

UCH-FC
DOC-F
L923
C.A



Estudio Atómico de Materiales mediante Simulación Computacional

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con mención en Física
Facultad de Ciencias

por

Claudia Cristina Loyola Canales

Junio, 2010



Director de Tesis: **Gonzalo Gutiérrez Gallardo**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Claudia Cristina Loyola Canales

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 7 de Junio de 2010.

Director de Tesis

Dr. Gonzalo Gutiérrez

Gonzalo Gutiérrez

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Juan Alejandro Valdivia (presidente)

Juan Valdivia

Dr. Rodrigo Arias

Rodrigo Arias

Dr. Alvaro Núñez

Alvaro Núñez

Dr. José Mejía



BIOGRAFÍA

Cuando el sol ya comienza a abandonar Santiago comenzando el viento otoñal, un 20 de marzo de 1981, nací. Mi interés en las ciencias comenzó desde pequeña arreglando todo aquello que fallaba en casa, amante de los desafíos recuerdo haber estropeado más de algún aparato en mi hogar. La pasión por la física comenzó en la enseñanza media, descubriendo el mundo a través de ecuaciones y resolviendo problemas de variados tipos. Motivada por la astronomía ingresé a estudiar Licenciatura en Física el año 1999 en la Facultad de ciencias de la Universidad de Chile, en donde los primeros años de estudio fueron de largos desvelos.

Decidí ingresar al programa de Doctorado en Física, tomando un rumbo diferente al interés inicial, entusiasmada por realizar investigaciones y aportar a la ciencia. Los primeros años estudiando física del estado sólido fueron los que me motivaron y definieron el área de investigación que tomaría. Ya antes me había entusiasmado el



uso de los computadores como herramienta de trabajo, debido a una investigación que realizamos en uno de los cursos experimentales de la licenciatura. En esa investigación debíamos averiguar qué era lo que había dentro de un cilindro de cera, entonces modelamos los datos obtenidos de la irradiación obteniendo y visualizado los objetos que se encontraban en ésta. El uso y desarrollo de programas computacionales para resolver diferentes sistemas fue transformándose así en el trabajo diario debido a las variadas aplicaciones en la física. El estudio computacional de los materiales ha sido, y seguirá siendo una rama de interés en la física, por lo que todo lo que he podido aportar hasta el día de hoy, espero se vea reflejado en este trabajo que con alegría, entusiasmo y mucho esfuerzo he realizado estos últimos años.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a quien ha sido un gran compañero durante el transcurso de estos años, Joaquín Peralta. Quien además de entregarme amor y dedicación, me ha dado ánimo, apoyo y alegría incluso en los momentos más difíciles que me ha tocado vivir. Sin lugar a dudas es el gran responsable del término satisfactorio de esta etapa de mi vida. A mi familia por los innumerables momentos de unión y felicidad que me han dado durante estos años.

A mi tutor el Dr. Gonzalo Gutiérrez quien desde un comienzo me dió ánimo y confianza para postular a la beca de Doctorado CONICYT, que finalmente me fue otorgada. Además de la alegría y el entusiasmo con que me ha motivado a estudiar diferentes fenómenos físicos. A su gran interés de formarnos como científicos integrales y darnos las herramientas para lograrlo.

Al Dr. Eduardo Menéndez por las muchas veces que me aclaró dudas sobre algunos temas de la física. Y por depositar su confianza en mi al solicitarme ir a un workshop en el ICTP con el fin de preparar junto a Stefano Cozzini la parte de herramientas computacionales dictada en "Latin American School On Computational Materials Science".

En especial quiero agradecer a mi estimado Grupo de NanoMateriales por la calidad humana de la gente que lo conforma. Por las miles de conversaciones científicas que se han generado en el día a día, en las cuales todos hemos participado. A mis queridos amigos por los infinitos momentos de distensión y compañía.

Por último a los proyectos que han hecho posible mi permanencia en el programa de doctorado y que sin su apoyo no hubiese sido posible dedicar el tiempo requerido a mis investigaciones y mi familia. Beca de Doctorado CONICYT y Proyecto Anillo Bicentenario-Chile ACT/24 Computer Simulation Lab for nano-bio system.





Índice

1. Introducción	1
1.1. Alúmina	2
1.2. Ruptura de un sólido bajo el efecto de una onda de choque	3
1.3. Impacto de proyectiles a alta velocidad	5
1.4. Simulaciones Computacionales	5
1.5. Motivación	6
1.6. Panorama	7
2. Dinámica Molecular Clásica	9
2.1. Introducción	9
2.2. Potenciales Interatómicos	10
2.2.1. Potenciales de dos cuerpos	11
2.2.2. Potenciales de tres cuerpos	12
2.2.3. Potenciales de muchos cuerpos	13
2.2.4. Modelo de polarización de capas	14
2.3. Métodos de Integración	15
2.4. Condiciones de borde periódicas	16
2.5. Lista de vecinos	17
2.6. Cálculo de propiedades físicas	18
2.6.1. Función de distribución de pares	18

	v
2.6.2. Número de coordinación	19
2.6.3. Análisis de vecinos comunes	20
2.7. Cálculo de Fonones	22
2.8. Código LPMD: <i>Las Palmeras Molecular Dynamics</i>	25
2.8.1. Características destacables en el código	27
3. Propiedades Vibracionales de γ-Alúmina	29
3.1. Introducción	29
3.2. Estructura de la γ -Al ₂ O ₃	30
3.3. Procedimiento Computacional	35
3.4. Resultados	37
3.5. Conclusión	44
4. Ondas de Choque y su Efecto en un Sólido	47
4.1. Introducción	47
4.2. Ondas de Choque en Materia Condensada	48
4.3. Simulación computacional de ondas de choque	54
4.4. Ruptura de una barra de argón sólido mediante ondas de choque . . .	55
4.4.1. Procedimiento Computacional	55
4.4.2. Resultados	58
4.4.3. Conclusión	69
5. Impacto de proyectiles a Alta Velocidad	70
5.1. Introducción	70
5.2. Simulaciones de impacto a altas velocidades sobre un blanco de cobre	71
5.2.1. Procedimiento computacional	72
5.2.2. Resultados	73
5.2.3. Conclusión	112



	VI
6. Conclusiones	114
A. Apéndice	117



RESUMEN

El presente trabajo se desarrolla en el área de la física condensada, específicamente su aplicación en el estudio de tres problemas: el cálculo de las propiedades vibracionales para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la ruptura de argón sólido por medio de ondas de choque, y finalmente los efectos del impacto de un proyectil a altas velocidades sobre un blanco de cobre. Estos estudios fueron realizados utilizando los métodos de dinámica de redes (primer estudio) y dinámica molecular (segundo y tercer estudio).

El cálculo de las propiedades vibracionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se realizó considerando cuatro modelos estructurales encontrados en la literatura reciente: modelo de espínela vacante y tres modelos no-espínela. Los átomos interactúan por medio de potenciales clásicos que incluyen interacciones atractivas de Coulomb y van der Waals, interacciones repulsivas de corto alcance, como también términos de tres cuerpos. La densidad de estados es comparada con cálculos ab initio recientemente publicados, observándose que el potencial de CATLOW es el que mejor se ajusta a estos resultados. En este estudio también fueron calculadas las constantes elásticas con los distintos potenciales, observándose que para los módulos de bulk y Young los valores son mayores que los calculados con ab initio, aproximadamente 58 GPa y 62 GPa, respectivamente.

Para el estudio de la ruptura debido a una onda de choque, se simuló una celda tetragonal con 51840 átomos de argón a 5 K, cuyos átomos interactúan por medio de un potencial de pares. La onda de choque se genera a través de un pistón, que se mueve a una velocidad constante de 0.5 Km/s, durante un período fijo de tiempo. Las propiedades estructurales y dinámicas, se caracterizaron a través de perfiles de densidad y temperatura, y el cálculo del número de coordinación, la función de distribución de pares y el análisis de vecinos comunes. Nuestras simulaciones reproducen la curva experimental de Hugoniot, así como la fractura producida por

la onda de rarefacción. Se observa que el paso de la onda de choque funde localmente la muestra y cuando el pistón se detiene, genera una onda de rarefacción que tensiona la muestra, produciendo finalmente la ruptura de la misma.

El estudio del impacto de proyectiles a altas velocidades fue simulado a través de una celda tetragonal que contiene 55343 átomos de cobre a 300 K, interactuando por medio de un potencial de muchos cuerpos del tipo *embedded* atom. En ella se encuentra el blanco representado por una caja cúbica conteniendo 55296 átomos de cobre y un proyectil esférico de cobre de 8 Å de diámetro, localizado a 11 Å del blanco. Se estudió el efecto en el blanco producto del impacto del proyectil. Para este fin se consideraron dos tipos de impacto: a) proyectil con velocidad constante durante toda la simulación y b) proyectil solo con una velocidad inicial. La respuesta del blanco fue cuantificada calculando las propiedades estructurales según el tipo y la velocidad de impacto. En el primer tipo de impacto se observó en todos los casos fusión local, y pequeños cambios a la estructura HCP. Además que para ciertas velocidades la muestra recobra su estructura inicial, mientras que para otras no. En el segundo tipo de impacto el proyectil funde localmente el blanco, rompiéndose e incorporándose a la estructura del blanco.

En los últimos dos estudios se utilizó el código Las Palmeras Molecular Dynamics (LPMO), para simular la dinámica molecular y para realizar el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas.

Este trabajo de tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones científicas:

- Atomistic study of vibrational properties of α -Al₂O₃, C. Loyola, E. Menéndez-Proupin, and G. Gutiérrez. *Journal of Materials Science*, DOI 10.1007/s1085301044775, March (2010).
- Computer simulation study of amorphous compounds: structural and vibrational properties, G. Gutiérrez, E. Menéndez, C. Loyola, J. Peralta and S. Davis. *Journal of Material Science* DOI: 10.1007/s1085301045790, April (2010).
- Onset of failure in solid argon by the effect of a shockwave: a molecular dynamics study, C. Loyola, S. Davis, J. Peralta and G. Gutiérrez. *Computational Materials Science*, DOI 10.1016/j.commatsci.2010.05.052, Junio (2010).

ABSTRACT

The present work is developed in the condensed physics area, specifically its application in the study of three problems: the calculation of the vibrational properties of the γ -Al₂O₃, the failure of solid argon by means of shockwaves, and finally, the effects of the projectile impact at high velocities over a copper target. These studies were using lattice dynamics (first study) and molecular dynamics (second and third studies) methods.

The calculation of the vibrational properties of the γ -Al₂O₃ was realized considering four structural models present in recent literature: vacant spinel and three non-spinel models. The atoms interact by means of classical potentials that include Coulomb-attractive and van der Waals interactions, short-range repulsive interactions, as well as three-body terms. The density of states is compared with ab initio calculations recently published, being noticed that the CATLOW potential is better adjustment to these results. In this study the elastic constants were also calculated, using different potentials, being noticed that, for the bulk and Young modulus, the values are higher than the ones calculated by ab initio.

For the study of the failure due to a shockwave, a tetragonal cell with 51840 atoms at 5 K was simulated, whose atoms interact by means of a pairs potential. The shockwave is generated by means of a piston, that moves at a constant velocity of 0.5 Km/s, during a fixed period of time. The structural and dynamical properties were characterized through density and temperature profiles and atomic diffusion. Our simulations reproduce the experimental curve of Hugoniot, as well as the failure produced by the rarefaction wave. It is observed that the passing of the shockwave locally melts the sample and when the piston stops, a rarefaction wave develops, producing a large tensile stress, which finally causes the failure of the sample.

The study of projectiles impact at high velocities was simulated through a te-

tragonal cell that contains 55343 copper atoms at 300 K, interacting by means of a many-bodies potential. The target is inside of it, represented by a cubic box containing 55296 copper atoms and a spherical projectile of 8Å-diameter, placed at 11Å far from the target. Two types of impact were studied: a) projectile at constant velocity the whole simulation and b) projectile just with initial velocity, In both cases, the response of the target was studied by means of structural properties calculation according to the kind and impact velocity. In the first type of impact, local melting was noticed in all cases together with small changes of the HCP structure. It was also observed that for certain velocities, the sample recovers its initial structure, but not for others. In the second type of impact, the projectile melts the target locally, getting broken and fusing together to the target structure.

In the last two studies the *Las Palmeras Molecular Dynamics* (LPMD) code was used, for simulating the molecular dynamics and to perform the study of the structural and dynamical properties.

This thesis work has given place to the following scientific publications:

- Atomistic study of vibrational properties of $\text{-Al}_2\text{O}_3$, C. Loyola, E. Menéndez-Proupin, and G. Gutiérrez. *Journal of Materials Science*, DOI 10.1007/s1085301044775, March (2010).
- Computer simulation study of amorphous compounds: structural and vibrational properties, G. Gutiérrez, E. Menéndez, C. Loyola, J. Peralta and S. Davis. *Journal of Material Science* DOI: 10.1007/s1085301045790, April (2010).
- Onset of failure in solid argon by the effect of a shockwave: a molecular dynamics study, C. Loyola, S. Davis, J. Peralta and G. Gutiérrez. *Computational Materials Science*, DOI 10.1016/j.commatsci.2010.05.052, Junio (2010).

Capítulo 1

Introducción

En la física de materia condensada, que se encarga del estudio de propiedades de la materia en estado sólido y líquido, un desafío constante ha sido el explicar y entender las propiedades macroscópicas a partir de su comportamiento a nivel atómico. En ese sentido, el estudio de materiales mediante métodos de simulación computacional presta una ayuda muy valiosa, pues permite un amplio rango de análisis, y pueden ser comparados directamente con resultados experimentales.

Este trabajo de tesis, aborda tres problemas de física del estado sólido a través de simulación computacional. El primero de ellos es calcular, mediante el uso de dinámica de redes, las propiedades vibracionales de una de las fases de alúmina (Al_2O_3), la fase γ . Lo que nos interesa es determinar el comportamiento de 3 conocidos potenciales interatómicos, respecto de los datos experimentales y teóricos previamente publicados. El segundo estudio consiste en estudiar a nivel atómico, mediante el método de dinámica molecular, los mecanismos responsables de la ruptura de una barra de argón por efecto de una onda de choque. El tercer problema estudiado fue cuantificar, mediante el análisis de los resultados obtenidos con dinámica molecular, el efecto del impacto de un nanoproyectil sobre un blanco de cobre.

Además durante este trabajo de tesis se ha desarrollado el código de dinámica molecular Las Palmeras Molecular Dynamics, LPMD. Este tiene características par-



Figura 1.1: El oxido de alumina, por su excepcional dureza es usado en el área medica en prótesis dentales de apariencia real, esto quiere decir que se ven como el diente original y su resistencia asegura años de servicio sin problemas.

ticulares, especiales para aplicar en este tipo de sistemas, en que se pueden asignar fácilmente, por ejemplo, un pistón en ondas de choque o proyectiles para el caso de impactos. Además se han implementado metodologías de análisis que no son frecuentemente utilizadas en estudios de dinámica molecular en equilibrio, que conllevan tener un buen manejo computacional para implementarlas en la forma correcta.

A continuación se describirán brevemente los temas principales que se han estudiado en esta tesis, las motivaciones para llevar a cabo estos estudios, finalizando con la descripción del panorama general presentado en la tesis.

1.1. Alúmina

La alúmina (Al_2O_3) ha sido un material muy estudiado en los últimos años, ya que tiene variados usos, entre ellos en la industria metalúrgica, en la industria electrónica, y hasta en odontología, con el uso en prótesis dentales, donde se utiliza como base de la estructura de coronas debido a sus destacables propiedades: gran dureza y resistencia, ligereza y translucidez. En la figura 1.1 se observa cómo el óxido de alúmina puede ser utilizado en dientes.

Pero no sólo ha sido un material muy estudiado sino que además lo sigue siendo ya que presenta muchas fases metaestables conocidas como alúminas de transición [1,2]

y que son de gran interés. En este trabajo nos enfocaremos en el estudio de las propiedades vibracionales de una de estas fases de la alúmina en particular la fase γ , utilizada como catalizador y soporte catalítico, entre otras.

Lo que hacemos es utilizar un potencial interatómico para representar el sistema, y los modos vibracionales se obtienen a partir de la diagonalización de la matriz dinámica. Los resultados obtenidos son comparados con datos experimentales y teóricos previamente publicados. Como verán en el capítulo 3, en algunos casos hay buen acuerdo con ellos y en otros difieren de estos resultados.

1.2. Ruptura de un sólido bajo el efecto de una onda de choque

Las ondas de choque son un ejemplo de sistemas físicos fuera del equilibrio. Actualmente no existe una teoría sobre el comportamiento de estos sistemas, razón por la cual el uso de la simulación computacional es particularmente útil. En la actualidad existen centros de investigación que cuentan con equipos computacionales capaces de realizar simulaciones en donde el número de átomos involucrados puede ser del orden de cientos de miles e inclusive millones de átomos [3]. Muchos trabajos en computadores con gran capacidad de cálculo y programas especializados para problemas específicos se han desarrollado en los últimos años. Por ejemplo, en la figura 1.2 se observa una simulación del proceso de nanoindentación [3,4] con millones de átomos. Con este proceso se pueden calcular la dureza y módulo de elasticidad de un material. La ventaja de simular este proceso es la posibilidad de ir visualizando paso a paso lo que ocurre a nivel atómico mientras ocurre el proceso. Además se invierte menos dinero comprando computadores para hacer los cálculos, que equipamiento para hacer el mismo proceso experimentalmente.

En nuestro caso, estudiamos mediante simulación computacional, el efecto de

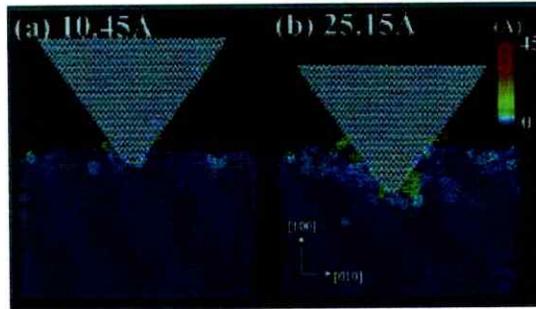


Figura 1.2: Figura que muestra la simulación de un sistema de nanoindentación sobre una superficie, figura tomada de [4].

una onda de choque en una barra sólida. Esta ventaja en el manejo y control de sistemas constituidos por un gran número de átomos brinda capacidades para análisis complejos en sistemas compuestos por muchas partículas. Una de las motivaciones para investigar sobre este tema, fue el uso de ondas de choque en variadas áreas, como la medicina, donde se utiliza como método de recuperación en quebraduras de huesos y lesiones graves de tendones. Este procedimiento de aplicar ondas de choque se ha desarrollado con éxito en los pacientes [5]. En el área de la física de materia condensada, las ondas de choque juegan un rol fundamental en la obtención de la ecuación de estado de un material sometido a altas presiones y temperaturas [6].

En este trabajo presentamos el estudio, a través de dinámica molecular, de la ruptura de una barra de argón sólido por efecto del paso de una onda de choque. Determinando que el paso de la onda de choque genera desorden configuracional, es decir rompe el orden cristalino, creando cavidades. Debido a que el pistón se detiene se forma una onda de rarefacción la que produce zonas de baja densidad, lo que finalmente desencadena la unión de las cavidades y así la ruptura del material.

1.3. Impacto de proyectiles a alta velocidad

Otro problema de física de sistemas fuera del equilibrio que tiene mucha importancia es el relativo al impacto de un proyectil sobre un blanco. Sus usos van desde el bombardeo de superficies con nanopartículas para limpiar y alisar superficies, hasta aplicaciones civiles y militares, tales como el mejoramiento de proyectiles y blindajes.

En nuestro caso cuantificamos el efecto del impacto de proyectiles a altas velocidades sobre un blanco de cobre. Se observó que existen dos regímenes: uno en el cual prácticamente toda la muestra recupera la estructura inicial, en este caso FCC y otro régimen en el cual la muestra recupera solo parcialmente su estructura inicial. En todos los casos la muestra se funde localmente.

1.4. Simulaciones Computacionales

Las simulaciones computacionales (y sus variados métodos) se han convertido en una parte importante en el estudio de muchos sistemas en física y otras ciencias [7]. El esquema de trabajo se realiza resolviendo numéricamente el modelo matemático que describe al sistema. El objetivo es predecir el comportamiento del sistema partiendo de un conjunto de parámetros y condiciones iniciales.

Una descripción atómica de un material expuesto a distintas condiciones, no es siempre fácil de realizar a nivel experimental. Por esto las simulaciones computacionales se han vuelto una herramienta útil y necesaria para la interpretación de lo que ocurre en los materiales a nivel atómico, ya que muestran en cierta medida *el movimiento atómico* que presenta el material, lo que a nivel experimental es difícil de obtener.

Para esta tesis se ha trabajado con equipos y clusters de computadores, que tienen la capacidad de correr en forma *paralela* procesos de cálculos especializados, para dis-

minuir el tiempo de cálculo que estos involucran. En Chile existen pocos centros para realizar cálculos intensivos, en general no son de fácil acceso y tampoco comparables con la capacidad actual de cómputo que poseen los grandes supercomputadores [8]. Sin embargo, igual pueden realizarse trabajos interesantes. Para esta tesis se han utilizado distintas máquinas, una de ellas se observa en la figura 1.



Fig. 1. Cluster Incahuasi y Lonquimay: Dos equipos de cálculo computacional utilizados en este trabajo para simular y realizar análisis (Incahuasi: 16cores, 16Gb RAM; Lonquimay: 16 cores, 16 Gb RAM).

Es importante recordar que las simulaciones computacionales son usualmente empleadas como un accesorio para sistemas de modelamiento sobre los cuales soluciones analíticas de forma cerrada y simple no son posibles. En este sentido, las simulaciones computacionales son un *complemento* a los resultados experimentales, en ningún caso una sustitución.

1.5. Motivación

La intención principal de este trabajo es dar una descripción teórica y un análisis a nivel atómico de materiales sometidos a condiciones normales y extremas, todo

ésto utilizando modelos de simulaciones computacionales.

Durante los años de desarrollo de esta tesis se ha trabajado con distintos grados de complejidad en simulación computacional, para investigar variados tipos de materiales como Al_2O_3 [9], GeO_2 [10] bajo condiciones ambientales y también simulaciones bajo condiciones extremas como Argón sólido [11], para los cuales ha sido necesaria la utilización de métodos como dinámica de redes y dinámica molecular.

Se presentarán tres de los materiales que se han estudiado durante los años de realización de la tesis, estos son, la alúmina, Al_2O_3 , argón sólido a altas presiones e impacto de proyectiles sobre cobre. Esta tesis se ha enfocado principalmente en la caracterización y estudio de estos materiales [12] a través de la simulación computacional.

El estudio de la alúmina está motivado por la caracterización de las propiedades vibracionales de la fase γ , y cómo los resultados obtenidos a través de modelos clásicos pueden ser comparados con resultados cuánticos provenientes de otras simulaciones. El estudio de argón sometido a ondas de choque fue motivado gracias a las aplicaciones de ondas de choque en la medicina y los beneficios que brinda en la recuperación de pacientes, por lo que un entendimiento sobre materiales y su comportamiento bajo este tipo de condiciones es de mucho interés. El argón siendo uno de los materiales más estudiados en simulación computacional es un buen punto de partida para este tipo de estudios. El estudio de proyectiles sobre cobre, nace con el interés de caracterizar y estudiar el comportamiento de los materiales sólidos frente a un impacto. La caracterización del tipo de impacto y el daño que este produce en el material es de mucho interés para varios problemas.

1.6. Panorama

Se dará una breve descripción de los temas tratados en cada capítulo.

En el capítulo 2 se realiza una descripción detallada del método de simulación que se utiliza para estudiar estos materiales, junto con una descripción de los programas utilizados e implementados durante el desarrollo de este trabajo.

En el capítulo 3 se presenta el estudio de las propiedades vibracionales realizado a través de la dinámica de redes en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se introduce esta fase de la alúmina y sus estudios previos, junto con los resultados experimentales y comparaciones respecto a otras simulaciones que se han realizado con otros métodos computacionales.

En el capítulo 4 se presenta el estudio del paso de una onda de choque a través de una muestra de argón sólido. Se caracterizan los resultados mediante variados análisis estructurales y dinámicos sobre la muestra, y se comparan las curvas obtenidas con resultados experimentales.

En el capítulo 5 se presenta el estudio del impacto de un proyectil esférico de cobre sobre un blanco constituido por el mismo material. Se muestran instantáneas de la simulación, se define un método de análisis de estos datos, para finalmente calcular las propiedades estructurales luego del impacto.

En el capítulo final se resumen las conclusiones de cada uno de los trabajos de esta tesis, presentando algunas visiones futuras para los pasos que pueden ser continuados a partir de este trabajo.

Capítulo 2

Dinámica Molecular Clásica

2.1. Introducción

La dinámica molecular [13,14] es un método para simular un sistema de partículas que evoluciona en un periodo de tiempo, donde las partículas interactúan a través de un potencial interatómico, y está gobernado por las ecuaciones de movimiento de Newton,

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \vec{F}_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.1)$$

donde \vec{r}_i son las coordenadas del átomo i , \vec{F}_i es la fuerza total sobre el átomo i , obteniéndose a partir de un potencial interatómico $V(\vec{r})$ a través de $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V$. Estas ecuaciones se resuelven por integración numérica, resultando de este cálculo las posiciones y velocidades de cada una de las partículas del sistema en cada instante de tiempo. Para un sistema de N partículas, el espacio de fase tiene $6N$ -dimensiones, correspondientes a las posiciones y momenta de las partículas. Dada la posición y momentum inicial de todos los átomos, la trayectoria del sistema en la configuración espacial es integrada sobre un tiempo discretizado de intervalo Δt . Al comienzo de cada intervalo, las fuerzas sobre los átomos son calculadas usando sus posiciones actuales. Debido a ésto se afirma que la dinámica molecular es un método

determinístico, ya que el estado del sistema en cualquier instante futuro se puede predecir a partir de su estado actual.

2.2. Potenciales Interatómicos

Uno de los aspectos más importantes en la simulación por medio de dinámica molecular es la elección del potencial interatómico $V(\vec{r})$, el cual es el responsable de reproducir de forma fidedigna el campo de fuerzas por el cual interactúan las partículas del sistema. La elección del potencial para un sistema determinado es adecuado si logra reproducir las propiedades físicas requeridas, de acuerdo a los resultados experimentales existentes.

En la literatura existen diversos tipos de potenciales, que están en correspondencia con el tipo de enlace que presenta el sistema a simular. Así, se han creado potenciales de dos, tres y muchos cuerpos, entre otros, que se eligen dependiendo de la complejidad de la interacción entre las partículas. Por ejemplo:

- Para los materiales cuyas partículas poseen una interacción tipo van der Waals, basta con representar el sistema con potenciales de pares o también llamados potenciales de dos cuerpos.
- Los sistemas metálicos, por su parte, son bien representados por potenciales de muchos cuerpos tales como Finnis-Sinclair [15], Sutton Chen [16], *embedded atom* [17], entre otros.
- Los sistemas iónicos incorporan el potencial Coulombiano (término predominante en la energía), o utilizan un potencial del tipo core-shell (shell model, de Dick y Overhauser [18]).
- Para sistemas covalentes se emplean potenciales de dos o tres cuerpos, dependiendo de la complejidad del material.

A continuación describiremos brevemente los potenciales utilizados en esta tesis.

2.2.1. Potenciales de dos cuerpos

Los potenciales de dos cuerpos dependen sólo de la distancia de interacción entre las partículas, r_{ij} . Este tipo de potencial es el más sencillo y se obtiene sumando la interacción entre todos los pares de partículas, sin repetirlos:

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.2)$$

Su forma funcional, excepto en el caso electroestático, en general contiene una parte repulsiva y otra atractiva, y puede considerarse un tipo de potencial de corto alcance, debido a que a medida que los átomos se separan la energía potencial disminuye rápidamente, llegando a ser cero a distancias infinitas, y de hecho insignificante incluso para distancias cortas, del orden de 4 a 5 parámetros de red. Debido a esto es posible definir un radio de corte, r_{cut} , el cual indica hasta qué distancia de separación entre las partículas se puede considerar para evaluar la energía potencial y las fuerzas, sin que esta aproximación represente un gran error, evitando de este modo perder tiempo en calcular la energía cuyas contribuciones serán despreciables o iguales a cero.

Un conocido ejemplo de este tipo de potencial es el de Lennard-Jones [19], el cual describe muy bien los sistemas tales como Ar y Kr. La forma funcional de este potencial es:

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.3)$$

donde ϵ representa la profundidad del pozo de energía y σ es una distancia característica en la que el potencial entre las partículas es cero. Este potencial posee una parte atractiva, llamada término de van der Waals, representada por el término con

exponente 6, y otro término repulsivo, el cual es representado por el término con exponente 12.

Otro potencial de pares muy utilizado es el de Buckingham [20],

$$\phi(r) = B_1 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - \frac{B_2}{r^6}, \quad (2.4)$$

que al igual que Lennard-Jones posee el término atractivo de van der Waals, pero el término repulsivo es expresado por una función exponencial.

2.2.2. Potenciales de tres cuerpos

La energía del movimiento de tres átomos en función de la variación del ángulo que forman, considerando uno de los átomos como vértice, puede ser representado por medio de un potencial armónico, como sigue:

$$V = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0)^2. \quad (2.5)$$

La contribución de cada ángulo es representada por una constante de fuerza k y un valor referencial θ_0 que indica el ángulo que forman los átomos en equilibrio. La energía para mover un ángulo fuera de su equilibrio no es menor que para estirar o comprimir un enlace. Para representar esta energía se pueden incorporar términos de orden más alto, aunque estos términos sólo son incluidos para tratar ciertos casos patológicos como moléculas altamente tensas. La forma general es

$$V = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0)^2[1 - k'(\theta - \theta_0) - k''(\theta - \theta_0)^2 - \dots], \quad (2.6)$$

y se usan para describir materiales con enlaces covalentes o muy direccionados, como es el caso de proteínas [21].

2.2.3. Potenciales de muchos cuerpos

Para describir las interacciones metálicas que presentan los materiales tales como el cobre, es necesario un potencial que considere las propiedades mecánicas y elásticas de éstos. Un potencial de dos cuerpos no da cuenta de esto, pues se cumple entre las constantes elásticas la relación de Cauchy $C_{12} = C_{44}$ [22], mientras que para un metal la razón entre c_{12}/c_{44} es cercana a 2. Por ejemplo, experimentalmente esta razón para el cobre es de 1.61¹ [23]. Esta es una de las razones por las cuales los potenciales de dos cuerpos no son utilizados para describir sistemas metálicos. Una manera de modelar el comportamiento interatómico de los metales es describir el enlace en términos de sus vecinos. Más precisamente, en función de la densidad electrónica de sus vecinos. Esto fue desarrollado de diversas formas, y se puede escribir una función que da cuenta de ello (ver Apéndice A). Por ejemplo, los potenciales de muchos cuerpos del tipo *embedded atom* [17,24] y Finnis-Sinclair [15] describen el enlace de un átomo metálico en términos de la densidad electrónica de estados.

La energía de enlace electrónico para cada átomo, E_i^{el} , es proporcional a la raíz cuadrada del número de primeros vecinos de éste, Z_i , llamada *aproximación al segundo-momento*:

$$E_i^{el} \propto \sqrt{Z_i}. \quad (2.7)$$

El potencial de Finnis-Sinclair [15] combina un potencial de pares con el de muchos cuerpos quedando con la siguiente forma funcional:

$$V = \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} P(r_{ij}) + \sum_{i=1} A\sqrt{\rho_i}, \quad (2.8)$$

donde $P(r_{ij})$ es el potencial de pares (escogido según el modelo a representar) y $\sqrt{\rho_i}$ es

¹En esta tesis, por asuntos de tipografía he escrito 1.61 como se hace en los países anglosajones, para significar 1,61. En adelante seguiré la misma convención

la forma funcional que representa la densidad electrónica e incluye las contribuciones de los átomos vecinos,

$$\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}). \quad (2.9)$$

El potencial de Sutton-Chen [16] es una extensión del potencial de Finnis-Sinclair. La idea fue combinar las interacciones de corto alcance de Finnis-Sinclair con la cola de la interacción de van der Waals para modelar las interacciones de largo alcance, quedando de la forma funcional:

$$V = \varepsilon \left\{ \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_{i=1} \left[\sum_{j=1, j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.10)$$

donde ε y a son parámetros con unidades de energía y longitud respectivamente, c es un parámetro positivo adimensional, y m y n son números enteros donde n es mayor que m . Este último potencial fue utilizado para los cálculos de impacto sobre cobre.

