})^3 + \dots \quad (4-3)$$

siendo $\phi(r_{ij})$ el potencial de a pares entre los átomos i y j , separados una distancia r_{ij} ; $\phi'(r_{ij}^0)$, $\phi''(r_{ij}^0)$ y $\phi'''(r_{ij}^0)$ son las derivadas de ϕ evaluadas en la posición media entre los átomos, r_{ij}^0 . En general la suma en la ecuación (4-2) debería ser realizada sobre todos los pares de átomos i, j (con $i \neq j$), sin embargo en este capítulo consideramos interacciones hasta seis capas de vecinos.

Las expresiones que obtuvimos para las diferentes propiedades se hacen más simples definiendo los siguientes parámetros independientes de dos cuerpos en forma recursiva:

$$\phi^0(r_{ij}) = \phi(r_{ij}) \quad (4-4)$$

$$\phi^n(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial \phi^{n-1}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (4-5)$$

En la estructura BCC cada átomo tiene ocho primeros vecinos, seis segundos vecinos, etc. Todos los átomos en una misma capa de vecinos tienen la misma interacción de a pares con el átomo ubicado en el origen, por lo que podemos usar la notación ϕ_1, ϕ_2 , para denotar la interacción con primeros vecinos, segundos vecinos, etc., y caracterizar estas interacciones por $\phi_1', \phi_1'', \phi_1''', \phi_2', \phi_2'', \phi_2'''$, etc. Llamando a la distancia media del átomo i al átomo en el origen como $r_i = r_{0i}$, en todas las contribuciones de dos cuerpos aparecerán los tres parámetros:

$$\phi_i^1 = \frac{\phi'(r_i)}{r_i} \tag{4-6}$$

$$\phi_i^2 = \frac{1}{r_i^2} \left(\phi''(r_i) - \frac{\phi'(r_i)}{r_i} \right) \tag{4-7}$$

$$\phi_i^3 = \frac{1}{r_i^4} \left(r_i \phi''' - 3\phi'' + 3 \frac{\phi'}{r_i} \right) \tag{4-8}$$

Al potencial de tres cuerpos X lo consideramos como la suma de potenciales angulares $\chi(\cos \theta_{ijk})$:

$$X = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_k \chi(\cos \theta_{ijk}) \tag{4-9}$$

donde θ_{ijk} es el ángulo sobre el átomo i subtendido por los enlaces r_{ij} y r_{ik} . El potencial de interacción asociado con cada ángulo (no con cada tríada de átomos) puede ser expandido como:

$$\begin{aligned} \chi &= \chi(\cos \theta_{ijk}^0) + \chi'(\cos \theta_{ijk}^0) \delta(\cos \theta_{ijk}) \\ &+ \frac{1}{2} \chi''(\cos \theta_{ijk}^0) (\delta(\cos \theta_{ijk}))^2 \\ &+ \frac{1}{6} \chi'''(\cos \theta_{ijk}^0) (\delta(\cos \theta_{ijk}))^3 + \dots \end{aligned} \tag{4-10}$$

En el caso general, la suma en la ecuación (4-2) debería efectuarse sobre todas las tríadas de átomos i, j, k en las cuales alguno de esos átomos se considera como origen y omitiendo los términos en los que dos átomos sean iguales. Sin embargo en ese caso habría que considerar un número muy elevado de interacciones. Para evitar ello, en este trabajo tomamos en cuenta sólo tríadas de átomos en las cuales cada uno de ellos es primero o segundo vecino de los otros dos. Estos tres átomos forman triángulos isósceles cuyos dos lados iguales corresponden a la distancia a primeros vecinos y el tercer lado a la de segundos vecinos. Así para la estructura BCC los potenciales angulares pueden ser identificados por $\chi_1' \equiv \chi'(\cos \theta_1)$ y $\chi_2' \equiv \chi'(\cos \theta_2)$, siendo $\theta_1 \cong 71^\circ$ el ángulo desigual del triángulo y $\theta_2 \cong 55^\circ$ los ángulos iguales del mismo. Por lo tanto, en el presente modelo, caracterizaremos las fuerzas de tres cuerpos serán por los parámetros $\chi_1', \chi_2', \chi_1'', \chi_2'', \chi_1'''$ y χ_2''' .

4.3. Parámetros de acoplamiento hallados en esta Tesis

El cálculo de los parámetros de acoplamiento descritos en el capítulo 2 por las ecuaciones (2-27) y (2-28), utilizando la notación empleada en las ecuaciones (4-4) y (4-5), nos conduzo para el presente modelo a la suma de una contribución debida a las fuerzas centrales y otra a las fuerzas de tres cuerpos. Describiremos a continuación las expresiones que hallamos.

Para la contribución de dos cuerpos obtuvimos:

$$\Phi_{\alpha}(i) = -\sum_j' \phi_y^1 x_{\alpha}(ij) \quad (4-11)$$

Si $i \neq j$ se tiene:

$$\Phi_{\alpha\beta}(ij) = -x_{\alpha}(ij) x_{\beta}(ij) \phi_y^2 - \delta_y \phi_y^1 \quad (4-12)$$

(δ_y = delta de Krönecker)

Para deducir el parámetro de acoplamiento de segundo orden cuando $i = j$ utilizamos la condición de invarianza traslacional:

$$\sum_j \Phi_{\alpha\beta}(ij) = 0 \quad (4-13)$$

En relación a los parámetros de acoplamiento de tercer orden de la fuerza de dos cuerpos se nos presentaron varios casos.

Cuando $i \neq j \neq k \neq i$, llegamos a:

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(ijk) = 0 \quad (4-14)$$

Cuando $k = i \neq j$, obtuvimos:

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(iji) = -(\delta_{\alpha\gamma} x_{\beta}(ij) + \delta_{\beta\gamma} x_{\alpha}(ij) + \delta_{\alpha\beta} x_{\gamma}(ij)) \phi_y^2 - x_{\alpha}(ij) x_{\beta}(ij) x_{\gamma}(ij) \phi_y^3 \quad (4-15)$$

Los casos restantes en que se tienen dos átomos iguales y uno tercero distinto se obtienen permutando el orden de derivación en la ecuación anterior.

Por último, para $i = j = k$, utilizamos la condición de invarianza traslacional:

$$\sum_{ijk} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(ijk) = 0 \quad (4-16)$$

Para derivar la contribución de las fuerzas de tres cuerpos a los parámetros de acoplamiento utilizamos la relación:

$$\cos(i, j, k) = \frac{\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_j r_{ik}} \quad (4-17)$$

donde:

$$\cos(i, j, k) = \cos(\theta_{i,j,k}) \quad (4-18)$$

Así, para el parámetro de acoplamiento de primer orden llegamos a:

$$X_{\alpha}(i) = \frac{\partial X}{\partial u_{\alpha}(i)} = \sum_{jk} \left(\frac{1}{2} \chi'(\cos(i, j, k)) \frac{\partial \cos(i, j, k)}{\partial x_{\alpha}(i)} + \chi'(\cos(j, k, i)) \frac{\partial \cos(j, k, i)}{\partial x_{\alpha}(i)} \right) \quad (4-19)$$

Cuando $n \neq i$, para el parámetro de acoplamiento de segundo orden obtuvimos:

$$\begin{aligned} X_{\alpha\beta}(in) = \sum_{j(n)} & \left(\chi''(\cos(i, n, j)) \frac{\partial \cos(i, n, j)}{\partial x_{\beta}(n)} \frac{\partial \cos(i, n, j)}{\partial x_{\alpha}(i)} + \chi''(\cos(i, n, j)) \frac{\partial^2 \cos(i, n, j)}{\partial x_{\alpha}(i) \partial x_{\beta}(n)} \right. \\ & + \chi''(\cos(n, j, i)) \frac{\partial \cos(n, j, i)}{\partial x_{\beta}(n)} \frac{\partial \cos(n, j, i)}{\partial x_{\alpha}(i)} + \chi''(\cos(n, j, i)) \frac{\partial^2 \cos(n, j, i)}{\partial x_{\beta}(n) \partial x_{\alpha}(i)} \\ & \left. + \chi''(\cos(j, n, i)) \frac{\partial \cos(j, n, i)}{\partial x_{\beta}(n)} \frac{\partial \cos(j, n, i)}{\partial x_{\alpha}(i)} + \chi''(\cos(j, n, i)) \frac{\partial^2 \cos(j, n, i)}{\partial x_{\alpha}(i) \partial x_{\beta}(n)} \right) \quad (4-20) \end{aligned}$$

Para $n = i$, utilizamos la condición de invarianza traslacional:

$$\sum_j X_{\alpha\beta}(ij) = 0 \quad (4-21)$$

Para calcular los parámetros de acoplamiento de tercer orden $X_{\alpha\beta\gamma}(imn)$ a partir de $X_{\alpha\beta}(im)$ con $i \neq m$ se nos presentaron dos posibilidades. Si $m = n$ llegamos a:

$$\begin{aligned} X_{\alpha\beta\gamma}(imm) = \sum_{j(n)} & \left(\chi''(\cos(i, m, j)) \left\{ \frac{\partial^2 \cos(i, m, j)}{\partial x_{\beta}(m) \partial x_{\gamma}(m)} \frac{\partial \cos(i, m, j)}{\partial x_{\alpha}(i)} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\partial \cos(i, m, j)}{\partial x_{\beta}(m)} \frac{\partial^2 \cos(i, m, j)}{\partial x_{\alpha}(i) \partial x_{\gamma}(m)} \right\} \right. \\ & + \chi''(\cos(i, m, j)) \frac{\partial \cos(i, m, j)}{\partial x_{\gamma}(m)} \frac{\partial^2 \cos(i, m, j)}{\partial x_{\alpha}(i) \partial x_{\beta}(m)} \\ & \left. + \chi'(\cos(i, m, j)) \frac{\partial^3 \cos(i, m, j)}{\partial x_{\alpha}(i) \partial x_{\beta}(m) \partial x_{\gamma}(m)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \chi''(\cos(m, j, i)) \left\{ \frac{\partial^2 \cos(m, j, i)}{\partial x_\beta(m) \partial x_\gamma(m)} \frac{\partial \cos(m, j, i)}{\partial x_\alpha(i)} \right. \\
 & \left. + \frac{\partial \cos(m, j, i)}{\partial x_\beta(m)} \frac{\partial^2 \cos(m, j, i)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\gamma(m)} \right\} \\
 & + \chi''(\cos(m, j, i)) \frac{\partial \cos(m, j, i)}{\partial x_\gamma(m)} \frac{\partial^2 \cos(m, j, i)}{\partial x_\beta(m) \partial x_\alpha(i)} \\
 & + \chi'(\cos(m, j, i)) \frac{\partial^3 \cos(m, j, i)}{\partial x_\beta(m) \partial x_\alpha(i) \partial x_\gamma(m)} \\
 & + \chi''(\cos(j, m, i)) \left\{ \frac{\partial^2 \cos(j, m, i)}{\partial x_\beta(m) \partial x_\gamma(m)} \frac{\partial \cos(j, m, i)}{\partial x_\alpha(i)} \right. \\
 & \left. + \frac{\partial \cos(j, m, i)}{\partial x_\beta(m)} \frac{\partial^2 \cos(j, m, i)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\gamma(m)} \right\} \\
 & + \chi''(\cos(j, m, i)) \frac{\partial \cos(j, m, i)}{\partial x_\gamma(m)} \frac{\partial^2 \cos(j, m, i)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\beta(m)} \\
 & + \chi'(\cos(j, m, i)) \frac{\partial^3 \cos(j, m, i)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\beta(m) \partial x_\gamma(j)}
 \end{aligned} \tag{4-22}$$

Si $m \neq n$ obtuvimos:

$$\begin{aligned}
 X_{\alpha\beta\gamma}(imn) = \chi''(\cos(i, m, n)) \left\{ \frac{\partial^2 \cos(i, m, n)}{\partial x_\beta(m) \partial x_\gamma(n)} \frac{\partial \cos(i, m, n)}{\partial x_\alpha(i)} \right. \\
 \left. + \frac{\partial \cos(i, m, n)}{\partial x_\beta(m)} \frac{\partial^2 \cos(i, m, n)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\gamma(n)} + \frac{\partial \cos(i, m, n)}{\partial x_\gamma(n)} \frac{\partial^2 \cos(i, m, n)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\beta(m)} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \chi^n(\cos(m, n, i)) \left\{ \frac{\partial^2 \cos(m, n, i)}{\partial x_\rho(m) \partial x_\gamma(n)} \frac{\partial \cos(m, n, i)}{\partial x_\alpha(i)} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\partial \cos(m, n, i)}{\partial x_\rho(m)} \frac{\partial^2 \cos(m, n, i)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\gamma(n)} + \frac{\partial \cos(m, n, i)}{\partial x_\gamma(n)} \frac{\partial^2 \cos(m, n, i)}{\partial x_\rho(m) \partial x_\alpha(i)} \right\} \\
 & + \chi^n(\cos(n, m, i)) \left\{ \frac{\partial^2 \cos(n, m, i)}{\partial x_\rho(m) \partial x_\gamma(n)} \frac{\partial \cos(n, m, i)}{\partial x_\alpha(i)} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\partial \cos(n, m, i)}{\partial x_\rho(m)} \frac{\partial^2 \cos(n, m, i)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\gamma(n)} + \frac{\partial \cos(n, m, i)}{\partial x_\gamma(n)} \frac{\partial^2 \cos(n, m, i)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\rho(m)} \right\} \\
 & + \chi^m(\cos(i, m, n)) \frac{\partial \cos(i, m, n)}{\partial x_\gamma(n)} \frac{\partial \cos(i, m, n)}{\partial x_\rho(n)} \frac{\partial \cos(i, m, n)}{\partial x_\alpha(i)} \cdot \\
 & + \chi^m(\cos(m, n, i)) \frac{\partial \cos(m, n, i)}{\partial x_\gamma(n)} \frac{\partial \cos(m, n, i)}{\partial x_\rho(m)} \frac{\partial \cos(m, n, i)}{\partial x_\alpha(i)} \\
 & + \chi^m(\cos(n, m, i)) \frac{\partial \cos(n, m, i)}{\partial x_\gamma(n)} \frac{\partial \cos(n, m, i)}{\partial x_\rho(m)} \frac{\partial \cos(n, m, i)}{\partial x_\alpha(i)}
 \end{aligned} \tag{4-23}$$

Las expresiones que dedujimos para las derivadas de $\cos(i, j, k)$ que aparecen implícitas en las ecuaciones anteriores para la contribución de tres cuerpos, son las siguientes:

$$\frac{\partial \cos(i, j, k)}{\partial x_\alpha(i)} = \frac{x_\alpha(ij) + x_\alpha(ik)}{r_{ij} r_{ik}} + \left(\frac{x_\alpha(ij)}{r_{ij}^2} - \frac{x_\alpha(ik)}{r_{ik}^2} \right) \cos(i, j, k) \tag{4-24}$$

$$\frac{\partial \cos(i, j, k)}{\partial x_\rho(j)} = \frac{x_\rho(ik)}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{x_\rho(ij)}{r_{ij}^2} \cos(i, j, k) \tag{4-25}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \cos(i, j, k)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\rho(j)} = & -\frac{\delta_{\alpha\rho}}{r_{ij} r_{ik}} + \frac{(x_\alpha(ij) + x_\alpha(ik)) x_\rho(ij)}{r_{ik} r_{ij}^2} + \left(\frac{x_\alpha(ij)}{r_{ij}^2} + \frac{x_\alpha(ik)}{r_{ik}^2} \right) \frac{x_\rho(ik)}{r_{ij} r_{ik}} \\
 & + \left(\frac{\delta_{ij}}{r_{ij}^2} - 2 \frac{x_\alpha(ij) x_\rho(ij)}{r_{ij}^4} - \left(\frac{x_\alpha(ij)}{r_{ij}^2} + \frac{x_\alpha(ik)}{r_{ik}^2} \right) \frac{x_\rho(ij)}{r_{ij}^2} \right) \cos(i, j, k)
 \end{aligned} \tag{4-26}$$

$$\frac{\partial^2 \cos(i, j, k)}{\partial x_\beta(j) \partial x_\gamma(k)} = \frac{\delta_{\beta\gamma}}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{x_\beta(ik) x_\gamma(ik)}{r_{ij} r_{ik}^3} - \frac{x_\beta(ij) x_\gamma(ij)}{r_{ij}^3 r_{ik}} + \frac{x_\beta(ij) x_\gamma(ik)}{r_{ij}^2 r_{ik}^2} \cos(i, j, k) \quad (4-27)$$

$$\frac{\partial^2 \cos(i, j, k)}{\partial x_\beta(j) \partial x_\gamma(j)} = -\frac{x_\beta(ik) x_\gamma(ij) + x_\beta(ij) x_\gamma(ik)}{r_{ij}^3 r_{ik}} + \left(-\frac{\delta_{\beta\gamma}}{r_{ij}^2} + \frac{3 x_\beta(ij) x_\gamma(ij)}{r_{ij}^4} \right) \cos(i, j, k) \quad (4-28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \cos(i, j, k)}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\beta(i)} &= -\frac{2\delta_{\alpha\beta}}{r_{ij} r_{ik}} - \frac{2x_\alpha(ij) x_\beta(ij) + x_\alpha(ik) x_\beta(ij) + x_\alpha(ij) x_\beta(ik)}{r_{ij}^3 r_{ik}} \\ &+ \frac{2x_\alpha(ik) x_\beta(ik) + x_\alpha(ij) x_\beta(ik) + x_\alpha(ik) x_\beta(ij)}{r_{ij} r_{ik}^3} \\ &+ \left(-\frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{ij}^2} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{ik}^2} + \frac{3 x_\alpha(ij) x_\beta(ij)}{r_{ij}^4} + \frac{3 x_\alpha(ik) x_\beta(ik)}{r_{ik}^4} \right. \\ &\left. + \frac{x_\alpha(ij) x_\beta(ik) + x_\alpha(ik) x_\beta(ij)}{r_{ij}^2 r_{ik}^2} \right) \cos(i, j, k) \end{aligned} \quad (4-29)$$

4.4. Cálculo de la presión con el modelo propuesto

Una vez conocida la energía del cristal como función de los parámetros que definen su estructura podemos calcular varias propiedades como derivadas adecuadas de la energía respecto de los parámetros de deformación generales. Una de las propiedades más sencillas es la presión interna ejercida por un cristal, que es simplemente:

$$P = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} + \frac{\partial X}{\partial V}\right) \quad (4-30)$$

Para la estructura BCC se cumple:

$$V = N v_a = \frac{N a^3}{2} \quad (4-31)$$

donde N es el número de celdas primitivas en el cristal, v_a es el volumen de cada celda primitiva y a es la constante de la red.

Para la contribución de dos cuerpos, utilizando la ecuación (4-2) dedujimos:

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial V} = -\frac{2}{3a^2} \sum_i \frac{\partial \phi(r_i)}{\partial a} \quad (4-32)$$

Por otro lado, la contribución de las fuerzas de tres cuerpos a la presión es nula debido a que el potencial depende sólo de los ángulos de enlace y no de las distancias interatómicas:

$$\frac{\partial X}{\partial V} = \frac{\partial X}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial V} = 0 \quad (4-33)$$

Así llegamos finalmente a la expresión:

$$P = -\frac{2}{a} (\phi_1^1 + \phi_2^1 + 2\phi_3^1 + 11\phi_4^1 + 4\phi_5^1 + 4\phi_6^1) \quad (4-34)$$

con lo que, a $P=0$, se debe cumplir que:

$$\phi_1^1 + \phi_3^1 + 2\phi_3^1 + 11\phi_4^1 + 4\phi_5^1 + 4\phi_6^1 = 0 \quad (4-35)$$

En estas dos últimas ecuaciones hemos considerado interacciones hasta sextos vecinos.

4.5. Propiedades armónicas con el modelo propuesto

Aquí presentamos las expresiones analíticas de varias magnitudes que hemos deducido suponiendo que el potencial interatómico es esencialmente armónico, como son la matriz dinámica y las constantes elásticas de segundo orden. A partir de ellas también calculamos varias propiedades microscópicas (como ser las curvas de dispersión y la función de distribución de frecuencias) o macroscópicas (capacidades caloríficas) del sistema. En la sección siguiente hacemos lo mismo con aquellas propiedades que además dependen de contribuciones anarmónicas al potencial. Entre ellas se destacan las constantes elásticas de tercer orden, los parámetros de Grüneisen, los parámetros medios de Grüneisen, la función de Grüneisen en función de la temperatura, etc. En la sección 4.7 parametrizamos el modelo tomando como ejemplo el metal potasio. Para esto usamos los valores de la constante de red, las constantes elásticas, y la derivada respecto de la presión de una de ellas, que constituye la única propiedad no armónica tomada en cuenta. Finalmente en la sección 4.8 discutimos los resultados que alcanzamos para el potasio.

Una de las propiedades armónicas que podemos calcular es el conjunto de constantes elásticas termodinámicas de segundo orden. Como la estructura BCC posee simetría cúbica, existen sólo tres de ellas independientes: \bar{C}_{11} , \bar{C}_{12} y \bar{C}_{44} . Además como en este trabajo consideramos metales con un único átomo en la base, utilizando el método de deformación homogénea desarrollado por Born y Huang, (1954) y posteriormente extendido por Srinivasan (1966) llegamos, para la estructura BCC, a las condiciones:

$$\bar{C}_{11} = (1111) \quad (4-36)$$

$$\bar{C}_{12} = (1122) \quad (4-37)$$

$$\bar{C}_{44} = (2233) \quad (4-38)$$

donde:

$$(\alpha\beta\gamma\delta) = -\frac{1}{2v_u} \sum_i \Psi_{\alpha\beta}(0i)x_\gamma(i)x_\delta(i) \quad (4-39)$$

De esta manera obtuvimos las siguientes expresiones para las SOEC:

$$\bar{C}_{11} = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{3} r_1^2 \phi_1^2 + r_2^2 \phi_2^2 + 2r_3^2 \phi_3^2 + \frac{83}{11} r_4^2 \phi_4^2 + \frac{4}{3} r_5^2 \phi_5^2 + 4r_6^2 \phi_6^2 \right) + \frac{32}{a^3} \left(\frac{8}{27} \chi_1'' - \frac{\sqrt{3}}{9} \chi_2' + \frac{1}{9} \chi_2'' \right) \quad (4-40)$$

$$\bar{C}_{12} = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{3} r_1^2 \phi_1^2 + r_3^2 \phi_3^2 + \frac{19}{11} r_4^2 \phi_4^2 + \frac{4}{3} r_5^2 \phi_5^2 \right) + \frac{16}{a^3} \left(-\frac{8}{27} \chi_1'' - \frac{\sqrt{3}}{9} \chi_2' - \frac{1}{9} \chi_2'' \right) \quad (4-41)$$

$$\bar{C}_{44} = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{3} r_1^2 \phi_1^2 + r_3^2 \phi_3^2 + \frac{19}{11} r_4^2 \phi_4^2 + \frac{4}{3} r_5^2 \phi_5^2 \right) + \frac{8}{a^3} \left(-\frac{8}{27} \chi_1' + \frac{16}{81} \chi_1'' - \frac{2\sqrt{3}}{9} \chi_2' + \frac{2}{3} \chi_2'' \right) \quad (4-42)$$

La barra indica que se trata de las constantes elásticas termodinámicas, diferenciándolas así de las constantes elásticas efectivas (Schreiber, 1973).

De las expresiones anteriores, podemos ver que la violación a la relación de Cauchy en las constantes elásticas de segundo orden ($\bar{C}_{12} \neq \bar{C}_{44}$) sólo puede explicarse por la contribución de las fuerzas de tres cuerpos.

Para la estructura BCC, con un único átomo como base, podemos expresar la matriz dinámica dada por la ecuación (2-33) como:

$$D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{m} \sum_j \Psi_{\alpha\beta}(0, j) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(j)} \quad (4-43)$$

Además, teniendo en cuenta que cada átomo está en un centro de inversión y las condiciones de invarianza traslacional, (ecuaciones (4-13) y (4-21)), podemos deducir que:

$$D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{m} \sum_j \Psi_{\alpha\beta}(0, j) \cdot \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(j)) \quad (4-44)$$

resultando la matriz dinámica real y simétrica de 3x3.

A partir de esta última ecuación, y utilizando las expresiones de los parámetros de acoplamiento deducidas en la sección 4.3, pudimos evaluar la matriz dinámica en un punto $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ resultando:

$$\begin{aligned} mD^{\alpha\alpha} = & \frac{8}{3} (1 - C_{1x} C_{1y} C_{1z}) (3\phi_1^1 + r_1^2 \phi_1^2) \\ & + 2(3 - C_{2x} - C_{2y} - C_{2z}) \phi_2^1 + 2(1 - C_{2x}) r_2^2 \phi_2^2 \\ & + 4(3 - C_{2x} C_{2y} - C_{2y} C_{2z} - C_{2x} C_{2z}) \phi_3^1 + 2(2 - C_{2x} C_{2y} - C_{2x} C_{2z}) r_3^2 \phi_3^2 \\ & + 8(3 - C_{1x} C_{1y} C_{3z} - C_{3x} C_{1y} C_{1z} - C_{1x} C_{3y} C_{1z}) \phi_4^1 \\ & + \frac{8}{11} (11 - C_{1x} C_{1y} C_{3z} - 9C_{3x} C_{1y} C_{1z} - C_{1x} C_{3y} C_{1z}) r_4^2 \phi_4^2 \\ & + 8(1 - C_{2x} C_{2y} C_{2z}) \phi_5^1 + \frac{8}{3} (1 - C_{2x} C_{2y} C_{2z}) r_5^2 \phi_5^2 \\ & + 2(3 - C_{4x} - C_{4y} - C_{4z}) \phi_6^1 + 2(1 - C_{4x}) r_6^2 \phi_6^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{64}{27} (C_{2x} + 2C_{2y} + 2C_{2z} - 4C_{1x}C_{1y}C_{1z} - 1) \chi_1' / a^2 \\
 & + \frac{16\sqrt{3}}{9} (8C_{1x}C_{1y}C_{1z} - C_{2x} - C_{2y} - C_{2z} - 6) \chi_2' / a^2 \\
 & + \frac{128}{81} (10 + C_{2y} + C_{2z} - 4C_{2x} - 8C_{1x}C_{1y}C_{1z}) \chi_1'' / a^2 \\
 & + \frac{16}{9} (10 - C_{2y} - C_{2z} - 8C_{1x}C_{1y}C_{1z}) \chi_1'' / a^2
 \end{aligned} \tag{4-45}$$

$$\begin{aligned}
 mD^{xy} = & \frac{8}{3} S_{1x}S_{1y}C_{1z}r_1^2\phi_1^2 + S_{2x}S_{2y}r_3^2\phi_3^2 + \frac{8}{11} (3S_{3x}S_{1y}C_{1z} + 3S_{1x}S_{3y}C_{1z} + S_{1x}S_{1y}C_{3z})r_4^2\phi_4^2 \\
 & + \frac{8}{3} S_{2x}S_{2y}C_{2z}r_5^2\phi_5^2 + \frac{4}{a^2} \left(S_{1x}S_{1y}C_{1z} \left(-\frac{32}{27} \chi_1' - \frac{128}{81} \chi_1'' + \frac{16}{9} \chi_2'' \right) \right)
 \end{aligned} \tag{4-46}$$

siendo m la masa atómica y

$$\begin{aligned}
 C_{jx} & = \cos\left(\pi j \frac{a}{2} q_x\right) \\
 S_{jx} & = \text{sen}\left(\pi j \frac{a}{2} q_x\right)
 \end{aligned} \tag{4-47}$$

Los elementos restantes pueden obtenerse por permutaciones cíclicas de los índices x, y, z . En general no pueden encontrarse analíticamente los autovalores de la matriz dinámica para un vector q arbitrario. Sin embargo existen direcciones de máxima simetría en las que dicha matriz puede factorizarse en submatrices más sencillas, para las cuales es posible hallar expresiones analíticas de las frecuencias, lo que es muy útil si se tiene en cuenta que las frecuencias en dichas direcciones son las que se obtienen experimentalmente más fácilmente.

Para el caso que estamos considerando, con un solo átomo en la base, la ecuación secular dada por la expresión (2-32) puede escribirse en la forma:

$$\omega^2 e_\alpha = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_\beta \tag{4-48}$$

Si ahora resolvemos la ecuación secular (ecuación (4-48)) para un número de puntos q suficientemente grande uniformemente distribuidos dentro de la sección irreducible de la primera zona de Brillouin, dada por:

$$\begin{aligned}
 q_x \geq q_y \geq q_z \geq 0 \\
 q_x + q_y \leq \frac{2\pi}{a}
 \end{aligned} \tag{4-49}$$

es posible calcular la función de distribución de frecuencias y a partir de esta, la dependencia con la temperatura de varias propiedades armónicas.

Para un número entero N generamos un reticulado preliminar desplazado (del origen) de índices enteros n_x, n_y, n_z con la condición $1 \leq n_x \leq n_y \leq n_z \leq N$. A partir de este reticulado, obtuvimos los puntos $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ a través de la transformación:

$$q_i = \left(n_i - \frac{1}{2} \right) \frac{2\pi}{Na} \quad (4-50)$$

Los puntos que no satisfacían la condición $q_x + q_y \leq 2\pi/a$ fueron descartados. Debido a la simetría de la red y al “principio de reversibilidad temporal” (Born y Huang, 1954) fue posible restringir las soluciones de la ecuación secular a sólo 1/48 de la primera zona de Brillouin. Sin embargo, al integrar dentro de la sección irreducible hubo que tener cuidado de que los puntos fueran pesados adecuadamente, dependiendo esto de si un punto \mathbf{q} se encontraba dentro de la región, sobre una cara, sobre una arista o sobre una esquina. Para obtener un peso unitario para la integración total sobre la zona de Brillouin, el peso de un punto dentro de la sección irreducible lo tomamos como $W_0 = 48/(2 N^3)$. El peso de los puntos que no estaban dentro de dicha zona los evaluamos considerando el siguiente esquema:

- a) Puntos sobre las caras
 - Si $q_x = q_y$, $W = W_0/2$
 - Si $q_y = q_z$, $W = W_0/2$
 - Si $q_x + q_y = \pi/a$, $W = W_0/2$
- b) Puntos sobre las aristas
 - Si $q_x = q_y = q_z$, $W = W_0/6$
 - Si $q_x = q_y = \pi/a$, $W = W_0/4$
 - Si $q_x = q_z$ y $q_x + q_y = 2\pi/a$, $W = W_0/4$
- c) Punto sobre la esquina
 - Si $q_x = q_y = q_z = \pi/a$, $W = W_0/12$

A partir de la función de distribución de frecuencias calculadas, pudimos determinar la capacidad calorífica a volumen constante dentro de la aproximación cuasiarmónica, (ecuación (2-55)), según:

$$C_V = k \int_0^\infty \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} g(\nu) d\nu \quad (4-51)$$

en la cual se ha sustituido la sumatoria por la integral $\int d\nu g(\nu)$.

Experimentalmente se mide C_p y no C_v . Sin embargo, utilizando las relaciones termodinámicas:

$$C_p - C_v = \beta^2 V T B_T \quad (4-52)$$

y

$$B_T/B_s = C_p/C_v \quad (4-53)$$

se puede llegar a la fórmula:

$$C_v = \frac{C_p + \sqrt{C_p^2 - 4\beta^2 V T C_p B_s}}{2} \quad (4-54)$$

que permite calcular C_v de forma termodinámica exacta a partir de C_p , la expansión térmica β y el “bulk modulus” adiabático B_s .

4.6. Propiedades anarmónicas: deducciones para el modelo propuesto

Sobre la base de una forma extendida del método de deformación homogénea (Born y Huang, 1954), hemos deducido las expresiones para las seis constantes elásticas termodinámicas de tercer orden independientes:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{111} = & \frac{2}{a} \left(\frac{1}{9} r_1^4 \phi_1^3 + r_2^4 \phi_2^3 + r_3^4 \phi_3^3 + \frac{731}{121} r_4^4 \phi_4^3 + \frac{4}{9} r_5^4 \phi_5^3 + 4 r_6^4 \phi_6^3 \right) \\ & + \frac{8}{a^3} \left(-\frac{128}{27} \chi_1'' - \frac{128}{243} \chi_1''' + \frac{20\sqrt{3}}{9} \chi_1' - \frac{20\sqrt{3}}{9} \chi_2'' + \frac{4\sqrt{3}}{81} \chi_2''' \right) \end{aligned} \quad (4-55)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_{112} = & \frac{2}{a} \left(\frac{1}{9} r_1^4 \phi_1^3 + \frac{1}{2} r_3^4 \phi_3^3 + \frac{91}{121} r_4^4 \phi_4^3 + \frac{4}{9} r_5^4 \phi_5^3 \right) \\ & + \frac{8}{a^3} \left(\frac{64}{243} \chi_1''' - \frac{2\sqrt{3}}{9} \chi_2' + \frac{2}{9} \chi_2'' - \frac{2\sqrt{3}}{81} \chi_2''' \right) \end{aligned} \quad (4-56)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_{123} = & \frac{2}{a} \left(\frac{1}{9} r_1^4 \phi_1^3 + \frac{27}{121} r_4^4 \phi_4^3 + \frac{4}{9} r_5^4 \phi_5^3 \right) \\ & + \frac{8}{a^3} \left(\frac{64}{27} \chi_1'' - \frac{128}{243} \chi_1''' - \frac{4\sqrt{3}}{9} \chi_2' + \frac{4}{9} \chi_2'' + \frac{4\sqrt{3}}{81} \chi_2''' \right) \end{aligned} \quad (4-57)$$

$$\bar{C}_{144} = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{9} r_1^4 \phi_1^3 + \frac{27}{121} r_4^4 \phi_4^3 + \frac{4}{9} r_5^4 \phi_5^3 \right) + \frac{8}{a^3} \left(\frac{224}{243} \chi_1'' - \frac{128}{729} \chi_1''' + \frac{8}{27} \chi_2'' - \frac{4\sqrt{3}}{81} \chi_2''' \right) \quad (4-58)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_{166} = & \frac{2}{a} \left(\frac{1}{9} r_1^4 \phi_1^3 + \frac{1}{2} r_3^4 \phi_3^3 + \frac{91}{121} r_4^4 \phi_4^3 + \frac{4}{9} r_5^4 \phi_5^3 \right) \\ & + \frac{8}{a^3} \left(\frac{16}{27} \chi_1' - \frac{208}{243} \chi_1'' + \frac{64}{729} \chi_1''' + \frac{4\sqrt{3}}{9} \chi_2' - \frac{40}{27} \chi_2'' + \frac{2\sqrt{3}}{81} \chi_2''' \right) \end{aligned} \quad (4-59)$$

$$\bar{C}_{456} = \frac{2}{a} \left(\frac{1}{9} r_1^4 \phi_1^3 + \frac{27}{121} r_4^4 \phi_4^3 + \frac{4}{9} r_5^4 \phi_5^3 \right) + \frac{8}{a^3} \left(\frac{16}{81} \chi_1'' - \frac{2\sqrt{3}}{9} \chi_2' + \frac{2}{9} \chi_2'' - \frac{8\sqrt{3}}{81} \chi_2''' \right) \quad (4-60)$$

La violación a las relaciones de Cauchy en las constantes elásticas de tercer orden ($\bar{C}_{112} \neq \bar{C}_{166}$, $\bar{C}_{123} \neq \bar{C}_{144} \neq \bar{C}_{456} \neq \bar{C}_{123}$) se alcanza sólo por los parámetros de las fuerzas de tres cuerpos.

Utilizando las ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta el trabajo de Thurston (1965), pudimos llegar a las siguientes expresiones:

a) la derivada del “bulk modulus” respecto a la presión:

$$\bar{B}' = -\frac{\bar{C}_{111} + 6\bar{C}_{112} + 2\bar{C}_{123}}{3(\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12})} \quad (4-61)$$

b) las derivadas de las constantes elásticas termodinámicas de segundo orden con respecto a la presión:

$$\frac{\partial \bar{C}_{11}}{\partial P} = -\frac{\bar{C}_{111} + 2\bar{C}_{112}}{\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12}} \quad (4-62)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{12}}{\partial P} = -\frac{\bar{C}_{123} + 2\bar{C}_{112}}{\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12}} \quad (4-63)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{44}}{\partial P} = -\frac{\bar{C}_{144} + 2\bar{C}_{166}}{\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12}} \quad (4-64)$$

c) las derivadas de las constantes elásticas efectivas de segundo orden con respecto a la presión:

$$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = \frac{\partial \bar{C}_{11}}{\partial P} - 1 - \frac{1}{3} \frac{C_{11}}{B} \quad (4-65)$$

$$\frac{\partial C_{12}}{\partial P} = \frac{\partial \bar{C}_{12}}{\partial P} + 1 - \frac{1}{3} \frac{C_{12}}{B} \quad (4-66)$$

$$\frac{\partial C_{44}}{\partial P} = \frac{\partial \bar{C}_{44}}{\partial P} - 1 - \frac{1}{3} \frac{C_{44}}{B} \quad (4-67)$$

Otra propiedad anarmónica que podemos calcular usando datos elásticos, es la función de Grüneisen γ'_0 o sea $\gamma'(T)$ cuando $T \rightarrow 0$. Usando la aproximación cuasiarmónica, la función de Grüneisen resulta:

$$\gamma'(T) = \frac{\sum_{j=1}^{3N} \gamma_j C_{v_j}(T)}{\sum_{j=1}^{3N} C_{v_j}(T)} \quad (4-68)$$

siendo:

$$C_{v_j}(T) = k \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_j/kT}}{(e^{h\nu_j/kT} - 1)^2} \quad (4-69)$$

la contribución de la capacidad calorífica de Einstein a volumen constante y

$$\gamma_j = -d \ln \omega_j / d \ln V \quad (4-70)$$

es el parámetro de Grüneisen, ambos del j -ésimo modo.

A temperaturas mucho menores que la temperatura de Debye θ_D , las frecuencias cumplen la ley límite de Debye resultando:

$$\omega(\mathbf{q}, j) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_j(\Omega) \quad (4-71)$$

siendo $\mathbf{v}_j(\Omega)$ la velocidad de una onda de sonido de polarización j que viaja en la dirección Ω . A partir de esto, la ecuación (4-68) puede expresarse en la forma:

$$\gamma'_0 = \frac{\int_{\Omega} \sum_{i=1}^3 \gamma_i C_i^{-3/2}(\Omega) d\Omega}{\int_{\Omega} \sum_{i=1}^3 C_i^{-3/2}(\Omega) d\Omega} \quad (4-72)$$

donde $d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido, $\sin \theta d\theta d\phi$ y $C_i(\Omega) = \rho v_i^2(\Omega)$ es la constante elástica en la dirección Ω . La sumatoria se extiende sobre las tres ramas acústicas en cada dirección de propagación Ω . Las tres constantes elásticas C_i relacionadas con cada dirección θ, ϕ pueden obtenerse de la siguiente ecuación (Quimby y Sutton, 1953):

$$F(X) = X^3 - X^2 + (1 - K^2) \Gamma X - (1 - 3K^2 + 2K^3) \xi = 0 \quad (4-73)$$

en la cual:

$$X_i = \frac{C_i - C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad (4-74)$$

$$K = \frac{C_{12} + C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad (4-75)$$

$$\Gamma = \frac{1}{4} \sin^2(2\theta) + \frac{1}{4} \sin^4\theta \sin^2(2\phi) \quad (4-76)$$

$$\xi = \frac{1}{16} \sin^2\theta \sin^2(2\theta) \sin^2(2\phi) \quad (4-77)$$

Así, a partir de C_{11}, C_{12} y C_{44} podemos calcular las constantes elásticas C_i en una dirección arbitraria θ, ϕ .

Teniendo en cuenta la relación entre los coeficientes de elasticidad y velocidad de propagación del sonido:

$$\rho v_j^2(\Omega) = C_j(\Omega) \quad (4-78)$$

y la definición de los parámetros de Grüneisen definidos en la ecuación (4-70), es posible calcular los γ_j asociados a los modos de baja frecuencia en la forma:

$$\gamma_j = -\frac{1}{6} + \frac{B_T}{2C_i} \left(\frac{\partial C_j}{\partial P} \right)_T \quad (4-79)$$

Por último, conociendo las $(\partial C_{11}/\partial P)_T$, $(\partial C_{12}/\partial P)_T$ y $(\partial C_{44}/\partial P)_T$, y aplicando el teorema de la función implícita a la ecuación (4-73), se obtienen las derivadas respecto de la presión de las constantes C_j en la forma:

$$\frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial P} = \frac{1}{X_j + L} \left\{ \frac{2X_j \Gamma - 6(1-K)\zeta}{3X_j^2 - 2X_j + (1-K^2)\Gamma} K \frac{\partial K}{\partial P} + \frac{\partial L}{\partial P} \right\} \frac{1}{C_{11} - C_{44}} \left\{ \frac{\partial C'_{11}}{\partial P} - \frac{\partial C'_{44}}{\partial P} \right\} \quad (4-80)$$

siendo:

$$\frac{\partial K}{\partial P} = \frac{1}{(C_{11} - C_{44})^2} \left\{ -(C_{12} + C_{44}) \frac{\partial C_{11}}{\partial P} + (C_{11} + C_{12}) \frac{\partial C_{44}}{\partial P} + (C_{11} - C_{44}) \frac{\partial C_{12}}{\partial P} \right\} \quad (4-81)$$

$$L = \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad (4-862)$$

$$\frac{\partial L}{\partial P} = \frac{1}{(C_{11} - C_{44})^2} \left\{ C_{11} \frac{\partial C'_{44}}{\partial P} - C_{44} \frac{\partial C'_{11}}{\partial P} \right\} \quad (4-83)$$

En consecuencia, obtuvimos la función de Grüneisen γ'_0 utilizando las ecuaciones anteriores (4-68) a (4-83), y los valores de las constantes elásticas efectivas C'_{11} , C'_{12} y C'_{44} , y de sus derivadas respecto a la presión.

