

**ANALISIS TERMOMECANICO DE CRISTALES DE COBRE CON DEFECTOS
PUNTUALES POR MEDIO DE DINAMICA MOLECULAR**

JUAN CARLOS BURGOS BELTRAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

**ANALISIS TERMOMECANICO DE CRISTALES DE COBRE CON DEFECTOS
PUNTUALES POR MEDIO DE DINAMICA MOLECULAR**

JUAN CARLOS BURGOS BELTRAN

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

Ph.D Tahir Çağın

Texas A&M University

Lector

Ph.D Dionisio Laverde

UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

A mis padres, Ignacio y Astrid; a mis hermanas, Any y Sandry; por la gran Familia que somos.

A mi tía Gladys, por ser como mi segunda madre.

Y a todos mis amigos, a quienes solo puedo decir gracias.

AGRADECIMIENTOS

Expreso sinceros agradecimientos a:

El Dr. Tahir Çağın, quien me permitió tener el privilegio de ser su colaborador; y en general a todos los integrantes de su grupo de investigación en Texas A&M University, quienes con sus conocimientos compartidos y valiosos aportes, guiaron el buen desarrollo de este trabajo de grado.

El Dr. Alvaro Ramirez García, por sus valiosos consejos y enseñanzas; y a la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, la cual me brindó la mejor formación profesional posible durante el transcurso de mis estudios.

El Dr. Dionisio Laverde, por orientarme en la etapa final de escritura de este libro.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1 CONCEPTOS TEORICOS	3
1.1 COBRE	3
1.2 DEFECTOS PUNTUALES	4
1.3 INTRODUCCION A LA DINAMICA MOLECULAR	7
1.3.1 Campos de fuerza	9
1.3.2 Potencial de Sutton-Chen	10
1.3.3 Corte de potencial	12
1.3.4 Condiciones de frontera periódicas	12
1.3.5 Colectivos	13
1.3.6 Hipótesis de Ergodicidad	14
1.3.7 Constantes elásticas adiabáticas	15
2 METODOLOGIA	17
2.1 CONSTRUCCION DEL MODELO	17
2.2 CONDICIONES DE SIMULACION	20
2.2.1 Simulaciones para equilibrio de sistemas	22
2.2.2 Simulaciones finales	23
3 RESULTADOS Y ANALISIS	25
3.1 INFLUENCIA DE LAS VACANCIAS	25
3.2 INFLUENCIA DE LAS INTERSTICIALIDADES	28
4 CONCLUSIONES	34
5 RECOMENDACIONES	35
BIBLIOGRAFIA	36
ANEXOS	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas del cobre	4
Tabla 2. Ubicación de defectos puntuales	18
Tabla 3. Parámetros de celda corregidos para ajustar volumen a densidad constante	22
Tabla 4. Parámetros del potencial Sutton-Chen y Q-Sutton-Chen para elemento cobre	24
Tabla 5. Constantes elásticas de cobre 4 intersticiales-- volumen fijo--373K	31

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Defectos puntuales en los cristales	5
Figura 2. Posiciones intersticiales octaédricas según estructura cristalina	6
Figura 3. Posiciones intersticiales tetraédricas según estructura cristalina	6
Figura 4. Radio de corte de potencial (cutoff)	12
Figura 5. Condiciones de frontera periódicas	13
Figura 6. Modelo de cristal de cobre libre de defectos	17
Figura 7. Ubicación de 4 vacancias en el modelo	19
Figura 8. Ubicación de intersticialidad en posición octaédrica	20
Figura 9. Diagrama primera etapa de simulaciones--volumen constante	21
Figura 10. Diagrama segunda etapa de simulaciones--densidad constante	21
Figura 11. Módulo de compresibilidad--vacancias	25
Figura 12. Constantes elásticas adiabáticas--vacancias--densidad fija	27
Figura 13. Constantes elásticas adiabáticas--vacancias--volumen fijo	28
Figura 14. Módulo de compresibilidad--intersticialidades	29
Figura 15. Constantes elásticas--intersticialidades--densidad fija	30
Figura 16. Constantes elásticas—intersticialidades--volumen fijo	30
Figura 17. Módulo de elasticidad transversal--intersticialidades	31
Figura 18. Función de distribución radial de cobre sin de defectos	32
Figura 19. Función de distribución radial--vacancias--volumen fijo	33
Figura 20. Función de distribución radial--intersticialidades--volumen fijo	33

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. POTENCIAL DE LENNARD JONES	38
ANEXO B. POTENCIAL FINNIS-SINCLAIR	40
ANEXO .C COLECTIVO MICROCANONICO DE DINAMICA MOLECULAR (EVNM)	42
ANEXO D ALGORITMO COMPUTACIONAL	45
ANEXO E TABLAS DE RESULTADOS	47
ANEXO F RESULTADOS PARA 4 INTERSTICIALIDADES	50
ANEXO G FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL COBRE LIQUIDO	51

RESUMEN

TITULO: ANALISIS TERMOMECHANICO DE CRISTALES DE COBRE CON DEFECTOS PUNTUALES POR MEDIO DE DINAMICA MOLECULAR*

AUTOR: JUAN CARLOS BURGOS BELTRAN†

PALABRAS CLAVE: Cobre, defectos puntuales, vacancias, intersticialidades, dinámica molecular, módulo de compresibilidad, constantes elásticas.

Simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo con el objetivo de obtener propiedades mecánicas del cobre cuando en la estructura cristalina de éste se presentan defectos puntuales como vacancias e intersticialidades, para esto se utilizó la versión reparametrizada del potencial de Sutton-Chen (Q-SC) aplicada a un sistema inicial sin defectos de 500 átomos de cobre acomodados en una red cristalina, los cálculos se realizaron para un determinado número de concentraciones de vacancias e intersticialidades a las temperaturas de 300, 373, 500, y 700K.

Las simulaciones se desarrollaron en dos etapas; en un primer caso, a medida que se agregaban los defectos se mantenía constante el volumen de la celda, para un segundo caso los parámetros de la celda eran cambiados con el fin de mantener la misma densidad para cada concentración de defectos. Se hallaron valores de constantes elásticas, módulo de compresibilidad, módulo de elasticidad transversal, así mismo se pudo observar la influencia de los defectos puntuales, temperatura y volumen sobre estas constantes.

Los resultados de este trabajo demostraron que el comportamiento elástico del cobre está directamente influenciado por la presión interna del sistema, se encontró que altas concentraciones de defectos puntuales de tipo intersticial generan gran inestabilidad en el sistema que hacen suponer un cambio de fase a bajas temperaturas, situación que conllevó a analizar el ordenamiento estructural del sistema por medio de funciones de distribución radial.

* Trabajo de investigación

† Facultad de ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D Tahir Çağın; Texas A&M University. Lector: Ph.D Dionisio Laverde; Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF COPPER WITH POINT DEFECTS BY MOLECULAR DYNAMICS*

AUTHOR: JUAN CARLOS BURGOS BELTRAN†

KEYWORDS: Copper, point defects, vacancies, interstitials, molecular dynamics, bulk modulus, shear modulus, elastic constants.

Molecular dynamics simulations were carried out with the objective of obtaining mechanical properties of copper when in the crystalline structure of this material there is presence of point defects as vacancies and interstitials, for these simulations, the Sutton-Chen potential with optimized parameters (Q-SC) was used and applied to an initial system of 500 copper atoms located in a crystalline lattice without defects, the calculations were developed for several concentrations of vacancies and interstitials at four different temperatures, 300, 373, 500, and 700K.

The simulations were developed in two stages, in a first case as the defects were added the volume of the lattice was kept, for a second case the lattice parameters were changed with the purpose of keeping the same density for each concentration of defects. Values of elastic constants, bulk modulus, and shear modulus were found, and also could be observed the influence of point defects, temperatures and volume on these constants.

The results of this work demonstrated that the elastic behavior of the copper is directly influenced by the internal pressure of the system, it was found that high concentrations of point defects of interstitial kind generate great instability in the system that make it suppose a phase change at low temperatures, situation that led to analyze the structural order of several systems through radial distribution functions.

* Research work

† Chemical Engineering Department, Texas A&M University, Advisor: Ph.D. Tahir Çağın. Lector: Ph.D. Dionisio Laverde, Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCION

En la actualidad el desarrollo y evolución de los materiales se ha convertido en una herramienta importante para satisfacer las necesidades demandadas por la ingeniería. Es fundamental saber que para el desarrollo de materiales con características físicas y químicas mejoradas, es necesario conocer su estructura y composición, si son cristalinos o amorfos, la forma en que se ordenan sus átomos en una red cristalina, el comportamiento de dichos átomos en determinados ambientes y condiciones; y sobre todo, conocer la influencia de estas características estructurales propias del material sobre las propiedades mecánicas, termodinámicas, eléctricas, entre otras.

Dentro de los materiales con mayor aplicación en la ingeniería se encuentra el cobre. Este metal de transición en su estado puro posee excelentes propiedades eléctricas, a esto se puede agregar unas muy buenas propiedades mecánicas como la ductilidad, y si se considera además su durabilidad y abundancia, no es de extrañar que este sea el metal mas usado para la construcción de cables eléctricos, bobinas, y máquinas eléctricas. Estas destacadas características del cobre han motivado numerosas investigaciones que buscan un mejor aprovechamiento de sus propiedades mecánicas, eléctricas y físicas en general.

En los últimos años se han venido desarrollando investigaciones por medio de simulación molecular o atomística con el objetivo de calcular propiedades físicas de metales de transición de gran aplicabilidad ingenieril, logrando buenos resultados que se ajustan a datos hallados experimentalmente para sistemas idénticos o muy semejantes, y en muchos casos estudiando sistemas diferentes y estructuralmente complejos; aprovechando que a través del modelamiento computacional es posible diseñar sistemas que quizás por vía experimental no se podría conseguir, o costaría mucho trabajo, tiempo y dinero.

En este trabajo, que es el resultado de una pasantía de investigación desarrollada en el departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Texas A&M, y supervisada por el Dr Tahir Çağın y su grupo de investigación, se pretende caracterizar mecánicamente el cobre por medio de dinámica molecular cuando en su estructura cristalina están presente defectos puntuales como vacancias y átomos intersticiales, se busca determinar la influencia tanto de la concentración de defectos puntuales como de la temperatura en las constantes elásticas y el módulo de compresibilidad del cobre. Las simulaciones fueron llevadas a cabo empleando un programa general de dinámica molecular para materiales desarrollado por Tahir Çağın y soportado en el software Cerius², que proporciona la herramienta Cristal builder que permite la construcción del modelo.

En el primer capítulo de este libro se mostrarán los conceptos teóricos necesarios para comprender la naturaleza de los defectos puntuales, así como los fundamentos de Dinámica Molecular; en el segundo capítulo se resumirá la forma en que se construyó el modelo, los métodos de cálculo, secuencias de simulaciones, condiciones de simulación, modelo de potencial y parámetros empleados para cada una de las simulaciones realizadas. Un tercer capítulo mostrará los resultados obtenidos, y por último se concluirá y se darán algunas recomendaciones.

1 CONCEPTOS TEORICOS

Para lograr un mejor entendimiento del trabajo realizado, especialmente de los métodos de cálculo y la interpretación de resultados obtenidos, es necesario tener claros una serie de conceptos básicos. En este capítulo se pretende hacer un breve repaso acerca la ciencia de los materiales, mecánica estadística y dinámica molecular, enfocando estas ideas al estudio de metales de transición e imperfecciones cristalinas; también es importante comenzar a familiarizarse con el material objeto de estudio (cobre) por lo que inicialmente se hace una pequeña descripción estructural del cobre y se muestran algunas de sus propiedades físicas y químicas.

1.1 COBRE

El cobre es un elemento químico representado por el símbolo Cu, cuyo número atómico es 29, y masa atómica 63.546 g/mol, es un metal de transición de apariencia rojiza el cual debido a sus buenas propiedades físicas, como la alta conductividad térmica y eléctrica (la segunda mas alta después de la plata), buena ductilidad y maleabilidad, resulta ser de gran aplicabilidad en ingeniería y principalmente en la fabricación de cables eléctricos, bobinas, construcción de maquinas eléctricas como generadores y motores. El cobre es un material que presenta muchas ventajas en lo que se refiere a la disponibilidad, es muy abundante en la naturaleza y además se recicla con facilidad, conservando su apariencia y sus excelentes propiedades mecánicas y físicas en general.

Estructuralmente el cobre se caracteriza por ser un material cuyos átomos poseen un radio atómico de 0,127 nm y se organizan en un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (FCC), para este tipo de sistemas FCC el parámetro de celda está dado por $a = 2R(2)^{0.5}$, este parámetro "a" representa las dimensiones de la celda unitaria y se puede calcular por el simple conocimiento del radio atómico "R", en el caso del cobre este parámetro tiene

un valor de 3,6147 Å, que por ser un sistema cúbico corresponde a la longitud de todas las aristas del cubo, cuyos vértices forman ángulos de 90°. Es importante también tener presentes algunos valores de constantes físicas del cobre. En la tabla 1 se muestran algunos de las principales propiedades físicas del cobre.

Tabla 1. Propiedades físicas del cobre

Densidad	8.96 g/cm ³
Punto de fusión	1357.77 K
Punto de ebullición	2835.55 K
Calor de fusión	13.26 kJ/mol
Módulo de compresibilidad	140 GPa
Conductividad térmica(300K)	401 W.m ⁻¹ . K ⁻¹

Pocas veces el cobre se encuentra en su estado puro, la ventaja que tiene el cobre de formar distintas aleaciones y en consecuencia mejorar sus propiedades mecánicas hace que el cobre sea utilizado en mezcla con otros elementos para obtener materiales que no presenten las falencias del cobre puro. Un ejemplo de esto es el Bronce (aleación de cobre y estaño), material que tiene mejores propiedades de dureza y reflexión dependiendo de las concentraciones de estaño. Igualmente la estructura cristalina del cobre está expuesta a presentar diferentes tipos de imperfecciones que pueden repercutir en sus propiedades mecánicas.

1.2 DEFECTOS PUNTUALES

En nuestro entorno es muy difícil encontrar materiales cristalinos perfectos. La mayoría de ellos presentan imperfecciones o defectos que pueden ser de tres tipos: puntuales (vacancias o intersticialidades), lineales (dislocaciones), planares (limites de grano), o volumétricos; estos defectos al estar presentes en la estructura cristalina repercuten en las propiedades físicas del material.

