



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FUSIÓN DE SÓLIDOS Y VACANCIAS: ESTUDIO MEDIANTE CAMINATAS  
ALEATORIAS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE  
MAGÍSTER EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

VIVIANNE KARINA OLGUÍN ARIAS

PROFESOR GUÍA:  
DR. GONZALO GUTIÉRREZ

PROFESOR CO-GUÍA:  
DR. SERGIO DAVIS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
DRA. FRANCISCA GUZMÁN  
DR. RODRIGO SOTO

SANTIAGO DE CHILE

2024

# Resumen

La fusión de materiales, es decir, el paso de un sólido cristalino a un estado líquido es un proceso que aún se encuentra en estudio tanto desde punto teórico como experimental. No existe aún una teoría fundamental que permita predecir, a partir de sus componentes cuál es la temperatura de fusión de un sólido. Sin embargo, pareciera que un ingrediente fundamental de dicha teoría sería el proceso de difusión de los átomos en el sistema cuando se inicia la fusión, considerando los defectos de la red, como dislocaciones y vacancias.

En esta tesis se estudian los efectos de las vacancias y vibraciones atómicas en la fusión de un sólido, y cómo la temperatura de fusión y la temperatura de sobrecalentamiento se ven influidas por estas. Este estudio se desarrolla modelando los átomos como caminantes aleatorios en una red periódica y comparando nuestros resultados con los obtenidos con las técnicas de dinámica molecular.

Otro aspecto estudiado es cómo se produce el colapso de la estructura cristalina del sólido y pasa a la fase líquida, este proceso se representa mediante un modelo probabilístico en donde a medida que aumenta la temperatura de fusión, aumenta la difusión atómica y eso significa un daño para el cristal. Es esta acumulación continua de daño la que llegada a un punto umbral desencadena el colapso del sólido.

*Todo debe ser hecho tan simple como sea posible, pero no más simple.*

Albert Einstein (1879-1955).

# Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mi director de tesis Gonzalo Gutiérrez, y a mi co-director, Sergio Davis, por su invaluable orientación, apoyo y paciencia a lo largo de este proceso. Sus conocimientos y dedicación han sido fundamentales para el desarrollo de esta investigación. A los miembros de la comisión evaluadora por sus correcciones y sugerencias, las cuales han contribuído a mejorar esta tesis.

La realización de este estudio fue posible gracias al financiamiento del proyecto FONDECYT N°1220651, lo que permitió llevar a cabo la investigación de manera efectiva.

Extiendo mi gratitud a mi familia y amigos, especialmente a mi madre Beatriz, por su amor incondicional y apoyo constante, su confianza en mí ha sido una fuente de motivación inquebrantable. A mi pareja, Gonzalo, le agradezco por su amor y apoyo constante; tu paciencia y comprensión en los momentos de estrés y desafío han sido fundamentales para que pudiera avanzar en esta tesis.

Finalmente, quiero agradecer a mi gato, Theo, cuya compañía y ternura han sido un bálsamo para mi alma en los momentos de estrés y agotamiento académico.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Fusión y colapso de un sólido . . . . .	1
1.2. Hipótesis de trabajo . . . . .	3
1.3. Estructura de la tesis . . . . .	4
<b>2. Fusión de sólidos</b>	<b>6</b>
2.1. Proceso de fusión con vacancias y vibraciones . . . . .	8
2.2. Estudio de la fusión sólidos mediante Dinámica Molecular . . . . .	12
2.2.1. Método Z . . . . .	13
2.2.2. Temperatura instantánea . . . . .	16
2.2.3. Función de distribución radial . . . . .	18
2.3. Curvas de movilidad atómica . . . . .	21
<b>3. Caminatas aleatorias</b>	<b>26</b>
3.1. Caminata aleatoria unidimensional . . . . .	26
3.2. Caminata aleatoria bidimensional . . . . .	31
3.3. Caminata aleatoria en redes periódicas . . . . .	32

<b>4. Modelo de caminata aleatoria para la fusión de un sólido</b>	<b>36</b>
4.1. Modelo de caminata aleatoria para redes periódicas . . . . .	36
4.1.1. Red unidimensional . . . . .	37
4.1.2. Red bidimensional . . . . .	39
4.1.3. Red tridimensional . . . . .	44
<b>5. Modelo de caminata aleatoria y curvas de movilidad atómica</b>	<b>48</b>
5.1. Cálculo de las curvas de movilidad . . . . .	49
5.1.1. Resultados . . . . .	50
5.2. Curvas de movilidad para una fracción de vacancias . . . . .	52
5.3. Curva de movilidad a partir de simulación MC para un sistema con vacancias y vibraciones . . . . .	53
5.3.1. Resultados . . . . .	55
<b>6. Colapso de un sólido por acumulación de daño</b>	<b>59</b>
6.1. Caminata aleatoria con pasos distribuidos constantes . . . . .	61
6.2. Caminata aleatoria con pasos distribuidos exponencialmente . . . . .	63
<b>7. Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>69</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>77</b>
<b>Apéndice A. Dinámica molecular clásica</b>	<b>78</b>
A.1. Dinámica molecular . . . . .	78
A.2. Algoritmo Velocity Verlet . . . . .	79

A.3. Potencial Sutton-Chen (SC) . . . . .	80
A.4. Propiedades estructurales y dinámicas . . . . .	81

# Índice de Ilustraciones

2.1.	Representación esquemática de las líneas isocóricas en el método Z [1]. . . . .	14
2.2.	Representación de la estructura BCC ideal para 250 átomos de Fe. . . . .	15
2.3.	Curva isocórica a partir de 24 simulaciones para una red BCC con 250 átomos de Fe. La simulación de DM se realizó con diferentes temperaturas iniciales de rango $T_0 = 8000$ hasta 23000 K. . . . .	16
2.4.	Temperatura instantánea en función del tiempo obtenida a partir de tres simulaciones a diferentes temperaturas $T$ . El proceso de fusión se presenta en los tiempos 100, 50 y 14 (ps). . . . .	17
2.5.	Función de distribución radial. Curva en fase sobrecalentado a 6117 K (color negro), y líquido a 7788 K (color azul). . . . .	19
2.6.	Función de distribución radial comparativo. Curva en fase sólido sobrecalentado crítico a 7941 y K (color rojo). . . . .	20
2.7.	Curva de movilidad para una red BCC con 250 átomos de Fe con $T = 9003$ K. . . . .	23
2.8.	Gráfico superior: temperatura instantánea en función del tiempo durante el proceso de fusión. Gráfico inferior: componentes de movilidad en función del tiempo [2]. . . . .	24
2.9.	Componentes de movilidad a partir de simulaciones de DM con diferentes temperaturas. (a) Con $T < T_{LS}$ , (b) Con $T = T_{LS}$ , (c) Con $T > T_{LS}$ [2]. . . . .	25



3.1.	Representación de una caminata aleatoria en una red unidimensional con sitios separados una distancia fija $\Delta x = 1$ . El caminante se mueve hacia la derecha con probabilidad $p$ y hacia la izquierda con probabilidad $q = 1 - p$ . . . . .	28
3.2.	Representación de los posibles movimientos en una red cuadrada donde cada paso tiene igual longitud. . . . .	32
3.3.	Representación de una red periódica con secuencia de caminos aleatorios después de $n$ pasos. . . . .	33
4.1.	Representación de una caminata aleatoria en una red unidimensional con sitios separados una distancia fija $R$ . . . . .	37
4.2.	Representación de una caminata aleatoria en una red bidimensional con sitios separados una distancia fija $R$ . . . . .	39
4.3.	Representación de dos posibles caminatas aleatorias en una red bidimensional para una red triangular cuando el caminante regresa al origen, en este caso al punto A. . . . .	41
4.4.	Representación de dos posibles caminatas aleatorias en una red bidimensional para una red hexagonal cuando el caminante regresa al origen, en este caso al punto A. . . . .	42
5.1.	Curva de movilidad para una red BCC ideal. . . . .	51
5.2.	Curva de movilidad para una red BCC con 3 % de vacancias y vibraciones de 0 - 0.4. . . . .	56
5.3.	Curva de movilidad para una red BCC con 5 % de vacancias y vibraciones de 0 - 0.4. . . . .	57
5.4.	Curva de movilidad para una red BCC con 9 % de vacancias y vibraciones de 0 - 0.4. . . . .	58

5.5.	Relación entre porcentaje de vacancias y máximo alcanzado para la curva $J_1(\tau)$ siguen una ley de potencias $y = ax^b$ (línea roja). . . . .	58
6.1.	Representación del proceso estadístico que conduce al colapso del sistema para el caso en que el incremento $\Delta X$ es una constante positiva. La línea de puntos corresponde al valor del umbral $X^*$ [3]. . . . .	61
6.2.	Representación del proceso estadístico que conduce al colapso del sistema para el caso en el que $X$ se acumula en cada paso $\Delta t$ mediante incrementos aleatorios $\Delta X$ distribuidos exponencialmente. La línea de puntos corresponde al valor del umbral $X^*$ [3]. . . . .	64
6.3.	Distribución de tiempos de espera normalizados $t_w/\tau$ de ec. 6.24 para diferentes valores del parámetro $\alpha$ . . . . .	66
6.4.	Histograma de tiempos de espera obtenidos por muestreo numérico directo, junto con el modelo analítico de la ec. 6.24 para $\alpha = 2.4$ , $\tau = 6$ (línea negra) y un modelo de distribución gamma (línea roja). . . . .	67
6.5.	Comparación de modelos exponencial, gamma y log-normal para tiempos de espera a $T = 6715$ K. Se reporta el Criterio de Información Bayesiana (BIC) [4].	68
A.1.	Representación gráfica de la función de distribución radial. Figura tomada de referencia [5]. . . . .	82
A.2.	Ejemplo de función de distribución radial para diferentes fases cristalinas del hierro a alta presión (aproximadamente 300 GPa) y altas temperaturas (más de 6000 K). Figura tomada de referencia [5]. . . . .	82

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Fusión y colapso de un sólido

Para describir la naturaleza desde el marco de la física es fundamental saber elegir simplificaciones sabias. Este problema se extiende desde materiales sin fricción y colisiones perfectamente elásticas, hasta la teoría de perturbaciones y pozos cuadrados infinitos en mecánica cuántica. Los computadores, pudiendo realizar enormes cantidades de cálculos en un tiempo relativamente corto, presentan un nuevo enfoque para los problemas que no son exactamente solubles. En lugar de utilizar “maquinaria matemática pesada” para resolver el problema formulado, a menudo se puede utilizar técnicas computacionales para crear una evolución discretizada en el tiempo del sistema. En teoría, este tipo de modelos puede contener toda la información necesaria para describir completamente el sistema.