Para calcular la función de Grüneisen $\gamma'(T)$ como función de la temperatura utilizamos la ecuación (4-68). A partir de la ecuación secular:

$$|D(\mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{I}| = 0 \quad (4-84)$$

se obtuvieron las tres frecuencias acústicas ω_j con $j = 1, 2, 3$, para una estructura cúbica con un solo átomo de base, en función del vector de onda \mathbf{q} . Los gamas de Grüneisen de cada modo, $\gamma_j = -d \ln \omega_j / d \ln V$ se hallaron desarrollando la ecuación secular anterior, de grado 3, como función de $\lambda = \omega^2$, llegándose a la expresión:

$$F(\lambda, V) = \lambda^3 + A \lambda^2 + B \lambda + C = 0 \quad (4-85)$$

Si ahora utilizamos el teorema de la función implícita, tendremos:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \ln V} = - \frac{A' \lambda^2 + B' \lambda + C'}{3 \lambda^2 + 2 A \lambda + B} \quad (4-86)$$

siendo:

$$A = -D^{11} - D^{22} - D^{33} \quad (4-87)$$

$$B = D^{11} D^{33} + D^{22} D^{33} + D^{11} D^{22} - (D^{13})^2 - (D^{23})^2 - (D^{12})^2 \quad (4-88)$$

$$C = -D^{11} D^{22} D^{22} - 2D^{12} D^{23} D^{13} + (D^{13})^2 D^{22} + (D^{23})^2 D^{11} + (D^{12})^2 D_{33} \quad (4-89)$$

$$A' = -D^{11'} - D^{22'} - D^{33'} \quad (4-90)$$

$$B' = D^{11'} D^{33} + D^{11} D^{33'} + D^{22'} D^{33} + D^{22} D^{33'} + D^{11'} D^{22} + D^{11} D^{22'} - 2D^{13} D^{13'} - 2D^{23} D^{23'} - 2D^{12} D^{12'} \quad (4-91)$$

$$C' = -D^{11'} D^{22} D^{33} - D^{11} D^{22'} D^{33} - D^{11} D^{22} D^{33'} - 2D^{12'} D^{23} D^{13} - 2D^{12} D^{23'} D^{13} - 2D^{12} D^{23} D^{13'} + 2D^{13} D^{13'} D^{22} + (D^{13})^2 D^{22'} + 2D^{23} D^{23'} D^{11} + (D^{23})^2 D^{11'} + 2D^{12} D^{12'} D^{33} + (D^{12})^2 D^{33'} \quad (4-92)$$

en las que D^j y $D^{j'}$ representan los elementos de la matriz dinámica y sus derivadas con respecto a la deformación ($d \ln D / d \ln V$), respectivamente. De todo esto pudimos calcular los gamas de Grüneisen de cada modo con la ecuación:

$$\gamma_j = (-1/2\lambda)(\partial\lambda/\partial \ln V) \quad (4-93)$$

En las direcciones de máxima simetría las raíces λ de la ecuación secular (4-84) pueden ser degeneradas. Si λ es de degeneración doble, la ecuación (4-86) estará indeterminada. En dicho caso aplicamos el teorema de L'Hopital a la ecuación (4-90) obteniendo:

$$\frac{\partial\lambda}{\partial \ln V} = -\frac{2A'\lambda + B'}{6\lambda + 2A} \quad (4-94)$$

Para evaluar las derivadas de los elementos de la matriz dinámica, hay que tener en cuenta que en las expresiones (4-45) a (4-47), los parámetros que dependen del volumen son ϕ_i^1 y los productos $r_i^2 \phi_i^2$ y $r_i^4 \phi_i^3$. Sin embargo las componentes del vector de onda son inversamente proporcionales a a y así los argumentos del seno y del coseno en dichas ecuaciones son independientes de la deformación. Así las derivadas de los elementos de la matriz dinámica, pueden obtenerse reemplazando en las ecuaciones (4-45) y (4-46) a aquellos parámetros por las expresiones de sus derivadas respecto a la deformación:

$$\frac{\partial\phi_i^1}{\partial \ln V} = \frac{\phi_i^2 r_i^2}{3} \quad (4-95)$$

$$\frac{\partial(r_i^2 \phi_i^2)}{\partial \ln V} = \frac{a}{3} r_i^2 \left(\frac{2}{a} \phi_i^2 + \frac{\partial\phi_i^2}{\partial a} \right) \quad (4-96)$$

$$\frac{\partial a}{\partial \ln V} = \frac{a}{3} \quad (4-97)$$

4.7 Parametrización del modelo propuesto

Para ejemplificar el modelo desarrollado en este capítulo, hemos considerado que cada átomo interactúa únicamente con primeros y segundos vecinos, tanto para la contribución central como para las fuerzas de tres cuerpos. En el potencial de dos cuerpos supusimos $\phi' = 0$ (así las propiedades esencialmente armónicas estuvieron principalmente determinadas por la contribución de los términos con ϕ'' y las básicamente anarmónicas por ϕ'' y ϕ'''). Se ha asumido para χ la forma funcional simple $\chi(\theta) = k(\Delta\theta)^2$ usando el mismo k para ambos tipos de ángulos. Para la estructura de equilibrio, resultó entonces:

$$\chi'_1 = 0 \tag{4-98}$$

$$\chi'_2 = 0 \tag{4-99}$$

$$\chi''_1 = \frac{k}{\text{sen}^2\theta_1} \tag{4-100}$$

$$\chi''_2 = \frac{k}{\text{sen}^2\theta_2} \tag{4-101}$$

Con estas aproximaciones fue necesario calcular únicamente cinco parámetros independientes: $\phi''_1, \phi''_2, \phi'''_1, \phi'''_2$ y k . Los parámetros armónicos (ϕ''_1, ϕ''_2, k) se obtuvieron ajustando las constantes elásticas de segundo orden (ecuaciones (4-40)-(4-42)); los términos anarmónicos ajustando los valores experimentales de C'_{11} y C'_{12} .

En la tabla 4.1 damos los datos experimentales que usamos en el caso del potasio para parametrizar el modelo. Estos son los valores límites cuando $T \rightarrow 0$ dados por Marquadt y Trivisonno (1965). Los datos usados para C'_y cuando $T \rightarrow 0$ no están disponibles y por ello en este trabajo usamos los valores a temperatura ambiente de Smith y Smith (1965). La constante \bar{C}'_{44} no fue usada en la parametrización. Su valor teórico estimado es 1.65, en buen acuerdo con el valor experimental.

Tabla 4.1: Constantes elásticas (en GPa) y sus derivadas respecto de la presión (adimensionales) de potasio, usadas en la parametrización. a se da en Å. \bar{C}'_{44} no fue usado en la parametrización.

C_{11}	4.16	C'_{11}	4.31	a	5.225
C_{12}	3.41	C'_{12}	3.80		
C_{44}	2.86	C'_{44}	1.62		

Los valores de los parámetros obtenidos con la información experimental de la tabla 5.1 son mostrados en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Resultados obtenidos de la parametrización del modelo.

Potencial de dos cuerpos.

Vecino	ϕ'_i (N/m)	ϕ''_i (N/m ²)	ϕ'''_i (N/m ³)
1	0	2.47681	-4.10660 10 ¹⁰
2	0	0.389916	-1.33572 10 ¹⁰

Potencial de tres cuerpos.

Interacción	χ'_i (N)	χ''_i (N)
1	0	-0.0727442
2	0	-0.0969904

4.8 Resultados

Resolviendo la ecuación (4-48) para varios puntos a lo largo de las direcciones de máxima simetría pudimos obtener las curvas de dispersión, por ejemplo para potasio, mostradas en la figura 4.1.

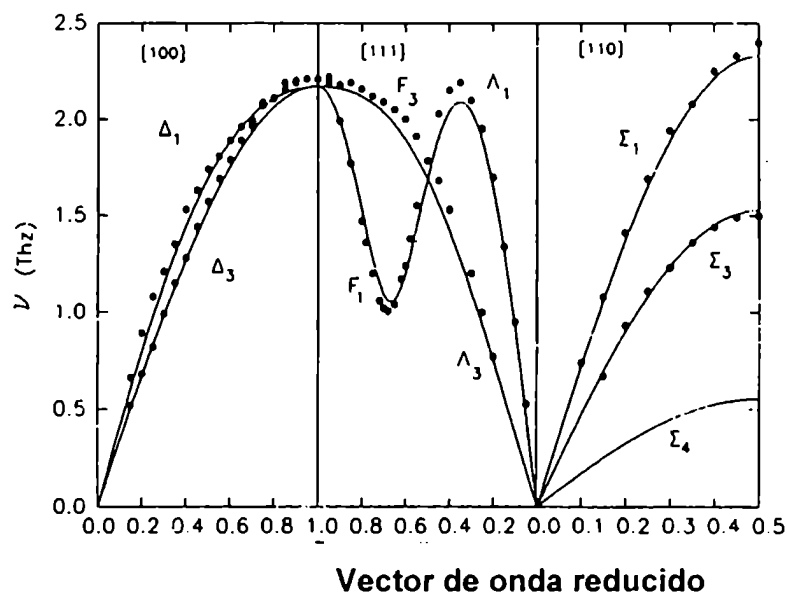


Figura 4.1: Curvas de dispersión calculadas con el modelo propuesto (líneas sólidas) y a partir de datos experimentales (Cowley y col., 1996).

En la Figura 4.1 comparamos las curvas de dispersión que calculamos con nuestro modelo con las curvas experimentales de Cowley y colaboradores (1966). El acuerdo es muy bueno, considerando que el modelo presente contiene para las propiedades armónicas calculadas sólo tres parámetros ajustables, y que estos parámetros fueron ajustados únicamente a las constantes elásticas de segundo orden. Otros cálculos de calidad similar como los de Dolling y Meyer (1977) y Cowley y colaboradores (1966) fueron obtenidos con modelos que incluyeron (explícitamente e implícitamente) más información experimental en la parametrización, además de un número más grande de parámetros.

Para obtener la función de distribución de frecuencias resolvimos la ecuación secular (ecuación (4-48)) para una distribución homogénea de vectores de onda \mathbf{q} , en la forma indicada en la sección 4.5, obteniéndose el siguiente gráfico:

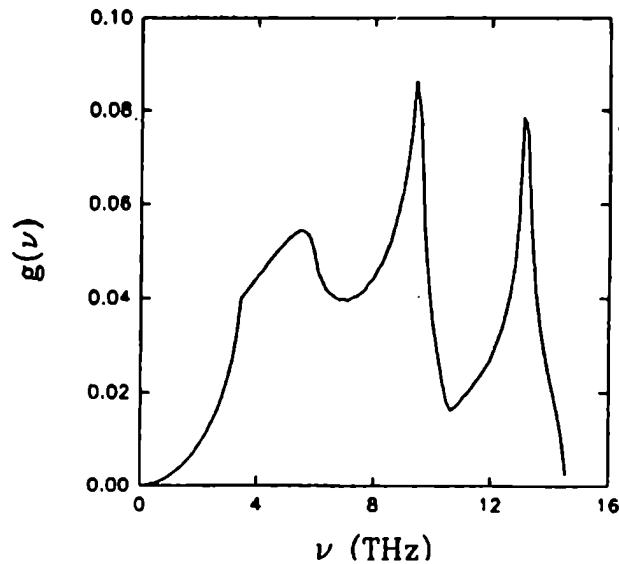


Figura 4.2: Función de distribución de frecuencias del potasio.

El calor específico calculado con el presente modelo y a partir de datos experimentales (Filby & Martin, 1965; Kreir y colaboradores, 1957) está dado en la figura 4.3. En la Figura 4.4 damos la temperatura de Debye como función de la temperatura, la cual es una forma más sensible de comparar los valores experimentales y teóricos de la capacidad calorífica a bajas temperaturas. El buen acuerdo es una consecuencia de la buena descripción de las frecuencias de vibración dadas por el modelo. Esto sugiere que no sólo las frecuencias de vibración en las direcciones de simetría son correctamente representadas sino también las de fuera de simetría. Las diferencias a alta temperatura son debidas a efectos anarmónicos que no son tomados en cuenta por la aproximación cuasiarmónica.

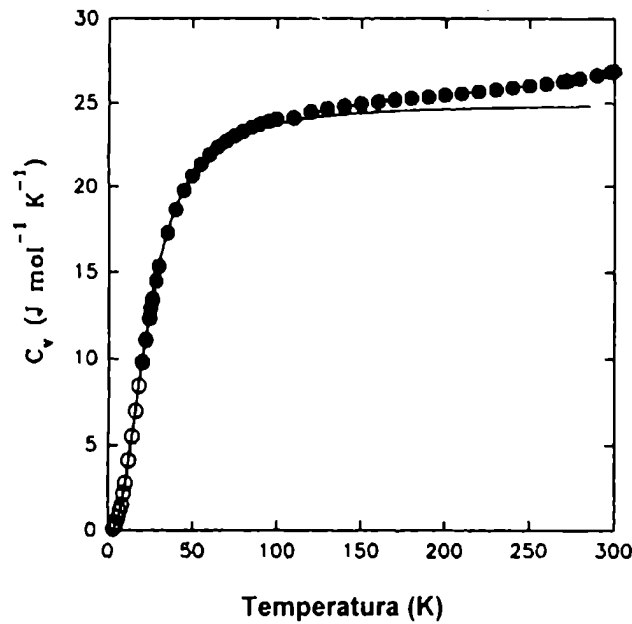


Figura 4.3: Contribución vibracional a la capacidad calorífica calculada con el modelo propuesto (línea sólida) y a partir de los datos experimentales de Filby y Martin (1985), círculos blancos y de Krier y col. (1957), círculos negros.

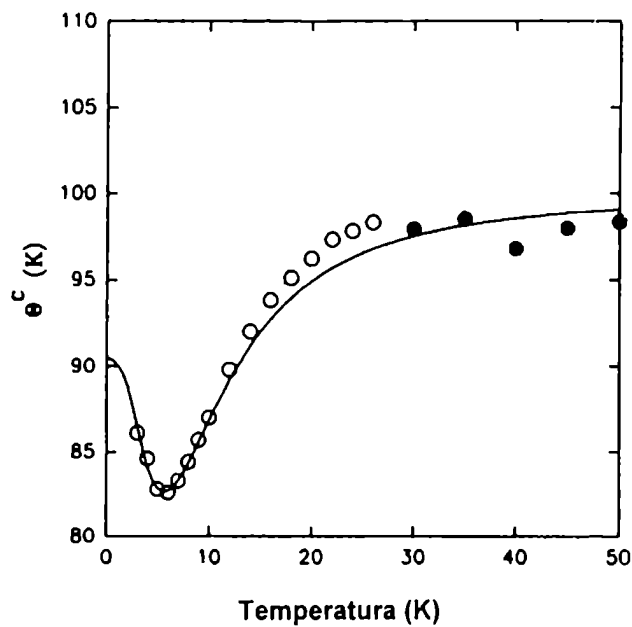


Figura 4.4: Temperaturas de Debye calculadas con el modelo propuesto (línea sólida) y a partir de los datos experimentales de Filby y Martin (1985), círculos blancos y de Krier y col. (1957), círculos negros.

Con el modelo aquí propuesto calculamos también la función de distribución de parámetros de Grüneisen $h(\gamma)$ mostrada en la figura 4.5. Esta se define como el número de modos normales con parámetros de Grüneisen entre γ_j y $\gamma_j + d\gamma_j$,

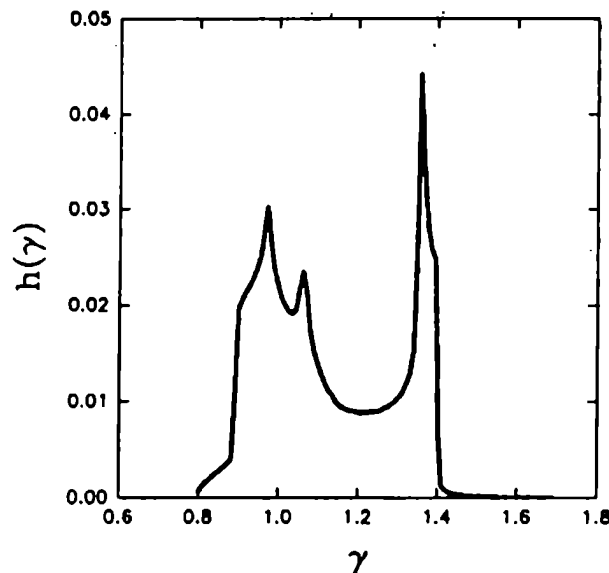


Figura 4.5: Función de distribución de parámetros de Grüneisen de cada modo.

En la figura se observa que el parámetro γ_j está lejos de ser una constante sino que varía entre 0.8 y 1.7, siendo la mayoría de los valores aproximadamente mayores que 0.9 y menores que 1.4. Las oscilaciones pequeñas y casi imperceptibles alrededor de $\nu = 6$ THz en $g(\nu)$ (figura 4.2) y de $\gamma = 1.2$ en $h(\gamma)$ se explican por la crudeza de la grilla usada para la suma en el espacio recíproco. La utilización de una grilla más fina puede disminuir estas oscilaciones pero incrementando el tiempo de cómputo.

En la figura 4.6 mostramos los resultados del cálculo de la función $\bar{\gamma}(\omega)$ la cual se define como el promedio aritmético de los γ_j para todos los modos normales con frecuencias entre ω_j y $\omega_j + d\omega_j$. Como ya fuera explicado por Blackmanm (1957), una condición necesaria y suficiente para que la regla de Grüneisen sea válida (es decir que $\gamma(T)$ sea constante) es $\bar{\gamma}(\omega) = \text{constante}$ que claramente no se cumple en el caso del potasio. En forma similar a lo discutido más arriba, las ondulaciones pequeñas a $\omega \approx 8$ THz y a $\omega \leq 3$ THz son debidas a la aproximación de la grilla usada.

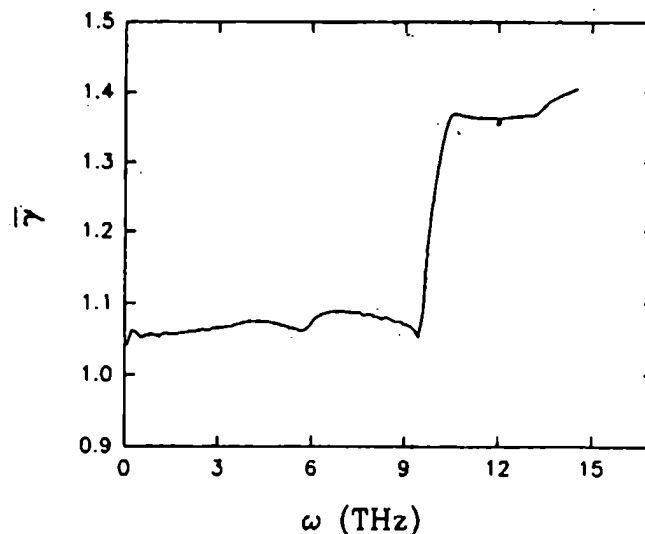


Figura 4.6: Parámetro de Grüneisen promedio en función de la frecuencia. Para que la regla teórica de Grüneisen fuese válida debería cumplirse $\bar{\gamma}(\omega)=\text{constante}$. Esta condición no se cumple para este ejemplo y por lo tanto $\bar{\gamma}(\omega)\neq\text{constante}$.

Los parámetros de Grüneisen γ_j , calculados a lo largo de tres direcciones de simetría son graficados en la figura 4.7. Estos parámetros son todos positivos con un valor máximo de $\gamma_j \approx 1.7$ en el punto Γ para modos longitudinales a lo largo de la dirección [100]. Ellos muestran también una dependencia fuerte de q en las direcciones [100] y [111].

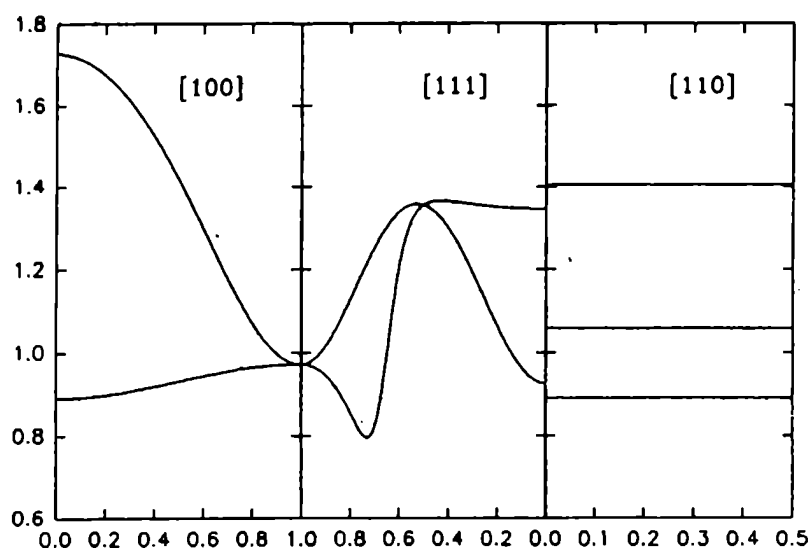


Figura 4.7: Parámetros de Grüneisen de los fonones a lo largo de tres direcciones de simetría.

En la figura 4.8 mostramos la dependencia con la temperatura de la función de Grüneisen obtenida con el modelo presente (línea sólida) y a partir de datos experimentales de expansión térmica (Schouten y Swenson, 1974) (barras de error). La máxima diferencia, de alrededor de 12 %, ocurre a $T = 300$ K. De nuevo, $T = 300$ K es una alta temperatura (comparada con la temperatura de Debye de alrededor de 90 K) y en consecuencia estas diferencias son debidas a efectos anarmónicos de orden superior no incluidos en la aproximación cuasiarmónica. Alrededor de $T = 5$ K existe un máximo ligero dentro del presente modelo que no es una consecuencia de la grilla usada. Esto fue verificado usando grillas más finas.

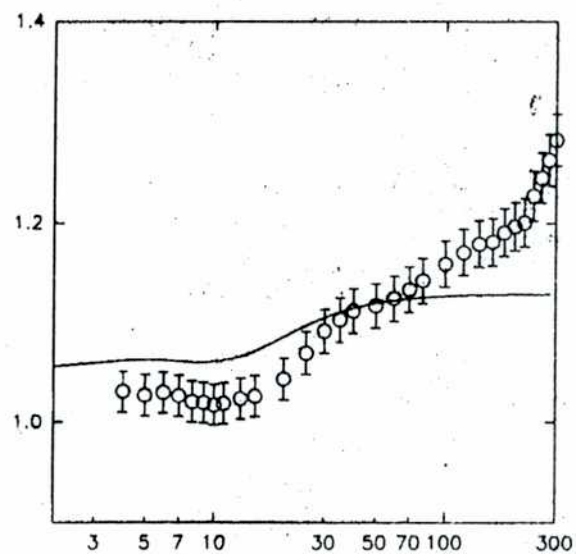


Figura 4.8: Contribución vibracional a la función de Grüneisen calculada con el modelo propuesto (línea sólida) y a partir de datos experimentales (puntos con barras de error).

4.9 Notación alternativa

En algunos trabajos publicados que emplearon fuerzas de tres cuerpos desacopladas como en el modelo aquí propuesto (Barrera y Batana, 1992, 1993a; Isoardi y col., 1995), se definió un conjunto de parámetros ligeramente diferentes a los aquí usados y que se relacionan según:

$$\alpha_i = \frac{\phi'(r_i)}{r_i} \quad (4-102)$$

$$\beta_i = \phi''(r_i) - \frac{\phi'(r_i)}{r_i} \quad (4-103)$$

$$\delta_i = r_i \phi'''(r_i) - 3\phi''(r_i) + 3\frac{\phi'(r_i)}{r_i} \quad (4-104)$$

De esta manera la relación entre los parámetros anteriores y aquellos definidos por las ecuaciones (4-4) y (4-5) se expresa como:

$$\alpha_i = \phi_i^1 \quad (4-105)$$

$$\beta_i = r_i^2 \phi_i^2 \quad (4-106)$$

$$\delta_i = r_i^4 \phi_i^3 \quad (4-107)$$

Además se usaba el espaciado medio de la red dado por $X_0 = \frac{a}{2}$. De esta manera para calcular las derivadas de la matriz dinámica se reemplazaban los parámetros en las ecuaciones (4-45) y (4-46) por:

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial \ln V} = \frac{\beta_i}{3} \quad (4-108)$$

$$\frac{\partial \beta_i}{\partial \ln V} = \frac{\delta_i + 2\beta_i}{3} \quad (4-109)$$

$$\frac{\partial X_0}{\partial \ln V} = \frac{X_0}{3} \quad (4-110)$$

La evolución hacia una notación cada vez más compacta y eficiente es una contribución importante de este trabajo. El uso de una notación eficiente implica, además, la necesidad de encontrar términos o factores comunes que permitan realizar los cálculos lo más rápidamente posible evitando recalcular combinaciones ya evaluadas.

Capítulo 5

DINÁMICA DE REDES: MÉTODO DEL ÁTOMO EMBEBIDO.

Desarrollo de derivadas analíticas

5.1 Introducción

La energía libre de un sistema es la propiedad fundamental a partir de la cual se puede obtener toda la información termodinámica en el estado de equilibrio que se pueda necesitar. Sin embargo, su utilización para el cálculo de otras propiedades termodinámicas, requiere conocerla como función de las posiciones de los átomos y determinar los valores promedio de éstas en la geometría de equilibrio del sistema. Esto involucra el problema de la minimización de la energía libre a una dada temperatura y presión. A lo largo de los años se han invertido esfuerzos considerables para desarrollar métodos que permitan obtener la energía libre. Entre ellos se han destacado los de dinámica molecular (MD), y en menor extensión las simulaciones de Monte Carlo (MC); ambas técnicas han sido muy usadas. En cambio la dinámica de redes ha sido comparativamente menos utilizada en los años recientes, a pesar de poseer un conjunto de características que la convierten en una poderosa técnica complementaria a DM y MC. En particular en ésta se toma en cuenta la energía del punto cero y otros efectos cuánticos y en consecuencia debajo de la temperatura de Debye supera significativamente a los inherentemente métodos clásicos de DM y MC. Por otro lado la investigación de los modos normales de vibración ayuda a la interpretación y puede revelar, por ejemplo, los mecanismos responsables para transiciones de fase y la expansión térmica. Más aún, a diferencia de las técnicas de DM y MC, la dinámica de redes conduce directamente a energías libres absolutas, en lugar de diferencias de energías libres, y así no necesita de largas corridas para obtener una alta precisión. Es relativamente poco costosa, requiriendo típicamente un orden de magnitud menos de tiempo de cómputo que DM y MC, e incluso evita los problemas de histéresis y barreras cinéticas sufridas por aquellas técnicas.

Excepto cuando se trabaja a las temperaturas más bajas, el grueso del esfuerzo computacional en los cálculos con dinámica de redes es utilizado en el problema de la optimización para determinar la geometría de equilibrio del cristal. Una vez que ésta es obtenida, el cálculo de las propiedades dependientes como la energía libre, la capacidad calorífica, o la expansión térmica es directo. Pero una optimización eficiente es sólo posible si se dispone de las derivadas del potencial termodinámico apropiado con respecto a las coordenadas geométricas, siendo la generación y uso de dichas derivadas el principal interés de este capítulo. Hasta muy recientemente el pequeño número de códigos con dinámica de redes generalmente disponibles (ver, por ejemplo, Watson, y col., 1997), despreciaban las contribuciones vibracionales a estas derivadas o las generaban numéricamente, lo que es prohibitivamente costoso para celdas unitarias grandes con muchas coordenadas internas.

Taylor y col. (1997) han desarrollado la teoría general, usando estática de redes y dinámica de redes dentro de la aproximación cuasiarmónica, para calcular analíticamente la energía libre y sus derivadas primeras con respecto a todos los parámetros que definen la geometría cristalina. En otro trabajo se consideraron partículas que interactúan con fuerzas de Coulomb de largo alcance y potenciales de dos cuerpos y de tres cuerpos de corto alcance (Taylor y col., 1999). Estas expresiones han formado la base de un nuevo código SHELL (Taylor y col., 1998) desarrollado para el estudio eficiente de sólidos iónicos y rebanadas de sólidos ("slabs") (Taylor y col., 1999) con muchos grados internos de libertad, siendo la primera vez que ha sido posible una minimización completa de la energía libre cuasiarmónica para grandes celdas unitarias de este tipo de sólidos.

En esta Tesis hemos extendido esta aproximación a interacciones de muchos cuerpos, ya que éstos son esenciales para simulaciones computacionales de metales y aleaciones. Aquí se presenta el formalismo y las expresiones detalladas requeridas para calcular la energía libre y sus derivadas con el Método del Átomo Embebido (EAM) ya descrito por las ecuaciones (3-25) a (3-30). Hasta la fecha solamente unas pocas simulaciones con dinámica de redes usando el EAM han sido publicadas habiendo sido aplicadas a sistemas relativamente simples. Foiles y Adams (1989) usaron expresiones válidas únicamente para cristales con un átomo por celda unitaria, y Foiles (1994) también ha calculado energías libres superficiales y de monovacancias usando la Aproximación de Tensión Interna Estática Cero ("Zero Static Internal Stress Approximation", ZSISA) (Allan y col., 1996), en la cual sólo las deformaciones externas son relajadas utilizando derivadas completas de la energía libre dinámica, mientras todas las coordenadas internas son relajadas usando derivadas de la energía estática. Najafabadi y Srolovitz (1995) han aplicado el modelo armónico local (ver también Sutton, 1992) en el cual todos los términos de la matriz dinámica que acoplan vibraciones de átomos diferentes son despreciados al caso del Cu, estudiando las propiedades de volumen, la superficie {001} y la formación de vacancias. Barrera y de Tandler (1997) también han presentado algunos ejemplos, pero utilizando celdas unitarias pequeñas.

En este capítulo deducimos las expresiones requeridas para calcular la energía libre y sus derivadas, asumiendo un potencial EAM. Hay que aclarar que no hacemos ninguna suposición que tome en cuenta la localización de los fonones, es decir, que ningún elemento de la matriz dinámica es despreciado como en el modelo armónico local. La deducción de las ecuaciones que damos en este capítulo consume tiempo y es propensa al error. Una notación compacta adecuada y un reordenamiento e identificación de términos comunes fueron cruciales para que los programas resulten óptimos. Aquí presentamos nuestros resultados en

forma tal que la sucesiva implementación en códigos de computadora se vuelva una tarea tan eficiente como sea posible. Las expresiones que damos aquí para el EAM constituyen también un primer paso esencial hacia aquellas necesarias para modelos más elaborados tales como, por ejemplo, el denominado método del átomo embebido modificado (MEAM) (ver ecuaciones (3-31) a (3-36)).

Para ilustrar la metodología desarrollada aquí, al final del capítulo presentamos una breve aplicación y calculamos la entalpía, la entropía y la energía libre de mezcla del sólido desordenado RhPh. Determinamos directamente las energías libres de un número de configuraciones por medio de minimizaciones estructurales dinámicas completas, y evaluamos luego las propiedades termodinámicas de RhPh por promedios termodinámicos adecuados. Como veremos, la dinámica de redes también suministra una ruta eficiente para determinar la energía libre de configuraciones particulares de sólidos desordenados (Purton y col., 1998), y es particularmente útil para analizar la importancia de las contribuciones vibracionales a las propiedades de mezcla.

5.2 Optimización de la estructura cristalina

5.2.1 Métodos métricos variables (cuasinewtonianos)

Una gran mayoría de los códigos para minimización de funciones utilizados actualmente están basados en los principios matemáticos del método de Newton-Raphson, el cual requiere conocimientos de las derivadas primeras y segundas de la superficie de energía, dando lugar a una serie de algoritmos que hacen diferentes aproximaciones a la matriz de derivadas segundas (el Hessiano). Para dar una somera descripción de dichos métodos, supongamos tener una función de una única coordenada $y = f(x)$. Si la misma tiene un mínimo en \bar{x} se cumplirá:

$$f'(\bar{x}) = 0 \quad (5-1)$$

Si se parte de una posición inicial x arbitraria, se tendrá que $\bar{x} = x + \delta x$ y la condición (5-1) será:

$$f'(x + \delta x) = 0 \quad (5-2)$$

y si se desarrolla esta función en serie de Taylor:

$$f'(x + \delta x) = f'(x) + f''(x) \delta x + f'''(x) \delta x^2 + \dots = 0 \quad (5-3)$$

Truncando la serie de Taylor luego del término de orden 2 se llega a:

$$f'(x) + f''(x) \delta x = 0 \quad (5-4)$$

Despejando en la ecuación (5-4) el incremento diferencial en la variable x para alcanzar el mínimo, se puede calcular éste según:

$$\bar{x} = x - f'(x)/f''(x) \quad (5-5)$$

Cuando se estudian sistemas físicos de N átomos, en vez de $f'(x)$ hay que considerar una matriz columna \mathbf{F} de dimensión $3N \times 1$ conteniendo las derivadas primeras de la energía potencial con respecto a cada coordenada x . Las correspondientes derivadas segundas de la superficie de energía respecto de las $3N$ coordenadas cartesianas estarán contenidas en la matriz del Hessiano. Los procedimientos computacionales estándar reemplazan el segundo término en la ecuación (5-5) por el producto matricial $\mathbf{H}\mathbf{F}$ y la coordenada x por un vector de dimensión $3N$, siendo \mathbf{H} la matriz inversa del Hessiano. De esta manera en cada iteración k , las nuevas posiciones de los átomos son obtenidas mediante la ecuación:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - \mathbf{H}_k \mathbf{F}_k \quad (5-6)$$

Una suposición de este método al truncar la serie de Taylor en la ecuación (5-3) es que el mínimo se encuentra en una forma cuadrática, lo que no se cumple muy bien si la

configuración inicial está muy apartada de dicho extremo; esto lleva a que la optimización se deba realizar de forma iterativa, en un proceso de n pasos.

Si el número de partículas es bajo, la aproximación anterior es eficiente y la convergencia se alcanza en pocos pasos. Cuando el número de átomos N se incrementa la dimensión del Hessiano crece rápidamente y el cálculo se hace mucho más lento. Otra limitación que surge es el aumento de los requerimientos de memoria de la computadora para almacenar los elementos matriciales del Hessiano. Por todo ello se hacen una serie de aproximaciones al mismo, dando lugar a algoritmos menos eficientes pero más prácticos.

Unos métodos aproximados para calcular la inversa del Hessiano que aparece en la ecuación (5-6), son los llamados métodos cuasinewtonianos (también conocidos como métodos métricos variables) todos los cuales construyen una secuencia de matrices \mathbf{H}_k con la propiedad:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathbf{H}_k = \Psi^{(-2)} \quad (5-7)$$

siendo $\Psi^{(-2)}$ el Hessiano de la función energía potencial del sistema. Aunque en la descripción del método de Newton-Raphson o de sus aproximaciones como los métodos métricos variables dada aquí se utilizó la función energía potencial o estática del sistema, dichas técnicas pueden aplicarse a cualquier función de múltiples variables y así en este capítulo se aplicaron a la minimización de la energía de Gibbs.

Si bien aquí dimos una introducción necesariamente muy breve de las técnicas de minimización, debe reconocerse que esta es un área extremadamente amplia y compleja y en la cual se encuentran trabajando innumerables grupos de investigación. Para profundizar en esta temática, el libro de Press y col. y las referencias dadas allí constituyen un muy buen punto de partida.

5.2.2 Determinación de la energía libre de sólidos

La optimización de una estructura cristalina significa encontrar el estado más estable dado un conjunto de restricciones termodinámicas, y en consecuencia la minimización del potencial termodinámico apropiado. A temperatura T y presión aplicada P_{ext} el potencial apropiado es una disponibilidad \tilde{G} definida como:

$$\tilde{G}(\mathfrak{R}) = A(\mathfrak{R}) + P_{\text{ext}} V(\mathfrak{R}^{\text{ext}}) = \Psi(\mathfrak{R}) + A_{\text{vib}}(\mathfrak{R}) + P_{\text{ext}} V(\mathfrak{R}^{\text{ext}}) \quad (5-8)$$

donde A , la energía de Helmholtz, tiene contribuciones estática y vibracional, Ψ y A_{vib} . En la configuración de equilibrio $P = P_{\text{ext}}$ y la disponibilidad iguala a la energía de Gibbs

$\tilde{G} = G \equiv A + PV$. A es una función de los parámetros geométricos de la estructura con respecto a los cuales A debe ser minimizada. Estas coordenadas pueden ser externas (ecuaciones (2-7), (2-8) y (2-9)), las que describen las deformaciones microscópicas del cristal, o internas (ecuación (2-2)) y que se refieren a las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria.

La energía estática Ψ de un cristal se asume como una función de las posiciones $\mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ \kappa \end{pmatrix}$ de las partículas que componen el cristal. Las frecuencias vibracionales $\omega_j(\mathbf{q})$ de los modos con autovector \mathbf{q} pueden ser obtenidas diagonalizando la matriz dinámica $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ (ecuaciones (2-32) y (2-33)) en la forma usual, como ya indicamos en el capítulo 2.

A partir de las frecuencias $\omega_j(\mathbf{q})$, A_{vib} puede ser determinada de:

$$A_{\text{vib}} = \sum_{\mathbf{q}, j} \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) + k_B T \ln \left[1 - \exp(-\hbar \omega_j(\mathbf{q}) / k_B T) \right] \right\} \quad (5-9)$$

Para un cristal macroscópico la suma sobre \mathbf{q} se convierte en una integral sobre una celda en el espacio recíproco, la cual puede ser evaluada tomando grillas uniformes sucesivamente más finas hasta que se alcanza la convergencia (ver por ejemplo Bruno y col., 2000).

Dado que no existe una expresión explícita para A_{vib} en términos de la geometría de la red no es posible determinar las derivadas con respecto a las deformaciones necesarias para una minimización eficiente por diferenciación directa de una suma de red como con Ψ . Diferenciando la ecuación (5-9) con respecto a una deformación arbitraria \mathfrak{R} (ver capítulo 2) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial A_{\text{vib}}}{\partial \mathfrak{R}_A} \right)_{\mathfrak{R}', T} = \sum_{\mathbf{q}, j} \left\{ \frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega_j(\mathbf{q}) / k_B T) - 1} \right) \left(\frac{\partial \omega_j^2(\mathbf{q})}{\partial \mathfrak{R}_A} \right)_{\mathfrak{R}'} \right\} \quad (5-10)$$

donde el subíndice \mathfrak{R}' denota que todas las coordenadas generalizadas \mathfrak{R} son mantenidas constantes excepto la variable de diferenciación. De esta manera se requieren derivadas de las frecuencias con la deformación. Las derivadas $(\partial \omega_j^2(\mathbf{q}) / \partial \mathfrak{R}_A)_{\mathfrak{R}'}$ son obtenidas de las expresiones analíticas para las derivadas $(\partial \mathbf{D}(\mathbf{q}) / \partial \mathfrak{R}_A)_{\mathfrak{R}'}$ por teoría de perturbaciones de primer orden (Wallace, 1972; Taylor y col., 1997). Un punto crucial aquí es que para obtener las derivadas la perturbación es infinitesimal y el procedimiento exacto. Además, para las propiedades termodinámicas no es necesario dar ningún tratamiento especial a las degenerancias en teoría de perturbaciones de primer orden, dado que la traza de $(\partial \mathbf{D}(\mathbf{q}) / \partial \mathfrak{R}_A)_{\mathfrak{R}'}$ es invariante para cualquier conjunto normal completo de autovectores de \mathbf{D} .

Para minimizar A con respecto a las \mathfrak{R}_A usamos un método métrico variable (Harley, 1986) (ver ecuaciones (3-23) y (3-24)). En la configuración inicial el Hessiano de la energía estática $(\partial^2 \Psi / \partial \mathfrak{R}_A \partial \mathfrak{R}_B)$, el cual es una buena aproximación a $(\partial^2 A / \partial \mathfrak{R}_A \partial \mathfrak{R}_B)$ es calculado de su aproximación analítica, y su inversa junto con el gradiente de A , $(\partial A / \partial \mathfrak{R}_A)$ es usada para obtener una configuración mejorada. En las iteraciones sucesivas las $(\partial A / \partial \mathfrak{R}_A)$ son calculadas en las nuevas configuraciones y el Hessiano inverso actualizado por la fórmula BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) (Press y col., 1992). De esta manera, una optimización requiere un cálculo del Hessiano estático y un pequeño número de cálculos de gradientes dinámicos. Encontramos que esto es mucho más eficiente que aquellos métodos que involucran evaluaciones repetidas del Hessiano o frecuentes minimizaciones de línea.

5.3 El Método del Átomo Embebido: derivadas analíticas

A partir del modelo de interacción dado en el EAM definido de acuerdo con las ecuaciones (3-25) a (3-30) podemos obtener, siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior, la estructura del cristal. Para ello tuvimos que deducir las derivadas primeras y segundas de la energía potencial o estática, tanto para la contribución de dos cuerpos como para la parte de “embedding”. A pesar de que el procedimiento resulta engorroso, sobre todo para la componente de muchos cuerpos, no presenta complicaciones matemáticas y da valores muy precisos. Por su parte, el análisis de la energía libre vibracional se hace más complejo y requiere las derivadas primeras de la matriz dinámica y la aplicación de teoría de perturbaciones de primer orden. A continuación mostramos las expresiones de las derivadas necesarias que dedujimos para la minimización de la energía de Gibbs y la determinación simultánea de las posiciones de los átomos en la geometría óptima del sólido.