Dentro de los defectos puntuales se pueden encontrar dos clases, los cuales son las vacancias y las intersticialidades. La vacancia es un tipo de defecto que se presenta cuando un átomo de la estructura cristalina deja de ocupar un sitio, produciendo un espacio libre (figura 1a), estos defectos pueden aparecer en la estructura de los metales como resultado de procesos de enfriamiento rápido como el templado, durante deformaciones plásticas o por bombardeo de partículas energéticas como neutrones. Las vacancias pueden cambiar su posición original debido a la movilidad de los átomos y las consecuentes migraciones atómicas, las cuales se incrementan a temperaturas elevadas. Cuando estos espacios vacíos son ocupados por átomos de otro material se habla de impurezas; dependiendo del tipo de impureza, la concentración y la temperatura, puede llegar a formarse una solución sólida.

Las intersticialidades son un poco menos frecuentes que las vacancias y consisten en átomos ocupando espacios intersticiales de la estructura cristalina (figura 1b), estos átomos intersticiales difícilmente lleguen a estas posiciones de forma natural, por el contrario pueden agregarse a la estructura por irradiación.

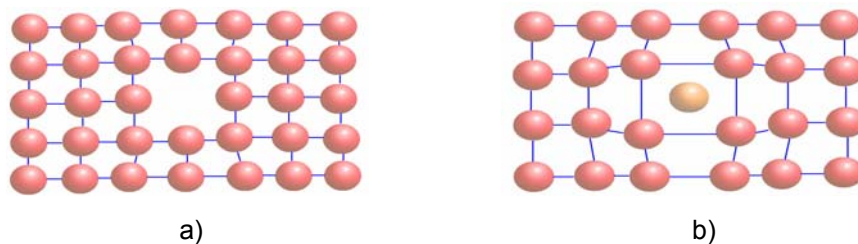


Figura 1. Defectos puntuales en los cristales a) vacancias, b) intersticialidades

Las intersticialidades pueden ser de dos tipos, intrínsecas o extrínsecas, las primeras ocurren cuando átomos del mismo tipo de los átomos del cristal ocupan sitios intersticiales, esto se denomina autointersticialidad, y la segunda se da en el caso en que átomos de diferente naturaleza a los que conforma la celda cristalina ocupan sitios intersticiales. Existen dos tipos de sitios intersticiales, octaédrico y tetraédrico. Los intersticios octaédricos son sitios ubicados al interior de seis átomos regulares que forman un octaedro, cuatro

formando un plano y los otros dos posicionados simétricamente por encima y por debajo del centro del plano. La ubicación de estos sitios depende del tipo de estructura cristalina del material, como se puede observar en la figura 2 en donde se muestran sitios intersticiales octaédricos, representados por una esfera azul, para estructuras FCC y BCC.

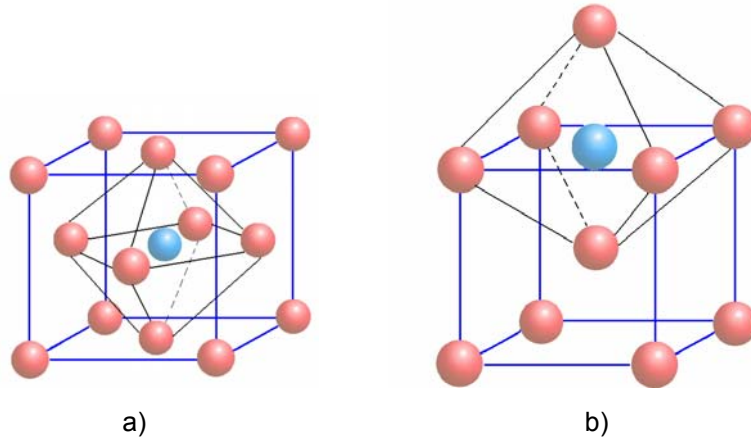


Figura 2. Posiciones intersticiales octaédricas según estructura cristalina a) FCC, b) BCC

Los intersticios tetraédricos son sitios ubicados en el centro de un tetraedro formado por cuatro átomos regulares de la celda unitaria, tres de estos átomos forman un plano, y un cuarto átomo se encuentra simétricamente por encima del centro de este plano, el sitio intersticial es representado por la esfera azul en las figuras 3a y 3b, nuevamente la ubicación de los sitios intersticiales dependen de la estructura cristalina del material.

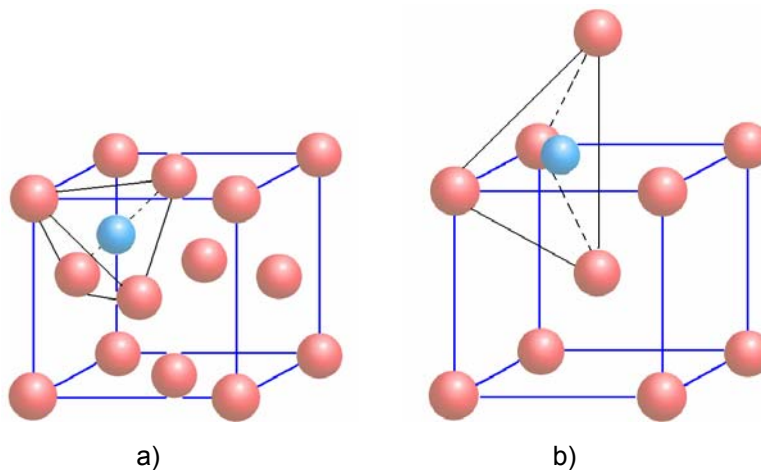


Figura 3. Posiciones intersticiales tetraédricas según estructura cristalina a) FCC, b) BCC

Otros defectos puntuales importantes son los defectos Frenkel y Schottky [1], estos se presentan principalmente en iones y materiales cerámicos por lo cual no es necesario referirse a ellos en esta oportunidad.

1.3 INTRODUCCIÓN A LA DINÁMICA MOLECULAR

La experimentación es la principal herramienta que nos permite comprender el comportamiento físico de los sistemas de partículas múltiples, sin embargo desde hace algunos años se han venido desarrollando simulaciones computacionales de sistemas de múltiples moléculas, obteniendo sorprendentes resultados que muestran a la experimentación cual es el camino a seguir en la investigación.

La Dinámica Molecular es un método muy útil que permite analizar el comportamiento de los sistemas a través del tiempo, esta basado en datos empíricos que implícitamente incorporan efectos cuánticos y relativísticos, consiste principalmente en la solución de la ecuación de movimiento de Newton a través de un campo de fuerza empírico, de donde se obtienen aceleraciones que luego permiten calcular velocidades y posiciones de las partículas por medio de algoritmos de integración, estas velocidades y posiciones promediadas en el tiempo son las que permiten calcular diferentes propiedades del sistema.

Para una mejor comprensión de fundamentos de la dinámica molecular, se puede iniciar este análisis en la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo.

$$H\psi(R,r)=E\psi(R,r) \quad (1)$$

Donde H es el Hamiltoniano del sistema, Ψ es la función onda, la cual es una función dependiente de la posición del núcleo (R) y los electrones (r), y E es la energía.

Sin embargo, esta ecuación es difícil de resolver, y para cubrir este inconveniente se ha desarrollado una aproximación empírica conocido como la aproximación de Born-Oppenheimer [2], en donde la ecuación de Schrodinger es separada en dos expresiones diferentes, la primera describiendo el movimiento electrónico y la segunda describiendo el movimiento nuclear, esto se puede realizar si se tiene en cuenta que los electrones son mucho más ligeros que el núcleo, y por consiguiente su movimiento es mucho más rápido.

La ecuación resultante para el movimiento electrónico puede resolverse de manera directa por la solución de la superficie de energía potencial y la función de onda electrónica, pero esto representa un gran gasto computacional, que incrementa el tiempo real de simulación. Los métodos de simulación que tienen en cuenta el movimiento electrónico y la densidad electrónica, son los llamados métodos *ab-initio*, que son utilizados especialmente para sistemas pequeños con el objetivo de calcular configuraciones estructurales, energías de enlaces, energías de sistemas, entre otras. Dentro de los códigos *ab-initio* más usados se encuentra el de Gaussian 03.

La ecuación resultante para el movimiento nuclear presenta la misma forma de la ecuación de Schrodinger.

$$H\Phi(R) = E\Phi(R) \quad (2)$$

En esta ecuación cada uno de los términos son función únicamente de la posición del núcleo, pero como es sabido, el núcleo es relativamente pesado y gracias a esto su movimiento puede ser descrito simplemente utilizando conceptos de mecánica clásica, aprovechando que los efectos cuánticos no son representativos en el movimiento nuclear. Por esta razón la ecuación obtenida por el principio de Born-Oppenheimer para el movimiento de los núcleos puede ser sustituida por la ecuación de movimiento de Newton.

$$-\frac{dV}{dR} = m \frac{d^2R}{dt^2} \quad (3)$$

En donde m es la masa, R corresponde a la posición del Núcleo, V es la superficie de energía potencial también llamada campo de fuerza (Forcefield), y

t es el tiempo, el término diferencial a la izquierda de la ecuación es la fuerza y el término de segunda derivada de la derecha de la ecuación es la aceleración. La solución de esta ecuación por medio de ajustes empíricos a la superficie de energía potencial es lo que se conoce como dinámica molecular.

1.3.1 Campos de fuerza. En dinámica molecular, la ecuación de campo de fuerza es una aproximación empírica que representa la energía potencial total del sistema, la energía total se puede dividir en tres tipos de energía (de valencia, no enlazantes y de términos cruzados)

$$E_{tot} = E_{valence} + E_{crossterm} + E_{nonbond} \quad (4)$$

El término de interacciones de valencia se subdivide en cuatro tipos de energía que son la energía causada por estiramiento de enlace (E_{bond}), la energía del doblamiento de ángulo (E_{angle}), la energía de torsión del ángulo diédrico ($E_{torsion}$), y por último la energía de inversión, también llamada energía fuera del plano (E_{oop}) [3].

$$E_{valence} = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{oop} \quad (5)$$

La energía de términos cruzados es un término que se incluye para incrementar la precisión de la expresión de energía, las interacciones de valencia pueden estar mal representadas si no se tiene en cuenta la distorsión en enlaces y ángulos causada por los átomos más cercanos, por esta razón, términos como tensión-tensión, tensión-doblamiento-tensión, torsión-tensión, entre otras, son introducidos en la expresión de energía para corregirla.

La energía no enlazante corresponde a la suma de las energías de interacción intermolecular o interatómica como Van der Waals (E_{vdw}), electrostática ($E_{coulomb}$), y enlaces de hidrogeno (E_{hbond}) [3].

$$E_{nonbond} = E_{vdw} + E_{coulomb} + E_{hbond} \quad (6)$$

El objetivo de los campos de fuerza es representar con la mayor exactitud posible el comportamiento de las moléculas, por esta razón es posible encontrar una gran variedad de campos de fuerza especializados en diferentes tipos de moléculas dentro de lo cuales es posible elegir el que más se ajuste a

las características del sistema de estudio. Para el caso de simulaciones atomísticas de cristales, los cálculos de campo de fuerza se limitan a las energías no enlazantes, principalmente de tipo *Van der Waals*, los cuales se representan por medio de ecuaciones de potencial parametrizados empíricamente. Uno de los potenciales más utilizados en dinámica molecular para representar interacciones de Van der Waals es el potencial de Sutton Chen [4, 5], que fue desarrollado con el fin de cubrir las inconsistencias de dos potenciales ampliamente utilizados como lo son los potenciales Lennard Jones [6] y Finnis-Sinclair [7]. Para la deducción del modelo potencial de Sutton-Chen es recomendable tener en cuenta los fundamentos físicos y los modelos de los potenciales Lennard-Jones y Finnis-Sinclair, los cuales se muestran en los anexos A y B respectivamente.

1.3.2 Potencial de Sutton-Chen. El principal problema del modelo del potencial de Finnis-Sinclair está en que no representa satisfactoriamente las interacciones de Van der Waals en rango largo, como sí lo puede hacer el potencial de Lennard Jones, sin embargo, el potencial de pares de Lennard Jones, además de no cumplir con la discrepancia de Cauchy ($C_{12} \neq C_{44}$), presenta otros inconvenientes como la deficiente descripción de la relajación superficial en metales y los erróneos resultados hallados para las energías de formación de vacancias correspondientes a los mismos valores de energía cohesiva, cuando datos experimentales muestran que éstas se encuentran en un rango alrededor de 1/3 de la energía cohesiva [8, 9]. Por esta razón Sutton y Chen obtuvieron un potencial de la forma de Finnis-Sinclair para rango largo, esto se logró con la simple introducción de potencias inversas en los términos repulsivos y cohesivos del potencial, La energía total según la ecuación de Sutton-Chen está dada inicialmente por la forma de Finnis-Sinclair.

$$U_{tot} = \sum_i U_i$$

$$U_{tot} = \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \epsilon \frac{1}{2} V(r_{ij}) - c \epsilon (\rho_{ij})^{\frac{1}{2}} \right] \quad (7)$$

Las diferencias con el potencial de Finnis Sinclair se empiezan a notar en el primer término correspondiente al potencial de pares repulsivo en donde se puede observar que el potencial es proporcional a la distancia entre partículas elevado a una potencia inversa.

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad (8)$$

Y lo mismo se puede notar en el segundo término proporcional a la raíz cuadrada de la densidad local, que corresponde al término cohesivo, y está dado por la siguiente expresión:

$$\rho_{ij} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (9)$$

En las anteriores ecuaciones, r_{ij} , corresponde a la distancia entre los átomos i y j , “ a ” es un parámetro de longitud equivalente a las longitudes de celda del cristal, c es un parámetro sin dimensiones que ajusta el término cohesivo, ϵ es un término con unidades de energía, y n , m son parámetros enteros en donde n debe ser mayor que m , para satisfacer las condiciones de estabilidad de constantes elásticas para un sistema cristalino cúbico ($C_{44} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{11} > C_{12}$). Con este potencial modificado (Sutton-Chen) se han podido calcular por dinámica molecular muchas propiedades físicas y mecánicas de metales de transición y aleaciones [10-12]. No obstante, con la parametrización original del potencial Sutton-Chen, basada únicamente en datos experimentales de parámetros de celda unitaria, energía cohesiva, y módulo de compresibilidad, no describían muy bien las propiedades que envolvían defectos, superficies e interfaces, esto llevó a que Çağın y colaboradores [13] reparametrizaran el potencial de Sutton-Chen introduciendo correcciones cuánticas que tienen en cuenta la energía del punto cero (ZPE). Los parámetros fueron optimizados con la ayuda de datos experimentales de energías de formación de vacancias, y energías superficiales dando como resultado el potencial quantum Sutton-Chen. Este potencial fue utilizado en cálculos de propiedades físicas de aleaciones, cambios de fase, cristalización entre otras.