La mayoría de los procesos que se perciben en nuestra vida cotidiana se originan en las interacciones, transiciones y propiedades de enormes conjuntos de átomos y moléculas. Muchos de estos sistemas se consideran solubles de manera aproximada mediante el uso de la termodinámica, pero se pierde información importante dado que se observa el sistema desde el punto de vista macroscópico. Si se está interesado en propiedades como las transiciones de fase o en el estudio de la evolución temporal del sistema en su tránsito al equilibrio, a menudo se debe recurrir a métodos numéricos. Por ésta razón, la simulación computacional es de gran utilidad en diversas áreas de la ciencia, desde la neurociencia, medicina, biología,

química e ingeniería [6, 7, 8].

Entre los procesos termodinámicos que se observan en la vida diaria, la fusión de los sólidos es uno de los más comunes. Aunque se han realizado numerosos estudios sobre este fenómeno, aún existen aspectos que no se comprenden en su totalidad. Si se analiza desde el punto de vista termodinámico, el punto de fusión se encuentra determinado por la igualdad de la energía libre de Gibbs para las fases sólida y líquida [9]. Sin embargo, desde el punto de vista macroscópico cuando se alcanza una determinada temperatura característica, un cristal ideal se vuelve inestable, experimentando una serie de procesos que dan origen a una transición de fase sólida a la fase líquida. Este proceso es conocido como fusión homogénea, y permite al cristal calentarse por sobre su temperatura de fusión  $T_m$ . A medida que aumentamos la energía del cristal, se alcanza una temperatura  $T_{LS}$  llamada temperatura o límite de sobrecalentamiento, tal que la estructura sólida no puede existir a una temperatura superior a esta sin transformarse espontáneamente en líquido. En este estado, conocido como sólido sobrecalentado, los átomos en el cristal pueden ocupar temporalmente sitios intersticiales, creando vacancias [10] y permitiendo que los átomos vecinos difundan ocupando los sitios vacantes [11, 12]. Como hemos dicho, más allá de  $T_{LS}$ , el sólido ya no se encuentra en el estado metaestable sino que alcanza un estado inestable que puede denominarse “sólido sobrecalentado crítico”.

Sobre la temperatura  $T_{LS}$  el sólido pierde su estructura cristalina pasando a un estado líquido, desordenado. Este proceso homogéneo y rápido es el que llamamos un colapso del estado cristalino. Como se mostrará en esta tesis el colapso se origina en términos microscópicos a partir de la acumulación de daño en la forma de vacancias y vibraciones.

Desde el punto de vista teórico una herramienta útil para estudiar la fusión de un sólido es la simulación computacional, en particular la dinámica molecular. Por ejemplo trabajando en el ensamble microcanónico (esto es, con  $NVE$ , donde  $N$  corresponde al número de partículas,  $V$  volumen y  $E$  energía interna constante) se puede utilizar el llamado método Z para determinar tanto  $T_m$  como  $T_{LS}$ . En efecto, corriendo distintas simulaciones a diferentes energías, se puede llegar a una cierta energía  $E_{LS}$  en la cual el sistema todavía se encuentra en fase sólida, y que al aumentar esa energía más allá de ese punto, el sólido se funde espontáneamente. Aunque aún falta una explicación termodinámica de este método, se han

realizado estudios de la aplicación del método Z a volumen fijo obteniendo una curva isocórica en función de la presión  $P$  y temperatura  $T$ , donde el punto de inflexión corresponde a la temperatura más alta alcanzada  $T_{LS}$ , y la temperatura más baja  $T_m$ , tal que el descenso de esta temperatura se debe al calor latente del sistema. Una vez alcanzado la temperatura  $T_{LS}$  el sistema colapsa pasando a una fase líquida.

El objetivo de esta tesis es estudiar cómo las temperaturas  $T_{LS}$  y  $T_m$  se ven influidas por la presencia de vacancias y vibraciones atómicas a medida que aumenta la temperatura en un sólido. Para ello utilizaremos técnicas de caminatas aleatorias ordenadas tridimensionales explicando de esa forma resultados de la literatura obtenidos mediante la dinámica molecular.

Luego de eso, proponemos un modelo probabilístico de cómo y cuándo se produce el colapso del sólido. Para ello consideramos que a medida que aumenta la temperatura se va acumulando “daño” (expresado en vacancias, vibraciones, difusiones, etc), lo cual finalmente produce un colapso de su estructura cristalina pasando de la fase sólida a la fase líquida.

## 1.2. Hipótesis de trabajo

Existe abundante literatura que afirma que a nivel microscópico el aumento de temperaturas en un sólido provoca que los átomos comiencen a vibrar con mayor amplitud alrededor de sus posiciones de equilibrio [13, 14]. Esto crea vacancias y espacios intersticiales entre los átomos, lo que les permite desplazarse y difundirse a través del material. Llegada a cierta temperatura esto es tan intenso que se produce la fusión del sólido.

Lo anterior está estudiado en detalle en la referencia [2] y de allí es que tomamos nuestra primera hipótesis de trabajo:

*Cuando se alcanza  $T_{LS}$ , la concentración de defectos térmicos y la recurrencia de movimientos consecutivos de los átomos se vuelven lo suficientemente altas como para que el sistema cruce un umbral de percolación dinámica. Esto significa que los átomos pueden ahora alejarse de sus posiciones iniciales y recorrer grandes distancias a través de todo el sistema, lo que marca un cambio en el régimen de*

*difusión, en ese momento el sólido colapsa y pasa al estado líquido.*

Con el fin de estudiar el desplazamiento de los átomos utilizaremos el método analítico de curvas de movilidad que nos permite determinar si un grupo de átomos permanece en su sitio inicial o si se ha desplazado más allá de sus primeros vecinos.

En esta tesis mediante un modelo teórico y numérico de caminatas aleatorias probaremos esta hipótesis y más todavía cuantificaremos el porcentaje de vacancias que adquiere el sólido y el grado de vibración de los átomos cuando el material pasa de sólido a líquido.

La segunda hipótesis de trabajo es que:

*A medida que aumenta la temperatura, vacancias, vibraciones y la difusión de átomos juega el papel de un daño para la estructura cristalina ideal, y es la acumulación de este daño lo que causa el colapso de la estructura.*

En efecto, las vacancias, vibraciones y difusión interactúan de manera compleja y producen una acumulación gradual de daño  $X$  en el sistema que cuando alcanza un umbral  $X^*$  desencadena el colapso de este. Este lo mostramos mediante un modelo de caminata aleatoria con pasos distribuidos exponencialmente.

### **1.3. Estructura de la tesis**

Luego de este capítulo introductorio, en el Cap. 2 explicamos el proceso de fusión en un sistema sólido mediante la revisión de la literatura de los procesos térmicos, mecánicos y químicos, considerando además un sistema con vacancias y vibraciones. También presentamos los estudios del proceso de fusión mediante dinámica molecular y el movimiento de los átomos mediante curvas de movilidad. En el Cap. 3 presentamos el formalismo de caminatas aleatorias con el fin de repasar los aspectos fundamentales de la teoría atingente y fijar la notación. En los capítulos 4, 5 y 6 se presentan los resultados obtenidos en esta tesis. En el Cap. 4 describimos el modelo de caminatas aleatorias para diferentes redes. En el Cap. 5 desarrollamos mediante el modelo de caminatas aleatorias para entender la fusión de un sólido y cuál es la influencia

que tienen las vacancias y vibraciones atómicas en este fenómeno. En el Cap. 6 presentamos un modelo general de caminatas aleatorias para el colapso de un sistema que aplicamos para el caso de un material cuando pasa de un estado sólido al estado líquido. Finalmente, en el Cap. 7 se presentan las conclusiones y sugerencias del trabajo futuro.

# Capítulo 2

## Fusión de sólidos

Durante años se han realizado diversos estudios para lograr determinar teóricamente cuáles deben ser las condiciones necesarias para que se presente el proceso de fusión de un sólido o cuándo un líquido se congelará [15, 16]. Al alcanzar el punto de fusión, se produce una inestabilidad de la fase sólida, que puede deberse a diversas razones, entre ellos la inestabilidad de un sólido puede producirse mediante la formación de vacancias o por la aparición de dislocaciones [17].