2.2.4. Modelo de polarización de capas

En el modelo de capas (conocido más comunmente como shell model) fue propuesto por Dick y Overhauser [18] en los años 50. Aquí el ión es representado por un núcleo masivo (core) ligado a una capa sin masa (shell) por medio de un potencial armónico

$$V_{core-shell}(\Delta r) = \frac{1}{2}k\Delta r^2, \quad (2.11)$$

donde Δr es la distancia entre el core y el centro del shell. Tanto al core como al shell se les asocia una carga eléctrica. En un campo eléctrico el shell conserva su carga pero se mueve respecto al core. La energía de interacción electrostática es igual a la suma sobre todos los iones y shells, no contando ninguna interacción entre un ión y su propio shell. En la figura 2.1 se puede ver lo que resulta de las interacciones entre

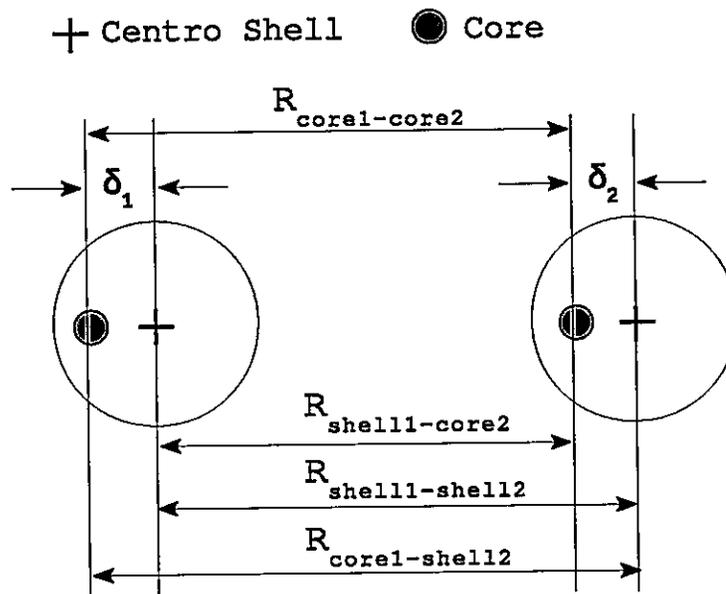


Figura 2.1: Esquema de las interacciones core-shell entre dos iones.

dos iones.

2.3. Métodos de Integración

Como se dijo, en una simulación de dinámica molecular, las ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelven numéricamente mediante la aproximación de diferencia finita [25]. La idea general es, dada la posición y velocidad en un tiempo t , obtener las posiciones, velocidades y aceleraciones en el tiempo siguiente $t + \Delta t$, con un grado de precisión suficiente. Las ecuaciones son resueltas paso a paso, escogiendo un intervalo de tiempo Δt pequeño y de acuerdo al problema. Los algoritmos más comunmente usados son Verlet [26], velocity Verlet y Beeman [27], entre otros.

El algoritmo de Beeman tiene precisión a orden Δt^4 ($\mathcal{O}(\Delta t^4)$) en las coordenadas y $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ en las velocidades. Por su parte, el algoritmo de velocity Verlet tiene

una precisión de sólo $\mathcal{O}(\Delta t)$ en las velocidades. Debido a la buena precisión del algoritmo de Beeman, este fue el que se utilizó en esta tesis para los cálculos con dinámica molecular. La ecuación utilizada en el integrador de Beeman para calcular la posición en el tiempo $t + \Delta t$ del átomo i está dada por:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{6} [4\vec{a}_i(t) - \vec{a}_i(t - \Delta t)], \quad (2.12)$$

y para actualizar la velocidad del átomo i , la ecuación utilizada es:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{6} [2\vec{a}_i(t + \Delta t) + 5\vec{a}_i(t) - \vec{a}_i(t - \Delta t)], \quad (2.13)$$

donde $\vec{r}_i(t)$, $\vec{v}_i(t)$ y $\vec{a}_i(t)$ son la posición, la velocidad y la aceleración, respectivamente, del átomo i en el instante t .

2.4. Condiciones de borde periódicas

Para representar un sistema de N partículas como si fuera un sistema infinito, sin paredes, se utilizan condiciones de borde periódicas. El uso de condiciones de borde periódicas es fundamental para la simulación computacional de materiales, debido a que los materiales poseen una gran cantidad de átomos, miles e incluso millones, lo cual hace que una simulación de este estilo sea casi imposible de realizar computacionalmente. Por esta razón se utilizan las condiciones de borde periódicas, que consisten en que cuando un átomo sale de una de las caras de la celda de simulación, este átomo entra a través de la cara opuesta, ver figura 2.2.

Adicionalmente a las condiciones de borde periódicas se utiliza el método de mínima imagen en el cual la celda de simulación es considerada como una unidad básica, la cual es replicada periódicamente llenando todo el espacio, estas son las llamadas celdas imagen, las cuales poseen la misma posición y velocidad relativa tal como los átomos de la unidad básica. En la unidad básica los átomos además de

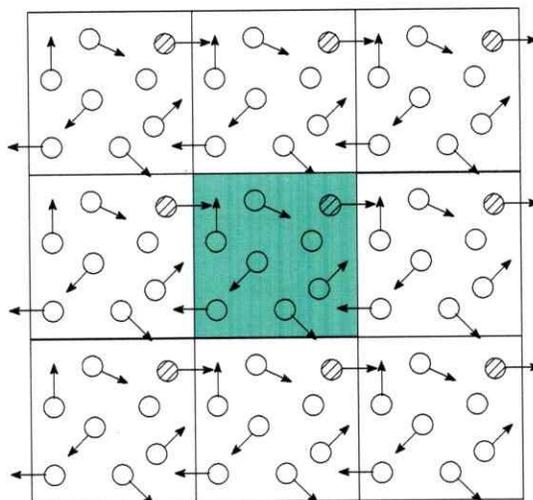


Figura 2.2: Esquema de las condiciones de borde periódicas y el método de mínima imagen, donde la celda central es la celda de simulación original.

interactuar entre ellos, interactúan con las celdas imagen. Este método también es mostrado en la figura 2.2.

2.5. Lista de vecinos

Un problema que se presenta al realizar los cálculos de las fuerzas y la energía de los sistemas, es que debemos considerar, en principio, la interacción entre todas las partículas con el consiguiente gasto de tiempo computacional. Si el potencial posee un radio de corte, r_{cut} , entonces la interacción no es con todos, sino que con cierta vecindad, es decir con aquellos que cumplan que la distancia entre ellos sea $|\vec{r}_{ij}| < r_{cut}$. Sin embargo, aún esto puede ser costoso en tiempo computacional. Un método para ahorrar tiempo es crear una lista de vecinos. La lista consiste en medir la distancia de un átomo en particular respecto a los demás átomos, guardando esta información, esto se repite hasta completar la totalidad de los átomos del sistema. La

lista se guarda para no tener que volver a chequear qué átomos están en la vecindad de un átomo dado a cada paso, se asume que el vecindario de un átomo no cambia muy frecuentemente. En general, la lista se actualiza cada 50 pasos.

2.6. Cálculo de propiedades físicas

En la simulación con dinámica molecular, se obtienen las propiedades físicas como promedio sobre configuraciones instantáneas. Para estos fines se ha utilizado el código computacional LPMD (ver sección 2.8), el cual cuenta con un set de analizadores para el cálculo de propiedades estructurales y dinámicas, tales como función de distribución de pares, número de coordinación, movilidad, desplazamiento cuadrático medio, entre otros. A continuación se describe cómo se obtienen algunas propiedades estructurales y dinámicas.

2.6.1. Función de distribución de pares

La función de distribución de pares o radial, $g(r)$, es una de las propiedades estructurales importantes que caracterizan a un sistema, particularmente a los líquidos. Esta propiedad da cuenta del vecindario atómico que tienen los átomos del sistema. Para calcular la función de distribución de pares primero se considera un átomo de especie α . El número de átomos de especie β que se encuentren dentro de un cascarón esférico de espesor dr a una distancia r (ver figura 2.3), viene dado por:

$$n_{\alpha\beta}(r) = 4\pi r^2 \rho_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) dr, \quad (2.14)$$

donde ρ_{β} es el número de átomos de tipo β por unidad de volumen. Para distancias menores que las distancias interatómicas más cortas, $g_{kl}(r) = 0$, para distancias muy largas el $g_{kl}(r) = 1$, ya que el número de átomos dentro del cascarón esférico completo depende sólo de la densidad numérica y no en la disposición de los átomos

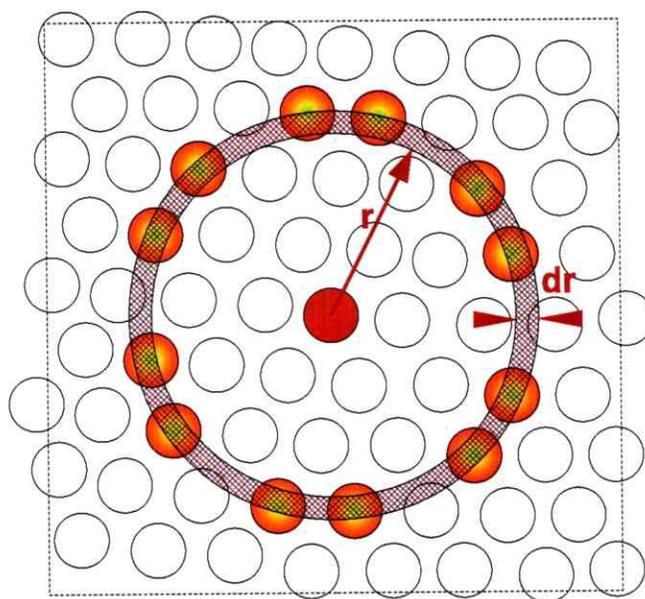


Figura 2.3: Esquema de cómo se construye el histograma para calcular el $g(r)$.

en el cristal. Entre medio de estos dos límites, el $g_{kl}(r)$ varía con respecto a r de acuerdo a la distribución de los átomos que se encuentran alrededor de los átomos de especie α . Entonces el $g_{kl}(r)$ tendrá peaks para valores de r correspondientes a las distancias interatómicas, particularmente en la distancia a primeros vecinos.

2.6.2. Número de coordinación

En un sistema de partículas, si se consideran las distancias a las que se encuentran todos los átomos del sistema respecto a un átomo en particular, se encontrará(n) un (o varios) átomo(s) cuya distancia es la más corta, a este conjunto de átomos que cumple con esta distancia se les denomina *vecinos más cercanos o primeros vecinos* del átomo en cuestión. El número de coordinación puede ser obtenido por medio de

la integración alrededor del primer peak en la función de distribución de pares $g(r)$

$$cn(R) = 4\pi\rho \int_0^R g(r) r^2 dr , \quad (2.15)$$

donde R es un cutoff, usualmente escogido a partir de la posición del primer mínimo despues del primer peak del $g(r)$.

En el caso de los sólidos cristalinos simples (cuya celda unidad es monoatómica), los cuales están descritos por una red de *Bravais* (que especifica el arreglo periódico en los que se disponen las unidades repetidas del cristal), cada átomo tiene el mismo número de primeros vecinos, lo cual hace a este número una propiedad de la red, la que es llamada *Número de coordinación* de la red. El número de coordinación de algunas redes conocidas: face centered cubic, 12; body centered cubic, 8 como se muestra en la figura 2.4 y cúbica simple, 6. El concepto de *número de coordinación* puede ser extendido a sistemas que no son descritos por una red de Bravais, pero que cumplen con que cada átomo posee el mismo número de primeros vecinos.

2.6.3. Análisis de vecinos comunes

El análisis de vecinos comunes (Common neighbor analysis, CNA, por sus siglas en inglés) [28] es un método para analizar estructuras por medio de la descomposición de la función distribución radial de acuerdo con el entorno local de los pares de enlaces. El CNA es representado por diagramas que son clasificados por medio de un set de cuatro índices. El primer índice i tiene un valor 1 o 2 el que indica si el par de átomos α y β son primeros vecinos ($i = 1$) o no ($i = 2$). El segundo índice j , indica el número de vecinos comunes entre ambos átomos (α y β). El tercer índice k es el número de enlaces entre los vecinos comunes. El último índice l es la longitud de la cadena continua más larga formada por los enlaces k . Esta representación en base a diagramas puede ser apreciada con claridad en la figura 2.5, que muestra con color los cuatro átomos que forman parte de los primeros vecinos de un par de átomos, y

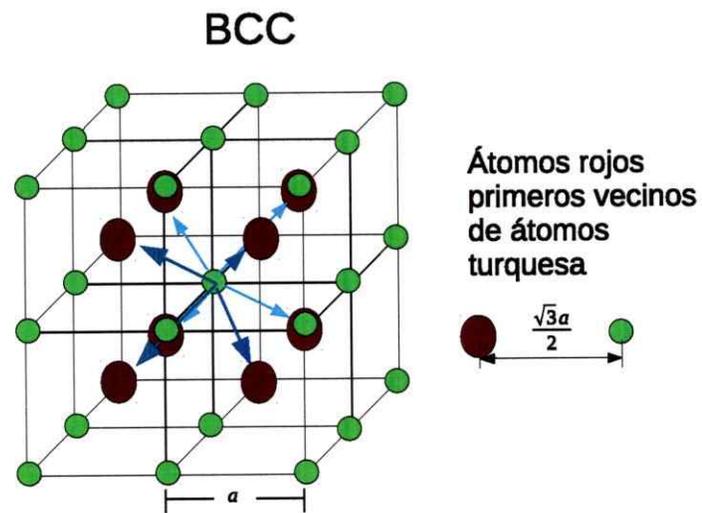


Figura 2.4: En la figura se muestra cómo se determina el número de coordinación para una red bcc.

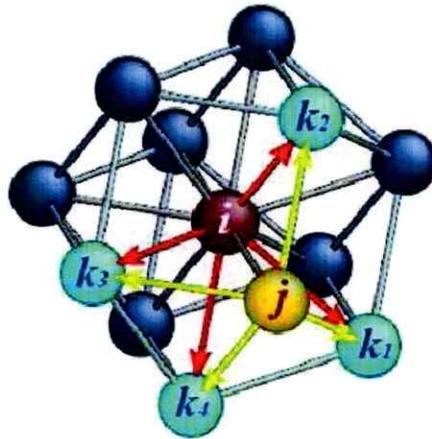


Figura 2.5: En la figura se muestra que el átomo i , en color café con su vecino más cercano j , en color amarillo, tienen 4 primeros vecinos comunes k_1 , k_2 , k_3 y k_4 coloreados celestes. Esta figura fue tomada de [29].

la figura 2.6 que muestra el diagrama para redes FCC, BCC y HCP, coloreando los primeros vecinos de un par de átomos y los enlaces asociados a los índices referidos en la definición.

2.7. Cálculo de Fonones

El estudio de los fonones es una parte importante de la física del estado sólido, debido a que juegan un rol importante en las propiedades vibracionales de los sólidos. En una estructura cristalina los átomos se encuentran interactuando a través de un potencial, si los átomos se mueven desde su posición de equilibrio comienzan a oscilar en torno de ésta generando vibraciones en la red. Aquí los fonones son los que se utilizan para cuantificar las frecuencias con que vibran los átomos de la red.

Para el cálculo de fonones se debe en primer lugar considerar el cristal a muy bajas temperaturas y expandir la función de la energía potencial, alrededor de las posiciones de equilibrio del átomo. El primer término de la expansión es simplemente

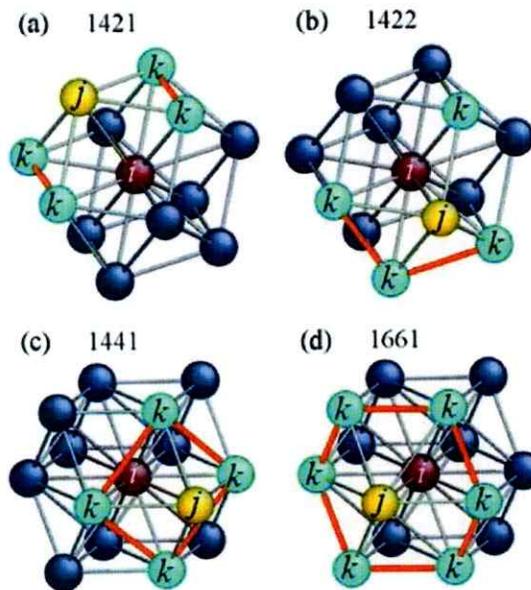


Figura 2.6: La figura ilustra el diagrama para algunas estructuras construido a partir del CNA. Siguiendo el mismo esquema que en la figura anterior, (a) muestra un diagrama 1421, indicando que el átomo i , en color café y el átomo j , en color amarillo, son primeros vecinos, y tienen 4 vecinos comunes (k) los cuales a su vez tienen dos enlaces, y estos enlaces forman una cadena de 1 enlace pintado en color naranja, este diagrama es el que corresponde a las estructuras FCC. El mismo esquema para los diagramas de las figuras (b), (c) y (d) característicos de estructuras hcp (1422) y bcc (1441 y 1661). Esta figura fue tomada de [29] y modificada para mayor claridad.

la energía del sistema calculado con los iones en su posición de equilibrio, E_0 . Si el cristal se encuentra en la configuración de mínima energía el término lineal de la expansión es cero. El segundo término es uno cuadrático en los desplazamientos atómicos, y se le denomina energía armónica. Todos los términos de mayor orden son clasificados como energía anarmónica. La esencia de la aproximación armónica es despreciar los términos anarmónicos, quedando de esta manera la expresión de la energía potencial como:

$$U = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}} u_{\alpha}(i, \vec{0}) \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(i, \vec{0}) \partial u_{\beta}(j, \vec{R})} u_{\beta}(j, \vec{R}), \quad (2.16)$$

donde V es la energía potencial del cristal, $u_{\beta}(j, \vec{R})$ es la componente β del desplazamiento del átomo j -ésimo en el sitio \vec{R} de la red desde su posición de equilibrio, y $\partial^2 V / \partial u_{\alpha}(i, \vec{0}) \partial u_{\beta}(j, \vec{R})$ es la matriz de constantes de fuerza. Pero en el caso de los sólidos los términos de la matriz de constantes de fuerza deben ser multiplicados por el correspondiente factor de fase, $\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{\tau}_{ji}))$, aquí $\vec{\tau}_{ji} = \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i$ donde $\vec{\tau}_i$ son las posiciones atómicas en la supercelda. Entonces los elementos de la matriz de constantes de fuerza para un cristal entre los átomos i y j viene dada por:

$$F_{i\alpha j\beta} = \sum_{\vec{R}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(i, \vec{0}) \partial u_{\beta}(j, \vec{R})} \right) \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{\tau}_{ji})), \quad (2.17)$$

donde la suma sobre \vec{R} representa la suma sobre todos los vectores de la red dentro del radio de corte del potencial (para el potencial interatómico de largo alcance Coulomb no corre esto pues es sumado con el método de Ewald).

Esta matriz de constantes de fuerza es entonces convertida en la matriz dinámica [30], multiplicándola por el inverso de la raíz cuadrada de la multiplicación de las masas de los iones:

$$D_{i\alpha,j\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_{\vec{R}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha(i, \vec{0}) \partial u_\beta(j, \vec{R})} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{r}_{ji})}, \quad (2.18)$$

Diagonalizando la matriz dinámica se obtienen finalmente las frecuencias vibracionales características de la red.

2.8. Código LPMD: *Las Palmeras Molecular Dynamics*

Durante esta tesis se comenzó a desarrollar, específicamente en Junio del año 2007, un código de simulación computacional de dinámica molecular clásica, llamado Las Palmeras Molecular Dynamics, LPMD. Su objetivo fue el de generar un código modular de dinámica molecular y de herramientas útiles para el análisis de simulaciones provenientes de variados tipos de códigos. Los desarrolladores del proyecto son Sergio Davis, Joaquín Peralta, Felipe González y Claudia Loyola.

El diseño del código se basa completamente en los elementos fundamentales de la dinámica molecular como se observa en la figura 2.7, haciendo cada una de sus piezas un elemento modificable y programable de manera individual gracias al desarrollo de una API que entrega una interfase amigable al programador. Es por eso que su diseño se ha basado en lenguajes que permiten cierta flexibilidad en el manejo de módulos, desde sus inicios, y hasta su última versión estable a la fecha, se ha escrito completamente en C++, usando las ventajas de este lenguaje, como polimorfismos y métodos virtuales.

Actualmente el código se encuentra en su versión 0.6.1 y los últimos avances que se han desarrollado sobre el mismo se enfocan principalmente en la performance y el soporte de computación paralela basado en el estándar MPI, piezas fundamentales para transformar a LPMD en un código de primera línea para su uso en aplicaciones científicas. Actualmente también se han buscado alternativas de lenguajes más avan-

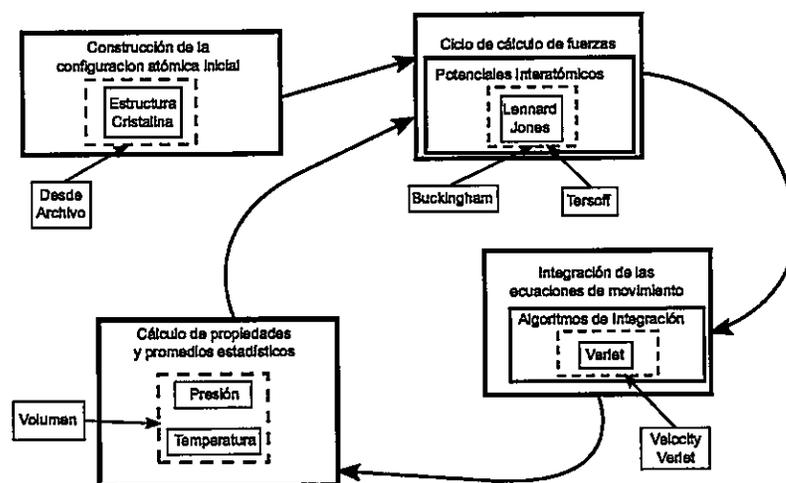


Figura 2.7: Esquema ilustrativo de cómo opera el código LPMD una dinámica molecular .

zados para el desarrollo de la interfaz de usuario y para el programador que desee colaborar con el proyecto, abriéndonos a probar con lenguajes como PYTHON.

Dentro de las características que pueden ser destacadas en la utilización del código son las utilidades con las que cuenta, y que brindan ayuda al momento de generar análisis, directos o indirectos sobre los resultados obtenidos de éste. Entre ellos se encuentran :

`lpmd-analyzer` : Código que realiza variados tipos de análisis sobre muestras que pueden ser provenientes de simulaciones generadas con LPMD o de otros softwares como DLPOLY, MOLDY entre otros.

`lpmd-converter` : Programa que genera o modifica celdas, a través de filtros o similares, lo que es bastante útil a la hora de generar configuraciones complejas en el estudio de DM. Esta pieza fue fundamental para la ayuda y desarrollo de ésta tesis.

`lpmd-visualizer` : Programa que sirve para visualizar de distintas formas las celdas de simulación. Las distintas formas se refiere a que hay múltiples módulos que

pueden ser utilizados para visualizar, entre ellos el más destacado es `lpvisual`, que utiliza `openGL` y que se distribuye libremente junto a `lpmd`.

2.8.1. Características destacables en el código

Entre las características que consideramos destacables, se encuentra el hecho de que la mayoría de los códigos de producción científica a nivel de dinámica molecular, se enfocan demasiado en la performance del código, dejando de lado en muchas ocasiones la simplicidad del manejo, la capacidad de realizar otras labores para el usuario y una curva de aprendizaje muy alta para integrar nuevo código o características en la versión original. `LPMD` a diferencia de ser un simple código de producción de datos, brinda herramientas prácticas de análisis y visualización incorporadas, lo que lo hace un software de uso no sólo para la producción científica sino que puede brindar un apoyo educacional importante en lo que son las simulaciones computacionales. Junto con todo esto, la facilidad que brinda el contar con una interfaz de programación de aplicaciones o API (del inglés `Application Programming Interface`) para el desarrollo del código ha sido un aliciente para que diferentes tipos de programadores puedan brindar ayuda, sin necesidad de conocer el código en profundidad. Podemos observar en la figura 2.8 una corrida de `LPMD` utilizando dinámica molecular y visualizando de forma directa la simulación mientras ésta ocurre.

Información de `LPMD` como el manual, ejemplos y todo tipo de recursos referentes al código se pueden encontrar siempre disponible en la página web oficial el código <http://www.lpmd.cl>.

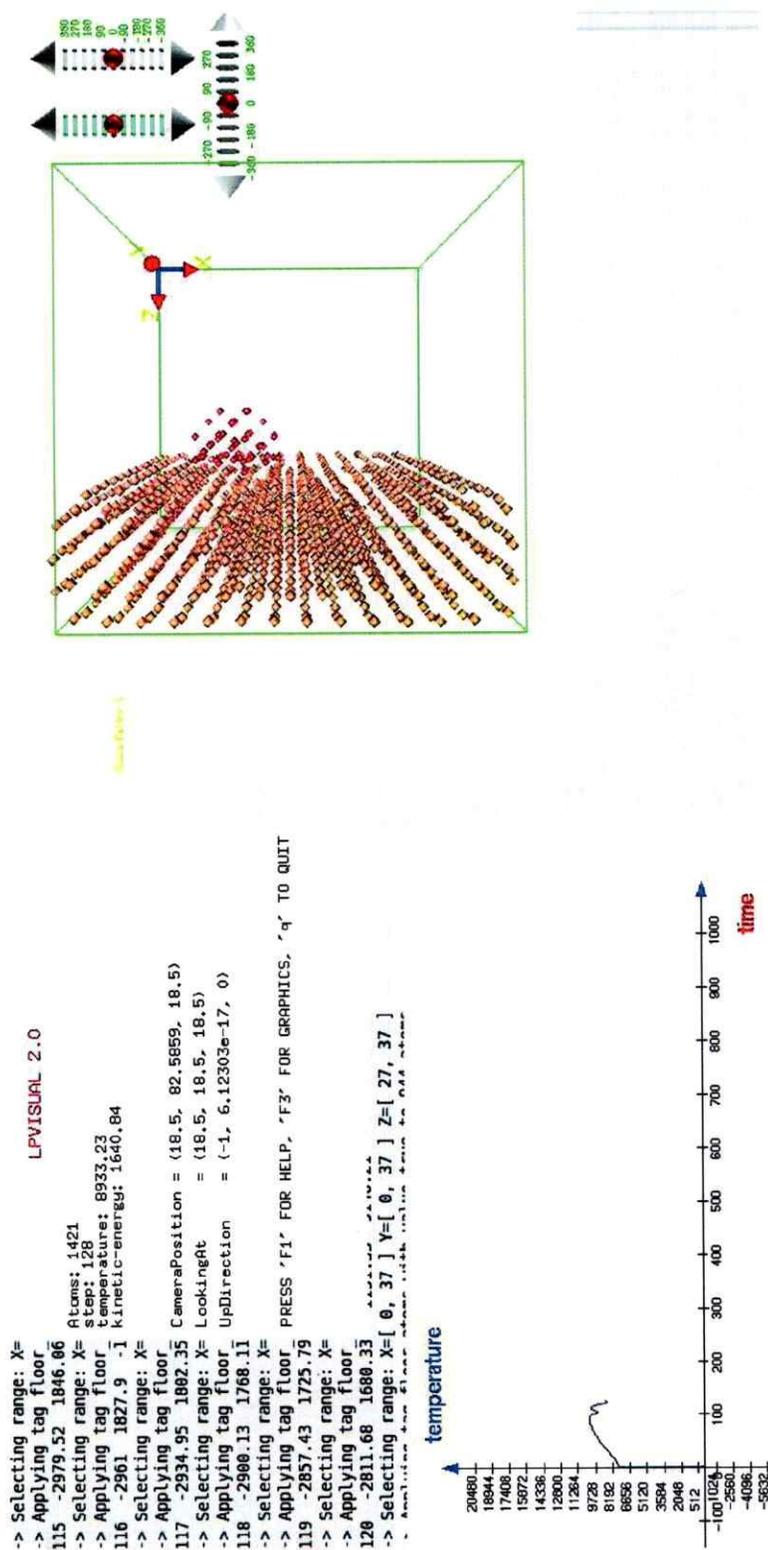


Figura 2.8: Se muestra una foto instantánea del código LPMD mientras realiza una corrida de dinámica molecular.

Capítulo 3

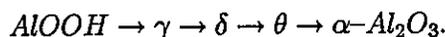
Propiedades Vibracionales de γ -Alúmina

3.1. Introducción

El óxido de Aluminio, Al_2O_3 , tradicionalmente referido como alúmina, es un material cerámico extremadamente importante debido a sus diversas aplicaciones en tecnología e industria. Dentro de sus propiedades sobresalientes se encuentran su gran dureza (Mohs 9), alto punto de fusión (2327 K), baja conductividad eléctrica (10^{-12} S/m a 20°), resistencia abrasiva y mecánica, entre otras. Por esto es que tiene un amplio rango de aplicaciones que van desde la electrónica, la óptica, la ingeniería biomédica y mecánica hasta su uso como soporte catalizador. La alúmina existe en varias estructuras polimorfas, las cuales son estables bajo determinados rangos de temperaturas. La fase termodinámicamente estable es la α - Al_2O_3 (corindón o zafiro), la cual ha sido estudiada extensivamente tanto teórica como experimentalmente. Además existen varias estructuras metaestables, llamadas *alúminas de transición* [1, 2] que incluyen las fases- γ , δ , η , θ , β y χ .

El oxihidróxido de α -Aluminio AlOOH (boehmita) es el precursor de la fase γ -alúmina en la fabricación de soportes de catalizadores. Por consiguiente, su deshidratación ha sido objeto de muchos estudios anteriores. La estructura y la descomposi-

ción de la boehmita impone un camino cinéticamente favorecido hacia la α -alúmina, la fase termodinámicamente estable del óxido de aluminio a través de la siguiente secuencia de transiciones² metaestables de la alúmina [31]:



Durante años una gran cantidad de científicos se han enfocado en entender la naturaleza, las propiedades y la secuencia de transición de la alúmina. A pesar de esto, muchas preguntas están aún sin respuesta. Aunque los detalles de la estructura atómica de las alúminas de transición está todavía en discusión, generalmente se ha considerado que las fases γ , δ y η poseen una estructura espinela defectuosa.

En este capítulo se presenta el estudio de la densidad de estados vibracional de la fase γ - Al_2O_3 para cuatro modelos estructurales de esta fase que se han encontrado en la literatura. Estos modelos estructurales son un modelo espinela con vacancias y tres modelos no-espinela. A continuación entregamos el detalle de estos modelos estructurales.

3.2. Estructura de la γ - Al_2O_3

La γ - Al_2O_3 es una de las primeras series de transición de las alúminas, obtenida por medio de la deshidratación de γ - $AlOOH$ a 300-500°C. La fase γ - Al_2O_3 es la más destacada de las alúminas de transición debido a sus aplicaciones como catalizador y soporte catalítico [32], así como también por sus aplicaciones como compuesto estructural en naves espaciales, y su uso como recubrimiento abrasivo y térmico [33]. Es interesante señalar que en forma nanocristalina, la γ - Al_2O_3 es más estable que la α - Al_2O_3 debido a su baja energía superficial [34].

La estructura cristalina de γ - Al_2O_3 ha sido objeto de debate por muchos años,

²La transición es indicada en el diagrama con \rightarrow , e indica el incremento de la temperatura

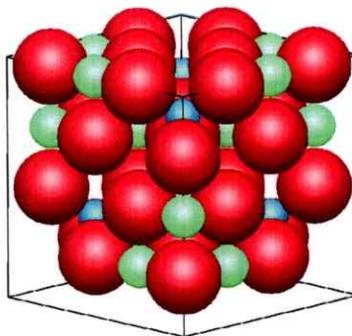


Figura 3.1: Estructura espínela AB_2O_4 . Las esferas rojas son los átomos O en los sitios Wyckoff $32e$, las esferas pequeñas azules son los átomos A en los sitios tetraédricos $8a$, las esferas pequeñas verdes son los átomos B en los sitios octaédricos $16d$.

debido a la imposibilidad de obtener cristales puros. Se trata más bien de un material poroso con varias estructuras posibles, coexistiendo ellas como una mezcla. Generalmente la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido considerada como una espínela cúbica defectuosa, cuya fórmula es AB_2O_4 , donde $A=B=Al$. La estructura espínela es mostrada en la figura 3.1. En ésta, los átomos de O (rojos en la figura) se encuentran en los sitios Wyckoff $32e$ y forman una subred FCC (face centered cubic, red centrada en las caras), mientras que los átomos A y B ocupan intersticios tetraédricos y octaédricos, con posiciones Wyckoff $8a$ y $16d$, respectivamente. En la estructura hay intersticios desocupados en los sitios tetraédricos $8b$ y $48f$ y en el octaédrico $16c$. Por lo tanto, los átomos A ocupan $1/8$ de los sitios tetraédricos, y los átomos B ocupan $1/2$ de los sitios octaédricos. La celda unidad de la figura 3.1 contiene cuatro celdas primitivas (Al_6O_8). Para lograr la estequiometría Al_2O_3 , se construyen tres de estas celdas primitivas, obteniendo $Al_{18}O_{24}$, y se remueven dos átomos de Al. De esta manera se obtiene una celda con 40 átomos conteniendo 8 unidades con la fórmula Al_2O_3 . Las simulaciones computacionales apoyan el modelo con celdas unidad de 40 átomos ($Al_{16}O_{24}$), en la cual la red espínela tiene dos vacancias Al en los sitios octaédricos con posiciones que maximizan sus distancias [35–40]. Estos son los modelos espínelas

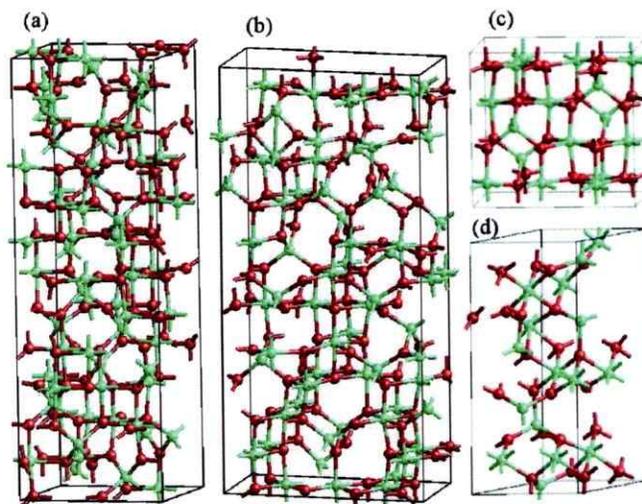


Figura 3.2: Celdas unidades de diferentes modelos estructurales para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las estructuras son las del modelo de Paglia *et al* (a) $Fd\bar{3}m$ y (b) $I4_1/amd$ [41, 42], (c) la del modelo de Krokidis *et al* $S_{0,25}$ [43, 44], y (d) el modelo espinela [36, 40].

para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y una de las posibles celdas unidad es mostrada en la figura 3.2d.