5.3.1 Sumas de red para potenciales de dos cuerpos

Para poder escribir las derivadas de la contribución de dos cuerpos (ecuación (3-27) de una manera compacta utilizamos las funciones $\phi^n(r_{ij})$ que definimos por las ecuaciones (4-4) y (4-5). Las derivadas primeras de la energía estática de dos cuerpos Φ con respecto a las coordenadas internas y externas que deducimos son entonces:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum_{i,\kappa_i} \phi^1 \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_i \end{matrix} \right) x_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_i \end{matrix} \right) x_{\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_i \end{matrix} \right) \quad (5-11)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_{\alpha}(\kappa_k)} = \sum_i \phi^1 \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_k \end{matrix} \right) x_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_k \end{matrix} \right) \quad (5-12)$$

Para el Hessiano dedujimos tres combinaciones diferentes posibles:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa_i, j} \left[\phi^2 \left(\begin{matrix} 0 \\ \kappa_i \\ j \end{matrix} \right) x_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ \kappa_i \\ j \end{matrix} \right) x_{\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ \kappa_i \\ j \end{matrix} \right) x_{\gamma} \left(\begin{matrix} 0 \\ \kappa_i \\ j \end{matrix} \right) x_{\delta} \left(\begin{matrix} 0 \\ \kappa_i \\ j \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \phi^1 \left(\begin{matrix} 0 \\ \kappa_i \\ j \end{matrix} \right) \frac{\partial^2 r^2 \left(\begin{matrix} 0 \\ \kappa_i \\ j \end{matrix} \right)}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \quad (5-13)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\beta}(\kappa_l) \partial x_{\alpha}(\kappa_k)} = \sum_i \left\{ \left[\phi^2 \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_k \end{matrix} \right) x_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_k \end{matrix} \right) x_{\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_k \end{matrix} \right) + \delta_{\alpha\beta} \phi^1 \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_k \end{matrix} \right) \right] (\delta_{\kappa_l \kappa_i} - \delta_{\kappa_i \kappa_l}) \right\} \quad (5-14)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\gamma}(\kappa_n) \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \sum_i \left\{ \phi^2 \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_n \end{matrix} \right) x_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_n \end{matrix} \right) x_{\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_n \end{matrix} \right) x_{\gamma} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_n \end{matrix} \right) + \phi^1 \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_n \end{matrix} \right) \left[\delta_{\alpha\gamma} x_{\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_n \end{matrix} \right) + \delta_{\beta\gamma} x_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ i \\ \kappa_n \end{matrix} \right) \right] \right\} \quad (5-15)$$

Al derivar las ecuaciones (5-12), (5-14) y (5-15), es útil recordar que las derivadas corresponden a cambios en la energía estática cuando todos los átomos del cristal en una dada subred son movidos por una cantidad infinitesimal. Las ecuaciones (5-11), (5-13) y (5-15) son expresiones para las derivadas con respecto a las $\varepsilon_{\alpha\beta}$, es decir el cambio en la energía cuando la celda unitaria es deformada por una cantidad infinitesimal.

Las derivadas que necesitamos para evaluar la matriz dinámica involucran cambios en la energía cristalina cuando únicamente los átomos $\begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix}$ y $\begin{pmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{pmatrix}$ son movidos:

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} = -\phi^2 \begin{pmatrix} j & 0 \\ \kappa_i & \kappa_i \end{pmatrix} x_\alpha \begin{pmatrix} j & 0 \\ \kappa_i & \kappa_i \end{pmatrix} x_\beta \begin{pmatrix} j & 0 \\ \kappa_i & \kappa_i \end{pmatrix} - \delta_{\alpha\beta} \phi^1 \begin{pmatrix} j & 0 \\ \kappa_i & \kappa_i \end{pmatrix} \quad (5-16)$$

siendo:

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_\alpha \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} \partial x_\beta \begin{pmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{pmatrix}} \quad (5-17)$$

La ecuación (5-16) es válida solamente para $\begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{pmatrix}$. Los términos con $\begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{pmatrix}$ son calculados de la condición de invarianza traslacional (Liedfried y Ludwing, 1965).

$$\sum_{l_j, \kappa_j} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} = 0 \quad (5-18)$$

Las dos derivadas de la matriz dinámica necesarias involucran cambios en la matriz dinámica cuando todos los átomos en el cristal en una dada subred son movidos o cuando la celda unitaria es deformada, en ambos casos por cantidades infinitesimales:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta} \partial x_\alpha \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} \partial x_\beta \begin{pmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{pmatrix}} &= -\phi^3 \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\alpha \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\delta \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\delta \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} \\ &\quad -\phi^2 \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} \left[\delta_{\alpha\beta} x_\gamma \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\delta \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} + \delta_{\alpha\gamma} x_\beta \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\delta \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \delta_{\alpha\delta} x_\beta \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\delta \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \delta_{\beta\delta} x_\alpha \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} \right] \\ &\quad -\phi^1 \begin{pmatrix} 0 & j \\ \kappa_i & j \end{pmatrix} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \end{aligned} \quad (5-19)$$

$$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x_\gamma(\kappa_k) \partial x_\beta \left(\begin{smallmatrix} l_j \\ \kappa_j \end{smallmatrix} \right) \partial x_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right)} = (\delta_{x_i \kappa_i} - \delta_{\kappa_i \kappa_i}) \left\{ \phi^3 \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) x_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) x_\beta \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) x_\gamma \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) \right. \\ \left. + \phi^2 \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) \left[\delta_{\alpha\gamma} x_\beta \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) + \delta_{\alpha\beta} x_\gamma \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{smallmatrix} \right) \right] \right\} \quad (5-20)$$

En las ecuaciones (5-13) usamos las derivadas:

$$\frac{\partial^2 r^2}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} = \frac{1}{2} x_\alpha x_\gamma \delta_{\beta\delta} + \frac{1}{2} x_\alpha x_\delta \delta_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} x_\beta x_\gamma \delta_{\alpha\delta} + \frac{1}{2} x_\beta x_\delta \delta_{\alpha\gamma} \quad (5-21)$$

Si fuera necesario, las derivadas con respecto a las coordenadas internas $\mathbf{R}(\kappa_i)$ pueden ser obtenidas a partir de las derivadas respecto a las coordenadas cartesianas $\mathbf{x}(\kappa_i)$ y de la regla de la cadena. Por ejemplo,

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial R_\beta(\kappa_i) \partial R_\alpha(\kappa_j)} = \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{\delta=1}^3 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\delta(\kappa_j) \partial x_\gamma(\kappa_i)} A_{\alpha\gamma} A_{\beta\delta} \quad (5-22)$$

Análogamente las derivadas con respecto a los parámetros de la red pueden ser deducidas de las derivadas con respecto a los $\varepsilon_{\alpha\beta}$. y de la regla de la cadena usando la ecuación (2-8).

5.3.2 Deducción detallada de dos derivadas

Como mencionamos anteriormente la deducción de las ecuaciones (5-11) y (5-12) es relativamente simple una vez que hemos definido una notación adecuada y compacta. Sin embargo, en estas derivaciones se ponen en juego una cantidad de definiciones y conceptos que no son comunes en áreas generales de físico-química. Por esta razón se encontró adecuado presentar aquí la deducción completa de las ecuaciones (5-11) y (5-12) con cierto detalle a fin de permitir apreciar como continuamos con la derivación de las demás expresiones presentadas en este capítulo.

Comenzaremos deduciendo la ecuación (5-11). A partir de la contribución de dos cuerpos a la energía potencial total del cristal (3-27), la expresión de la misma por celda unitaria se reduce a:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa_j} \phi \left(r \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ i \\ \kappa_j \end{smallmatrix} \right) \right) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa_j} \phi \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ i \\ \kappa_j \end{smallmatrix} \right) \quad (5-23)$$

Si derivamos la ecuación (5-23) con respecto a los parámetros de deformación externos (ecuación (2-9) obtenemos:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa_j} \frac{\partial \phi \left(\begin{matrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{matrix} \right)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa_j} \frac{\partial \phi(r)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (5-24)$$

en la cual para simplificar hemos definido $r = r \left(\begin{matrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{matrix} \right)$. Desarrollando la derivada dentro de

la suma llegamos a:

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{d\phi(r)}{dr} \frac{dr}{dr^2} \frac{\partial r^2}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \phi'(r) \frac{\partial r^2}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (5-25)$$

Para calcular las derivadas parciales de r^2 debemos conocer su dependencia implícita de las coordenadas externas ε . Supongamos que \mathbf{r} sea una matriz columna que represente un vector que una dos átomos arbitrarios dentro del sólido. Si ahora aplicamos una deformación externa al último, las coordenadas de dicho vector se transforman según (2-3):

$$\mathbf{r}' = \begin{pmatrix} 1 + e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & 1 + e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & 1 + e_{33} \end{pmatrix} \mathbf{r} \quad (5-26)$$

en la que $e_{\alpha\beta}$ son los parámetros de deformación externos en el caso general. Dentro de la aproximación a primer orden que consideramos aquí, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ y $e_{\alpha\beta}$ están relacionados por la ecuación (2-9). Ahora debemos determinar el cuadrado del módulo del vector \mathbf{r}' y obtener sus derivadas. Para ejemplificar la metodología utilizada calculemos $\frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{12}}$. De acuerdo a la

ecuación (2-9) se cumple $\varepsilon_{12} = e_{12} + e_{21}$, de donde se deduce que:

$$\frac{\partial r'^2}{\partial e_{12}} = \frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{12}} \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial e_{12}} = \frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{12}} \quad (5-27)$$

y

$$\frac{\partial r'^2}{\partial e_{21}} = \frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{12}} \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial e_{21}} = \frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{12}} \quad (5-28)$$

Por lo tanto es suficiente hallar $\frac{\partial r'^2}{\partial e_{12}}$. Si ahora calculamos el producto escalar $r' = \mathbf{r}' \cdot \mathbf{r}'$, al

derivar con respecto a e_{12} sólo permanecen los términos que contienen a este último. Si definimos:

$$r_0'^2 = 2(1 + e_{11})e_{12} x_1 x_2 + e_{12}^2 x_2^2 + 2e_{12} e_{13} x_2 x_3 \quad (5-29)$$

con $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$, llegamos a la ecuación:

$$\frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{12}} = \frac{\partial r'^2}{\partial e_{12}} = \frac{\partial r_0'^2}{\partial e_{12}} = 2(1 + e_{12})x_1 x_2 + 2e_{12}x_2^2 + 2e_{13}x_2 x_3 \quad (5-30)$$

Si ahora especializamos la ecuación (5-30) en el estado de referencia no deformado ($e_{\alpha\beta} = 0$)

obtenemos:

$$\frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{12}} = 2x_1 x_2 \quad (5-31)$$

Siguiendo el mismo procedimiento obtenemos la misma (5-31) para todas las derivadas parciales $\frac{\partial r'^2}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}$, y reemplazándolas en (5-24) y (5-25), llegamos a (5-11).

Para deducir la ecuación (5-12), comenzamos derivando la expresión de la energía (5-23) con respecto a coordenadas internas:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa_j} \phi'(r) \frac{dr}{dr^2} \frac{\partial r^2}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = \frac{1}{4} \sum_i \sum_{\kappa_j} \phi' \frac{\partial r^2}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} \quad (5-32)$$

Se tiene que

$$r^2 = x_1^2 \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} + x_2^2 \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} + x_3^2 \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} \quad (5-33)$$

Por lo tanto se llega a

$$\frac{\partial r^2}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = \frac{\partial r^2 \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix}}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = 2x_\alpha \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} (\delta_{\kappa_j \kappa_k} - \delta_{\kappa_i \kappa_k}) \quad (5-34)$$

Reemplazando en (5-32) y separando los índices de las sumas:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = \frac{1}{4} \sum_i \sum_{\kappa_i} \sum_{\kappa_j} \phi' 2x_\alpha \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} (\delta_{\kappa_j \kappa_k} - \delta_{\kappa_i \kappa_k}) \quad (5-35)$$

Si desarrollamos las sumas sobre los índices de red:

$$\sum_{\kappa_i} \sum_{\kappa_j} \phi' x_\alpha \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} (\delta_{\kappa_j \kappa_k} - \delta_{\kappa_i \kappa_k}) = \sum_{\kappa_i} \sum_{\kappa_j} \phi' x_\alpha \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} \delta_{\kappa_j \kappa_k} - \sum_{\kappa_j} \sum_{\kappa_i} \phi' x_\alpha \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} \delta_{\kappa_i \kappa_k} \quad (5-36)$$

Al desarrollar las sumas anteriores queda:

$$\sum_{\kappa_i} \sum_{\kappa_j} \phi' x_\alpha \begin{pmatrix} i & 0 \\ & \kappa_j \end{pmatrix} (\delta_{\kappa_j \kappa_k} - \delta_{\kappa_i \kappa_k}) = \sum_{\kappa_i} \phi' x_\alpha \begin{pmatrix} l_i & 0 \\ \kappa_i & \kappa_k \end{pmatrix} - \sum_{\kappa_j} \phi' x_\alpha \begin{pmatrix} l_i & 0 \\ \kappa_k & \kappa_j \end{pmatrix} \quad (5-37)$$

Considerando la simetría traslacional y el intercambio de signo:

$$-x_\alpha \begin{pmatrix} l_i & 0 \\ \kappa_k & \kappa_j \end{pmatrix} = -x_\alpha \begin{pmatrix} 0 & -l_i \\ \kappa_k & \kappa_j \end{pmatrix} = x_\alpha \begin{pmatrix} -l_i & 0 \\ \kappa_j & \kappa_k \end{pmatrix} \quad (5-38)$$

Si ahora reemplazamos (5-38) en (5-37) y (5-37) en (5-35) obtenemos:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = \frac{1}{2} \sum_{l_i} \left[\sum_{\kappa_i} \phi^1 x_\alpha \begin{pmatrix} l_i & 0 \\ \kappa_i & \kappa_k \end{pmatrix} + \sum_{\kappa_i} \phi^1 x_\alpha \begin{pmatrix} -l_i & 0 \\ \kappa_i & \kappa_k \end{pmatrix} \right] \quad (5-39)$$

Cambiando κ_j por κ_i y considerando que el índice l_i corre sobre las infinitas celdas del cristal, los dos términos de (5-39) resultan iguales y llegamos así a la ecuación (5-12).

5.3.3 Sumas de red para interacciones de embedding

Partimos de la contribución de embedding a la energía estática (ecuación (3-26)) para deducir las correspondientes derivadas. Por conveniencia, definimos, análogamente a los $\phi^n(r_{ij})$ utilizados para la contribución de dos cuerpos, un conjunto de cantidades $f_{\kappa_i}^n(ij)$, como:

$$f_{\kappa_i}^0(ij) = f_{\kappa_i}(ij) = f_{\kappa_i} \left(r \begin{pmatrix} l_i & l_j \\ \kappa_i & \kappa_j \end{pmatrix} \right) \quad (5-40)$$

$$f_{\kappa_i}^n(ij) = \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial f_{\kappa_i}^{n-1}(ij)}{\partial r_{ij}} \quad (5-41)$$

Las contribuciones de las fuerzas de muchos cuerpos a la energía estática, la matriz dinámica y las derivadas con la deformación de ambas son mucho más costosas para evaluar que las contribuciones dos cuerpos (ecuación (3-27)) debido a que ahora cada término en la suma dada por la ecuación (3-26) requiere el cálculo de otra suma sobre todos los átomos del cristal. Para permitir la evaluación de estas sumas de una manera eficiente que permita simular celdas con un gran número de átomos, encontramos conveniente definir las siguientes sumas:

$$S^0(\kappa_i, \kappa_j) = \sum_{l_i} f_{\kappa_i}(ij) \quad (5-42)$$

$$S^1(\kappa_i, \kappa_j) = \sum_{l_i} f_{\kappa_i}^1(ij) \quad (5-43)$$

$$S_\alpha^1(\kappa_i, \kappa_j) = \sum_{l_i} f_{\kappa_i}^1(ij) x_\alpha(ij) \quad (5-44)$$

$$S_{\alpha\beta}^1(\kappa_i, \kappa_j) = \sum_{l_i} f_{\kappa_i}^1(ij) x_\alpha(ij) x_\beta(ij) \quad (5-45)$$

$$S_{\alpha\beta\gamma}^1(\kappa_i, \kappa_j) = \sum_{l_i} f_{\kappa_i}^1(ij) x_\alpha(ij) x_\beta(ij) x_\gamma(ij) \quad (5-46)$$

y

$$S^0(\kappa_i) = \sum_{\kappa_j} S^0(\kappa_i, \kappa_j) \quad (5-47)$$

$$S^1(\kappa_i) = \sum_{\kappa_j} S^1(\kappa_i, \kappa_j) \quad (5-48)$$

$$S^1_\alpha(\kappa_i) = \sum_{\kappa_j} S^1_\alpha(\kappa_i, \kappa_j) \quad (5-49)$$

$$S^1_{\alpha\beta}(\kappa_i) = \sum_{\kappa_j} S^1_{\alpha\beta}(\kappa_i, \kappa_j) \quad (5-50)$$

y similarmente para otros términos no dados explícitamente. Es importante notar que las sumas en las ecuaciones (5-42) a (5-50) no dependen de los índices l_i y l_j .

El cálculo de las derivadas de la energía estática E con respecto a las deformaciones externas e internas requieren el cálculo de las derivadas de la densidad electrónica con respecto al conjunto de los $\mathbf{x}(\kappa_i)$. En términos de los S 's dados arriba podemos calcularlas como:

$$\rho(i) = S^0(\kappa_i) \quad (5-51)$$

$$\frac{\partial \rho(i)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = S^1_{\alpha\beta}(\kappa_i) \quad (5-52)$$

$$\frac{\partial \rho(i)}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = S^1_\alpha(\kappa_i, \kappa_k) - \delta_{\kappa_i, \kappa_k} S^1_\alpha(\kappa_i) \quad (5-53)$$

$$\frac{\partial^2 \rho(i)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} = S^2_{\alpha\beta\gamma\delta}(\kappa_i) + \frac{1}{4} (\delta_{\beta\delta} S^1_{\alpha\gamma}(\kappa_i) + \delta_{\beta\gamma} S^1_{\alpha\delta}(\kappa_i) + \delta_{\beta\gamma} S^1_{\alpha\delta}(\kappa_i) + \delta_{\alpha\gamma} S^1_{\beta\delta}(\kappa_i)) \quad (5-54)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho(i)}{\partial x_\alpha(\kappa_k) \partial \varepsilon_{\beta\gamma}} = & S^2_{\alpha\beta\gamma}(\kappa_i, \kappa_k) + \delta_{\alpha\beta} S^1_\gamma(\kappa_i, \kappa_k) + \delta_{\alpha\gamma} S^1_\beta(\kappa_i, \kappa_k) \\ & - \delta_{\kappa_i, \kappa_k} (S^2_{\alpha\beta\gamma}(\kappa_i) + \delta_{\alpha\gamma} S^1_\beta(\kappa_i) + \delta_{\alpha\beta} S^1_\gamma(\kappa_i)) \end{aligned} \quad (5-55)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho(i)}{\partial x_\beta(\kappa_l) \partial x_\alpha(\kappa_k)} = & \delta_{\kappa_l, \kappa_k} (S^2_{\alpha\beta}(\kappa_l, \kappa_k) + \delta_{\alpha\beta} S^1(\kappa_l, \kappa_k)) - \delta_{\kappa_l, \kappa_l} (S^2_{\alpha\beta}(\kappa_l, \kappa_k) + \delta_{\alpha\beta} S^1(\kappa_l, \kappa_k)) \\ & - \delta_{\kappa_l, \kappa_k} (S^2_{\alpha\beta}(\kappa_l, \kappa_l) + \delta_{\alpha\beta} S^1(\kappa_l, \kappa_l)) + \delta_{\kappa_l, \kappa_l} \delta_{\kappa_l, \kappa_l} (S^2_{\alpha\beta}(\kappa_l) + \delta_{\alpha\beta} S^1(\kappa_l)) \end{aligned} \quad (5-56)$$

Para la evaluación de la matriz dinámica y sus derivadas, necesitamos las siguientes derivadas de la densidad electrónica con respecto a las coordenadas de un átomo particular y que dedujimos como:

$$\frac{\partial \rho(i)}{\partial x_\alpha(k)} = f^1_{\kappa_i}(ik) x_\alpha(ik) - \delta_{l_i, k} \delta_{\kappa_i, \kappa_k} S^1_\alpha(\kappa_i) \quad (5-57)$$

$$\frac{\partial^2 \rho(i)}{\partial x_\beta(l) \partial x_\alpha(k)} = -\delta_{il} (f_{\kappa_i}^2(ik) x_\alpha(ik) x_\beta(ik) + f_{\kappa_i}^1(ik) \delta_{\alpha\beta}) - \delta_{ik} (f_{\kappa_i}^2(il) x_\alpha(il) x_\beta(il) + f_{\kappa_i}^1(il) \delta_{\alpha\beta}) \quad (5-58)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho(i)}{\partial \epsilon_{\alpha\beta} \partial x_\gamma(k)} &= f_{\kappa_i}^2(ik) x_\alpha(ik) x_\beta(ik) x_\gamma(ik) + f_{\kappa_i}^1(ik) (\delta_{\alpha\gamma} x_\beta(ik) + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha(ik)) \\ &\quad - \delta_{ik} [S_{\alpha\beta\gamma}^2(\kappa_i) + (\delta_{\alpha\gamma} S_\beta^1(\kappa_i) + \delta_{\beta\gamma} S_\alpha^1(\kappa_i))] \end{aligned} \quad (5-59)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho(i)}{\partial x_\beta(\kappa_l) \partial x_\alpha(k)} &= (\delta_{\kappa_l \kappa_i} - \delta_{\kappa_l \kappa_i}) (f_{\kappa_i}^2(ik) x_\alpha(ik) x_\beta(ik) + f_{\kappa_i}^1(ik) \delta_{\alpha\beta}) \\ &\quad - \delta_{ik} [S_{\alpha\beta}^2(\kappa_l, \kappa_i) + \delta_{\alpha\beta} S^1(\kappa_l, \kappa_i)] + \delta_{ik} \delta_{\kappa_l \kappa_i} [S_{\alpha\beta}^2(\kappa_l) + \delta_{\alpha\beta} S^1(\kappa_l)] \end{aligned} \quad (5-60)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \rho(i)}{\partial x_\delta(l) \partial x_\gamma(k) \partial \epsilon_{\alpha\beta}} &= -\delta_{il} f_{\kappa_i}^3(ik) x_\alpha(ik) x_\beta(ik) x_\gamma(ik) x_\delta(ik) \\ &\quad - \delta_{il} f_{\kappa_i}^2(ik) (\delta_{\alpha\delta} x_\beta(ik) x_\gamma(ik) + \delta_{\beta\delta} x_\alpha(ik) x_\gamma(ik) + \delta_{\gamma\delta} x_\alpha(ik) x_\beta(ik) \\ &\quad \quad + \delta_{\alpha\gamma} x_\beta(ik) x_\delta(ik) + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha(ik) x_\delta(ik)) \\ &\quad - \delta_{il} f_{\kappa_i}^1(ik) (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\delta}) \\ &\quad - \delta_{ik} f_{\kappa_i}^3(il) x_\alpha(il) x_\beta(il) x_\gamma(il) x_\delta(il) \\ &\quad - \delta_{ik} f_{\kappa_i}^2(il) (\delta_{\alpha\delta} x_\beta(il) x_\gamma(il) + \delta_{\beta\delta} x_\alpha(il) x_\gamma(il) + \delta_{\gamma\delta} x_\alpha(il) x_\beta(il) \\ &\quad \quad + \delta_{\alpha\gamma} x_\beta(il) x_\delta(il) + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha(il) x_\delta(il)) \\ &\quad - \delta_{ik} f_{\kappa_i}^1(il) (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\delta}) \end{aligned} \quad (5-61)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \rho(i)}{\partial x_\gamma(\kappa_m) \partial x_\beta(l) \partial x_\alpha(k)} &= -\delta_{il} (\delta_{\kappa_l \kappa_m} - \delta_{\kappa_l \kappa_m}) (f_{\kappa_i}^3(ik) x_\alpha(ik) x_\beta(ik) x_\gamma(ik) \\ &\quad \quad + f_{\kappa_i}^2(ik) (\delta_{\alpha\gamma} x_\beta(ik) + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha(ik) + \delta_{\alpha\beta} x_\gamma(ik))) \\ &\quad - \delta_{ik} (\delta_{\kappa_l \kappa_m} - \delta_{\kappa_l \kappa_m}) (f_{\kappa_i}^3(il) x_\alpha(il) x_\beta(il) x_\gamma(il) \\ &\quad \quad + f_{\kappa_i}^2(il) (\delta_{\alpha\gamma} x_\beta(il) + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha(il) + \delta_{\alpha\beta} x_\gamma(il))) \end{aligned} \quad (5-62)$$

Las ecuaciones (5-60), (5-61) y (5-62) son válidas sólo para $k \neq l$. Los términos con $k = l$ son obtenidos de la condición de invarianza traslacional similar a aquella dada por la ecuación (5-18) para la contribución de dos cuerpos.

En los dos conjuntos últimos de ecuaciones es importante notar una vez más la diferencia entre las derivadas con respecto a la posición de todos los átomos en una dada

subred, $\mathbf{x}(\kappa_i)$ y con respecto a un átomo particular del cristal, $\mathbf{x} \begin{pmatrix} l_i \\ \kappa_i \end{pmatrix}$.

En términos de las derivadas de las densidades electrónicas dadas en las ecuaciones (5-57) a (5-62), pudimos calcular la energía estática, la matriz dinámica y sus derivadas. Las derivadas primeras de la energía estática que encontramos son, por ejemplo:

$$\frac{\partial E}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} = \sum_{\kappa_i} F'_{\kappa_i} \left(\rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} \right) \frac{\partial \rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix}}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} \quad (5-63)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \sum_{\kappa_i} F'_{\kappa_i} \left(\rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} \right) \frac{\partial \rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (5-64)$$

mientras que las derivadas de segundo orden que dedujimos para calcular la matriz dinámica son:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_\beta(\kappa_l) \partial x_\alpha(\kappa_k)} = \sum_{\kappa_i} F''_{\kappa_i} \left(\rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} \right) \frac{\partial \rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix}}{\partial x_\beta(\kappa_l)} \frac{\partial \rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix}}{\partial x_\alpha(\kappa_k)} + F'_{\kappa_i} \left(\rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix} \right) \frac{\partial^2 \rho \begin{pmatrix} 0 \\ \kappa_i \end{pmatrix}}{\partial x_\beta(\kappa_l) \partial x_\alpha(\kappa_k)} \quad (5-65)$$

Realizando por separado la evaluación de la energía estática, la matriz dinámica y sus derivadas como fue indicado más arriba pudimos implementar un algoritmo eficiente en el cual las sumas sobre, en principio, todas las celdas del cristal son efectuadas sólo una vez y para todas las derivadas, para una dada configuración. Las sumas finales como aquellas requeridas en las ecuaciones (5-63), (5-64) y (5-65) por ejemplo, son sólo sobre todos los átomos en una celda unitaria.

5.4 Aplicación: energía libre de mezcla de RhPd

En esta sección aplicamos el método desarrollado al estudio de la aleación RhPd. En el capítulo 8 consideraremos en detalle las aleaciones de Rh-Pd en todo el rango de composiciones. Aunque el uso de las técnicas de dinámica de redes ha estado durante mucho tiempo restringida en su aplicación a cristales perfectos, se ha mostrado previamente (Allan y col., 2001a) que ellas pueden ser usadas también para soluciones sólidas. Allan y col. (2001b) consideraron un tipo muy diferente de sistema (MgO-MnO y CaO-MgO) a los estudiados en esta tesis y en el cual los átomos interactúan solamente por interacciones de a pares. Aquí consideramos la aleación Rh-Pd, un sistema que se separa en fases a bajas temperaturas y el cual forma una solución sólida a temperaturas superiores a ≈ 1200 K (ver por ejemplo, Massalski, 1986; Shield y Williams, 1987; Jacob, y col., 1998), y presentamos los resultados para una mezcla 50% de cada metal.

Para las densidades electrónicas tomamos exponenciales simples:

$$f_j(r_j) = D_j \exp(-r_j / \zeta_j) \quad (5-66)$$

con parámetros diferentes D_j y ζ_j para cada metal (j =Pd, Rh). Para la contribución de embedding a la energía (ecuación (3-25)) tomamos:

$$F_j(\rho_j) = -C_j \sqrt{\rho_j} \quad (5-67)$$

otra vez con diferentes parámetros C_j para Pd y Rh. Para el potencial repulsivo dado por la ecuación (3-25) también tomamos una exponencial simple,

$$\phi(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-r_{ij} / \sigma_{ij}) \quad (5-68)$$

donde A_{ij} y σ_{ij} son distintos para cada tipo de interacción (Pd-Pd, Rh-Rh, Pd-Rh). Tanto para las densidades electrónicas como para los potenciales repulsivos consideramos un rango de interacción de 6 Å.

Por lo tanto, necesitamos determinar cinco parámetros para cada metal puro: D_j , ζ_j y C_j que especifican la contribución de embedding, y A_{ij} y σ_{ij} que representan el potencial repulsivo entre átomos del mismo tipo. A estos se añaden otros dos parámetros debidos a la interacción repulsiva Rh-Pd. Este número se puede disminuir considerando $C_{Rh} = 1$ sin pérdida de generalidad, ya que la energía de una dada configuración depende únicamente del producto $C_{Rh} \sqrt{D_{Rh}}$.

Los valores para los parámetros restantes se obtuvieron ajustando el potencial propuesto a los resultados de cálculos *ab initio* FP-LAPW ("full potencial linearized

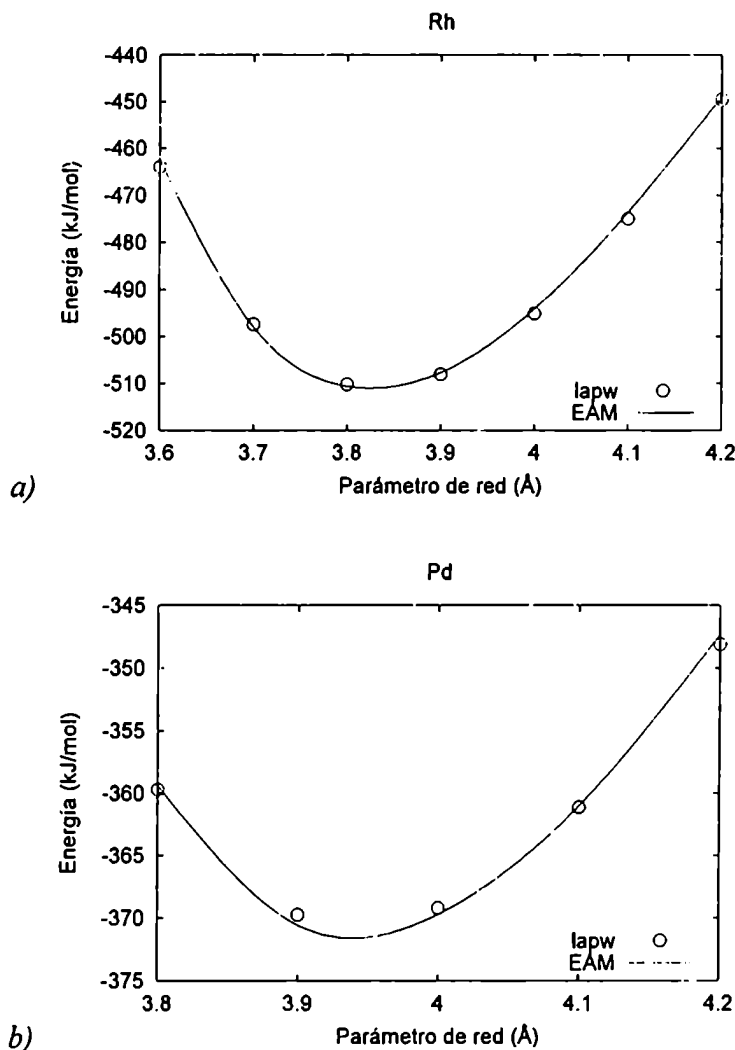
augmented plane wave”), usando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) (Perdew y col., 1996) como está implementada en el código WIEN97 (Blaha y col., 1997). El método LAPW divide las celdas unitarias en esferas atómicas no solapadas y una región intersticial. Las soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham (Kohn y Sham, 1965) son expandidas en un conjunto de base combinada: una combinación lineal de funciones radiales multiplicadas por armónicos esféricos dentro de las esferas atómicas, y ondas planas en la región intersticial. El método es libre de aproximaciones de forma a las densidades de carga o al potencial. Los cálculos realizados no tomaron en cuenta la polarización del spin y las contribuciones de correlación e intercambio a la energía total se obtuvieron dentro de la GGA. Para la integración en el espacio recíproco se utilizaron 5000 puntos k dentro de la primer zona de Brillouin. El radio de muffin-tin se tomó de 2.4 u.a. tanto para Rh como para Pd, mientras que el producto del radio de muffin-tin, R_{MT} , y el vector máximo en el espacio recíproco, k_{max} , se estableció igual a 10. El valor máximo de l para las ondas dentro de las esferas atómicas, l_{max} , y el mayor G en la expansión de Fourier de la carga, G_{max} , se consideraron iguales a 12 y 24, respectivamente. El criterio para obtener convergencia en los cálculos SCF se tomó como 0.0001 en las diferencias de carga de dos iteraciones sucesivas.

Estos cálculos de primeros principios se realizaron para las estructuras siguientes:

- (a) Rh y Pd puros, ambos en la estructura cúbica centrada en las caras, y para los valores del parámetro de red a mostrados en las figuras 5.2(a) y 5.2(b);
- (b) Rh₃Pd como una red cúbica simple con átomos de Rh en $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, átomos de Pd en $(0,0,0)$, y para el rango del parámetro de red a mostrado en la figura 5.2(c);
- (c) RhPd₃ con la misma estructura que Rh₃Pd para los valores del parámetro de red a mostrados en la figura 5.2(d);
- (d) RhPd como una red tetragonal con átomos de Rh en $(0,0,0)$ y átomos de Pd en $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

Las parábolas aproximadas para las configuraciones de RhPd mostradas en la figura 5.3(a) corresponden, de izquierda a derecha, a valores de c de 3.7 a 4.0 Å en pasos de 0.1 Å. Dentro de cada parábola las configuraciones mostradas corresponden a valores de a desde 2.6 a 3.2 Å en pasos de 0.2 Å;

(e) RhPd como una red tetragonal con átomos de Rh en $(0,0,0)$ y $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right)$, y átomos de Pd en $\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$ y $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right)$. Las configuraciones mostradas en la figura 5.3(b) corresponden a valores de c desde 7.4 a 7.8 Å en pasos de 0.2 Å con valores de a dentro de cada parábola entre 2.6 y 3.2 Å, otra vez en pasos de 0.2 Å. Esto corresponde a una supercelda del tipo descrita en (d) pero con un par de átomos de Rh y Pd intercambiados. Esta estructura es introducida para permitir el muestreo de configuraciones con menos simetría que aquellas en (d).



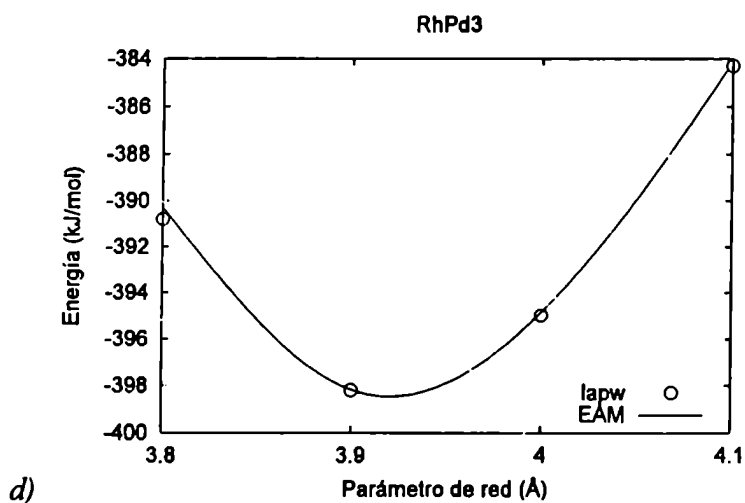
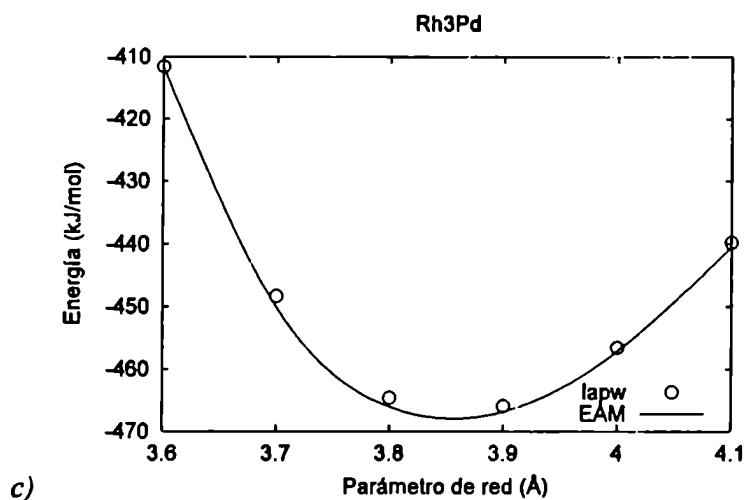
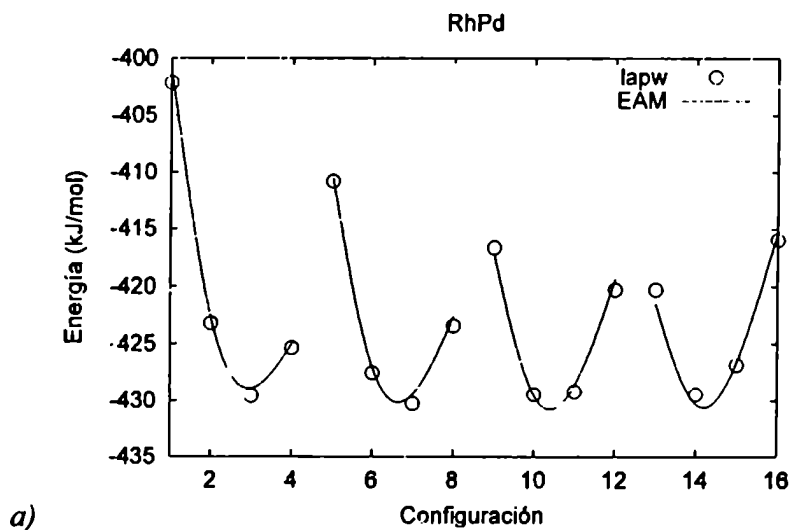
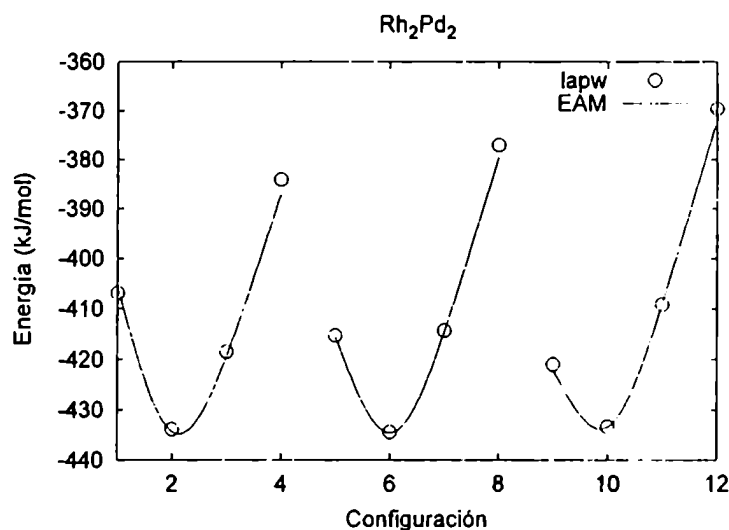


Figura 5.2. Energía vs. parámetro de red para (a) Rh, (b) Pd, (c) Rh₃Pd y (d) RhPd₃, de los cálculos LAPW, y el potencial EAM resultante.





b)

Figura 5.3. Energía para un rango de configuraciones de (a) RhPd tetragonal y (b) la celda tetragonal con 4 átomos por celda unitaria (Rh_2Pd_2) descrita en el texto, de cálculos LAPW y el potencial EAM resultante. Para las coordenadas atómicas ver puntos (c) y (d) en la lista en el texto para partes (a) y (b), respectivamente. Cada configuración corresponde a valores diferentes de los parámetros de a y c, como se explica en el texto.

Como puede observarse en las figuras 5.2 y 5.3 las hipersuperficies de energía obtenidas del potencial ajustado reproducen muy bien los resultados *ab initio*. Todos los parámetros del potencial se muestran agrupados en la tabla 5.1.

i/j	A_j (eV)	σ_j (Å)	C_j (eV)	D_j	ξ_j (Å)
Rh	26294.5	0.246062	1.0	7119.18	0.373618
Pd	129054	0.208140	0.757357	1620.58	0.453342
Rh-Pd	27060.4	0.241988			

Tabla 5.1. Parámetros del potencial, obtenidos ajustando hipersuperficies de energía *ab initio*, usados en este capítulo.