1.3.3 Corte de Potencial (cutoff). En el cálculo de interacciones no enlazantes dentro de sistemas, debe haber un equilibrio entre el exactitud de las mediciones y el gasto de trabajo computacional que se refleja en el incremento del tiempo de simulación, para dar solución a esto, la dinámica molecular ofrece como alternativa crear un radio de corte del potencial (cutoff) (figura 4), con el objetivo de evitar que se realicen cálculos de potencial entre una partícula y sus vecinas que se encuentran mas allá de esta distancia límite. El radio de corte se determina teniendo en cuenta la distancia a la cual las interacciones no enlazantes dejan de ser significativas, manteniendo de esta manera la exactitud de las mediciones y logrando un importante ahorro computacional.

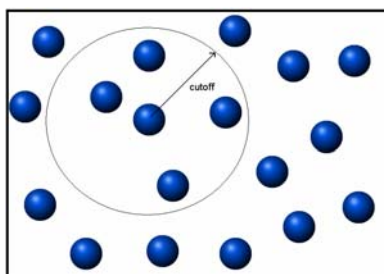


Figura 4. Radio de corte de potencial (cutoff)

1.3.4 Condiciones de Frontera periódicas. Se establecen condiciones de frontera periódicas a un modelo con el propósito de alcanzar la mayor semejanza posible con el sistema real. Las fronteras periódicas se introducen reproduciendo infinitamente el modelo inicial en todas las direcciones del espacio (x,y,z) (figura 5a y 5b), de esta forma se logra que, por ejemplo, átomos que se encuentran cerca de los límites del sistema cúbico, interactúen con imágenes de otros átomos del interior de la celda cúbica (figura 5c), como se puede observar en la figura 5c, las partículas amarillas no interactúan con las rojas, pero sí lo hacen con una imagen de la segunda que se encuentra en la celda vecina, de esta manera se disminuyen los efectos de superficie en donde los átomos presentan menor cantidad de vecinos para interactuar. Sin embargo, un átomo determinado sólo puede interactuar con su átomo vecino o con su imagen más cercana, para evitar que un átomo se relacione con más de una imagen de un mismo átomo o con una imagen propia, se debe establecer

una longitud de corte de potencial R_c igual o menor a la mitad del parámetro de celda, esto se conoce como convención de mínima imagen.

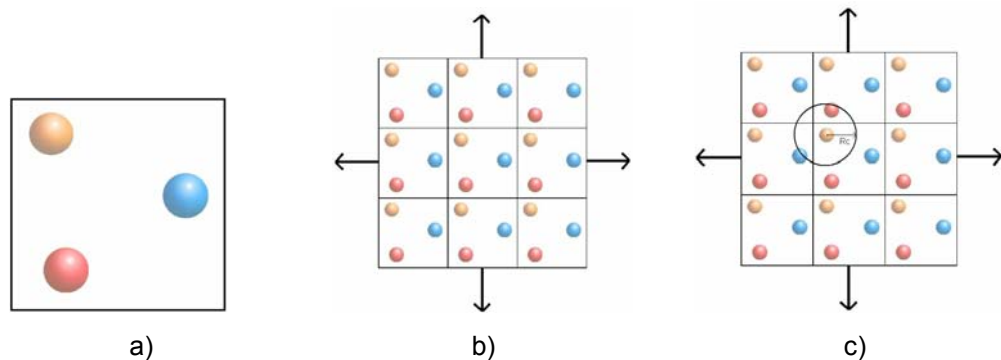


Figura 5. Condiciones de frontera periódicas. a) Modelo inicial de tres átomos, b) modelo replicado en todas las direcciones c) Radio de corte de potencial por convención de mínima imagen

1.3.5 Colectivos. Un colectivo es un conjunto de pequeños sistemas que pertenecen a un mismo sistema global, cada uno de estos sistemas tiene diferentes estados microscópicos, pero macroscópicamente se caracterizan por encontrarse en el mismo estado termodinámico [2].

Un átomo que pertenece a un gran sistema de partículas se caracteriza, en un determinado instante de tiempo, por tener una velocidad y posición diferente de las otras partículas que le acompañan en el sistema. Esta posición y velocidad es la que define uno de los muchos estados microscópicos del sistema global, de esta forma cada partícula se convierte en un microsistema con su propio estado microscópico. La Mecánica Estadística permite realizar un promedio sobre todo el colectivo o ensamble de microestados individuales para caracterizar termodinámicamente el sistema a nivel macroscópico. Dentro de los principales ensambles se pueden encontrar los siguientes:

Colectivo microcanónico (EVN): La energía de cada microsistema se mantiene constante al igual que el volumen y el número de partículas, esto implica que los sistemas microscópicos estén aislados y separados por paredes fijas e impermeables

Colectivo canónico (TVN): Al igual que en el microcanónico las paredes son fijas e impermeables para mantener el volumen y composición constante respectivamente. En este caso las paredes son térmicamente conductoras, lo que le permite a los microsistemas intercambiar energía para mantener fija la temperatura.

Colectivo Isobárico-Isotérmico (TPN): Mientras la composición se mantiene fija, al volumen de cada sistema del colectivo se le permite cambiar el volumen para ajustar la presión constante. Se puede intercambiar energía entre microsistemas para mantener invariable la temperatura de la misma forma que en el ensamble canónico.

Colectivo gran canónico (μVT): En este colectivo los microsistemas pueden intercambiar tanto energía como materia, las paredes son rígidas por lo que el volumen no cambia, la temperatura y el potencial químico se mantienen constantes.

En las simulaciones llevadas a cabo para este trabajo se empleó un ensamble microcanónico, por esta razón en el anexo C se encuentra un pequeño resumen acerca del tratamiento mecánico estadístico para derivar algunas propiedades termodinámicas a partir de un ensamble microcanónico (EVN) de dinámica molecular.

1.3.6 Hipótesis de Ergodicidad. Desde hace muchos años se ha venido manejando la hipótesis de Ergodicidad que aunque no ha sido del todo probada, resulta ser muy útil para relacionar la estadística con la dinámica. La hipótesis de Ergodicidad propone que el promedio de una variable, realizado en un instante de tiempo sobre una gran cantidad de sistemas de diferente estado microscópico pero con idéntico estado termodinámico, equivale al promedio de la misma variable realizado a un solo sistema en un gran número de instantes de tiempo, en resumen esto significa que el promedio en el tiempo es igual al promedio del colectivo.

$$\langle A \rangle_{tiempo} = \langle A \rangle_{colectivo} \quad (10)$$

Y el promedio de cualquier variable termodinámica en el tiempo esta dado por la siguiente fórmula:

$$\langle A \rangle_{tiempo} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} A(q(t), p(t)) dt \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(q_i, p_i) \quad (11)$$

Donde τ es el tiempo de total de simulación, M es el número de pasos o instantes de tiempo, q_i y p_i son la coordenada canónica y el momento lineal del sistema en el tiempo i respectivamente.

1.3.7 Constantes elásticas adiabáticas. Las constantes elásticas son parámetros que definen el comportamiento mecánico y la resistencia de los materiales sólidos, se puede definir mediante una relación de cambio de la tensión t respecto a la deformación ε [14].

$$C_{\alpha\beta\gamma\kappa} = - \left[\frac{\partial t_{\alpha\beta}}{\partial \varepsilon_{\gamma\kappa}} \right] \quad (12)$$

La tensión a su vez es proporcional a el cambio de la energía E respecto a la deformación ε , e inversamente proporcional al volumen del sistema en un estado libre de esfuerzo.

$$t_{\alpha\beta} = - \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \quad (13)$$

Con esto la relación para constantes elásticas estaría dada de la siguiente forma:

$$C_{\alpha\beta\gamma\kappa} = \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\kappa}} \right] \quad (14)$$

La energía de deformación E puede ser reemplazada por la energía libre de Helmholtz en caso de estar tratando un colectivo canónico (isotérmico), por el contrario si el colectivo es microcanónico (adiabático), la energía de deformación se sustituye por la energía interna. A partir de estas definiciones Çağın y colaboradores [12, 15, 16], desarrollaron la siguiente formula de

fluctuación para calcular constantes elásticas adiabáticas, y utilizando la forma del potencial de Sutton Chen,

$$C_{\alpha\beta\gamma\kappa} = \frac{\Omega_0}{k_B T} \left(\langle P_{\alpha\beta} P_{\gamma\kappa} \rangle - \langle P_{\alpha\beta} \rangle \langle P_{\gamma\kappa} \rangle \right) + \frac{2Nk_B T}{\Omega_0} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\kappa} + \delta_{\alpha\kappa} \delta_{\beta\gamma}) + \langle \chi_{\alpha\beta\gamma\kappa} \rangle \quad (15)$$

En donde Ω_0 denota un volumen de referencia del sistema, $\langle \rangle$ simboliza el promedio en el tiempo sobre la trayectoria de dinámica molecular, P representa el Esfuerzo microscópico. Esta fórmula consta de tres términos, el primero es un término de fluctuación, el segundo es un término de corrección por temperatura, y el tercero es un término de contribución del potencial. El módulo de compresibilidad se define como el inverso de la compresibilidad isotérmica según la siguiente formula:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (16)$$

La magnitud de este módulo representa el esfuerzo necesario para lograr un determinado cambio en el volumen del material, este puede ser calculado a partir de las constantes halladas por la ecuación 15 mediante la siguiente relación:

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (17)$$

2 METODOLOGIA

En este capítulo se pretende mostrar la forma en que se llevaron a cabo las simulaciones computacionales, desde la elección del modelo y la ubicación de defectos puntuales, hasta las condiciones de simulación, temperaturas, tiempos, campo de fuerza empleado, corte de potencial, condiciones de frontera, entre otras.

2.1 CONSTRUCCION DEL MODELO

Las simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo sobre tres tipos de sistema, cristales de cobre sin defectos, cristales del mismo material con vacancias, y con átomos intersticiales. Cada uno de los sistemas empleados fue diseñado por medio de la herramienta de construcción de cristales (Crystal Builder) del programa Cerius². El modelo del cristal libre de defectos se basa en la celda unitaria de cobre, la cual por análisis de rayos X se sabe que presenta un estructura FCC con 3,6147 Å como parámetro de celda, esta celda unitaria fue reproducida 5 veces en todas las direcciones (x,y,z), dando como resultado un total de 500 átomos acomodados en un enrejado cúbico de 18.073 Å en sus dimensiones, con ángulos de 90° en todos sus vértices (figura 6).

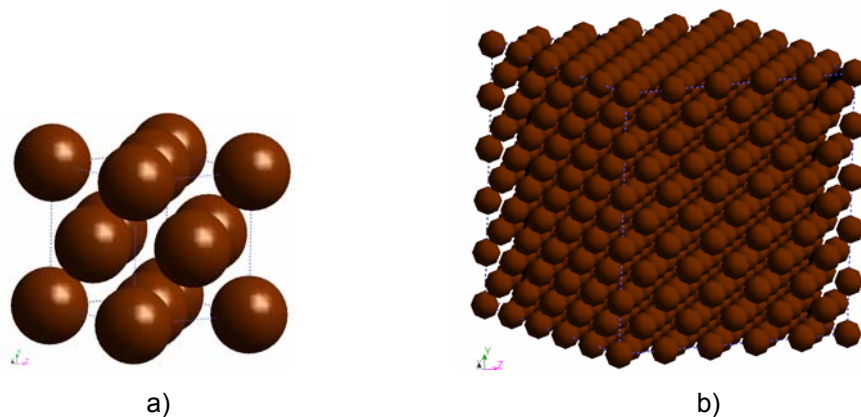
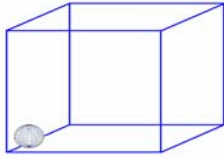
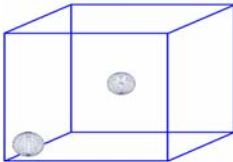
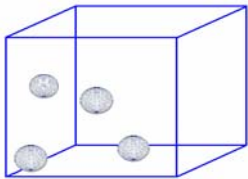
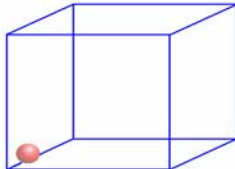
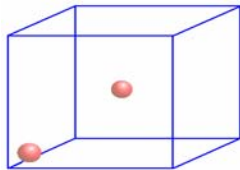


Figura 6. Modelo de cristal de cobre libre de defectos, a) Celda unitaria de cobre FCC, b) Celda unitaria reproducida 5 veces en cada las direcciones (x,y,z) (Figura obtenida de Cerius²)

Los defectos fueron ubicados en el sistema para cumplir con una simetría, manteniendo los defectos puntuales equidistantes entre ellos teniendo en cuenta las condiciones de frontera periódicas. En el caso de las vacancias se realizaron cálculos para 1,2 y 4 vacancias, para cada caso los defectos se ubicaron en, esquina, esquina y centro, y esquina y centro de caras respectivamente; en el caso de los intersticialidades se realizaron cálculos únicamente para 1 y 2 defectos ubicados en esquina, y esquina y centro, respectivamente. En la tabla 2 se puede observar un resumen de la forma en que se ubicaron todos los defectos, y sus respectivos esquemas que permiten una mejor ilustración.

Tabla 2. Ubicación de defectos puntuales

Tipo de defecto	Nº de defectos	Ubicación	Esquema
Vacancias	1	Esquina	
	2	Esquina, Centro	
	4	Esquina, Centro de caras	
Intersticialidades	1	Esquina	
	2	Esquina, Centro	

En el caso de las vacancias se realizaron simulaciones para un número máximo de 4 vacancias, debido a que un número mayor representaría una muy elevada concentración de defectos de este tipo. Para el caso puntual de las cuatro vacancias, se debe ser muy cuidadoso al momento de seleccionar las tres caras donde se van a situar las vacancias que acompañan a la vacancia esquinera, hay que tener presente que se están asumiendo condiciones de frontera periódicas y por lo tanto hay tres parejas de superficies opuestas y por lo tanto equivalentes. Teniendo en cuenta que la superficie inferior equivale a la superior, que la frontal equivale a la posterior y que las laterales son equivalentes, las tres vacancias se ubican en tres caras diferentes no equivalentes, por ejemplo superior, lateral izquierda, y frontal (figura 7), con el objetivo de mantener la simetría y la equidistancia entre defectos.