Los datos de difracción de neutrones que mejor se ajustan lo hacen utilizando los modelos no-espinela con grupos espaciales $Fd\bar{3}m$ y $I4_1/amd$ [33, 45, 46]. El grupo espacial $Fd\bar{3}m$ es el mismo que la red espinela, pero en estas estructuras alternativas, algunos átomos de Al ocupan diferentes sitios Wyckoff. Estas estructuras, definidas con celdas unitarias pequeñas con números de ocupación fraccional, no permiten la simulación atómica. Usando análisis geométricos y cálculos de energía total, y usando campos de fuerza clásicos y cálculos *ab initio*, Paglia *et al* [41] exploraron aproximadamente 1.47 billones de estructuras donde los cationes de Al son distribuidos en las posiciones $8a$, $16c$, y $16d$, restringiendo la ocupación relativa por sitio a la proporción obtenida por el refinamiento de los datos de scattering (dispersión) de neutrones de Rietveld [33, 46], así como los parámetros de la red. La repulsión Al-Al debida a la proximidad de $16c$ y $8a$ causa que durante la relajación algunos átomos de Al migren a otros sitios de Wyckoff (en su mayoría a $48f$). De esta manera, Paglia *et al* [41]

encontraron la estructura de mínima energía teórica que logra el mejor acuerdo con los patrones de difracción experimental. La estructura obtenida proporciona una simulación de los patrones de difracción en mejor acuerdo con los experimentos, que los modelos de espinela. Paglia ha publicado las coordenadas atómicas en superceldas de 160 átomos para ambos grupos espaciales $Fd\bar{3}m$ y $I4_1/amd$ [42], que son representados en la figura 3.2a y b. La simetría de estos modelos está localmente rota debido a variaciones en las ocupaciones de los cationes y distorsiones relacionadas con octaedros y tetraedros, por lo tanto la simetría de los modelos de estructuras es realmente el grupo P1 [47].

Un modelo diferente fue obtenido por Krokidis *et al* [43], quienes propusieron uno mediante la deshidratación de la boehmita, apoyados por medio de dinámica molecular y cálculos de DFT (density functional theory) o también llamados *ab initio*. Este modelo describe la transformación de una supercelda de boehmita (16 AlOOH) en una estructura tipo espinela liberando ocho moléculas de agua. Las moléculas de agua se forman de las transferencias de hidrógeno entre los grupos hidroxilos adyacentes. La extracción de agua deja oxígenos desprotonados y aluminios deshidroxilados en capas adyacentes, las cuales se unen entre sí por medio de un mecanismo de colapso estructural y cizalle. La estructura resultante tiene una red de oxígenos fcc, con todos los cationes localizados en intersticios octaédricos, y un catión de vacancia por cada unidad de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La migración de cationes hacia intersticios tetraédricos completa la transición a una estructura tipo espinela. La estructura con mínima energía libre se encontró que tenía un 25% de cationes en sitios tetraédricos. Esta estructura es representada en la figura 3.2c, y es llamada $S_{0,25}$ (el subíndice indica el % de agua y el % de cationes en sitios tetraédricos en la familia de estructuras estudiadas por Krokidis *et al*). Las coordenadas atómicas de la estructura $S_{0,25}$ han sido publicadas en [44].

El modelo $I4_1/amd$ logra el mejor ajuste para los datos de difracción de neutrones y para la función de distribución de pares atómica obtenida por rayos X [48] y debe ser considerado como el mejor modelo estructural disponible. El modelo $S_{0,25}$ y los modelos espinela ajustan los mismos datos con similar calidad, pero menor comparado con los modelos de 160 átomos [48]. Este hecho no excluye completamente los modelos menos favorecidos. Tsybulya y Kryukova [49] han simulado los efectos de los defectos planares presentes en los patrones de difracción de rayos X y han argumentado que los modelos de γ -alúmina tipo espinela con varios tipos de defectos planares coexistiendo pueden potencialmente ajustar los patrones de difracción. Por otro lado, Digne *et al* [50] expone que el modelo $S_{0,25}$ proporciona el mejor acuerdo entre los 40 átomos de la celda unidad y las propiedades experimentales de γ -alúmina, tal como el módulo de bulk. El módulo de bulk del modelo espinela ha sido calculado por Ching *et al* [51]. Este es mayor que el valor experimental, y se desvía más que el valor obtenido para el modelo $S_{0,25}$ [44]. Sin embargo, es conocido que la aproximación de la densidad local (LDA) usada por Ching *et al* produce módulos de bulk más grandes que la aproximación del gradiente generalizado (GGA) usada por Digne *et al*. Por lo tanto, es deseable realizar cálculos de ambos modelos usando el mismo método. Se ha mostrado que ambos modelos espinela y no-espinela presentan casi la misma estructura electrónica [40,44], mientras que para otras fases de la alúmina este cálculo es significativamente diferente [51]. Es interesante comparar las propiedades vibracionales de los diferentes modelos, ya que éstas son importantes para descubrir las inestabilidades dinámicas, para propiedades termodinámicas, espectroscopía Raman e infraroja, etc. Existe un cálculo ab-initio reciente de la estructura de fonones del modelo espinela vacante [51], basados en la estructura obtenida por Gutiérrez *et al* [36], analizada en detalle por Menéndez *et al* [40]. Este modelo es equivalente a otras estructuras publicadas posteriormente [37–39, 52, 53]. Sin embargo, las

propiedades vibracionales de los modelos no-espínelas no han sido estudiadas aún.

En esta tesis se presenta el estudio del cálculo de fonones con potenciales en γ -alúmina usando ambos modelos, espínela [40] y no-espínela [42, 43]. Para el modelo espínela, se compararon los resultados obtenidos usando diferentes potenciales con los cálculos ab-initio de Ching *et al* [51]. También se muestra una comparación de las constantes elásticas de las diferentes estructuras y potenciales. Finalmente, se comparan las densidades de estados vibracionales y el espectro infrarojo de los cuatro modelos estructurales.

3.3. Procedimiento Computacional

Las estructuras estudiadas fueron siempre optimizadas relajando las coordenadas atómicas y los parámetros de la celda unitaria. Para ello se utilizó el programa computacional General Utility Lattice Package GULP [54], el que proporcionó los potenciales interatómicos para el cálculo de la energía total y las fuerzas, con los cuales finalmente se calcularon las propiedades vibracionales. Los potenciales interatómicos utilizados son las librerías CATLOW [55] y STREITZMINTMIRE [56], incluidas en la distribución de GULP.

La librería CATLOW incluye un potencial con interacciones repulsivas de corto alcance y atractivas de van der Waals por medio del potencial de Buckingham (ver subsección 2.2.1). También incluye la interacción Coulombiana por medio del método de Ewald, y la polarizabilidad del oxígeno por medio del modelo de capas (ver subsección 2.2.4). En la librería CATLOW sólo los átomos de oxígeno tienen capas (shells). Aquí el potencial de Buckingham actúa entre las capas de oxígeno y entre las capas de oxígeno y los núcleos de Al, y el potencial de Coulomb actúa entre todos los componentes. Los parámetros se encuentran en la publicación de Menéndez *et al* [40]. El potencial de CATLOW fue utilizado en el estudio hecho por Paglia *et*

al [41], y también en un estudio de propiedades vibracionales [57] de α -alúmina que mostró un notable acuerdo con experimentos de neutrones. La librería CATLOW incluye también términos angulares de tres cuerpos (ver subsección 2.2.2) mostrado en la ecuación 2.5, para este caso el ángulo evaluado es θ_{O-Al-O} que representa el ángulo entre dos shells de oxígeno con el vértice Al, $\theta_0 = 109.47^\circ$, y $k = 2.09724 \text{ eV/rad}^2$. Este potencial llega a cero cuando las distancias de los enlaces Al-O y O-O alcanzan largos de 1.9 y 3.5 Å, respectivamente. Más adelante se mostrará que el término de tres cuerpos tiene efectos notables en las propiedades vibracionales. Para fijar una convención llamaremos CATLOW0 al potencial sin el término de tres cuerpos.

La librería STREITZMINTMIRE incluye un potencial interatómico desarrollado específicamente para Al_2O_3 . Esta contiene el potencial de Buckingham (ver subsección 2.2.1), interacción coulombiana con carga variable, energía de transferencia de carga y términos de muchos cuerpos. Las cargas atómicas fueron obtenidas para cada configuración minimizando la energía total respecto a la carga de cada átomo. Este método está completamente descrito en [56, 58]. Este es uno de los potenciales más avanzado para Al_2O_3 . Lamentablemente, la librería de GULP permite calcular la frecuencia de fonones sólo en el punto Γ . Por esta razón es que con este potencial sólo fueron optimizados los vectores de la red y calculadas las constantes elásticas, cuyos resultados fueron utilizados para evaluar la calidad de los datos obtenidos con la librería de CATLOW.

La densidad de estados (Density of State, por su sigla en inglés, DOS) fue obtenida haciendo un histograma de las frecuencias de los fonones (ver mayor información del cálculo de fonones en sección 2.7) calculadas para una densa grilla de puntos k en la zona de Brillouin. Para la celda unidad del modelo espinela, se usó una grilla de $40 \times 40 \times 17$, que es suficiente para tener una densidad de estados convergida usando bins de 5 cm^{-1} de ancho. Esta grilla es equivalente a una de $20 \times 20 \times 17$ en la zona

de Brillouin de una supercelda $2 \times 2 \times 1$, como la usada en [51]. Para los 40 átomos del modelo no-espinela, fue usada una grilla de $58 \times 38 \times 40$. Para las superceldas de 160 átomos, fueron usadas grillas de $28 \times 28 \times 9$ y $20 \times 40 \times 9$ para los modelos $Fd\bar{3}m$ e $I4_1/amd$, respectivamente. Se presentan las densidades de estados parciales (PDOS), las cuales son proyecciones, sobre los átomos de Al y O, de la densidad de estados.

3.4. Resultados

En la figura 3.3 se muestra la DOS total y parcial (PDOS) de la estructura espinela, calculada con el potencial de CATLOW. La DOS muestra la típica dependencia de los modos acústicos en el rango $0-150 \text{ cm}^{-1}$. A los 160 cm^{-1} aparece un pico (utilizaré en adelante peaks) causado por el borde de las bandas acústicas. Después de este peak, la DOS se eleva abruptamente hasta llegar a un máximo de 240 cm^{-1} , luego un mínimo cercano a los 300 cm^{-1} , y continúa con valores altos hasta llegar a una depresión a los 700 cm^{-1} . Toda esta estructura es asociada a los átomos de oxígeno, como lo muestra la PDOS del oxígeno. Entre 700 y 900 cm^{-1} unas pocas bandas débiles aparecen, y la DOS decrece gradualmente hasta desaparecer cerca de los 980 cm^{-1} .

En la figura 3.4, se comparó la DOS y la PDOS de la estructura espinela, calculada con los potenciales de CATLOW, CATLOW0, y los datos ab-initio de Ching *et al* [51]. La falta de las interacciones de tres cuerpos O-Al-O en el potencial de CATLOW0 causa un corrimiento al rojo en el borde de la DOS en el rango $0-200 \text{ cm}^{-1}$. La PDOS del oxígeno tiene una gran contribución en este efecto. En este rango, la DOS ab-initio es muy similar a la DOS de CATLOW. En el rango $200-360 \text{ cm}^{-1}$, la DOS de CATLOW0 muestra menos estados que la DOS de CATLOW, compensando el incremento que tuvo antes de los 200 cm^{-1} . Para las frecuencias altas, la DOS de

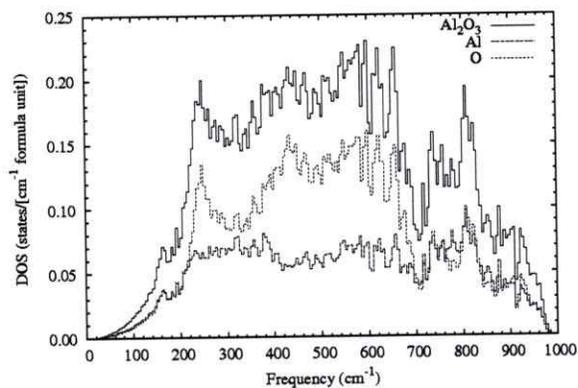


Figura 3.3: DOS vibracional total y parcial del modelo espinela de γ -alúmina [40], de acuerdo al potencial de CATLOW.

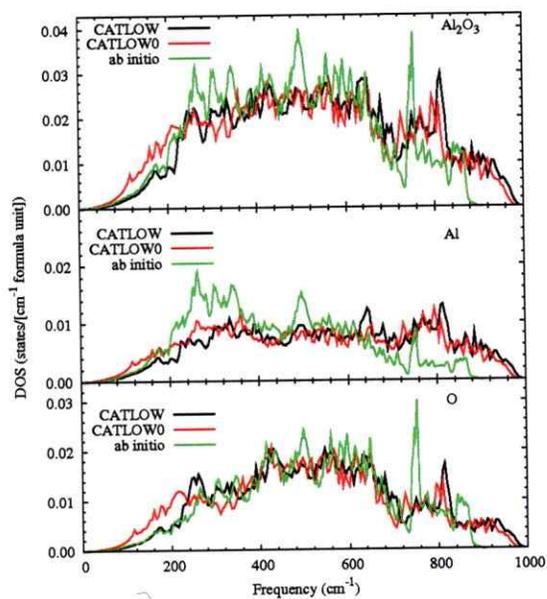


Figura 3.4: Comparación de la DOS vibracional, total y parcial, de γ -alúmina (estructura espinela [40]), calculadas con diferentes potenciales y datos ab-initio de ref [51].

CATLOW y CATLOW0 son bastantes similares, la última está ligeramente desplazada hacia el rojo. La DOS ab-initio muestra grandes diferencias para frecuencias mayores a 200 cm^{-1} , particularmente bandas pronunciadas en 260, 300, 340, 500, y 750 cm^{-1} . De acuerdo a la PDOS, las primeras bandas en 260, 300, y 340 cm^{-1} son debido a los modos A1, la banda en 750 cm^{-1} es debida a los modos O, y la banda en 500 cm^{-1} tiene un carácter mixto. En compensación por los modos extra en estas bandas, la DOS ab-initio se extingue en los 880 cm^{-1} . Sin embargo, estas diferencias deben ser tomadas con un poco de precaución debido a las diferencias metodológicas en los cálculos clásicos y ab-initio. En el caso clásico, los elementos de la matriz de las constantes de fuerza son calculados como derivadas analíticas de las fuerzas. Las constantes de fuerza decrecen con la distancia R y llegan a cero después del radio de corte, dejando en la ecuación 2.18 un número finito de términos. En los cálculos ab-initio con condiciones periódicas de borde se define una supercelda, y los elementos de la matriz de constantes de fuerza son calculados por medio de diferencia finita, moviendo los átomos de la supercelda una vez cada tiempo una pequeña distancia. Debido a las condiciones periódicas de borde, cuando un átomo de una supercelda es movido, también ocurre con las imágenes periódicas. La consecuencia es que con una supercelda de $2 \times 2 \times 1$ [51], la matriz dinámica es obtenida exactamente para una grilla de $2 \times 2 \times 1$ puntos k , y para el resto de puntos k usados para evaluar la DOS la matriz dinámica es una interpolación. Por otro lado, en los cálculos con GULP, la matriz dinámica fue efectivamente calculada sobre una grilla de $40 \times 40 \times 17$ puntos k .

En la figura 3.5 se muestra una comparación de la DOS vibracional de cuatro modelos estructurales, obtenidos con el potencial de CATLOW. La DOS de ambos modelos de 160 átomos no-espínela son muy similares, y muestran una menor estructura que la DOS de los modelos espínela y no-espínela de 40 átomos. La diferencia de la

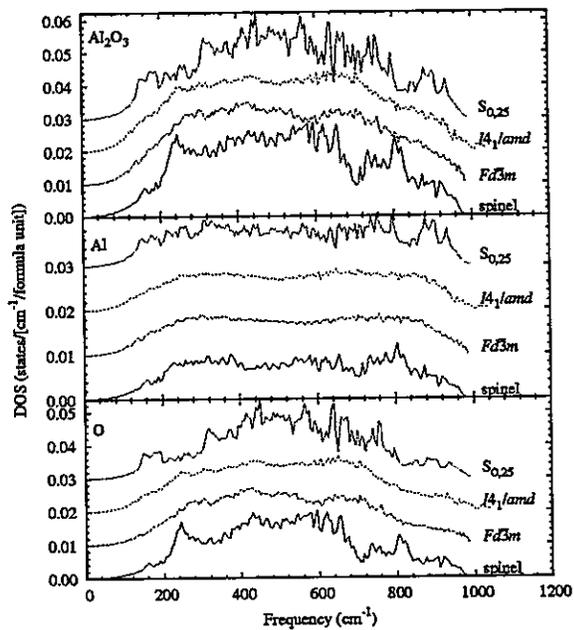


Figura 3.5: Comparación de la DOS vibracional, total y parcial, de los diferentes modelos estructurales de γ -alúmina. Fue utilizado el potencial de CATLOW. Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad.

DOS del modelo espinela respecto a la DOS del modelo no-espinela de 160 átomos pueden ser resumidas como: peaks en 240, 560, y 800 cm^{-1} ; y una depresión en los 700 cm^{-1} presente en el modelo espinela y ausente en el modelo no-espinela. Como puede ser visto desde la PDOS, las diferencias están principalmente asociadas a las vibraciones del oxígeno, excepto las características en 700 y 800 cm^{-1} que tienen contribuciones de ambos átomos O y Al. Es bastante sorprendente como la subred de O es la misma en ambos modelos. Obviamente los cationes de Al actúan como puentes de la subred del O, influenciando las vibraciones del O más que las propias. La DOS de $S_{0,25}$ presenta una banda entre los 150 y 195 cm^{-1} y una reducción entre los 200 y 300 cm^{-1} asociada a las vibraciones del oxígeno. Entre los 400 y 660 cm^{-1} tiene valores similares a los del modelo espinela, y mayores a los modelos con 160 átomos. Sobre los 870 cm^{-1} , la DOS de $S_{0,25}$ es mayor que las otras DOS, a causa de las vibraciones de Al.

La tabla 3.1 muestra los parámetros de la celda optimizada y varias propiedades elásticas calculadas con diferentes métodos. Los parámetros de la celda obtenidos con estos métodos están en buen acuerdo entre ellos. Para la estructura espinela, los vectores de la red obtenidos con ab-initio son cerca del 1% más pequeños. Sin embargo, los potenciales de CATLOW y CATLOW0 producen ángulos de celda más agudos, compensando el largo de los vectores y dando por lo tanto la misma densidad. Existe acuerdo entre los valores del módulo de cizalle G y el radio de Poisson η con ab-initio y los potenciales, con la excepción del módulo de cizalle obtenido con CATLOW0. Por otro lado, el módulo de bulk B y el de Young E son notablemente más altos en los cálculos realizados con potenciales. En términos generales, el potencial de STREITZ-MINTMIRE proporciona el mejor acuerdo con el cálculo ab-initio de los ángulos de celda y las constantes elásticas. Sin embargo, notamos que para el punto $\Gamma(q = 0)$, con la librería STREITZMINTMIRE obtuvimos frecuencias imaginarias para todos los

Cuadro 3.1: Parámetros estructurales y elásticos de γ -Al₂O₃. B , G , E , y η son el módulo de bulk, de cizalle, el módulo promedio de Young, y el radio de Poisson, respectivamente. B y G son promedios de Voigt-Reuss-Hill. E son promedios a lo largo de los tres ejes y η son promedios de η_{ij} para todas las combinaciones de las direcciones $i, j = x, y, z$.

Método	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	α	β	γ	ρ (g/cm ³)	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	$E(\text{GPa})$	η
(a) LDA (Ref. [51])	5.606	5.570	13.482	89.4°	90.0°	120.2°	3.72	204	113	286	0.266
(b) CATLOW	5.652	5.593	13.372	88.7°	89.9°	120.5°	3.72	279	126	379	0.274
(c) CATLOW	5.677	5.605	13.267	88.1°	90.0°	120.4°	3.72	264	86	321	0.296
(d) STREITZMINTMIRE	5.669	5.608	13.610	89.1°	90.0°	120.4°	3.63	243	111	343	0.263
(b) CATLOW	7.908	7.916	23.459	89.9°	90.5°	90.1°	3.69	262	117	258	0.337
(c) CATLOW	7.935	7.968	23.229	89.1°	91.4°	90.4°	3.69	233	92	212	0.350
(d) STREITZMINTMIRE	8.010	7.955	23.777	90.0°	90.5°	90.3°	3.58	218	101	189	0.359
(e) Experimento (Ref. [41])	7.911	7.911	23.733	90°	90°	90°	3.65				
(b) CATLOW	11.147	5.678	23.335	90.1°	89.5°	91.0°	3.67	242	113	316	0.285
(c) CATLOW	11.121	5.719	22.909	90.4°	89.7°	91.1°	3.72	246	93	257	0.334
(d) STREITZMINTMIRE	11.343	5.726	23.347	90.3°	90.2°	90.0°	3.57	208	94	230	0.318
(e) Experimento (Ref. [41])	11.200	5.600	23.562	90°	90°	90°	3.67				
(a) GGA (Ref. [44])	5.587	8.413	8.068	90.0°	90.59°	90.0°	3.57	171			
(b) CATLOW	5.540	8.380	7.969	90.0°	92.1°	90.0°	3.66	247	123	349	0.259
(c) CATLOW	5.488	8.382	8.037	90.0°	93.0°	90.0°	3.67	254	103	335	0.275
(d) STREITZMINTMIRE	5.568	8.427	8.019	90.0°	92.0°	90.0°	3.60	204	102	303	0.243
(e) Experimento (Ref. [44])								162			

modelos estructurales. Este potencial también produce una densidad menor. El bajo módulo de cizalle obtenido con el potencial de CATLOW muestra la importancia del término de tres cuerpos en las interacciones de la alúmina. Podemos comparar las propiedades elásticas de los diferentes modelos obtenidos con el mismo potencial. La estructura espinela tiene módulos de bulk, cizalle, y Young más grande que los modelos no-espinela. En términos generales, hay una dispersión bastante amplia en los valores de los parámetros elásticos obtenidos con diferentes modelos estructurales y potenciales.

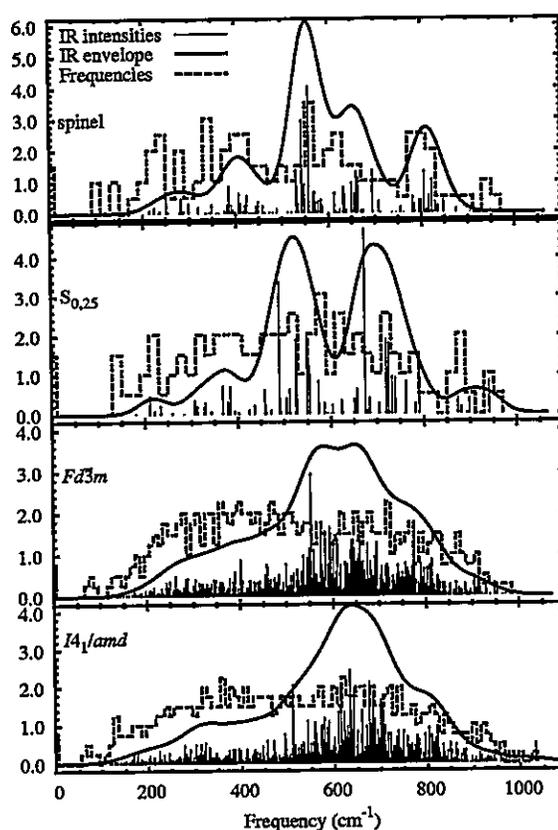


Figura 3.6: Espectro infrarrojo simulado con el potencial de CATLOW. El histograma muestra la distribución de fonones del punto $\Gamma(q = 0)$.

En la figura 3.6, se muestra la distribución de frecuencias de fonones de la zona

central ($\vec{q} = 0$) y el espectro infrarrojo (IR) de los cuatro modelos estructurales. Las intensidades IR de los modos vibracionales son estimados como $I_{IR} \sim (\sum_i q_i d_i)^2$, donde i corre para todas las especies (cores y shells de átomos), q_i son las cargas, y d_i son los desplazamientos asociados a los autovectores normalizados de los fonones. El IR fue obtenido ampliando las líneas discretas con funciones gaussianas en anchos de 30 cm^{-1} . Este ensanchamiento gaussiano está destinado a simular las variaciones al azar de las frecuencias de fonones en diferentes partes del material, más que para simular las líneas espectrales del oscilador. Este ensanchamiento artificial también permite comparar las propiedades espectrales de los modelos de 40 átomos con los de 160 átomos, los cuales tienen un espectro más denso e ilustran cómo las celdas unidades más grandes son más capaces de explicar el desorden estructural. Todos los modelos tienen modos IR activos en todo el espectro vibracional, con intensidades máximas en el rango $450\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$. Tres de los modelos presentan una banda principal, en contraste con el modelo $S_{0,25}$ que presenta dos bandas bien separadas de casi igual intensidad. Los espectros de IR experimentales son algo contradictorios. Algunos espectros [59] revelan anchos de bandas entre los rangos de $500\text{-}700$ y $700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, mientras otros espectros [60] muestran una banda muy ancha entre 200 y 1000 cm^{-1} , con máximos pequeños cerca de 340 y 475 cm^{-1} y un hombro en 800 cm^{-1} . Considerando las contradicciones de los experimentos, la falta de mediciones a bajas temperaturas (que permiten mayor resolución), y las limitaciones de los modelos estructurales, hemos limitado nuestras discusiones a diferencias entre el espectro teórico de los diferentes modelos estructurales.

3.5. Conclusión

Se ha evaluado el comportamiento de varios potenciales para calcular las propiedades elásticas y vibracionales de γ -alúmina. Se ha mostrado que los potenciales

de CATLOW y el más avanzado STREITZMINTMIRE producen constantes elásticas de igual calidad. El módulo de bulk y Young obtenidos con los potenciales clásicos son mayores a los obtenidos con los cálculos ab-initio que usan la aproximación LDA [51]. Se muestra que despreciando el término de tres cuerpos en el potencial de CATLOW disminuye la precisión del módulo de cizalle y produce un movimiento al rojo al borde de la baja frecuencia en la DOS vibracional. La DOS vibracional obtenida con el potencial de CATLOW tiene forma similar a la DOS de cálculos ab-initio. La DOS obtenida mediante cálculos ab-initio tiene más estructura, mostrando bandas pronunciadas en 260, 300, 340, 500 y 750 cm^{-1} , una depresión en 720 cm^{-1} y un borde de alta frecuencia en 880 cm^{-1} , el cual es 100 cm^{-1} más bajo que la DOS de los potenciales.

No es claro si las diferencias mencionadas anteriormente son debido a la calidad de los potenciales o a diferencias en la metodología. En los cálculos ab-initio [51], el método de la supercelda y las condiciones periódicas de borde implican que las frecuencias de fonones calculadas están estrictamente correctas en una grilla de $2 \times 2 \times 1$ de puntos k en la zona de Brillouin. La DOS vibracional fue calculada con las frecuencias fonónicas en una grilla de $20 \times 20 \times 20$. Muchas de estas frecuencias son interpolaciones (vía la matriz dinámica) de las frecuencias de la grilla. Para clarificar este tema, es necesario hacer cálculos de potenciales con la aproximación de la supercelda usados en los cálculos LDA. Sin embargo esto requiere de programas adicionales y escapa a nuestras capacidades.

Finalmente, suponiendo que el potencial de CATLOW produce propiedades vibracionales correctas, se ha hecho un estudio comparativo de la DOS y el espectro IR del modelo espinela y los modelos no-espinela publicados por Paglia *et al* [41,42] y por Digne *et al* [44]. La DOS de los modelos de 160 átomos son casi no estructurados, reafirmando que la γ -alúmina debe ser considerada como una estructura de red

aleatoria con un orden local bien definido [51]. Se ha mostrado que el espectro IR de nuestros cuatro modelos presentan significativas diferencias entre ellos.

Capítulo 4

Ondas de Choque y su Efecto en un Sólido

4.1. Introducción

El estudio de las leyes que gobiernan la propagación de una onda de choque a través de un medio condensado, tales como los metales, el agua, o tejido biológico, es de gran importancia práctica y teórica, por ejemplo para el estudio de los fenómenos de explosión o en su uso médico. Del mismo modo se puede obtener información importante de la ecuación de estados de sólidos y líquidos sometidos a altas presiones a partir del análisis teórico de los datos extraídos de estos fenómenos, lo cual representa un aporte directo en la solución de problemas en geofísica, astrofísica y otras ramas de la ciencia así como en aplicaciones militares. La descripción teórica de las propiedades termodinámicas de sólidos y líquidos a altas presiones generadas por un choque muy fuerte es un problema muy complejo, el cual hasta ahora es muy difícil de entender. Los métodos experimentales, teóricos y las simulaciones juegan un rol importante y complementario en el estudio del medio condensado en estado comprimido.

Las dificultades experimentales para obtener los datos también son notables. Durante algún tiempo se utilizó el piezómetro (instrumento para medir presiones,

muy utilizado en geología) para medir en los medios comprimidos en condiciones estáticas, pero mediante éste no se podía exceder las cien mil atmósferas³ sin la construcción de grandes instalaciones. Además, las bombas de los piezómetros se deformaban produciendo mediciones sin la precisión deseada. Por esta razón surge la idea de utilizar un método en el cual se emplearan ondas de choque para obtener altas presiones y compresiones. Fue así como utilizando este método se pudo lograr presiones de cientos de miles y millones de atmósferas sobre metales y otros medios condensados, comprimiendo por primera vez en la historia un cuerpo sólido en un factor 2 o mayor [61,62]. Estos logros en la obtención de altas presiones y densidades en sólidos ha hecho posible establecer una gran cantidad de conclusiones interesantes sobre el comportamiento termodinámico de medios bajo condiciones extremas y para determinar por medios semi-empíricos importantes características termodinámicas de metales altamente comprimidos.

4.2. Ondas de Choque en Materia Condensada

En términos más precisos una onda de choque es una perturbación a velocidad supersónica en un material, acompañada por un incremento extremadamente rápido de la presión, la densidad, y la temperatura. Cada onda puede ser generada por una liberación repentina de una gran cantidad de energía en un espacio limitado, como en la detonación de explosivos de alta potencia (energía química), el paso de aeronaves supersónicas (energía mecánica), o la descarga de rayos en un canal estrecho (energía eléctrica). Una onda de choque no sostenida pierde energía a través de la disipación y se reduce a una onda de sonido, siendo los truenos un ejemplo de ello. Las ondas de choque son supersónicas relativas al medio que se encuentra delante de ella, y subsónica relativa al medio comprimido por el choque detrás de ella.

³1 atm = 0.1 MPa = 0.0001 GPa

En la figura 4.1 se muestra la diferencia entre una onda de choque y una onda sonora, en un diagrama volúmen específico ($1/\rho$, donde ρ es la densidad) vs presión, para un gas. Al paso de una onda sonora (1) el sistema oscila a lo largo de una adiabática (curva de entropía constante) de manera reversible. En contraste a esto, al paso de una onda de choque, el sistema salta de una manera irreversible a lo largo de una trayectoria que une (1) con (2), llamada curva de Hugoniot. Nótese que el estado (2) tiene mayor presión, densidad y entropía. Pasada la onda de choque, el sistema relaja a lo largo de una nueva adiabática hasta un estado (3) con la presión original, pero con menor densidad y mayor entropía y temperatura que el estado inicial.