Los cálculos *ab initio* utilizados para parametrizar el modelo propuesto en este capítulo, se han mostrado en el trabajo de Marquez y col. (2003).

Para simular el sólido desordenado RhPd utilizamos celdas unitarias cúbicas conteniendo 32 átomos y cuyas posiciones se tomaron como en una red cúbica centrada en las caras. Generamos un conjunto de k configuraciones, en cada una de las cuales la ubicación de

los 16 átomos de Rh (o Pd) dentro de la celda unitaria fue elegida al azar. A cada temperatura llevamos a cabo una optimización dinámica completa de la estructura de cada configuración., calculando al mismo tiempo varias propiedades termodinámicas tales como la energía de Gibbs, G_k , la entalpía, H_k y la entropía, S_k . El promedio de un observable del ensamble, la entalpía, por ejemplo, lo calculamos como:

$$H = \frac{\sum_k^K H_k \exp(-\beta G_k)}{\sum_k^K \exp(-\beta G_k)} \quad (5-69)$$

mientras que el promedio de la energía de Gibbs del ensamble lo evaluamos como:

$$G = -k_B T \ln K - k_B T \ln \left(\sum_k^K \exp(-\beta G_k) / K \right) \quad (5-70)$$

donde K es el número total de configuraciones posibles para la supercelda considerada. Debido a que en general no es posible realizar las sumas en las ecuaciones (5-69) y (5-70) sobre todas las configuraciones, ellas son efectuadas sobre un subconjunto K' . Consistentemente, el denominador K en la ecuación (5-70) es reemplazado por K' . El primer término de la ecuación (5-70) representa la contribución ideal mientras el segundo término es la desviación de la idealidad.

Con tan sólo 200 configuraciones usadas en el promedio del ensamble, obtuvimos una convergencia para el valor de G a 1000 K mejor que 0.01kJ/mol. A otras temperaturas encontramos convergencias similares. Todos los promedios sucesivos que presentamos aquí fueron hechos usando 1000 configuraciones, lo cual nos asegura una muy buena convergencia en los valores obtenidos.

De los resultados de las optimizaciones sobre un amplio rango de temperaturas, se obtuvimos la figura 5.4 que muestra la dependencia con la temperatura de la entalpía, la entropía (como el producto TS) y la energía libre del sólido desordenado RhPd. Otra vez usando una celda de simulación con 32 átomos, es directo calcular G , H y S para los metales puros sobre el mismo rango de temperaturas y así determinar los valores correspondientes de ΔG_{mez} , ΔH_{mez} y ΔS_{mez} , los cuales mostramos en la figura 5.5. Observamos que los valores absolutos de las cantidades en la figura 5.4 son del orden de varios cientos de kJ mol^{-1} , mientras que los potenciales termodinámicos de mezcla en la figura 5.5 son más pequeños por dos órdenes de magnitud. La ΔH_{mez} crece ligeramente con la temperatura.

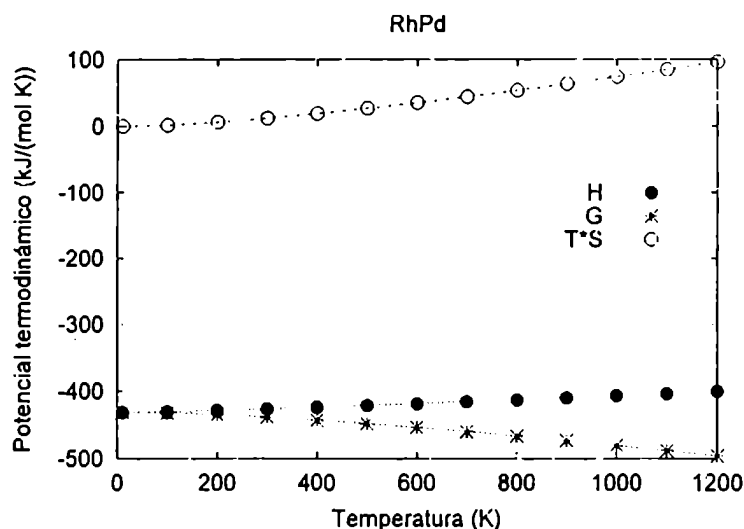


Figura 5.4: Entalpía, entropía (como el producto TS) y energía de Gibbs del sólido desordenado RhPd como función de la temperatura.

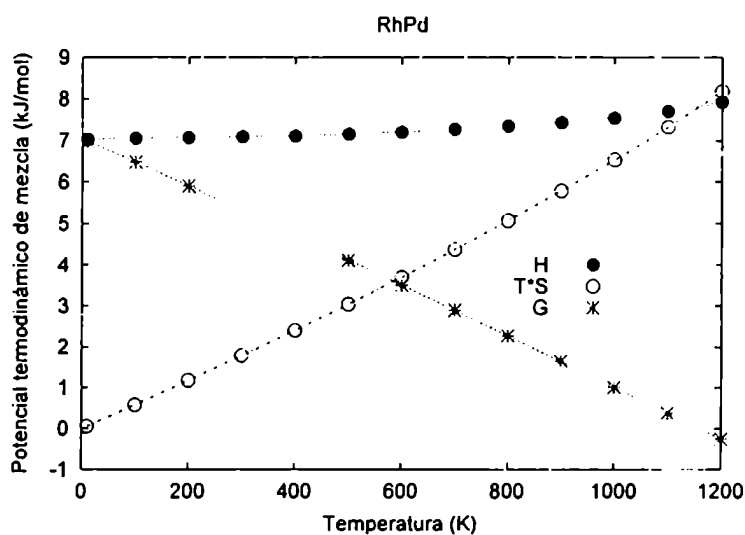


Figura 5.5. Entalpía, entropía y energía de Gibbs de mezcla del sólido desordenado RhPd como función de la temperatura, calculadas con el presente modelo.

El valor de ΔG_{mez} se vuelve negativo a ≈ 1100 K la cual es por supuesto una condición necesaria pero no suficiente para la formación de una solución sólida. Minimizaciones análogas de la energía libre sobre un rango de composiciones permitiría calcular el diagrama de fases. A más bajas temperaturas, la ΔS_{mez} es menor que el valor ideal mientras que a 1200 K es más grande que el valor ideal por más de $1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\approx 17\%$). Es importante también señalar que la ΔS_{mez} que calculamos incluye tanto los términos configuracionales como vibracionales. Los últimos suelen ser frecuentemente despreciados.

Las contribuciones vibracionales a las propiedades termodinámicas de mezcla pueden ser estimadas cuantitativamente comparando los resultados obtenidos de optimizaciones dinámicas completas con aquellos calculados usando optimizaciones en el límite estático de cada configuración y reemplazando G_k en las ecuaciones (5-69) y (5-70) por la entalpía estática $H_{k(\text{est})}$. Este procedimiento nos condujo a valores de $\Delta S_{\text{mez}} \approx 5.3 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, que son $\approx 77\%$ del valor total a esta temperatura. Las contribuciones vibracionales a la entalpía de mezcla son más pequeñas.

5.5 Conclusiones

En este capítulo hemos propuesto un método para el cálculo de la energía libre de sólidos metálicos y sus derivadas analíticas con respecto a deformaciones arbitrarias usando un modelo de potencial de muchos cuerpos junto con estática y dinámica de redes cuasiarmónica. No hemos hecho aproximaciones que desprecien el acoplamiento de vibraciones de átomos en sitios diferentes como sí se hace en la aproximación armónica local. Hemos desarrollado y dado las expresiones detalladas para el EAM y hemos escrito un programa de computación para este propósito.

La minimización directa de la energía libre con el método aquí propuesto es rápida y precisa. Para esto encontramos que es fundamental reordenar las expresiones complejas de las derivadas, identificando términos comunes y aplicando fórmulas recursivas. En total, todos los cálculos descritos en este capítulo tardan solamente unas pocas horas en una PC moderna típica. El aumento del número de configuraciones muestreadas por un orden de magnitud sería directo, y así estos nuevos métodos pueden ser realmente aplicados a ejemplos mucho más complejos que los mostrados en este estudio. Las expresiones presentadas aquí constituyen también un primer paso esencial hacia la implementación de modelos más elaborados tales como el método del átomo embebido modificado (MEAM).

Como aplicación examinamos la termodinámica de RhPd sólido desordenado. Determinamos la energía libre directamente a partir de minimizaciones estructurales dinámicas completas considerando un número de configuraciones elegidas aleatoriamente, seguidas por promedios termodinámicos. Esta aproximación es particularmente útil para cantidades tales como las contribuciones vibracionales a la entropía de mezcla. Los valores de ΔG_{mez} para RhPd coinciden bastante bien con aquellos obtenidos de cálculos de MC mediante el ensamble semigrand canónico (Marquez, y col., 2003), alcanzados con el mismo conjunto de potenciales que aquellos usados aquí. La disponibilidad de los datos de MC fue una razón importante para la elección del sistema a estudiar. En el capítulo 8 daremos un examen cuidadoso de la convergencia de diferentes propiedades termodinámicas con el tamaño de la celda y con el número de configuraciones junto con el cálculo completo del diagrama de fases del sistema Rh-Pd.

Capítulo 6

MÉTODOS DE MONTE CARLO: MÉTODO DEL ÁTOMO EMBEBIDO

6.1 Introducción

Actualmente se encuentran disponibles varios códigos para realizar simulaciones de Monte Carlo tanto en los ensambles NVT como NPT. Incluso existen varios programas comerciales que permiten llevar a cabo estas simulaciones. Sin embargo, estos programas no suelen ser adecuados para el estudio de sólidos. Por un lado, el uso del EAM es aún lo suficientemente nuevo como para que no exista una buena disponibilidad de códigos que permitan usar este modelo. Otro factor más limitante aún es que para el estudio de sólidos suele ser necesario utilizar celdas de simulación que reflejen la estructura del cristal. Así, por ejemplo, suele ser necesario considerar redes tetragonales, ortorrómbicas e incluso de menor simetría. La teoría asociado con estos casos no es tan directa y el desarrollo y prueba de los programas correspondientes es una tarea que requiere de una gran inversión.

En este capítulo describimos como desarrollamos e implementamos un código de Monte Carlo para el estudio de metales y aleaciones usando como potenciales el método del átomo embebido. En una primera etapa desarrollamos los códigos para llevar a cabo simulaciones en los ensambles NVT y NPT. Sin embargo, estas simulaciones no permiten muestrear *diferentes* configuraciones. Los sólidos suelen quedar “atrapados” en la configuración inicial; los movimientos atómicos no suelen ser lo suficientemente grandes como para permitir el intercambio de átomos de distinto tipo, algo crucial para el modelado de aleaciones desordenadas. Esto nos motivó a desarrollar el método MCX, similar al NPT pero donde además de cambios en las posiciones de las partículas y variaciones en los parámetros de red también se permite el intercambio de las posiciones de partículas de distinto tipo, usando siempre el algoritmo de Metrópolis.

Como mostramos al final de este capítulo, el uso de la nueva técnica que proponemos (las simulaciones XPT) permiten simular satisfactoriamente aleaciones desordenadas. Como ejemplo de la metodología mostramos la transición del estado ordenado al desordenado del compuesto CuAu. En el capítulo 7 estudiaremos el sistema Cu-Au más en detalle en tanto que en el capítulo 8 extenderemos nuevamente los métodos de Monte Carlo para calcular potenciales químicos, utilizando para esto el ensamble semigrand canónico.

6.2 Simulaciones NVT

Como ya explicamos en la sección 2.8.1, si se mantienen constantes el número N de partículas de un sistema, su volumen V y la temperatura T (simulación NVT o ensamble canónico), los valores $\langle O \rangle$ de varias propiedades macroscópicas en el equilibrio (propiedades mecánicas) pueden calcularse según la termodinámica estadística clásica por promedios del tipo:

$$\langle O \rangle = \int O(\mathbf{X}) \rho(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \quad (6-1)$$

siendo:

$$\rho(\mathbf{X}) = \frac{\exp[-U(\mathbf{X})/k_B T]}{\int \exp[-U(\mathbf{X})/k_B T] d\mathbf{X}} \quad (6-2)$$

en la cual $\rho(\mathbf{X})$ es la probabilidad promediada de Boltzmann (o densidad de probabilidad en el equilibrio) y \mathbf{X} representa un estado microscópico posible del sistema definido por las coordenadas y momentos de todas las partículas del mismo. Cada valor de \mathbf{X} representa un punto en el espacio de las fases de dimensión $6N$. $O(\mathbf{X})$ representa el valor "instantáneo" de la propiedad $\langle O \rangle$ en el estado \mathbf{X} ; $U(\mathbf{X})$ es el valor correspondiente a la energía interna. En las simulaciones NVT clásicas de Monte Carlo se busca aproximar la integral en la ecuación (6-1) por una suma sobre un número finito de estados \mathbf{X} , los cuales se eligen aleatoriamente sin que haya necesariamente una conexión física entre ellos, imponiendo como única restricción que la frecuencia de aparición de cada estado en dicha suma esté de acuerdo con la densidad de probabilidad en el equilibrio (ecuación (6-2)).

Las propiedades que obtenemos con el ensamble canónico son la energía interna U y la capacidad calorífica a volumen constante C_V . El cálculo de estas dos magnitudes aproximando la ecuación (6-1), se puede considerar como la suma de dos contribuciones: una cinética y otra potencial o configuracional. El procedimiento de Monte Carlo consiste en el cálculo de la contribución configuracional; la componente cinética la obtenemos analíticamente en forma exacta y la sumamos al final del cálculo a la contribución configuracional. De esta manera los estados \mathbf{X} que utilizamos para aproximar la integral en la ecuación (6-1) dependen únicamente de las coordenadas de los átomos del sólido (configuraciones). La parte básica de la simulación NVT consiste en una serie de pasos sucesivos o iteraciones, en cada uno de los cuales se genera mediante un procedimiento aleatorio una nueva configuración a partir de aquella del paso anterior. La nueva

configuración es aceptada o rechazada según el algoritmo de Metropolis (ecuación (2-96)). Si es aceptada se calculan los valores “instantáneos” de la energía interna $U(\mathbf{X})$ y de $U(\mathbf{X})^2$ en la nueva configuración, y éstos se suman a los valores de ambos acumulados hasta el paso anterior. Si el cambio es rechazado se retorna el sistema a la configuración anterior y se continúa con el paso siguiente. Al final de cada iteración se dividen los valores acumulados de $U(\mathbf{X})$ y de $U(\mathbf{X})^2$ por el número de pasos realizados hasta ese momento, para hallar los respectivos promedios. El promedio de $U(\mathbf{X})$ representa el valor de la contribución configuracional a la energía interna U hasta esa iteración. Con esta última y con el promedio de $U(\mathbf{X})^2$ se calcula la contribución configuracional a C_v (ecuaciones (2-113) y (2-114)). Cuando el programa termina de realizar todos los pasos pedidos suma las contribuciones cinéticas a la energía interna y a la capacidad calorífica para obtener los valores totales. El procedimiento de cálculo se divide en una fase de equilibración y una de producción, formada cada una de ellas por un determinado número de pasos.

En las simulaciones *NVT* la configuración del sistema sólo puede modificarse mediante desplazamientos de los átomos. En las versiones de Monte Carlo que usamos para este trabajo decidimos desplazar un solo átomo en cada paso del procedimiento. Para asegurar que el cambio sea aleatorio elegimos el índice del átomo que vamos a modificar mediante la expresión:

$$I = \text{INT}(\text{NSL} * \text{RAN2}(\text{IDUM})) + 1$$

siendo *NSL* el número total de átomos del sistema, y *RAN2* una función de biblioteca que genera un número aleatorio en forma uniforme dentro del intervalo (0,1). Usando el mismo criterio anterior, determinamos las nuevas coordenadas del átomo en la forma:

$$\text{BASISR}(I, 1) = \text{XOLD} + (2.0\text{D0} * \text{RAN2}(\text{IDUM}) - 1.0\text{D0}) * \text{MAXMOT}$$

donde *XOLD* y *BASISR* son las coordenadas cristalográficas del átomo *i* en las posiciones iniciales y finales, respectivamente, y *MAXMOT* representa el máximo desplazamiento permitido. De esta manera aseguramos que las coordenadas cristalográficas varíen con igual probabilidad dentro del intervalo (-*MAXMOT*, *MAXMOT*) en ambos sentidos. A *MAXMOT* se le asigna un valor inicial al comienzo de la simulación, el que luego puede ser cambiado durante la fase de equilibración. Definimos la razón de aceptación como

$$\text{RATMOT} = \text{DBLE}(\text{ACCMOT} / \text{ATTMOT})$$

donde *ATTMOT* es el número de intentos realizados y *ACCMOT* el de aceptados. El programa verifica que a lo largo de toda la corrida, la proporción de cambios aceptados

respecto del total de intentados se mantenga dentro de ciertos límites; en caso contrario durante la fase de equilibración se modifica automáticamente la variable MAXMOT.

A continuación mostramos los resultados de una corrida de Monte Carlo en la simulación *NVT*, para el metal Au a la temperatura de 500 K. En estos cálculos realizamos 10^6 iteraciones para la fase de equilibración y el mismo número para la de producción. En la figura 6.1 mostramos la variación de la razón de aceptación RATMOT durante la corrida. Hemos intentado fijar el valor de RATMOT en 0.3 durante la fase de equilibración modificando para ello cuando fuese necesario la variable MAXMOT. Ello explica las oscilaciones pequeñas del valor de RATMOT alrededor del valor medio de 0.3, especialmente a partir de las 10^6 iteraciones cuando comienza la fase de producción. El gráfico correspondiente para MAXMOT, el máximo desplazamiento permitido para un átomo, lo presentamos en la figura 6.2. Como explicamos antes, modificamos dicha variable únicamente durante los pasos de equilibración de acuerdo con la razón de aceptación; pero luego la mantenemos constante.

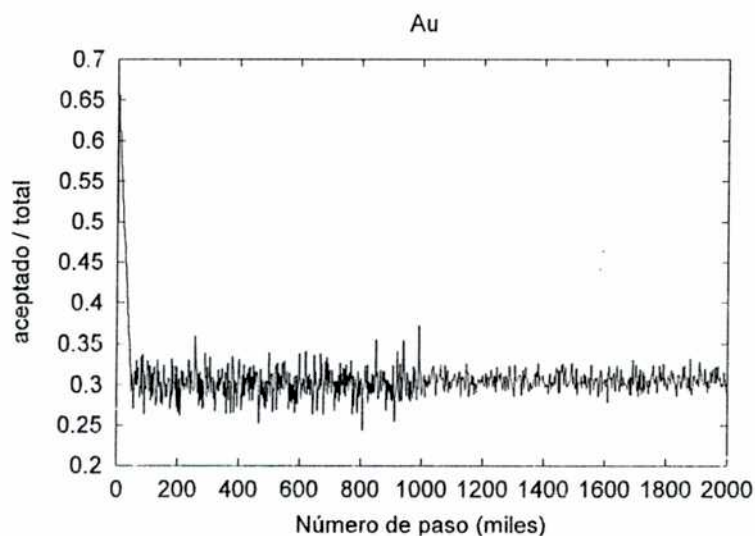


Figura 6.1. Razón de aceptación en función del número de pasos para una simulación de Au puro a 500 K.

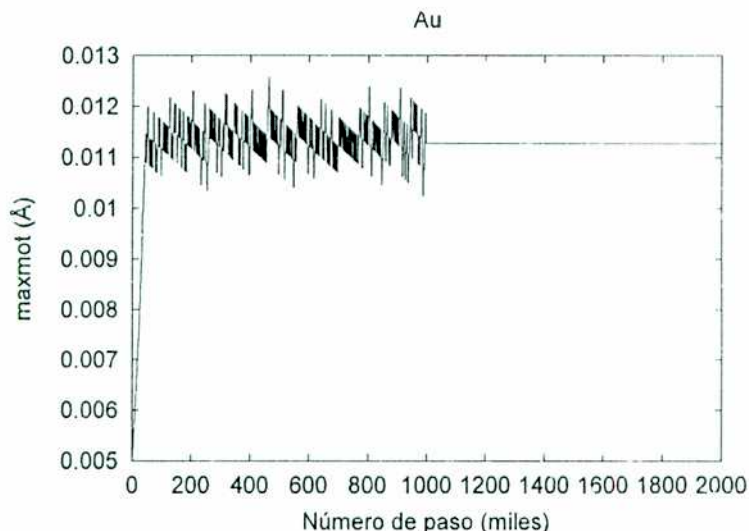


Figura 6.2. Máxima distancia de desplazamiento atómico permitida maxmot en función del número de pasos o iteraciones para la misma simulación de la figura 6.1

En la figura 6.3 mostramos los valores calculados de las energías “instantáneas” de cada configuración generada en función del número de iteraciones. Allí también graficamos los resultados obtenidos promediando las energías “instantáneas” de todas las configuraciones hasta un dado número de pasos. Como podemos observar, al comienzo de la simulación, tanto los valores “instantáneos” como los promedios de la energía aumentan al crecer la cantidad de iteraciones realizadas desde valores relativamente bajos. Al avanzar la fase de equilibración los valores promedio se estabilizan en tanto que los “instantáneos” presentan un comportamiento oscilante en torno a aquellos. Con el inicio de la fase de producción los promedios cambian a un nuevo valor, pero esta vez con una convergencia más rápida.

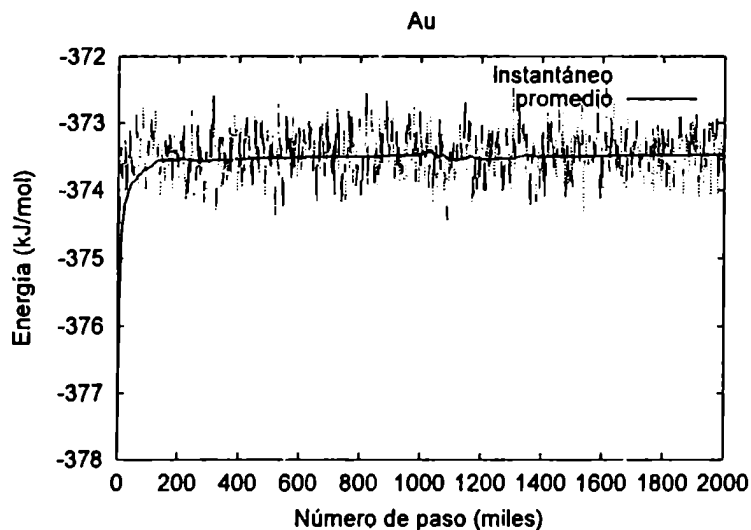


Figura 6.3. Variación de las energías "instantáneas" de cada configuración y sus promedios, en función del número de pasos.

En la figura 6.4 mostramos el cambio en la capacidad calorífica C_V con el avance de la simulación. Análogamente al comportamiento de las energías promedio de cuyos valores depende la capacidad calorífica calculada, observamos que esta última tiende a un valor constante al terminar la fase de equilibración el cual se modifica durante la fase de producción hacia un nuevo valor. El salto alrededor de los 10^6 pasos es más pronunciado que en la figura 6.3, mostrando la importancia de descartar los pasos utilizados en la etapa de equilibración.

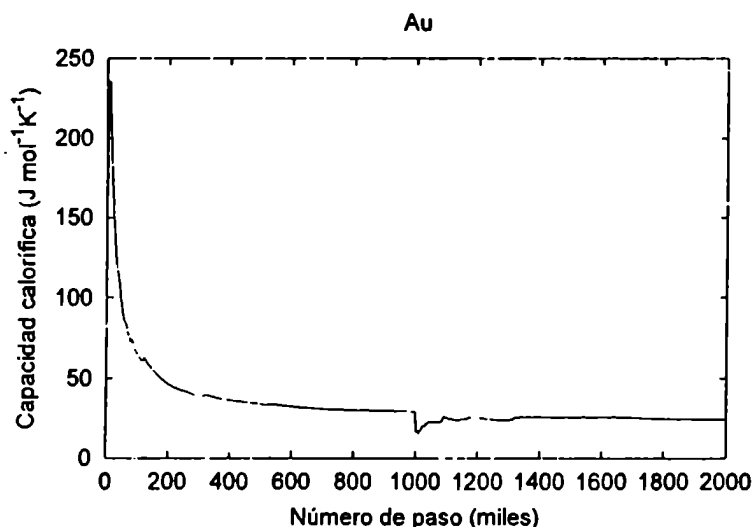


Figura 6.4. Capacidad calorífica a volumen constante en función del número de pasos.

6.3 Simulaciones NPT: celdas unitarias generales

En las simulaciones con técnicas de Monte Carlo es muy común el empleo del ensamble isotérmico-isobárico (*NPT*), debido a que la mayor parte de los experimentos reales se efectúan bajo condiciones de presión y temperatura controladas. El cálculo de propiedades macroscópicas en este ensamble (ver sección 2.8.2) requiere evaluar integrales del tipo:

$$\langle O \rangle = \int O(\mathbf{X}, V) \rho(\mathbf{X}, V) d\mathbf{X} dV \quad (6-3)$$

donde la densidad de probabilidad está dada por:

$$\rho(\mathbf{X}, V) = \frac{\exp[-H(\mathbf{X}, V)/k_B T]}{\int \exp[-H(\mathbf{X}, V)/k_B T] d\mathbf{X} dV} \quad (6-4)$$

y la entalpía “instantánea” mediante la ecuación:

$$H(\mathbf{X}, V) = U(\mathbf{X}) + PV(\mathbf{X}) \quad (6-5)$$

El procedimiento de cálculo en el ensamble *NPT* es similar al descrito en la sección anterior para el ensamble canónico, con la diferencia de que además de desplazamientos de los átomos pueden ocurrir modificaciones del volumen del sistema. Las variaciones del volumen pueden expresarse en función de cambios en las constantes de la red de Bravais subyacente del cristal. En el caso más general existen seis parámetros de red que pueden ser modificados: los tres lados de la celda unitaria, a , b y c ; y los tres ángulos que forman entre sí los vectores primitivos α , β y γ . Todos los tipos de cambios posibles, sea la variación en las posiciones de los átomos o en los parámetros de red. Para decidir que parámetro de red modificar de acuerdo a la red de Bravais del cristal, utilizamos el siguiente algoritmo:

```

IF (BRAVAI(1:1).EQ.'C') THEN
  JR=1
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'T') THEN
  JR=INT(2*RAN2(IDUM))+1
  IF (JR.EQ.2) JR=3
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'H') THEN
  JR=INT(2*RAN2(IDUM))+1
  IF (JR.EQ.2) JR=3
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'O') THEN
  JR=INT(3*RAN2(IDUM))+1
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'M') THEN
  JR=INT(4*RAN2(IDUM))+1
  IF (JR.EQ.4) JR=5
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'A') THEN
  JR=INT(6*RAN2(IDUM))+1

```

```
ENDIF
```

siendo JR el índice del parámetro elegido. BRAVAI(1:1) indica el tipo de red de Bravais (Cubica, Tetragonal, Hexagonal, Ortorómbica, Monoclínica o Anórtica). Luego se calcula la variable DELTA mediante la sentencia:

$$\text{DELTA} = (2.0d0 * \text{RAN2}(\text{IDUM}) - 1.0d0) * \text{MAXDIS}$$

Posteriormente el valor de DELTA obtenido es utilizado para modificar el parámetro elegido según:

```
IF (BRAVAI(1:1).EQ.'C') THEN
  CELNEW(1)=CELOLD(1)*EXP(-DELTA/3)
  CELNEW(2)=CELNEW(1)
  CELNEW(3)=CELNEW(1)
ELSE IF (BRAVAI(1:1)).EQ.'T') THEN
  IF (JR.EQ.1) THEN
    CELNEW(1)=CELOLD(1)*EXP(-DELTA/2)
    CELNEW(2)=CELNEW(1)
    CELNEW(3)=CELOLD(3)
  ELSE IF (JR.EQ.3) THEN
    CELNEW(1)=CELOLD(1)
    CELNEW(2)=CELNEW(1)
    CELNEW(3)=CELOLD(3)*EXP(-DELTA)
  ELSE
    "ERROR"
  ENDIF
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'O') THEN
  IF (JR.EQ.'1') THEN
    CELNEW(1)=CELOLD(1)*EXP(-DELTA)
    CELNEW(2)=CELOLD(2)
    CELNEW(3)=CELOLD(3)
  ELSE IF (JR.EQ.'2') THEN
    CELNEW(1)=CELOLD(1)
    CELNEW(2)=CELOLD(2)*EXP(-DELTA)
    CELNEW(3)=CELOLD(3)
  ELSE IF (JR.EQ.'3') THEN
    CELNEW(1)=CELOLD(1)
    CELNEW(2)=CELOLD(2)
    CELNEW(3)=CELOLD(3)*EXP(-DELTA)
  ELSE
    "ERROR"
  ENDIF
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'H') THEN
  IF (JR.EQ.'1') THEN
```

```

        CELNEW(1)=CELOLD(1)*EXP(-DELTA/2)
        CELNEW(2)=CELNEW(1)
        CELNEW(3)=CELOLD(3)
ELSE IF (JR.EQ.'3') THEN
        CELNEW(1)=CELOLD(1)
        CELNEW(2)=CELOLD(2)
        CELNEW(3)=CELOLD(3)*EXP(-DELTA)
ELSE
        "ERROR"
ENDIF
ELSE IF (BRAVAI(1:1).EQ.'M') THEN
Etc...

```

El volumen se obtiene como:

$$VOLNEW=VOLOLD*EXP(-DELTA)$$

siendo VOLNEW y VOLOLD los volúmenes iniciales y finales, respectivamente.

Las simulaciones *NPT* permiten obtener la entalpía H , la capacidad calorífica a presión constante C_p , la expansión térmica, la compresibilidad isotérmica y los parámetros de red. Para determinar el valor de la entalpía se sigue un procedimiento análogo al cálculo de la energía interna en el ensamble canónico. En cada paso de la simulación se calculan los valores “instantáneos” de la energía interna y el volumen, los que se acumulan en sendas variables para obtener los promedios al final de cada paso. La capacidad calorífica C_p se calcula a partir de los valores promedios de las entalpías “instantáneas” $H(\mathbf{X})$ y de sus cuadrados $H(\mathbf{X})^2$, mediante la ecuación (2-117). Para determinar la expansión térmica es necesario conocer los productos “instantáneos” $V(\mathbf{X})H(\mathbf{X})$ en cada iteración (ver ecuación (2-118)). El cálculo de la compresibilidad isotérmica requiere de los volúmenes “instantáneos” $V(\mathbf{X})$, de acuerdo a la ecuación (2-116).

En el transcurso de la fase de equilibración del sistema, se controla el máximo desplazamiento posible para los átomos, y los máximos cambios admitidos en los parámetros de red, para lo cual se tiene en cuenta la razón de aceptación para los movimientos atómicos ya descrita en la simulación *NVT*, y se definen además para los cambios en los parámetros de red las razones

$$RATDIS(I)=DBLE(ACCDIS(I))/ATTDIS(I)$$

siendo I el índice del parámetro.

Como ejemplo mostramos las curvas que obtuvimos con nuestro programa para el cálculo de algunas propiedades del metal Au de estructura FCC y por lo tanto con un único

parámetro de red a , con este ensamble, en función del número de pasos. En la figura 6.5 mostramos los valores de la razón de aceptación en función del número de pasos. Se observa un comportamiento muy oscilante. Algo similar ocurre en la figura 6.6, ya que los valores de MAXDIS y RATDIS están relacionados; se suele fijar ajustar MAXDIS de manera de obtener un valor de RATDIS de aproximadamente 0.3 Este ajuste es realizado por el programa en forma automática.

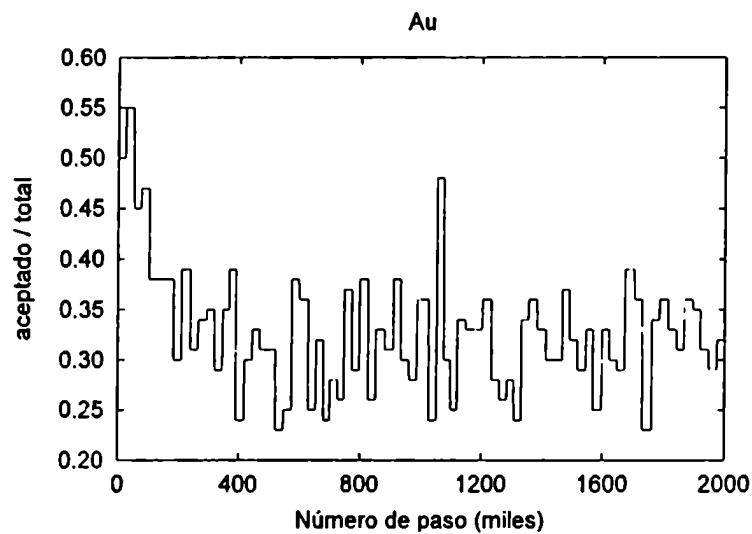


Figura 6.5. Razón de aceptación para cambios de volumen en una simulación NPT de Au a 500 K.

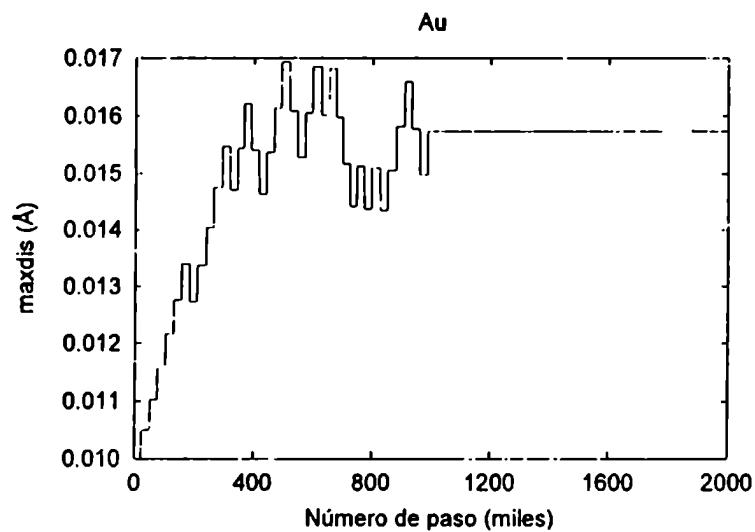


Figura 6.6. Variación del máximo desplazamiento permitido en los cambios de volumen en una simulación NPT.s.

Es importante notar que los cambios en los parámetros de red a son llevados a cabo de manera tal de muestrear muestrear uniformemente el espacio de los volúmenes.

En los gráficos de volumen V (figura 6.7), de entalpía H (figura 6.8) y de capacidad calorífica C_V (figura 6.9) observamos que los valores promedio tienden a valores constantes al avanzar la simulación. En cuanto a los valores “instantáneos” muestran una desviación oscilante frente a cada promedio.

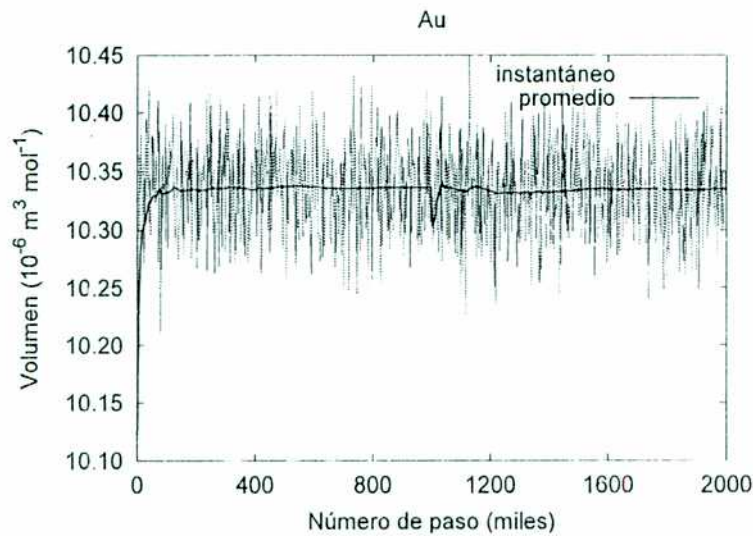


Figura 6.7 Variación del volumen “instantáneo” y promedio en función del número de pasos.

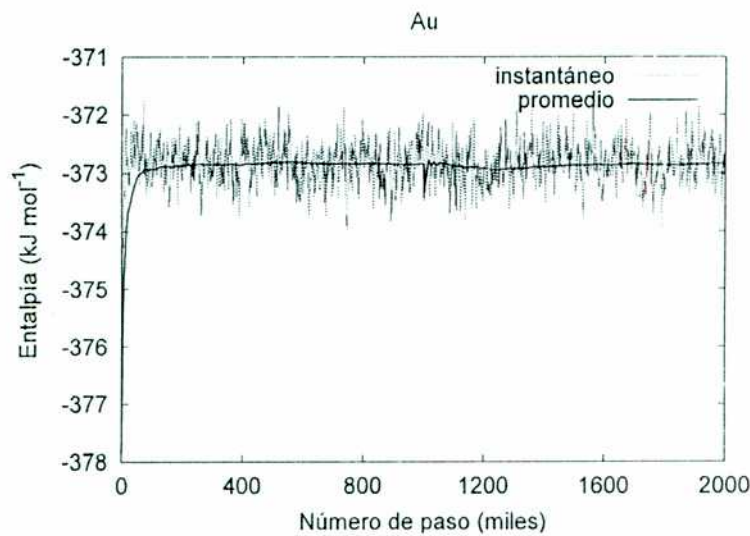


Figura 6.8. Entalpías “instantáneas” y promedios en función del número de pasos

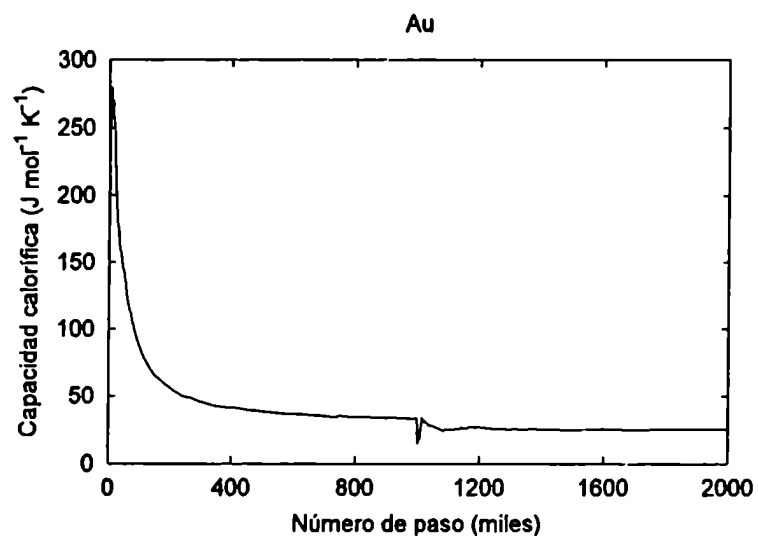


Figura 6.9. Capacidad calorífica presión constante en función del número de pasos.

6.4 Simulaciones XPT: sólidos desordenados

En este capítulo se proponemos un nuevo tipo de simulación, que llamamos *XPT*, en el cual se mantienen constantes el número de átomos, la temperatura y la presión del sistema, permite el intercambio de partículas de diferente tipo. Ahora existen tres formas posibles de cambiar la configuración del sistema: un desplazamiento atómico, la deformación de un parámetro de la red, o el intercambio entre las coordenadas de dos átomos. Los algoritmos para mover un átomo o modificar el volumen son los mismos que para las simulaciones *NPT*. Por otro lado, para generar un intercambio de átomos elegimos los índices de los mismos según el procedimiento:

```
I=INT (RAN2 ( IDUM) *NSI.) +1
```

```
J=INT (RAN2 ( IDUM) *NSL) +1
```

Como sólo aceptamos intercambiar átomos químicamente diferentes, usamos a continuación un bloque IF para determinar si lo son e intercambiar sus coordenadas:

```
IF (TYPE(I) .NE. TYPE(J)) THEN
```

```
  Se intercambian las coordenadas de los átomos i y j
```

```
ENDIF
```

Los algoritmos restantes son análogos a los que empleamos en la simulación *NPT*, pudiéndose calcular las mismas propiedades que en dicho ensamble.

La simulación del ensamble XPT tiene una importante aplicación cuando se estudian transiciones de fase entre los estados ordenado y desordenados de un sólido. Las superceldas para las configuraciones desordenadas de un cristal se diferencian básicamente de las del estado ordenado, en el hecho de que las posiciones de los átomos han cambiado aleatoriamente. Si se permiten únicamente desplazamientos atómicos y distorsiones de la celda unitaria durante la simulación, es posible estudiar por ejemplo metales puros o aleaciones ordenadas, pero el ordenamiento de estas últimas es mantenido a temperaturas mucho más altas que las temperaturas de transición observadas experimentalmente. Si en cambio se intentan intercambios de partículas al azar como en el ensamble XPT, se alcanza un mejor muestreo de las configuraciones del sistema. Para ilustrar las ventajas de este nuevo método, en la figura 6.10 mostramos los resultados de simulaciones NPT y XPT para el compuesto CuAu. A bajas temperaturas este tiene una estructura ordenada con una red tetragonal. A altas temperaturas todos los sitios de la red se hacen igualmente probables y el compuesto se transforma a una fase desordenada de estructura cúbica. Como podemos observar las simulaciones NPT “congelan” la estructura de partida manteniendo la estructura tetragonal hasta temperaturas muy por encima de la temperatura de transición. En cambio con

las simulaciones XPT, se pueden apreciar fácilmente la transición hacia la fase cúbica desordenada.