El proceso de fusión corresponde a una transición de primer orden, donde las cantidades termodinámicas, como la energía interna, son discontinuas a lo largo de la curva de fusión. Si realizamos el estudio a partir de la curva de isoterma, isócora o isóbara, la transición de fusión se caracteriza por dos discontinuidades, las cuales corresponden a la fase sólida sobrecalentada y la fase líquida. Las discontinuidades representan el inicio y el final del fenómeno de fusión, y la teoría de la fusión describe la comparación entre la energía libre de Gibbs  $G(P, T)$  entre las fase sólida  $G_s(P, T)$  y líquida  $G_l(P, T)$  como funciones de la presión  $P$  y la temperatura  $T$ . La curva de fusión en el plano  $P - T$  está determinado por las condiciones

$$G_s(P, T) = G_l(P, T), \quad P_s = P_l, \quad T_s = T_l, \quad (2.1)$$

donde  $P_s$ ,  $T_s$ ,  $P_l$  y  $T_l$  corresponden a la presión y temperatura en el estado sólido (s) y líquido (l).



Las condiciones que corresponden al equilibrio químico, al equilibrio mecánico y al equilibrio térmico son necesarias para que coexistan las fases sólidas y líquida en el punto de fusión  $T_m$ . De este modo, el enfoque fundamental para determinar el punto de fusión es el cálculo de la energía libre de las dos fases coexistentes. Sin embargo, un aspecto importante se refiere a que la termodinámica no describe la cinética del proceso de fusión, relacionada con los tiempos involucrados en el proceso de fusión.

Este problema motivó que durante las últimas tres décadas se realizaran estudios respecto al desarrollo de ecuaciones teóricas o empíricas que puedan describir las relaciones entre la presión, volumen y temperatura en el proceso de fusión. Una de ellas es la ecuación de Simon que relaciona las variables de presión y temperatura. La dependencia de la presión de la temperatura de fusión es pequeña para pequeños cambios de presión porque el cambio de volumen durante el proceso de fusión es bastante pequeño. Sin embargo, a presiones muy altas, generalmente se observan temperaturas de fusión más altas, ya que el líquido generalmente ocupa un volumen mayor que el sólido, lo que hace que la fusión sea termodinámicamente desfavorable a presión elevada [18].

Algunos estudios sobre el proceso de fusión se basan en tratar el fenómeno como un proceso homogéneo que involucra una inestabilidad en la red, o que involucre algún tipo de inestabilidad mecánica debido a la formación espontánea de defectos en la red [19]. Al introducir un criterio de fusión estrechamente relacionado con la escala característica de los sistemas microscópicos, Ross [20] pudo explicar ciertas relaciones empíricas observadas en el proceso de fusión. La teoría moderna de la fusión debe su origen a los trabajos de Fixman [21], que es un caso límite de anarmonicidad [22] en sólidos, y a una teoría perturbativa de la fusión del argón de Longuet-Higgins y Widom [23]. Por otro lado, una posible teoría válida correspondería a la definición propuesta por Brillouin [24], el cual explica que este proceso se debe estudiar desde la estabilidad de una red, utilizando la aproximación de Debye para determinar las frecuencias del cristal, sin embargo, este método no produce una descripción completa, ya que no solo se ignoran las ondas cortas, sino porque no considera las cantidades observables como es el caso de la interacción de las fuerzas interatómicas.

Es interesante señalar que desde el punto de vista microscópico, el proceso de fusión puede explicarse en términos de la formación y movimiento de defectos en la red, específicamente

vacancias, así como las vibraciones de los átomos. Es importante destacar varios puntos importantes: si se estudia un sólido en condiciones ideales, los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red, sin embargo, conforme aumenta la temperatura, la amplitud de las vibraciones también incrementa. A medida que la temperatura se acerca a la temperatura  $T_m$ , las vibraciones de los átomos permiten que puedan tomar nuevas posiciones en la red.

Al estudiar la dinámica que comprende el proceso de fusión de los sólidos, no es posible determinar exactamente cómo los átomos se mueven en una red para pasar de una fase ordenada a una fase desordenada. Estas fases pueden depender de variables microscópicas de la estructura, tales como imperfecciones de la red, conductividad térmica, viscosidad, que varían de un material a otro.

Dado que los átomos están restringidos a ocupar ciertos sitios de la red, el estado de energía más bajo corresponderá solo a sitios vecinos más cercanos. Entre dos átomos cualesquiera existe una energía de interacción, y toda descripción termoestadística, por ejemplo en términos de la función partición depende solo de esta energía, por lo tanto, de la misma manera todas las temperaturas de transición y propiedades de fusión dependen de este factor. El valor de la energía resulta significativo, ya que corresponde a la energía de la red que no afecta las propiedades termodinámicas del sistema a volumen constante. También es importante considerar las energías de interacción entre átomos respecto a sus posiciones de equilibrio debido a los desplazamientos intersticiales. Solo los valores de energía cercanos al valor de equilibrio tienen importancia hasta que el sistema alcanza el punto de fusión, estos valores de energía se determinan mediante la temperatura de Debye, cuya temperatura es característica para una red a un volumen dado. El ejemplo más conocido para estudiar el proceso de fusión es el criterio de Lindemann en fase sólida, que establece que la relación entre el desplazamiento cuadrático medio y el movimiento entre vecinos más cercanos [25].

## 2.1. Proceso de fusión con vacancias y vibraciones

Actualmente, existen pocos enfoques que logren describir la teoría de la fusión de sólidos en presencia de vacancias y vibraciones. La fusión de un sólido implica la transición a un

estado líquido, donde la estructura ordenadas de los átomos se desordena. Las vacancias, que son defectos en la red cristalina, juegan un rol importante en este proceso. La presencia de las vacancias puede facilitar la movilidad atómica, lo que a su vez puede influir en la temperatura a la que ocurre la fusión. La teoría de KTHNY (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young) [26, 27, 28] estudia la fusión de sólidos en dos dimensiones, describiendo cómo se producen transiciones de fase continuas entre estados cristalinos y hexáticos, lo que significa que corresponde a un estado intermedio en la transición de fases de los cristales líquidos. Esta teoría sugiere que la periodicidad no es un criterio suficiente para definir un sólido, dado que existen sólidos amorfos. KTHNY predice dos transiciones de fase: una de un estado cristalino a un estado hexático y la otra de un estado hexático a un estado líquido. Estas transiciones son continuas y no involucran el calor latente, lo que implica que la energía de interacción entre partículas tiene un rol en la determinación de estas fases estudiándolos desde la naturaleza del sistema.

Por otro lado, el criterio de Lindemann [29], establece que un sólido se funde cuando la amplitud de vibración de los átomos supera una fracción específica (aproximadamente 1/4) de la distancia entre átomos vecinos. Este criterio relaciona la temperatura de fusión con la amplitud de las vibraciones atómicas, sugiriendo que a medida que la temperatura aumenta, las vibraciones atómicas se vuelven más significativas.

Para realizar este estudio se inicia a partir del postulado de Boltzmann, el cual obtienen las expresiones del número de microestados del sistema  $W$  y la entropía configuracional  $S$  para un sólido con vacancias [15], dados por

$$W = \frac{(N + n_v)!}{N! n_v!}, \quad (2.2)$$

$$S = k_B \ln W, \quad (2.3)$$

donde  $N$  corresponde al número total de átomos que componen la red,  $n_v$  es el número de vacancias, y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Vemos que la entropía depende del número de vacancias y no de la energía del sistema. La ec. 2.3 se puede reescribir de la siguiente forma

utilizando la aproximación de Stirling

$$S = k_B \left( -N \ln \frac{N}{N + N_v} - N_v \ln \frac{N_v}{N + N_v} \right), \quad (2.4)$$

y si se considera una fracción de vacancias  $x_v = N_v/(N + N_v)$ , la ec. 2.4 se reescribe como la entropía en función de una fracción de vacancias

$$S = -k_B N \left( \ln(1 - x_v) + \frac{x_v}{1 - x_v} \ln x_v \right), \quad (2.5)$$

y la contribución para la energía libre de Gibbs para el número de vacancias  $n_v$  está dada por

$$G = gn_v + k_B NT \left( \ln(1 - x_v) + \frac{n_v}{N} \ln x_v \right), \quad (2.6)$$

donde  $g$  es la energía necesaria para producir una vacancia. Las vacancias se consideran como defectos puntuales descorrelacionados y no interactuantes. Si se asume que el equilibrio es cuando

$$\frac{\partial G}{\partial n_v} = 0, \quad (2.7)$$

entonces la solución de la fracción de vacancias estará dado por,

$$x_v = \exp(-g/k_B T). \quad (2.8)$$

Esta es una relación de Arrhenius, donde  $T$  corresponde a la temperatura. La solución de la ec. 2.8 se cumple para un valor bajo de vacancias, cuando la interacción entre vacancias se puede despreciar. Al mismo tiempo, esta condición no se cumple para aquellas configuraciones en que las vacancias interactúan entre sí. Como se sabe, la interacción entre átomos reduce la energía total del sistema y por lo tanto afecta la ecuación expresada por el número de vacancias dando como resultado una posible aparición de configuraciones de largo alcance.

Por otro lado, las vibraciones de los cristales desempeñan un papel importante en el proceso de fusión. A medida que aumenta la temperatura de un sólido, las amplitudes vibratorias aumentan presentando dos efectos relacionados: la concentración de vacancias aumenta y los átomos se posicionan en sitios más alejados a sus vecinos. Si el átomo se encuentra próximo a una vacancias, la movilidad aumenta, y en consecuencia los átomos difunden con mayor

facilidad en el cristal.

En el punto de fusión, las vibraciones podrían llegar a tener una amplitud lo suficientemente grande como para romper el orden de largo alcance del sólido y el sistema se vuelve líquido. Por tanto, es interesante estimar las amplitudes vibracionales en el punto de fusión. Para ello se estudia la teoría de vibración armónica aunque exista un efecto anarmónico apreciable en el punto de fusión.