Para obtener el comportamiento de las ondas de choque sobre algún medio se deben aplicar las leyes generales de conservación de masa, momentum y energía. Aplicando estas leyes generales de conservación podemos determinar las cantidades desconocidas: la densidad $\rho_1 = m/V$, y la presión P en la región comprimida, y la velocidad de propagación de la onda de choque, U_s , a través del medio inalterado (ver figura 4.2). Los parámetros del medio inalterado ρ_0 y P_0 y la velocidad del pistón U_p se suponen son conocidos. Así, las leyes de conservación aplicadas al caso de las ondas de choque, da origen a las llamadas ecuaciones de Rankine-Hugoniot (página 705 del libro de Zeldovich [6], página 3 del libro de Kanel [63]):

$$V = V_0 \left(1 - \frac{U_p}{U_s} \right), \quad (4.1)$$

$$P = \rho_0 U_p U_s + P_0, \quad (4.2)$$

$$E = E_0 + \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V). \quad (4.3)$$

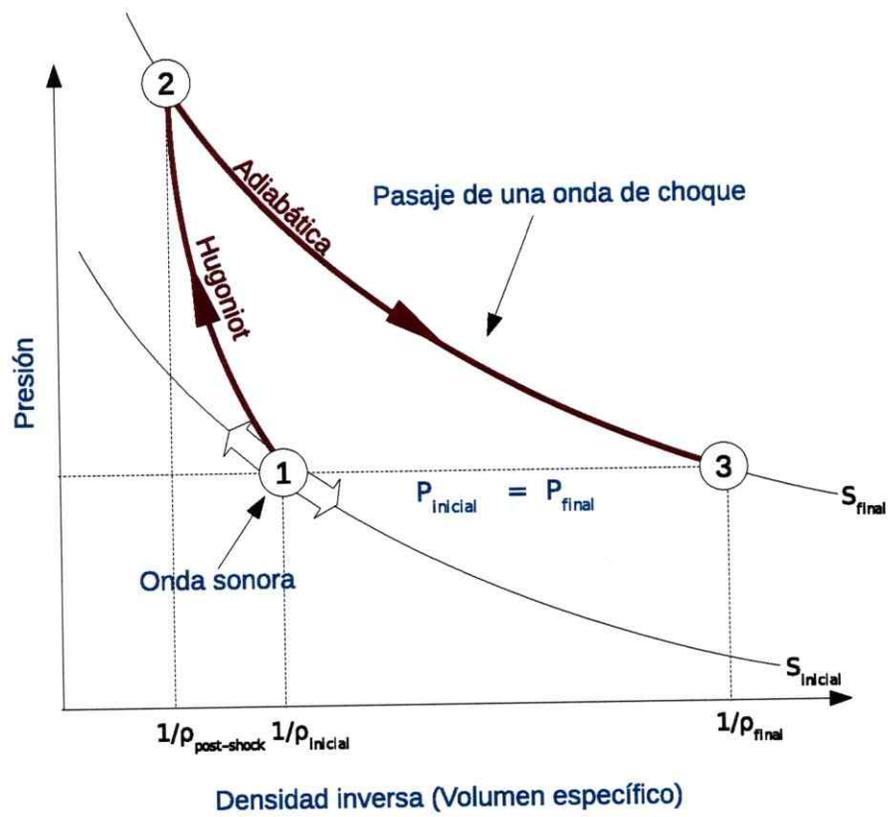


Figura 4.1: Diferencia entre el paso de una onda sonora y el de una onda de choque sobre un material.

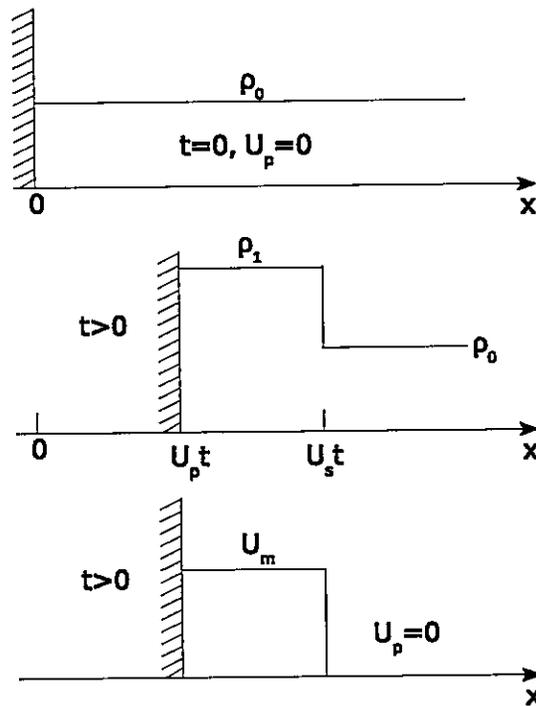


Figura 4.2: En la figura se muestran los perfiles de densidad y velocidad en una onda de choque. La figura de arriba muestra el estado inicial del medio, la figura del medio muestra cómo la onda de choque, de velocidad U_s , es producida por un pistón el cual lleva una velocidad constante U_p , y finalmente la figura de abajo, muestra luego que el pistón ha parado cómo la perturbación en el medio se mueve con velocidad U_m .

En la ecuación 4.2 el término P_0 generalmente se desprecia, ya que el primer término del lado derecho de la igualdad es en general mucho mayor. También P_0 es despreciado en la ecuación 4.3 debido a que las presiones que alcanza el medio son mucho mayores. El conjunto de ecuaciones de conservación para una onda de choque junto con una ecuación de estado, definen la llamada adiabata de choque o curva de Hugoniot del material. La compresión debida a un choque es acompañada por un calentamiento irreversible adicional del material que incrementa la presión. Combinando las ecuaciones 4.1 y 4.2 se puede obtener la llamada curva de Rayleigh (página 4 del libro de Kanel [63]), que conecta el estado inicial del medio con el estado final ya perturbado por la onda de choque,

$$P = \frac{U_s^2}{V_0} \left(1 - \frac{V}{V_0} \right). \quad (4.4)$$

Debido a que las ecuaciones de conservación Rankine-Hugoniot pueden ser aplicadas sobre cualquier parte de una onda de choque constante, todos los estados intermedios dentro de la correspondiente onda de choque constante corresponden a los estados $P - V$ sobre la línea de Rayleigh, ver figura 4.3.

La curva de Hugoniot, la cual es una relación entre los parámetros de estados alcanzados por la compresión debido al choque, es usada para construir la ecuación de estado de un material. La determinación de la ecuación de estado, la cual es la base para el análisis de cualquier proceso a altas densidades y energías, es uno de los principales objetivos de las investigaciones físicas de ondas de choque. A presiones moderadas, las curvas de Hugoniot de muchos materiales condensados están bien representadas por la relación lineal entre la velocidad de propagación de la onda de choque, U_s , y la velocidad del pistón, U_p , detrás de la discontinuidad producida por el choque,

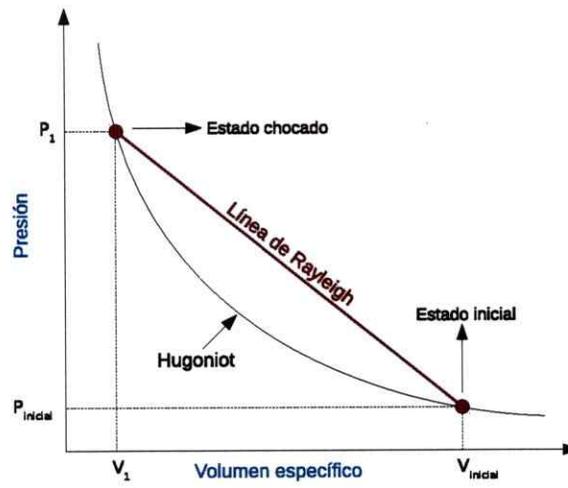


Figura 4.3: Curva de Hugoniot en la cual pueden ser unidos el estado inicial de un material con el estado final después de la compresión realizada por la onda de choque.

$$U_s = c_0 + sU_p. \quad (4.5)$$

En la ecuación 4.5, c_0 es la velocidad de sonido a presión cero en el material, y el factor s tiene valores entre 1 y 1.7 para muchos materiales. Usando las ecuaciones de conservación, esta expresión para la curva de Hugoniot puede ser transformada en relaciones entre la presión y el volumen específico, la presión y la velocidad del pistón, etc ([6,63]).

4.3. Simulación computacional de ondas de choque

Las simulaciones computacionales de dinámica molecular también han sido utilizadas como medio para estudiar altas presiones sobre materiales. El estudio de ondas de choque mediante simulación a nivel atómico se ha podido relacionar exitosamente con la aproximación hidrodinámica [6,64]. El primer artículo completamente documentado sobre simulación de DM de ondas de choque fue realizado por Paskin y Dienes en 1972, quienes estudiaron un sistema Lennard-Jones en tres dimensiones (3D) [65]. Ellos encontraron que la curva de Hugoniot en un sistema de Lennard-Jones para un sólido fcc en 3D comprimido en la dirección $\langle 100 \rangle$ puede ser aproximada por una relación lineal entre las velocidades de la onda de choque U_s y el pistón U_p , mediante $U_s = c_0 + sU_p$, donde c_0 es la velocidad longitudinal del sonido en el sólido y $s = 1.9$. Muchas otras simulaciones han sido realizadas desde entonces, entre ellas la de Belonoshko (1997) cuyas simulaciones alcanzan presiones de 300 GPa y temperaturas que funden localmente el sistema [66]. En particular, las simulaciones de dinámica molecular han sido utilizadas satisfactoriamente, demostrando que el mecanismo microscópico de la propagación es intrínsecamente más complejo que un fluido, ya que el fluido plástico es gobernado por la creación y movimiento de

defectos, y no solo por la disipación viscosa [67–72].

4.4. Ruptura de una barra de argón sólido mediante ondas de choque

En este capítulo, presentaremos un estudio a través de dinámica molecular de la ruptura de una barra de argón sólido debido al paso de una onda de choque. Se consideró argón debido a que representa un sólido genérico para el cual un rango amplio de propiedades han sido estudiadas, desde un punto de vista teórico y experimental. Por ejemplo, Stishov *et al.* [73] obtuvieron la curva de fusión hasta 322 K y 1.55 GPa. Después, Ross *et al.* [74] compararon las ecuaciones de estado de altas presiones estáticas y ondas de choque, concluyendo que el argón sólido puede ofrecer un nivel de presión estática útil de hasta unos 300 – 400 GPa. Esto es importante porque la mayoría de los experimentos de yunque de diamante se realizan dentro de una atmósfera de argón, y el conocimiento detallado de la ecuación de estado es fundamental para garantizar la correcta interpretación de las mediciones [75].

Nuestro objetivo es hacer una descripción atomística detallada del proceso de ruptura, haciendo hincapié en los cambios estructurales y dinámicos que tienen lugar, incluyendo la creación de defectos y crecimiento de cavidades, los cuales finalmente desencadenan la ruptura de la muestra.

4.4.1. Procedimiento Computacional

A continuación se muestra el estudio de la dinámica molecular realizado para una barra de argón sólido, sobre la cuál se aplica una onda de choque mediante un pistón ubicado en uno de los extremos de la barra, tal como el esquema de la figura 4.4.

La dinámica molecular fue realizada en el ensemble microcanónico, usando una celda de simulación tetragonal que contiene 51840 átomos de argón, inicialmente en

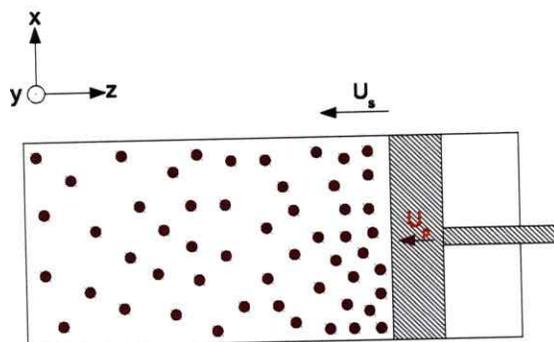


Figura 4.4: El pistón se mueve con velocidad constante U_p , produciendo en el material una onda de choque con velocidad U_s , ambas en dirección $-z$.

una estructura fcc a una densidad de 1.42 g/cm^3 , con los largos de caja de $x = y = 68.4764 \text{ \AA}$ y $z = 513.573 \text{ \AA}$ [76]. La interacción interatómica es representada por un potencial clásico de dos cuerpos del tipo Buckingham (mayor detalle en sección 2.2.1),

$$\phi(r) = B_1 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - \frac{B_2}{r^6}, \quad (4.6)$$

donde $B_1 = 6127.097 \text{ eV}$, $r_0 = 0.285 \text{ \AA}$ y $B_2 = 61.5497 \text{ eV \AA}^6$. Este potencial, debido a Ross [77], ha sido desarrollado para argón a condiciones extremas y exitosamente usado en simulaciones previas de ondas de choque [66].

La muestra fue termalizada a 5 K durante $5000\Delta t$ con $1\Delta t = 1\text{fs}$, y luego fue relajada durante $5000\Delta t$. El pistón que comprime la muestra consiste en 728 átomos, localizados a un extremo de la caja a lo largo de la dirección z , comprendiendo las tres últimas capas. En el otro extremo de la caja las primeras tres capas juegan el rol de pared fija. Condiciones de borde periódicas fueron utilizadas en las direcciones x e y . La onda de choque es producida dando al pistón una velocidad fija en el eje z durante 4000 steps, y entonces se detiene. De esta manera, un frente de onda de choque viaja a través de la muestra, desarrollándose también una onda de rarefacción

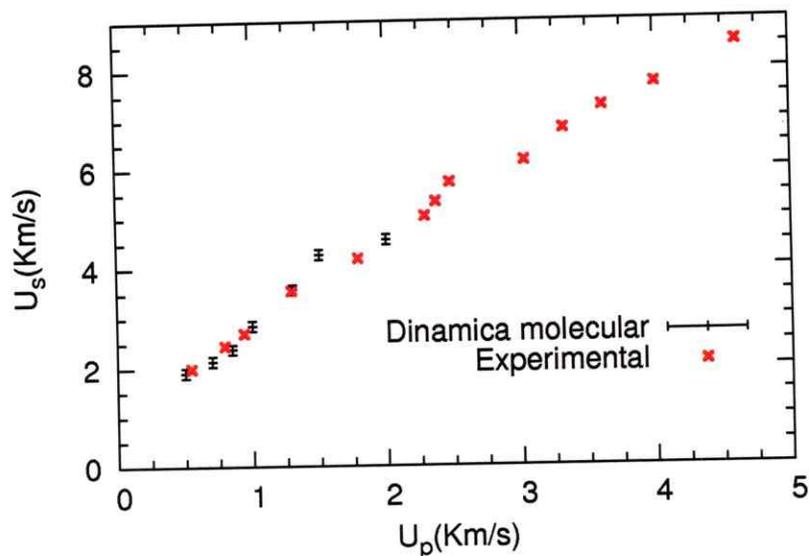


Figura 4.5: Velocidad del pistón versus la velocidad de la onda de choque: datos experimentales y obtenidos mediante la simulación.

en dirección opuesta. Con el fin de chequear la veracidad de nuestras simulaciones, realizamos varias corridas con diferentes velocidades de pistón U_p , lo cual produce diferentes velocidades de ondas de choque U_s . De esta manera obtuvimos la curva de Hugoniot [77, 78] (ver sección 4.2), mostrada en la figura 4.5, la cual presenta un buen acuerdo con respecto a los datos experimentales [78]. No fueron medidas las velocidades de la onda de choque para velocidades del pistón mayores que 2.2 Km/s debido a que no se utilizó ese rango de velocidades para analizar el fenómeno.

Después de verificar la validez del modelo, realizamos el análisis acerca del efecto de la onda de choque en la muestra. Para producir la onda de choque asignamos al pistón una velocidad de $U_p = 0.5$ km/s, generando un frente de onda de choque con una velocidad máxima de $U_s = 1.9$ km/s, ambas en la dirección z . Por supuesto y debido a que el pistón es detenido después de un tiempo, la velocidad de la onda de choque decrece en el tiempo, como lo muestra la figura 4.6. Después de un tiempo el

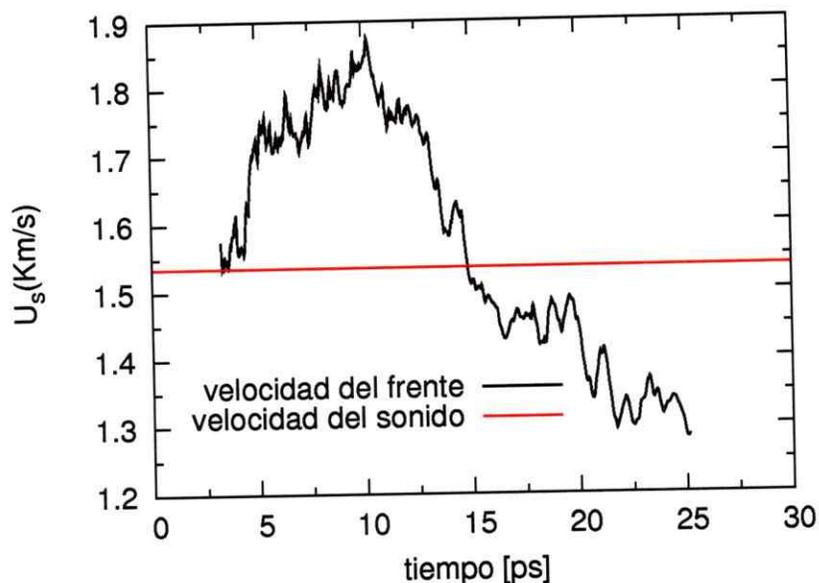


Figura 4.6: Velocidad instantánea de la onda de choque a través del tiempo.

frente de onda llega a una velocidad bajo la velocidad del sonido (1535 m/s \approx 1.5 km/s) [79], dejando de ser una onda de choque [68, 80].

Cuando el pistón es detenido, se desarrolla una onda de rarefacción, causando finalmente la ruptura del material. En la figura 4.7 se muestra el avance de la onda de choque en tres tiempos, donde los átomos han sido coloreados según su temperatura: a) la onda de choque avanza justo antes que el pistón se detenga: note la diferencia entre la alta densidad del material a un lado del frente de onda (derecho) y el material sin perturbar en el otro lado (izquierda); b) la onda de choque avanza a través de la muestra; c) finalmente, crecen cavidades al lado derecho de la muestra.

4.4.2. Resultados

El sistema antes descrito fue estudiado haciendo varios diagnósticos a nivel atómico de la muestra. En estos diagnósticos no se consideran los átomos del pistón, ni de

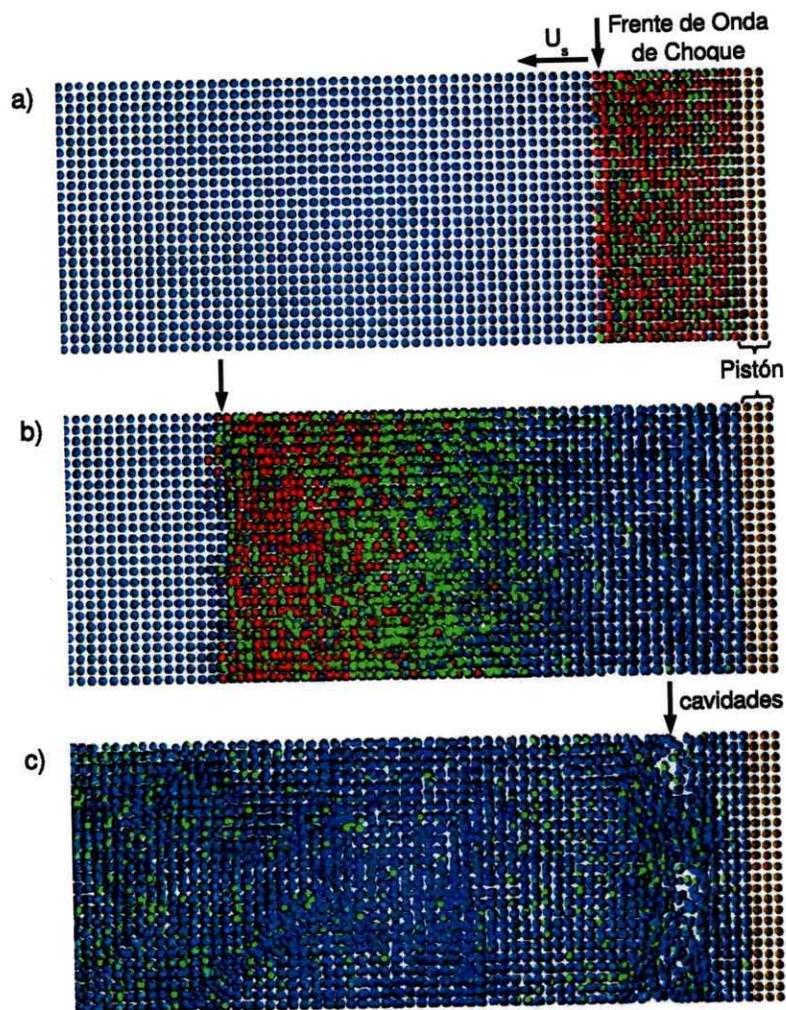


Figura 4.7: Instantáneas en tres tiempos diferentes del paso de la onda de choque a través de la muestra. El color indica la temperatura, desde baja temperatura (azul) a alta temperatura (rojo). a) La muestra a $t = 3$ ps justo antes que el pistón pare, b) a $t = 9$ ps la onda de choque atravesando la muestra, c) a $t = 21$ ps, comienzan a formarse cavidades en la región indicada por la flecha.

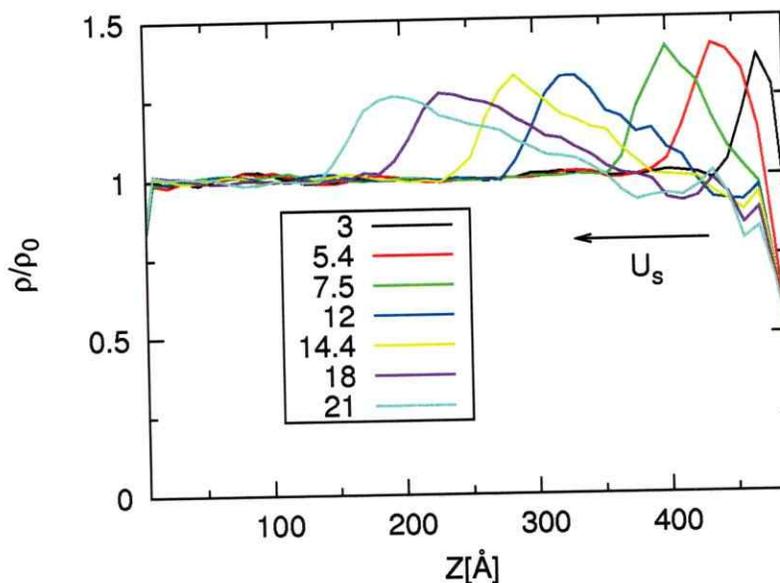


Figura 4.8: Densidad local normalizada a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos (véase el recuadro en ps). La onda de choque está atravesando la muestra de derecha a izquierda, como lo indica la flecha.

la pared elástica. Primeramente, cuantificamos la variación de la densidad, temperatura y esfuerzo, mientras la onda de choque avanzaba por la muestra. Luego se hace el análisis de los vecinos comunes (CNA) [28] y se calcula el número de coordinación a lo largo de la caja de simulación en función del tiempo. Finalmente, en la zona donde el material sufre la ruptura, calculamos la función de distribución de pares en el tiempo y mostramos fotos instantáneas del número de coordinación y del CNA.

El cambio de la densidad, la temperatura y la tensión local (σ_{zz}) a lo largo del eje z (es decir, calculada en tajadas a lo largo del eje z) en función del tiempo es mostrado en las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 respectivamente. Estos valores fueron obtenidos dividiendo la caja de simulación en 45 tajadas a lo largo de la dirección z (cada tajada tiene $\Delta z = 11.41$ Å, y contiene aproximadamente 1152 átomos).

Se puede ver, en la figura 4.8, que la densidad se incrementa al comienzo, llegando

a una densidad 1.41 veces la densidad inicial (aproximadamente 2.0 g/cm^3). Este peak en densidad muestra el ancho del frente de la onda de choque y su posición varía hacia la izquierda mientras la onda de choque pasa a través de la muestra. Debido a que estamos tratando con una onda supersónica, la densidad delante del frente de onda no se ve afectado. Note que la amplitud del peak decrece en el tiempo y se ensancha, debido a que la onda de choque pierde energía mientras avanza por el material. Al mismo tiempo se desarrolla una onda de rarefacción [81], lo cual es visto claramente a los 12 ps, y causa que la densidad inicial de la onda de choque decrezca llegando a niveles inferiores que el valor normal. Al final, esta onda de rarefacción es la responsable de la ruptura del material en la región comprendida entre 453 \AA y 484 \AA . Esta figura es consistente con la del comportamiento de la temperatura y tensión, los cuales muestran al comienzo el peak más alto en 500 K y 900 MPa respectivamente. Nótese que la temperatura decrece monotónicamente en el frente de onda de choque. Finalmente, la temperatura de la muestra es mayor que la temperatura inicial del sistema.

Después del paso de la onda de choque la muestra pierde su orden de largo alcance, cambiando su orden FCC a un estado líquido. Esta conclusión es obtenida a partir del CNA y del número de coordinación. Para estimar mejor este cambio, hemos construido un parámetro de orden local como sigue: en una estructura FCC ideal cada átomo tiene 12 vecinos, los que participan en 24 pares $1 - 4 - 2 - 1$. Entonces podemos asignar un número entre cero y uno a cada uno de los átomos, correspondiente a la fracción de pares $1 - 4 - 2 - 1$ (como una FCC). Este parámetro de orden es promediado sobre todos los átomos en cada caja, en la dirección z . En la figura 4.11 se muestra el resultado de este parámetro: al comienzo toda la muestra es FCC, luego en $t = 3 \text{ ps}$ se comienza a desarmar, y a medida que pasa el tiempo la onda de choque va destruyendo la estructura por donde pasa.

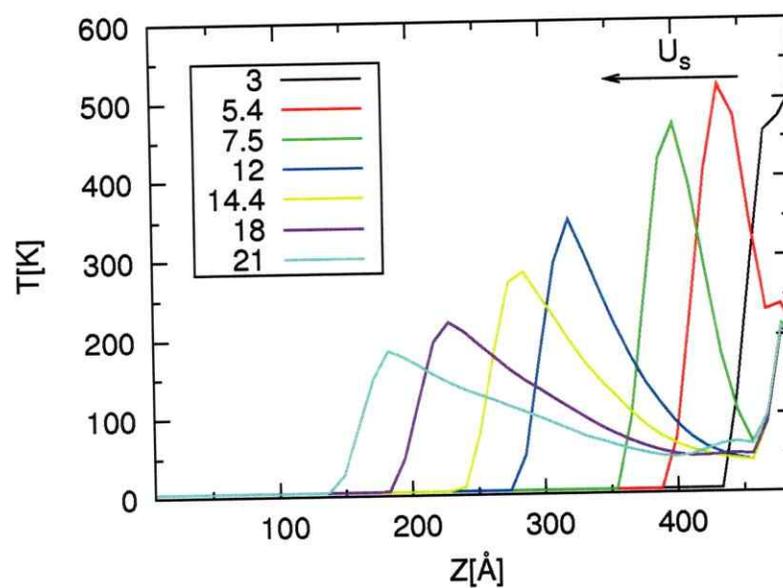


Figura 4.9: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos (véase el recuadro en ps). La onda de choque está atravesando la muestra de derecha a izquierda, como lo indica la flecha.

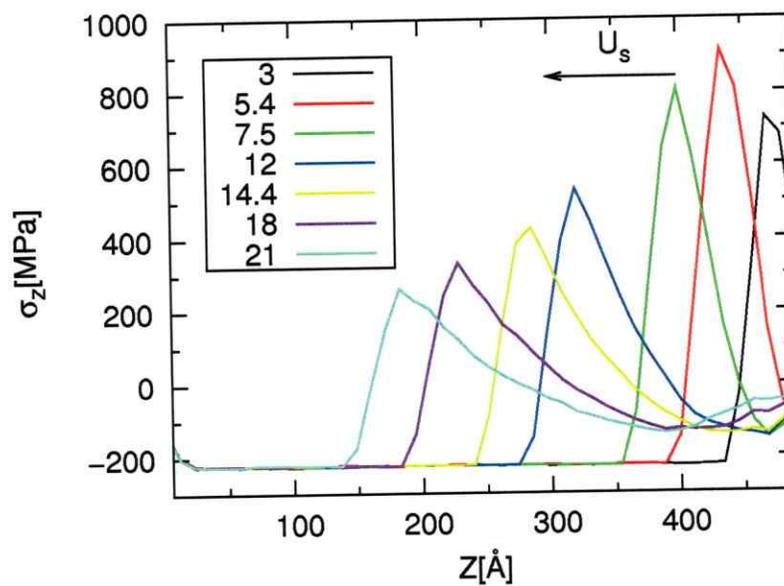


Figura 4.10: Tensión local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos (véase el recuadro en ps). La onda de choque está atravesando la muestra de derecha a izquierda, como lo indica la flecha.

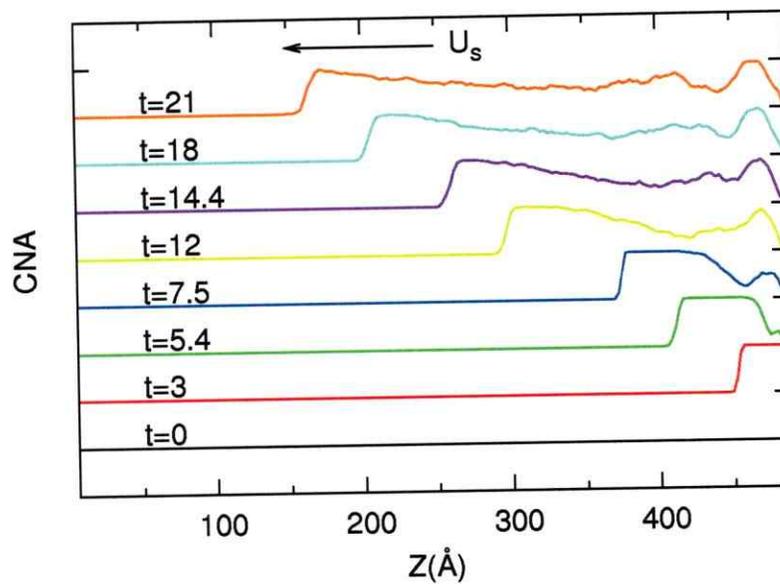


Figura 4.11: Parámetro de orden del análisis de los vecinos comunes a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos (véase el recuadro en ps). Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad. En la figura la onda de choque está atravesando la muestra de derecha a izquierda, como lo indica la flecha.

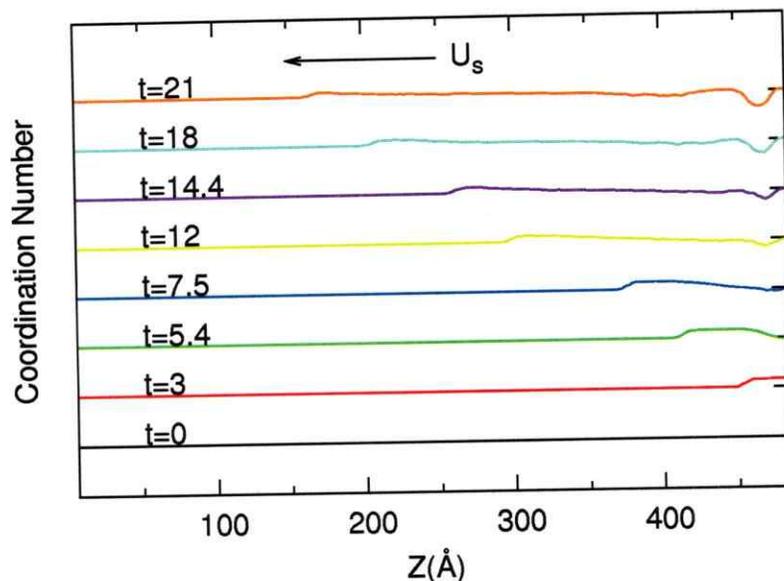


Figura 4.12: Número de coordinación a través de la muestra, a diferentes tiempos (véase el recuadro en ps). Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad. En la figura la onda de choque está atravesando la muestra de derecha a izquierda, como lo indica la flecha.

El número de coordinación de los átomos a lo largo de la caja de simulación es mostrado en la figura 4.12. Este análisis consiste en calcular para cada átomo el número de primeros vecinos. Luego se promedian estos valores para cada caja en la dirección z . Inicialmente, a lo largo de la muestra cada átomo tiene 12 primeros vecinos, y mientras el frente de la onda de choque avanza, los átomos incrementan su número de coordinación. En la zona de ruptura del material podemos ver, en $t = 7.5$ ps, que el número de coordinación comienza a decrecer a un valor menor que el inicial.