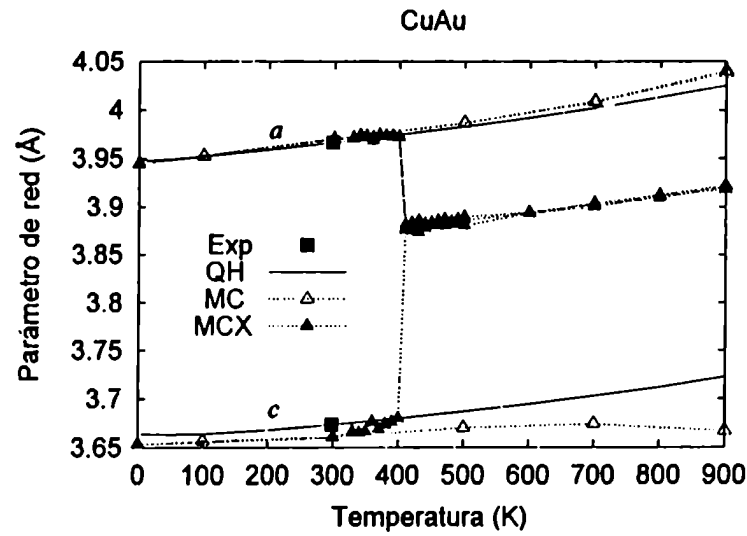


Figura 6.10. CuAu: parámetros de red versus la temperatura. Los rótulos Exp, QH, MC y MCX se refieren a los datos experimentales, y los resultados de los cálculos de dinámica de red cuasiarmónica y simulaciones de Monte Carlo con y sin intercambio de átomos de diferente tipo, respectivamente.

6.5 Discusión: el programa MCE

El formalismo y metodología que desarrollamos en las secciones anteriores lo codificamos en el programa MCE. Este programa, escrito en lenguaje Fortran usa un archivo de entrada muy similar al del programa de dinámica de redes Eamld que mostraremos en detalle en el capítulo 9 y por lo tanto no lo repetiremos aquí. Este programa permite llevar a cabo simulaciones de Monte Carlo usando potenciales del tipo EAM con celdas unitarias de varios cientos de átomos, aún en computadoras modestas.

El programa permite considerar tanto potenciales analíticos como tabulados para los potenciales de dos cuerpos, las densidades electrónicas y las funciones de embedding. A su vez permite llevar a cabo simulaciones NVT, NPT y XPT a distintas temperaturas y presiones. Entre las propiedades calculadas figuran las propiedades mecánicas de evaluación directa como la energía o la entalpía, el volumen o los parámetros de red, como así también aquellas derivadas de las fluctuaciones de éstas como las capacidades caloríficas a volumen y presión constantes, la compresibilidad y la expansión térmica.

En la dirección <http://quimica.unp.edu.ar/eamld/mce> se pueden encontrar más detalles sobre el programa que desarrollamos, el cual es ofrecido a los interesados que lo solicitan y que ya ha sido distribuido a varios grupos de investigación.

Capítulo 7

TRANSICIONES ORDEN DESORDEN: ALEACIONES CU-AU

7.1 Introducción

En esta parte de la presente tesis estudiamos las aleaciones Cu-Au sobre un amplio rango de temperaturas, utilizando una combinación de dinámica de redes cuasiarmónica (QH) y simulaciones de Monte Carlo (MC) en la aproximación del Método del Átomo Embebido (EAM) ya desarrollado en el capítulo 5. Dichos sólidos constituyen un sistema típico interesante debido a la existencia de tres compuestos intermetálicos Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 a las transiciones inducidas por la temperatura desde el estado ordenado al desordenado y a la capacidad de formar estructuras de superredes termodinámicamente estables. Como consecuencia de esto y para este sistema, se ha estudiado un amplio conjunto de propiedades tanto experimental como teóricamente (Rey Losada y col., 1993; Cleri y Rosato, 1993; Nagel y col., 1995; Polatoglou y Bleris, 1994; Cai y Ye, 1996; Dumez y col., 1994; Wei y col., 1987; Foiles y col., 1986), tanto para fases ordenadas como desordenadas. Sin embargo pocos investigadores han considerado los tres sólidos intermetálicos, a saber Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 usando la misma aproximación teórica e idénticos potenciales interatómicos. Varios autores se han circunscripto a sólo uno de estos compuestos (ver, por ejemplo, Rey Losada y col., 1993; Cleri y Rosato, 1993; Nagel y col., 1995; Polatoglou y Bleris, 1994;), y, debido al origen empírico de los potenciales interatómicos empleados, no hay garantía de que los mismos sean transferibles a los otros compuestos intermetálicos. Además se ha puesto poca atención en el análisis de la estabilidad relativa de los tres sólidos estequiométricos (Cai y Ye, 1996; Dumez y col., 1994; Wei y col., 1987). Por ello en esta tesis estudiamos la estabilidad relativa de los compuestos intermetálicos Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 . Hemos encontrado que los potenciales disponibles en la literatura no son adecuados para este propósito y por eso desarrollamos aquí un nuevo potencial, el cual usamos para estudiar la energética de las fases ordenada y desordenada y las principales características de las transiciones entre ambas.

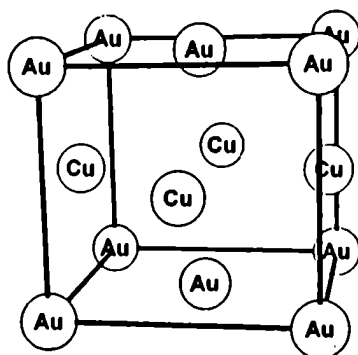
Un potencial comúnmente usado es aquel propuesto por Foiles y colaboradores (1986), cuyos parámetros han sido obtenidos ajustando los resultados de cálculos estáticos a los datos a temperatura ambiente de las constantes elásticas, los parámetros de red, las energías de cohesión y las energías de formación de vacancias de los metales puros, y de los calores de disolución de aleaciones binarias. En consecuencia, cuando este potencial es empleado para calcular estas mismas propiedades a temperaturas finitas, es claro que ellas no reproducirán los datos experimentales a los cuales fueron ajustados, debido al desprecio de los efectos vibracionales durante el procedimiento de ajuste. Otros potenciales, como por ejemplo

aquellos propuestos por Dumez y colaboradores (1994) y por Cai y Ye (1996), han sido parametrizados de manera de reproducir datos a baja temperatura utilizando únicamente cálculos estáticos, y así no toman en cuenta los efectos vibracionales del punto cero. Para hacer los cálculos consistentes, en este trabajo desarrollamos un potencial cuyos parámetros son obtenidos por ajuste con datos experimentales a baja temperatura tomando en cuenta las contribuciones vibracionales. Esto es ahora posible debido a que podemos calcular propiedades termodinámicas y elásticas de aleaciones a temperaturas finitas usando dinámica de redes cuasiarmónica (QH) en una forma muy rápida y eficiente como está implementada en el programa EAMLD (Barrera y de Tandler, 1997). Luego empleamos dinámica de redes (QH) y simulaciones de Monte Carlo (MC) para estudiar las estructuras y energías de aleaciones Cu-Au dentro de un amplio rango de temperaturas. Estudiamos las fases ordenada y desordenada de Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 usando simulaciones de MC a presión y temperatura constantes en las cuales el intercambio explícito de átomos de diferente tipo permite que la transición al estado desordenado ocurra en una cantidad factible de tiempo de cómputo (ver capítulo 6).

Aquí sólo comentamos los trabajos previos que han considerado los tres compuestos intermetálicos, Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 , y modelos atomísticos que son físicamente distintos, despreciando pequeñas diferencias de potenciales de modelos previos debido al uso de esquemas de parametrización ligeramente distintos. Ackland y Vitek (1990) y Vitek y colaboradores (1991) también han propuesto un modelo de potencial para el sistema de aleaciones Cu-Au. Sin embargo, dicho modelo utiliza splines cúbicos para representar el potencial de a pares y por lo tanto no puede ser usado para estudiar la dependencia con la temperatura de los parámetros de red, capacidades caloríficas o espectro de fonones en general, los cuales dependen de derivadas de orden más alto de los potenciales.

En la fase ordenada, la aleación CuAu tiene una estructura tetragonal y consiste de planos alternativos de átomos de Cu y Au perpendiculares al eje c , como se muestra en la figura 7.1. La estructura observada puede ser pensada como una red FCC distorsionada, en la cual el valor experimental de $c/a \approx 0.926$ (Pearson, 1985) es principalmente una consecuencia del diferente tamaño de los átomos de Cu y Au. Aunque Cheong y Laughlin (1984) han mostrado que la estabilidad termodinámica de la fase ordenada de CuAu puede ser significativamente influenciada por esta distorsión de la red tetragonal. Los cálculos preliminares de Cai y Ye (1996) fueron llevados a cabo con $c/a = 1$.

Figura 7.1. Estructura de CuAu en la fase ordenada. En la fase desordenada todas las posiciones de la red son ocupadas al azar por átomos de Cu o Au



7.2 Estabilidad Relativa de los sólidos intermetálicos

En la figura 7.2 mostramos las entalpías de mezcla que calculamos a partir de los resultados de simulaciones atomísticas por diferentes autores (Cai y Ye, 1996; Dumez y col., 1994; Wei y col., 1987; Foiles y col., 1986) junto con los valores experimentales informados por Smith (1976) y extrapolados a $T=0$. Éstos los hemos calculado a partir de los datos publicados de energías de cohesión como:

$$\Delta H_{mez}(Cu_x Au_{1-x}) = H(Cu_x Au_{1-x}) - x H(Cu) - (1-x) H(Au) \tag{7-1}$$

Es claro que el acuerdo de estos cálculos con los valores experimentales no es satisfactorio. En el límite estático, $\Delta H_{mez} = \Delta G_{mez}$ y puede observarse que los cálculos de Cai y Ye y Dumez y colaboradores predicen, en dicho límite, que $CuAu_3$ es inestable con respecto a su disproporción en $CuAu$ y Au , en desacuerdo con lo encontrado experimentalmente. Una conclusión similar surge de los resultados obtenidos de los cálculos de Foiles y colaboradores (Foiles y col., 1986), aunque en este caso la diferencia en energía involucrada es demasiado pequeña para permitir una conclusión definitiva. En esta situación, no es claro si el problema es una limitación de la aproximación estática, de los modelos interatómicos propuestos o del potencial particular utilizado.

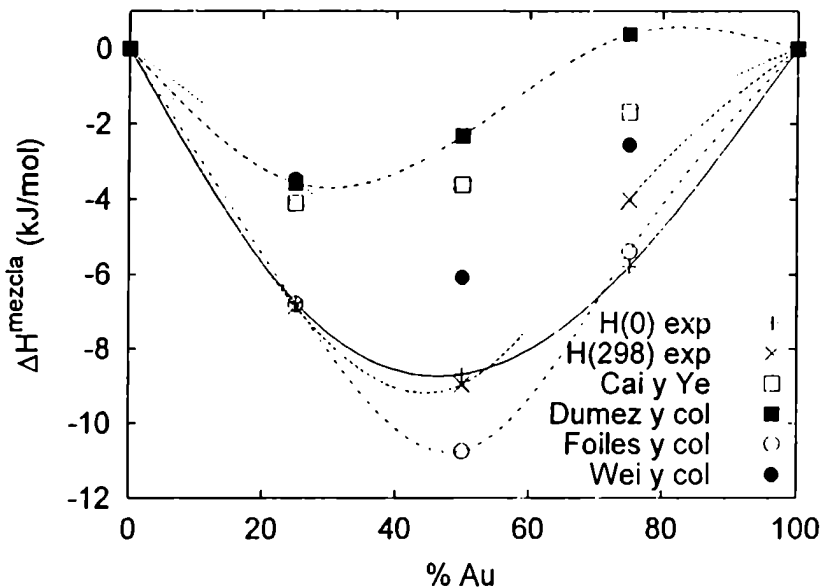


Figura 7.2. Entalpías de mezcla obtenidas de las energías de cohesión estáticas calculadas por Dumez y col. (1994) (cuadrados llenos), Cai y Ye (1996) (cuadrados vacíos), Wei y col. (1987) (círculos llenos), Foiles y col. (1986) (círculos vacíos); y de datos

experimentales (cruces). Las curvas no tienen significado físico y sólo se incluyen como guía.

Wei y colaboradores (1987) han realizado cálculos a partir de primeros principios de las estructuras ordenadas y energías de $\text{Cu}_n\text{Au}_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$). En la tabla 7.1 listamos sus valores calculados para las energías de cohesión de $\text{Cu}_n\text{Au}_{4-n}$. A partir de estos datos podemos calcular el cambio en la energía interna para la reacción



el cual es igual a +1.9 kJ/mol, prediciendo otra vez que CuAu_3 es inestable con respecto a la disproporción en CuAu y Au y en desacuerdo con lo encontrado experimentalmente. La relativa estabilidad de CuAu_3 parecería ser entonces un fuerte test tanto del potencial interatómico como de los cálculos *ab initio* de primeros principios.

Tabla 7.1. Energías de cohesión de $\text{Cu}_n\text{Au}_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$) calculadas de los resultados de Wei y col. (1987).

	Cu	Cu_3Au	CuAu	CuAu_3	Au
$\Delta E(\text{kJ mol}^{-1})$	-417.782	-421.641	-424.536	-421.641	-419.711

7.3 Ajuste de potenciales

En forma similar al estudio realizado sobre las aleaciones RhPd en el capítulo 5, aquí buscamos verificar si un potencial simple de la forma EAM (ecuación (3-25)) es capaz de reproducir las características principales de la transición de fases orden-desorden de las aleaciones de Cu-Au como también dar una descripción adecuada de las energías relativas de los compuestos intermetálicos. Por esta razón, hemos propuesto una forma de potencial simple. En este caso parametrizamos el modelo eligiendo, para las densidades electrónicas y el potencial repulsivo, las mismas formas exponenciales simples que en el caso de sólidos de RhPd (ver ecuaciones (5-49), (5-50) y (5-51)), con un alcance de interacción de 6.0 Å.

Así en el caso de Cu puro necesitamos determinar cinco parámetros: A_{CuCu} , σ_{CuCu} , D_{Cu} , ζ_{Cu} y C_{Cu} . Debido a que la energía de cualquier configuración dada depende sólo de $C_{\text{Cu}}\sqrt{D_{\text{Cu}}}$ y no de los valores individuales de D_{Cu} y C_{Cu} , únicamente cuatro de estos parámetros pueden ser determinados ajustando a las propiedades de los metales puros. Sin pérdida de generalidad consideramos $C_{\text{Cu}} = 1$. Ajustamos los cuatro parámetros remanentes para que reproduzcan los valores experimentales de los parámetros de red, la energía de sublimación, las constantes elásticas y las frecuencias de vibración del Cu puro en el punto X a la temperatura ambiente. En la tabla 7.2 se muestran los datos experimentales usados en el ajuste junto con los valores obtenidos del presente modelo. Con este modelo simple no es posible reproducir los valores experimentales exactamente. Para Au seguimos el mismo procedimiento. Aunque los parámetros C_{Cu} y C_{Au} pueden ser tomados como 1 para los metales puros, las energías de las aleaciones Cu-Au dependen de sus valores relativos. Aquí tomamos $C_{\text{Cu}} = 1$ en tanto que ajustamos el parámetro C_{Au} , junto con los parámetros de interacción cruzados A_{CuAu} y σ_{CuCu} , para reproducir los parámetros de red a y c y la energía de sublimación de CuAu(I) a temperatura ambiente. En la tabla 7.2 también damos los valores experimentales y calculados correspondientes, en tanto que en la tabla 7.3 mostramos los los parámetros del potencial propuesto.

La inclusión de las frecuencias de vibración en el procedimiento de ajuste probó ser necesaria para poder obtener una buena descripción del espectro de fonones. Sin esto, los potenciales resultantes sobreestiman ligeramente las frecuencias de vibración de Cu (por aproximadamente 10%) y subestiman las frecuencias de vibración de Au por tanto como un 40%. Como consecuencia de esto, la expansión térmica de Au es severamente sobreestimada,

conduciendo eventualmente a una ruptura de la aproximación cuasiarmónica a $\approx 400\text{K}$. Este problema es parcialmente resuelto incluyendo algunas frecuencias de vibración en el procedimiento de ajuste, aunque es obvio que esto lleva el costo de una pobre reproducción de las constantes elásticas. Esto podría posiblemente ser mejorado mediante el uso de una aproximación más sofisticada tal como el método del átomo embebido modificado propuesto por Baskes y colaboradores (1989).

Tabla 7.2. Datos experimentales a 298 K usados para determinar los parámetros del modelo y los valores calculados correspondientes.

	Cu		Au		CuAu	
	Exp.	Calculado	Exp.	Calculado	Exp.	Calculado
a (Å)	3.6150	3.6149	4.0785	4.0799	3.966	3.966
c (Å)					3.673	3.673
ΔG_{sub} (kJ/mol)	-350.9	-350.936	-392.773	-392.766	-380.810	-368.8
C_{11} (Gpa)	170.0	165.9	192.5	185.7	---	---
C_{12} (Gpa)	122.5	122.7	163.0	150.2	---	---
C_{44} (Gpa)	75.8	72.6	42.4	48.27	---	---
$\nu_T(X)$ (THz)	5.09	5.06	2.75	2.48	---	---
$\nu_L(X)$ (THz)	7.20	7.50	4.61	3.54	---	---

Tabla 7.3. Parámetros del modelo de potencial propuesto en este capítulo.

i/j	A_{ij} (eV)	σ_y (Å)	D_i	ζ_j (Å)	C_i (eV)
Cu	7076.56	0.241535	188.542	0.536562	1
Au	14759.9	0.272639	4162.93	0.366085	1.42197
Cu/Au	10153.2	0.258268	---	---	---

El uso de valores experimentales a temperatura ambiente en el procedimiento de ajuste difiere de estudios previos en los cuales los valores experimentales han sido extrapolados a $T=0$. Una ventaja del procedimiento que desarrollamos es que los efectos vibracionales, incluyendo contribuciones a la energía del punto cero, son realmente tomados en cuenta (ver las ecuaciones (2-47), (2-48) y (2-51)). Además la precisión de las mediciones a temperatura ambiente es usualmente superior a aquellas obtenidas a bajas temperaturas. Cuando los parámetros del potencial se ajustan de manera de reproducir datos a baja temperatura usando calculos estáticos, se deberían incluir correcciones debidas a las contribuciones de la energía del punto cero. Sin embargo, es importante destacar que la mayoría de los autores han ignorado estas contribuciones.

7.4 Estructura y energías de cohesión de aleaciones Cu-Au

En las figuras 3 y 4 mostramos la variación con la temperatura de los parámetros de red que obtuvimos para Cu y CuAu, como ejemplo representativo del sistema Cu-Au. También graficamos los parámetros de red que calculamos usando el parámetro de red a 300 K informado por Pearson (1985) y los coeficientes de expansión térmica tabulados por Touloukian y colaboradores (1977) para Cu, y los parámetros de red de CuAu informados por Berkelund y colaboradores (1967), para CuAu. Como es de esperarse, los resultados a bajas temperaturas de (QLD) y simulaciones (clásicas) de MC difieren debido al desprecio de los efectos cuánticos en las simulaciones MC. Hemos verificado que usando la expresión clásica para la energía libre en los cálculos QLD,

$$A_{\text{vib}} = kT \sum_{\alpha=1}^{3N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{h\nu_{\alpha}(\mathbf{q})}{kT} \right) \quad (7-3)$$

se obtienen resultados en excelente acuerdo con aquellos de las simulaciones de MC hasta temperaturas cercanas a la temperatura de Debye (θ_D) de cada sólido (345, 163, 282, 205 y 183 K, para Cu, Au, Cu₃Au, CuAu y CuAu₃ a bajas temperaturas, respectivamente (Overton y Gaffney, 1955; Neighbours y Alers, 1958; Martin, 1976)). La importancia de los efectos cuánticos decrece con la temperatura y arriba de θ_D , hay un pequeño rango de temperaturas en cada uno de los casos donde los resultados de QH y MC están en buen acuerdo. A todavía más altas temperaturas la aproximación QH es menos exitosa debido a su desprecio de posteriores efectos anarmónicos y eventualmente se deja de ser válida, como en Au a $T \approx 700\text{K}$, donde el parámetro de red es largamente sobreestimado.

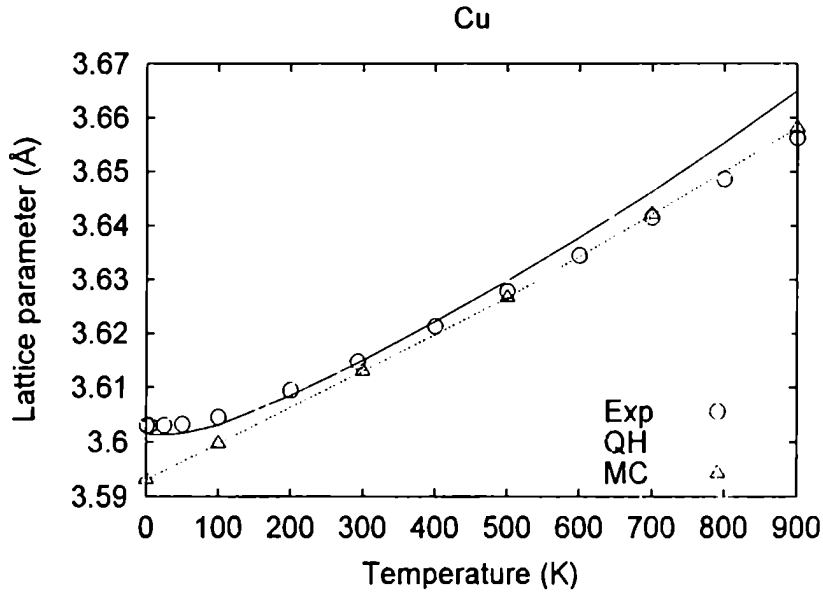


Figura 7.3. Cu: parámetro de red versus la temperatura. Los rótulos Exp, QH y MC se refieren a los datos experimentales, y a los resultados de los cálculos de dinámica de red cuasiarmónica y simulaciones de MC, respectivamente

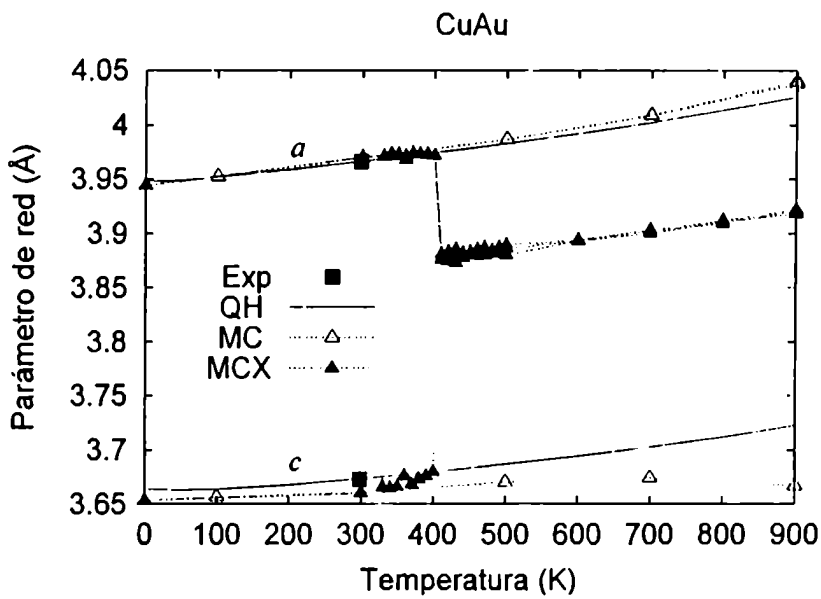


Figura 7.4. CuAu: parámetros de red versus la temperatura. Los rótulos Exp, QH, MC y MCX se refieren a los datos experimentales, y los resultados de los cálculos de dinámica de red cuasiarmónica y simulaciones de Monte Carlo con y sin intercambio de átomos de diferente tipo, respectivamente.

Como mencionamos antes, una propiedad interesante de las aleaciones de Cu-Au es la capacidad de formar estructuras de superredes de período largo termodinámicamente estables. Por ejemplo, se conoce que CuAu existe en dos estructuras cristalinas diferentes. A bajas temperaturas la estructura de CuAu, CuAu(I), tiene la celda unitaria tetragonal mostrada en la figura 7.1. Entre 658 y 683 K la estructura termodinámicamente estable de CuAu, CuAu(II), tiene una celda unitaria de 40 átomos con un borde de antifase en $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ sobre los planos [100]. La energía de formación de esta antifase que calculamos con el modelo propuesto en el límite estático es de 55.8 mJ/m^2 , la cual está en buen acuerdo con las estimaciones experimentales (Matcinkowski y col., 1961; Sastry y Ramaswami, 1976) de $40 - 60 \text{ mJ/m}^2$. No continuamos el estudio de superestructuras ya que es sabido que éste es un efecto debido a detalles en la estructura electrónica de los sólidos que no puede ser explicado con este tipo de modelos atomísticos (Pearson, 1972).

Todos los cálculos de dinámica de redes QH, incluyendo aquellos a alta temperatura, los realizamos únicamente sobre los compuestos ordenados. Los valores mostrados con MC a $T=0$ en las figuras 7.3 y 7.4 corresponden a cálculos estáticos. Éstos son incluidos en los gráficos para mostrar que los valores estáticos son en realidad los resultados límites de los cálculos de MC cuando $T \rightarrow 0$. La diferencia entre los resultados estáticos y los cálculos QH a $T = 0$ se deben a las contribuciones del punto cero. Esta diferencia es más grande para Cu que para Au, debido a su masa atómica más pequeña. El incremento en los parámetros de red debido a efectos cuánticos es del mismo orden como la expansión térmica lineal total entre 0 y 300 K. Este resultado claramente lleva a la necesidad de incluir efectos cuánticos a baja temperatura en los casos donde se traten estudios cuantitativos de parámetros estructurales.

Para CuAu, mostramos además en la figura 7.4, los resultados que obtuvimos con cálculos de Monte Carlo en los cuales el intercambio de átomos de diferente tipo es explícitamente incluido (MCX) (ver capítulo 6). Las corridas de Monte Carlo sin intercambio de átomos (MC) mantienen la estructura ordenada hasta temperaturas muy cercanas al punto de fusión. La transición al estado desordenado en las corridas de MC con intercambio de átomos produce un rápido cambio en los parámetros de red de los sólidos intermetálicos cuando se incrementa la temperatura, como se muestra en la figura 7.4. No se puede esperar una discontinuidad en los parámetros de red como fue observada experimentalmente debido al tamaño finito de las celdas unitarias utilizadas en las simulaciones (256 átomos). Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 se transforman al estado desordenado a aproximadamente 370, 430 y

320 K, respectivamente. En todos los casos las temperaturas de transición calculadas son más bajas que las experimentales. Las diferencias entre los parámetros de red de las estructuras ordenada y desordenada de Cu_3Au y CuAu_3 están en buen acuerdo con los datos experimentales. La transición a la fase desordenada de CuAu es particularmente interesante debido a que está asociada con un cambio de simetría en la estructura cristalina.

En la figura 7.5 mostramos las entalpías de mezcla de Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 que obtuvimos usando los potenciales interatómicos propuestos, junto con datos experimentales a baja temperatura (Wei y col., 1987) para los sólidos ordenados y datos experimentales a alta temperatura para los materiales desordenados (Hultgren y col., 1973). Para calcular las entalpías de mezcla de los sólidos ordenados a bajas temperaturas usamos dinámica de redes QH, donde los efectos cuánticos son tomados en cuenta. Mientras que a altas temperaturas las contribuciones cuánticas son despreciables, el muestreo de diferentes configuraciones es esencial, y por eso determinamos las entalpías de mezcla usando simulaciones MCX (con intercambio de átomos). Las entalpías de mezcla de los sólidos ordenados muestran un buen acuerdo con los datos experimentales. Aunque es importante recordar que las energías de cohesión de Cu, Au y CuAu fueron usadas para ajustar los parámetros del potencial; ahora se predice que CuAu_3 es estable en acuerdo con lo encontrado experimentalmente, y en contraste con los resultados que obtuvimos con potenciales propuestos anteriormente (Cai y Ye, 1996; Dumez y col., 1994).

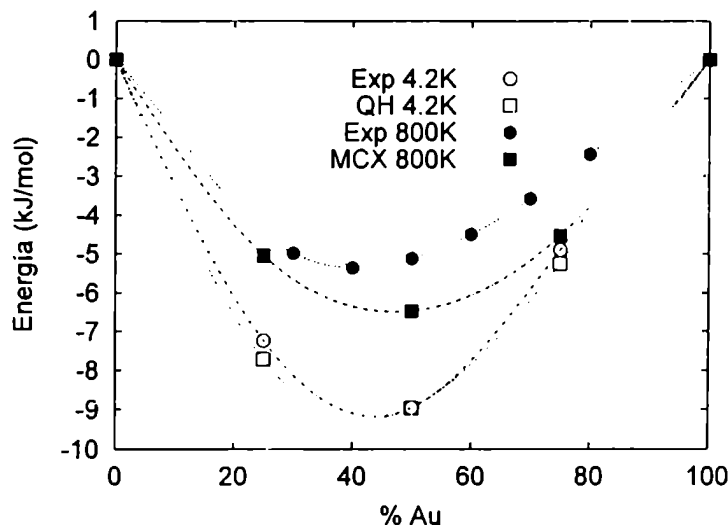


Figura 7.5. Energías de Gibbs de mezcla a 4.2 K y entalpías de mezcla a 800 k de aleaciones Cu-Au versus la composición. QH: cálculos de dinámica de red cuasiarmónica a 4.2 K para la fase

ordenada. MCX: simulaciones de Monte Carlo con intercambio de átomos a 800 k para la fase desordenada. Las curvas no tienen significado físico y sólo se incluyen como guía.

7.5 Capacidades caloríficas y transiciones orden-desorden

Las primeras investigaciones de las transiciones orden-desorden en aleaciones incluyeron mediciones de la capacidad calorífica como función de la temperatura. Con la finalidad de asegurar la factibilidad del cálculo de capacidades caloríficas mediante simulaciones MC a presión constante, realizamos simulaciones MC con y sin intercambio de átomos de diferente tipo, en las cuales la capacidad calorífica es evaluada directamente de las fluctuaciones en la entalpía. En las figuras 6 y 7 mostramos los resultados que obtuvimos usando dinámica de redes QH junto con datos experimentales (Hultgren y col., 1973).

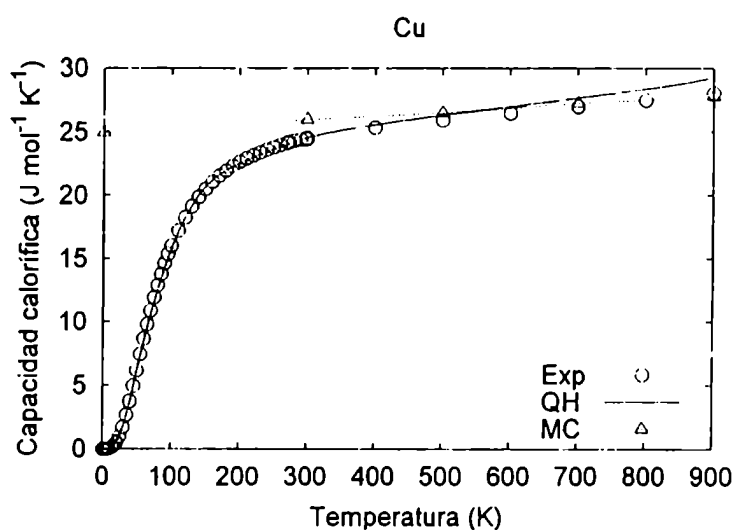


Figura 7.6. Cu: capacidad calorífica a presión constante versus temperatura. Los rótulos tienen el mismo significado que en la figura 7.3.

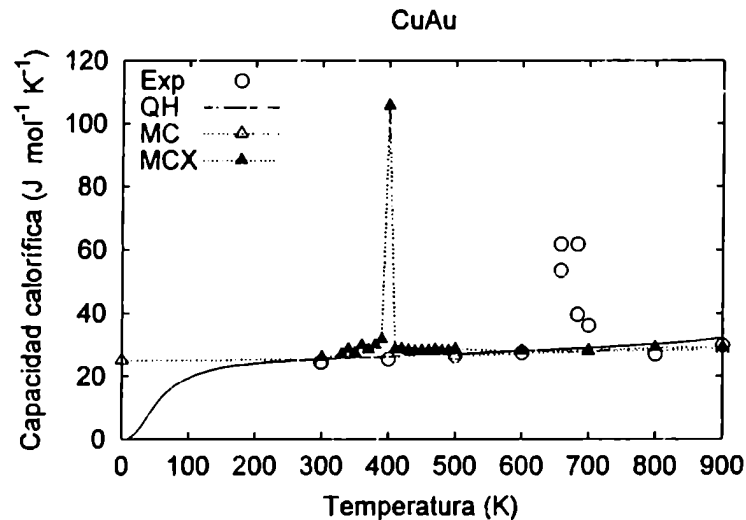


Figura 7.7. CuAu: capacidad calorífica a presión constante versus la temperatura. Los rótulos tienen el mismo significado como en la figura 7.3.

A bajas temperaturas, la importancia de los efectos cuánticos es aquí mucho más evidente que en el cálculo de parámetros estructurales. Los resultados indicados con MC a $T=0$ corresponden al límite clásico de $3R$. Ningún significado físico debería ser asociado a los resultados de simulaciones clásicas a temperaturas debajo de θ_D ; éstos son incluidos en los gráficos sólo para mostrar que los valores límites correctos de C_p a bajas temperaturas fueron alcanzados. De los gráficos de la capacidad calorífica vs. la temperatura es posible estimar las temperaturas de transición ordenad-desordenad de Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 como 370, 430 y 320 K, las cuales están de acuerdo con aquellas obtenidas anteriormente de los gráficos de parámetros de red, y son apreciablemente más bajas que los valores experimentales de 663, 683 y ≈ 500 K, respectivamente. La subestimación de las temperaturas de transición no es una consecuencia de la parametrización particular usada en este trabajo de tesis. Hemos verificado que cuando usando diferentes formas funcionales para las densidades electrónicas, los potenciales de repulsión y/o la función de "embedding" los resultados presentados aquí no cambian apreciablemente. Tampoco el uso de un diferente rango de interacción atómica para las densidades electrónicas y los potenciales de repulsión aumenta las temperaturas de transición. Los trabajos previos, como aquel de Polatoglou y Bleris (1994) han obtenido un mejor acuerdo con las temperaturas de transición experimentales pero han usado un modelo en el cual la relajación local y las vibraciones atómicas son despreciadas. Ya se ha mostrado que es esperable que estos efectos decrezcan las temperaturas de transición calculadas y en

consecuencia el mejor acuerdo encontrado con estos modelos debería ser considerado fortuito (Purton y col., 1998).

7.6 Conclusiones

En este capítulo propusimos un nuevo potencial interatómico para aleaciones de Cu-Au ajustado a los datos a temperatura ambiente, en los cuales los efectos del punto cero son explícitamente considerados usando cálculos de dinámica de redes QH. Este potencial se compara favorablemente con potenciales previos. Hay un buen acuerdo entre los datos calculados y los experimentales para los parámetros energéticos y estructurales a baja temperatura. Otro hecho distintivo de este nuevo potencial es que da una buena descripción de la distorsión tetragonal de CuAu. Además este modelo predice que CuAu₃ es estable con respecto a su disproporción en CuAu y Au, en acuerdo con lo encontrado experimentalmente.

De los cálculos de los parámetros de red y de las entalpías como función de la temperatura hemos establecido la existencia de un pequeño rango de temperaturas donde los cálculos de dinámica de redes QH y simulaciones de MC clásicas están de acuerdo. Esto es de gran importancia práctica debido a que los cálculos QH, a diferencia de las simulaciones MC, suministran una forma muy eficiente de calcular entropías y energías libres. Los valores de las energías libres en el rango donde ambas técnicas están de acuerdo pueden ser usados como un punto de partida para calcular energías libres tanto de estados ordenados como desordenados en función de la temperatura usando integración termodinámica. Esto suministra una forma relativamente simple de calcular energías libres a altas temperaturas donde las simulaciones de MC son más adecuadas.

También calculamos capacidades caloríficas isobáricas de las fluctuaciones en la entalpía para todos los sólidos considerados. Estos resultados muestran que los recursos computacionales presentes son suficientes para reproducir los picos característicos en los gráficos de capacidad calorífica como una función de la temperatura a temperaturas cercanas a T_c , aún a pesar del tamaño relativamente pequeño de las celdas unitarias empleadas. Las simulaciones más exigentes son aquellas para CuAu, donde hay dos parámetros de red independientes a y c . De todas maneras, los gráficos de parámetro de red vs. temperatura muestran todos los características de la transición a la fase cúbica desordenada.

Las entalpías de mezcla a bajas temperaturas para los compuestos intermetálicos que calculamos aquí muestran un muy buen acuerdo con los datos experimentales disponibles. Los resultados para la fase desordenada a 800 K, sin embargo, reproducen los datos experimentales sólo cualitativamente. Aunque el acuerdo con los datos experimentales es muy bueno para aleaciones con un 75% de Au, los cálculos sobreestiman la entalpía de mezcla para

una composición de 25% de Au por aproximadamente un 60%. Este es un resultado inesperado, considerando particularmente que el potencial propuesto reproduce correctamente la entalpía de mezcla a bajas temperaturas. Esto claramente muestra que todavía hay posibilidad de mejorar la calidad de los potenciales interatómicos, incluso para sistemas comparativamente tan simples como los considerados aquí.

La metodología empleada para ajustar los potenciales interatómicos usando datos experimentales a temperatura ambiente debería ser aplicable a una gran variedad de sistemas, especialmente para aquellos donde no hay datos disponibles a baja temperatura.

Capítulo 8

DIAGRAMAS DE FASES: ALEACIONES RH-PD

8.1 Introducción

El estudio de las soluciones sólidas y la estabilidad de fases ofrecen considerable interés para la investigación teórica. Las diferencias de energía entre fases distintas pueden ser pequeñas y los efectos de ordenamiento sutiles frecuentemente son cruciales en la determinación de la estabilidad de fases y las propiedades químicas y termodinámicas. El estado desordenado de las aleaciones fue ampliamente investigado desde el punto de vista teórico con cálculos de defectos puntuales (el límite diluido), o mediante “superceldas”, utilizando una superred de defectos extendida a través del cristal macroscópico. Así la periodicidad es aquella de la superred particular elegida y la convergencia hacia las propiedades de un defecto aislado ocurre cuando el espaciamiento en la superred es incrementado. Estos dos métodos no son fácilmente extensibles a soluciones sólidas, fases líquidas o sistemas desordenados con una concentración finita de impurezas o con un contenido de defectos alejados del límite diluido. Los cálculos *ab initio* de diagramas de fases de aleaciones se han basado comúnmente en hamiltonianos modelos de redes perfectas (ver, por ejemplo, E.G. Dusatelle, 1991; Stocks y col., 1991; Zunger, 1994; de Fontaine, 1994; Ceder y col., 2000) o en el método variacional de clusters..

Alternativamente, para estudiar estos problemas se han desarrollado un conjunto de métodos y códigos nuevos, tanto para metales (Barrera y col., 2000) como para cerámicos (Allan y col., 2001; Lavrentiev y col., 2001). Un hecho clave de todos ellos es la necesidad de muestrear muchos arreglos diferentes de átomos, permitiendo el intercambio de átomos localizados en posiciones cristalográficamente no equivalentes. Cualquiera sea el método propuesto, éste debería tener en cuenta el entorno local de cada ión y los movimientos estructurales locales (relajación), que acompañan cualquier intercambio de átomos y reducen considerablemente la energía asociada con dicho intercambio. Los efectos locales debidos a agrupamientos locales no deberían promediarse y los métodos deberían ser extensibles para incorporar los efectos térmicos (vibraciones) y de altas presiones.

Uno de los datos esenciales para muchas aplicaciones es el de los diagramas de fases de los sólidos, siendo necesario para ello determinar las energías libres como función de la temperatura y la presión. A partir de dicha información es posible usar técnicas termodinámicas estándar (Putnis, 1992) para hallar los respectivos diagramas de fases.

Las metodologías que utilizamos en este capítulo las aplicamos al sistema Rh/Pd, para el cual se ha demostrado experimentalmente que existe un rango de miscibilidad, con una temperatura crítica de alrededor de 1200 K a $x(\text{Rh}) = 0.5$ (Massalski, 1986; Shield, 1987;

Jacob, 1998). En un estudio reciente Jacob y col. (1998) han informado valores de entalpías de exceso, energías libres y entropías de mezcla positivas a 1273 K. Las aleaciones desordenadas metaestables de Rh-Pd son estables desde temperatura ambiente y hasta temperaturas relativamente altas. (Shield, 1987).

En el capítulo 5 mostramos como dedujimos un potencial del tipo EAM para estudiar aleaciones de Rh-Pd. Como explicamos en ese mismo capítulo, los parámetros del potencial interatómico los obtuvimos para reproducir las energías de cálculos *ab initio* realizados usando teoría del funcional de la densidad. Tal procedimiento es especialmente útil para aquellos problemas que involucran sistemas desordenados y mezclas donde, debido a la relajación estructural local, las distancias interatómicas pueden ser substancialmente diferentes de aquellas adoptadas en metales puros. Esto es diferente a lo realizado en la mayoría de los trabajos previos donde los parámetros del potencial fueron ajustados a datos experimentales de estructuras ordenadas pudiendo entonces resultar inadecuados en situaciones de desorden o relajaciones extensas.