Lindemann postuló que la fusión se produce cuando las amplitudes de las vibraciones térmicas son lo suficientemente grandes como para que los átomos adyacentes ocupen parcialmente el mismo sitios. Gilvarry [30] reformuló el criterio de Lindemann en términos de la amplitud cuadrática media de las vibraciones térmicas, y que la fusión ocurre cuando la amplitud de la vibración cuadrática media excede un valor umbral, que generalmente se toma como una fracción,  $\eta$  del espacio interatómico  $a$  en cristales, dada por

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = \eta a , \quad (2.9)$$

donde  $\eta$  se conoce como el parámetro fenomenológico de Lindemann. Inicialmente Lindemann supone el valor de  $\eta$  es constante para todos los sólidos. El valor de  $\eta$  no es fijo y puede tomar valores en el rango de 0.05 a 0.2 [31]. Ha habido estudios de intentos de cuantificar este valor crítico utilizando modelos teóricos o fenomenológicos aplicados a datos experimentales.

Gupta y Sharma demostraron que la amplitud cuadrática media en el punto de fusión es alrededor del 10 % de la distancia interatómica, pero los valores del coeficiente de Lindemann varían en un factor de tres para diferentes elementos [32], incluso para elementos de la misma estructura cristalina. Se han observado correlaciones entre diversas propiedades de los materiales en estado sólido, su temperatura de fusión, temperatura de Debye y números de masa atómica [33]. En general, el criterio de fusión de Lindemann proporciona una forma eficaz de estimar rápidamente las temperaturas de fusión de sólidos monoatómicos con una precisión aproximada del 20 %. El principal inconveniente es que es simple y sólo considera la fase sólida. Varios autores abordaron esta problemática mediante enfoques termodinámicos [34, 35, 36, 37], pero las predicciones aún no son precisas, lo que sugiere que es necesario desarrollar modelos que integren tanto las interacciones en la fase sólida como las transicio-

nes a la fase líquida, por lo que necesario abordar el problema desde la teoría de la fusión. Para esto se estudió un sistema a altas temperaturas, donde los efectos cuánticos pueden despreciarse y el desplazamiento cuadrático medio está dado por

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9h^2T}{4\pi^2Mk_B\theta_D^2}, \quad (2.10)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $T$  la temperatura,  $M$  la masa del átomo,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $\theta_D$  la temperatura de Debye. La ec. 2.10 muestra que la amplitud de vibración promedio de los átomos en el cristal aumentaría linealmente con la temperatura. Sin embargo, esto no puede aumentar indefinidamente, y el criterio de Lindemann ofrece el límite superior en el punto de fusión, cuando la raíz cuadrada de la amplitud de vibración cuadrada promedio excede una cierta valor de la distancia interatómica, como indica en la ec. 2.9. Si se aplica la ec. 2.9 en ec. 2.10 en el punto de fusión, entonces la relación general que describe la temperatura de fusión es:

$$T_m = \frac{4\pi A\eta^2 a^2 k_B}{9N_A h^2} \theta_D^2 \quad (2.11)$$

donde se expresa la masa del átomo  $M$  en términos del número de masa atómica  $A$  ( $M = A/N_A$ ), y  $N_A$  corresponde al número de Avogadro.

Vemos que la ec. 2.11 describe la temperatura de fusión de un cristal monoatómico, con dependencia del cuadrado de la temperatura de Debye  $\theta_D^2$ , y el cuadrado de la amplitud de vibración promedio  $\langle u^2 \rangle = \eta^2 a^2$ . La relación de la ec. 2.11 se puede utilizar para estimar el punto de fusión de sólidos, sin embargo, el principal problema está relacionado en que el valor del coeficiente de Lindemann  $\eta$  no está especificado, y que esta descripción ignora la formación de defectos en el cristal mucho antes de alcanzar la amplitud de vibración  $\langle u^2 \rangle$ .

## 2.2. Estudio de la fusión sólidos mediante Dinámica Molecular

La simulación computacional es una técnica muy útil para el estudio de la física del estado sólido, en particular, los métodos de dinámica molecular (DM) y Monte Carlo (MC) han sido

ampliamente utilizados durante las últimas décadas. La DM es un método que permite simular un material a partir del potencial interatómico entre sus átomos y la resolución numérica de las ecuaciones dinámicas que lo describe. En el caso de la dinámica molecular clásica estas son las ecuaciones de Newton (ver más detalle en Anexo A).

Para simular mediante DM la fusión de un sólido, un ensemble especialmente útil es el microcanónico (esto es, simulaciones realizadas a energía, número de partículas y volumen constante). En particular, la observación del fenómeno de sobrecalentamiento resulta ser mucho más clara en simulaciones microcanónicas, y la estimación de  $T_{LS}$  y  $T_m$  mediante el llamado método Z [10, 38, 39].

### 2.2.1. Método Z

A continuación explicaremos el método Z a partir de simulaciones de DM que hemos realizado. Los cálculos de DM se realizaron utilizando en el paquete de simulación LPMD [40]. El conjunto utilizado fue  $NVE$ , con número de partículas  $N$ , volumen  $V$  y energía  $E$  constante que se fija durante la simulación.

Las ecuaciones de movimiento de Newton se calcularon utilizando el algoritmo de integración Velocity Verlet con un paso de tiempo de 0.1 fs. Este enfoque permite una simulación precisa del comportamiento dinámico del sistema. Para las interacciones, se empleó el potencial Sutton-Chen, con un radio de corte de 7 Å, lo que asegura que solo se consideren las interacciones significativas entre partículas.

Es importante destacar que este método Z depende exclusivamente del estado sólido. Inicialmente, el sistema se encuentra en estado sólido, con volumen que permanece constante a lo largo de la curva isocórica. Esta curva que describe el comportamiento del sistema a energía constante, se compone de tres ramas distintas, como se muestra en la figura 2.1.

La primera rama de la curva es cristalina, que a su vez consta de dos partes: una sólida y otra que representa un estado sólido sobrecalentado, el cual se encuentra por encima del punto de fusión. A continuación, se presenta una rama intermedia con pendiente negativa, que representa la transición del estado cristalino al estado líquido. Finalmente, la última y

tercera rama de la curva se encuentra en estado líquido.

Al comienzo de la simulación, la asignación de la energía a los átomos en un sistema sólido en el conjunto  $NVE$  inicia la fusión si la temperatura es ligeramente superior a su límite de sobrecalentamiento ( $T_{LS}$ ), sin ningún cambio en el proceso dinámico. Observamos aquí que antes de llegar a  $T_{LS}$ , la estructura permanece sólida porque el sistema de interacción de los átomos se está equilibrando cuando la energía cinética inicial es baja. Esta energía comienza a aumentar con  $T$ , y el sistema entra en estado sólido sobrecalentado a lo largo de la curva de fusión. Con estas diferentes temperaturas, obtenemos una línea recta hasta el punto  $T_{LS}$  en la rama sólida.

Debido que se trabaja con un sistema  $NVE$ , cada punto determinado por la energía  $E$  y temperatura  $T$  de la curva isocórica forman una “Z”, cuyos puntos de inflexión se encuentran determinados por dos valores principales,  $T_{LS}$  el cual corresponde a la temperatura más alta alcanzada, y  $T_m$  a la temperatura más baja alcanzada una vez que se ha producido el proceso de fusión, como se muestra en la figura 2.1. En este método las simulaciones de DM de interés serán aquellas temperaturas mayores a  $T_{LS}$ , ya que sobre ese límite de temperatura ocurren procesos de fusión espontáneos.

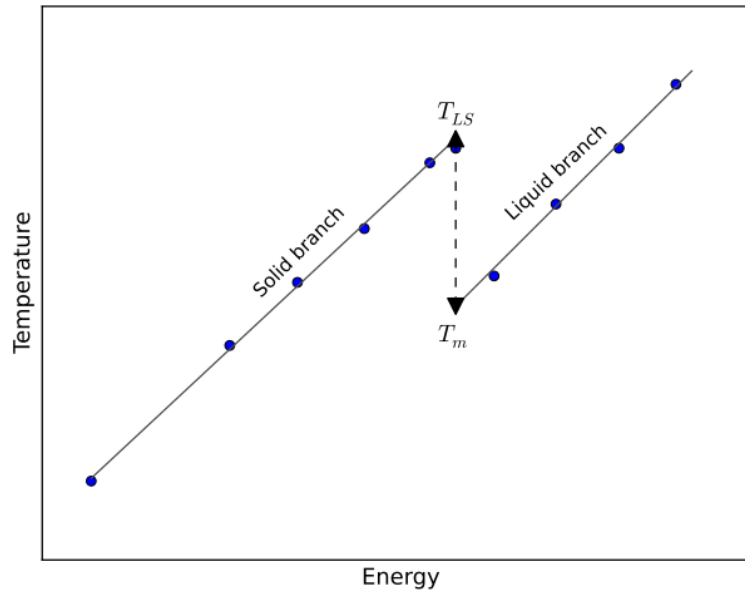


Figura 2.1: Representación esquemática de las líneas isocóricas en el método Z [1].

La figura 2.1 muestra la representación esquemática del método Z de la temperatura en



función de la energía donde se obtiene las temperaturas de fusión  $T_m$  y de sobrecalentamiento  $T_{LS}$ .

Como ejemplo de una representación de la figura 2.1, realizamos simulaciones de DM en un cristal BCC con 250 átomos de Fe como muestra en la figura 2.2. Esta simulación es realizada a una alta densidad y una constante de red  $2.4 \text{ \AA}$ , utilizando el potencial Sutton-Chen (SC) [41], con parámetros  $\varepsilon = 0.0173 \text{ eV}$ ,  $n = 8.137$ ,  $m = 4.788$ ,  $a = 3.4714$ ,  $c = 24.939$  y radio de corte  $r_{\text{cut}} = 7.0 \text{ \AA}$  [42] implementando la teoría detallada en el Anexo A. Realizamos 40 simulaciones con tiempos de simulación de 200 ps cada una, donde cada simulación fue realizada utilizando el paquete de dinámica molecular LPMD [40].