Ahora describiremos en detalle cómo se produce la ruptura del material. Este proceso, directamente relacionado con el fenómeno de "spallation", ha sido descrito parcialmente en diferentes trabajos experimentales y teóricos [82,83]. Nuestro interés

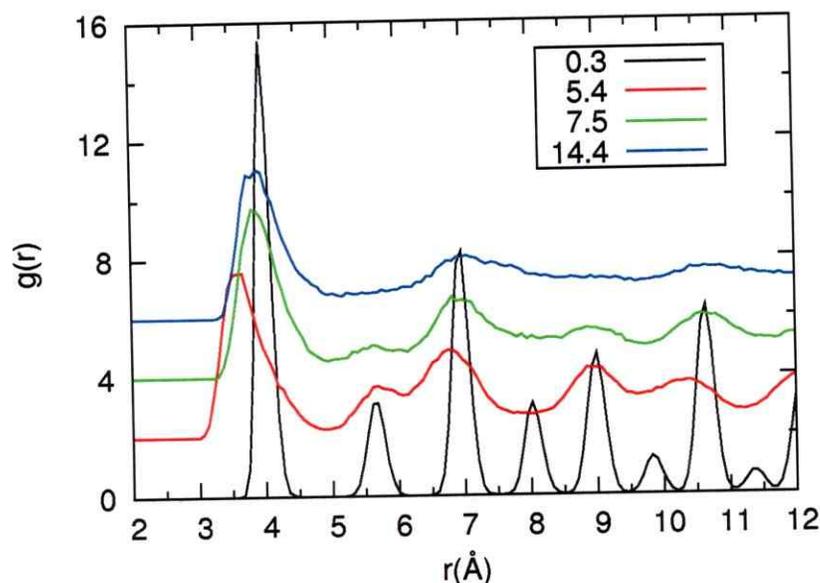


Figura 4.13: Cálculo de la función de distribución de pares en la zona de ruptura, a diferentes tiempos (véase el recuadro en ps). Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad.

radica en estudiar cuál es el comienzo de este fenómeno y cómo se desarrolla. Para esto se ha analizado en detalle la zona de ruptura, comprendida en la región entre 453 Å y 484 Å, caracterizando su estructura mediante la evaluación de la función de distribución de pares, $g(r)$, en la región (figura 4.13) y a través de fotos instantáneas del número de coordinación (figura 4.15) y el análisis de los vecinos comunes (figura 4.14) para diferentes pasos de tiempo.

Como se muestra en la figura 4.13, inicialmente en $t = 0.3$ ps la muestra está a 5 K y tiene una estructura fcc (el ancho de los peaks es debido a los efectos de la temperatura). La función de distribución de pares mostrada a $t = 5.4$ ps corresponde al paso de la onda de choque a través de la zona de ruptura del material. Por esta razón el primer peak, el cual indica la distancia a los primeros vecinos, es menor que el valor inicial. En este momento, se desarrolla una alza de presión (900

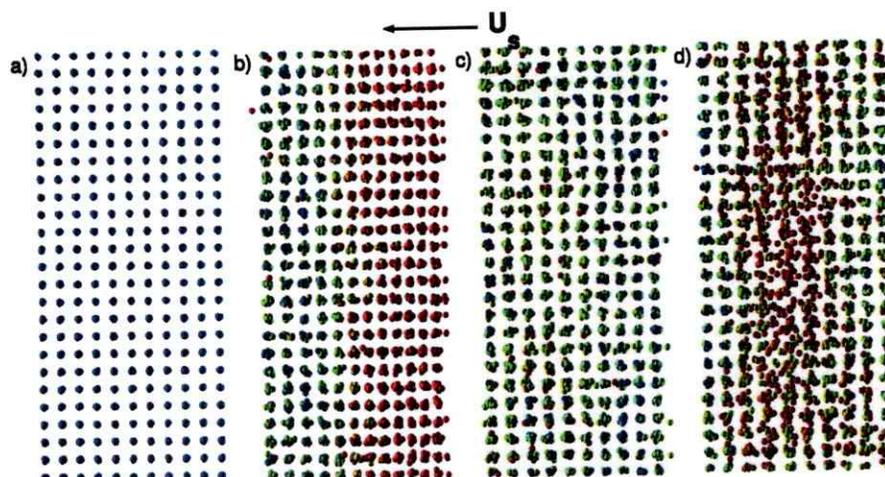


Figura 4.14: Fotos instantáneas de la zona donde el material sufre la ruptura, en cuatro tiempos diferentes. La onda de choque está atravesando la muestra de derecha a izquierda, como lo indica la flecha. Los átomos son coloreados de acuerdo al parámetro de orden del CNA, desde el orden completo (azul) hasta el desorden completo (rojo). a) $t = 0.3$ ps, antes que la onda de choque llegue a la región; b) $t = 5.4$ ps, mientras la onda de choque se mueve a través de la región; c) $t = 7.5$ ps, después que la onda de choque pasó, dejando alguna cantidad de desorden estructural; y d) $t = 14.4$ ps, la iniciación del proceso de ruptura puede ser claramente visto desde la acumulación de defectos estructurales.

MPa) y temperatura (520 K), destruyendo la estructura cristalina inicial. Esto es consistente con el alto desorden de la red fcc mostrado con el CNA en la figura 4.11. En $t = 7.5$ ps, justo después del paso del frente de la onda de choque, como se puede ver en las figuras 4.8, 4.9 y 4.10, la función de distribución de pares muestra claramente que el primer peak se desplaza hacia la derecha respecto al valor calculado en $t = 5.4$ ps, pero no retorna a su valor inicial. Finalmente, en $t = 14.4$ ps los peaks correspondientes a los segundos y terceros vecinos se unen en uno, indicando que la zona está en estado líquido. Esta condición permanece en el tiempo hasta que en la zona se produce la ruptura del material.

Este proceso puede ser descrito mejor por las fotos instantáneas mostradas en las

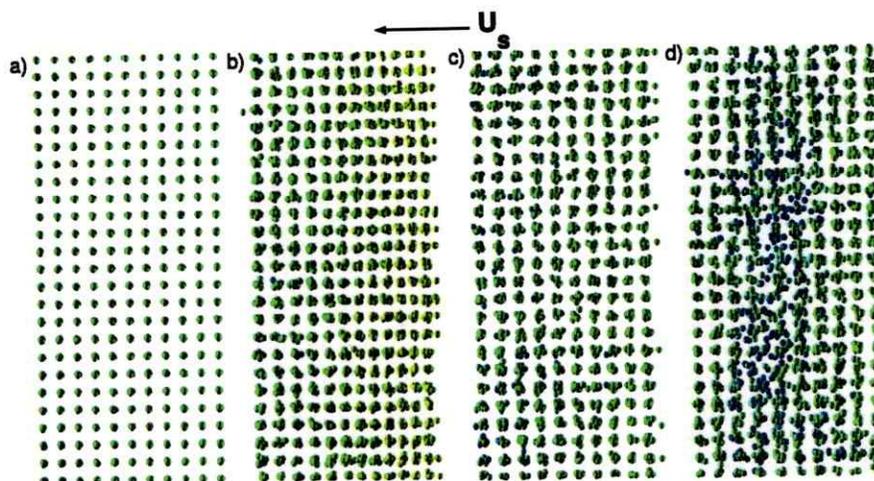


Figura 4.15: Fotos instantáneas de la zona donde el material sufre la ruptura, en cuatro diferentes tiempos. La onda de choque está atravesando la muestra de derecha a izquierda, como lo indica la flecha. Los átomos son coloreados de acuerdo a su coordinación, donde los átomos verdes tienen la coordinación ideal de una red FCC (12 primeros vecinos), los átomos azules están subcoordinados y rojos son sobrecoordinados. a) $t = 0.3$ ps, antes que la onda de choque llegue a la región; b) $t = 5.4$ ps mientras la onda de choque se mueve a través de la región. Los átomos ligeramente amarillo indican compresión; c) $t = 7.5$ ps, después de que la onda de choque pasa. A diferencia de la figura 4.14, no hay cambios en el resto de la coordinación; y d) $t = 14.4$ ps, la formación de cavidades.

figuras 4.14 y 4.15 (tomadas en los mismos tiempos considerados en la figura 4.13. La imagen a) corresponde a $t = 0.3$ ps y la d) a $t = 14.4$ ps). La figura 4.14 muestra los átomos coloreados de acuerdo al CNA y la figura 4.15 el número de coordinación atómico. El código de color para el CNA va desde el rojo (porcentaje mínimo de orden fcc) a azul (porcentaje máximo de orden fcc) con la respectiva gradación de color. Para el número de coordinación los colores van desde bajo el verde (número de coordinación de la fcc, 12) a azul (número de coordinación mínimo), y alto el amarillo (número de coordinación máximo) con la respectiva gradación de color.

De izquierda a derecha, las figuras 4.14 y 4.15 muestran inicialmente una estructura FCC completa, color azul en el CNA y verde en el número de coordinación. Al

tiempo $t = 5.4$ ps, en ambos análisis se puede ver que el frente de la onda de choque (rojo en el CNA y amarillo en el CN) está pasando a través del área seleccionada. En $t = 7.5$ ps, después del paso de la onda de choque, los átomos tienen diferentes valores que los iniciales y sólo unos pocos mantienen su color original. Finalmente, en $t = 14.4$ ps, un gran número de átomos ha perdido completamente su orden FCC como lo muestra el color rojo en el CNA y el color azul en el número de coordinación. En este tiempo, puede ser claramente visto el desarrollo de cavidades debido a la onda de rarefacción. En esta situación, los defectos juegan el rol de centros de nucleación para el desorden, permitiendo que algunas regiones alcancen el estado líquido. Las vacancias se unen, comenzando la formación del crecimiento de cavidades [83]. El material llega al punto en que ya no es capaz de soportar la tensión de tracción, causando la ruptura.

4.4.3. Conclusión

En resumen, hemos simulado y analizado el paso de una onda de choque en argón sólido por medio de dinámica molecular. Nuestros resultados indican que la onda de choque producida por el pistón inyecta energía, resultando en un incremento del desorden. De la misma manera, calienta el material y produce un desorden configuracional. Sobre el frente de la onda de choque se genera, una zona de alta densidad, tensión y temperatura, y su paso destruye el orden cristalino del material creando defectos tales como vacancias. Cuando el pistón para, se genera una onda de rarefacción que se mueve hacia atrás, causando zonas de baja densidad. Las vacancias se unen, comenzando la formación y crecimiento de cavidades que luego producen la disminución de la resistencia del material causando finalmente su ruptura.

Capítulo 5

Impacto de proyectiles a Alta Velocidad

5.1. Introducción

El impacto de proyectiles a alta velocidad es de gran interés en la investigación básica y aplicada, tanto en áreas tales como la ingeniería y física de materiales, como en aplicaciones civiles y militares, entre otras. Por ejemplo, un área de gran desarrollo actual es el impacto de clusters, Este se comienza a estudiar por su relevancia en aplicaciones de haces de clusters iónicos sobre superficies. La tecnología del haz de cluster ha sido desarrollada rápidamente desde el año 1980, y la calidad de los haces y el número de aplicaciones continúa en crecimiento [84-86]. Como ejemplo de esto, los materiales son bombardeados con nanopartículas en dispositivos de haces de cluster iónicos, con el fin de limpiar o alisar su superficie, o para analizar su composición, también se utilizan para la fusión de clusters [87], fabricación de haces de clusters de dispositivos de nanoescala [88], etc. Los clusters son creados en variados dispositivos. Estos son ionizados y acelerados en un campo eléctrico, y son seleccionados de acuerdo a su tamaño. En muchos casos, el efecto de los haces de cluster es combinado con los efectos de un solo impacto, lo cual ocurre separada e independientemente. Por lo tanto es importante entender la dinámica de un solo

impacto.

En el ámbito de la física a altas presiones, esto se emplea para obtener la ecuación de estado de materiales a altas presiones y altas temperaturas, usualmente sólo accesible a través del uso de impacto a altas velocidades. Así también impactos en este rango están siendo estudiados para ver el daño que producen sobre revestimientos cerámicos, en el ámbito de las aplicaciones espaciales, debido a que los nano y micrometeoritos son una real amenaza para los satélites, naves espaciales y estaciones espaciales cuando son golpeados por éstos. A estas velocidades, el estudio experimental es extremadamente difícil, por esto es que están siendo estudiados por medio de simulaciones computacionales.

Siguiendo esta línea, es que en esta tesis se ha estudiado, mediante dinámica molecular clásica, el efecto que tiene un cluster de cobre de tamaño moderado sobre un blanco de aproximadamente 50 mil átomos de cobre. El objetivo principal es observar la respuesta estructural del blanco con diferentes velocidades de impacto.

5.2. Simulaciones de impacto a altas velocidades sobre un blanco de cobre

En este capítulo, presentaremos los estudios realizados a través de dinámica molecular de impacto a altas velocidades en un blanco de cobre. Se mostrarán dos tipos de impacto: a) proyectil con velocidad constante durante toda la simulación, donde se han utilizado tres velocidades: 1.5 Km/s, 3.0 Km/s y 5.0 Km/s, y b) el segundo tipo de impacto es con sólo velocidad inicial del proyectil, mostrando sólo el uso con velocidad de 5.0 Km/s. Se hará una descripción detallada de los diferentes procesos, haciendo hincapié en los cambios estructurales sufridos por el blanco. Se finaliza con la comparación de los diferentes tipos de impacto y sus consecuencias.

En la figura 5.1 se muestra un esquema del sistema simulado.

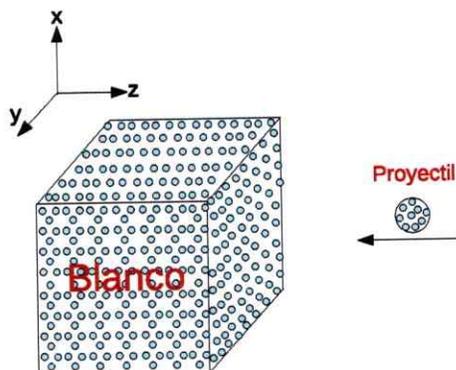


Figura 5.1: El proyectil esférico de cobre con velocidad $-v_z$ impacta el blanco de cobre. Ambos se encuentran centrados en el plano xy de la caja de simulación.

5.2.1. Procedimiento computacional

Las simulaciones de impacto a altas velocidades fueron realizadas con dinámica molecular clásica, con el programa computacional `lpm` [76]. Para simular el impacto de un proyectil sobre un blanco, se construyó inicialmente una caja cúbica de arista 86.64 \AA conteniendo 55296 átomos de cobre con estructura fcc, la cual se utiliza de blanco. Este blanco fue termalizado a 300 K a través del reescalamiento de velocidades, durante 15000 pasos con $1\Delta = 1\text{fs}$. Luego se dejó evolucionar sin controlar la temperatura otros 15000 pasos. El proyectil es de forma esférica, con un diámetro aproximado de 8 \AA (un décimo del largo de la arista del blanco), el cual contiene 47 átomos de cobre. Ambos, proyectil y blanco fueron puestos en una celda de simulación tetragonal de largos $x = y = 198.55 \text{ \AA}$ y $z = 249.09 \text{ \AA}$, centrados en x e y y separados por una distancia de 11 \AA en z . La interacción atómica es representada por el potencial empírico de muchos cuerpos de Sutton-Chen (mayor detalle en sección 2.2.3),

$$\phi = \varepsilon \left\{ \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_{i=1} \left[\sum_{j=1, j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \right]^{1/2} \right\}, \quad (5.1)$$

donde $\varepsilon = 0.0124$ eV, $a = 3.61$ Å (parámetro de red del Cu), $c = 39.432$, $n = 9$, $m = 6$, donde los últimos tres parámetros son adimensionales. Como se dijo, bajo estas condiciones se realizaron dos tipos de impactos, a) el primero con la velocidad del proyectil constante, simulando un proyectil de gran momentum lineal, y b) el segundo con sólo velocidad inicial (por tanto, disminuye su velocidad al impactar el blanco).

5.2.2. Resultados

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los dos casos antes mencionados.

a) Proyectil con velocidad constante

En este tipo de impacto, el proyectil se simuló asignándole a éste una velocidad constante durante toda la simulación, por lo cual, atraviesa la muestra en todo el eje z . El blanco está fijo, a una temperatura de 300 K. Las simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo con cuatro velocidades distintas de proyectil: 1.5 Km/s (equivalente a 0.015 Å/fs), 3.0 Km/s, 4.0 Km/s y finalmente 5.0 Km/s. Aquí sólo presentaremos 3 casos: los de velocidad 1.5 Km/s, 3.0 Km/s y 5.0 Km/s. Una vez realizadas las simulaciones se investigó la respuesta del blanco según la velocidad de impacto. Para esto, y antes de comenzar con los análisis, fueron removidos los átomos pertenecientes al proyectil, y el blanco fue dividido en secciones radiales, las que también fueron subdivididas, como lo muestra la figura 5.2.

Entonces, para efecto del análisis, el blanco fue dividido en tres secciones cilíndricas donde el eje de éstas es paralelo a z (y pasa por el centro del plano xy). El primer

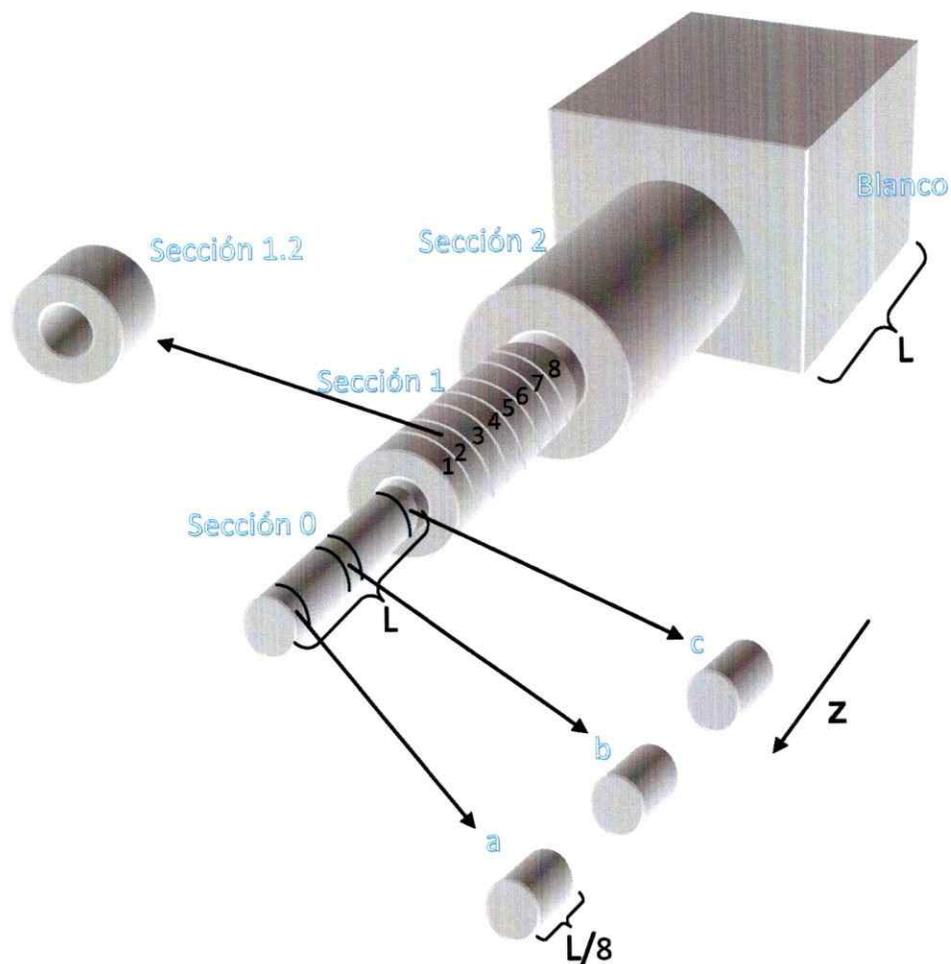


Figura 5.2: La figura muestra cómo fue dividido el blanco para su posterior análisis. La nomenclatura mostrada en la figura será utilizada en el texto. Nótese que las secciones 0, 1 y 2 mostradas en el dibujo son proyecciones en z del blanco. Las subdivisiones a , b y c son utilizadas en el cálculo del $g(r)$, mientras que las subdivisiones 2, 4, 6 y 8 que aparecen en la sección 1 se utilizan para calcular el CNA. Todas las subdivisiones tienen un largo $d_z = 10.83 \text{ \AA}$.

cilindro denominado sección 0, tiene un radio de 14 Å; la sección 1 (cilindro hueco) tiene un radio interno de 14 Å y externo de 24 Å y finalmente la sección 2, también un cilindro hueco, tiene un radio interno de 24 Å y externo 34 Å. Estas secciones fueron a su vez subdivididas a lo largo del eje z para calcular el $g(r)$ y el CNA. Para calcular el $g(r)$ se extrajeron 3 subdivisiones; a , b y c de la figura 5.2. Para calcular el CNA se extrajeron las subdivisiones 2, 4, 6 y 8 de la figura 5.2. De este modo la nomenclatura utilizada para referirse a la zona analizada es como se explica en el siguiente ejemplo, la sección 0.a retorna de la sección 0 la subdivisión a , o bien, la sección 1.4 retorna de la sección 1 la subdivisión 4.

Todas las divisiones del blanco fueron elegidas de acuerdo a la fenomenología que se observa de la simulación al ser visualizada, con el fin de obtener buenos análisis. Por esta razón se muestran algunas instantáneas tomadas de la simulación en distintos instantes de tiempo para las distintas velocidades 5.3, 5.10 y 5.16, para dejar al lector más clara la simulación y el por qué de las divisiones. Las instantáneas están coloreadas según la temperatura de los átomos, desde baja temperatura (azul) a alta temperatura (rojo).

Según las instantáneas, se observa cómo la onda perturbativa además de la propagación que se genera en el eje z , experimenta a través del plano xy una propagación radial. Por esta razón es que para el análisis de la temperatura se utilizaron las secciones. Cada sección a su vez, y sólo para el análisis de temperatura, se dividió transversalmente en 48 partes iguales a lo largo del eje z , con el fin de hacer un análisis local de la temperatura, logrando además un perfil de temperaturas en distintos instantes de tiempo.

Basados en las instantáneas y debido a la fenomenología observada, se cuantificó la temperatura, el $g(r)$ y el CNA. La temperatura se utilizó para rastrear el lugar donde se encuentra el frente de onda. El $g(r)$, por su parte, fue utilizado para hacer

un seguimiento de la estructura en diferentes zonas del blanco, con el fin de observar cambios de fase en la estructura de éstas. El CNA fue utilizado para cuantificar el porcentaje de diferentes estructuras cristalinas coexistiendo producto del impacto en determinadas zonas.

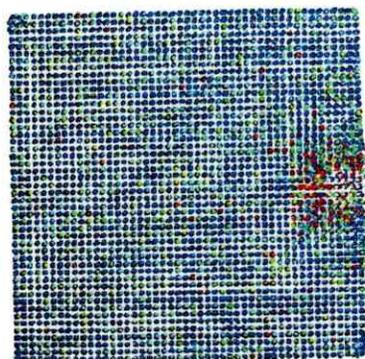
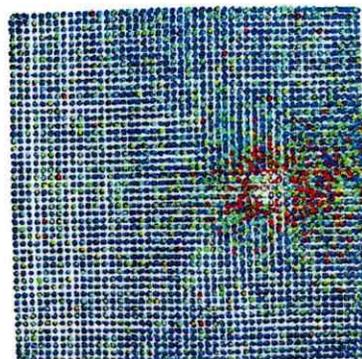
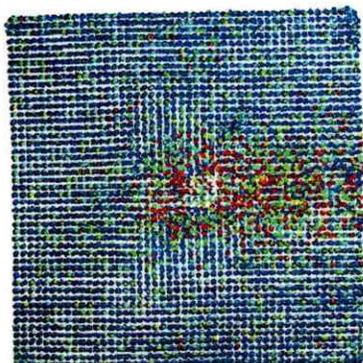
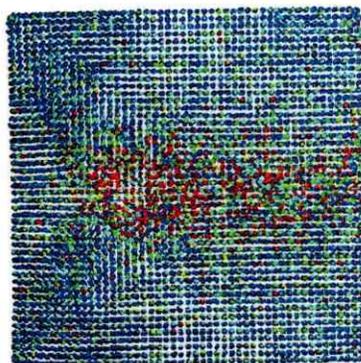
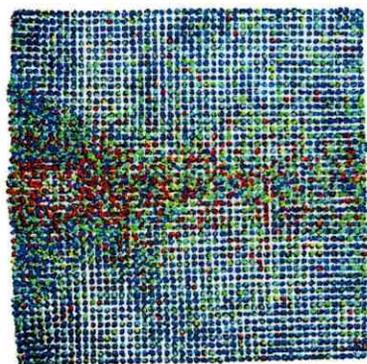
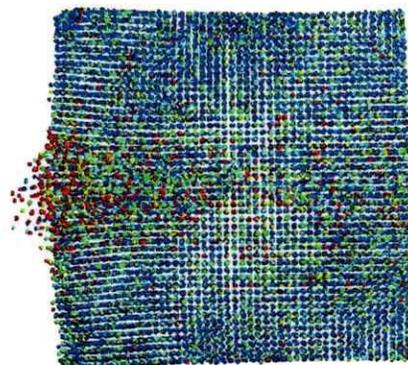
En general, al paso del proyectil la muestra se va fundiendo localmente. Luego del paso del proyectil, se pueden distinguir dos regímenes sobre el comportamiento del blanco: 1) para ciertas velocidades, en particular 1.5 y 3.0 Km/s, la muestra vuelve a su estructura FCC inicial, pero con una temperatura más elevada y dislocaciones de planos, y 2) para velocidades iguales o mayores a 5.0 Km/s, el proyectil forma un agujero en el blanco y a pesar de que los átomos logran reagruparse, el blanco no logra volver a su estructura FCC inicial, quedando en un gran porcentaje del blanco en estado amorfo.

■ Proyectil con velocidad de 1.5 Km/s

Para visualizar la fenomenología del impacto de proyectil sobre el blanco de cobre son presentadas fotos instantáneas, ver figura 5.3, en diferentes tiempos de la simulación. En éstas se observa, a los 1.2 ps, que el proyectil impacta el blanco produciendo un incremento de la temperatura en la zona de impacto. Luego el proyectil continúa avanzando a través del blanco produciendo adicionalmente al incremento de la temperatura local (en los alrededores del proyectil) una estela de material perturbado, que se percibe por la temperatura con la cual queda esta estela. Se observan, más claramente de los 4.8 ps en adelante, dislocaciones de planos. Cuando el proyectil comienza a abandonar el blanco, a los 8.4 ps, algunos átomos del blanco son expulsados. En este mismo tiempo, la zona donde el proyectil impacta (llamaremos zona de impacto), comienza a ordenarse. Transcurridos un tiempo mayor, específicamente a los 15 ps, la zona por donde el proyectil abandona el blanco (llamaremos zona posterior)

se ve desordenada. Finalmente, a los 28.2 ps, se observa que toda la zona que ha sido perturbada por el proyectil se ordena, dando visualmente la impresión que lo hace a su estructura inicial, pero con dislocaciones de planos. En general, se observa que el proyectil perturba una parte del blanco, pues las zonas más alejadas por donde pasa el proyectil no presentan un incremento en las temperaturas y tampoco se ve desorden configuracional en ellas.

Con el fin de cuantificar lo observado en las instantáneas, se analizó la temperatura, el $g(r)$ y finalmente el CNA en diferentes zonas que serán especificadas en cada caso. Los perfiles de temperatura en distintos instantes de tiempo se muestran en las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 que corresponden a las secciones 0, 1 y 2, respectivamente. En general se puede observar cómo el frente avanza a través del eje z en el mismo sentido que avanza el proyectil, esto es más evidente en la sección 0 pues en las gráficas se observan claramente peaks, no así en las secciones 1 y 2. En la sección 0, figura 5.4, se observa un máximo de temperatura cercano a 1760 K a los 3.6 ps. Al transcurrir el tiempo, específicamente a los 28.2 ps, se observa un equilibrio térmico cercano a los 450 K. Si bien no se aprecian peaks en las regiones 1 y 2, ver figuras 5.5 y 5.6 respectivamente, la información de que existe una perturbación llega de todas formas radialmente y puede ser visto por el incremento en la temperatura. En la sección 1, a los 1.2 ps, en el mismo tiempo en que se aprecia un frente en la sección 0, aparece un sutil peak cercano a los 400 K pero más adelante en el eje z (recordar que el proyectil avanza con velocidad $v_z = -1.5$ Km/s). Esto sugiere que no se ha producido una onda de choque, ya que la información de que existe una perturbación ha llegado antes. Esta sección alcanza una temperatura máxima cercana a los 600 K y luego de un tiempo alcanza el equilibrio térmico de 450 K. Finalmente la sección 2 alcanza una temperatura máxima cercana a los 500 K

(a) $t = 1.2$ ps(b) $t = 2.4$ ps(c) $t = 3.6$ ps(d) $t = 4.8$ ps(e) $t = 6$ ps(f) $t = 8.4$ ps

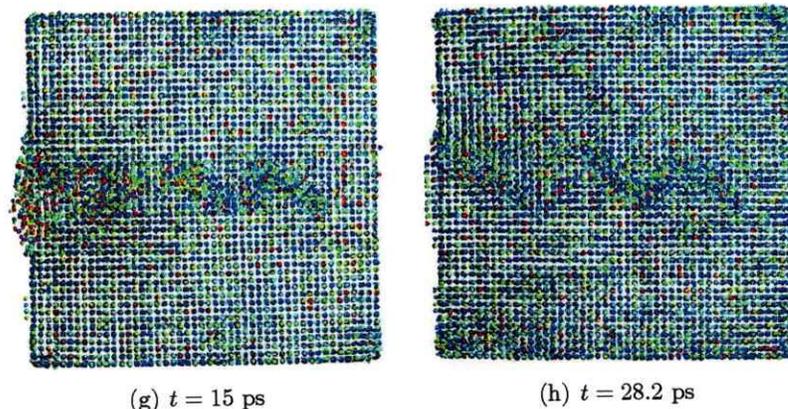


Figura 5.3: Instantáneas del impacto de proyectil a 1.5 Km/s sobre un blanco de cobre, en distintos instantes de tiempo. Los colores son asignados de acuerdo a la temperatura de los átomos, desde baja temperatura (azul) hasta alta temperatura (rojo).

y transcurridos 28.2 ps todavía no alcanza un equilibrio térmico, pues la zona de impacto queda con 400 K aproximadamente y la zona posterior con 500 K. El análisis estructural de la muestra se realizó por medio de la función de distribución de pares, $g(r)$ (mayor detalle en sección 2.6), en las secciones 0.a, 0.b, 0.c y 1.a, como lo muestra la figura 5.7a, b, c y d, respectivamente. En los gráficos 5.7a, b y c, se muestra la misma fenomenología pero en distintos tiempos. Inicialmente, todas las secciones tienen estructura FCC (los peaks tienen un ancho finito debido a que inicialmente hay temperatura en el sistema), y luego se funden, como es apreciado en los tiempos 3.3 ps, 6 ps y 8.5 ps para las secciones 0.a, 0.b y 0.c, respectivamente. Finalmente vuelven a tener una estructura FCC pero con mayor temperatura que la inicial. Para la sección 1.a (ver figura 5.7d), el fenómeno es diferente ya que en ninguno de los tiempos la muestra se funde, es decir siempre conserva la estructura FCC inicial pero con mayor temperatura. Para las secciones 1.b y 1.c el resultado es el mismo de la figura 5.7d. El comportamiento estructural de la sección 1 según el $g(r)$

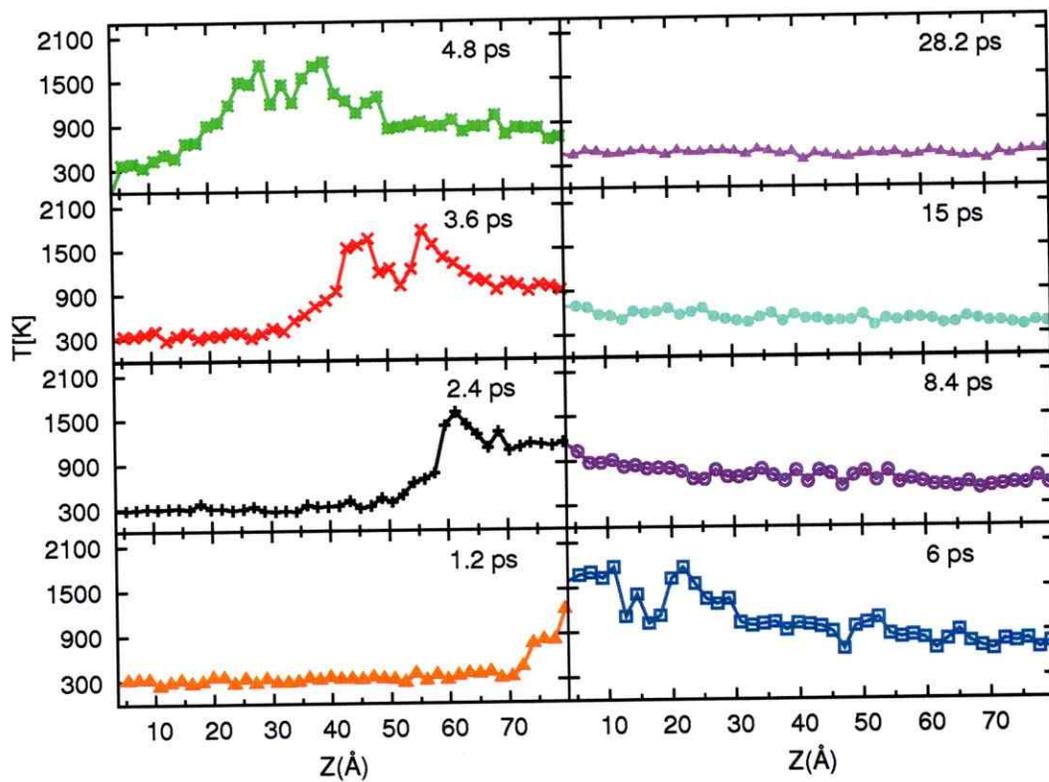


Figura 5.4: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 1.5 Km/s avanza por la sección 0 del blanco de cobre.