En la sección 8.2 proponemos como método para el cálculo de varias propiedades de mezcla de aleaciones desordenadas de Rh-Pd de distintas composiciones el uso de simulaciones de Monte Carlo en el ensamble XPT. En particular, para calcular la energía de Gibbs, proponemos el uso del ensamble semigrand canónico con intercambio explícito de átomos y cuyos fundamentos teóricos explicamos brevemente en esa sección. En este método necesitamos largas corridas para obtener valores precisos de los potenciales químicos como función de la temperatura y la composición. Por integración de los potenciales químicos obtuvimos valores de energías libres y, a partir de estas, construimos los diagramas de fases usando el método de las tangentes comunes. Un hecho a destacar del método propuesto es que es aplicable a cualquier composición, permite muestrear diferentes arreglos de átomos y permite explícitamente la relajación estructural local alrededor de cada átomo. Demostramos además que, para el sistema Rh-Pd, los cálculos con el modelo del campo medio no son adecuados.

En la sección siguiente, 8.3, proponemos el uso de una técnica muy diferente, denominada dinámica de redes configuracional, también para calcular los diagramas de fases de las aleaciones de Rh-Pd. Este método se basa en la generación de un número grande de configuraciones atómicas, seguida por la optimización usando dinámica de redes cuasiarmónica de cada uno de esos arreglos. La optimización no sólo da las posiciones atómicas relajadas sino también la energía libre de cada configuración, las cuales promediadas con pesos adecuados, permite calcular las energías libres como función de la

temperatura y la composición. A diferencia de las simulaciones de Monte Carlo clásicas, se consideran explícitamente los efectos del punto cero, lo que permite extender el rango de aplicabilidad de esta técnica a muy bajas temperaturas. Por otro lado, y debido a la suposición básica de pequeñas amplitudes de vibración, claramente la dinámica de redes configuracional no es válida para el estudio de líquidos.

El uso de dinámica de redes configuracional para obtener diagramas de fases de aleaciones es una nueva propuesta de este trabajo. La posibilidad de comparar los resultados físicos obtenidos por dos métodos diferentes es una metodología general en física. El acuerdo de los resultados obtenidos por dos técnicas muy diferentes claramente brinda mayor confianza en el uso de cualquiera de ellas. Por ese motivo, en este trabajo consideramos el mismo potencial y sistema para realizar nuestros cálculos con dinámica de redes configuracional y simulaciones de Monte Carlo XPT en el ensamble semigrand canónico. En la sección 8.4 damos, entre otros resultados, un análisis de la comparación de estas técnicas.

8.2 Simulaciones de Monte Carlo en el ensamble semigrand canónico

Entre las técnicas de Monte Carlo que utilizamos en esta tesis para el estudio del sistema Rh-Pd, se destacan las simulaciones XPT (Purton y col., 1998; Allan y col., 2001) ya discutidas en el capítulo 6. Como ya expresamos allí, además del desplazamiento aleatorio de un ión o un cambio aleatorio en el volumen de la caja de simulación, se permite el intercambio aleatorio entre dos átomos. En cada paso de la simulación se elige aleatoriamente entre los tres cambios posibles. Para determinar la aceptación o el rechazo de algún cambio aplicamos el algoritmo de Metropolis (ver ecuación (2-106)). Los cambios máximos en los desplazamientos atómicos y en los parámetros de red son controlados por las variables r_{\max} y v_{\max} , respectivamente. Las magnitudes de estos parámetros son automáticamente ajustadas durante la fase de equilibración de la simulación para mantener una razón aceptación/rechazo de aproximadamente 0.3. En la mayoría de los cálculos de Monte Carlo aquí realizados se utilizó una caja cúbica conteniendo 256 átomos (4x4x4 celdas unitarias cúbicas primitivas) y 5×10^7 pasos de determinación de propiedades, a continuación de una etapa de equilibración de 1×10^7 pasos. Para verificar la convergencia con el tamaño de celda también realizamos corridas con celdas más grandes.

Así obtuvimos primero las entalpías de mezcla mediante simulaciones XPT. En la figura 8.1 mostramos los valores calculados de ΔH_{mez} a 1273 K, junto con los resultados experimentales de Shield (1987). Se observa un acuerdo cualitativo, aunque los resultados experimentales son algo más grandes que aquellos obtenidos de la simulación, particularmente para la mezcla 50/50. En este contexto, es importante notar que se las simulaciones MC predicen que ΔH_{mez} varía marcadamente con la temperatura como ilustra la figura 8.2 para $\text{Pd}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$; hay un incremento estacionario de 500 a 1400 K, rango sobre el cual el valor de la entalpía de mezcla casi se dobla. La misma figura también ilustra la convergencia rápida de ΔH_{mez} con el tamaño de la celda de simulación, justificando la elección aquí realizada de una celda de simulación constituida por 256 átomos para la mayor parte de los cálculos.

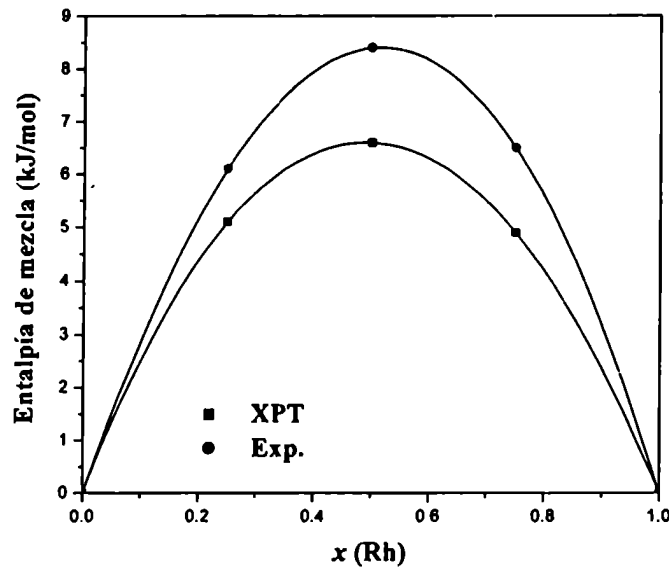


Figura 8.1. Entalpías de mezcla a 1273 K calculadas usando XPT (256 átomos por celda) comparadas con los datos experimentales de Jacob y col. (1998) a la misma temperatura.

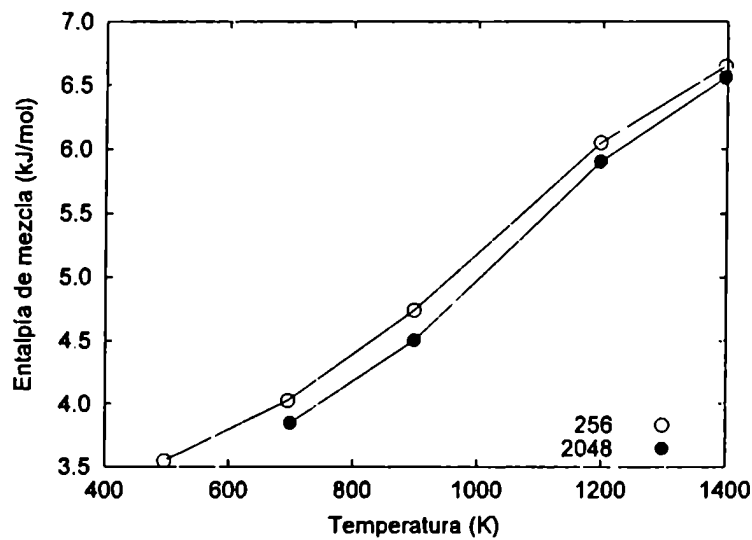


Figura 8.2. Dependencia con la temperatura de ΔH_{mez} (500-1400 K) calculada usando el método XPT, con celdas de 256 y 2048 átomos para $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$.

8.2.1 El ensamble semigrand canónico

Los cálculos para la determinación de las entropías y energías libres de Helmholtz y de Gibbs no se pueden realizar en forma directa mediante los métodos de Monte Carlo. En realidad las magnitudes absolutas de estas cantidades, llamadas propiedades térmicas, no pueden obtenerse aplicando dichas técnicas. Las magnitudes térmicas no son simplemente promedios de funciones de las coordenadas del espacio de fases del sistema, sino que están

relacionadas directamente al volumen del espacio de fases que es accesible al conjunto de partículas bajo estudio. Así por ejemplo en el capítulo 2 vimos que en el ensamble canónico podíamos calcular propiedades expresables en la forma (ecuaciones (2-77) y (2-78)):

$$\langle O \rangle = \int O(\mathbf{X}) \rho(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \tag{8-1}$$

siendo:

$$\rho(\mathbf{X}) = \frac{\exp[-U(\mathbf{X})/k_B T]}{\int \exp[-U(\mathbf{X})/k_B T] d\mathbf{X}} = \frac{\exp[-U(\mathbf{X})/k_B T]}{Z} \tag{8-2}$$

pero la energía de Helmholtz viene dada por:

$$A = -k_B T \ln Z \tag{8-3}$$

lo que significaría la necesidad de calcular Z . En esta última integral las configuraciones de energías más altas, las que justamente desprecian los métodos de Monte Carlo, hacen una contribución mucho más importante que a la ecuación (8-1) y por lo tanto el cálculo de A no resulta eficiente (Grant y Richards, 1995).

Para calcular diagramas de fases, sin embargo, no es necesario conocer los valores absolutos de las energías libre sino que es suficiente conocer *diferencias* de energías libres. A su vez, estas diferencias pueden determinarse a partir de los potenciales químicos μ de las especies que constituyen el sistema. Según la termodinámica, el potencial químico de una especie A se define como se define como:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{P,T,N_{B \neq A}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{V,T,N_{B \neq A}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_A} \right)_{V,E,N_{B \neq A}} \tag{8-4}$$

donde G , A y S son la energía libre de Gibbs, la energía libre de Helmholtz y la entropía, respectivamente, de una fase del sistema; y N_A es el número de átomos del componente A en la misma. Si este número es lo suficientemente grande, podemos obtener el potencial químico de la especie A calculando la variación de la energía de Helmholtz (ecuación 2.87) por el agregado de una partícula del tipo A, según:

$$\mu_A = A(N_A + 1, N_B, \dots, V, T) - A(N_A, N_B, \dots, V, T) = -k_B T \ln(Q_{N_A+1,VT} / Q_{N_A,VT}) \tag{8-5}$$

donde se han generalizado las funciones de partición para un único componente dadas por las ecuaciones (2.81), (2.82), (2.83) y (2.86). Así llegamos a la expresión

$$Q_{N_A,VT} = Q_{N_A,VT}^{id} Q_{N_B,VT}^{id} \dots Q_{N_A, N_B, VT}^{ex} \tag{8-6}$$

Utilizando las ecuaciones (8-6) y (8-5) obtenemos:

$$\mu_A = -k_B T \ln \left(\frac{V/\Lambda_A^3}{N_A + 1} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int ds^{N_A+1} ds^{N_B} \dots \exp[-\beta \Psi(s^{N_A+1}, s^{N_B}, \dots)]}{\int ds^{N_A} ds^{N_B} \dots \exp[-\beta \Psi(s^{N_A}, s^{N_B}, \dots)]} \right\} = \mu_A^{\text{id}} + \mu_A^{\text{ex}} \quad (8-7)$$

en la cual Λ_A es la longitud de la onda térmica de de Broglie definida en el capítulo 2, para la especie A.

Si se repite la deducción anterior quitando un átomo al sistema en lugar de añadirlo, la expresión resultante para el potencial químico es

$$\mu_A = -k_B T \ln \left(\frac{V/\Lambda_A^3}{N_A} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int ds^{N_A} ds^{N_B} \dots \exp[-\beta \Psi(s^{N_A}, s^{N_B}, \dots)]}{\int ds^{N_A-1} ds^{N_B} \dots \exp[-\beta \Psi(s^{N_A-1}, s^{N_B}, \dots)]} \right\} = \mu_A^{\text{id}} + \mu_A^{\text{ex}} \quad (8-8)$$

Para una mezcla binaria, la energía de Gibbs por mol de la mezcla puede calcularse como:

$$G(x_A) = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (8-9)$$

en la cual $x_A = 1 - x_B$ representa la fracción molar de la especie A. Derivando la ecuación (8-9) se obtiene

$$\left(\frac{\partial G(x_A)}{\partial x_A} \right)_{P,T,N} = \mu_A - \mu_B = (\mu_A^{\text{id}} - \mu_B^{\text{id}}) + (\mu_A^{\text{ex}} - \mu_B^{\text{ex}}) = \Delta\mu^{\text{id}} + \Delta\mu^{\text{ex}} \quad (8-10)$$

De esta manera, conociendo la diferencia entre los potenciales químicos puede calcularse la energía de Gibbs del sistema integrando la ecuación (8-10). Para calcular esta diferencia se utiliza para el potencial químico de la especie A la expresión dada por la ecuación (8-7). El potencial químico del componente B se puede obtener mediante (8-8). Si se consideran números grandes de átomos, μ_B tendrá el mismo valor para una mezcla de $N_A + 1$ partículas de tipo A y N_B de tipo B, por lo que la ecuación (8-8) se convierte en

$$\mu_B = -k_B T \ln \left(\frac{V/\Lambda_B^3}{N_B} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int ds^{N_A+1} ds^{N_B} \exp[-\beta \Psi(s^{N_A+1}, s^{N_B})]}{\int ds^{N_A+1} ds^{N_B-1} \exp[-\beta \Psi(s^{N_A+1}, s^{N_B-1})]} \right\} \quad (8-11)$$

De las ecuaciones (8-7) y (8-11) se deduce entonces que:

$$\Delta\mu^{\text{ex}} = \mu_A^{\text{ex}} - \mu_B^{\text{ex}} - k_B T \ln \left\{ \frac{\int ds^{N_A+1} ds^{N_B-1} \exp[-\beta \Psi(s^{N_A+1}, s^{N_B-1})]}{\int ds^{N_A} ds^{N_B} \exp[-\beta \Psi(s^{N_A}, s^{N_B})]} \right\} \quad (8-12)$$

Para llevar a cabo el cálculo anterior, en la práctica se permiten cambios virtuales en los cuales una partícula de tipo B seleccionada aleatoriamente se convierte en una partícula de tipo A (método de monte carlo semigrand-canónico) y por lo que nos conviene definir

$$\Delta\Psi(\mathbf{s}) = \Psi(\mathbf{s}^{N_A+1}, \mathbf{s}^{N_B-1}) - \Psi(\mathbf{s}^{N_A}, \mathbf{s}^{N_B}) \quad (8-13)$$

como la variación de la energía potencial que acompaña a dicho cambio. Para cada estado posible en la suma del denominador en la ecuación (8-12) existen N_B posibilidades de cambiar la identidad química de un átomo tipo B. además como este cambio debe ser aleatoriamente reversible, existirán $N_A + 1$ formas de retornar una partícula tipo A al tipo B. Por lo tanto, para mantener la igualdad en la ecuación (8-12) es necesario multiplicar el cociente de las integrales por la razón $\frac{N_B}{N_A + 1}$. Multiplicando por el factor de Boltzmann y

usando la ecuación (8-13) se obtiene

$$\Delta\mu^{ex} = -k_B T \ln \left\{ \frac{N_B}{N_A + 1} \frac{\int ds^{N_A} ds^{N_B} \exp[-\beta \Delta\Psi(\mathbf{s})] \exp[-\beta \Psi(\mathbf{s}^{N_A}, \mathbf{s}^{N_B})]}{\int ds^{N_A} ds^{N_B} \exp[-\beta \Psi(\mathbf{s}^{N_A}, \mathbf{s}^{N_B})]} \right\} \quad (8-14)$$

En el estudio de las aleaciones de Rh-Pd se evaluó el cambio de energía $\Delta\Psi$ asociado con la conversión de un átomo de Rh elegido aleatoriamente a Pd cada cinco pasos de la simulación (en promedio). A medida que la simulación procede se determina el valor promedio de la exponencial en la ecuación (8-14). Hay que destacar que la transformación de un tipo de átomo a otro es sólo virtual y no realizada realmente; la configuración se mantiene inalterada luego del cálculo de $\Delta\Psi$. Se ha chequeado la consistencia del método considerando el proceso inverso, mediante el cambio aleatorio de átomos de Pd a Rh, obteniéndose idénticos resultados.

En la figura 8.3 mostramos los resultados alcanzados para la variación de los potenciales químicos en exceso cuando un átomo de Pd es convertido en Rd, en función de la fracción molar de Rh, utilizando una celda de simulación de 256 átomos. La existencia de un máximo y un mínimo en la curva $\Delta\mu(x)$ indica dos mínimos en $\Delta G(x)$ y por lo tanto un rango de inmiscibilidad a esa temperatura. De las formas de estas curvas se deduce que 900 K corresponde a una temperatura por debajo de la temperatura consoluta, con la formación de regiones de una y dos fases a diferentes composiciones. El valor experimental de la temperatura consoluta, de 1200 K, está justo debajo de la temperatura consoluta calculada, como sugiere la curva $\Delta\mu(x)$ obtenida en la cual los puntos estacionarios que eran evidentes a 900 K, han casi desaparecido. A 1400 K que está por encima de la temperatura consoluta ellos

ya no están presentes, indicando miscibilidad completa y la formación de una fase única a todas las composiciones.

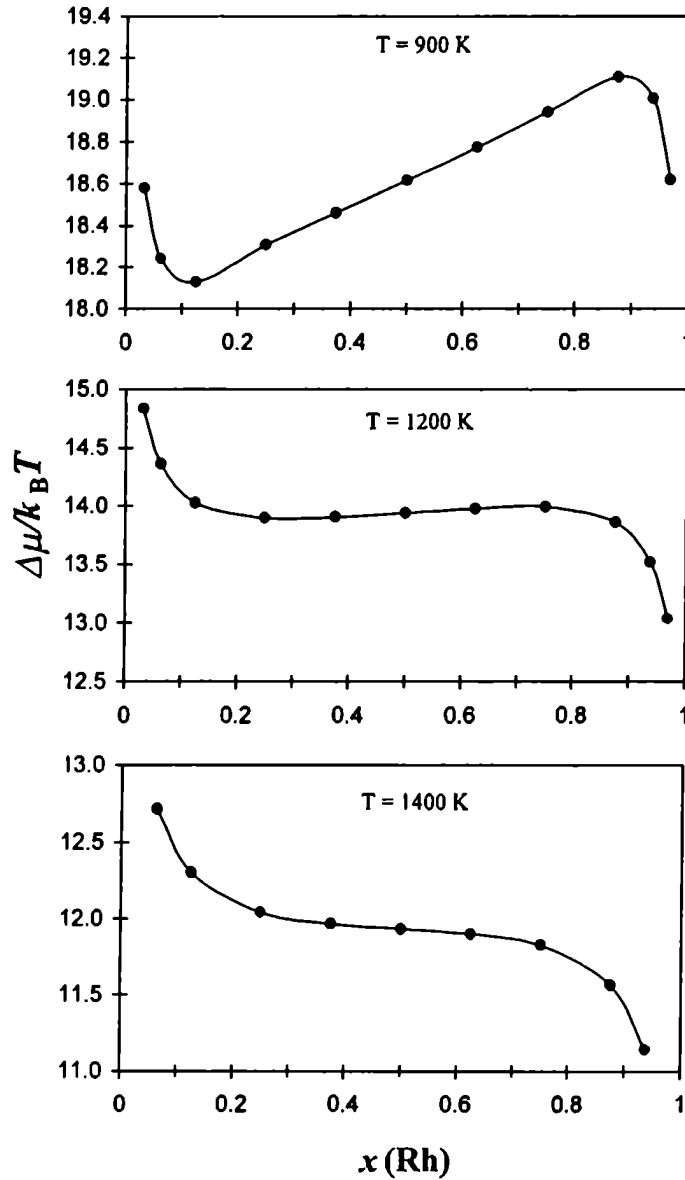


Figura 8.3. Variación de $\Delta\mu/k_B T$ con la fracción molar de Rh a 900, 1200 y 1400 K calculas con simulaciones XPT en el ensamble semigrand canónico..

Para obtener los diagramas de fases, los valores calculados de $\Delta\mu(x)$ fueron ajustados a un polinomio cúbico en x , la fracción molar de Rh:

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \frac{\Delta\mu^{id} + \Delta\mu^{ex}}{k_B T} = \frac{\Delta\mu^{id}}{k_B T} + \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) + bx + cx^2 + dx^3 \tag{8-15}$$

Las diferencias de energía libre a diferentes temperaturas se obtuvieron entonces integrando la ecuación (8-10) con respecto a la composición y usando (8-15). El valor calculado de $\Delta\mu^{id}$ es

casi independiente de la temperatura, variando entre $168.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 900 K y $165.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 1400 K. Los valores de $\Delta\mu^{\text{id}}/k_{\text{B}}T$, b , c y d a algunas temperaturas se muestran en la tabla 8.1.

$T(\text{K})$	$\Delta\mu^{\text{id}}/k_{\text{B}}T$	b	C	d
900	22.451	-12.955	15.922	-10.65
1200	16.708	-8.089	7.697	-5.151
1400	14.222	-6.227	4.968	-3.324

Tabla 8.1. Valores de $\Delta\mu^{\text{id}}/k_{\text{B}}T$, b , c y d (todos adimensionales), como están definidos en la ecuación (8.12), a 900, 1200 y 1400 K, obtenidos ajustando los valores de $\Delta\mu/k_{\text{B}}T$ calculados en un número de composiciones

En la figura 8.4 se dibujan los valores calculados de ΔG_{mez} en función de la composición $x(\text{Rh})$ a 900K, 1200 K y 1400 K, respectivamente. La figura confirma que a la temperatura de 900 K se forman regiones de una y dos fases y que, en consecuencia ésta está por debajo de la temperatura consoluta. Por otro lado, la forma cóncava de la curva de ΔG_{mez} para todas las composiciones a 1400 K es consistente con la miscibilidad completa de ambos componentes. A partir de curvas como las de la figura 8.4 y usando el método estándar de la recta tangente común a cada temperatura se pudo determinar el diagrama de fases dado en la figura 8.5. El acuerdo con la información experimental es satisfactorio, más aún si se tiene en cuenta la crudeza relativa del modelo de potencial usado. El diagrama de fases calculado yace entre los determinados experimentalmente (Shield y Williams, 1987; Jacob y col., 1998; Elliot, 1965; Myles, 1968), los cuales también son mostrados en la figura 8.5. La región cerca de $x(\text{Rh}) = 0.5$ es más bien achatada, en acuerdo aparente con los datos experimentales. El diagrama de fases calculado es simétrico alrededor de $x(\text{Rh}) = 0.5$ con una temperatura consoluta de ≈ 1300 K. No se ha observado la pequeña asimetría mencionada por Shield y Williams (1987) y Elliot (1965). Hay que destacar que en los cálculos realizados no se ha impuesto ninguna restricción sobre la simetría del diagrama de fases.

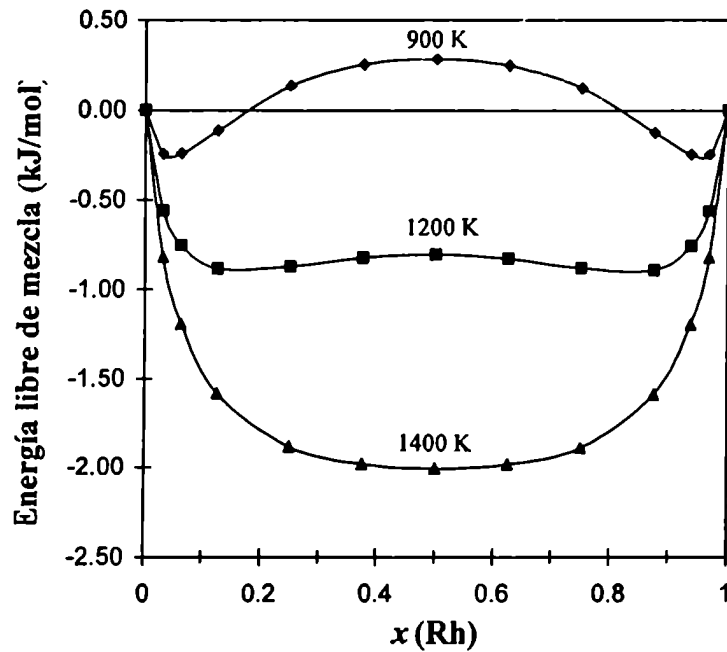


Figura 8.4. Variación de ΔG_{mez} vs. $x(Rh)$, calculada a 900, 1200 y 1400 K usando simulaciones XPT en el ensamble semigrand canónico.

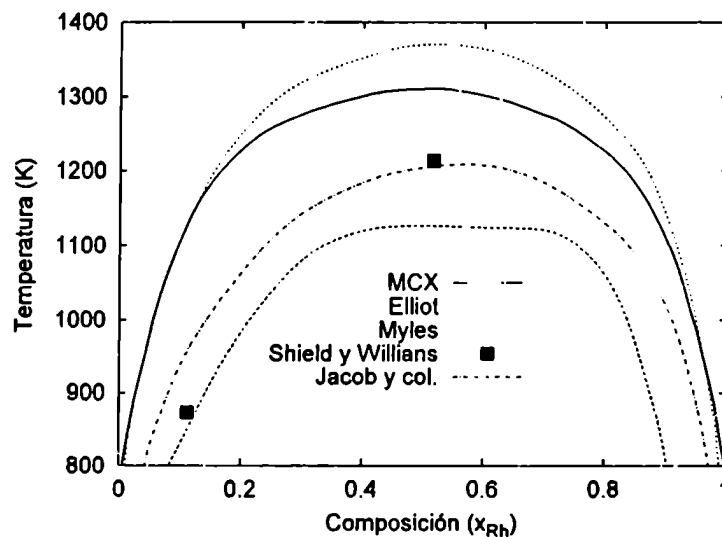


Figura 8.5. Diagrama de fases calculado con simulaciones XPT en el ensamble semigrand canónico y a partir de datos experimentales

Finalmente, y a partir de los valores calculados de ΔH_{mez} y ΔG_{mez} , se determinaron los valores de las entropías de mezcla, ΔS_{mez} . En la figura 8.6 mostramos la variación resultante de ΔS_{mez} con la composición a 900, 1200 y 1400 K. Para comparar, también se ha dibujado la entropía ideal de mezcla ΔS_{ideal} . Los valores obtenidos de ΔS_{mez} , en forma similar a ΔH_{mez} , se incrementan apreciablemente con la temperatura. A 900 K, ΔS_{mez} es menor que el valor

ideal. A 1200 K, es cercano al ideal y a 1400 K es mayor. Es crucial comprender que la ΔS_{mez} calculada incluye tanto términos configuracionales como vibracionales aún cuando frecuentemente estos suelen ser despreciados. Para la composición $x(\text{Rh}) = 0.5$ el valor calculado de la entropía de mezcla es apreciablemente más pequeño (más de $1.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) que el informado en Shield y Williams (1987).

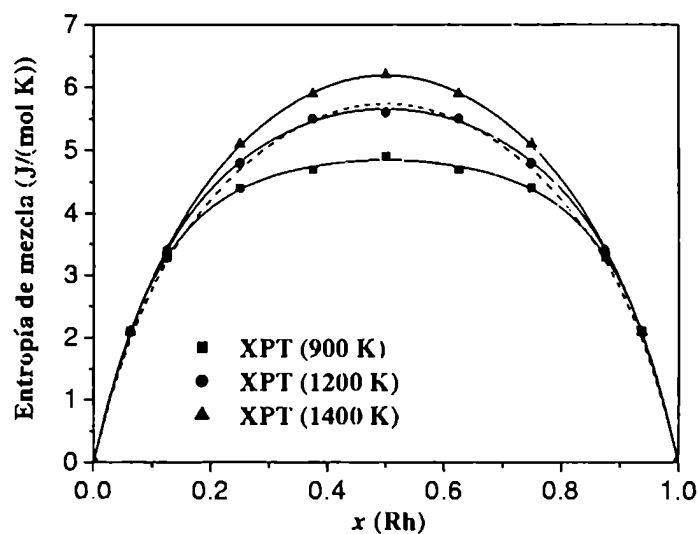


Figura 8.6. Entropías de mezcla calculadas a 900, 1200 y 1400 K usando simulaciones XPT en el ensamble semigrand canónico. También se muestra la entropía ideal de mezcla, ($\Delta S_{\text{idéal}}$) (línea punteada).

8.3 Dinámica de redes configuracional

En la sección anterior calculamos el diagrama de fases del sistema Rh-Pd utilizando simulaciones de Monte Carlo con intercambio de partículas (XPT) (una extensión del ensamble NPT que propusimos para el estudio de sólidos desordenados) y en el nuevo ensamble semigrand canónico. En esta sección proponemos una nueva técnica, dinámica de redes configuracional, para el cálculo de propiedades termodinámicas de sólidos desordenados. Esta nueva técnica proporciona *directamente* valores de la energía libre, los que luego usamos para construir el diagrama de fases.

Por tratarse de una nueva metodología, iniciamos esta sección describiendo las ecuaciones básicas de la técnica de dinámica de redes configuracional. Como aplicación calculamos entalpías, entropías y energías libres de mezcla para el sistema Rh-Pd. A partir de éstas mostramos en detalle, en este caso, como construir el correspondiente diagrama de fases.

En principio una solución sólida puede asumir cualquier estado, es decir que cada átomo puede estar en cualquier posición. Sin embargo, los únicos estados de importancia práctica alejados del punto de fusión estarán ubicados en k mínimos locales de la energía del sistema. Suponemos que para cada configuración k , existen n_k estados que corresponden a cambios pequeños o moderados en las deformaciones internas y externas de la red. Los estados que corresponden a grandes cambios en estas deformaciones son ignorados, ya que tienen altas energías y así no contribuyen significativamente a las propiedades de equilibrio del sistema. Designamos cada estado del mismo por el par (k, l) , donde $k = 1, \dots, K$ rotula la configuración y $l = 1, \dots, n_k$ representa el estado detallado dentro de ella. Consistentemente denotamos la energía de tal estado como Ψ_{kl} . La función de partición Z en el ensamble NPT está dada por:

$$Z = \sum_k^K \sum_l^{n_k} \exp(-\beta H_{kl}) \quad (8-16)$$

donde:

$$H_{kl} = \Psi_{kl} + PV_{kl} \quad (8-17)$$

y V_{kl} es el volumen del sistema en la configuración (k, l) .

De acuerdo a la termodinámica estadística el promedio en el ensamble de un observable O , el cual tiene el valor O_{kl} en el estado (k, l) , está dado por:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_k^K \sum_l^{n_k} O_{kl} \exp(-\beta H_{kl}) \quad (8-18)$$

Si ahora definimos las magnitudes:

$$Z_k = \sum_l^{n_k} \exp(-\beta H_{kl}) \quad (8-19)$$

$$O_k = \frac{1}{Z_k} \sum_l^{n_k} O_{kl} \exp(-\beta H_{kl}) \quad (8-20)$$

observamos que Z_k y O_k son la función partición y el promedio en el ensamble de O perteneciente a una configuración particular k , y así podemos escribir el valor medio del observable en la forma:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_k^K O_k Z_k}{\sum_k^K Z_k} \quad (8-21)$$

y

$$Z = \sum_k^K Z_k \quad (8-22)$$

El potencial termodinámico apropiado en el ensamble NPT para la configuración particular k está dado por:

$$G_k = -k_B T \ln Z_k \quad (8-23)$$

Despejando Z_k de la ecuación (8-23) y sustituyendo la expresión obtenida en las ecuaciones (8-21) y (8-22), se llega respectivamente a:

$$G = -k_B T \ln \sum_k^K \exp(-\beta G_k) \quad (8-24)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_k^K O_k \exp(-\beta G_k)}{\sum_k^K \exp(-\beta G_k)} \quad (8-25)$$

Para simular sólidos desordenados se genera un conjunto de K configuraciones, en cada una de las cuales la ubicación de los átomos de Rh (o Pd) dentro de la celda unitaria es elegida al azar. Encontramos conveniente rescribir la ecuación (8-24) en la forma:

$$G = -k_B T \ln K - k_B T \ln \left(\sum_k^K \exp(-\beta G_k) / K \right) \quad (8-26)$$

donde el primer término representa la contribución ideal y el segundo la desviación de la idealidad. Como ya se indicamos en el capítulo 5 no es posible realizar las sumas en las ecuaciones (8-25) y (8-26) sobre todas las configuraciones por lo cual se elige un subconjunto K' de las mismas. Consistentemente, reemplazamos K en las sumas anteriores por K' .

Para calcular la estructura relajada de cada configuración utilizamos la aproximación cuasiarmónica en la cual la energía libre $G_k = A_k + PV_k$ cumple con la ecuación (2-53), y llevamos a cabo una optimización dinámica completa de la estructura de la configuración k a cada temperatura, mediante la minimización de la disponibilidad (ecuación (5-8)) con el método que ya usamos en el capítulo 5. Además de la energía de Gibbs, G_k , calculamos simultáneamente otras propiedades termodinámicas como la entalpía, H_k , y la entropía, S_k . Los promedios en el ensamble de la energía de Gibbs y de la entalpía, se calculan a partir de las ecuaciones (8-25) y (8-26), respectivamente. La entropía se determina a usando los valores calculados de la energía libre y la entalpía.

La determinación de los diagramas de fases requiere el conocimiento de los valores de la energía de Gibbs como función de la temperatura y la composición, para un número grande de estas variables termodinámicas. Además dadas una temperatura y una composición, la energía de Gibbs es como explicamos antes un promedio de varias configuraciones optimizadas. Por ello para el tiempo optimizar el tiempo de cómputo hemos comenzado este estudio determinando el número de configuraciones necesarias para obtener promedios adecuados de las energías libres. En la figura 8.7 mostramos los valores de la energía de Gibbs que obtuvimos en una función del número de configuraciones usadas en el promedio, a $T = 1300$ K para dos composiciones diferentes composiciones y usando una celda unitaria de 32 átomos. Con 1000 configuraciones, pudimos lograr una convergencia en las energías libres de aproximadamente 0.02 kJ/mol que es suficiente para determinar el diagrama de fases; todos los promedios sucesivos que presentamos aquí fueron realizados con este número de configuraciones. Con otras composiciones obtuvimos resultados similares.

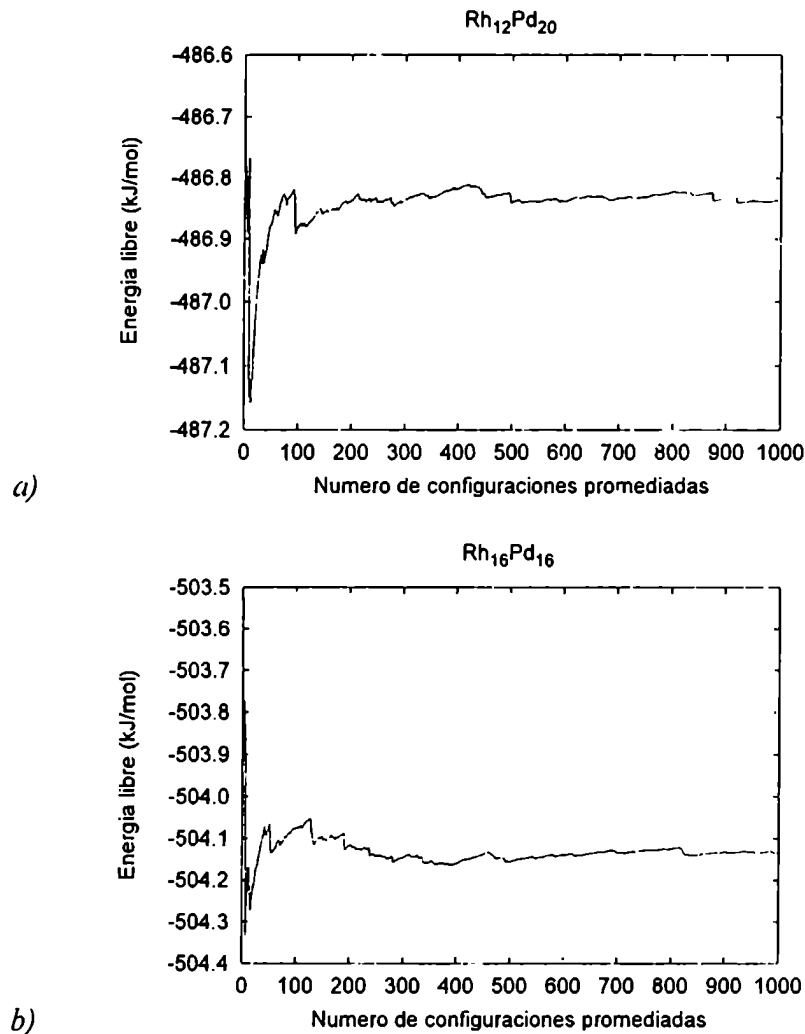
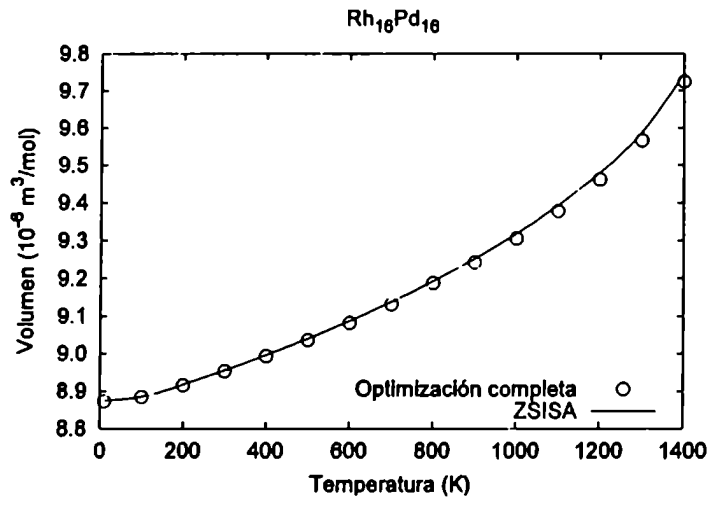
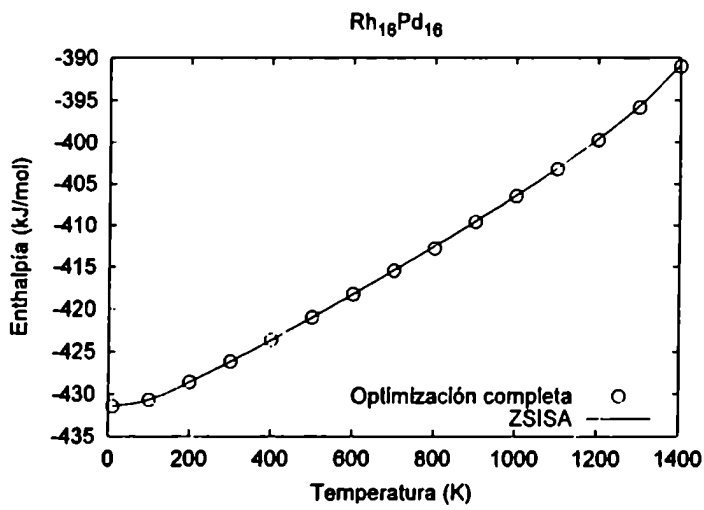


Figura 8.7. Energía libre en función del número de configuraciones a $T = 1300\text{ K}$ para a) $Rh_{12}Pd_{20}$, y b) $Rh_{16}Pd_{16}$. En estas simulaciones usamos celdas unitarias con 32 átomos.

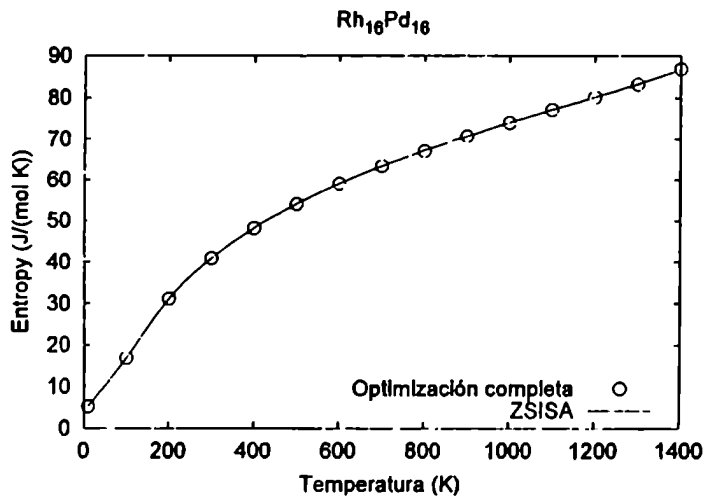
Como una alternativa para disminuir el tiempo de cómputo también hemos considerado la aproximación ZSISA (“zero static internal stress approximation”) (Allan y col., 1996). En esta aproximación se relajan en forma dinámica completa solamente los grados externos de libertad, en tanto que todos los grados de libertad internos son relajados en la aproximación estática. En la figura 8.8 comparamos los resultados que obtuvimos para la dependencia con la temperatura de varias propiedades termodinámicas usando la aproximación ZSISA con aquellos que alcanzamos llevando a cabo optimizaciones dinámicas completas. Para ilustrar esto consideramos una composición de $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ y una celda unitaria de 32 átomos, es decir con 16 átomos de Rh y 16 átomos de Pd.