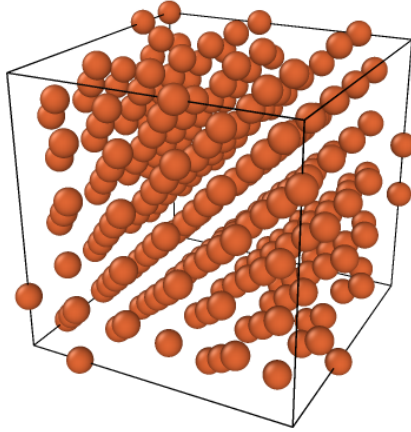


Figura 2.2: Representación de la estructura BCC ideal para 250 átomos de Fe.

En la figura 2.3 observamos la curva isocórica que se obtuvo de las 40 simulaciones con tiempos de simulación de 200 ps y llamaremos  $k_B T_0$  a la energía inicial  $E_0$  suministrada al sistema correspondiente a la configuración inicial del cristal. Cada punto de la curva corresponden a las temperaturas instantáneas  $T$  alcanzadas en la simulación a partir de una temperatura inicial  $T_0$  configurada al inicio del programa, donde la temperatura de equilibrio se alcanza cerca de  $T_0/2$  por el teorema de equipartición. La secuencia de estos resultados nos permitió construir la curva Z.

Como se muestra en la figura 2.3, la curva presenta una forma de Z, donde se reporta como resultado una temperatura de fusión  $T_m = 7392 \text{ K}$  y una temperatura de sobrecalentamiento  $T_{LS} = 9003 \text{ K}$ . Estos resultados además logran establecer presión de sobrecalentamiento de

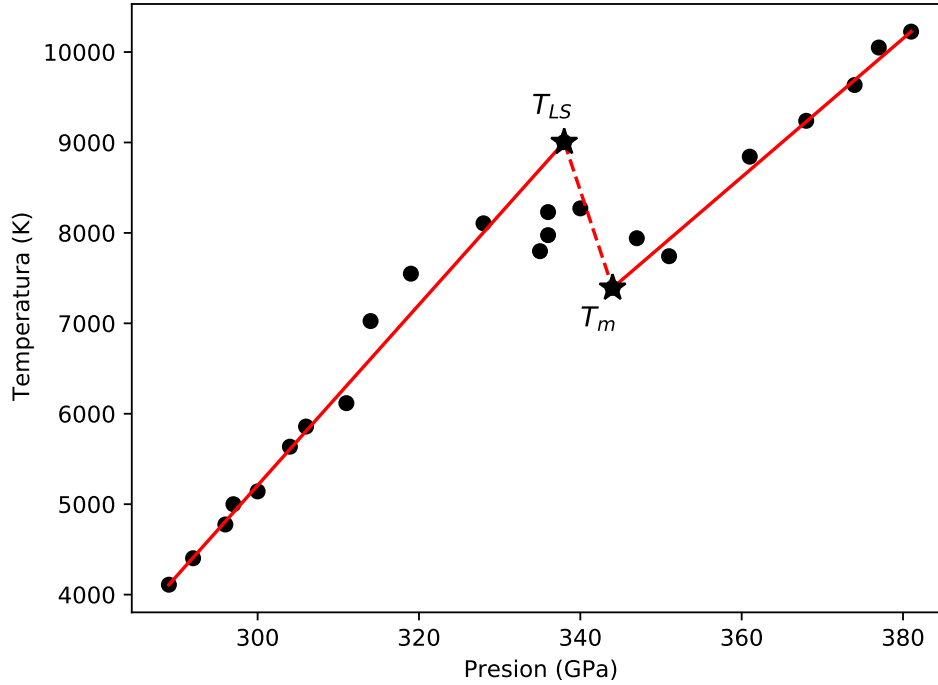


Figura 2.3: Curva isocórica a partir de 24 simulaciones para una red BCC con 250 átomos de Fe. La simulación de DM se realizó con diferentes temperaturas iniciales de rango  $T_0 = 8000$  hasta 23000 K.

aproximadamente 338 GPa, el cual se denominó por  $P_{LS}$  alcanzada justamente a la temperatura  $T_{LS}$ . Estos valores de temperatura y presión se obtuvieron al primer paso de tiempo con velocidades iniciales, cuando estas velocidades eran muy altas esto ocasionaba que el sólido presentara un cambio de fase al estado líquido rápidamente. Observamos el proceso de fusión cuando ocurre una discontinuidad en la presión y en consecuencia existe una caída de la temperatura debido al calor latente, esto nos permite ver que existen dos ramas que corresponden a la fase sólida y líquida de la curva isocórica que se encuentran por debajo y encima del valor de la presión 340 GPa aproximadamente.

### 2.2.2. Temperatura instantánea

Una representación del comportamiento de la temperatura instantánea se obtiene a partir de realizar tres simulaciones DM, obteniendo muestras que presentan procesos de fusión en tiempos que van desde 14 hasta los 100 ps, tal como se aprecia en la figura 2.4. Aquí solo

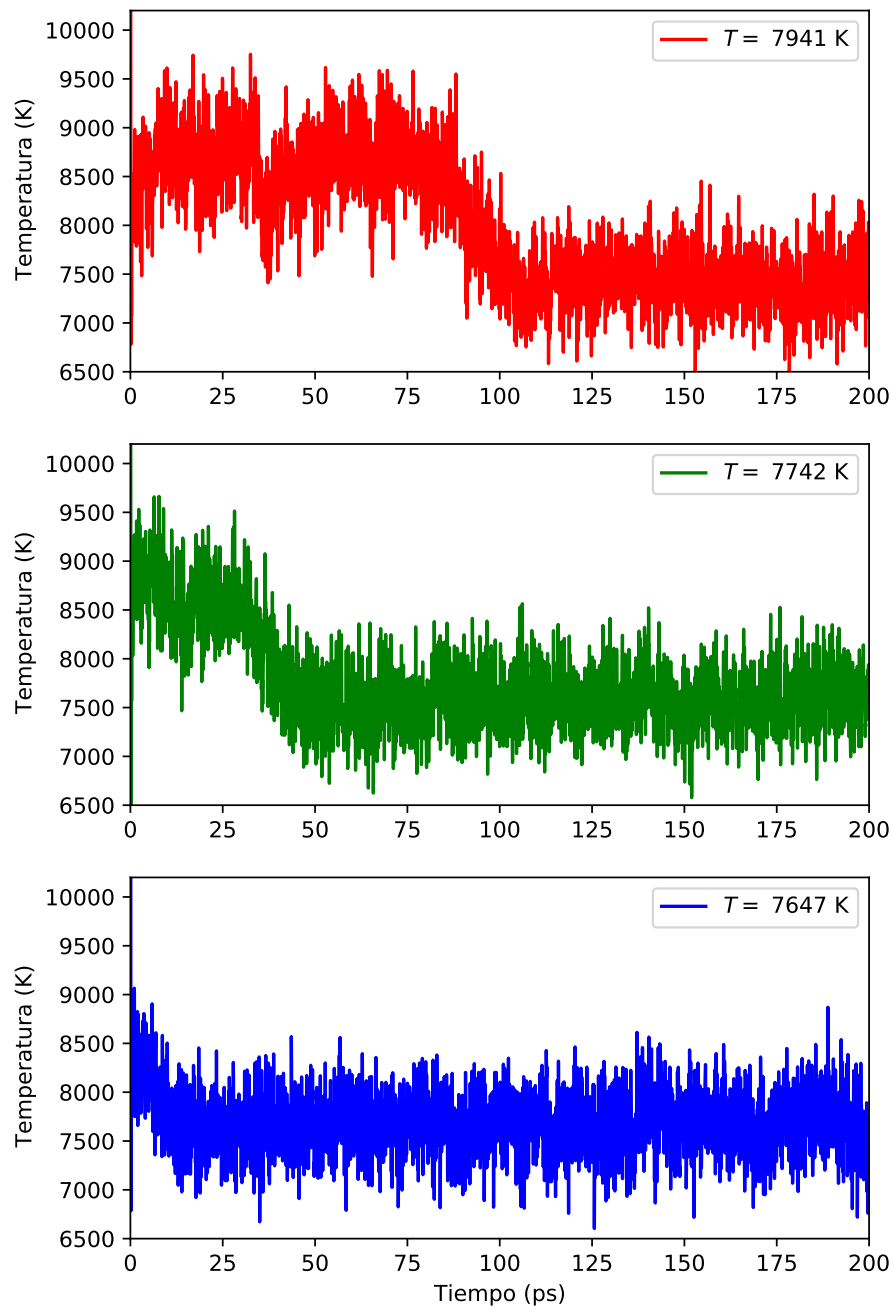


Figura 2.4: Temperatura instantánea en función del tiempo obtenida a partir de tres simulaciones a diferentes temperaturas  $T$ . El proceso de fusión se presenta en los tiempos 100, 50 y 14 (ps).

consideramos simulaciones de DM con un tiempo de duración menor o iguales a 200 ps, debido que se está buscando casos que presenten un evento de fusión durante la simulación, y el observar tiempos más largos de simulación no entregaría información adicional. La figura 2.4 resulta consistente al momento de verificar la evolución de la temperatura instantánea en función del tiempo, donde el estado inicial del sistema se escogió como la estructura cristalina ideal del hierro. Debido a que la configuración inicial corresponde al mínimo potencial, la energía cinética debe corresponder al máximo en ese punto. A medida que el sistema comienza a evolucionar, los átomos se desplazan fuera de la condición inicial estable. Para temperaturas cercanas a  $T = 7647$  K, los átomos comienzan a vibrar con mayor amplitud y velocidad hasta que el cristal se funde, este efecto implica el aumento de defectos y, como resultado existe un mayor efecto cooperativo entre los átomos. Para temperaturas sobre  $T_m$ , la energía cinética aumenta, de forma que los átomos comienzan a moverse rápidamente, siendo más probable que adquieran la energía necesaria para vencer las fuerzas interatómicas que las mantienen unidas, cambiando su configuración [39, 43]. Al observar la figura 2.4 es posible notar que dependiendo de la temperatura inicial, esta temperatura indica una discontinuidad, es decir, existe un proceso espontáneo gatillado por alguna propiedad del sistema. Cualquiera que sea la causa de este proceso, deber tener relación con el origen de la transición de fase del sólido al líquido.