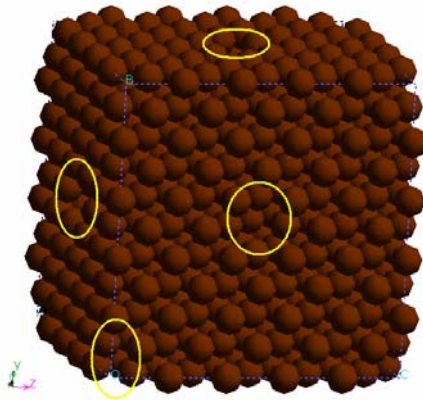


Figura 7. Ubicación de 4 vacancias en el modelo, una en una esquina, el resto en el centro de superficies no equivalentes (modelo tomado de Cerius²)

El mismo concepto de simetría se aplicó en el caso de los átomos intersticiales, aunque a diferencia de las vacancias solo se realizaron para un máximo de dos defectos, sin embargo, fueron llevadas a cabo algunas simulaciones para el caso de 4 átomos intersticiales ubicados de igual forma que se haría con 4 vacancias, obteniendo, como se verá mas adelante, resultados particulares que demostraron la inestabilidad del sistema cúbico. Para la asignación de sitios atómicos intersticiales se debe tener en cuenta el tipo de estructura cristalina del material, ya que las intersticialidades se ubican formando figuras geométricas con sus átomos vecinos según el tipo de

estructura. En el caso puntual de un solo átomo intersticial en una esquina del sistema cúbico, el átomo en exceso no fue agregado exactamente en una de las esquinas, por el contrario, éste se adicionó en el centro de cualquiera de las celdas unitarias esquineras, de tal manera que formara una figura octaédrica con los átomos ubicados en las superficies de dicha celda unitaria de estructura cristalina FCC (figura 8).

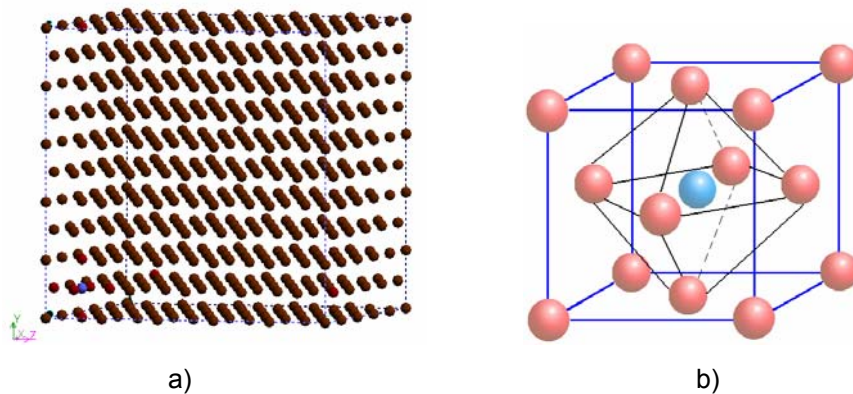


Figura 8. Ubicación de intersticialidad en posición octaédrica a) Representación del sistema completo con átomo intersticial (azul) en la celda unitaria de la esquina inferior izquierda b) Ampliación de la celda unitaria de la esquina inferior izquierda

Siguiendo la misma figura octaédrica, fue la forma en que se ubicó un segundo átomo intersticial en el centro del sistema global.

2.2 CONDICIONES DE SIMULACION

Las simulaciones se llevaron en dos etapas, en la primera se realizaron simulaciones sobre el sistema libre de defectos, con vacancias e intersticialidades ubicadas según la tabla 2. A medida que se agregaban los defectos, no fueron modificados ninguno de los parámetros de la celda cúbica, manteniendo así el volumen constante. Por cada cantidad de defectos se simuló a 4 temperaturas diferentes, 300K, 373K, 500K, y 700K, las mismas temperaturas a las cuales se realizaron cálculos para el sistema sin defectos, según se muestra en la figura 9.

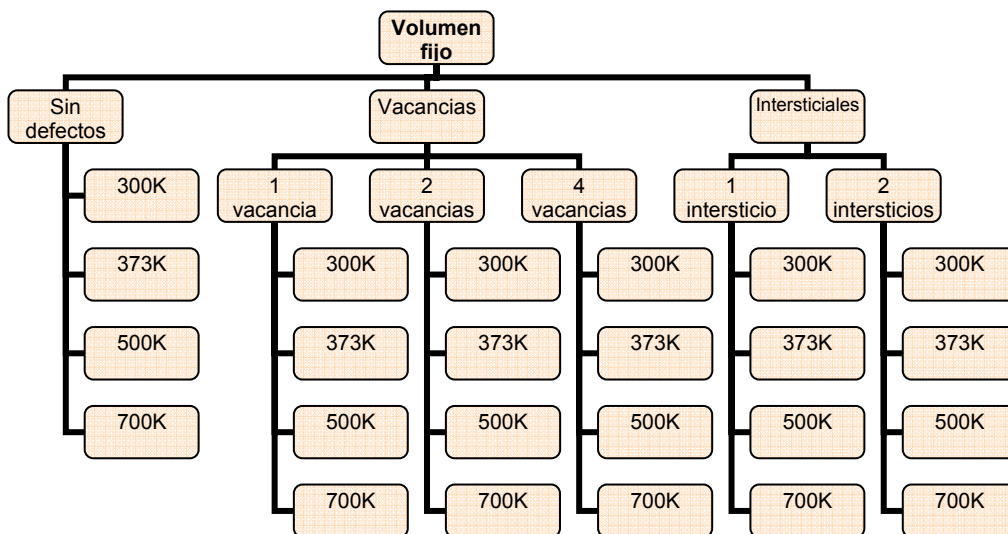


Figura 9. Diagrama de primera etapa de simulaciones con volumen constante

La segunda etapa se diferencia de la primera en que a medida que se agregaban los defectos puntuales, los parámetros de la celda eran cambiados de tal forma que el nuevo volumen de la celda compensara la masa retirada (vacancias) o añadida (intersticiales), para mantener así la densidad constante entre los sistemas. Los parámetros eran modificados en igual proporción en las tres dimensiones (ancho, alto y profundo), para de esta manera mantener la forma cúbica del sistema original. Para cada cantidad de defectos se realizaron simulaciones a las mismas 4 temperaturas que en los casos de volumen fijo, esto se resume en la figura 10.

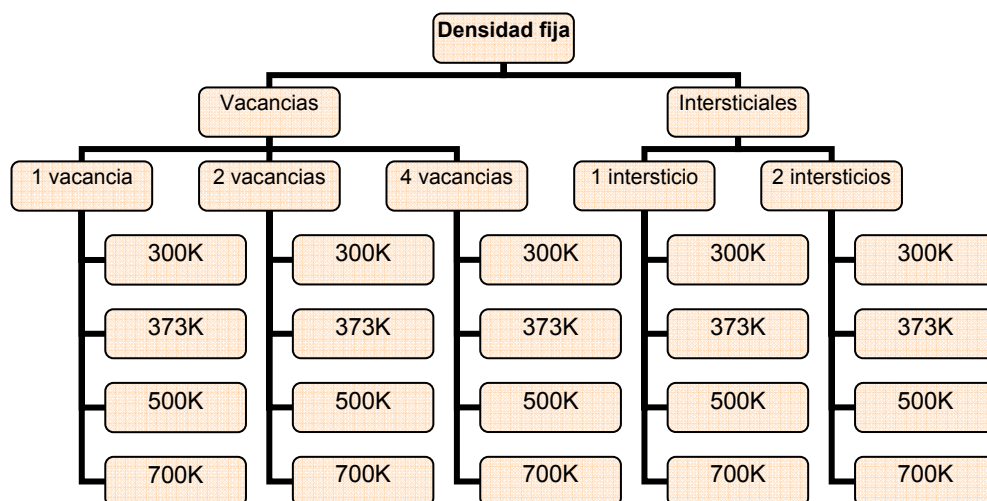
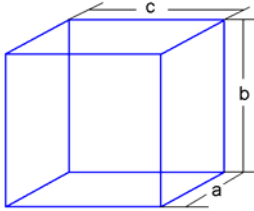


Figura 10. Diagrama de segunda etapa de simulaciones con densidad constante

Como se puede ver en el diagrama, no fue necesario realizar mas simulaciones sobre cristales de cobre libres de defectos, debido a que estos sistemas no presentaron cambios en su masa, por lo que no fue necesario cambiar ninguno de los parámetros de celda para ajustar la densidad, por consiguiente, todos los sistemas defectuosos de la segunda etapa poseen la misma densidad de los cristales sin defectos de la primera, y si es necesario comparar cualquier propiedad obtenida de un sistema con defectos y volumen ajustado (etapa 2), con la misma propiedad calculada sobre un sistema libre de defectos, se puede recurrir a los resultados obtenidos para cristales sin imperfecciones en la primera etapa de simulaciones. El valor de los parámetros corregidos según el tipo y la cantidad de defectos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de celda corregidos para ajustar volumen a densidad constante

TIPO DE DEFECTO	Nº DE DEFECTOS	a=b=c (Å)	VOLUMEN (Å ³)	ESQUEMA DE PARÁMETROS
Vacancias	1	18,0614362	5891,92	
	2	18,0493604	5880,11	
	4	18,0251603	5856,49	
Intersticiales	1	18,0855394	5915,54	
	2	18,0975669	5927,35	

2.2.1 Simulaciones para Equilibrio de Sistemas. Antes de iniciar cálculos definitivos de dinámica molecular es necesario equilibrar el sistema, generalmente esto se realiza mediante minimizaciones de energía que permiten encontrar configuraciones estables por medio de ajustes a los parámetros de celda. Existen muchos algoritmos para minimización de la energía, pero en este caso las minimizaciones fueron realizadas a través de simulaciones de dinámica molecular a temperaturas del orden de los 0K

Para ambos tipos de defectos puntuales (vacancias e intersticialidades) fue necesario equilibrar el sistema, aunque para cada caso de forma diferente, teniendo como referencia el trabajo desarrollado por Moura y colaboradores [17]. Para el caso de las vacancias primero se minimizó la energía del sistema

por simulación de dinámica molecular (MD) a 0K, y posteriormente se desarrolló una simulación previa de 20 ps de MD, con un paso de tiempo de 0.002 ps, a la temperatura deseada. De esta misma forma se equilibraron los sistemas libres de defectos. Para el caso de equilibrio de sistemas con intersticialidades, igualmente se minimizó la energía por medio de MD a 0K y luego se incrementó la temperatura secuencialmente con cortas trayectorias de MD (aproximadamente 2 ps) hasta llegar a la temperatura deseada, en donde se realizó una última simulación de 20 ps y un paso de 0.002 ps.

En todas estas simulaciones de equilibrio el radio de corte de potencial se definió en 0.74 nm, un poco más del doble del parámetro de celda unitaria del cobre (3.6147 Å), y una distancia extra de interacción de 0.007 nm, lo que corresponde aproximadamente al 10% del radio de corte del potencial. Las simulaciones se llevaron a cabo con condiciones de frontera periódicas.

2.2.2 Simulaciones finales. Como se pudo ver en los diagramas de etapas de simulación, en total se desarrollaron 44 simulaciones, cada una de estas se puede identificar por cuatro condiciones: densidad fija o volumen fijo, tipo de defecto, número de defectos, y temperatura. Para cada una de las 44 simulaciones fue preciso equilibrar el sistema previamente como se describió en la sección anterior, para después desarrollar las simulaciones definitivas de las cuales se van a obtener los resultados que permitirán analizar el comportamiento mecánico del cobre. En las simulaciones finales, los valores de radio de truncamiento del potencial y la distancia extra de interacción, permanecieron idénticos a los utilizados en las simulaciones de equilibrio, de igual forma se establecieron condiciones de frontera periódicas, la única diferencia fue el tiempo de simulación que se fijó, para las 44 simulaciones, en 400 ps con un tiempo de integración de 0,002 ps, equivalente a un número total de 200.000 pasos de tiempo.

Todas las simulaciones de dinámica molecular, tanto de equilibrio como las finales, se llevaron a cabo utilizando la versión reparametrizada del potencial

de Sutton Chen (Q-Sutton-Chen), sobre un colectivo microcanónico (EVN), y con un algoritmo de integración Verlet. En la tabla 4 se puede observar los parámetros del cobre para un potencial Q-Sutton-Chen [11].

Tabla 4. Parámetros del potencial Sutton-Chen y Q-Sutton-Chen para elemento cobre

Potencial	N	M	ϵ (eV)	C	αa (Å)
Q-SC	10	5	5.7921E-3	84,843	3,6030
SC	9	6	1.2351E-2	39,756	3,6100

Cada una de las 44 simulaciones, mas todas las simulaciones de equilibrio, se realizaron en maquinas Silicon Graphics (SGI) de 2 procesadores, utilizando un programa general para materiales de dinámica molecular cuyo prototipo de algoritmo se muestra en el anexo D, y es propiedad intelectual de Tahir Çağın. Este código se encuentra soportado sobre la interfase gráfica del programa Cerius², que además de proporcionar la herramienta Cristal Builder para la construcción del modelo, permite visualizar las trayectorias de las partículas y observar los resultados. Las simulaciones finales tenían una duración, en tiempo real, de aproximadamente 10 horas, podía ser mas rápido o mas lento dependiendo de la disponibilidad de procesadores, las simulaciones de equilibrio duraban aproximadamente 1 hora.