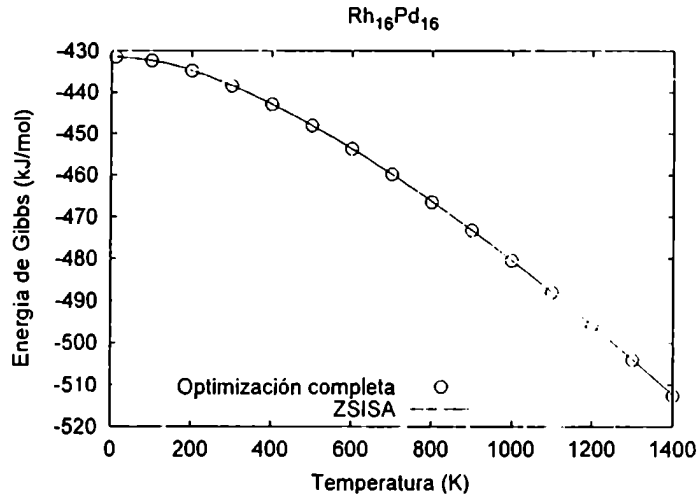
a)



b)



c)



d)

Figura 8.8. Dependencia con la temperatura de varias propiedades termodinámicas usando ZSISA y optimización dinámica completa para, a) volumen, b) entalpía, c) entropía, y d) energía de Gibbs. Utilizamos una celda unitaria con 16 átomos de Rh y 16 átomos de Pd. Calculamos los promedios los calculamos usando 1000.

Como se podemos observar hay una muy buena coincidencia entre las propiedades calculadas usando ZSISA y aquellas obtenidas con optimizaciones dinámicas completas. A pesar que en la figura 8.8 comparamos los resultados solamente para algunas propiedades y con una celda unitaria de $Rh_{16}Pd_{16}$, obtuvimos resultados similares para otras propiedades termodinámicas y otras composiciones. Para calcular el diagrama de fases necesitamos cientos de configuraciones. Por esta razón y debido a que la aproximación ZSISA es mucho más rápida que las optimizaciones dinámicas completas, todos los cálculos sucesivos presentados en este capítulo los realizamos usando esta aproximación.

Para estudiar el efecto del tamaño de la celda unitaria sobre las propiedades termodinámicas calculadas, llevamos a cabo varios cálculos usando celdas unitarias con un total de 108 átomos. En la figura 8.9 mostramos los resultados de nuestras simulaciones para una composición de $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ y utilizando celdas unitarias de 32 y 108 átomos. A pesar del pequeño número de átomos en la celda unitaria de 32 átomos, los resultados concuerdan bastante bien con aquellos de las celdas más grandes. Obtuvimos resultados similares para otras composiciones. Para temperaturas mayores que aproximadamente 1300 K, los valores de la entalpía y la entropía comienzan a crecer muy rápidamente con la temperatura. Este resultado es una indicación clara de que a estas temperaturas la aproximación cuasiarmónica comienza a fallar. Sin embargo, los valores que obtuvimos para la energía libre continúan mostrando una tendencia lineal en muy buen acuerdo con los valores calculados a

temperaturas más bajas. Por ello creemos que ningún significado físico debería ser atribuido a los valores individuales de H y S a esas temperaturas muy altas, aunque los valores de la energía libre parecer ser lo suficientemente exactos para nuestros propósitos. En síntesis, y debido al acuerdo bueno entre los resultados que obtuvimos usando celdas unitarias de 32 y 108 átomos y para ahorrar tiempo de cómputo, continuamos nuestros cálculos usando únicamente las celdas unitarias más pequeñas.

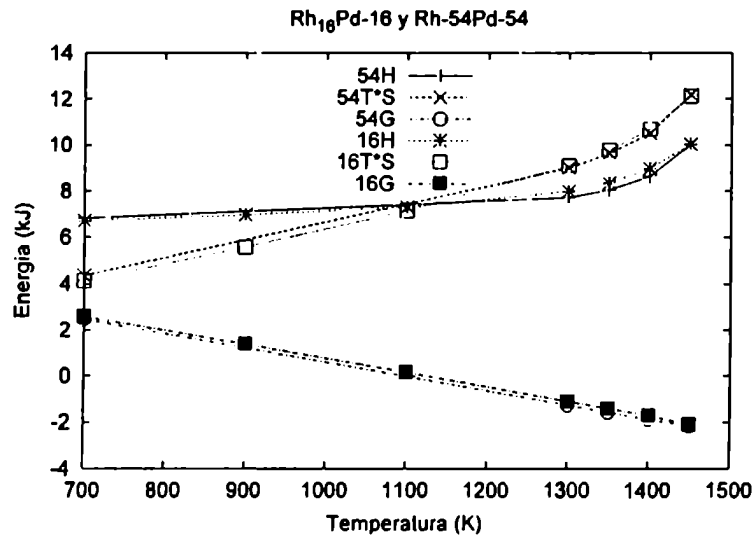


Figura 8.9. Entalpía, entropía (como TS) y energía de Gibbs de mezcla para celdas con 32 y 108 átomos y una composición $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ usando ZSISA (puntos) y optimizaciones dinámicas completas (líneas).

En la figura 8.10 mostramos la dependencia con la temperatura de las energías libres de mezcla para dos composiciones seleccionadas. Las líneas son ajustes por cuadrados mínimos a los valores de la energía de Gibbs calculada. Debido a las tendencias lineales, resulta tentador suponer que la intersección con los ejes debería ser ΔH_{mez} y que las pendientes representarían ΔS_{mez} , asumiendo que ambas funciones son independientes de la temperatura. Sin embargo, y a pesar que $\Delta G_{mez} = a + bT$ (con a y b constantes), ambos ΔH_{mez} y ΔS_{mez} varían ligeramente con la temperatura como ilustramos en la tabla 8.2.

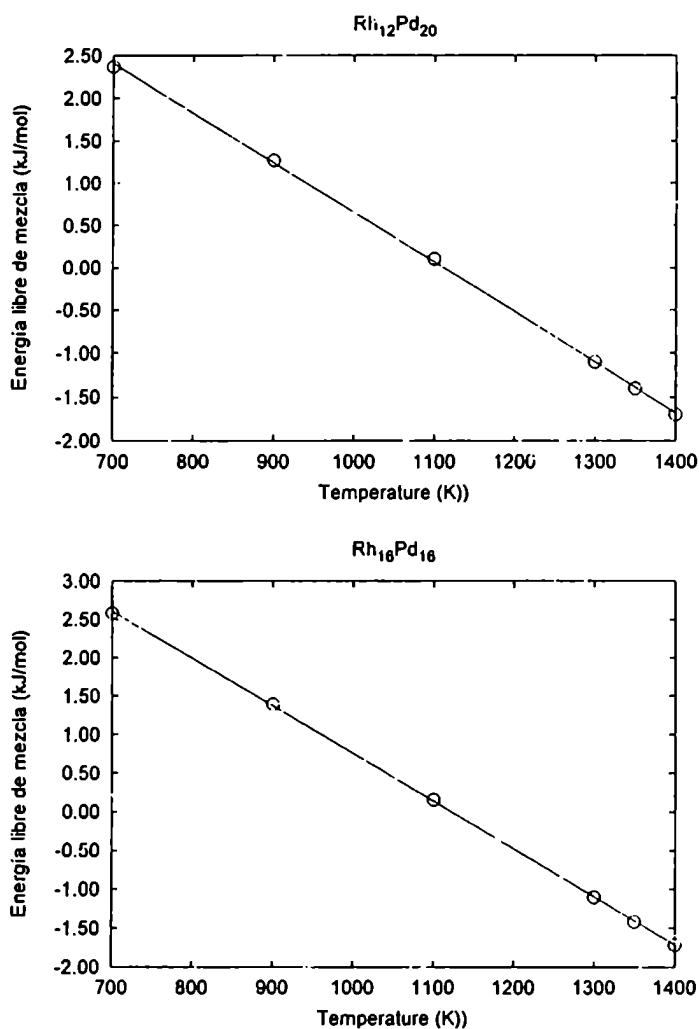


Figura 8.10. Energías libres de mezcla vs. la temperatura para dos composiciones seleccionadas. La línea es un ajuste por cuadrados mínimos de los valores de energía libre calculados.

Tabla 8.2. Dependencia con la temperatura de la entalpía y la entropía de mezcla para dos composiciones y a unas pocas temperaturas seleccionadas.

	ΔH_{mez} (kJ mol ⁻¹)				ΔS_{mez} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)			
	Ajuste lineal	900 K	1100 K	1300 K	Ajuste lineal	900 K	1100 K	1300 K
$Rh_{12}Pd_{20}$	6.49	6.48	6.87	7.48	5.83	5.79	6.15	6.60
$Rh_{16}Pd_{16}$	6.92	6.97	7.31	7.99	6.17	6.20	6.51	6.99

Una vez que conocemos ΔG_{mix} como función de la temperatura y la composición es posible construir el diagrama de fases correspondiente usando el método de construcción estándar de las tangentes comunes ya mencionado en la introducción. En la figura 8.11 ilustramos este método para una temperatura de 900 K, bien debajo de la temperatura consoluta y para $T = 1300$ K, la cual es cercana a esta temperatura de transición. A partir de las posiciones de las intersecciones de las tangentes con las curvas de ΔG_{mezcla} vs. T pudimos construir el diagrama de fases presentado en la figura 8.12. En esta figura también graficamos el diagrama de fases obtenido usando simulaciones de Monte Carlo que podemos considerar una aproximación totalmente diferente y a pesar de lo cual encontramos un buen acuerdo entre ambos métodos. Las simulaciones de Monte Carlo predicen una temperatura consoluta de aproximadamente 1300 K en tanto que las simulaciones de dinámica de redes configuracional indican una temperatura ligeramente por debajo de 1400 K.

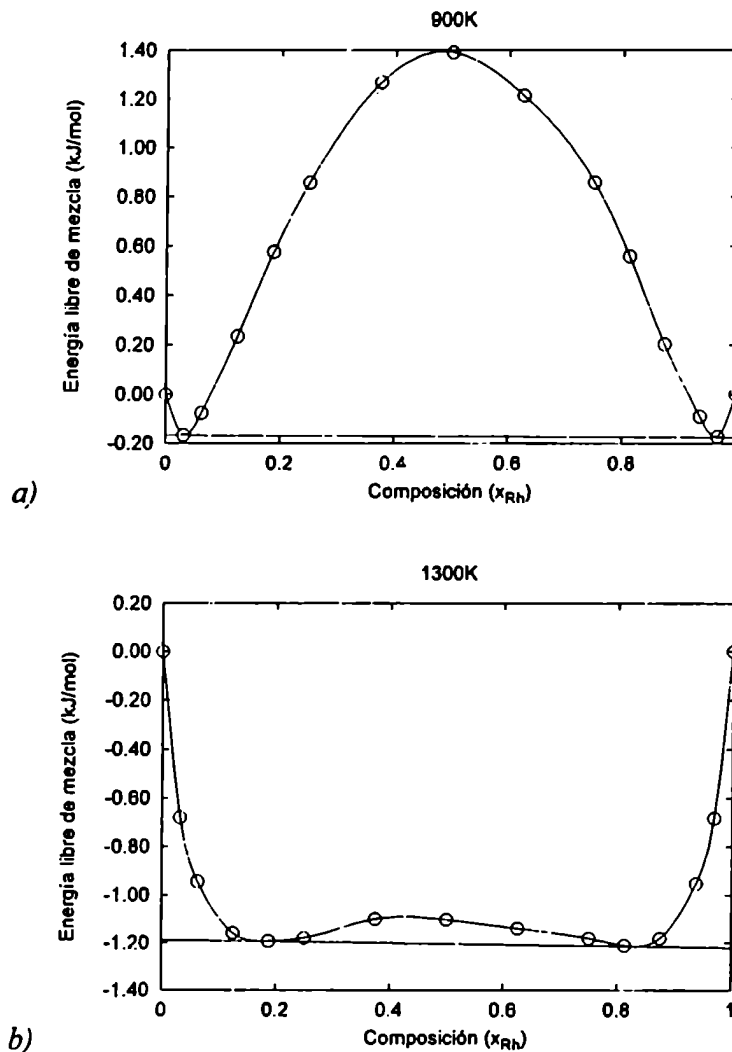


Figura 8.11. Energía libre de mezcla vs. composición a) 900 K y b) 1300 K. Las intersecciones de las tangentes comunes con las curvas

de ΔG_{mez} fueron usadas para construir el diagrama de fases mostrado en la figura 8.12.

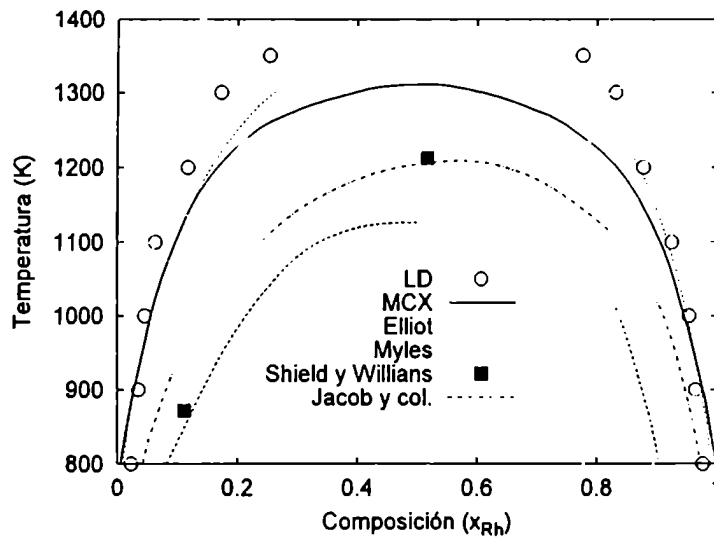


Figura 8.12. Diagrama de fases calculado para RhPd usando dinámica de redes configuracional, simulaciones de MC XPT en el semigrand canónico y a partir de datos experimentales.

En resumen, en esta sección propusimos el método de dinámica de redes configuracional para estudiar propiedades de aleaciones desordenadas. Aplicamos luego esta metodología para aleaciones de Rh-Pd a varias temperaturas y varias composiciones. Una vez conocido ΔG_{mezcla} en función de la temperatura y la composición utilizamos el método de las tangentes comunes para calcular el diagrama de fases de este sistema. El diagrama obtenido muestra un buen acuerdo con obtenido en la sección anterior utilizando simulaciones MCX, que es una técnica completamente diferente. Ambas predicciones muestran también un buen acuerdo con los resultados experimentales disponibles.

8.4 Conclusiones

En este capítulo desarrollamos el método de Monte Carlo con intercambio de partículas (MCX) y dimos en detalle como obtener diferencias de potenciales químicos de sólidos desordenados utilizando el ensamble semigrand canónico. También mostramos como, a partir de las diferencias de potenciales químicos, pudimos obtener diferencias de energías libres y, conociendo a éstas en función de la composición y la temperatura, el correspondiente diagrama de fases. Aplicamos el formalismo desarrollado al caso de aleaciones de Rh-Pd, un sistema que se sabe experimentalmente que se separa en fases a bajas temperaturas, formando una solución sólida a altas temperaturas. El diagrama de fases calculado muestra un buen acuerdo con la información experimental disponible.

En otra sección propusimos una metodología nueva y muy diferente de MCX: dinámica de redes configuracional. Por tratarse de una técnica nueva dimos en detalle las expresiones necesarias para calcular propiedades termodinámicas de sólidos desordenados. Como aplicación consideramos el mismo sistema que en las simulaciones MCX. Una razón importante para esto fue, justamente, el poder comparar los resultados obtenidos por dos técnicas diferentes.

Utilizamos los mismos potenciales interatómicos que desarrollamos en el capítulo 5. En ese capítulo obtuvimos los parámetros del modelo por ajuste con los resultados de cálculo *ab initio* de estructura electrónica. En ningún momento se utilizó información experimental, lo que brinda interés en la metodología de trabajo desarrollada. En el futuro, esta nos debería permitir predecir diagramas de fases para sistemas en los cuales la información experimental es escasa o inexistente.

Esta es la primera vez que se calcula un diagrama de fases utilizando dinámica de redes para el estudio de aleaciones metálicas. Existe, sin embargo, otro trabajo publicado muy recientemente (Hoyt y col, 2003) donde se calcula el diagrama de fases del sistema Cu-Pb utilizando simulaciones de MC en el ensamble semigrand canónico. Es importante enfatizar sobre la “generalidad” de la metodología desarrollada, ya que permite el estudio, en principio de cualquier aleación metálica. También debemos destacar que ambos métodos incluyen explícitamente el tratamiento de los efectos locales, considerando tanto los efectos configuracionales como vibracionales. Otra vez, las simulaciones de MC y LD deben considerarse como técnicas complementarias. Ambas técnicas permiten el cálculo de diagramas de fases. Sin embargo, y debido a las suposiciones básicas de cada método es de

esperar que los resultados de MC sean particularmente válidos a altas temperaturas en tanto que los de LD deben serlo a bajas temperaturas.

Capítulo 9

DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA EAML D

9.1 Introducción

En este capítulo describimos el funcionamiento del programa EAML D, el cual desarrollamos y usamos en este trabajo de tesis para calcular las contribuciones estáticas y vibracionales a varias propiedades termodinámicas, destacándose entre ellas la energía libre de metales y aleaciones. Este programa utiliza dinámica de redes dentro de la aproximación cuasiarmónica, técnica cuyos fundamentos teóricos ya explicamos en el capítulo 2. Para obtener la energía de Gibbs el programa minimiza la disponibilidad $\tilde{G}(\mathcal{R})$ como función de las coordenadas \mathcal{R} del cristal (ecuaciones (5-8), (5-9) y (5-10)). Como modelo de interacción usamos método del átomo embebido (EAM) que ya describimos en el capítulo 3 (ecuaciones (3-25), (3-26), (3-27) y (3-30)). Damos, además un mínimo de los detalles algorítmicos para justificar la elección de alguna técnica en particular.

El programa EAML D está escrito en FORTRAN, lenguaje estrictamente normalizado lo que facilita su uso en diferentes configuraciones computacionales (hardware). Además está organizado en módulos o subprogramas, permitiendo de esta manera su utilización por otros programas con objetivos diferentes.

9.1.1 Método de optimización VMM

Los métodos de optimización no restringidos de una función (por ejemplo la disponibilidad \tilde{G}) de varias variables (como ser el vector columna cuyos elementos son las coordenadas estructurales \mathcal{R}) pueden ser divididos en dos grupos principales (Gill y col., 1981; Press y col., 1992): aquellos que requieren el gradiente (derivadas primeras $y = \nabla \tilde{G}$) junto con el Hessiano (derivadas segundas $H = \nabla^2 \tilde{G}$), y aquellos que sólo utilizan el gradiente.

Si se dispone del Hessiano, el método de Newton es el más directo, y comúnmente muy exitoso: se escribe una aproximación cuadrática a \tilde{G} en la región de su mínimo:

$$\tilde{G}(\mathcal{R} + \delta) \approx \tilde{G}(\mathcal{R}) + \delta^T \cdot y(\mathcal{R}) + \frac{1}{2} \delta^T \cdot H(\mathcal{R}) \cdot \delta \quad (9-1)$$

donde δ^T es la transpuesta de δ , y $\delta = \mathcal{R}' - \mathcal{R}$, el incremento de las coordenadas desde \mathcal{R} a un valor mejorado \mathcal{R}' . Diferenciando la ecuación anterior con respecto a δ y usando la condición de mínimo resulta:

$$\delta = -H(\mathcal{R})^{-1} \cdot y(\mathcal{R}) \quad (9-2)$$

Si \tilde{G} es cuadrática entonces resolviendo para \mathcal{R}' se obtendrá su valor mínimo; en caso contrario \mathcal{R}' debería ser una estimación mejorada y realizando iteraciones repetidas de la ecuación (9-2) deberían obtenerse aproximaciones sucesivas al mínimo. Algunas elecciones de los conjuntos de variables pueden resultar en un \mathbf{H} singular y por lo tanto impedir el uso de la ecuación (9-2); en particular, el Hessiano con respecto a todas las $3 N_{SL}$ coordenadas de la base será singular debido a la invariancia traslacional de la red. Este problema puede ser evitado optimizando con respecto a las coordenadas de $N_{SL} - 1$, en lugar que las de las N_{SL} , partículas. Eso es equivalente a fijar la posición de una partícula.

Si se dispone sólo del gradiente se pueden usar entonces un método cuasinewtoniano, la esencia del cual es mantener una aproximación \mathbf{J} a la inversa del Hessiano \mathbf{H}^{-1} y en cada paso usar una evaluación del gradiente para producir una estimación mejorada \mathbf{J}' del Hessiano. Para esta actualización existen varias recetas; la que nosotros encontramos más eficiente es la conocido como de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (Press y col.,1992):

$$J' = J + \frac{\delta \cdot \delta^T}{\delta^T \cdot \gamma} - \frac{(J \cdot \gamma) \cdot (J \cdot \gamma)^T}{\gamma^T \cdot J \cdot \gamma} + (\gamma^T \cdot J \cdot \gamma) s \cdot s^T, \quad (9-3)$$

donde

$$\gamma = y(\mathcal{R} + \delta) - y(\mathcal{R}) \quad (9-4)$$

$$s = \frac{\delta}{\delta^T \cdot \gamma} - \frac{J \cdot \gamma}{\gamma^T \cdot J \cdot \gamma} \quad (9-5)$$

Para actualizar \mathcal{R} , y y \mathbf{J} son evaluados de acuerdo a la ecuación (9-2). Este nuevo \mathcal{R} puede luego ser refinado llevando a cabo una búsqueda lineal (usando evaluaciones repetidas de \tilde{G} y y) para el mínimo de la función en la dirección indicada; si \mathbf{J} es una aproximación pobre a \mathbf{H}^{-1} la búsqueda lineal es indispensable, pero si es cercana puede ser omitida.

Hemos encontrado que si comenzamos con una estructura inicial razonablemente cercana a la estructura optimizada y con una aproximación razonable del Hessiano, el método cuasinewtoniano suministra optimizaciones muy satisfactorias sin la necesidad de búsquedas lineales. El uso de la parte estática $\frac{\partial^2 G_{stat.}}{\partial \mathcal{R}_i \partial \mathcal{R}_j}$ del Hessiano como la aproximación inicial al

valor dinámico completo ha resultado ser muy bueno en los casos que hemos tratado, posiblemente debido a que las contribuciones dinámicas a estos usualmente son bastante pequeñas. Para la configuración inicial suele ser adecuado y usualmente más eficiente partir

de una estructura optimizada a una temperatura cercana. En caso de que ésta no esté disponible también la estructura optimizada estáticamente también suele ser adecuada.

El algoritmo para la optimización de la estructura que implementamos es:

1. Se asignan a las coordenadas \mathcal{R} los valores optimizados a temperaturas cercanas (o estática),
2. Se calcula el Hessiano estático $\mathbf{H}_{\text{stat}}(\mathcal{R})$,
3. Se determina un Hessiano inverso aproximado,
4. Se calcula el gradiente dinámico, y se termina el algoritmo si la magnitud del gradiente es suficientemente pequeña,
5. Se actualiza \mathbf{J} usando la fórmula BFGS,
6. Se actualiza \mathcal{R} usando $\mathcal{R}' = \mathcal{R} - \mathbf{J} \cdot \mathbf{y}$
7. Se vuelve al paso (4).

El progreso de la optimización depende del problema bajo consideración aunque para alcanzar valores bien convergidos de \tilde{G} suele ser suficiente con unas 10 iteraciones.

9.2 Formato del archivo de entrada

Existe un único archivo de entrada para ejecutar el programa EAMLD y cuyo formato describimos con detalle en esta sección. En la figura 1 mostramos un ejemplo de un archivo de entrada al que llamamos *cu.dat*, el cual permite la optimización del parámetro de red de un cristal de cobre puro y la evaluación de sus constantes elásticas. En la figura 2 damos el correspondiente archivo de salida, el que siempre tiene el nombre genérico *eaml.d.out*.

```
TITLE Cu ejemplo.
LATTICE CF 3.6030
PARTICLES 1 Cu
Cu 63.54
BASIS 1
Cu 0.0 0.0 0.0
POTENTIALS 1
Cu Cu EXPO 4674.36 0.2531025 1.0 6.0
ELECTRONIC 1
Cu EXP2 16.8829 2.83225 1.0 6.0
EMBEDDING 1
Cu SQRT
MESH 3
TEMP 300
PRESS 0
RUN OPEL CELL
END
```

Figura 1. Ejemplo de archivo de entrada para cobre puro "cu.dat".

9.2.1 Consideraciones generales

Las líneas del archivo de entrada son leídas por el programa EAMLD en forma sucesiva, por lo cual deben darse en un cierto orden. La mayoría de las líneas empiezan con una palabra clave que es seguida por números, nombres de partículas, tipos de red o otras palabras claves. Algunas palabras claves requieren otro conjunto de líneas que no empiezan con palabras claves sino con nombres de partículas. Las palabras claves, los nombres de partículas, los tipos de red y los números son separados por uno o más espacios en blanco.

- Las líneas pueden tener hasta 80 caracteres de longitud. Las palabras claves, los nombres de partículas, los tipos de red y los números pueden ser de hasta 25 caracteres de largo.

- Todo texto que siga a continuación de la palabra clave END es ignorado.
- Los números en punto flotante pueden ser entrados en la manera usual (con o sin un signo y/o un exponente); asimismo se pueden dar fracciones semejantes a `1/3` (o incluso del tipo, digamos, “+1.0d+00/3.”), lo que es muy útil para especificar posiciones atómicas.
- El programa distingue mayúsculas y minúsculas.
- El programa lee el archivo de entrada del canal de entrada estándar. Usualmente es ejecutado usando un comando semejante a:


```
eamld < cu.dat
```
- Cualquier texto luego de una palabra clave o número es ignorado.

Si la palabra clave o la red de Bravais no es reconocida, el programa se detiene y muestra un mensaje de error

9.2.2 Descripción detallada

A continuación describimos las líneas en el archivo de entrada una por una. A menos que se indique lo contrario, todas las líneas son obligatorias y deben aparecer en el orden mostrado aquí.

TITLE

Formato:

TITLE *título*

El texto *título* se utiliza simplemente para identificar la corrida. No tiene ningún efecto sobre el cálculo pero es incluido en el archivo de salida.

LATTICE

Formato:

LATTICE *tipo parámetros_de_red*

tipo es usado para seleccionar una de las 14 redes de Bravais, seguida por los correspondientes parámetros de red. El número y el significado de los valores de los parámetros de red que deben ser especificados varía de acuerdo a la red de Bravais elegida en la forma:

CP	<i>a</i>	cúbica simple
CF	<i>a</i>	cúbica centrada en las caras
CI	<i>a</i>	cúbica centrada en el cuerpo

TP	<i>a</i>	<i>c</i>				tetragonal primitiva
TI	<i>a</i>	<i>c</i>				tetragonal centrada en el cuerpo
OP	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			ortorrómbica primitiva
OI	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			ortorrómbica centrada en el cuerpo
OC	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			ortorrómbica centrada en la base
OF	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			ortorrómbica centrada en las caras
HP	<i>a</i>	<i>c</i>				hexagonal
HR	<i>a</i>	α				romboédrica
MP	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α		monoclínica
MC	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α		monoclínica centrada en las bases
AP	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β γ	triclinica

donde *a*, *b* y *c* son las longitudes de los vectores de la celda unitaria en Angstrom y α , β y γ son los ángulos en grados. Los nombres de los tipos de red siguen la convención de las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X.

PARTICLES

Formato:

PARTICLES *número_de_tipos_de_partículas*

nombre_de_la_partícula *masa*

La primera línea es requerida para indicar el número de partículas diferentes que aparecerán en las siguientes líneas. Para cada tipo de partícula que haya en la celda unitaria debe especificarse su nombre y su masa. La palabra clave *nombre_de_la_partícula* (en donde se distingue entre mayúsculas y minúsculas y puede tener hasta 25 caracteres de longitud) es comúnmente un símbolo químico. Por otro lado *masa* es la masa en unidades de atómicas de masa. El número máximo de partículas diferentes es definido en el archivo *paramete.h*.

BASIS

Formato:

BASIS *número_de_partículas*

nombre_de_la_partícula *x y z*

La primera línea introduce las posiciones de las partículas en la celda unitaria que aparecen en las siguientes líneas. *número_de_partículas* indica el número total de partículas en la celda unitaria. Cada una de las siguientes líneas se refiere al nombre de la partícula

(como se definió antes) y a las coordenadas cristalográficas (adimensionales). El número máximo de partículas en la celda unitaria está establecido en el archivo *paramete.h*.

POTENTIALS

Formato:

POTENTIALS *número_de_potenciales*

tipo1 tipo2 TABLE *nombre_de_archivo*

tipo1 tipo2 *tipo_de_potencial* *parámetros* *rango*

La primera línea es requerida para introducir el número de potenciales de dos cuerpos diferentes que serán entrados en las líneas siguientes. Eamld puede utilizar potenciales de dos cuerpos tanto en forma tabular como con expresiones analíticas. En el primer caso, un archivo (*nombre_de_archivo*) debe ser usado para cada tipo de interacción entre partículas de *tipo1* y de *tipo2*. Esta tabla debe tener un formato de dos columnas con los valores de r (in Å) en la primera columna y el potencial de dos cuerpos (en eV) en la segunda. Los potenciales requeridos durante la ejecución son interpolados de las tablas usando un spline de orden cinco (ya que para calcular propiedades anarmónicas el potencial deber tener derivadas terceras continuas). En la tabla siguiente mostramos lo posible potenciales analíticos:

<i>Tipo</i>	<i>parámetros</i>		<i>Rango</i>	$\phi(r)$
EXP0	Λ (ev)	ρ (Å)	$r_{\min}(\text{Å})$ $r_{\max}(\text{Å})$	$Ae^{-r/\rho}$
INVERSE	C (eVÅ ⁿ)	n	$r_{\min}(\text{Å})$ $r_{\max}(\text{Å})$	C/r^n
SPRING	k (eVÅ ⁻²)		$r_{\min}(\text{Å})$ $r_{\max}(\text{Å})$	$kr^2 / 2$
POWER	Λ (eVÅ ⁻ⁿ)	n	$r_{\min}(\text{Å})$ $r_{\max}(\text{Å})$	Λr^n

donde *rmin* y *rmax*, son las distancias mínima y máxima dentro de las cuales la interacción no es nula. Para una dada interacción puede usarse más que un potencial, siendo el potencial resultante la suma de cada contribución.

ELECTRONIC

Formato:

ELECTRONIC *número_de_densidades_electrónicas*

tipo TABLE *nombre_de_archivo*

tipo *forma* *parámetros* *rango*

La primera línea introduce el número de densidades electrónicas definidas. Eamld puede usar densidades electrónicas dadas en forma tabular o como expresiones analíticas. En el primer caso, debe utilizarse un archivo (*nombre_de_archivo*) para la densidad electrónica generada por cada partícula de tipo *tipo*. Esta tabla debe tener un formato de dos columnas con los valores de *r* (en Å) en la primer columna y la densidad electrónica (en Å⁻³) en la segunda. En la definición de las densidades electrónicas pueden utilizarse otras unidades, pero ellas deben ser consistentes con aquellas usadas en la definición de la función de embedding. Las densidades electrónicas requeridas durante la ejecución son interpoladas de las tablas usando un spline orden cinco. En la tabla siguiente mostramos los potenciales analíticos posibles:

<i>TIPO</i>	<i>Parámetros</i>		<i>Rango</i>	$\rho(r)$
EXP0	A (Å ⁻³)	ρ (Å)	<i>r</i> min(Å) <i>r</i> máx(Å)	$Ae^{-r/\rho}$
EXP2	A (Å ⁻³)	ρ (Å ²)	<i>r</i> min(Å) <i>r</i> máx(Å)	$Ae^{-r^2/\rho}$
INVERSE	A (Å ⁻³)	<i>n</i>	<i>r</i> min(Å) <i>r</i> máx(Å)	Ar^{-n}

donde *rmin* y *rmax*, son las distancias mínima y máxima dentro de las cuales la densidad electrónica no es nula. Para definir la densidad electrónica generada por cada tipo de partícula se puede usar más de una expresión analítica y/o varias tablas. La densidad electrónica usada es la suma de cada contribución.

EMBEDDING

Formato:

```
EMBEDDING      número_de_funciones_de_embedding
tipo           TABLE      nombre_de_archivo
tipo           SQRT
tipo           POWER      A      nn
```

La primer línea es usada para introducir el número de funciones de embedding que van a ser definidas. Cada función de embedding contribuye con un término $F_i(\rho_i)$ a la energía cristalina, donde como antes ρ_i representa la densidad electrónica en la posición de la partícula *i*, creada por todas las otras partículas. Eamld puede usar funciones de embedding

dadas en forma tabular o como expresiones analíticas. En el primer caso, se debe usar un archivo (*nombre_de_archivo*), para cada una de las funciones de embedding sobre cada partícula de tipo *tipo*. Esta tabla debe tener un formato de dos columnas con los valores de *r* (en Å) en la primera columna y la energía de embedding (en eV) en la segunda. Es posible usar otras unidades para definir la función de embedding pero éstas deben ser consistentes con aquellas usadas en la definición de las densidades electrónicas. Las funciones de embedding requeridas durante la ejecución son interpoladas de las tablas usando un spine de orden cinco. En la siguiente tabla mostramos los potenciales analíticos posibles:

<i>Tipo</i>	<i>Parámetros</i>	$f(\rho)$
SQRT	Ninguno	$-A\sqrt{C\rho}$
POWER	B (eV) n	$B(C\rho)^n$

donde $C \equiv \text{Å}^{-3}$ y $A \equiv \text{eV}$ para que la energía de embedding tenga las dimensiones apropiadas. Puede usarse más que una tabla o una expresión analítica para definir la función de embedding sobre cada tipo de partícula. La función de embedding usada es la suma de cada una de las contribuciones.

MESH

Formato:

MESH *n*

Este número determina cuantos vectores de la red recíproca son usados para la suma sobre la zona de Brillouin. Para ello se genera una grilla (desplazada del origen) de vectores de onda uniformemente distribuidos en una celda del espacio recíproco. El reticulado no incluye el punto Γ . Si *mesh* = 0 el programa realiza todos los cálculos dentro de la aproximación estática (no se calculan frecuencias), y se ignora la temperatura *temp*. En el modo run DISPER esta línea no es considerada. Valores de *mesh* = 2 or 3 son usualmente suficiente para simulaciones a temperatura ambiente. Para obtener convergencia y a medida que la temperatura a la que se desea hacer la simulación decrece es necesario usar valores más grandes de *mesh*. El tiempo de ejecución varía aproximadamente como *mesh*³.

TEMP

Formato:

TEMPERATURE *T*

Indica la temperatura a la cual se hace la simulación, en K.

PRESS

Formato:

PRESSURE *P*

Establece la presión hidrostática a la cual se realiza la simulación, en Gpa (Gpa = 10^9 Pa; Pa = N m⁻²).

RUN

Formato:

RUN *modo [parámetros]*

Establece el tipo de corrida que se desea realizar de acuerdo a la siguiente tabla. De acuerdo al tipo de corrida especificada por *modo*, se requieren diferentes *Parámetros* como indicamos en la siguiente tabla:

<i>Modo</i>	<i>Parámetros</i>
THERMO	Ninguno
OPTIMIZE	[CELL] [BASIS]
ELASTIC	Ninguno
OPEL	[CELL] [BASIS]
DISPERSION	qx qy qz mesh

En *modo* THERMO se calculan varias propiedades termodinámicas para la configuración dada (es decir los parámetros de red y las posiciones de las partículas dentro de la celda unitaria). No se calculan las constantes elásticas:

En *modo* OPTIMIZE se optimizan los parámetros de celda y/o la posición de las partículas dentro de la celda unitaria (parámetros CELL y/o BASIS), para dar la configuración con la energía de Gibbs más baja. La salida da los valores de varias propiedades termodinámicas en la configuración optimizada, junto con los parámetros optimizados. La optimización es un proceso iterativo, el programa imprime sobre la salida estándar (normalmente la terminal) la energía libre y el gradiente de cada paso iterativo.

El *modo* ELASTIC es usado para calcular las constantes elásticas. Las constantes elásticas no son calculadas en *modo* THERMO ni en *modo* OPTIMIZE debido a que su evaluación puede requerir mucho más tiempo de ejecución.

El *modo* DISPERSION es usado para calcular curvas de dispersión y para estudiar los modos normales de vibración. Este *modo* requiere los parámetros q_x , q_y and q_z que definen un punto en el espacio recíproco (en \AA^{-1}) y el parámetro *mesh*. En este modo el programa calcula las frecuencias de vibración en un conjunto de *mesh* puntos equidistantes a lo largo de la dirección indicada por q_x , q_y y q_z hasta ese punto.

END

Formato:

END

Esta línea debe estar presente. Las líneas subsecuentes son ignoradas y se comienza el cálculo.

9.3 Funcionalidad del programa

En esta sección describimos los cálculos que realiza el programa, y los archivos de salida producidos, cuando el EAMLD es ejecutado en sus varios modos RUN.

Modo THERMO

Formato: RUN THERMO

Archivos de salida: *eamld.out*, *exact.out*, *timing.out*,
twobody.table, *embed.table*, *elect.table*

El programa calcula la energía estática U . Si $mesh > .0$ también se calcula las propiedades dinámicas a la temperatura $temp$. Si alguno de los autovalores de la matriz dinámica son negativos (lo que implica frecuencias de vibración imaginarias) el programa imprime una advertencia en la salida estándar pero continúa la ejecución. Es responsabilidad del usuario verificar que no haya frecuencias imaginarias en la configuración optimizada antes de analizar los resultados.

El programa escribe su salida principal en el archivo *eamld.out*. El formato de *eamld.out* se explica bastante bien por sí mismo: primero se imprime un conjunto de resultados con las unidades correspondientes, a continuación los parámetros de red y por último las posiciones de todas las partículas en la celda unitaria, primero en unidades cristalográficas y luego en coordenadas cartesianas (en Å). En la figura 2 mostramos un ejemplo del archivo *eamld.out*. El programa también imprime un archivo *timing.out* el cual contiene información acerca del tiempo de CPU, en segundos, consumidos en las diferentes partes del código.

Los archivos *eamld.out* y *timing.out* se crean en todos los modos RUN. En aquellos casos en que un modo RUN no ha calculado una magnitud física que deba aparecer en *eamld.out*, el valor de dicha cantidad es escrito en el archivo de salida como cero.

Si alguno de los potenciales de dos cuerpos es dado en forma de tablas, el programa también imprime el archivo *twobody.table* que contiene el potencial total de dos cuerpos para todas las interacciones consideradas. Este archivo tabula el potencial de dos cuerpos en la forma de r (Å) y ϕ (eV) para un conjunto de puntos equidistantes hasta el máximo valor de r considerado en cada interacción.

Análogamente, si las densidades electrónicas son dadas en forma tabular el programa crea el archivo de salida *elect.table*, y el archivo de salida *embed.table* en el caso en que las funciones de embedding hayan sido dadas en forma de tablas. Las unidades de las densidades

electrónicas y las funciones de embedding son \AA^3 y eV, respectivamente. El número de puntos considerado en las tablas de interpolación está definido en el archivo *paramete.h*.

En el archivo de salida *exact.out* se imprimen la energía de Gibbs, los parámetros de red optimizados y las constantes elásticas en un formato adecuado para poder ser leído por otros programas. No está dirigido al usuario corriente.

Modo OPTIMISE

Formato: RUN OPTIMISE [CELL] [BASIS]

Archivos de salida: *eamld.out, elect.table, timing.out*
twobody.table, embed.table, exact.out,

Para minimizar la energía libre G (o G_{stat} si $mesh = 0$) con respecto a las variables geométricas especificadas se utiliza un procedimiento iterativo, partiendo de la geometría dada en el archivo de entrada. La condición de convergencia es que la módulo del gradiente calculado sea cero, dentro de una cierta tolerancia.

De esta manera las posibilidades de optimización son flexibles. Si se requiere una solución completamente relajada a una dada presión aplicada *press*, se deben especificar las opciones CELL BASIS, mientras que si se busca obtener las deformaciones internas optimizadas en el volumen constante determinado por los parámetros de red dados sólo se debe usar la opción BASIS (hay que destacar que ésta no es estrictamente una optimización a volumen constante excepto para simetrías cúbicas, ya que se mantienen constantes tanto la forma como el volumen de la celda unitaria).

Si se elige la optimización BASIS, se mantiene fija la posición de la última partícula especificada en la sección BASIS del archivo de entrada.

Mientras el programa realiza la optimización imprime la energía de Gibbs y el gradiente en la salida estándar. Si se llevan a cabo más ciclos que el máximo permitido el programa se detiene con un mensaje de advertencia, a pesar de lo cual crea todos los archivos de salida con los resultados de la última iteración.

Modo DISPERSION

Formato: RUN DISPERSION *qx qy qz mesh*

Archivos de salida: *eamld.out, timing.out,*
twobody.table, elect.table, embed.table,
disper.out, motion.out.

En este modo los únicos datos no nulos en el archivo *eamld.out* serán aquellos que indican la geometría. Los valores *qx qy qz* especifican un vector de la red recíproca en el

espacio cartesiano recíproco en unidades de \AA^{-1} . En cada uno de los *mesh* puntos igualmente espaciados a lo largo de este vector (excluyendo el punto Γ) se calculan las frecuencias $\nu_{q,s}$ en unidades de THz, las que se imprimen en el archivo de salida *disper.out*. Si alguno de los autovalores $(2\pi \nu_{q,s})^2$ es negativo, el programa imprime las correspondientes frecuencias (imaginarias) multiplicadas por $\sqrt{-1}$, es decir un valor negativo.

Además el programa escribe los autovectores *motion.out*. La primer columna de este archivo da el vector de onda reducido, por ejemplo 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 si *mesh* = 4.