### 2.2.3. Función de distribución radial

Para describir la estructura de cada fase, a partir de los resultados obtenidos anteriormente, se calculó la función de distribución radial para un sistema de partículas que interactúan mediante un potencial de SC. Para estas simulaciones de DM, se utilizaron valores de temperaturas entre 6117 a 7788 K utilizando el paquete LPMD, ejecutándose 10 simulaciones.

A partir de la ec. A.7, la función  $g(r)$  de cualquier sistema uniforme tiende a 1 para un  $r$  suficientemente grande, sin embargo cuando  $r$  es comparable con el alcance del potencial depende de la forma de éste. La figura 2.5 corresponde a un sistema uniforme de átomos en estado sólido sobrecalentado (color negro), la curva de color azul, representa el mismo sistema en estado líquido. La función  $g(r)$  es estrictamente cero para distancias menores que el diámetro de la esfera asociada a cada partícula, debido que el potencial de interacción

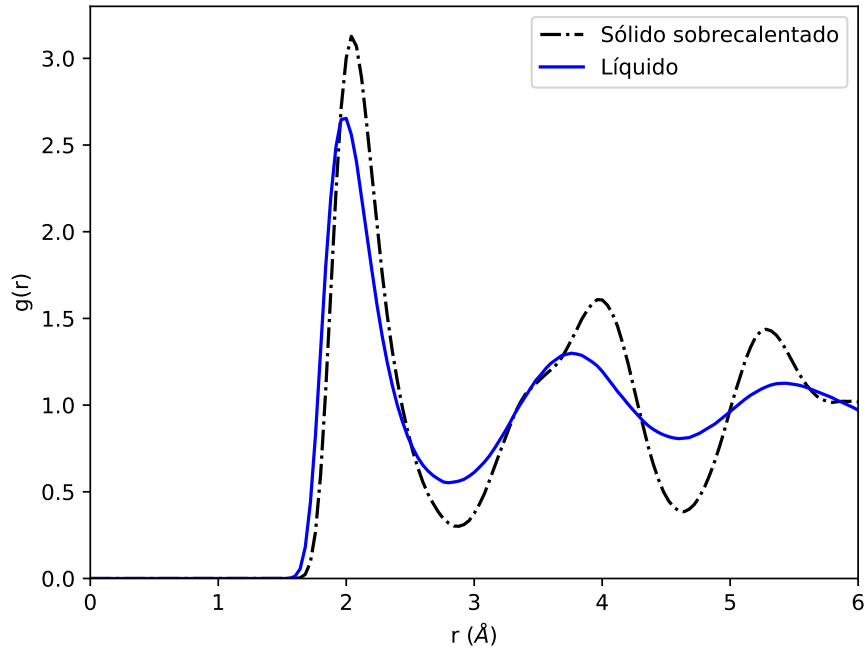


Figura 2.5: Función de distribución radial. Curva en fase sobrecalentado a 6117 K (color negro), y líquido a 7788 K (color azul).

tiende a infinito en ese rango, de tal modo que dos esferas no pueden acercar sus centros cuando  $r < 2 \text{ \AA}$ , lo que indica que existe un volumen excluido alrededor de cada partícula.

Como podemos ver en la figura 2.6, para el sólido sobrecalentado (color negro), las posiciones de los átomos corresponden a los sitios de una estructura BCC, pero con una amplitud de vibración significativa. El número de átomos de la primera capa de coordinación es aproximadamente el mismo en el sólido y en el líquido, pero las dos estructuras, tal como se aprecia en la figura 2.5, se tornan diferentes posterior a la primera capa de coordinación. A primera vista, la figura 2.6 indica la existencia de correlación de pares hasta  $r = 5 \text{ \AA}$  en la fase líquida, además también es posible notar que en la fase líquida la función de distribución radial se reduce para grandes distancias y la función se acerca a la unidad, el cual indicaría que existe la misma probabilidad de encontrar una partícula en cualquier sitio, en cambio en la fase sólida se mantiene aproximadamente periódica incluso para grandes distancias.

Notemos que la difusión del cristal se inicia cerca de la temperatura  $T_m$ , y es de esperar que cuando se supera la temperatura  $T_m$  la difusión se vuelve significativa, aún así, cuando el sistema permanece en estado sólido, los átomos ocupan sus posiciones iniciales, si analizamos la

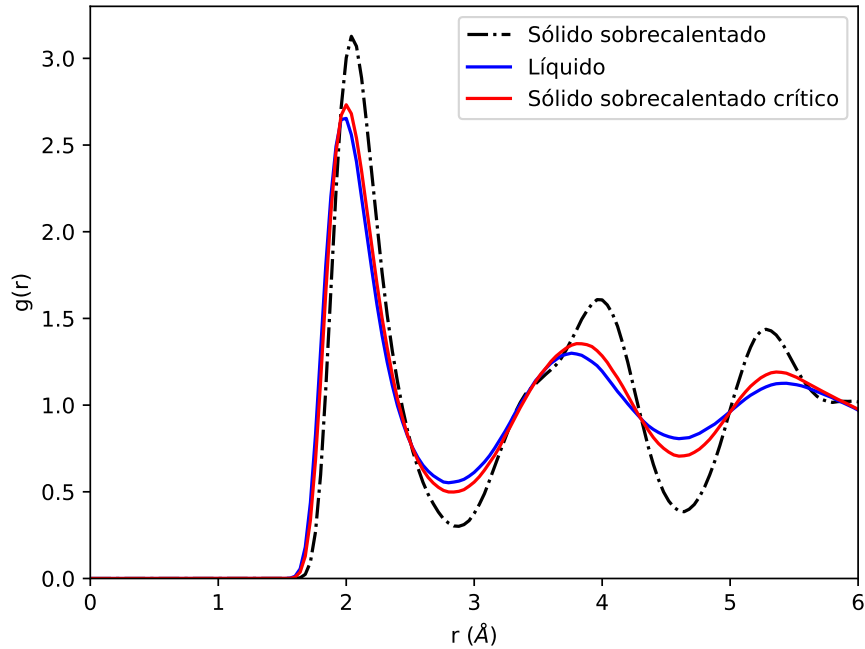


Figura 2.6: Función de distribución radial comparativo. Curva en fase sólido sobrecalentado crítico a 7941 y K (color rojo).

En la figura 2.5 vemos que el caso del sólido sobrecalentado muestra que existe un grupo de átomos que en diferentes momentos de tiempo ocupan posiciones intersticiales que son representados por los mínimos de la curva, y que en promedio, todavía sistema permanece sólido, esto se debe a que los átomos pasan la mayor parte del tiempo confinados en su celda unitaria y viajan pequeñas distancias a una celda unitaria vecina. Si bien, es importante en el estudio del proceso de fusión, la función de distribución radial no nos entrega la información suficiente para determinar cuán desordenada se encuentra la estructura. Una suposición es que todos los átomos se hayan alejado lo suficiente de sus posiciones iniciales y, sin embargo, toda la estructura aún podría representar un sólido. Al intentar estudiar los mecanismos de fusión en términos del camino recorrido de los átomos a través de la red es importante conocer la posición inicial del átomo o si la estructura presenta algún defecto.

A partir de lo mencionado anteriormente, y según los resultados obtenidos en las figuras 2.5 y 2.6, es posible confirmar que entre las temperaturas de equilibrio  $T = 6117$  K y  $T = 7788$  K, existe una transición de fase sólido-líquido a una temperatura crítica  $T_c = (7680 \pm 773)$  K, indicando que dicha temperatura se sitúa entre la temperatura mayor del sólido

sobrecalentado y la temperatura menor en líquido, pero bajo la temperatura  $T_{LS}$ .

Por lo tanto, las simulaciones de DM nos entrega la información sobre las propiedades dinámicas del sistema, sin embargo, cuando queremos estudiar cómo es el movimiento de un grupo de átomos la técnica de DM resulta limitada, por esta razón estudiaremos un nuevo método analítico denominado Curvas de movilidad atómica que nos permita comprender de mejor manera el proceso de difusión de los átomos.

### 2.3. Curvas de movilidad atómica

El principal mecanismo que impulsa la difusión de los átomos es la aparición de vacancias térmicas en la red. Estos sitios vacantes aparecen y desaparecen constantemente debido a la deformación térmica de la red. En cualquier cristal a una temperatura suficientemente alta, los átomos difunden saltando a sitios intersticiales. Dado suficiente tiempo de observación, al menos un grupo de átomos habrán realizado un recorrido aleatorio en los sitios de la red cristalina, e incluso podrían llegar a viajar a través de todo el cristal.

Para comprender el movimiento de los átomos en el sistema, es fundamental considerar métodos analíticos que nos permitan evaluar sus propiedades dinámicas. El análisis del desplazamiento cuadrático medio nos permite obtener las propiedades de difusión del sistema, sin embargo, este enfoque no proporciona detalles sobre la difusividad de los átomos individuales.