3 RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos sobre las simulaciones finales. Estos resultados fueron organizados según el tipo de defecto, sea vacancias o intersticios, para ambos casos se analizó el comportamiento mecánico dependiendo de si se trabajaba a volumen fijo o a densidad fija

3.1 INFLUENCIA DE VACANCIAS

Para el caso de las vacancias, se puede observar que el módulo de compresibilidad adiabático se incrementa con la temperatura, siguiendo una tendencia lineal, y con pendientes similares para diferentes concentraciones de defectos, tanto en volumen fijo, como densidad fija (figura 11a y b), sin embargo, se nota un comportamiento opuesto para ambos casos. En el caso en que se ajustó el volumen de la celda a medida que se incrementaban las vacancias para mantener la densidad fija, se observa que el módulo de compresibilidad adiabático aumenta a medida que también lo hace la concentración de vacancias, como se puede observar en la figura 11a. De manera contraria se observa que para sistemas con igual volumen, para todas las concentraciones de vacancias, el módulo de compresibilidad disminuye a medida que el número de vacancias al interior de la estructura cristalina aumenta (Figura 11b).

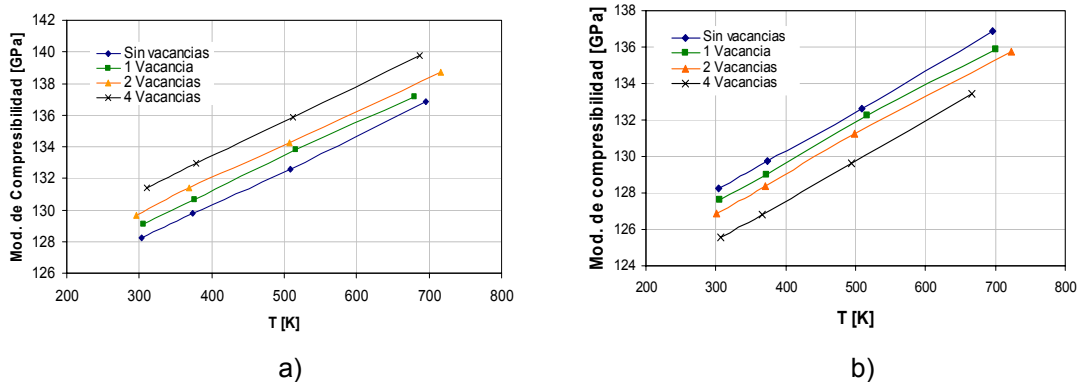


Figura 11. Módulo de compresibilidad – vacancias a) densidad fija b) volumen fijo

Según estas gráficas, a medida que aumenta la temperatura se necesita mayor presión para realizar un cambio en un porcentaje del volumen del cobre, lo mismo ocurre cuando se incrementan las vacancias a densidad fija. Por el contrario, cuando se mantiene fijo el volumen, a medida que la concentración de vacancias es más alta se necesita menos esfuerzo para realizar un determinado cambio en el volumen. Esto es entendible si se tiene en cuenta que cuando el número de átomos por unidad de volumen decrece, existe un leve aumento de espacios interatómicos que conducen a interacciones más débiles, por otro lado la reducción del volumen para ajustar la densidad hace que existan zonas de compresión donde los átomos se encuentran muy cercanos a sus vecinos por lo que la presión necesaria para realizar un cambio en el volumen aumenta. De igual forma el aumento de la temperatura aumenta la movilidad de los átomos y la presión interna y por ende el módulo de compresibilidad.

Es notorio en las figuras 11a y 11b que muchos de los puntos de las curvas correspondientes a simulaciones realizadas a una misma temperatura pero a diferente concentración de vacancias no se encuentran sobre una misma línea isotérmica, esto se debe a que se está empleando un colectivo microcanónico, que hace que la temperatura fluctúe alrededor del valor predeterminado sin mantenerla constante, como se ve a las temperaturas inferiores, los datos se encuentran casi sobre una isoterma (línea vertical), a estas temperaturas el rango de fluctuación de la temperatura es pequeño, a diferencia de lo que ocurre a 700K, temperatura a la cual la movilidad de los átomos es muy alta, por lo que aumenta el rango de fluctuación de la temperatura, y los promedios en el tiempo se alejan del valor predeterminado. Esto también ocurre para el caso de intersticialidades, como se observará mas adelante.

Igual comportamiento al presentado por el módulo de compresibilidad, registraron las constantes elásticas C_{11} , C_{12} , y C_{44} , según se puede ver en la figura 12.

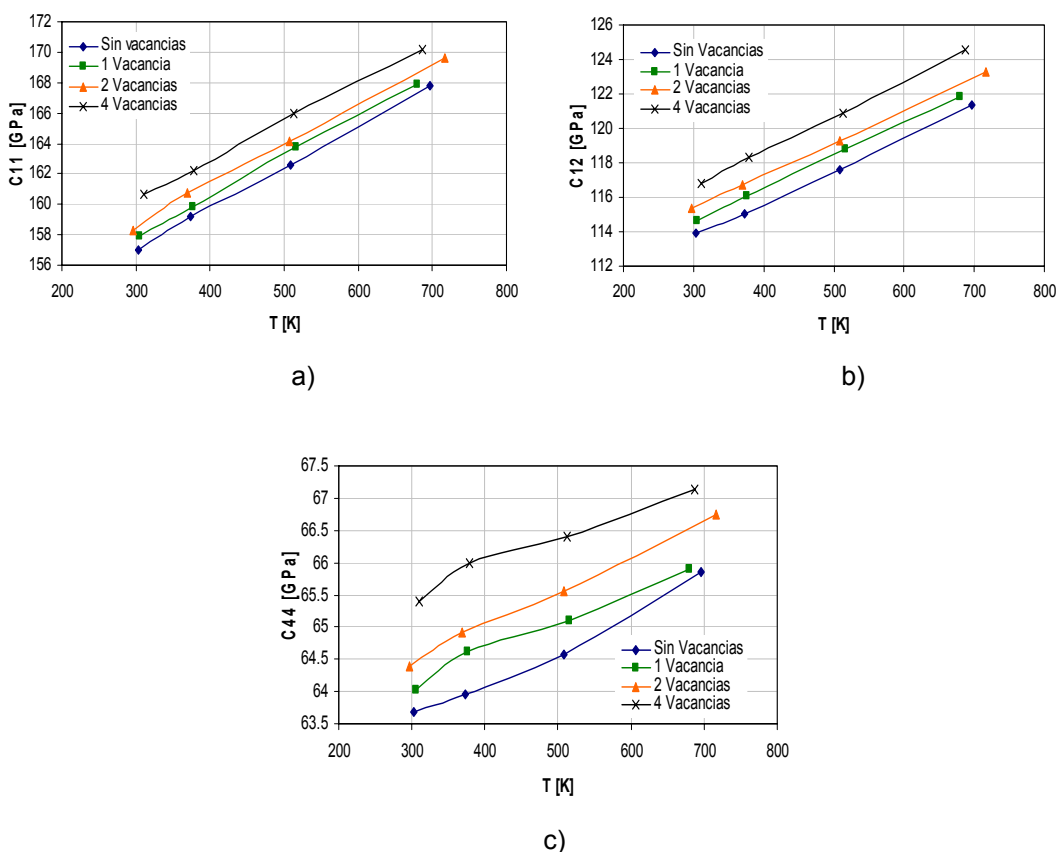


Figura 12. Constantes elásticas adiabáticas—vacancias-- densidad fija a) C_{11} b) C_{12} c) C_{44}

Analizando los valores de las tres constantes elásticas se nota que sólo la constante C_{44} , módulo de elasticidad transversal o módulo de corte, presenta una desviación de la linealidad, a pesar de esto el comportamiento del módulo de elasticidad transversal (Figura 12c) muestra que a medida que aumenta la temperatura y el número de vacancias se necesita un mayor esfuerzo cortante para lograr una distorsión angular en el cobre, cuando se tiene el mismo número de átomos por unidad de volumen. Cuando se mantiene el volumen fijo, el módulo de elasticidad transversal disminuye a medida que aumenta la concentración de vacancias (figura 13c), esto quiere decir que medida que disminuye la densidad de átomos en la celda se necesita menor esfuerzo cortante para lograr un cambio angular en el material.

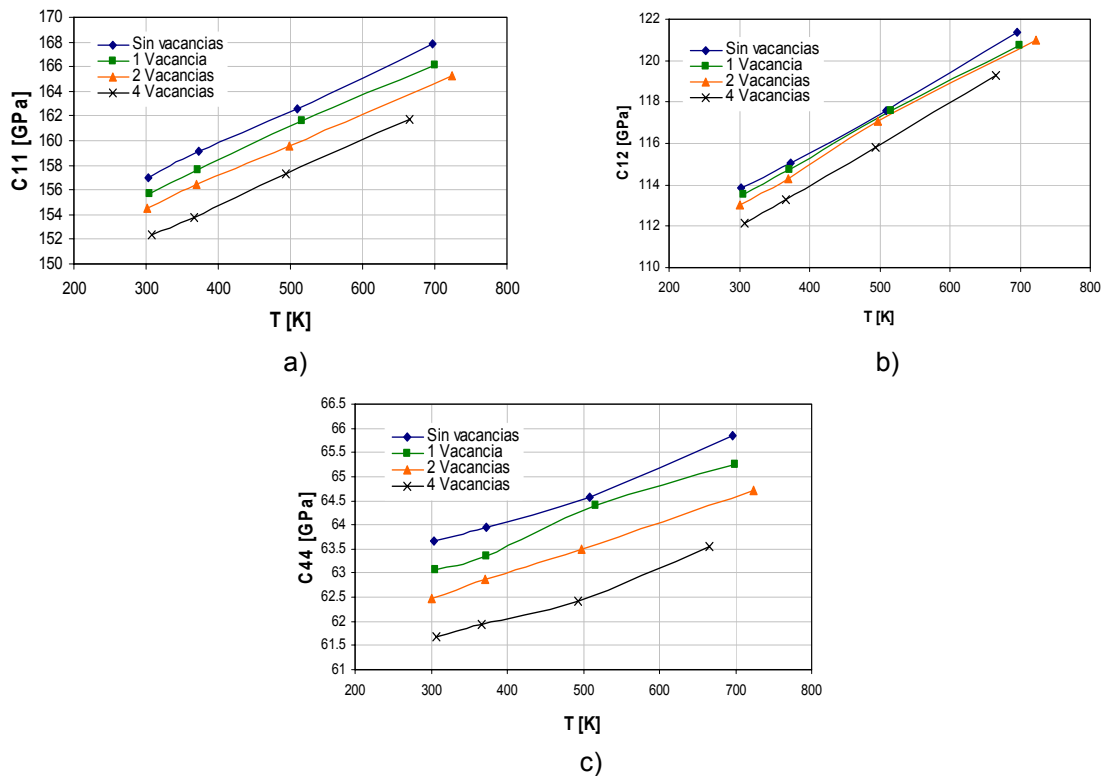


Figura 13 Constantes elásticas adiabáticas—vacancias-- volumen fijo a) C_{11} b) C_{12} c) C_{44}

Para ambos casos, densidad fija y volumen fijo, se cumple con las condiciones de estabilidad de constantes elásticas para un sistema cristalino cúbico, esto es $C_{44} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{11} > C_{12}$ [18], lo que inicialmente da cierta confianza sobre los resultados obtenidos, aunque esto era de esperarse puesto que se empleó el potencial Quantum Sutton-Chen, que representa muy bien las propiedades termomecánicas de los metales de transición como el cobre.

3.2 INFLUENCIA DE INTERSTICIALIDADES

En el estudio del comportamiento del módulo de compresibilidad del cobre con presencia intersticialidades se pudo observar que no hubo significantes diferencias entre los casos de volumen fijo y densidad fija, en ambas situaciones se observó incremento lineal del módulo de compresibilidad con la temperatura y la concentración de defectos puntuales (figuras 14a y 14b) de igual forma que ocurrió para el caso de vacancias con densidad fija.

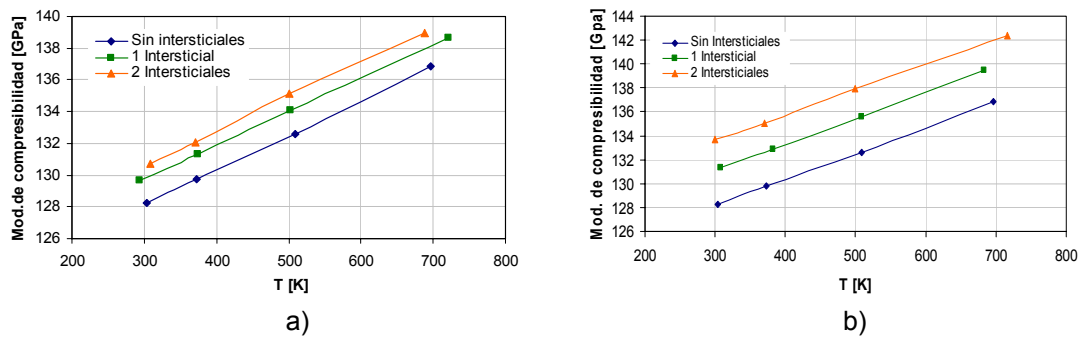
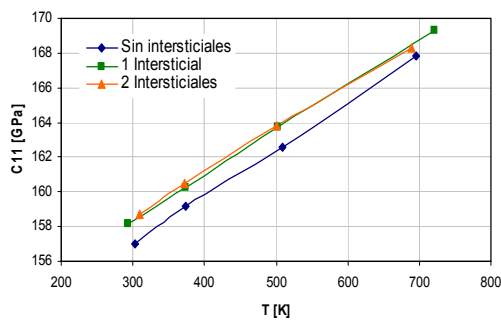


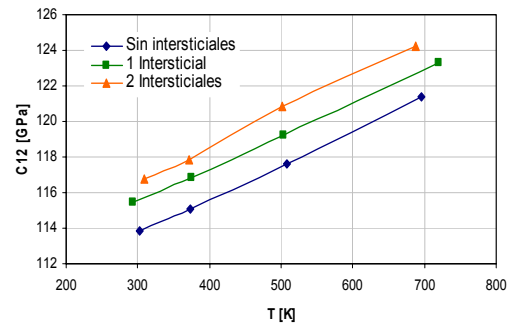
Figura 14. Módulo de compresibilidad -- intersticialidades a) densidad fija b) volumen fijo

Según estos resultados, el único caso en el cual el módulo de compresibilidad disminuye con la adición de defectos puntuales es el caso de vacancias con volumen fijo, esto encuentra su explicación en la magnitud de cambio de presión interna que depende del tipo de defecto puntual que se esté agregando. A medida que se incrementan las vacancias sin modificar el volumen se genera una caída de presión interna y a su vez una disminución en el módulo de compresibilidad, esta caída de presión no es tan significativa como el aumento en la presión interna provocado por una reducción de volumen para mantener la densidad fija; por esta razón, si se reduce el volumen cuando se elimina un átomo, el cambio neto en la presión interna del cristal es positivo, y por ende aumenta el módulo de compresibilidad. Si se agrega un átomo intersticial y se mantiene el volumen, se genera un aumento en la presión interna y en consecuencia el incremento del módulo. Debido a que los espacios intersticiales son significativamente estrechos, el aumento de presión interna que resulta de ocupar uno de estos sitios es lo suficientemente alto como para no ser compensado por el descenso de presión que resulta del aumento de volumen, por lo que la presión interna neta aumenta al igual que el módulo de compresibilidad. Los tablas que relacionan la presión interna con el módulo de compresibilidad y la temperatura se encuentra en el anexo E.