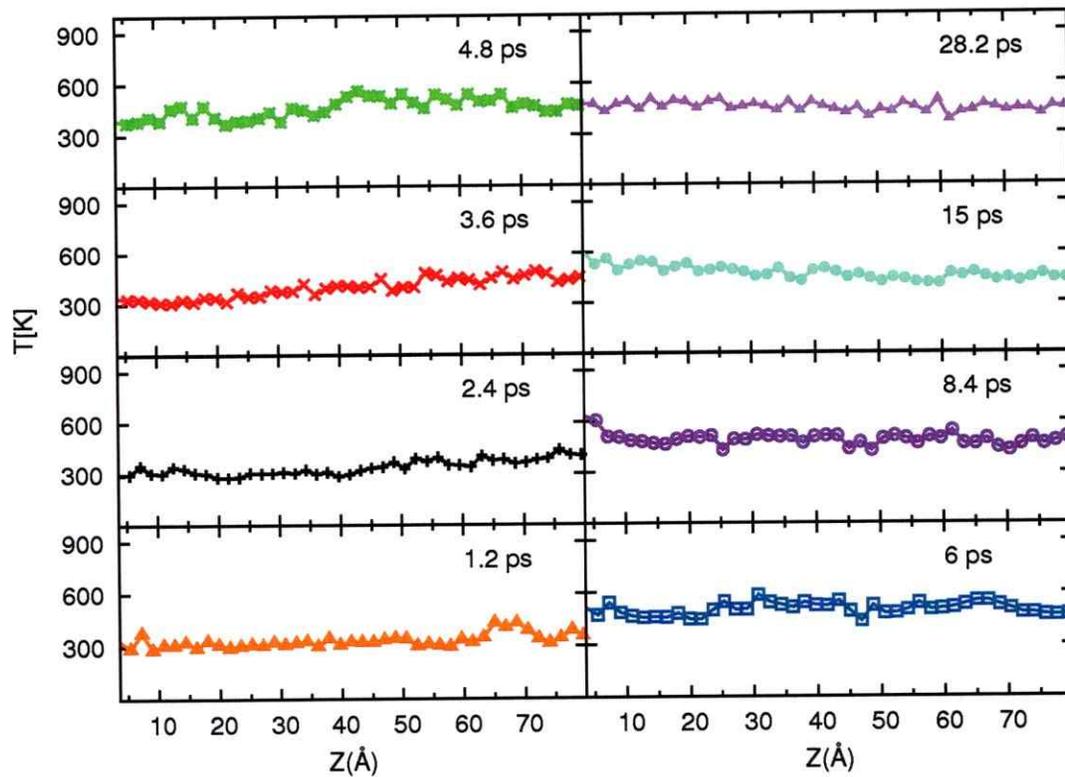


Figura 5.5: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 1.5 Km/s avanza por la sección 1 del blanco de cobre.

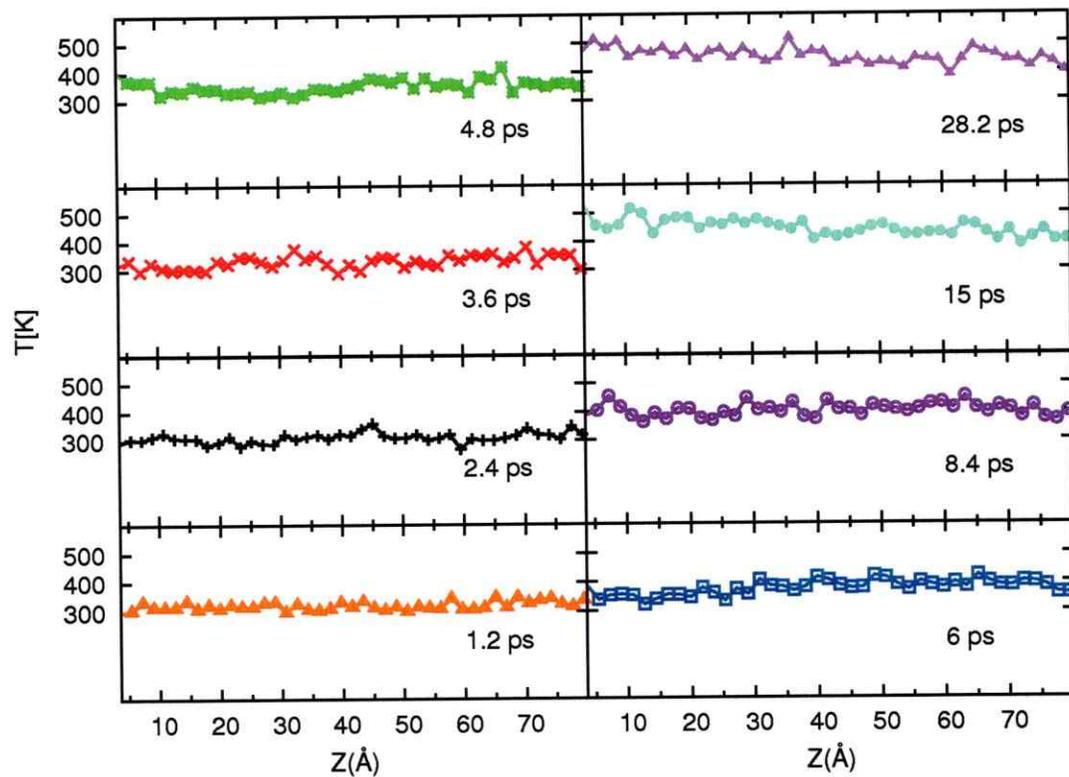


Figura 5.6: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 1.5 Km/s avanza por la sección 2 del blanco de cobre.

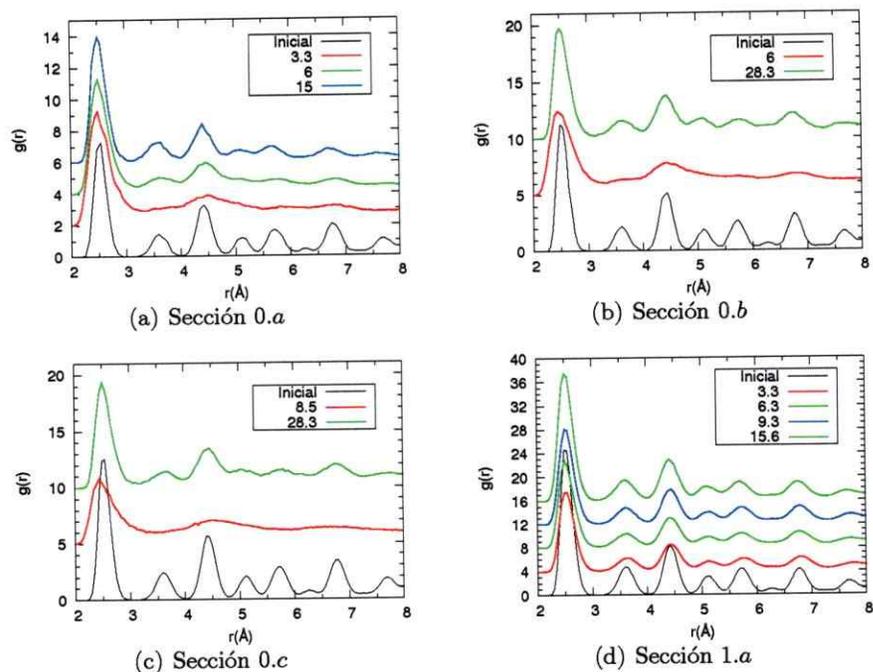


Figura 5.7: Muestra la función de distribución de pares en el tiempo sobre cuatro secciones del blanco, para la simulación de impacto de proyectil a 1.5 Km/s sobre el blanco de cobre. Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad (véanse los recuadros en ps).

marca un precedente de lo que pasa en la sección 2, ya que las temperaturas alcanzadas no superan los 500 K. Por lo tanto se puede decir que la sección 2 en ningún momento perderá su estructura FCC, debido a que la perturbación no llega con la energía necesaria para romper su estructura cristalina.

Producto de la presión ejercida por el proyectil durante su paso, esta causa transformaciones estructurales en el material, que se traducen en la coexistencia de diferentes estructuras cristalinas. Ello se puede observar en las dislocaciones de planos que se ven en la figura 5.3. Para cuantificar este efecto usamos el CNA (mayor información en sección 2.6) calculando el porcentaje de los átomos con estructura cristalina FCC, HCP, BCC e icosaedro, cuya representación es a

través de los índices 1421, 1422, 1444 y 1666 y finalmente 1555, respectivamente (note que los átomos con estructura BCC una parte de ellos tienen índice 1444 y la otra parte 1666). También fueron calculados los átomos con porcentajes de estructuras no cristalinas representados por los índices 1311 y 1211.

El CNA fue calculado en las secciones 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.4, 1.6 y 1.8, cuyos resultados se muestran en las figuras 5.8 y 5.9 correspondientes a las secciones 0 y 1. Los gráficos muestran el porcentaje de átomos que tienen estructura cristalina FCC y HCP, ya que no se encontraron otras. Por supuesto, se observaron también porcentajes de estructuras no cristalinas, las cuales no fueron representados en el gráfico, pero se debe considerar como la diferencia entre el 100% y la suma de los porcentajes de HCP y FCC.

En la figura 5.8, todas las subdivisiones presentan la formación de estructuras HCP, comenzando en la sección 0.2, ver figura 5.8a, a los 1 ps. Las demás subdivisiones lo hacen en tiempos posteriores. Los máximos porcentajes de HCP alcanzados en cada subdivisión son, 10% en la sección 0.2 y 15% en las secciones 1.4, 1.6 y 1.8. En todas las subdivisiones el mínimo porcentaje de FCC es del 5%, siendo un porcentaje elevado el de estructuras no cristalinas en esos tiempos. A los 28 ps, las subdivisiones han vuelto entre un 70% y 80% a su estructura inicial FCC, quedando un 10% de estructuras HCP en las secciones 0.4, 0.6 y 0.8. Esto último refleja las dislocaciones de planos observadas a los 28 ps en la última instantánea de la figura 5.3.

En la sección 1.2, cerca de los 2 ps, se forman en muy bajo porcentaje estructuras HCP, pero en mayor cantidad estructuras no cristalinas, con un porcentaje cercano al 20%. Luego, en la sección 1.4, a los 3.6 ps se forma un porcentaje cercano al 3.5% de estructuras HCP, el cual se va incrementando a medida que avanza la perturbación por la sección 1, llegando a valores del 8% y 14% en las

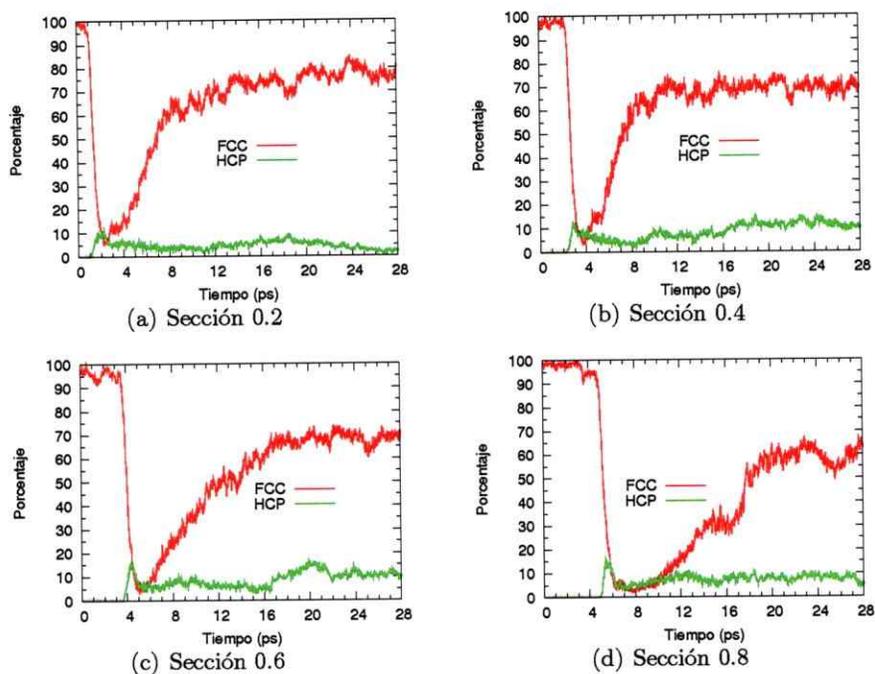


Figura 5.8: Muestra el análisis de vecinos comunes para distintas subdivisiones de la sección 0 en función del tiempo, para la simulación de impacto de proyectil a 1.5 Km/s sobre el blanco de cobre.

secciones 1.6 y 1.8 respectivamente. Es interesante ver cómo durante el tiempo siguiente un pequeño porcentaje fluctúa entre FCC y la forma no cristalina en todas las secciones investigadas.

■ Proyectil con velocidad de 3.0 Km/s

Para visualizar la fenomenología del impacto de proyectil con velocidad de 3.0 Km/s sobre el blanco de cobre son presentadas fotos instantáneas, ver figura 5.10, en diferentes tiempos de la simulación. En éstas se observa la fenomenología como es descrita a continuación. Inicialmente el blanco tiene una forma cristalina, después que el proyectil ha impactado el blanco continúa avanzando a través de éste produciendo el incremento de la temperatura local (en los alrededores del proyectil, esto queda más claro en la vista frontal a los 1.2 ps).

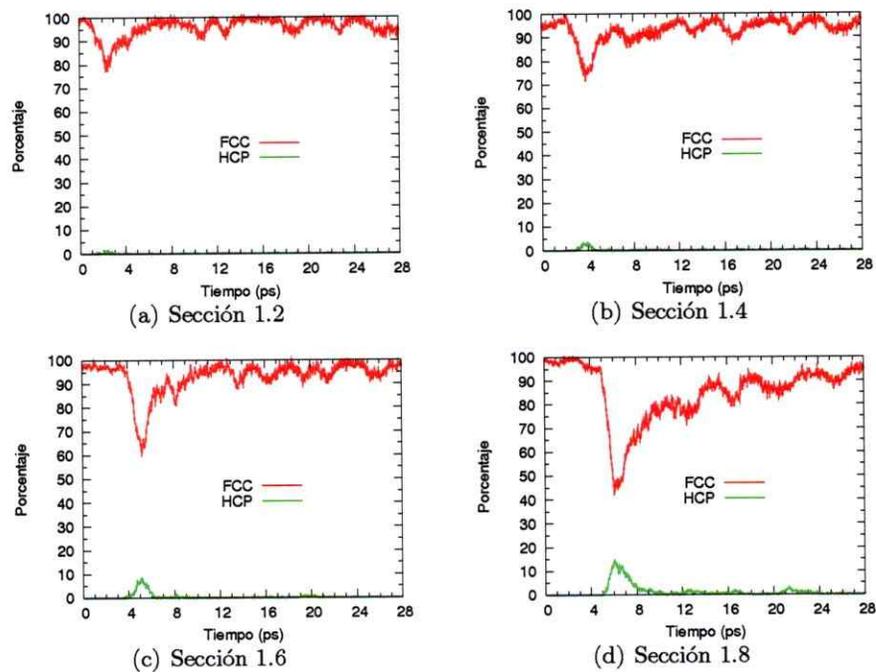
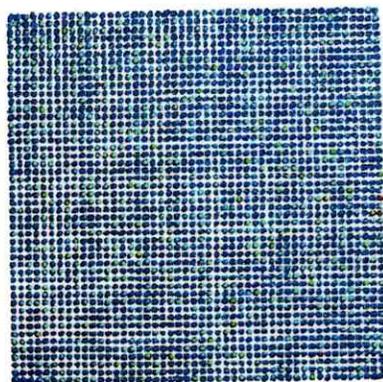
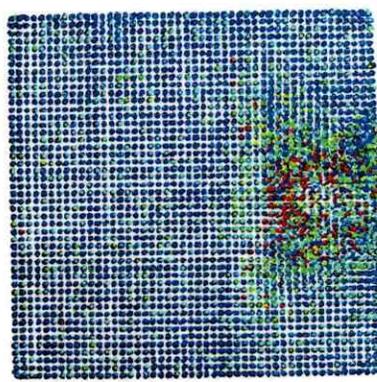
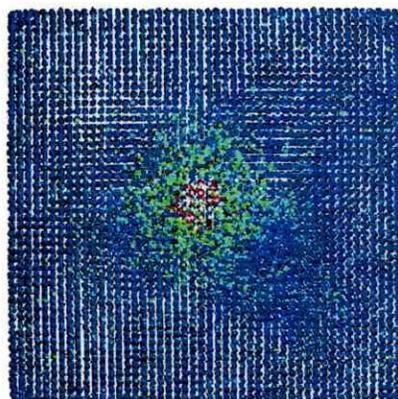
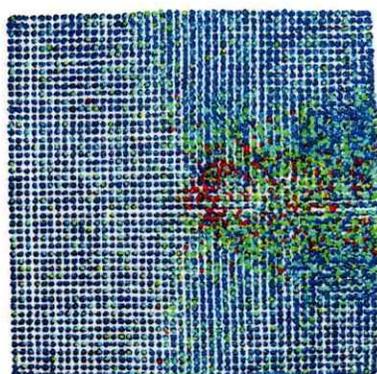
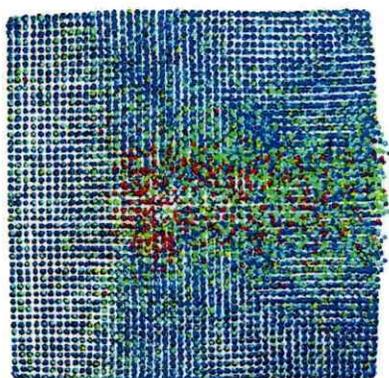
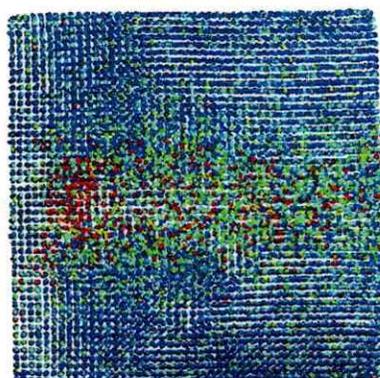


Figura 5.9: Muestra el análisis de vecinos comunes para distintas subdivisiones de la sección 1 en función del tiempo, para la simulación de impacto de proyectil a 1.5 Km/s sobre el blanco de cobre.

Una estela de material perturbado va quedando en el camino luego del paso del proyectil, la que se puede rastrear por medio de la temperatura y el desorden estructural con la cual queda esta estela. Se observan también dislocaciones de planos. Se puede observar que el volumen que abarca la perturbación producida por el proyectil, es mucho más grande que en el caso anterior (velocidad de proyectil de 1.5 Km/s). Cuando el proyectil abandona el blanco algunos átomos de éste son expulsados. Posteriormente, la zona de impacto comienza a ordenarse observándose una estructura cristalina a los 13.8 ps, no así la zona posterior (que puede ser mejor observada desde la vista posterior mostrada en la figura 5.10 a los 15 ps). Finalmente, a los 24.9 ps, se observa que toda la zona que ha sido perturbada por el proyectil se ordena, dando visualmente la impresión que lo hace a su estructura inicial, pero con dislocaciones de planos.

Con el fin de cuantificar lo observado en las instantáneas, se analizó la temperatura, el $g(r)$ y finalmente el CNA en diferentes zonas que serán especificadas en cada caso. Los perfiles de temperatura (utilizados para localizar el frente de onda) para el proyectil con velocidad de 3.0 Km/s en distintos instantes de tiempo se muestran en las figuras 5.11, 5.12 y 5.13. En la figura 5.11, que corresponde a la sección 0, se aprecia un peak definido que viaja en el sentido del proyectil a medida que pasa el tiempo. Esta sección alcanza temperaturas cercanas a los 5500 K en $t = 1.5$ ps; a los 13.8 ps, es decir después de 10 ps en que el proyectil ha abandonado el blanco, la sección no ha alcanzado un equilibrio térmico, como puede ser visto en la figura. En la zona de impacto, sección 0.a, tiene una temperatura cercana a los 550 K, mientras que en la sección 0.c tiene una temperatura de 850 K. Sin embargo, transcurrido un tiempo mayor, en el instante $t = 33.9$ ps, la sección 0 alcanza un equilibrio térmico de 550 K. En la figura 5.12 se graficó el perfil de temperatura de la sección 1, observándose

(a) $t = 0.3$ ps(b) $t = 0.9$ ps(c) $t = 1.2$ ps, vista frontal(d) $t = 1.5$ ps(e) $t = 2.1$ ps(f) $t = 2.7$ ps

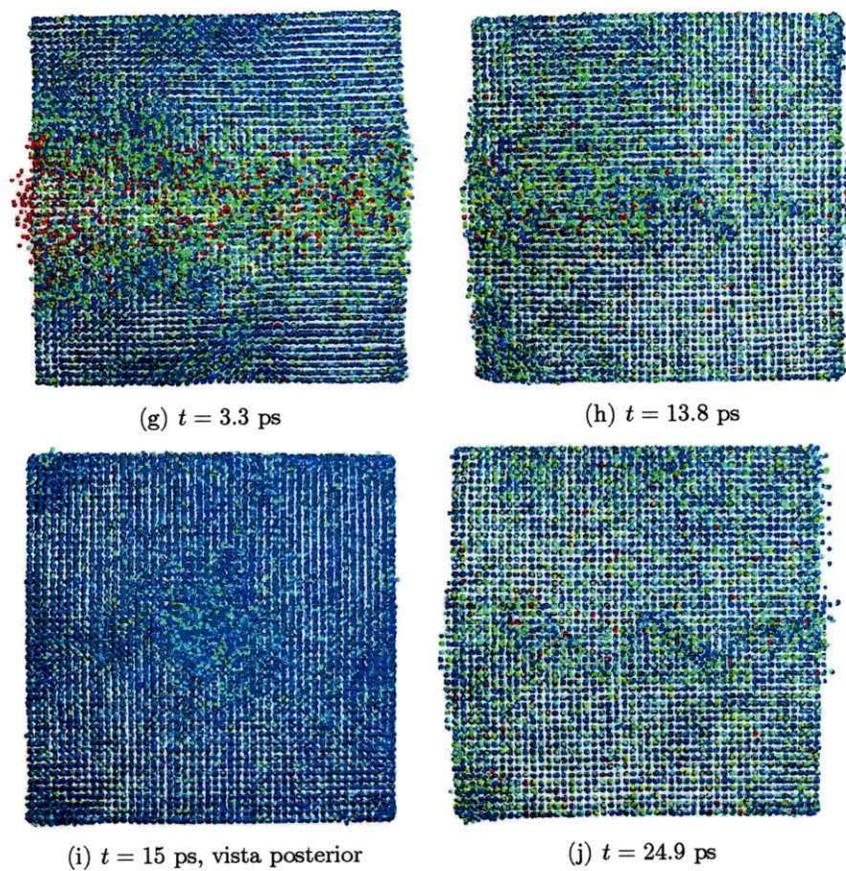


Figura 5.10: Instantáneas del impacto de proyectil a 3.0 Km/s sobre un blanco de cobre, en distintos instantes de tiempo. Todas las vistas son laterales, excepto en las que se especifica. Los colores son asignados de acuerdo a la temperatura de los átomos, desde baja temperatura (azul) hasta alta temperatura (rojo).

también la formación de un frente definido, el cual comienza a notarse a los $t = 0.9$ ps, al igual que en la sección 0, pero con menor intensidad. En esta sección la temperatura alcanza un valor máximo de 1000 K en $t = 3.3$ ps. Al final, en $t = 33.9$ ps la sección alcanza un equilibrio térmico de 550 K. Finalmente, en la figura 5.13, se muestra el perfil de temperatura de la sección 2. En éste se observa que a los 0.9 ps comienza un frente con un peak de 500 K, pero que se disuelve en el tiempo. A los 33.9 ps, se observan pequeñas diferencias entre las temperaturas a lo largo de z , con 500 K entre las secciones 2.1-2.4, mientras que entre las secciones 2.5 en adelante la temperatura es cercana a los 550 K. Para observar si existen cambios en la estructura del blanco se realizó el $g(r)$ en diferentes zonas. En la figura 5.14 se muestra el $g(r)$, calculada sobre las secciones 0.a y 0.c. En ambas secciones se observa la forma cristalina FCC inicial del blanco, con peaks bien definidos. Luego, a los $t = 2.1$ ps, se observa de la figura 5.14b que la sección 0.c continúa con estructura FCC, mientras que la sección 0.a ya la ha perdido. Esto se debe a que el frente de ondas primero pasa por la sección 0.a, como el perfil de temperatura muestra en la figura 5.11. En ambas secciones se funde el material, pero en diferentes tiempos. Luego a los 10.2 ps, en la sección 0.a comienzan a formarse peaks, señal inequívoca del reestablecimiento de la cristalinidad, mientras que en la sección 0.c la muestra continúa fundida. Finalmente, a los 29.6 ps, en ambas secciones comienzan a formarse peaks que corresponden a una estructura cristalina con cierto desorden.

Las dislocaciones observadas en la figura 5.10, sugieren un cambio estructural en algunas zonas, lo que implica una coexistencia de diferentes estructuras cristalinas. Para cuantificar este hecho, se calculó el CNA en las secciones 1.2, 1.4, 1.6 y 1.8 del blanco. Se calcularon los porcentajes de átomos con

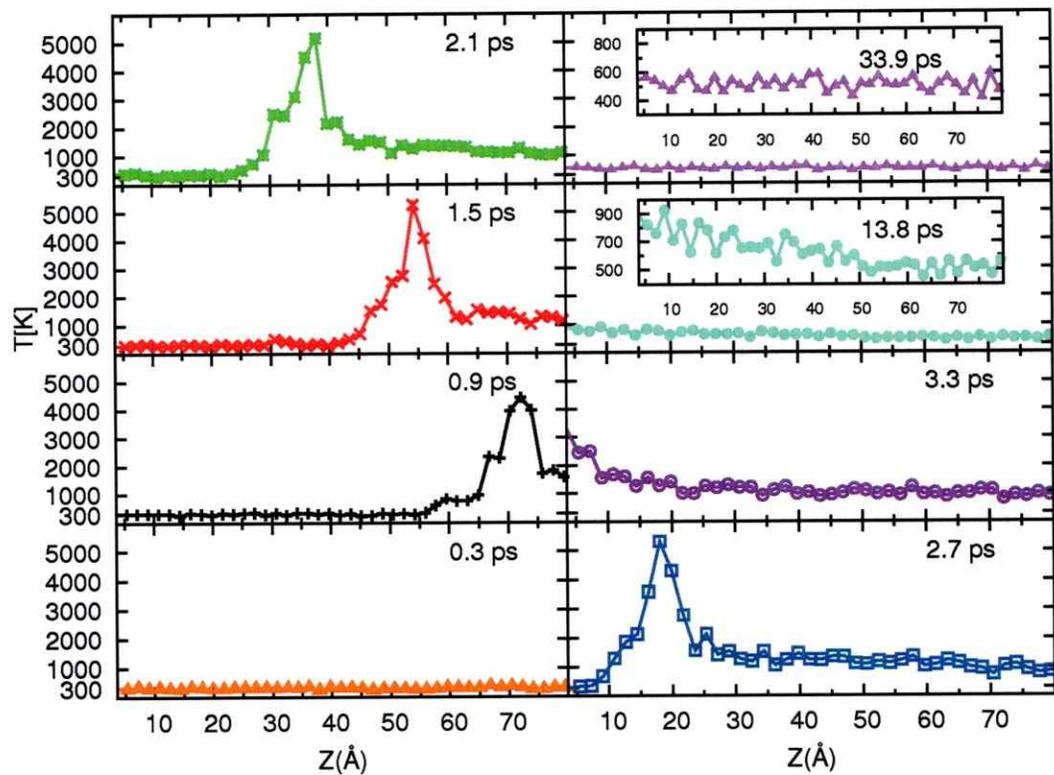


Figura 5.11: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 3.0 Km/s avanza por la sección 0 del blanco de cobre. En los tiempos 13.8 ps y 33.9 ps, los recuadros muestran los gráficos con mejor escala en el eje de la temperatura.

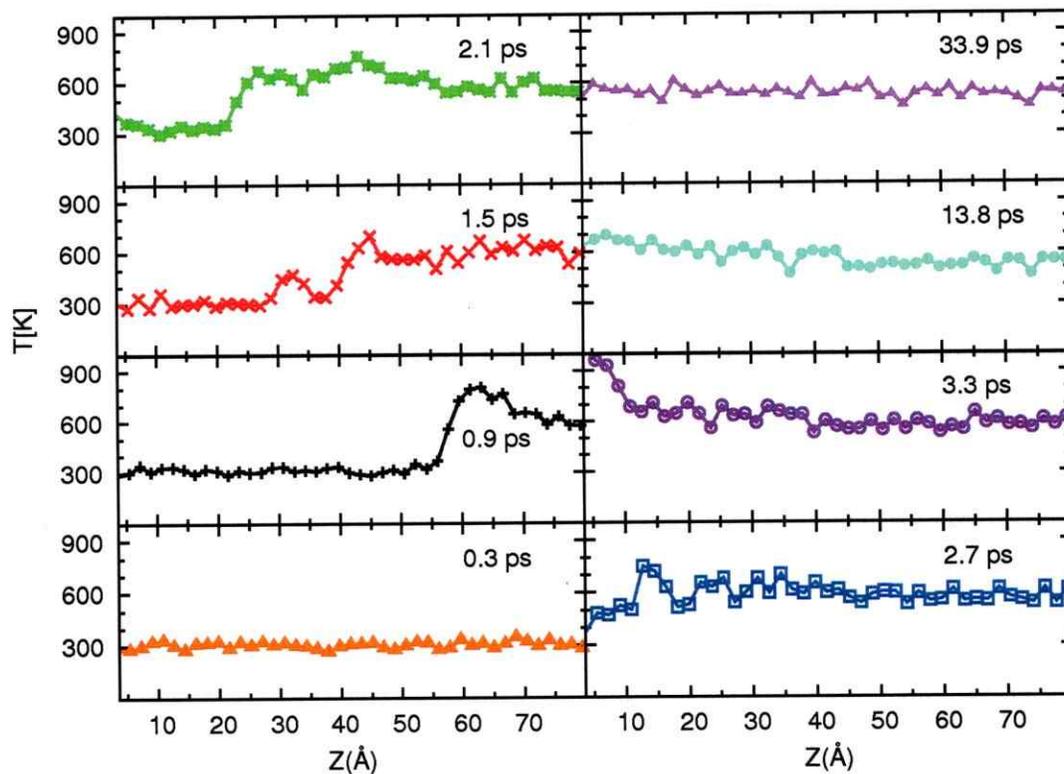


Figura 5.12: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 3.0 Km/s avanza por la sección 1 del blanco de cobre.

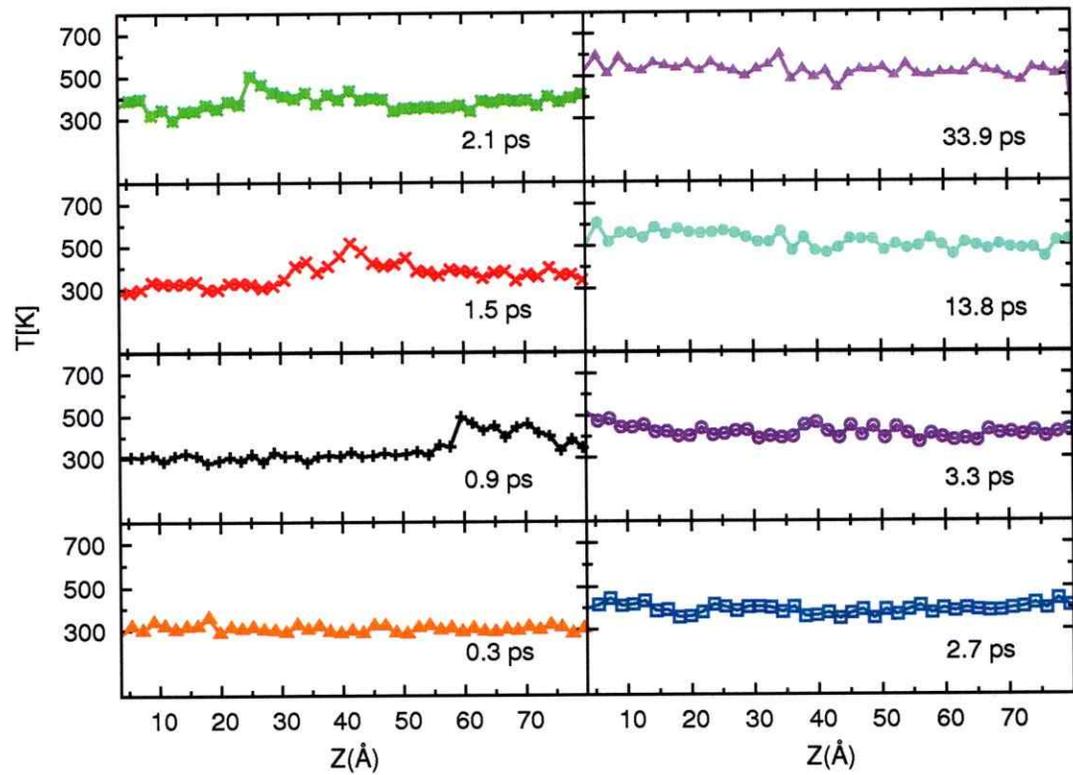


Figura 5.13: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 3.0 Km/s avanza por la sección 2 del blanco de cobre.