Para ello, se define una distribución del probabilidad de los desplazamientos  $J(r, \tau)$ , como un número de átomos que recorren una distancia  $r$  y  $r + \Delta r$  en un intervalo de tiempo  $\tau$ . El desplazamiento cuadrático medio se puede obtener como valor esperado de  $r^2$  bajo la distribución de probabilidad  $J$

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 J(r, \tau) dr , \quad (2.12)$$

y considerando un intervalo de observación fijo  $\tau$  para el movimiento de los átomos, podemos clasificar aproximadamente la población fraccionaria de átomos en tres tipos:  $J_0$ ,  $J_1$  y  $J_r$ ,

tales que

$$J_0 + J_1 + J_r = 1 , \quad (2.13)$$

estas componentes fraccionarias o componentes de movilidad se obtienen a partir de  $J(r, \tau)$  integrando sobre  $r$ ,

$$J_0(\tau) = \frac{1}{N} \int_0^{\rho_0} J(r, \tau) dr \quad (2.14)$$

$$J_1(\tau) = \frac{1}{N} \int_{\rho_0}^{\rho_1} J(r, \tau) dr \quad (2.15)$$

$$J_r(\tau) = \frac{1}{N} \int_{\rho_1}^{\infty} J(r, \tau) dr \quad (2.16)$$

donde  $\rho_0$  corresponde a la distancia mínima entre átomos debido a la repulsión,  $\rho_1$  corresponde a valores lo suficientemente mayores a  $\rho_0$ , de forma que incluya toda la capa del primer vecino, y  $N$  es el número total de partículas. Para un sólido ideal sin defectos, el único desplazamiento de los átomos se debe a vibraciones térmicas alrededor de sus posiciones de equilibrio. En este caso,  $J_0(\tau) = 1$ . Si consideramos defectos térmicos, dependiendo del tiempo de observación  $\tau$ , algunos átomos se moverán al sitio vecino vacante más cercano, o incluso se moverán más lejos mediante una serie de movimientos consecutivos. Estos átomos difusivos contribuirán a  $J_1(\tau)$  y  $J_r(\tau)$  donde  $J_0(\tau)$  comienza a disminuir, el cual corresponde a la fracción de átomos no difusos. Al aumentar el intervalo de observación  $\tau$  conduce a una disminución de la población de átomos no difusivos  $J_0(\tau)$ , junto con un aumento, también de la población de átomos difusos de largo alcance  $J_r$ . Sin embargo, la población de átomos  $J_1(\tau)$  que se encuentran a una distancia del vecino más cercano de sus posiciones de equilibrio, alcanza un valor máximo  $J_c(\tau)$  y luego disminuye. Esto marca dos regímenes, uno en el que los átomos se mueven principalmente siguiendo caminos cerrados, regresando rápidamente a sus posiciones iniciales (estados de caminata aleatoria recurrentes), y otro en el que los átomos se alejan siguiendo caminos abiertos, y eventualmente recorren grandes distancias a través de todo el sistema si el intervalo de observación es lo suficientemente grande. Con el tiempo, la concentración de defectos térmicos y la recurrencia de movimientos consecutivos serán lo suficientemente altas como para que el sistema cruce un umbral de percolación dinámica  $\tau_0$ , superando la población  $J_r(\tau)$ .

Un ejemplo concreto de las curvas de movilidad es el que resulta del análisis de simulación



de DM para de Fe descrito anteriormente. Para una temperatura inicial de  $T = 9003$  K, el cual entrega la temperatura instantánea del límite de sobrecalentamiento  $T_{LS}$ , los resultados para las componentes de movilidad nos muestran que para  $J_0(\tau)$  y  $J_r(\tau)$  después de un tiempo de 85 ps, nos indicaría que un grupo de átomos se mantienen en su posición de equilibrio o realizan movimientos solo a sitios intersticiales, esto es cuando  $J_0(85) = J_r(85) = 0.283$ , sin embargo, para el caso  $J_1(\tau)$  obtenemos un valor máximo de 0.4 cuando  $\tau = 85$  ps, a simple vista y sin comparar estos resultados con el método Z, podríamos suponer que el sistema solo se encuentra en la fase sobrecalentada a una temperatura inferior de 9003 K, sin embargo los datos obtenidos nos muestran lo contrario. Una posible respuesta según lo que muestra la figura 2.7 es que se ha sobreestimado la temperatura  $T_{LS}$ , y por lo tanto, para obtener un mejor resultado de las curvas de movilidad es que se requiere mayores tiempos de simulación. Después que se produce el primer movimiento, los átomos difunden de forma similar a un

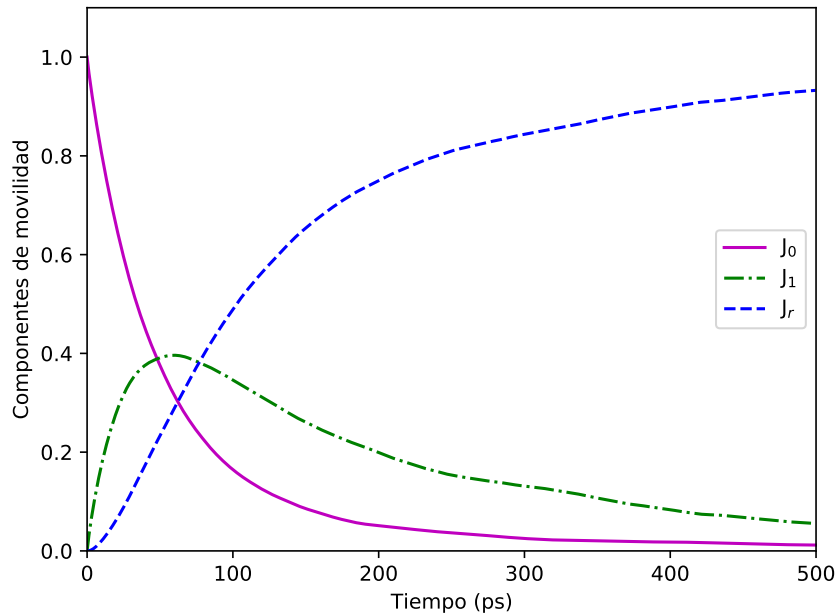


Figura 2.7: Curva de movilidad para una red BCC con 250 átomos de Fe con  $T = 9003$  K.

movimiento de caminatas aleatorias. La relación entre este tipo de difusión con el límite de sobrecalentamiento depende de la evolución temporal de  $J_0(\tau)$ ,  $J_1(\tau)$  y  $J_r(\tau)$ . Mediante varias simulaciones de DM con temperaturas crecientes, cerca de  $T_{LS}$  se observa que las curvas siempre parecieran cruzarse, mientras que para valores de temperatura  $T$  que se encuentra por encima o por debajo de  $T_{LS}$  existe una separación entre las diferentes escalas de tiempo  $\tau$

de difusión, y que debe existir un valor crítico  $J_c(\tau)$  que está directamente relacionado con la distribución de caminos aleatorios cerrados, los que pareciera sugerir que el cristal comienza a perder su estructura justo antes de la fusión.

Siguiendo el estudio propuesto por Davis et al. [2], para comprender la relación entre el movimiento de los átomos y la temperatura  $T_{LS}$ , se calcula la evolución temporal de las curvas de movilidad  $J_0(\tau)$ ,  $J_1(\tau)$  y  $J_r(\tau)$  mediante simulaciones de DM a temperaturas elevadas, cercanas a  $T_{LS}$ . Las componentes de movilidad que muestra la figura 2.8, observamos que según la caída de la temperatura instantánea el proceso de fusión se desencadena cuando existe un cruce entre las curvas  $J_0(\tau)$  y  $J_1(\tau)$ . Esto es válido para cada instante de observación  $\tau$  lo suficientemente grande como para ver las contribuciones de  $J_1(\tau)$ . De las simulaciones de

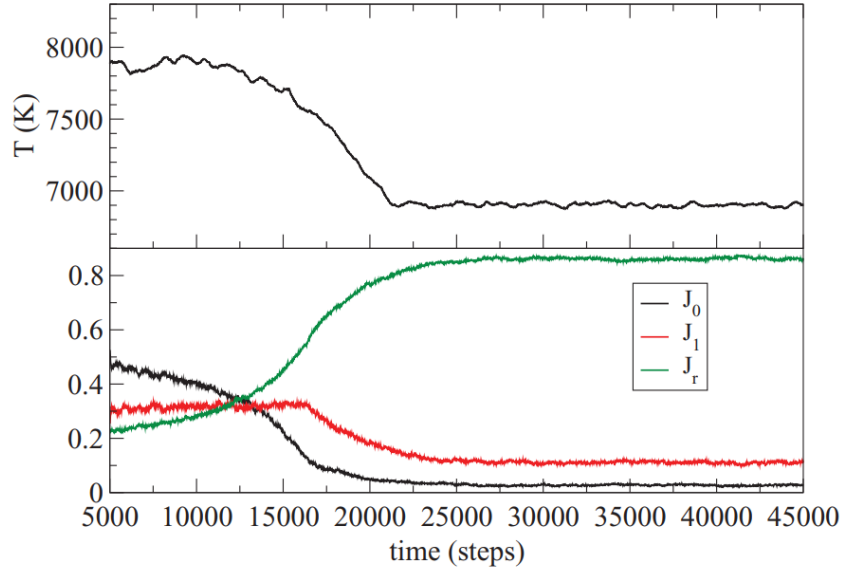


Figura 2.8: Gráfico superior: temperatura instantánea en función del tiempo durante el proceso de fusión. Gráfico inferior: componentes de movilidad en función del tiempo [2].