Para las constantes C_{11} , C_{12} , se observó un comportamiento muy parecido al reportado para el módulo de compresibilidad, es decir, incremento con la temperatura y número de defectos puntuales, independientemente si se trabajaba a volumen fijo o a densidad fija (figura 15 y 16).

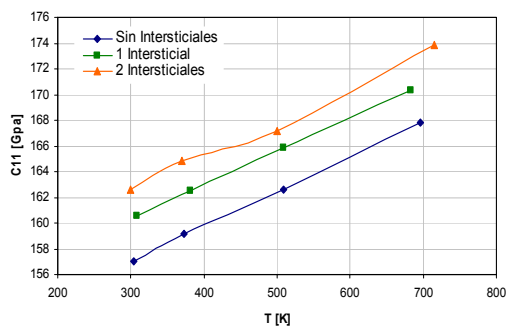


a)

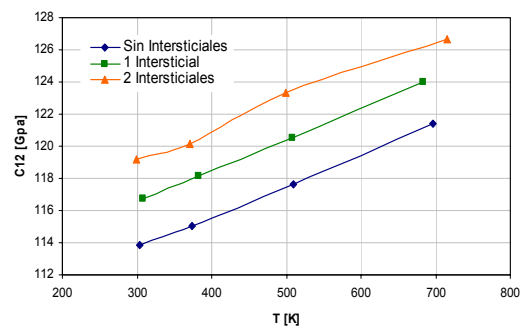


b)

Figura 15. Constantes elásticas adiabáticas-- intersticialidades --densidad fija a) C_{11} b) C_{12}



a)



b)

Figura 16. Constantes elásticas adiabáticas—intersticialidades—volumen fijo a) C_{11} b) C_{12}

En las gráficas anteriores se puede observar que para el cristal libre de defectos y el cristal con un defecto intersticial se mantiene una tendencia lineal de las constantes C_{11} y C_{12} , en función de la temperatura, lo que no ocurre cuando se trata de dos defectos intersticiales, este comportamiento supone un alejamiento de la estabilidad debido a la alta concentración de intersticialidades, a pesar de que se siga cumpliendo con los criterios de estabilidad ($C_{11} > 0$, $C_{11} > C_{12}$). Esta idea se reafirma cuando se analiza el comportamiento del módulo de elasticidad transversal C_{44} para el caso de intersticialidades. A diferencia de C_{11} y C_{12} , C_{44} disminuye con el incremento de intersticialidades presentando un drástico descenso en sus valores cuando se agrega un segundo átomo intersticial, tanto a densidad fija como a volumen fijo, de igual forma al agregar un segundo defecto intersticial se presenta una leve desviación de la linealidad de C_{44} en función de la temperatura como se observa en la figura 17.

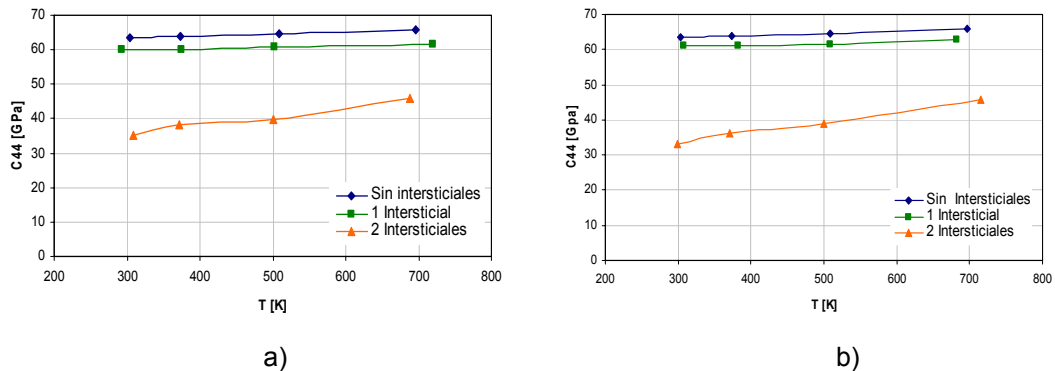


Figura 17. Módulo de elasticidad transversal--intersticialidades. a) Densidad fija. b) Volumen fijo

Esta disminución acelerada de C_{44} haría suponer que si se sigue aumentando la concentración de defectos de tipo intersticial, se llegaría a un valor nulo de éste módulo de elasticidad transversal. Como ya se mencionó anteriormente, la introducción de átomos intersticiales provoca un gran aumento de presión, y según estudios realizados por Burakovsky y colaboradores [19], existe una presión crítica P_G a la cual la red cristalina pierde estabilidad mecánica, el módulo de elasticidad transversal desaparece y el material pasa de una fase sólida a fase líquida. Sería muy prematuro decir que el cobre está cambiando de fase, puesto que el punto de fusión del cobre es de 1357.77K y el colapso de C_{44} se está dando desde los 300K. Estos resultados llevaron a que se realizaran simulaciones para cuatro intersticialidades ubicadas de la misma forma que para 4 vacancias obteniendo resultados como el mostrado en la tabla 5.

Tabla 5. Constantes elásticas de cobre con 4 intersticiales volumen fijo y 373K

	1	2	3	4	5	6
1	170.282	124.342	124.205	-6.385	-0.457	-0.007
2		170.564	123.649	10.414	-0.111	0.426
3			170.319	7.561	-0.876	0.335
4				-138.287	0.588	-5.684
5					46.337	-6.19
6						47.183

Debido a la simetría cúbica del cristal FCC de cobre se deben obtener únicamente tres constantes elásticas diferentes de cero que son: $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, y $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ [16], si embargo en la tabla se nota

claramente que C_{44} no cumple con el criterio de simetría cúbica arrojando un valor negativo, este resultado fortalece la hipótesis de desaparición del módulo de elasticidad transversal, lo que indicaría pérdida de estabilidad mecánica y simetría cúbica y por consiguiente cambio de fase para altas concentraciones de defectos intersticiales. Esta hipótesis se enriquece aun más con resultados de este tipo que se obtuvieron para cuatro intersticialidades tanto a volumen fijo como densidad fija, y sobre todo a temperaturas altas, algunos de ellos se muestran en el anexo F.

Una herramienta importante para analizar cambios de fase es el estudio de orden estructural mediante la función de distribución radial calculada a partir de la trayectoria de los átomos. Inicialmente se calculó la función de distribución radial $G(r)$ para cobre sin defectos (figura 18) con el objetivo de detallar cómo se comporta la función a medida que se acerca al punto de fusión.

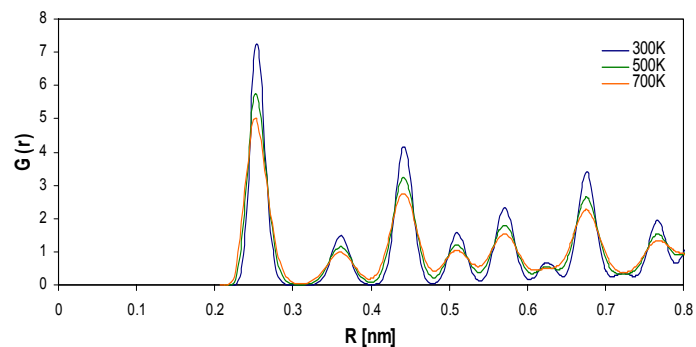


Figura 18. Función de distribución radial de cobre sin defectos a diferentes temperaturas.

La figura 18 muestra cómo a medida que se incrementa la temperatura hacia el punto de fusión y disminuye el orden de la estructura debido a la movilidad de los átomos, se va reduciendo la altura de cada uno de los picos, e incluso los picos menos intensos pueden llegar a desaparecer. Por otro lado, la influencia de los defectos puntuales sobre el orden estructural también fue analizada, en un principio para casos de diferentes concentraciones de vacancias a una misma temperatura y volumen fijo, se observó que la función de distribución radial no presenta muchas modificaciones a medida que se incrementan las vacancias como se puede ver en la figura 19.

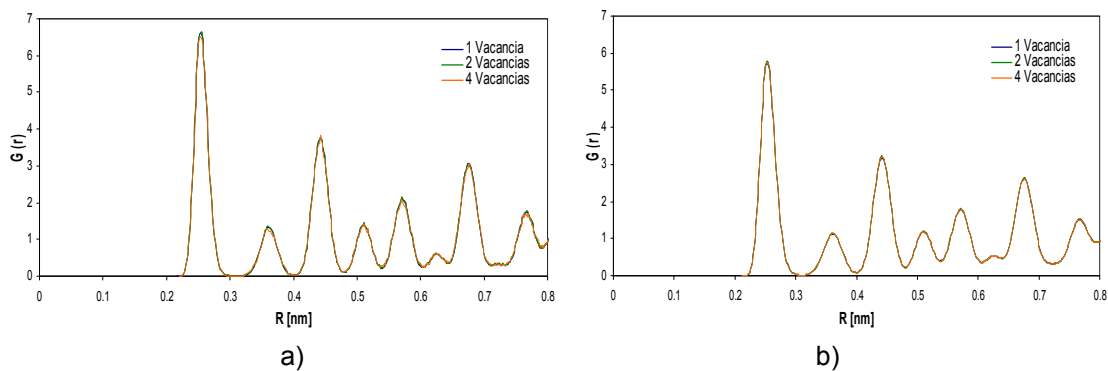


Figura 19. Función de distribución radial—vacancias--volumen fijo a) 373K b) 500K

Se puede ver en la figura 19 cómo las curvas de $G(r)$ para diferentes vacancias están superpuestas una sobre otra, lo que lo hace ver como una sola, contrario a lo que ocurre en el caso de defectos intersticiales en donde a medida que aumenta la concentración de defectos, disminuyen levemente la altura de los picos de las curvas de función de distribución radial, sobre todo cuando se llega a cuatro átomos intersticiales según se observa en la figura 20.

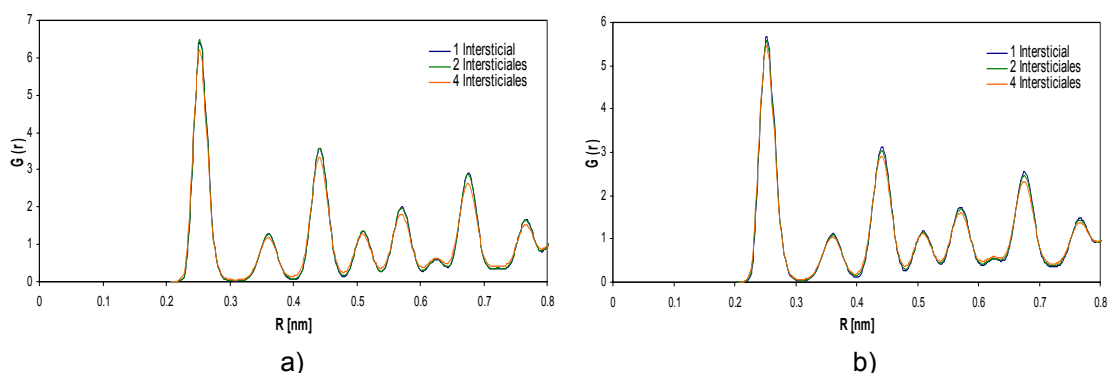


Figura 20. Función de distribución radial—intersticialidades--volumen fijo a) 373K b) 500K

Sin embargo, la reducción de altura de picos no es tan significativa como la provocada por aumento de temperatura, aunque es de destacar que a elevadas concentraciones de intersticialidades las curvas de $G(r)$ muestran que el sistema se mueve tímidamente en dirección de un cambio de fase, no obstante, la curvas de $G(r)$ para cuatro intersticialidades se encuentran muy lejos de presentar características de la función de distribución radial para cobre líquido o en cambio de fase (ver anexo G), por lo que esta posible transformación sólido-líquido solo se podría determinar por la vía experimental.

4 CONCLUSIONES

El módulo de compresibilidad adiabático se encuentra influenciado directamente por la presión interna del sistema. A mayor presión interna, mayor será el módulo de compresibilidad, es decir, mayor será el esfuerzo necesario para lograr un cambio en el volumen del metal cristalino.

El incremento de la temperatura, concentración de intersticialidades, y la reducción de volumen, provocan aumento de presión en el sistema; mientras que un incremento en el volumen, concentración de vacancias, y un descenso de temperatura, generan caída de presión interna. El comportamiento del módulo de compresibilidad, así como el resto de constantes elásticas analizadas, dependerá del cambio neto de presión provocado por la combinación de algunas de estas situaciones.

Las constantes C_{11} , C_{12} , y C_{44} , aumentan con la presión interna del sistema, de igual forma que lo hace el módulo de compresibilidad. Excepcionalmente, con la adición de intersticialidades (gran aumento de presión), el módulo de corte C_{44} presenta un significativo descenso en sus valores debido a la inestabilidad mecánica del sistema, independientemente de si se trabaja a densidad fija o volumen fijo. Este colapso de C_{44} hace suponer un cambio de fase, el cual es descartado por el análisis de función de distribución radial.

La altura de los picos de la función de distribución radial se reduce con el aumento de temperatura, asemejándose cada vez más a una función de muestra líquida. Por el contrario, con la adición de defectos puntuales a una misma temperatura, sea vacancias o intersticialidades, los picos de las funciones de distribución radial no se ven afectados, y mantienen aproximadamente la misma altura de los picos que caracterizan al sistema sólido.