Modo ELASTIC

Formato: RUN ELASTIC *qx* *qy* *qz*
 Archivos de salida *eaml.d.out*, *exact.out*,
 elect.table, *embed.table*, *twobody.table*,
 timing.out

En este modo el programa calcula las constantes elásticas adiabáticas de segundo orden ("elastic stiffness"). Utiliza la definición termodinámica en la cual las constantes elásticas son calculadas con respecto a la configuración de equilibrio o instantánea, en lugar de las constantes elásticas termodinámicas que lo hacen respecto a una configuración de referencia fija.

$$C_{ij}^S = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right)_{\eta, S} \tag{9-6}$$

El programa Eaml.d calcula primero la matriz de "stiffness" isotérmica generalizada C^T :

$$C_{ij}^T = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon, T} \tag{9-7}$$

donde las ε_i 's están relacionadas a las deformaciones macroscópicas η_i , y a los cambios en las coordenadas relativas de las partículas en la celda unitaria.

A partir de esta matriz, el programa calcula la matriz de "stiffness" adiabática generalizada C^S :

$$C_{ij}^S = C_{ij}^T + \frac{TC_{\varepsilon_i \Gamma_j \Gamma_i}}{V} \tag{9-8}$$

donde Γ es el parámetro de Grüneisen generalizado, definido por

$$\Gamma_i = \frac{1}{C_\epsilon} \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon_i} \right)_{\epsilon', T} \quad (9-9)$$

Este último paso se omite en el caso en que $mesh = 0$. La matriz de “elastic compliances” adiabática generalizada se calcula luego como

$$S^S = C^{S^{-1}} \quad (9-10)$$

y luego se invierte la submatriz de S^S formada con los primeros 6 x 6 elementos para dar las constantes elásticas macroscópicas C_y^S .

Todas las matrices son impresas a la salida estándar durante la ejecución, en tanto que el archivo *eamld.out* se escribe sólo las constantes elásticas macroscópicas.

Modo OPEL

Formato: RUN OPEL [CELL] [BASIS]

Archivos de salida: *eamld.out, exact.out, timing.out*
 embed.table, elect.table, twobody.table
 timing.out

En este modo el programa primero optimiza los parámetros indicados (CELL y/o BASIS) como describimos arriba y luego calcula las constantes elásticas en la configuración optimizada. Se generan los mismos archivos de salida como en los modos OPTIMIZE y ELASTIC descritos arriba, con las constantes elásticas agregadas al final del archivo *eamld.out*.

```

Cu Ejemplo
Temperature = 10.0000000000          K
Pressure = 0.000000000000          atm
Volume = 7.19249992967          10^-6 m**3/mol
Heat Capacity = 0.534392837393E-01 J/(mol K)
Static energy = -336.163551765    kJ/mol
Zero point energy = 2.77777512024          kJ/mol
Vibrational Energy = 0.752993128601E-04 kJ/mol
Vibrational Helmholtz Energy = -0.106410922138E-04 kJ/mol
Internal Energy = -333.385701346 kJ/mol
Helmholtz Energy = -333.385787286    kJ/mol
Entropy = 0.859404050740E-02 J/(mol K)

Lattice parameters
  a = 3.62852190613    Å

Elastic Constants (GPa)
170.2  123.0  123.0  -0.7643E-01  0.9000E-01  0.9000E-01
123.0  170.2  123.0  0.9000E-01  -0.7643E-01  0.9000E-01
123.0  123.0  170.2  0.9000E-01  0.9000E-01  -0.7643E-01
-0.7643E-01  0.9000E-01  0.9000E-01  79.91  0.4784E-01  0.4784E-01
0.9000E-01  -0.7643E-01  0.9000E-01  0.4784E-01  79.91  0.4784E-01
0.9000E-01  0.9000E-01  -0.7643E-01  0.4784E-01  0.4784E-01  79.91

Crystallographic basis
Cu 0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000  63.540000

Cartesian basis
Cu 0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000  63.540000

```

Figura 2. Archivo de salida eamld.out correspondiente al archivo de entrada cu.dat

9.4 Discusión

El programa EAMLD, que desarrollamos en lenguaje Fortran, consta de aproximadamente diez mil líneas y está dividido en las siguientes subrutinas:

```
brilln.f
coor.f cp2eam.f cp2exeam.f
disper.f dmdshor.f dmdexeam.f dmdineam.f
eigsys.f elasti.f embed.f embed1.f embed2.f embed3.f
fchar.f freque.f frho.f
gibbs.f
gvolume.f
hvolume.f
input.f
locate.f
mdeam.f mdshor.f
optimi.f
phi0.f phi1.f phi2.f phi3.f
quinat.f
reclat.f record.f rhoa.f rhoa1.f rhoa2.f rhoa3.f rinv.f
second.f seta.f setbas.f stbltb.f stbled.f stblef.f sumshor.f sumineam.f
thermo.f timing.f
unsetx.f
vs.f vs1.f vs2.f ve.f ve1.f ve2.f vmm.f volume.f
```

Sólo las rutinas dedicadas al “timing” y que son específicas de cada plataforma están escritas en lenguaje C. Ellas son:

```
second_linux.c
second_etime.c
second_mclock.c
```

El uso del lenguaje Fortran 77 nos ha permitido escribir un código de gran portabilidad y que hemos probado en una gran variedad de plataformas, incluyendo “main frames”, Workstations y computadoras personales. La principal desventaja de este dialecto es el no disponer de alojamiento dinámico de memoria. Por esta razón, para celdas muy grandes o por restricciones de memoria puede ser necesario recompilar el programa. En el archivo `paramete.h` hemos declarado las principales variables cuya dimensión pueda ser necesario modificar:

```

INTEGER MAXLAT, MAXNSL, NPOINT, NPTABL, MAXNDI, MAXPAR
PARAMETER (MAXLAT=10000, MAXNSL=32, NPOINT=5000, NPTABL=50000)
PARAMETER (MAXPAR=2)
PARAMETER (MAXNDI=(MAXPAR*(MAXPAR+1))/2)

C MAXLAT = MAXIMUM NUMBER OF LATTICE POINTS
C MAXNSL = MAXIMUM NUMBER OF SUBLATTICES
C NPOINT = NUMBER OF POINTS IN INTERPOLATION TABLES.
C NPTABL = NUMBER OF POINTS IN POTENTIAL TABLES.
C MAXPAR = MAXIMUM NUMBER OF DIFFERENT PARTICLES
C MAXNDI = MAXIMUM NUMBER OF DIFFERENT TWOBODY INTERACTIONS

```

Figura 3. El archivo paramete.h, donde se declaran todas las variables que permiten modificar el tamaño máximo de sistema.

En la escritura del programa tuvimos como meta principal facilitar su utilización por un usuario que no experto en el tema. En particular su uso prácticamente no requiere conocimientos de programación ni de los detalles, necesariamente complejos, del funcionamiento interno del programa. Hemos intentado brindar versatilidad en cuanto a su uso. Con sus opciones principales:

<i>THERMO</i>	calcula varias propiedades termodinámicas
<i>OPTIMIZE</i>	optimiza las coordenadas internas y/o externas
<i>ELASTIC</i>	obtiene las constantes elásticas adiabáticas
<i>DISPERSION</i>	determina las curvas de dispersión

Entre las propiedades termodinámicas más comunes figuran:

- el volumen y los parámetros de red,
- la capacidad calorífica a volumen constante,
- la energía estática,
- la energía del punto cero,
- la energía interna,
- la energías libre, y
- la entropía.
- las constantes elásticas

En tanto que la información microscópica de interés más común incluye:

- las curvas de dispersión de fonones y la función de distribución de frecuencias

- las funciones termodinámicas de Grüneisen y las funciones de los modos de Grüneisen en cualquier vector de onda.
- las constantes elásticas adiabáticas de segundo orden generalizadas, que en el caso estático son generadas por cálculos analíticos del Hessiano y en el caso dinámico por diferenciación numérica del gradiente.

Entre las principales contribuciones de este trabajo están el desarrollo e implementación de las derivadas de la energía libre *analíticamente*, lo que permite llevar a cabo todos estos cálculos aún en equipos computacionales modestos

El programa Eamlid que desarrollamos en este trabajo ya ha mostrado ser muy útil para simular estructuras muy diferentes: metales elementales, aleaciones ordenadas y desordenadas, defectos puntuales, superficies, etc. El programa completo ha sido distribuido a decenas de grupos de investigación localmente y en el extranjero. Está disponible para quienes estén interesados en <http://quimica.unp.edu.ar/gdb/eamlid>, donde también ofrecemos material adicional

Capítulo 10

CONCLUSIONES

10.1 Importancia de las fuerzas de muchos cuerpos

En este trabajo de tesis hemos buscado modelar y simular sólidos metálicos y aleaciones, tanto ordenadas como desordenadas, mediante un conjunto variado de técnicas computacionales (estática y dinámica de redes cuasiarmónica y simulaciones de MC). Con el fin de calcular diferentes magnitudes de interés fisicoquímico, hemos propuesto nuevos formalismos, desarrollado los correspondientes códigos computacionales, buscando distintos potenciales interatómicos, y elaborado distintos esquemas de parametrización.

Como ya comentamos en capítulos anteriores, en principio sería posible obtener todas las propiedades de un sistema con métodos de mecánica cuántica *ab initio*, los cuales no requieren información empírica previa del cristal, teniendo actualmente una buena precisión y aplicables a los sistemas más variados. Debido a los grandes requerimientos computacionales (Frenkel y Smith, 1996), dichos métodos se aplican a conjuntos de menos de 100 átomos por celda unitaria. Ello se complica aún más si queremos evaluar los efectos de la temperatura sobre las propiedades del sólido considerado. Así para estudiar sistemas más complejos es necesario utilizar simulaciones con campos de fuerzas con parámetros determinados experimentalmente (Leach, 1996; Catlow, 1997) u obtenidos de cálculos *ab initio*.

En la primera etapa de este trabajo de tesis hemos considerado un modelo de interacción interatómico en el cual la energía potencial se expresa como la suma de dos contribuciones independientes entre sí: una de dos cuerpos y otra de tres cuerpos. Utilizando dinámica de redes cuasiarmónica calculamos los espectros vibracionales de metales simples BCC y con ellos evaluamos tanto propiedades básicamente armónicas como anarmónicas de los mismos. Ya contábamos con un desarrollo semejante para sólidos FCC (Taylor y col., 1997), lo que generalizamos a cristales BCC de mayor complejidad en la cantidad de interacciones que tuvimos que tomar en cuenta. El empleo de parametrizaciones adecuadas nos condujo al cálculo de distintas propiedades macroscópicas y su dependencia con la temperatura y la presión pudiendo reproducir adecuadamente el comportamiento experimental para una gran variedad de propiedades y con un modelo relativamente muy simple.

Tradicionalmente para el modelado de cristales metálicos se usaron en muchos casos potenciales de interacción central (o de dos cuerpos) los que sin embargo no reproducen correctamente la información experimental ni algunos aspectos teóricos. Así por ejemplo estos modelos no logran explicar la falla observada en las relaciones de Cauchy (entre las constantes elásticas de segundo orden y de tercer orden), ni tampoco el ordenamiento y degeneración de las curvas de dispersión observadas experimentalmente.

Además usando únicamente potenciales centrales se predice que las energías de formación de vacantes y las energías de sublimación coinciden, lo que no es correcto. También presenta dificultades para estudiar superficies libres.

Se han propuesto modelos de fuerzas generales (Lynn y col., 1973) que reproducen bien las propiedades armónicas, pero debido a que utilizan un número muy grande de parámetros son difíciles de extender al estudio de magnitudes anarmónicas.

Por otro lado en la literatura se han publicado trabajos que tomaron en cuenta fuerzas de tres cuerpos pero no en forma desacoplada, lo que no ha permitido evaluar las contribuciones independientes de cada tipo de fuerzas.

El acuerdo con los datos experimentales de los valores calculados usando el modelo con fuerzas de tres cuerpos que propusimos en el capítulo 4, ha sido muy bueno, considerando principalmente que el mismo contiene sólo cinco parámetros independientes ajustables. Las curvas de dispersión que calculamos coinciden bastante bien con las experimentales, a pesar de que usamos únicamente tres parámetros ajustables para las propiedades armónicas. Otros cálculos de calidad similar (ver por ejemplo Dolling y Meyer, 1977; Cowley y col., 1966) utilizaron mayor información experimental y un número más grande de parámetros.

Las capacidades caloríficas que calculamos con el modelo que considera fuerzas de tres cuerpos, están en buen acuerdo con las mediciones experimentales a las temperaturas más bajas donde la aproximación cuasiarmónica es más exacta. Las diferencias a temperaturas altas se deben a efectos anarmónicos no considerados por la aproximación cuasiarmónica.

La función de Grüneisen $\gamma(T)$ es una medida de la anarmonicidad de las vibraciones. El modelo propuesto aplicado al caso del potasio demuestra que no se cumple la regla de Grüneisen $\gamma(T) = \text{constante}$. Comparando los datos experimentales del gama de Grüneisen con el modelo presente, la discrepancia es mayor a las temperaturas más altas debido a efectos anarmónicos.

En síntesis, hemos mostrado que las fuerzas de tres cuerpos, aún con un modelo muy crudo permiten reproducir cuantitativamente muchas propiedades donde las fuerzas centrales no son suficientes. Si bien esta forma de potencial ha mostrado ser adecuada para estudiar propiedades de sólidos perfectos, su extensión para considerar defectos o sistemas de composición variable no es directa. Por ese motivo, hemos continuado nuestros estudios usando el EAM, que en principio supera algunas de estas limitaciones.

10.2 Ventajas y limitaciones del EAM

En varios de los capítulos de esta tesis utilizamos como modelo de interacción atómica el EAM, cuyos fundamentos generales ya explicamos detalladamente en el capítulo 3. Como explicamos allí este modelo toma en cuenta la naturaleza física deslocalizada de las uniones metálicas, al mismo tiempo que retiene la simplicidad del cálculo con potenciales de a pares (centrales).

En el capítulo 5 indicamos que la energía libre de un sistema en el equilibrio es la propiedad fundamental a partir de la cual podemos determinar todas las propiedades del mismo. Esto implica minimizar el potencial termodinámico adecuado a valores fijos de temperatura y presión, dentro de la aproximación cuasiarmónica, para obtener la energía de Gibbs y la configuración optimizada del cristal. Usando promedio adecuados mostramos como es posible calcular todas las propiedades termodinámicas del sistema, incluso para sólidos desordenados. Para realizar los cálculos en forma eficiente y poder considerar celdas de simulación con un número importante de átomos es necesario conocer las derivadas del potencial termodinámico con respecto a las coordenadas geométricas del cristal y cuyas expresiones analíticas dedujimos dentro del formalismo del EAM. Hasta hace muy poco los códigos con dinámica de redes no consideraban el aporte vibracional a estas derivadas, o las obtenían numéricamente, lo que las hacía muy costosas cuando se estudiaban celdas unitarias con muchos grados de libertad internos. El formalismo deducido usando el potencial de interacción EAM nos permite investigar tanto sólidos ordenados como desordenados de, en principio, cualquier estructura. Las expresiones dadas aquí constituyen un primer paso esencial hacia otras necesarias para modelos más elaborados como el MEAM.

Aquí usamos el EAM para estudiar las estructuras, las energéticas y las transiciones de las fases ordenadas a desordenadas de aleaciones de Cu-Au y de Rh-Pd. Para investigar el sistema Cu-Au hemos utilizado una combinación de dinámica de redes cuasiarmónica y simulaciones de Monte Carlo con el modelo del EAM, sobre un amplio rango de temperaturas. Dichos sólidos constituyen un sistema modelo típico debido a la existencia de tres compuestos intermetálicos Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 , a las transiciones del estado ordenado al desordenado y a la capacidad de formar estructuras de superredes de largo período termodinámicamente estables. Por estas razones este sistema ha sido extensamente estudiado tanto experimental como teóricamente, y tanto para fases ordenadas como desordenadas. Sin embargo la mayoría de las veces no se han considerado a los tres sólidos con la misma aproximación e idénticos potenciales interatómicos, como hicimos en la presente tesis.

También analizamos la estabilidad relativa de los tres sólidos Cu_3Au , CuAu y CuAu_3 y desarrollamos un nuevo potencial para estudiar la energética de los sólidos ordenados y desordenados y las transiciones entre ambos estados. En esta tesis hemos ajustado el potencial interatómico con datos experimentales a baja temperatura, *tomando en cuenta* las contribuciones vibracionales. Ahora es posible hacer esto de manera rápida y eficiente con el programa Eam1d que hemos desarrollado. Los cálculos que se habían hecho hasta el presente usando simulaciones atomísticas para obtener ΔH_{mezcla} (Cai y Ye, 1996; Dumez y col., 1994) no lograron reproducir muy bien los datos experimentales. Así con esos modelos se llegaba a concluir que CuAu_3 era inestable con respecto a su descomposición en CuAu y Au , lo que no está de acuerdo con la información experimental. En cambio con el uso del EAM y el potencial propuesto pudimos predecir la estabilidad del CuAu_3 . Asimismo los resultados teóricos que obtuvimos para los parámetros energéticos y estructurales a temperaturas bajas están en buena coincidencia con los experimentales.

Otra utilidad del modelo que empleamos y que surge de los cálculos de los parámetros de red y de las entalpías en función de la temperatura, es la existencia de un rango de temperaturas donde las aproximaciones de dinámica de redes cuasiarmónica y Monte Carlo clásicas son *coincidentes*. Esto tiene mucha importancia debido a que la dinámica de redes cuasiarmónica a diferencia de las simulaciones de Monte Carlo, brinda una forma muy eficiente de calcular entropías y energías libres. Las energías libres en el rango de temperaturas donde ambas técnicas coinciden pueden utilizarse para determinar las energías libres de estados ordenados y desordenados a altas temperaturas donde el método de Monte Carlo es más adecuado, mediante integración termodinámica.

Hemos calculado la capacidad calorífica para todas las aleaciones de Cu-Au y los resultados obtenidos demuestran que nuestras simulaciones reproducen los picos característicos de los gráficos de capacidad calorífica a temperaturas cercanas a la de transición a pesar del tamaño pequeño de las celdas unitarias que usamos. Análogamente las curvas de los parámetros de red en función de la temperatura, muestran el comportamiento típico de la transición a la fase cúbica desordenada. Las entalpías de mezcla a temperaturas bajas reproducen bastante bien los datos experimentales; sin embargo los resultados que obtuvimos a 800 K para la fase desordenada reproducen sólo cualitativamente la información experimental.

También calculamos el diagrama de fases del sistema Rh-Pd. El diagrama de fases de una aleación constituye una herramienta muy útil para muchas aplicaciones; para su

determinación es necesario conocer la energía de Gibbs del sistema en función de la temperatura, la presión y la composición. Como ya dijimos antes aquí utilizamos el EAM como modelo de interacción, empleando dos técnicas de simulación muy diferentes: por un lado el método de Monte Carlo con el ensamble semigrand canónico; por otro la aproximación que llamamos dinámica de redes configuracional.

Si comparamos las entalpías de mezcla que calculamos usando métodos de Monte Carlo con la información experimental (Shield, 1987) observamos un buen, si bien los datos experimentales son algo mayores que los resultados teóricos, especialmente para mezclas 50% de Rh. Los valores de las entalpías de mezcla calculados convergen rápidamente con el tamaño de la celda de simulación. La concordancia entre los diagramas de fases calculado y experimental la consideramos satisfactoria, más aún si consideramos que el potencial usado fue ajustado a el resultado de cálculos *ab initio*, sin usar ninguna información experimental. La zona cercana al 50% de Rh es más bien achatada, en acuerdo aparente con los datos experimentales. Con el diagrama de fases que calculamos mediante los métodos de Monte Carlo obtuvimos una temperatura consoluta de aproximadamente 1300 K.

Por otro lado el método de dinámica de redes configuracional permite obtener las energías de Gibbs en forma directa como un promedio de configuraciones optimizadas como ya explicamos en el capítulo 8. Debido al número grande de configuraciones necesarias para lograr valores adecuados de la energía de Gibbs, en lugar de realizar optimizaciones dinámicas completas preferimos utilizar la aproximación ZSISA (ver capítulo 5); la comparación previa entre ambas aproximaciones nos mostró buena coincidencia, por lo cual decidimos utilizar esta aproximación. Las curvas de energías libres de mezcla que obtuvimos, muestran una variación aproximadamente lineal con la temperatura, a pesar de que los gráficos de entalpías y entropías de mezcla indican que estas magnitudes no son constantes en relación con la temperatura. El diagrama de fases calculado nos indica una temperatura consoluta ligeramente debajo de 1400 K.

Por último si comparamos los diagramas de fases obtenidos con ambas técnicas, Monte Carlo y dinámica de redes, las que son aproximaciones totalmente distintas, observamos un acuerdo bueno entre ellos, lo que nos brinda una mayor confianza en el uso de cualquier técnica por separado.

10.3 Técnicas de parametrización

Como explicamos en el capítulo 4, para parametrizar el modelo con fuerzas de tres cuerpos dentro de la aproximación cuasiarmónica allí utilizado, recurrimos al procedimiento habitual de ajustar con los datos experimentales disponibles a las temperaturas más bajas. Por ejemplo para el metal potasio, usamos los datos extrapolados a $T = 0$ de la constante de red y de las constantes elásticas de segundo orden, salvo para las derivadas de estas últimas para las cuales tomamos los datos a temperatura ambiente.

Consideramos que la contribución más novedosa de este trabajo en cuanto a las técnicas de parametrización, radica en el procedimiento que usamos para ajustar el EAM tanto en el estudio del sistema Rh-Pd, como en el de Cu-Au. Para el primero hemos ajustado el potencial de interacción a los resultados de cálculos *ab initio*. Esta metodología es muy útil cuando no se dispone de suficientes datos experimentales. Incluso puede suceder que dentro de un mismo rango de temperaturas existan distintos conjuntos de mediciones para las cuales no haya un acuerdo satisfactorio entre sí, y el ajuste con resultados *ab initio* ofrece una alternativa válida para realizar predicciones sobre las propiedades de un sistema.

En cuanto a las aleaciones Cu-Au usamos una técnica muy diferente. Ajustamos el potencial interatómico con datos experimentales a temperatura ambiente, lo que es muy adecuado cuando no se dispone de datos suficientes a las temperaturas más bajas, como ocurre en la mayoría de los casos. Este procedimiento de ajuste a temperatura ambiente es ahora posible debido a que podemos calcular propiedades termodinámicas y elásticas de aleaciones a temperaturas finitas en una forma muy rápida y eficiente, mediante la técnica de dinámica de redes cuasiarmónica como está implementada en el programa Famld. De esta manera se toman en cuenta las contribuciones vibracionales, como son la energía del punto cero (ZPE) y otros efectos cuánticos. Con esta metodología de ajuste los cálculos resultan ser *autoconsistentes*. No lo son cuando se ajusta el potencial de interacción con cálculos estáticos, sin ZPE y usando datos experimentales a temperaturas bajas. Podrían hacerse autoconsistentes “extrapolando” los datos en función de la temperatura al límite estático (el cual no es equivalente a considerar $T \rightarrow 0$). Pero la precisión de las mediciones a las temperaturas bajas es usualmente menor que a la temperatura ambiente lo que normalmente no permite este procedimiento.

En los trabajos previos publicados en la literatura no se han tomado en cuenta los efectos vibracionales. Por ejemplo Foiles y col. (1986) parametrizaron el modelo con mediciones de propiedades a temperatura ambiente usando cálculos estáticos, y por lo tanto

cuando calculan estas mismas propiedades a temperaturas finitas, no logran reproducir los datos experimentales debido al desprecio de las contribuciones vibracionales. En otros trabajos (Dumez y col., 1994; Cai y Ye; 1996), los potenciales propuestos fueron parametrizados con datos a baja temperatura utilizando únicamente cálculos estáticos, y por lo tanto no han tomado en cuenta las energías del punto cero (ZPE). Con el nuevo procedimiento aquí propuesto, estas limitaciones podrían ser superadas.

10.4 Complementariedad entre LD y MC

En este trabajo de tesis utilizamos básicamente dos técnicas de simulación para estudiar las propiedades termodinámicas de cristales metálicos: dinámica de redes cuasiarmónica y métodos de Monte Carlo. Los fundamentos generales de ambas aproximaciones ya fueron explicados en el capítulo 2, por lo que aquí sólo haremos algunas consideraciones breves. Como ya indicamos antes (ver capítulo 3) la simulación computacional de sistemas materiales mediante el uso de potenciales de interacción ha surgido como alternativa ante los requerimientos en tiempo de cómputo y en memoria, de los métodos de mecánica cuántica (*ab initio* y semiempíricos). Sin embargo los diferentes métodos de simulación no constituyen respuestas completas y excluyentes al problema de la interpretación y predicción de las propiedades de los sistemas bajo estudio, sino que deben considerarse como enfoques parciales que pueden brindar información complementaria. Cada aproximación posee sus límites de aplicabilidad dentro de los cuales su uso es más satisfactorio. Así por ejemplo la dinámica de redes cuasiarmónica es más exacta a bajas temperaturas donde los términos anarmónicos en la energía potencial, a los que esta teoría toma en cuenta sólo en forma muy aproximada, son poco importantes. Se suele tomar como límite superior de validez a la temperatura de Debye. Por su parte las técnicas de Monte Carlo clásicas fallan cuando se disminuye la temperatura por no tener en cuenta efectos cuánticos como ser la energía del punto cero o las contribuciones vibracionales a temperaturas finitas, que en cambio consideran las simulaciones por dinámica de redes. A temperaturas altas los métodos de Monte Carlo son más eficientes. Como estos últimos promedian configuraciones que no están necesariamente conectadas por ningún proceso físico, permiten superar barreras cinéticas en sólidos desordenados.

Dentro de su rango de validez, las simulaciones con dinámica de redes tiene dos ventajas importantes respecto de MC: no requiere de corridas largas para lograr una alta precisión; y además permiten evaluar energías libres directamente y con gran precisión. La mayor parte del costo computacional con dinámica de redes, salvo a temperaturas muy bajas, radica en la obtención de la estructura de equilibrio del sistema, a partir de la cual la evaluación de las propiedades de interés es bastante rápida.

10.4 Generalidad de las metodologías desarrolladas.

En este trabajo de tesis hemos desarrollado la metodología para estudiar metales y aleaciones usando dos aproximaciones: dinámica de redes cuasiarmónica y métodos de Monte Carlo; para ambas usamos principalmente el modelo de interacción EAM. En principio este formalismo es lo suficientemente general para ser aplicado a las estructuras más diversas como ser sólidos perfectos, defectos en cristales, superficies y sólidos desordenados. Más aún debería ser igualmente aplicable para el estudio de aleaciones de cualquier composición.

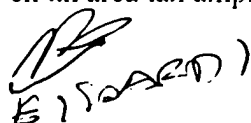
Hasta hace relativamente muy poco los códigos disponibles en la literatura para estudiar sistemas sólidos en forma general usando dinámica de redes (ver por ejemplo Watson y col., 1997), despreciaban las contribuciones vibracionales o las generaban numéricamente, lo que significaba un costo computacional muy alto cuando se consideraban sólidos con celdas unitarias grandes con muchos grados de libertad internos. Taylor y col. (1997) desarrollaron una teoría general utilizando estática y dinámica de redes cuasiarmónica para calcular la energía de Gibbs y su gradiente en forma analítica. Posteriormente Taylor y col. (1999) aplicaron dicha metodología a sistemas usando potenciales con fuerzas de Coulomb de largo alcance y fuerzas de dos y de tres cuerpos de corto alcance, lo que ha permitido investigar sólidos iónicos y “slabs” (rebanadas de sólidos). En esta Tesis extendimos estos trabajos considerando interacciones de muchos cuerpos para el estudio de metales y aleaciones. Los trabajos previos estudiaban las aleaciones ordenadas y desordenadas teóricamente mediante cálculos de defectos puntuales (el límite diluido) o con “superceldas” introduciendo en el cristal una superred de defectos a través de todo el sólido macroscópico. Estos dos métodos no se pueden extender a soluciones sólidas o sistemas desordenados con impurezas finitas o donde la proporción de defectos está alejada del límite diluido. La metodología propuesta aquí permite superar estas limitaciones.

10.5 Perspectivas y otras posibilidades.

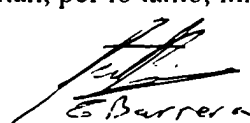
Podemos resumir brevemente nuestra actividad actual en cuanto a la utilización de la metodología que desarrollamos aquí y su proyección futura, a través de los siguientes puntos:

- 1) Los trabajos publicados en la literatura respectiva muestran que el EAM explica razonablemente bien las propiedades de los metales con bandas d totalmente llenas o completamente vacías, pero falla cuando se estudian metales de transición con bandas d parcialmente llenas. Por ejemplo cuando se usa el EAM asumiendo una forma de potencial analítica suave y continua, se predice que la fase FCC es más estable que la HCP, cuando en realidad muchos metales elementales cristalizan en la estructura HCP. Por otro lado para esta última estructura el EAM predice siempre la relación ideal $c/a = \sqrt{8/3}$ lo que es observado experimentalmente muy pocas veces. Como alternativa se ha propuesto el MEAM (ver capítulo 3), el cual parecería ser adecuado superar estos inconvenientes. Así uno de nuestros objetivos actuales es extender la metodología desarrollada con el EAM al uso del MEAM.
- 2) Hasta ahora pusimos el énfasis en la construcción teórica, aplicando la metodología desarrollada a relativamente pocos sistemas. Una tarea a considerar es el hacer un estudio más sistemático para varias aleaciones tanto de interés teórico como aplicado.
- 3) En principio la metodología que desarrollamos puede ser usada para estudiar sistemas multicomponentes. El considerar sistemas de más de dos componentes es entonces otra de las actividades a tener en cuenta.
- 4) El método de dinámica de redes configuracional es especialmente adecuado para estudiar propiedades de aleaciones desordenadas a bajas temperaturas. Una aplicación que ya estamos realizando es determinar la diferencia de capacidades caloríficas entre las fases desordenada y ordenada para el sistema Cu_3Au , donde experimentalmente (Nagel, 1995) se ha observado un pico a $T \approx 80 \text{ K}$.
- 5) Hemos distribuido los códigos que desarrollamos a decenas de grupos. Pensamos seguir con esa tarea y en poco tiempo esperamos brindar una interfase gráfica y dar soporte para el uso bajo Windows.

En síntesis podemos decir que durante este trabajo de Tesis hemos desarrollado varios formalismos nuevos con su correspondiente implementación computacional para permitir la simulación de aleaciones desordenadas, algo no disponible anteriormente. Las posibles aplicaciones y extensiones en un área tan amplia resultan, por lo tanto, innumerables.



E. S. Barrera



E. Barrera

Referencias

- Ackland G. J. y Vitek V., 1990, *Phys. Rev. B*, **41**, 10324.
- Allan N. L., Barron T. H. K. y Bruno J. A. O., 1996, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8300.
- Allan N. L., Barrera G. D., Fracchia R. M., Lavrentiev M. Yu., Taylor M. B., Todorov I. T. y Purton J. A., 2001, *Phys. Rev. B*, **63**, 094203.
- Animalu A. O. K., 1973, *Phys. Rev. B*, **8**(8), 3555-3562.
- Animalu A. O. K., 1973, *Phys. Rev. B*, **8**(8), 3542-3554.
- Ascroft N. W. Y Merniin N. D., 1976, *Solid State Physics* (London: Holt, Rinehart y Winston)
- Barrera G. D. y Batana A., 1992, *Computers Chem.*, **16**, 303.
- Barrera G. D. y Batana A., 1993a, *Computers Chem.*, **17**, 83.
- Barrera G. D. y Batana A., 1993b, *Phys. Rev. B*, **47**, 8588.
- Barrera G. D. y Batana A., 1993c, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **179**, 59.
- Barrera G. D. y de Tandler R. H., 1997, *Comp. Phys. Comm.*, **105**, 159.
- Baskes M. I., Nelson J. S. y Wright, 1989, *Phys. Rev. B*, **40**, 6985.
- Baskes M. I., 1992, *Phys. Rev. B*, **46**, 2727.
- Baskes M. I., 1999, *Mater. Sci. Eng.*, A **261**, 165.
- Baskes M. I. y Johnson R. A., 1994, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2**, 147.
- Bjerkelund E., Pearson W. B., Selte K. y Kjekshus A., 1967, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2900.
- Bertoni C. M., Bortolani V., Clandra C. y Nizzoli F., 1974, *J. Phys. F*, **4**, 19.
- Bertoni C. M., Bisi O., Clandra C. y Nizzoli F., 1975, *Phys. F.*, **5**, 419.
- Blackman M., 1957, *Proc. Phys. Soc. B*, **70**, 827.
- Born N. y Huang K., 1954, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Clarendon Press, Oxford.
- Brugger K., *Phys. Rev.*, 1964, **133**, A1611.
- Bruno J. A. O., Allan N. L. y Barron T. H. K., 2000, *J. Phys. Condensed Matter*, **12**, 549.
- Cai J. y Ye Y. Y., 1996, *Phys. Rev. B*, **54**, 8398.
- Catlow C. R. A., 1997, *Computer Modelling in Inorganic Crystallography*, Academic Press.
- Ceder G., Van der Ven A., Marianetti C. Y Morgan D., 2000, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **8**, 311.
- Cheong B. y Laughlin D. E., 1994. *Acta Metall. Mater.*, **42**, 2123.

- Cleri F. y Rosato V., 1993, *Phil. Mag. Lett.*, **67**, 369.
- Cowley R. A., Woods A. D. B. y Dolling, G., 1966, *Phys. Rev.*, **150**, 487.
- Daw M. S. y Baskes M. I., 1984, *Phys. Rev. B*, **29**, 6443.
- De Fontaine D., 1994, *Solid State Physics*, **47**, ed. H. Ehrenreich y D. Turnbull (New York: Academic), 33.
- DeWames R. E., Wolfram T. y Lehman G., 1965, *Phys. Rev.*, **138**, A717-A728.
- Ducastelle F., 1991, *Order and Phase Stability in Alloys* (New York: North-Holland).
- Dolling G. y Meyer J., 1977, *J. Phys. F.*, **7**, 775.
- Dumez C., Hayoun M., Losada C. R. y Pontikis V., 1994, *Interface Sci.*, **2**, 45.
- Elliot R. P., 1965, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement* (New York: McGraw-Hill).
- Ercolessi F., Parrinello M. y Tosatti E., 1988, *Phil. Mag. A*, **58**, 213.
- Filby J. D. y Martin D. L., 1965, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **284**, 83.
- Finnis M. W. y Sinclair J. E., 1984, *Phil. Mag. A*, **50**, 45.
- Foiles S. M., Baskes M. I. y Daw M. S., 1986, *Phys. Rev. B*, **33**(12), 7983.
- Foiles S. y Adams J., 1989, *Phys. Rev. B*, **40**(9), 5909.
- Foiles S., 1994, *Phys. Rev. B*, **49**(21), 14930.
- Frenkel D. y Smith B., 1996, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego.
- Grant G. H. Y Richards W. G., 1995, *Computational Chemistry*, Oxford University Press, Oxford.
- Gill P. E., Murray W. y Wright M. H., 1981, *Practical Optimization*, Academic, London.
- Harley P. J., 1986, *Numerical Algorithms*, ed. Mohamed J. L. y Walsh J. E., Clarendon Press, Oxford, p.239.
- Hohenberg P. y Kohn W., 1964, *Phys. Rev.*, **136**, B864.
- Hultgren R., Desai R. D., Hawkins D. T., Gleiser H. G. y Kelley K. K., 1973, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (Cleveland, OH: American Society for Metals).
- Isoardi E. J. P. y Barrera G. D., 1995, *Computers Chem.*, **19**, 113-120.
- Jacob K. T., Priya S. y Waseda Y., 1998, *J. Phase Equilib.*, **19**, 340.
- Kittel C., 1966, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York.

- Kohn W. Y Sham L. J., 1965, *Phys. Rev.*, **140**, A1133.
- Krier C. A., Craig R. S. y Wallace W. E., 1957, *J. Phys. Chem.*, **61**, 522.
- Lavrentiev M. Yu, Allan N. L., Barrera G. D. y Purton J. A., 2001, *J. Phys. Chem.*, B **105**, 3594.
- Leach A. R., 1996, *Molecular Modelling Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Essex, England.
- Li M. y Goodard W. A., 1989, *Phys. Rev. B*, **40**, 12155.
- Liedfried G. y Ludwing W., 1965, *Solid State Phys.*, **12**, 275.
- Lynn J. W., Smith H. G. y Nicklow R. M., 1973, *Phys. Rev. B*, **8**(8), 3493-3499.
- Matcinkowski M. J., Brown N. y Fisher R. M., 1961, *Acta Metall.*, **9**, 129.
- Marquez F. M., Cienfuegos C., Pongsai B. K., Lavrentiev M. Yu., Allan N. L., Purton J. A. y Barrera G. D., 2003, *Model. Simul. Mat. Sci. Eng.*, **11**, 115.
- Marquadt W. R. y Trivisonno J., 1965, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 273.
- Martin D. L., 1976, *Phys. Rev. B*, **14**, 369.
- Massalski T. B., 1986, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Metals Park, Ohio, 1986; American Society for Metals).
- Metropolis N. I., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. N. y Teller E., 1953, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087.
- Myles K. M., 1968, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 1523.
- Nagel L. J., Anthony L. y Fultz B., 1995, *Phil. Mag. Lett.*, **72**, 421.
- Najafabi R. y Srolovitz D. J., 1995, *Phys. Rev. B*, **52**, 9229.
- Neighbours J. R. y Alers G. A., 1958, *Phys. Rev. B*, **111**, 707.
- Nye J. F., 1985, *Physical Properties of Crystals*, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford.
- Overton W. C. y Gaffney J., 1955, *Phys. Rev. B*, **98**, 969.
- Pasianot R., Farkas D. y Savino E. J., 1991, *Phys. Rev. B*, **43**, 6952.
- Pasianot R., Farkas D. y Savino E. J., 1993, *Phys. Rev. B*, **47**, 4149(E)
- Pearson W. B., 1972, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (New York: Wiley-Interscience), p.90.
- Pearson W. B., 1985, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (Metals Park, OH; American Society for Metals).
- Polatoglou H. M. y Bleris G. I., 1994, *Solid State Commun.*, **90**, 425.

- Prakash D. y Upadhyaya J. C., 1988, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**(1), 91-96.
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. y Flannery B. P., 1992, *Numerical Recipes in Fortran*, 2nd. Ed., Cambridge University Press, Cambridge, p. 420.
- Purton J. A., Blundy J. D., Taylor M. B., Barrera G. D. y Allan N. L., 1998, *Chem. Commun.* **5**, 627.
- Purton J. A., Barrera G. D., Allan N. L. y Blundy J. D., 1998, *J. Phys. Chem.*, **102**, 5202.
- Putnis A., 1992, *Introduction to mineral sciences*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Quimby S. L. y Sutton P. M., 1953, *Phys. Rev.*, **91**, 1122.
- Rey Losada C., Hayoun M. y Pontikis V., 1993, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **291**, 549.
- Rajagopal A. K. y Callaway J., 1973, *Phys. Rev. B*, **7**, 1912-9.
- Sastry S. M. y Ramaswami B., 1976, *Phil. Mag.*, **33**, 375.
- Schouten D. R. y Swenson C. A., 1974, *Phys. Rev. B*, **10**, 2175.
- Schreiber E., Anderson O. L. y Soga N., 1973, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York.
- Sharma R. P. y Upadhyaya J., 1977, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 601-608.
- Shield J. E. y Williams R. K., 1987, *Scr. Met. Mat.*, **21**, 1475.
- Smith P. A. y Smith T. F., 1965, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 279.
- Smith C. J. (ed.), 1976, *Metals Reference Book* (London: Butterworths).
- Srinivasan R., 1966, *Phys. Rev.*, **144**(2), 620-628.
- Stocks G. M., Nicholson D. M. C., Shelton W. A., Gyorffy B. L., Pinski F. J., Johnson D. D., Staunton J. B., Ginatempo B., Turchi P. E. A. y Sluiter M., *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, ed. P. E. A. Turchi y A. Gonis, (New York: Plenum), 305.
- Sutton A. P., 1992, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **341**, 233.
- Taylor M. B., Barrera G. D., Allan N. L. y Barron T. H. K., 1997, *Phys. Rev. B*, **56**, 14380-14391.
- Taylor M. B., Barrera G. D., Allan N. L., Barron T. H. K. y Mackrodt W. C., 1998, *Comp. Phys. Comm.*, **109**, 135.
- Taylor M. B., Sims C. E., Barrera G. D., Allan N. L. y Mackrodt W. C., 1999, *Phys. Rev. B*, **59**, 6742.
- Touloukian Y. S., Kirby R. K., Taylor R. E. y Lee T. Y. R., 1977, *Thermophysical Properties of Matter*, vols. 4, 13. (New York: Plenum).

- Thurston R. N., 1965, *Proceedings of the IEEE*, **53**(10), 1320.
- Vitek V., Ackland G. J. y Cserti J., 1991, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **186**, 237.
- Von Barth U. y Hedin L., 1974, *Nuovo Cimento B* (Italy), **23B**, 1-14.
- Wallace D. C., 1972, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York.
- Wei S. H., Mbaye A. A., Ferreira L. G. y Zunger A., 1987, *Phys. Rev. B*, **36**, 4163.
- Zoli M., 1990, *Phys. Rev. B*, **41**, 7497.
- Zoli M., Santoro G., Bortolani Y., Maradudin A. A. y Wallis R. F., 1990, *Phys. Rev. B*, **41**, 7507.
- Zunger A., 1994, *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, ed. P. E. A. Turchi y A. Gonis (New York: Plenum), 361.