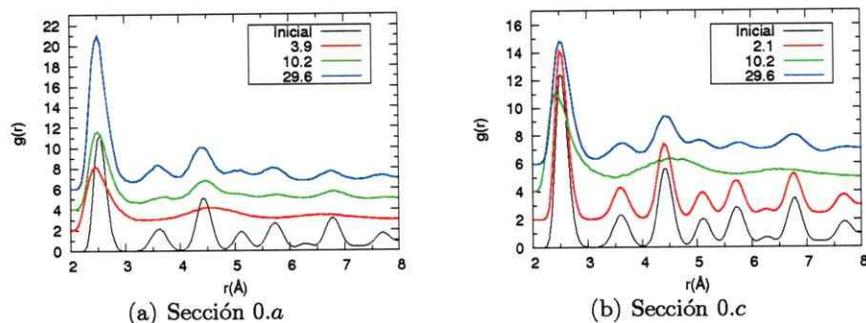


Figura 5.14: Muestra la función de distribución de pares en el tiempo sobre las secciones 0.a y 0.c del blanco, para la simulación de impacto de proyectil a 3.0 Km/s. Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad (véase el recuadro en ps).

estructura cristalina FCC, HCP, BCC e icosaedros, encontrándose solamente las estructuras FCC y HCP. También se encontraron porcentajes de átomos con estructuras no cristalinas. En la figura 5.15 se muestran los gráficos de los porcentajes de estructuras FCC y HCP, de las secciones 1.2, 1.4, 1.6 y 1.8. Como se puede ver en la figura 5.15, todas las secciones presentan un porcentaje de estructura HCP en algún instante de tiempo. Por ejemplo, la sección 1.2 a los 1.5 ps tiene un 10% de su estructura HCP, esto mismo ocurre pero en tiempos posteriores en las demás secciones. En todos estos casos se observa que el cambio a la estructura HCP es momentáneo, siendo en la sección 1.8 considerablemente más prolongada la permanencia de la estructura HCP. En las secciones 1.2 y 1.4 existe un porcentaje máximo del 50% de estructuras no cristalinas. Mientras que en las secciones 1.6 y 1.8 este porcentaje alcanza un máximo de 65% y 80%, respectivamente. Todas las secciones vuelven a la estructura FCC en un gran porcentaje, quedando un menor porcentaje, pero existente, de estructuras no cristalinas.

- Proyectil con velocidad de 5.0 Km/s

Para visualizar la fenomenología del impacto de proyectil con velocidad de

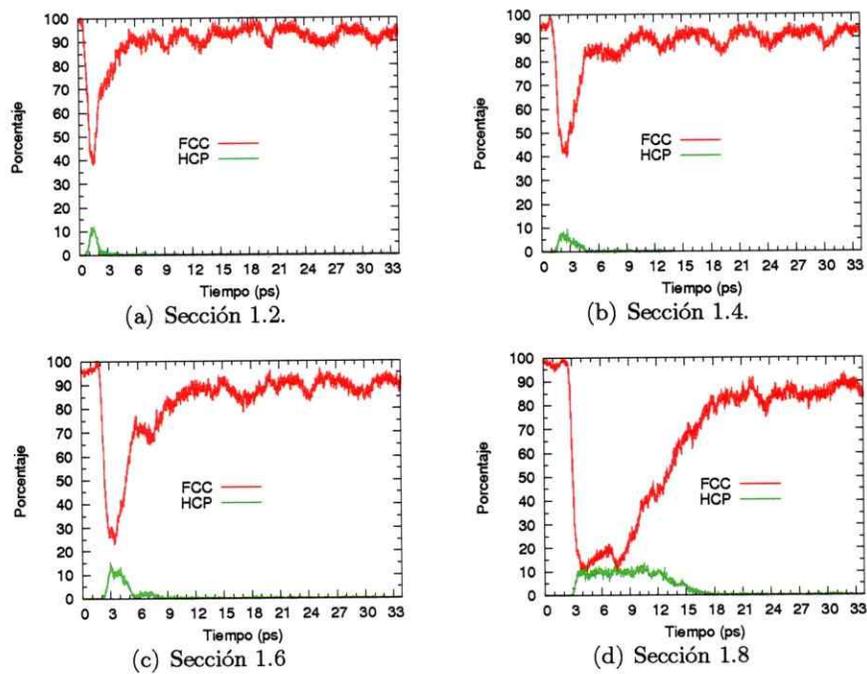
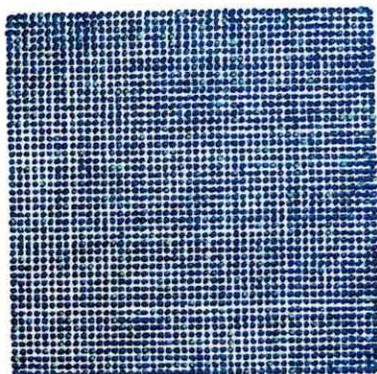
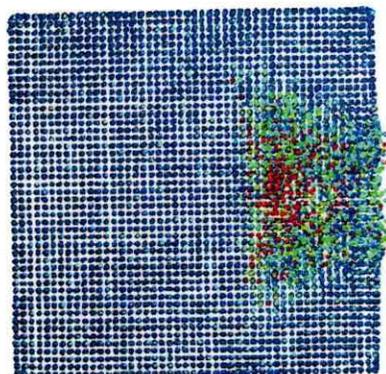
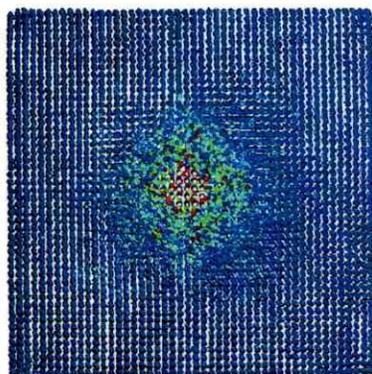
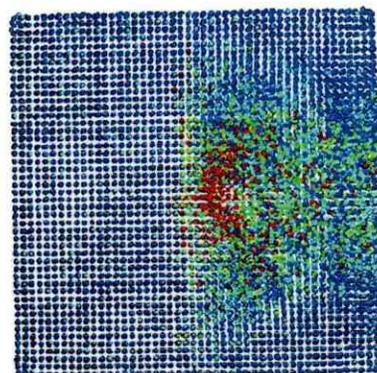
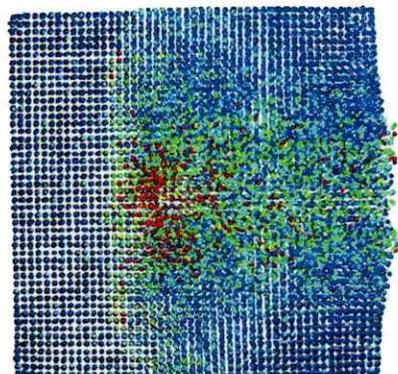
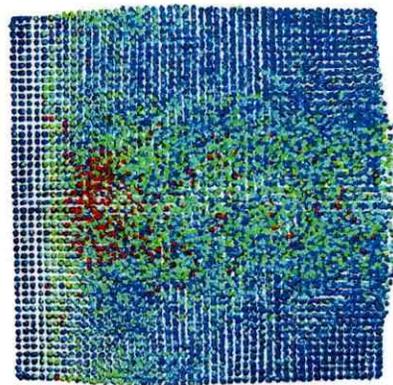
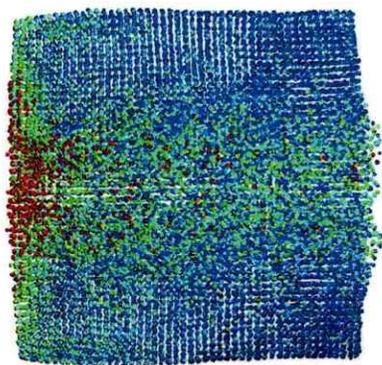
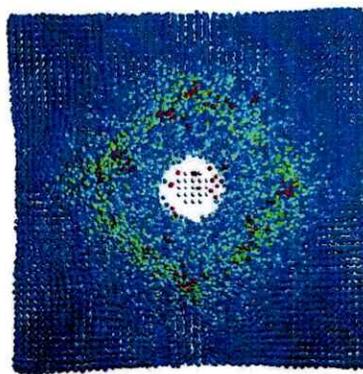
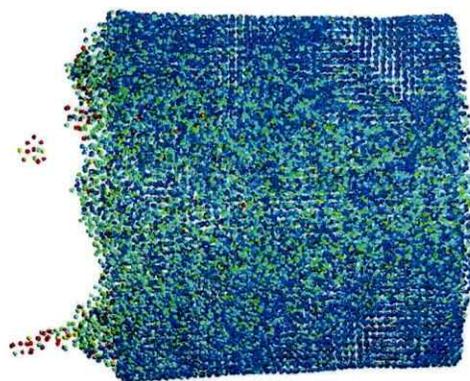
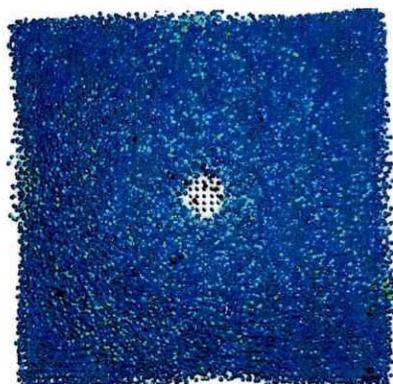
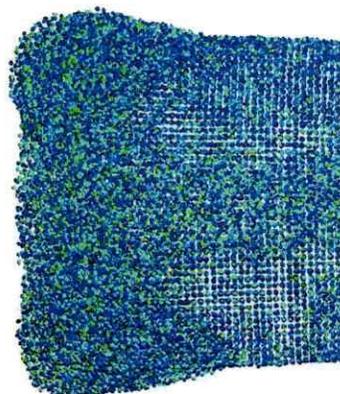


Figura 5.15: Muestra el análisis de vecinos comunes para distintas partes de la sección 1 a través del tiempo, para la simulación de impacto de proyectil a 3.0 Km/s sobre el blanco de cobre.

5.0 Km/s sobre el blanco de cobre son presentadas fotos instantáneas, ver figura 5.16, en diferentes tiempos de la simulación. En éstas se observa la fenomenología como es descrita a continuación. Inicialmente el blanco tiene una forma cristalina. Luego que el proyectil ha impactado el blanco continúa avanzando a través del éste produciendo el incremento de la temperatura local (en los alrededores del proyectil, esto queda más claro en la vista frontal a los 0.6 ps). Una estela de material perturbado va quedando en el camino luego del paso del proyectil, la que se puede rastrear por medio de la temperatura y el desorden estructural con que queda esta estela. Note que la estela inicialmente cubre cerca de un tercio del ancho del blanco (a los 0.6 ps). Se observa que el proyectil forma un frente plano, el cual con el paso del tiempo abarca el ancho completo del blanco. Adicionalmente se observan dislocaciones de planos. Se puede observar que el volumen que abarca la perturbación producida por el proyectil, se va agrandando con el tiempo, hasta contemplar la totalidad del blanco. Cuando el proyectil abandona el blanco varios átomos de éste son expulsados. Note que el proyectil deja un agujero (ver a los 2.8 ps vista posterior del blanco en la figura 5.16) más grande que el ancho del proyectil. La zona posterior queda completamente desordenada e incluso pierde la forma cúbica (ver a los 4.8 ps figura 5.16). El agujero comienza a reducir su radio, es decir los átomos se comienzan a re-agrupar (a los 6.0 ps). Finalmente, se observa en ciertos lugares el reordenamiento de los átomos, pero la zona posterior continúa desordenado el blanco.

Con el fin de cuantificar lo observado en las instantáneas, se analizó la temperatura, el $g(r)$ y finalmente el CNA en diferentes zonas que serán especificadas en cada caso. Los perfiles de temperatura de las secciones 0, 1 y 2 se muestran en las figuras 5.17, 5.18 y 5.19, respectivamente. En estos se observa un peak

(a) $t = 0.12$ ps(b) $t = 0.6$ ps(c) $t = 0.6$ ps, vista frontal(d) $t = 0.9$ ps(e) $t = 1.2$ ps(f) $t = 1.5$ ps

(g) $t = 1.8$ ps(h) $t = 2.8$ ps, vista posterior(i) $t = 3.9$ ps, vista posterior(j) $t = 4.8$ ps(k) $t = 6$ ps, vista posterior(l) $t = 18$ ps

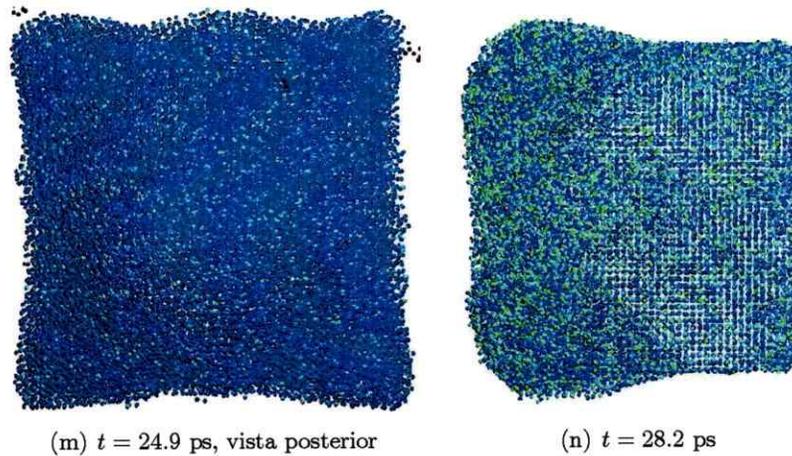


Figura 5.16: Instantáneas del impacto de proyectil a 5.0 Km/s sobre un blanco de cobre, en distintos instantes de tiempo. Todas las vistas son laterales, excepto en las que se especifica. Los colores son asignados de acuerdo a la temperatura de los átomos, desde baja temperatura (azul) hasta alta temperatura (rojo).

bien definido que avanza por el blanco a medida que transcurre el tiempo, indicando el paso del frente de onda. Existe una gran diferencia en la amplitud de temperatura del frente en las diferentes secciones, observándose que a los 1.8 ps hay una temperatura máxima cercana a los 16000 K en la figura 5.17, de 5000 K en la figura 5.18 y 2700 K en la figura 5.19. El forado producido por el paso del proyectil (observado en las instantáneas a los 2.8 ps, 3.9 ps y 6 ps) puede también ser visualizado a los 4.8 ps por el perfil de temperatura de la sección 0. También se observa, a los 28.2 ps, que el forado desaparece. En este tiempo, las secciones 0 y 1 tienen temperaturas entre 750 K y 800 K. Mientras que la sección 2 tiene temperaturas entre 700K y 750 K, por lo tanto ninguna de las tres secciones llega al equilibrio térmico.

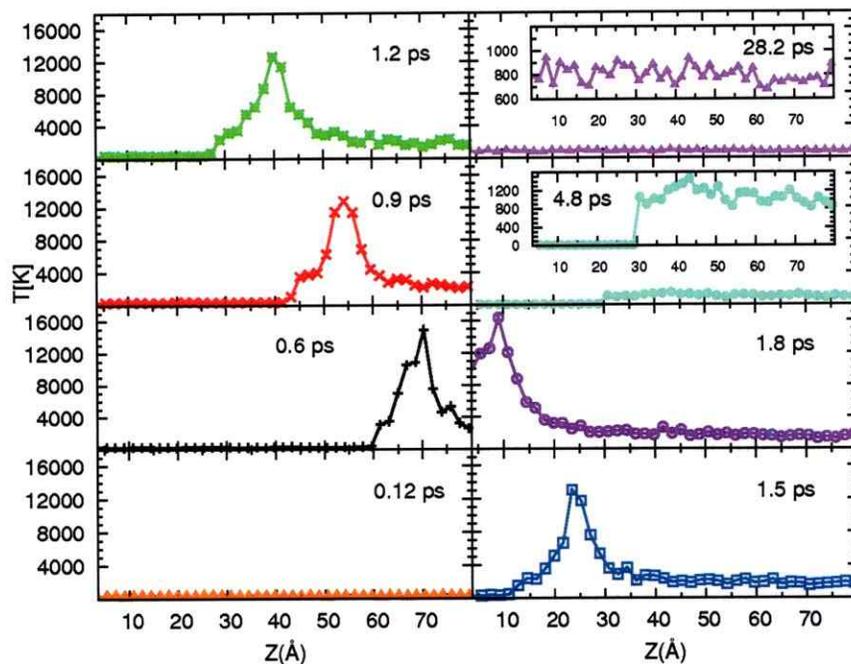


Figura 5.17: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 5.0 Kms avanza por la sección 0 de cobre. En los tiempos 4.8 ps y 28.2 ps, los recuadros muestran los gráficos con mejor escala en el eje de la temperatura.

Para observar si existen cambios en la estructura del blanco se realizó el $g(r)$ en diferentes zonas. Éste fue calculado en las secciones 0.a, 0.b, 0.c, 1.a, 1.b, 1.c y 2.c, ver figura 5.20. Se muestra sólo el resultado de la sección 0.a, debido a que las 7 secciones mencionadas, muestran el mismo comportamiento pero en diferentes tiempos. Como se aprecia inicialmente la estructura de la sección es FCC, luego después del paso de la perturbación se funde y no vuelve más a su estructura original.

Para obtener información sobre la formación de otras estructuras en el blanco, se calculó el CNA en las secciones 1.2, 1.4, 1.6 y 1.8, ver figura 5.21. Para cuan-

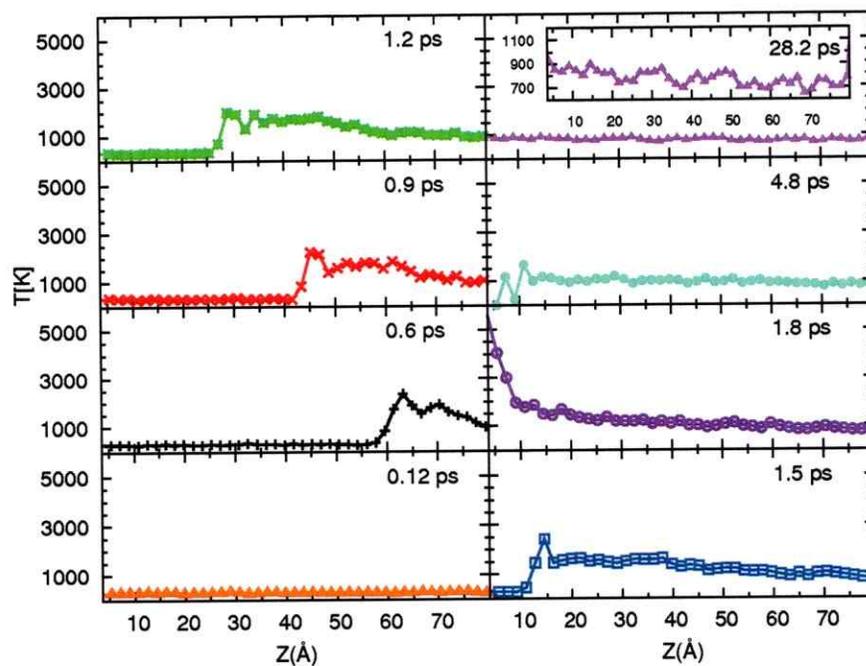


Figura 5.18: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 5.0 Kms avanza por la sección 1 de cobre. En el tiempo de 28.2 ps, el recuadro muestra el gráfico con mejor escala en el eje de la temperatura.

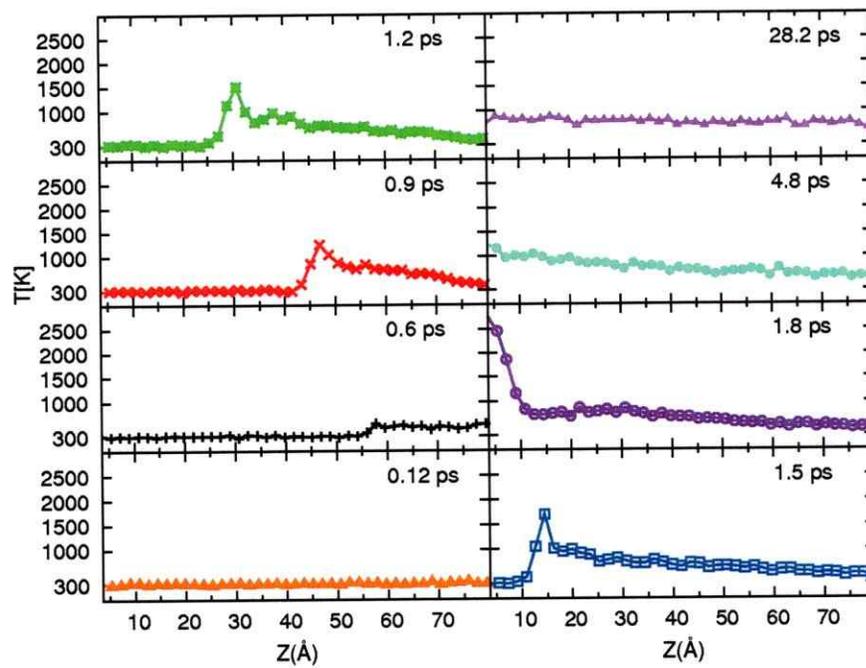


Figura 5.19: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que el proyectil de 5.0 Kms avanza por la sección 2 de cobre.

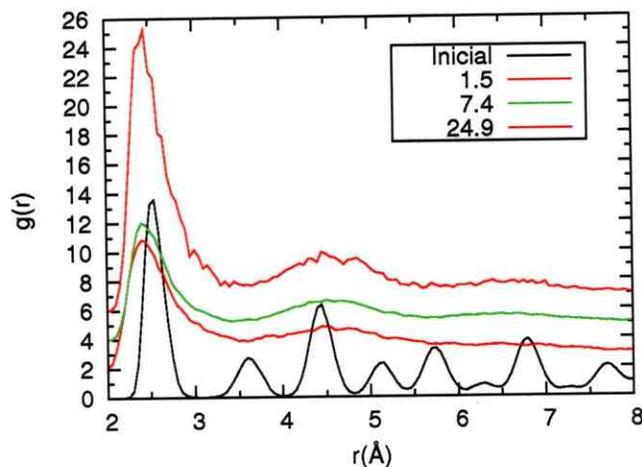


Figura 5.20: Muestra la función de distribución de pares en el tiempo sobre la sección 0.a del blanco, para la simulación de impacto de proyectil a 5.0 Km/s. Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad (véase el recuadro en ps).

tificar el cambio estructural se ha calculado el porcentaje de estructuras FCC, HCP, BCC, icosahedros y otras estructuras no cristalinas. Obteniéndose que en ningún instante de tiempo se forman estructuras BCC ni icosahedros. En la figura 5.21 se muestra el porcentaje de estructuras FCC y HCP, la diferencia que falta para obtener el 100 % es debido a estructuras no cristalinas. Como se puede ver en la figura 5.21, las secciones 1.2, 1.4, 1.6 y 1.8 tienen un porcentaje máximo del 10 % de estructura HCP, en diferentes tiempos. En todos estos casos se observa que el cambio a la estructura HCP permanece en el tiempo. Para las secciones 1.2, 1.4 y 1.6 el porcentaje de estructura HCP disminuye a un 5 %, mientras que para la sección 1.8 permanece hasta el final con un porcentaje del 10 %. Existe un porcentaje máximo de estructuras no cristalinas en las secciones, siendo este porcentaje del 80 %, 85 %, 90 % y 100 % para las secciones 1.2, 1.4, 1.6 y 1.8, respectivamente. En las tres primeras secciones un porcentaje de ellas vuelve a su estructura FCC (55 %, 60 % y 45 % de FCC en

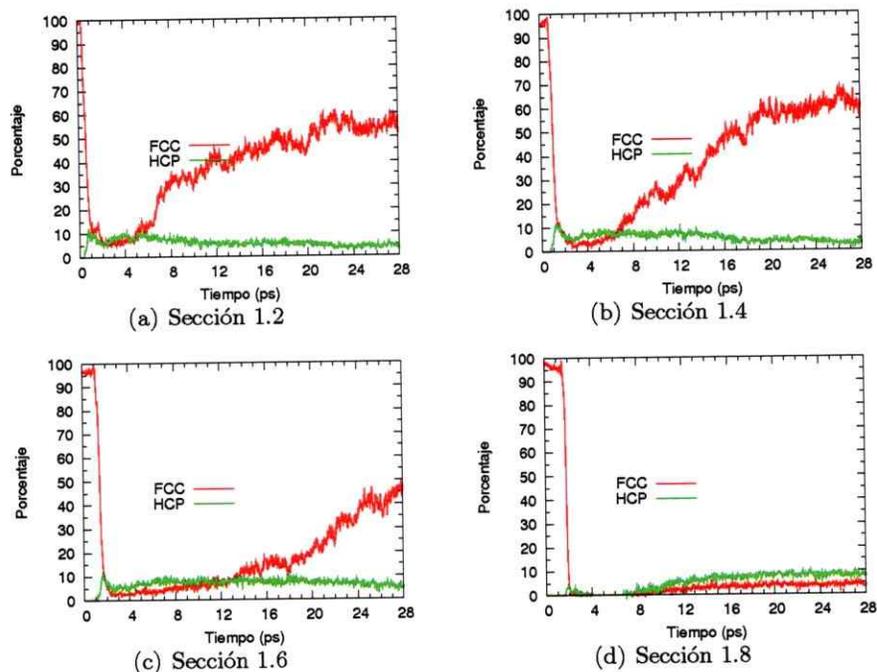


Figura 5.21: Muestra el análisis de vecinos comunes para distintas partes de la sección 1 en función del tiempo, para la simulación de impacto de proyectil a 5.0 Km/s sobre el blanco de cobre.

las secciones 1.2, 1.4 y 1.6, respectivamente), comparable con el porcentaje de estructuras no cristalinas (40 %, 35 % y 50 % para las secciones 1.2, 1.4 y 1.6, respectivamente). Sin embargo, para la sección 1.8 las estructuras FCC y HCP después de los 12 ps se mantienen constantes.

b) Proyectil con velocidad inicial

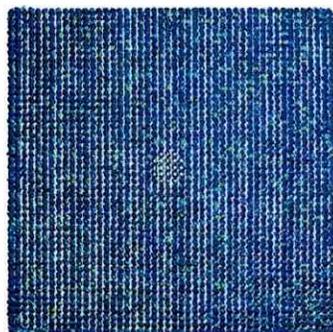
En este caso se modela el mismo sistema de la figura 5.1, pero al proyectil se le asigna una velocidad solo al comienzo de la simulación. El blanco de cobre que está inmóvil tiene una temperatura de 300 K. Aunque realizamos simulaciones con tres velocidades iniciales para el proyectil: 4.0 Km/s (equivalente a 0.04 Å/fs), 5.0 Km/s y 6.0 Km/s, presentaremos en esta tesis sólo el caso correspondiente a la velocidad de 5.0 Km/s. Para el análisis se utilizó el mismo esquema de división

presentado en la figura 5.2.

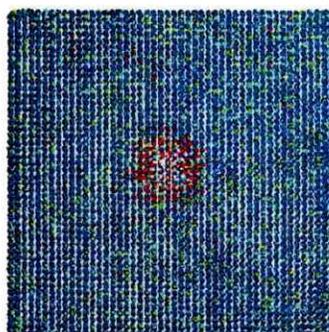
Para visualizar la fenomenología del impacto de proyectil con velocidad inicial de 5.0 Km/s sobre el blanco de cobre son presentadas fotos instantáneas, ver figura 5.22, en diferentes tiempos de la simulación. En éstas se observa la fenomenología como es descrita a continuación. Inicialmente el blanco tiene una forma cristalina. Luego el proyectil impacta al blanco produciendo un incremento de temperatura en la zona de impacto (ver a los 0.3 ps figura 5.22). A partir del impacto se genera un frente que avanza hasta casi un cuarto del ancho del blanco. Este frente se desvanece, no logrando su propagación por todo el blanco. Se observa una estructura desordenada en la zona de impacto (ver $t = 1.5$ ps). Note que el proyectil se ha desintegrado formando parte del blanco. Finalmente, la zona de impacto recupera el orden estructural. Delante de la zona de impacto se forma una capa de átomos, como puede ser vista a los 6.5 ps y 9.9 ps en la figura 5.22. Esto es debido a la incorporación del proyectil al blanco.

Para localizar el frente se realizó el perfil de temperatura en función del tiempo en las secciones 0 y 1, como muestran las figuras 5.23 y 5.24, respectivamente. En ambas secciones se aprecia el momento en que el proyectil impacta el blanco, $t = 0.4$ ps alcanzando temperaturas de 2000 en la figura 5.23 y 800 K en la figura 5.24. En general se puede observar cómo el frente avanza disminuyendo la temperatura en él a través del eje z . Luego del impacto, la temperatura alcanzada por la perturbación no excede los 700 K en ambas secciones. Finalmente, a los 9 ps, la sección 0 aún no alcanza un equilibrio térmico, teniendo la zona de impacto una temperatura cercana a los 380 K, mientras que la zona posterior tiene una temperatura aproximada de 330 K. Algo similar ocurre en la sección 1.

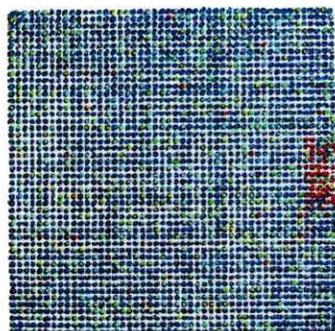
Para ver si existe un cambio de estructura se analizó la sección 0.a, que es la más afectada por el impacto. Se calculó el $g(r)$ y el CNA en esa zona, cuyos resul-



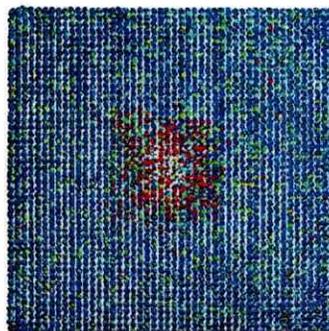
(a) Configuración inicial, vista frontal



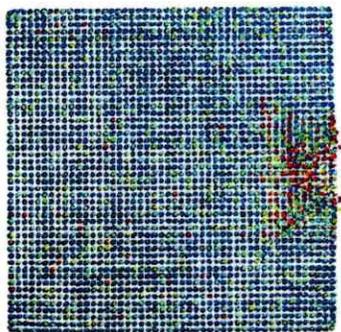
(b) $t = 0.3$ ps, vista frontal



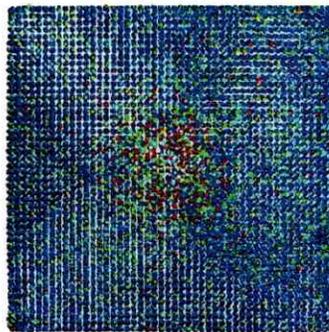
(c) $t = 0.3$ ps, vista lateral



(d) $t = 0.4$ ps, vista frontal



(e) $t = 0.5$ ps, vista lateral



(f) $t = 1.5$ ps, vista frontal

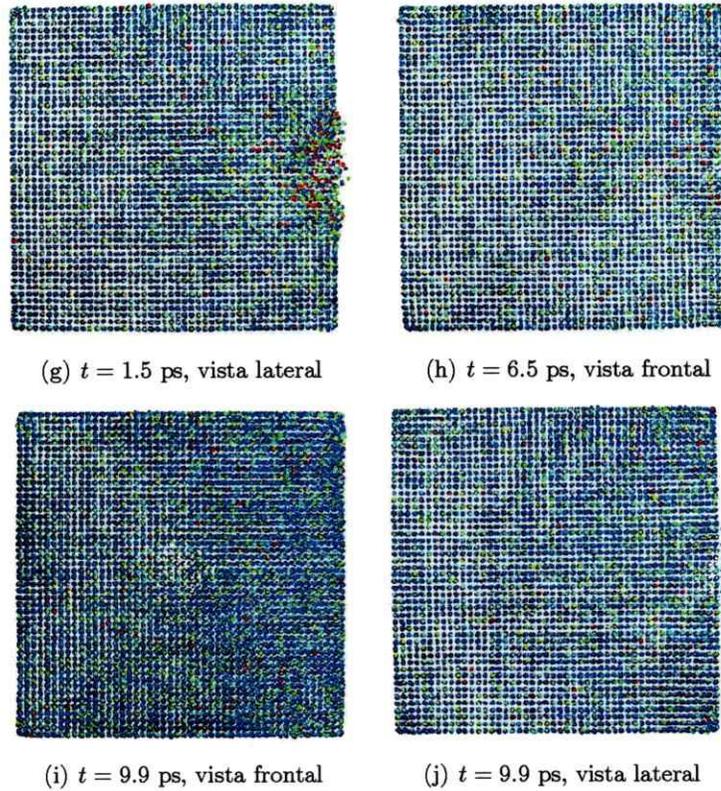


Figura 5.22: Instantáneas del impacto de proyectil con velocidad inicial de 5.0 Km/s sobre un blanco de cobre, en distintos instantes de tiempo. Los colores son asignados de acuerdo a la temperatura de los átomos, desde baja temperatura (azul) hasta alta temperatura (rojo).