5 RECOMENDACIONES

El análisis de influencia de vacancias e intersticialidades sobre las propiedades termomecánicas del cobre podría ser complementado si se realizan cálculos a presión cero, esto se puede lograr mediante el ajuste del volumen de celda cristalina hasta lograr dicho valor de presión. Los parámetros de la celda resultante dependerían de la temperatura, cantidad de defectos y tipo de defectos, de esta forma se tendría un mayor margen de comparación con datos experimentales.

Es recomendable realizar simulaciones sobre sistemas de mayor tamaño que el sistema empleado de 500 átomos, de esta forma se tienen menores incrementos de concentración de defectos por cada unidad de defecto adicionada al sistema; el objetivo de esto sería observar el comportamiento termomecánico de sistemas a concentraciones intermedias de defectos puntuales, concentraciones que no se pueden lograr por la adición de un defecto puntual al sistema basado en una celda de 500 átomos. Si se aumenta el tamaño de la celda, la adición de un cuarto átomo intersticial representaría un cambio menor de concentración, de esta forma se podría registrar el módulo de elasticidad transversal a una concentración intermedia de intersticialidades y saber si continúa la tendencia a de esta constante a desaparecer, o si por el contrario, a este nivel de concentración C_{44} ha colapsado.

BIBLIOGRFIA

- [1] J. William D. Callister, "Material Science and Engineering An introduction," 5^a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000, pp. 400-402.
- [2] I. N. Levine, "Fisicoquímica," vol. 2, 5^a ed. Madrid: McGraw-Hill, 2004, pp. 844-847, 1011-1015.
- [3] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. G. III, "DREIDING: A generic forcefield for molecular simulations," *Journal of chemical physics*, vol. 94, pp. 8897-8909, 1990.
- [4] A. P. Sutton and J.Chen, "Long-range Finnis-Sinclair potentials," *Philosophical magazine letters*, vol. 61, pp. 139-146, 1990.
- [5] H. Rafii-Tabar and A. P. Sutton, "Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c metallic alloys," *Philosophical magazine letters*, vol. 63, pp. 217-224, 1991.
- [6] J. E. Lennard-Jones, "Cohesion," *The proceedings of the physical society*, vol. 43, pp. 461-482, 1931.
- [7] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A simple empirical N-body potential for transition metals," *Philosophical magazine A*, vol. 50, pp. 45-55, 1984.
- [8] C. W. Lung and N. H. March, "Mechanical Properties of Metals, Atomistic and Fractal Continuum Approaches." New Jersey: World Scientific, 1999, pp. 198-199.
- [9] D. Xie, M. P. Wang, and L. F. Cao, "Comment on "Vacancy formation energy of small particles", " *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 3565-3566, 2005.
- [10] H. H. Kart, M.Tomak, M. Uludogan, and T.Cagin, "Thermodynamical and mechanical properties of Pd-Ag alloys," *Computational Materials Science*, vol. 32, pp. 107-117, 2005.
- [11] H. H. Kart, M.Tomak, and T.Cagin, "Thermal and mechanical properties of Cu-Au intermetallic alloys," *Modelling and simulation in materials science and engineering*, vol. 13, pp. 657-669, 2005.
- [12] G. Dereli, T. Cagin, M. Uludogan, and M.Tomak, "Thermal and mechanical properties of Pt-Rh alloys," *Philosophical magazine letters*, vol. 75, pp. 209-217, 1997.
- [13] Y. Kimura, Y. Qi, T.Cagin, and W. G. III, "The Quantum Sutton-Chen Many-Body potenatial for properties of fcc metals," 1998.

- [14] J. R. Ray, "Effective elastic constants of solids under stress: Theory and calculations for Helium from 11.0 to 23.6 GPa," *Physical review B*, vol. 40, pp. 423-430, 1989.
- [15] T. Cagin and J. R. Ray, "Third-order elastic constants from molecular dynamic: Theory and an example calculation," *Physical review B*, vol. 38, pp. 7940-7946, 1988.
- [16] T. Cagin and J. R. Ray, "Elastic constants of sodium from molecular dynamics," *Physical review B*, vol. 37, pp. 699-705, 1988.
- [17] C. S. Moura, A. T. Motta, N. Q. Lam, and L. Amaral, "Atomistic simulations of point defects in ZrNi intermetallic compounds," *Nuclear Instrumentes and Methods in physics Reserch*, vol. 180, pp. 257-264, 2001.
- [18] Z. Zhou and B. Joos, "Stability criteria for homogeneously stressed materials and the calculations of elastic constants," *Physical review B*, vol. 54, 1996.
- [19] L. Burakovski, C. W. Greef, and D. L. Preston, "More on shear modulus collapse of lattice at high pressure," *Solid state communications*, vol. 137, pp. 436-440, 2006.
- [20] D. D. Frantz, "A computational study of 13-atom Ar-Kr cluster heat capacities," *Journal of chemical physics*, vol. 105, pp. 10030-10049, 1996.
- [21] D. V. Matyushov and R. Schmid, "Calculation of Lennard-Jones energies of molecular fluids," *Journal of chemical physics*, vol. 104, pp. 8627-8638, 1996.
- [22] K. L. Wong, J. H. Shim, and B. D. Wirth, "Molecular Dynamics simulations of point defect interactions in Fe-Cr alloys," *Journal of nuclear materials*, 2007.
- [23] M. Yan, V. Vitek, and P. Chen, "Many-Body central force potential and properties of grain boundaries in NiAl," *Acta Materialia*, vol. 44, pp. 4351-4365, 1996.
- [24] T. Cagin and J. R. Ray, "Fundamental treatment of molecular-dynamics ensembles," *Physical review A*, vol. 37, pp. 247-251, 1988.
- [25] T. Cagin and J. R. Ray, "Isothermal molecular Dynamics ensemble," *Physical review A*, vol. 37, pp. 4510-4513, 1988.
- [26] A. Filipponi, "The radial distribution function probed by x-ray absorption spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, pp. 8415-8427, 1994.

ANEXO A

POTENCIAL DE LENNARD JONES

Para explicar la naturaleza de las fuerzas de Van der Waals, no se puede considerar a los electrones en una distribución continua dentro del átomo, sólo el promedio es continuo, la rápida movilidad de los electrones alrededor del núcleo hace que exista un disturbio en esta distribución, creando en ciertos instantes polarización no permanente de átomos neutrales, este fenómeno es el que provoca fuerzas de cohesión entre dos átomos o moléculas con dipolo inducido. Las fuerzas de cohesión de Van der Waals se dan a largas distancias, contrario de lo que ocurre a distancias cortas donde existe repulsión debido a que los electrones son fermiones, es decir, poseen números cuánticos de espín semienteros ($s=1/2$), y por principio de exclusión de Pauli dos fermiones no pueden ocupar el mismo estado cuántico. El modelo matemático que representa este comportamiento de cohesión entre dos partículas en rango largo, y repulsión en rango corto se conoce como potencial de Lennard-Jones y presenta la siguiente forma:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

En donde ε es la profundidad del pozo de potencial (unidades de energía), y σ es un parámetro de interacción correspondiente a la distancia en donde la fuerza entre las dos partículas es cero. En la figura A se puede distinguir la distancia de equilibrio que representa el límite entre la fuerza de atracción y repulsión en donde el valor de energía es mínimo.

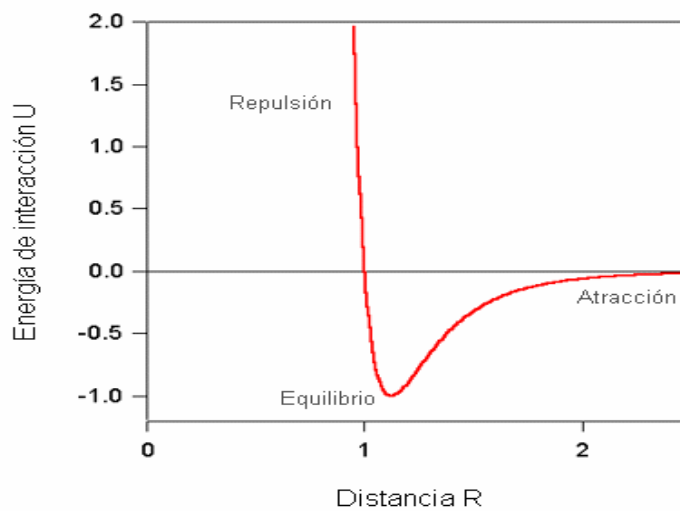


Figura A. Energía en función de la distancia para el potencial de Lennard-Jones.

El potencial de Lennard Jones se constituye en una herramienta útil para la representación de interacciones mecánicas entre pares de partículas, y que da cierta información acerca de la configuración local de átomos y energías de metales de transición, así como también es muy utilizado para simulaciones de gases nobles [20] y fluidos moleculares simples [21]. El potencial de pares de Lennard-Jones es muchas veces incluido dentro de los modelos de campos de fuerza para representar exclusivamente las interacciones no enlazantes entre partículas como es el caso del campo de fuerza Dreiding [3].

ANEXO B

POTENCIAL FINNIS-SINCLAIR

Los potenciales de interacción de pares, como el de Lennard Jones, presentan su principal inconsistencia al no cumplir con la discrepancia de Cauchy ($C_{12} \neq C_{44}$) para metales cristalinos cúbicos, para solucionar este inconveniente Finnis y Sinclair [7] desarrollaron un potencial que representara la interacción de conjuntos de átomos (Potencial N-body), el cual, a diferencia de los potenciales de pares, tiene en cuenta los vecinos cercanos de los átomos involucrados. El potencial fue definido fijando datos experimentales para cristales perfectos, y está representado por un término de suma de potencial de pares puramente repulsivo y un término N-body puramente cohesivo. El modelo inicialmente se puede escribir como sigue:

$$U_{tot} = U_N + U_P$$

En donde U_N es el término N-body representado por la sumatoria de una función cohesiva dependiente de la densidad local.

$$U_N = -A \sum_i f(\rho_i)$$
$$\rho_i = \sum_j \phi(R_{ij})$$

A es una constante positiva, y la función $f(\rho_i)$ fue escogida para ser la raíz cuadrada de la densidad local de los sitios atómicos ($\rho_i^{1/2}$), teniendo en cuenta la teoría de enlazamiento ajustado (tight-binding theory) en donde la energía cohesiva de los sólidos se representa por la raíz cuadrada del número atómico de coordinación. El término U_P es el término repulsivo dado por la sumatoria de potencial de pares.

$$U_P = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(R_{ij})$$

El potencial de Finnis y Sinclair fue inicialmente parametrizado para ajustarse a la energía cohesiva, volumen de equilibrio y los tres módulos elásticos hallados experimentalmente para metales de transición con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Este modelo de potencial es en la actualidad muy utilizado para simulaciones computacionales en las que se encuentran involucrados metales de transición y aleaciones con defectos puntuales, dislocaciones, límites de grano e impurezas [22, 23].

ANEXO C

COLECTIVO MICROCANONICO DE DINAMICA MOLECULAR (EVNM)

En dinámica molecular las trayectorias generan ensambles en los cuales el momento lineal total se mantiene constante. Si se considera un sistema con energía, volumen y composición constante, al cual se le agrega la condición adicional de momento lineal constante (EVNM), estaríamos hablando de un ensamble microcanónico de dinámica molecular [24]. Par realizar un análisis a este ensamble desde mecánica estadística se puede partir de la definición del volumen de fase-espacio Φ , que representa el número de estados microscópicos compatibles con un estado termodinámico caracterizado por energía, volumen, número de partículas y momento lineal total invariables.

$$\Phi(E, V, N, M) = \int \Theta(E - H) \delta \left[M - \sum_a P_a \right] d^{3N} q d^{3N} p / \bar{C}_N$$

Donde \bar{C}_N es una constante, q es la coordenada canónica del microsistema, p_a es el momento lineal de la partícula a , E es la Energía del sistema, H es el Hamiltoniano, y M es el momento lineal total. El volumen de fase Φ se relaciona con la entropía termodinámica por medio de la relación de Boltzman.

$$S(E, V, N, M) = \kappa_B \ln \Phi$$

Es posible realizar las integrales de momento usando transformada de Laplace para la función Θ , y la expansión de Fourier para la función δ , los cálculos en detalle no serán mostrados debido a su complejidad. La ecuación resultante para Φ después de aplicar la transformada inversa de Laplace, es la que sigue:

$$\Phi(E, V, N, M) = \int \left[E - \frac{M^2}{2NM} - U \right]^{3(N-1)/2} \Theta \left[E - \frac{M^2}{2NM} - U \right] d^{3N} q \times \left\{ \bar{C}_0 \Gamma \left[\frac{3(N-1)}{2} + 1 \right] \right\}^{-1}$$

Donde $\bar{C}_0 = \bar{C}_N N^{3/2} / (2\pi m)^{3(n-1)/2}$, luego se puede promediar cualquier variable dinámica $A(q, p)$, mediante la siguiente expresión:

$$\langle A(q, p) \rangle = \int A(q, p) \delta(E - H) d^{3N} q d^{3N} p / (\omega \bar{C}_N)$$

Pero para determinar cualquier propiedad termodinámica mediante este promedio es necesario calcular ω que corresponde a la densidad de fase-espacio y se define como el cambio del volumen de fase respecto a la energía ($\omega = \partial \Phi / \partial E$), con esta definición y partiendo de la ecuación derivada para Φ previamente se puede obtener la siguiente expresión para ω :

$$\omega(E, V, N, M) = \int \left[E - \frac{M^2}{2NM} - U \right]^{[3(N-1)/2]-1} \Theta \left[E - \frac{M^2}{2NM} - U \right] d^{3N} q \times \left\{ \bar{C}_0 \Gamma \left[\frac{3(N-1)}{2} \right] \right\}^{-1}$$

Ahora conociendo ω , puede ser derivada la ecuación para cualquier propiedad termodinámica $\langle A \rangle$.

$$\langle A \rangle = \int A \left[E - \frac{M^2}{2NM} - U \right]^{[3(N-1)/2]-1} \Theta \left[E - \frac{M^2}{2NM} - U \right] d^{3N} q \times \left\{ \omega \bar{C}_0 \Gamma \left[\frac{3(N-1)}{2} \right] \right\}^{-1}$$

Con esta última ecuación es posible calcular todas las propiedades termodinámicas de interés para un sistema que se caracteriza por ser aislado térmicamente, tener volumen, número de partículas, y momento lineal constante (EVNM). A manera de ejemplo se muestra a continuación la ecuación obtenida para la energía cinética a partir de esta última expresión, sabiendo que la energía cinética se define como $K = E - U$

$$\langle K \rangle = \frac{3(N-1)\kappa_B T}{2} + \frac{M^2}{2Nm}$$

Para hallar la energía cinética se debe conocer la temperatura, la cual se puede calcular mediante la relación termodinámica $T^{-1} = [\partial S / \partial E]_V$. Con la ayuda de la relación de Boltzmann para la entropía se obtiene para la temperatura.

$$\kappa_B T = \Phi / \omega$$

Todas las ecuaciones deducidas anteriormente son únicamente para un colectivo microcanónico, las ecuaciones difieren según el tipo de colectivo que se este tratando, por ejemplo, en el caso del colectivo canónico para dinámica molecular (TVNM), en el trabajo desarrollado por Cagin y Ray [25], no se partió de la definición del volumen de fase Φ , y de la relación de entropía de Boltzmann, por el contrario al análisis se apoya en la función de partición canónica Z que se relaciona con la termodinámica por medio de la ecuación de la energía libre de Helmholtz.