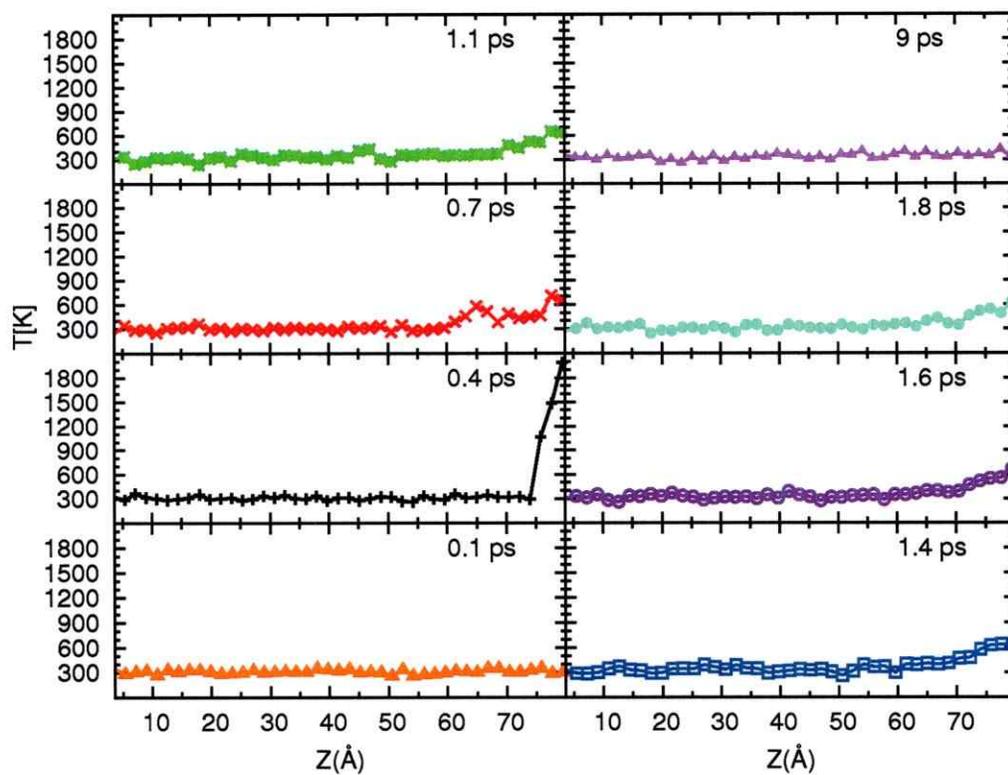


Figura 5.23: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que la perturbación provocada por el proyectil con velocidad inicial de 5.0 Km/s avanza por la sección 0 del blanco de cobre.

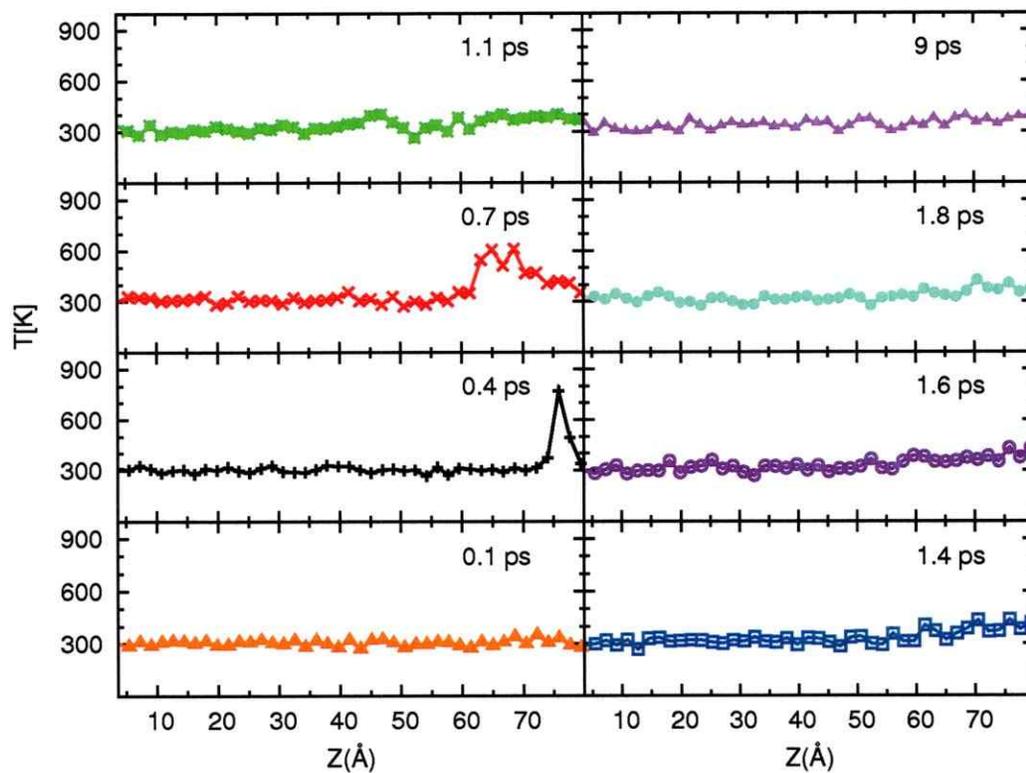


Figura 5.24: Temperatura local a lo largo de la dirección z , en diferentes tiempos a medida que la perturbación provocada por el proyectil con velocidad inicial de 5.0 Km/s avanza por la sección 1 del blanco de cobre.

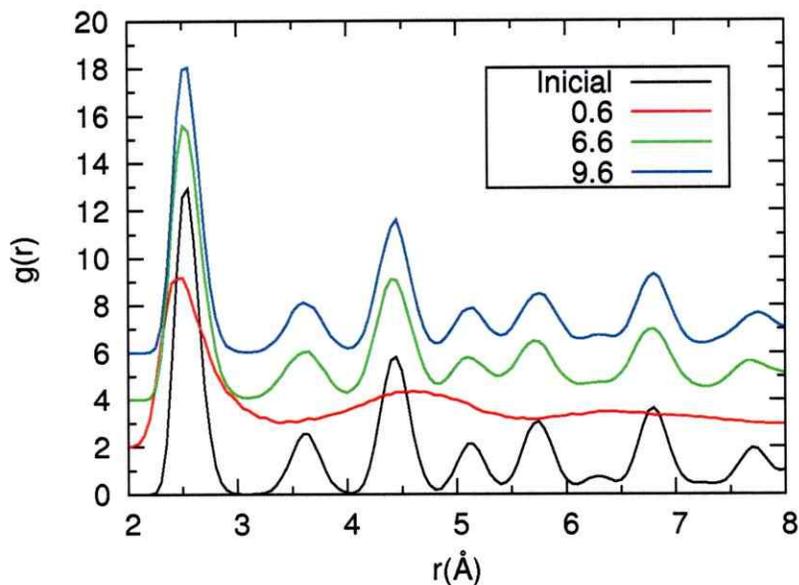


Figura 5.25: Cálculo de la función de distribución de pares en diferentes instantes de tiempo (ver cuadro en ps), sobre la sección 0.a del blanco de cobre. Simulación con velocidad inicial de proyectil de 5.0 Km/s. Las curvas han sido desplazadas para mayor claridad.

tados se muestran en las figuras 5.25 y 5.26, respectivamente. En el $g(r)$ se observa inicialmente una estructura FCC, que luego del impacto del proyectil, cerca de los 0.6 ps, se licúa. Este estado se mantiene durante unos picosegundos. Para finalmente, cerca de los 6.6 ps, volver a su forma cristalina inicial. Nótese que el peak en 6.3 Å comienza a recuperarse recién a los 9.6 ps.

Para establecer si la sección analizada se fundió completamente o parte de ella se transformó en alguna otra fase cristalina, se calculó el CNA, cuyos resultados se muestran en la figura 5.26. Allí podemos observar que cerca de un 7% de los átomos de la sección 0.a pasa de una configuración FCC a HCP. Aún así, hay un gran porcentaje, cercano a un 88%, de estructuras que no corresponden a formas cristalinas comunes. El 7% de estructura HCP se mantiene por 4.5 ps aproximadamente, deca-

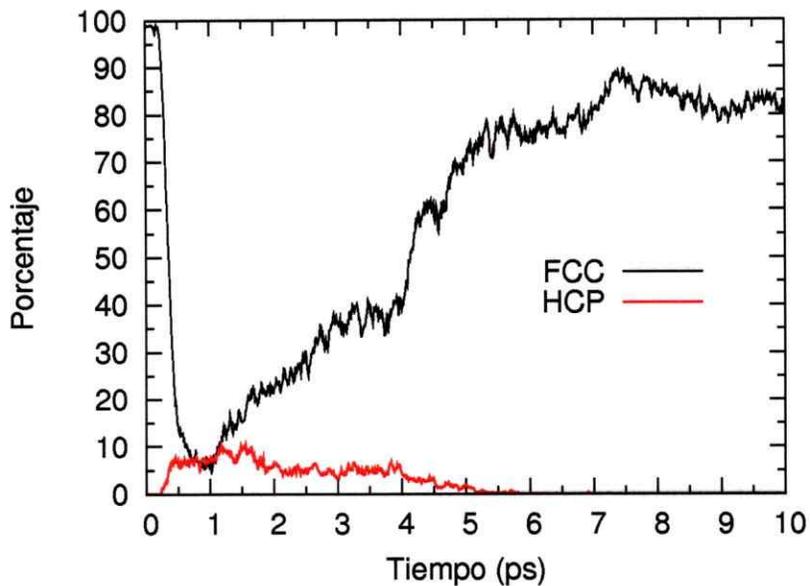


Figura 5.26: Cálculo del análisis de vecinos comunes en diferentes instantes de tiempo, sobre la sección 0.a del blanco de cobre. Simulación con velocidad inicial de proyectil de 5.0 Km/s.

yendo en el tiempo hasta desaparecer. Es interesante notar que la estructura FCC vuelve, como se predice en el cálculo de la función de distribución de pares, pero no completando el 100% de la muestra. Ésto se debe, a que no fueron considerados los átomos del proyectil en el análisis de los vecinos comunes. Estos átomos se funden en la zona de impacto, incorporándose a la estructura del blanco, como se aprecia en las instantáneas tomadas de la simulación, mostradas en la figura 5.22.

5.2.3. Conclusión

En resumen, se ha simulado y analizado el efecto producido por el impacto de un proyectil esférico sobre un blanco de cobre. El impacto fue de dos tipos, (a) con la velocidad del proyectil constante durante toda la simulación y (b) con la velocidad del proyectil asignada al comienzo de la simulación. En el primer tipo de impacto, el proyectil atraviesa el blanco fundiéndolo localmente y provocando dislocaciones mientras avanza por la muestra. En este caso se consideraron 3 velocidades: 1.5 Km/s, 3.0 Km/s y 5.0 Km/s. Para el proyectil con velocidad constante de 1.5 Km/s, se obtuvo que la muestra luego del paso del proyectil se funde localmente dejando una estela de material con mayor temperatura que la inicial y desorden configuracional. Las dislocaciones son medidas a través de cálculos del CNA en las zonas de interés, donde se observa un porcentaje del 14% de átomos con estructura HCP. También es observado un 20% de átomos con estructura no cristalina. Finalmente el blanco recupera su estructura inicial, pero con una temperatura mayor.

Para el proyectil con velocidad constante de 3.0 Km/s, la muestra se funde localmente abarcando un volumen más grande que en el caso anterior. Se observa desorden configuracional y dislocaciones de planos, esto último es cuantificado por el cálculo del CNA, el cual indica que existe un 10% de átomos con estructura HCP. Finalmente el blanco se reordena logrando establecer su estructura inicial, pero con mayor temperatura.

Para el proyectil con velocidad constante de 5.0 Km/s, la muestra se funde localmente, dejando una estela de material desordenado con mayor temperatura que la inicial. En este caso en particular, el proyectil deja un forado en el blanco, el cual desaparece con el tiempo. En este caso la estructura inicial vuelve pero en menor porcentaje, entre un 45% y 65% de las secciones estudiadas.

En el segundo tipo de impacto se ha estudiado el caso en que el proyectil tiene

una velocidad inicial de 5.0 Km/s. En este caso el proyectil funde localmente la zona de impacto. El frente producido por el impacto se debilita, no logrando propagarse por todo el blanco. Como se mencionó el proyectil funde localmente la muestra, rompiéndose el proyectil e incorporándose como parte del blanco. Al finalizar la simulación la estructura ha vuelto a su estructura inicial.

Capítulo 6

Conclusiones

A través de las simulaciones computacionales con los métodos de dinámica de red y de dinámica molecular, este trabajo ha caracterizado distintos tipos de materiales, bajo distintas condiciones. A continuación se describen las conclusiones para cada uno de ellos y una perspectiva sobre el trabajo a futuro.

Para el estudio de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo que los potenciales de CATLOW y el más avanzado STREITZMINTMIRE, producen constantes elásticas de igual calidad. Los módulos de bulk y Young obtenidos con éstos potenciales son mayores a los obtenidos con los cálculos ab-initio LDA. La densidad de estados vibracionales obtenida con el potencial de CATLOW tiene buen acuerdo con los resultados obtenidos con el método ab-initio. Se hizo un estudio comparativo de la DOS y el espectro IR del modelo espinela y los modelos no-espinela publicados por Paglia *et al* y por Digne *et al* con el potencial de CATLOW, concluyendo que la DOS de los modelos de 160 átomos son casi no estructurados, reafirmando que la γ -alúmina debe ser considerada como una estructura de red aleatoria con un orden local bien definido. Los espectros IR calculados para los distintos modelos estructurales presentan claras diferencias entre ellas.

El estudio del paso de una onda de choque a través de argón sólido muestra resultados que indican que la onda de choque producida por el pistón inyecta energía

produciendo desorden configuracional. Sobre el frente de la onda de choque, una zona de alta densidad, tensión y temperatura se genera, y su paso destruye el orden cristalino del material creando vacancias. Cuando el pistón se detiene, se genera una onda de rarefacción que se mueve hacia atrás (dirección opuesta de la onda de choque), causando zonas de baja densidad. Las vacancias se unen, comenzando la formación y crecimiento de cavidades causando finalmente la ruptura del material.

En el estudio del impacto de proyectiles a distintas velocidades sobre un blanco de cobre, se muestra una descripción local de las alteraciones que produce el paso del proyectil a través del blanco de cobre. En este estudio se distinguen dos tipos de impacto: a) el proyectil con velocidad constante y b) proyectil con sólo velocidad inicial. Para los casos estudiados en a) el proyectil avanza por el blanco fundiendo localmente la muestra. Se observan dislocaciones de planos en el blanco cuantificadas por los porcentajes de átomos con estructura HCP encontrados en los cálculos. En este tipo de impacto podemos distinguir dos regímenes, el primero es en el cual el blanco recupera su estructura inicial (específicamente para las velocidades de 1.5 Km/s y 3.0 Km/s), y el segundo en el cual el blanco recupera parte de su estructura inicial, quedando de igual forma estructuras desordenadas (velocidad de 5.0 Km/s). Para el segundo tipo de impacto b), el proyectil impacta el blanco, fundiéndolo localmente. El frente provocado por el impacto se debilita con el tiempo, no logrando propagarse a través de la muestra. El proyectil se desintegra al impactar el blanco y se incorpora a la estructura de éste. Finalmente el blanco vuelve a su estructura inicial.

Es importante destacar el desarrollo del software involucrado en este trabajo, ya que los análisis y las simulaciones para los sistemas fuera del equilibrio fueron realizadas en su totalidad por *lpmd* [76], lo que lo ha transformado en una herramienta de mucha utilidad para análisis complejos y para simulaciones en que se requieren características atómicas especiales en la celda de simulación. Este tipo de trabajos conlleva

una gran inversión de tiempo, pero su uso y versatilidad lo hacen una herramienta con perspectivas de uso futuro para investigaciones de similares características.

Entre las perspectivas de trabajo futuro con los temas relacionados a esta tesis se encuentran:

- En gamma alúmina, debido a que se ha probado que el potencial empírico de CATLOW representa bien las propiedades vibracionales, es posible estudiar sistemas que involucren un mayor número de átomos y evaluar sus propiedades.
- En ondas de choque, la posibilidad de realizar simulaciones para materiales metálicos, induciendo la onda de choque por medio de un pistón, pues los potenciales tipo embeded atom son muy buenos para describir este tipo de fenómenos.
- Para impacto de proyectiles a alta velocidad, la utilización de grandes cantidades de átomos es un paso a seguir en este tipo de investigaciones, para una descripción más fina y realista de los sistemas macroscópicos.

Apéndice A

Teorema de los momentos

El origen del potencial Finnis-Sinclair se encuentra en la densidad de estados y el *teorema de los momentos*. La densidad de estados describe la distribución de estados electrónicos del sistema, y éstos a su vez pueden ser descritos en términos de los *momentos*. De hecho, existe una relación entre la energía de enlace y la raíz cuadrada del segundo momento.

El teorema de los momentos establece que el momento $m^{\text{ésimo}}$ de la densidad local de estados sobre un átomo i es determinado por la suma de todos los caminos de largo m sobre átomos vecinos que comienzan y terminan en i . Según esto para el segundo momento estos caminos deberán ser de largo 2 lo que implica que se realizarán dos "saltos" uno del átomo en cuestión al vecino y el otro del mismo vecino al átomo en cuestión como se ve en la figura A.1. De esta manera calcular el segundo momento es más simple, ya que es igual al número de primeros vecinos que tiene cada átomo. En cambio, si se desea calcular momentos más grandes, el número de posibles caminos se incrementa considerablemente, por lo cual el cálculo se convierte en algo difícil de hacer.

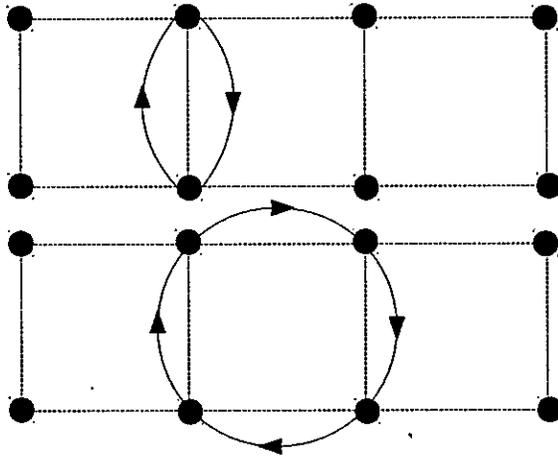


Figura A.1: Esquema para el cálculo de caminos usando el teorema de los momentos. En la figura son ilustrados los caminos con largos 2 (figura de arriba) y 4 (figura de abajo).

Referencias

- [1] K Wefers and C Misra. Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Tech. Pap. 19, Alcoa Laboratories, St. Louis, MO, 1987.
- [2] V. E. Heinrich and P. A. Cox. *The surface Science of metal oxides*. 1994. Cambridge University Press, Cambridge.
- [3] Collaboratory for Advanced Computing and Simulations, CACS-USC. Web page <http://cacs.usc.edu/>.
- [4] Y. Chen, K. Nomura, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta. Molecular dynamics nanoindentation simulation of an energetic material. *Applied Physics Letters*, 93:171908, 2008.
- [5] Manuel Brañes, Centro de Estudio y Tratamiento con Ondas de Choque en la Clínica Arauco. Para ver 5 videos acerca de este tema en medicina, ir a la página <http://www.youtube.com> y poner en el buscador "Tratamiento con ondas de choque".
- [6] Ya. B. Zeldovich and Yu. P. Raizer. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. New York, 1966.
- [7] William J Kaufmann and Larry L Smarr. *Supercomputing and the Transformation of Science*. Scientific American Library, New York, 1993.
- [8] Web page <http://www.top500.org> supercomputer sites.

- [9] C. Loyola, E. Menéndez-Proupin, and G. Gutiérrez. Atomistic study of vibrational properties of γ -Al₂O₃. *Journal of Materials Science*, 2010. DOI 10.1007/s10853-010-4477-5.
- [10] G. Gutiérrez, E. Menendez, C. Loyola, J. Peralta, and S. Davis. Computer simulation study of amorphous compounds: structural and vibrational properties. *Journal of Material Science*, 2010. DOI: 10.1007/s10853-010-4579-0.
- [11] C. Loyola, S. Davis, J. Peralta, and G. Gutiérrez. Onset of failure in solid argon by the effect of a shockwave: a molecular dynamics study. *Computational Materials Science*. DOI 10.1016/j.commatsci.2010.05.052.
- [12] J. Kurshan. Analytic characterization of materials. *Physics Today*, 17, 1964.
- [13] M. Allen and D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [14] D. E. Rappaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1996.
- [15] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50:45-55, 1984.
- [16] A. P. Sutton and J. Chen. Long-range finnis-sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61:139-164, 1990.
- [17] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29:6443-6453, 1984.
- [18] B. G. Dick and A. W. Overhauser. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Physical Review*, 112:90-103, 1958.

- [19] J. E. Lennard-Jones. On the determination of molecular fields. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106:738, 1924.
- [20] R. A. Buckingham. The classical equation of state of gaseous Helium, Neon and Argon. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.*, 168:264–283, 1938.
- [21] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, and K. Schulten. Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computational Chemistry*, 26:1781 – 1802, 2005. Web site <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>.
- [22] F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti. Simulation of gold in the glue model. *Philosophical Magazine A*, 58:213–226, 1988.
- [23] P. Heino, H. Hakkinen, and K. Kaski. Molecular-dynamics study of mechanical properties of copper. *Europhysics Letters*, 41:273–278, 1998.
- [24] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fee metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33:7983–7991, 1986.
- [25] W H Press, S A Teulkolsky, W T Vetterling, and B P Flannery. *Numerical Recipes: the art of scientific computing* . Cambridge Univ. Press, Cambridge, second edition, 1996. FORTRAN VERSION.
- [26] L. Verlet. Computer 'experiments' on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 165:201–214, 1967.
- [27] D. Beeman. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 20:130–139, 1976.

- [28] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 91:4950–4963, 1987.
- [29] H. Tsuzuki, P. S. Branicio, and J. P. Rino. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer Physics Communications*, 177:518–523, 2007.
- [30] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt Inc., United States, 1976.
- [31] I Levin and D Brandon. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81:1995–2012, 1998.
- [32] J Y Wang and Y C Zhou. Polymorphism of Ti_3SiC_2 ceramic: First-principles investigations. *PRB*, 69:144108–1 144108–13, April 2004.
- [33] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, B.A. Hunter, R.D. Hart, J.V. Hanna, and L.T. Byrne. Tetragonal structure model for boehmite-derived -alumina. *Physical Review B*, 68:144110, 2003.
- [34] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrota, and A. Navrotsky. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science*, 277(5327):788 – 791, 1997.
- [35] C. Wolverton and K.C. Hass. Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Physical Review B*, 63:024102, 2000.
- [36] G Gutiérrez, A Taga, and B Johansson. Theoretical structure determination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Physical Review B*, 65:012101, 2001.

- [37] S.H. Cai, S.N. Rashkeev, S.T. Pantelides, and K. Sohlberg. Atomic scale mechanism of the transformation of γ -alumina to θ -alumina. *Physical Review Letters*, 89:235501, 2002.
- [38] S.H. Cai, S.N. Rashkeev, S.T. Pantelides, and K. Sohlberg. Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina. *Physical Review B*, 67:224104, 2003.
- [39] H.P. Pinto, R.M. Nieminen, and S.D. Elliott. Ab initio study of γ -Al₂O₃ surfaces. *Physical Review B*, 70:125402, 2004.
- [40] E. Menéndez-Proupin and G. Gutiérrez. Electronic properties of bulk γ -Al₂O₃. *Physical Review B*, 72:035116, 2005.
- [41] G. Paglia, A.L. Rohl, C.E. Buckley, and J.D. Gale. Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model. *Physical Review B*, 71:224115, 2005.
- [42] G. Paglia. *Determination of the structure of γ alumina using empirical and first principles calculations combined with supporting experiments*. PhD thesis, 2004.
- [43] X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, and H. Toulhat. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:5121–5130, 2001.
- [44] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhat. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of gamma-alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, 226:54–68, 2004.

- [45] R S Zhou and Robert L Snyder. Structure and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallographica B*, 47:617–630, 1991.
- [46] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, R.D. Hart, K. Winter, A.J. Studer, B.A. Hunter, and J.V. Hanna. Boehmite derived γ -alumina system. 1. structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ -alumina. *Chemistry of Materials*, 16:220–236, 2004.
- [47] H. Arnold. *International Tables for Crystallography*. Springer, fifth edition, 2005. Volume A.
- [48] G. Paglia, C.E. Buckley, and A.L. Rohl. Comment on examination of spinel and nonspinel structural models for γ -Al₂O₃ by dft and rietveld refinement simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:20721, 2006.
- [49] S.V. Tsybulya and G.N. Kryukova. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs. *Physical Review B*, 77:024112, 2008.
- [50] M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, B. Rebours, and H. Toulhoat. Comment on examination of spinel and nonspinel structural models for γ -Al₂O₃ by dft and rietveld refinement simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:20719, 2006.
- [51] W.Y. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, and H. Yao. Ab initio study of the physical properties of γ -Al₂O₃: Lattice dynamics, bulk properties, electronic structure, bonding, optical properties, and ELNES/XANES spectra. *Physical Review B*, 78:014106, 2008.

- [52] K. Sohlberg, S.J. Pennycook, and S.T. Pantelides. Hydrogen and the structure of the transition aluminas. *Journal of the American Chemical Society*, 121:7493–7499, 1999.
- [53] K. Sohlberg, S.J. Pennycook, and S.T. Pantelides. The bulk and surface structure of γ -alumina. *Chemical Engineering Communications*, 181:107, 2000.
- [54] J.D. Gale and A.L. Rohl. The general utility lattice program. *Molecular Simulation*, 29:291, 2003. For more details see <https://www.ivec.org/gulp/>.
- [55] C.R.A. Catlow, R. James, W.C. Mackrodt, and R.F. Stewart. Defect energetics in α -Al₂O₃ and rutile TiO₂. *Physical Review B*, 25:1006–1026, 1982.
- [56] F.H. Streitz and J.W. Mintmire. Electrostatic potentials for metal-oxide surfaces and interfaces. *Physical Review B*, 50:11996–12003, 1994.
- [57] C. Rambaut, H. Jobic, H. Jaffrezic, J. Kohanoff, and S. Fayeulle. Molecular dynamics simulation of the α -Al₂O₃ lattice: dynamic properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:4221, 1998.
- [58] F.H. Streitz and J.W. Mintmire. Energetics of aluminum vacancies in gamma alumina. *Physical Review B*, 60:773, 1999.
- [59] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, R.D. Hart, F. Jones, C.F. Maitland, and J. Connolly. Boehmite-derived γ -alumina system. 2. consideration of hydrogen and surface effects. *Chemistry of Materials*, 16:1914, 2004.
- [60] C. Pecharromás, I. Sobrados, J.E. Iglesias, T. González-Carre no, and J. Sanz. Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:6160, 1999.

- [61] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. London, Pergamon Press, first edition, 1959.
- [62] Ya. B. Zeldovich. Propagation of shock wave in a gas in the presence of a reversible chemical reaction. *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, 16:365–368, 1946.
- [63] G. I. Kanel, S. V. Razorenov, and V. E. Fortov. *Shock-wave phenomena and the properties of condensed matter*. Springer-Verlag, New York, 2004.
- [64] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Amsterdam, second edition, 2004.
- [65] A. Paskin and G. J. Dienes. Molecular dynamic simulations of shock waves in a three-dimensional solid. *Journal of Applied Physics*, 43:1605, 1972.
- [66] A. B. Belonoshko. Atomistic simulation of shock wave-induced melting in argon. *Science*, 275:955–957, 1997.
- [67] B. L. Holian and G. K. Straub. Molecular dynamics of shock waves in three-dimensional solids: Transition from nonsteady to steady waves in perfect crystals and implications for the rankine-hugoniot conditions. *Physical Review Letters*, 43:1598, 1979.
- [68] B. L. Holian. Atomistic computer simulation of shock waves. *Shock Waves*, 5:149–157, 1995.
- [69] B. L. Holian and P. S. Lomdahl. Plasticity induced by shock waves in nonequilibrium molecular-dynamics simulations. *Science*, 280:2085, 1998.
- [70] E. M. Bringa, A. Caro, Y. Wang, M. Victoria, J. M. McNaney, B. A. Remington, R. F. Smith, B. R. Torralva, and H. Van Swygenhoven. Ultrahigh strength in nanocrystalline materials under shock loading. *Science*, 309:1838, 2005.

- [71] D. Tanguy, M. Mareschal, T. C. Germann, B. L. Holian, P. S. Lomdahl, and R. Ravelo. Plasticity induced by a shock wave: large scale molecular dynamics simulations. *Materials Science and Engineering A*, 387:262–265, 2004.
- [72] P. S. Branicio, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, F. Shimojo, and J. P. Rino. Atomistic damage mechanisms during hypervelocity projectile impact on aln: a large-scale parallel molecular dynamics simulation study. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56:1955–1988, 2008.
- [73] S.M. Stishov, I.N. Makarenko, V.A. Ivanov, and V.I. Pedoslomov. Melting of argon at high temperatures. *ZhETP Pis. Red.*, 11:22–25, 1970.
- [74] M. Ross, H. K. Mao, P. M. Bell, and J. A. Xu. The equation of state of dense argon: A comparison of shock and static studies. *Journal of Chemical Physics*, 85:1028, 1986.
- [75] A. Jayaraman. Ultrahigh pressures. *Review of Scientific Instruments*, 57:1013, 1986.
- [76] Las simulaciones fueron hechas usando un código hecho en casa, Las Palmeras Molecular Dynamics. Para más detalle ver www.lpmd.cl.
- [77] M. Ross. Shock compression and the melting curve for argon. *Physical Review A*, 8:1466, 1973.
- [78] R. D. Dick, R. H. Warnes, and J. Skalyo. Shock compression of solid argon. *The Journal of Chemical Physics*, 53(5):1648–1651, 1970.
- [79] H. Meixner, P. Leiderer, and E. Luscher. Temperature dependence of the hypersonic velocity in a single crystal of argon. *Physics Letters A*, 37:39–40, 1971.

- [80] B. L. Holian, W. G. Hoover, B. Moran, and G. K. Straub. Shock-wave structure via nonequilibrium molecular dynamics and navier-stokes continuum mechanics. *Physical Review A*, 22(6):2798–2808, 1980.
- [81] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer ter Vehn, and S. I. Anisimov. Transient states of matter during short pulse laser ablation. *Physical Review Letters*, 81:224–227, 1998.
- [82] A. K. Zurek, W. R. Thissell, J. N. Johnson, D. L. Tonks, and R. Hixson. Micromechanics of spall and damage in tantalum. *Journal of Materials Processing Technology*, 60:261, 1996.
- [83] A. Strachan, T. Çagin, and W. A. Goddard. Critical behavior in spallation failure of metals. *Physical Review B*, 63:060103, 2001.
- [84] V. N. Popok and E. E. B. Campbell. Beams of atomic clusters: Effect on impact with solids. *Reviews on Advanced Materials Science*, 11:19, 2006.
- [85] A. Kirkpatrick. Gas cluster ion beam applications and equipment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 206:830, 2003.
- [86] D. Jacquet and Y. L. Beyec. Cluster impacts on solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 193:227, 2002.
- [87] H. Hsieh, R. S. Averback, H. Sellers, and C. P. Flynn. Molecular-dynamics simulations of collisions between energetic clusters of atoms and metal substrates. *Physical Review B*, 45:4417, 1992.
- [88] F. J. Palacios, M. P. Iñiguez, M. J. López, and J. A. Alonso. Molecular-dynamics study of the structural rearrangements of Cu and Au clusters softly deposited on a Cu(001) surface. *Physical Review B*, 60:2908, 1999.