Al igual que la energía cinética y la temperatura, la mecánica estadística permite calcular muchas otras propiedades termodinámicas y constantes físicas a través del promedio de los microestados para cualquier tipo de colectivo, pero en Dinámica Molecular los estados son promediados en el tiempo, esto se puede realizar si se asume como cierta la hipótesis de Ergodicidad.

ANEXO D

ALGORITMO COMPUTACIONAL

Es conocido que la dinámica molecular es capaz de calcular variables termodinámicas por medio de la caracterización de los estados moleculares o atómicos, es decir, por el sólo conocimiento de la posición y velocidad (momento lineal) de las partículas a través de diferentes instantes de tiempo, En el principio de las simulaciones computacionales se puede disponer de información inicial, como estructuras cristalinas y posiciones atómicas (r_1) determinadas por análisis de difracción de rayos X, por otro lado las velocidades iniciales (v_1) son asignadas aleatoriamente por medio de una distribución Gaussiana o de Maxwell-Boltzmann, de tal manera que se ajuste a la temperatura requerida, y cumpla con la condición de que la sumatoria momentos sea nulo.

Con esta información se puede determinar todo el estado termodinámico en un instante inicial, por supuesto es posible calcular el campo de fuerza o potencial según sea el caso, pero para determinar el estado termodinámico en un instante siguiente es necesario conocer las nuevas posiciones (r_2) y velocidades (v_2) que caracterizan los estados moleculares o atómicos, para conseguir esto, se hace uso de la ecuación de potencial y la ley de Newton de movimiento para hallar la fuerza y la aceleración, y a partir de ésta determinar las nuevas coordenadas y velocidades de las partículas por medio de algoritmos de integración.

Uno de los algoritmos de integración más conocidos es el de Verlet, éste consta de cuatro simples pasos, solo requiere como información inicial el paso de tiempo h , además de las coordenadas iniciales x_k y velocidades iniciales v_k .

Paso 1: Cálculo de la fuerza
$$\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r_k} = F_k$$

Paso 2: Cálculo de nueva posición $r_{k+1} = r_k + hv_k + \frac{h^2 F(r_k)}{m}$

Paso 3: Cálculo de nueva fuerza $\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r_{k+1}} = F_{k+1}$

Paso 4: Cálculo de la nueva Velocidad $v_{k+1} = v_k + \frac{h}{2m} [F(r_k) + F(r_{k+1})]$

Con estas nuevas posiciones y velocidades es posible determinar el estado termodinámico completo para un instante $k+1$. En la figura B se muestra un prototipo de algoritmo de cálculo empleado por un programa de dinámica molecular.

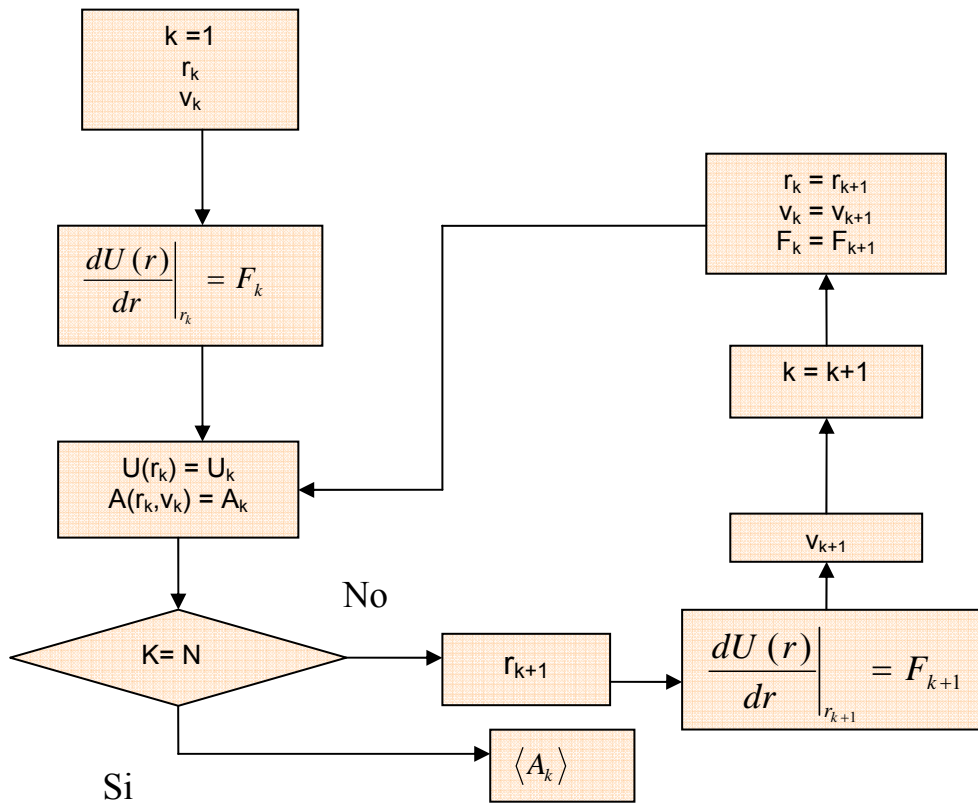


Figura B. Prototipo de diagrama de flujo de código de dinámica molecular

Se define un contador de pasos en $k = 1$, estableciendo el criterio de parada en $k = N$, donde N es el número total de pasos de tiempo y corresponde a una información de entrada.

ANEXO E

TABLAS DE RESULTADOS

Vacancias densidad fija

Vacancias- Densidad fija- 300K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	303.24	-634.43	8.94E+03	128.258
1 vacancia	305.48	-433.73	8.94E+03	129.079
2 vacancias	296.51	-333.8	8.94E+03	129.645
4 vacancias	310.56	161.18	8.94E+03	131.412

Vacancias- Densidad fija- 373K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	373.22	3.348	8.94E+03	129.763
1 vacancia	376.26	208.82	8.94E+03	130.672
2 vacancias	369.34	326.56	8.94E+03	131.365
4 vacancias	378.59	773.59	8.94E+03	132.927

Vacancias- Densidad fija- 500K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	508.78	1219.22	8.94E+03	132.594
1 vacancia	516	1458.91	8.94E+03	133.783
2 vacancias	507.83	1563.8	8.94E+03	134.225
4 vacancias	512.43	1965.04	8.94E+03	135.888

Vacancias- Densidad fija- 700K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	696.14	2866.61	8.94E+03	136.855
1 vacancia	679.52	2895.74	8.94E+03	137.188
2 vacancias	716.24	3392.09	8.94E+03	138.736
4 vacancias	686.98	3492.25	8.94E+03	139.752

Vacancias volumen fijo

Vacancias- Volumen fijo - 300K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m ³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	303.24	-634.43	8.94E+03	128.258
1 vacancia	305.32	-675.77	8.92E+03	127.606
2 vacancias	301.3	-771.54	8.90E+03	126.855
4 vacancias	307.45	-833.6	8.86E+03	125.583

Vacancias- Volumen fijo - 373K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m ³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	373.22	3.348	8.94E+03	129.763
1 vacancia	372.01	-69.97	8.92E+03	129.013
2 vacancias	370.48	-144.48	8.90E+03	128.353
4 vacancias	366.9	-297.56	8.86E+03	126.801

Vacancias- Volumen fijo - 500K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m ³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	508.78	1219.22	8.94E+03	132.594
1 vacancia	516.36	1221.47	8.92E+03	132.266
2 vacancias	498.09	994.56	8.90E+03	131.253
4 vacancias	493.7	831.39	8.86E+03	129.647

Vacancias- Volumen fijo - 700K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m ³)	Mod. comp (GPa)
Sin Vacancias	696.14	2866.61	8.94E+03	136.855
1 vacancia	699.79	2832.01	8.92E+03	135.87
2 vacancias	723.44	2969.74	8.90E+03	135.756
4 vacancias	665.6	2335.56	8.86E+03	133.416

Intersticialidades densidad fija

Intersticialidades- Densidad fija - 300K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m ³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	303.24	-634.43	8.94E+03	128.258
1 intersticial	293.17	-395.27	8.94E+03	129.681
2 intersticiales	308.72	-19.41	8.94E+03	130.747

Intersticialidades- Densidad fija - 373K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m ³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	373.22	3.348	8.94E+03	129.763
1 intersticial	374.32	344.25	8.94E+03	131.322
2 intersticiales	371.32	550.57	8.94E+03	132.056

Intersticialidades- Densidad fija - 500K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	508.78	1219.22	8.94E+03	132.594
1 intersticial	502.95	1497.79	8.94E+03	134.057
2 intersticiales	501.09	1717.53	8.94E+03	135.153

Intersticialidades- Densidad fija - 700K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	696.14	2866.61	8.94E+03	136.855
1 intersticial	720.43	3411.32	8.94E+03	138.638
2 intersticiales	688.27	3367.06	8.94E+03	138.938

Intersticialidades volumen fijo

Intersticialidades- Volumen fijo – 300K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	303.24	-634.43	8.94E+03	128.258
1 intersticial	308.28	-10.35	8.95E+03	131.309
2 intersticiales	299.44	390.06	8.97E+03	133.662

Intersticialidades- Volumen fijo – 373K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	373.22	3.348	8.94E+03	129.763
1 intersticial	381.94	656.95	8.95E+03	132.906
2 intersticiales	370.4	1037.58	8.97E+03	135.045

Intersticialidades- Volumen fijo – 500K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	508.78	1219.22	8.94E+03	132.594
1 intersticial	508.28	1790.5	8.95E+03	135.631
2 intersticiales	499.66	2200.34	8.97E+03	137.96

Intersticialidades- Volumen fijo – 700K

	T(K)	P(Mpa)	Densidad (Kg/m³)	Mod. comp (GPa)
Sin intersticiales	696.14	2866.61	8.94E+03	136.855
1 intersticial	682.58	3326.25	8.95E+03	139.443
2 intersticiales	715.61	4104.93	8.97E+03	142.4

ANEXO F

RESULTADOS PARA 4 INTERSTICIALIDADES

Constantes elásticas de cobre con 4 intersticiales, volumen fijo y 300K

	1	2	3	4	5	6
1	164.477	125.894	123.689	7.437	-4.408	-9.197
2		164.53	123.703	-4.86	7.163	-9.325
3			170.843	1.302	1.529	0.665
4				48.837	19.549	-0.946
5					49.672	-0.949
6						62.576

Constantes elásticas de cobre con 4 intersticiales, volumen fijo y 500K

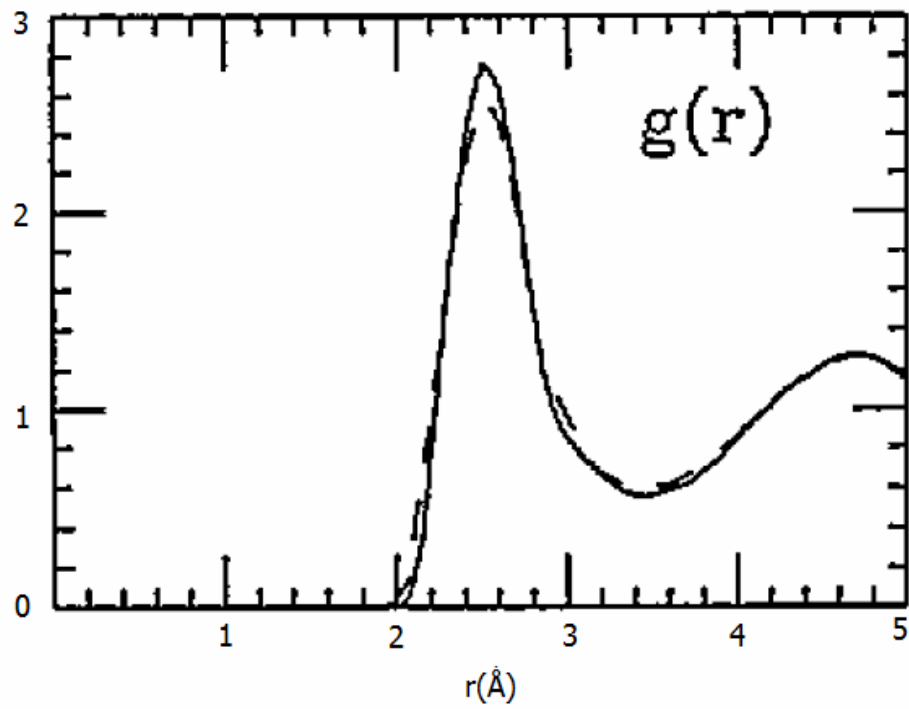
	1	2	3	4	5	6
1	174.413	126.58	126.425	0.819	-0.853	2.926
2		172.48	127.105	-1.086	1.912	4.028
3			174.004	-0.584	-3.634	-3.236
4				23.603	-2.067	-0.354
5					-72.703	-5.403
6						-9.121

Constantes elásticas de cobre con 4 intersticiales, volumen fijo y 700K

	1	2	3	4	5	6
1	179.62	131.318	130.764	2.382	1.614	-1.647
2		178.211	130.855	-3.307	-2.025	-2.045
3			178.083	-3.743	2.091	1.058
4				-86.828	1.883	-0.379
5					0.13	3.343
6						27.302

ANEXO G

FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL DE COBRE LIQUIDO



Función de distribución radial de cobre líquido a 1150K (Línea continua), y 1300K (Línea puntuada). Tomada del trabajo del artículo de Filipponi [26].