DM observamos que las curvas de movilidad siempre parecen cruzarse en el mismo intervalo de tiempo, mientras que para temperaturas mayores o menores a  $T_{LS}$  existe una clara separación entre los diferentes tiempos de difusión, como muestra la figura 2.9, vemos que el cruce de las curvas se produce cuando  $J_0(\tau) = J_1(\tau) = J_r(\tau) = 1/3$  cuando  $T = T_{LS}$ .

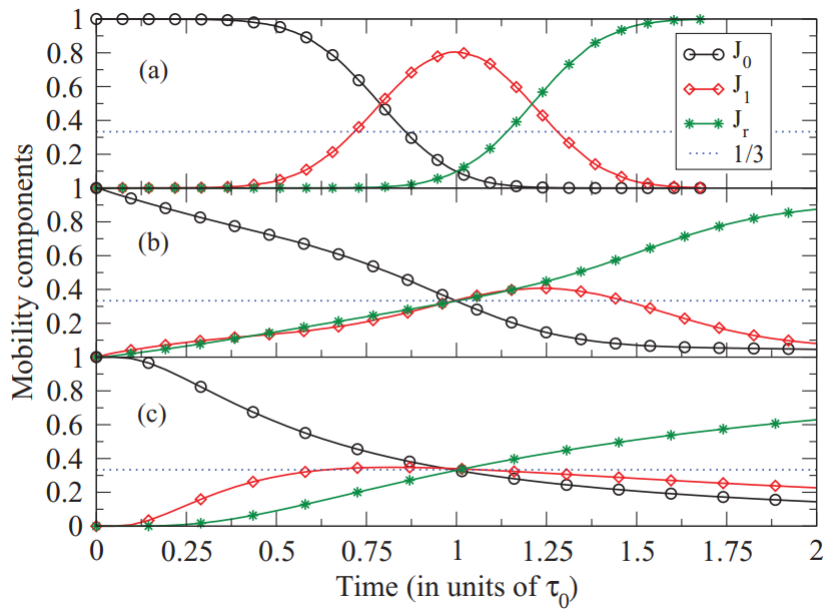


Figura 2.9: Componentes de movilidad a partir de simulaciones de DM con diferentes temperaturas. (a) Con  $T < T_{LS}$ , (b) Con  $T = T_{LS}$ , (c) Con  $T > T_{LS}$  [2].

# Capítulo 3

## Caminatas aleatorias

Como mencionamos, el proceso de fusión se produce cuando los átomos comienzan a moverse de manera aleatoria a sitios vecinos. En esta tesis empleamos un modelo de caminatas aleatorias para estudiar a fondo el proceso de fusión. Así, en este capítulo haremos un repaso del formalismo de caminatas aleatorias y fijaremos la notación. Por completitud describiremos el formalismo tradicional matemático para redes uni y bidimensionales. Sin embargo, serán los resultados de la sección 3.3 que utilizaremos en esta tesis. Para todos los efectos el movimiento de una partícula, objeto o caminante representan el movimiento de los átomos en una red, que mediante un análisis estadístico hace posible determinar las probabilidades de retorno al origen.

### 3.1. Caminata aleatoria unidimensional

Una caminata aleatoria en una dimensión es un modelo matemático que describe el movimiento de una partícula, objeto o caminante que se desplaza de manera aleatoria a lo largo de una línea recta. En este tipo de caminata, el caminante se mueve en pasos discretos, ya sea hacia la derecha o hacia la izquierda con probabilidad  $p$  ó  $1 - p$ , respectivamente.

Para comprender esta definición, es conveniente definir variables aleatorias  $X_n$  con  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Cuando  $n = 0$  es la posición donde actualmente se encuentra el caminante de modo

que el movimiento inicia cuando se salta a  $n = 1$  con probabilidad  $p$ , o puede pasar a la posición  $n = -1$  con probabilidad  $q$ , donde  $p + q = 1$  y así sucesivamente, como muestra la figura 3.1, de modo que cada posición ocupada estará representada por un número entero. Si queremos determinar la posición final del caminante después de  $n$  pasos se puede calcular como la suma de los pasos individuales [44]

$$X_n = (\Delta X)_0 + (\Delta X)_1 + (\Delta X)_2 + \dots \quad (3.1)$$

Si el caminante puede realizar solo dos movimientos posibles, podemos escribir la distancia recorrida  $d$  hacia la izquierda y hacia la derecha en función del número de pasos

$$d_1 = \frac{1}{2}(n + x) \text{ movimiento a la derecha} \quad (3.2)$$

$$d_2 = \frac{1}{2}(n - x) \text{ movimiento a la izquierda} \quad (3.3)$$

donde se definen dos nuevas variables  $d_1$  y  $d_2$  en función de una trayectoria o desplazamiento total  $x$  y un número de pasos  $n$ . La probabilidad del caminante se representa como una secuencia de movimientos independientes, y en consecuencia se puede presentar como el producto de estas probabilidades  $p^{d_1}q^{d_2}$ . Además, existe un número distinguible de realizaciones de un número de pasos a la izquierda y a la derecha dado por,

$$\frac{n!}{d_1! d_2!} = \frac{n!}{d_1! (n - d_1)!} \quad (3.4)$$

Este análisis nos permite determinar la ubicación del caminante después de  $n$  pasos. Dado  $n$  ensayos de Bernoulli, donde recordemos que un que proceso de Bernoulli es utilizado para describir una secuencia de experimentos aleatorios independientes con probabilidad de éxito  $p$  y probabilidad de fracaso  $q = 1 - p$  dado un número fijo de experimentos, en este caso  $n$ , tenemos que

$$P(X_n = x|n) = \frac{n!}{d_1! d_2!} p^{d_1} (1 - p)^{d_2} , \quad (3.5)$$

conocida como distribución Binomial [45, 46]. Sabiendo esta distribución, se puede calcular los momentos de  $x$  para un tiempo fijo a partir del número de pasos hacia la derecha  $d_1 = \frac{n+x}{2}$ ,

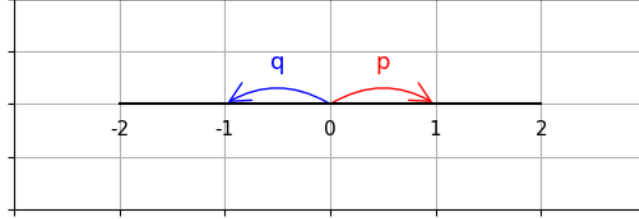


Figura 3.1: Representación de una caminata aleatoria en una red unidimensional con sitios separados una distancia fija  $\Delta x = 1$ . El caminante se mueve hacia la derecha con probabilidad  $p$  y hacia la izquierda con probabilidad  $q = 1 - p$ .

se puede reescribir,

$$P(X_n = x|n) = \frac{n!}{d!(n-d)!} p^d (1-p)^{n-d} = \binom{n}{d} p^d (1-p)^{n-d}. \quad (3.6)$$

Para calcular los momentos, es necesario expandir el término binomial,

$$[pz + (1-p)]^n = \sum_{d=0}^n \binom{n}{d} z^d p^d (1-p)^{n-d} \quad (3.7)$$

vemos que,

$$\sum_{d=0}^n \frac{n!}{d!(n-d)!} = [pz + (1-p)]^n \Big|_{d=1} = 1 \quad (3.8)$$

El primer momento se calcula mediante la expectación de  $d$ ,

$$\langle d \rangle = \sum_{d=0}^n d P(X_n = x|n) = \sum_{d=0}^n d \left[ \binom{n}{d} z^d p^d (1-p)^{n-d} \right] \quad (3.9)$$

$$= z \frac{d}{dz} \sum_{d=0}^n \binom{n}{d} z^d p^d (1-p)^{n-d} = z \frac{d}{dz} [pz + (1-p)]^n = np \quad (3.10)$$

y de igual manera calculamos el segundo momento,

$$\langle d^2 \rangle = np + n(n-1)p^2. \quad (3.11)$$

Y la varianza está dada por  $\sigma^2$ ,

$$\sigma^2 = \langle (d - \langle d \rangle)^2 \rangle = \langle d^2 \rangle - \langle d \rangle^2 = np(1-p) \quad (3.12)$$

por lo tanto, la posición del caminante después de  $n$  pasos en función del primer momento  $\langle d \rangle$ ,

$$\langle x \rangle = 2\langle d \rangle - n = n[p - (1-p)] \quad (3.13)$$

y el segundo momento,

$$\langle x^2 \rangle = 4\langle d^2 \rangle - 4\langle d \rangle n + n^2 = 4\sigma^2 + \langle x \rangle^2, \quad (3.14)$$

donde la varianza con respecto al desplazamiento  $x$  estará dado por

$$\sigma_x^2 = 4\sigma^2 = 4np(1-p). \quad (3.15)$$

Si el caminante tiene igual probabilidad de desplazamiento, donde  $p = (1-p) = \frac{1}{2}$ , entonces se obtiene el primer momento nulo para  $x$  y el segundo momento dado por  $n$ .

Si se conoce la distribución de probabilidad  $P(X_n = x|n)$ , entonces es posible calcular los momentos de esa distribución para cualquier tiempo fijo a partir del número de pasos a la derecha  $d_1 = \frac{1}{2}(n+x)$  y reescribir la ec. 3.5,

$$P(X_n = x|n) = \binom{n}{d} p^d (1-p)^{n-d} \quad (3.16)$$

donde también es posible demostrar que a partir del cálculo de los momentos de la ec. 3.16 obtenemos el coeficiente de difusión  $D$  para un intervalo  $\Delta t$ , de la siguiente forma. Si consideramos un desplazamiento variable donde  $x = x\Delta x$  en un intervalo de tiempo  $t = n\Delta t$ , la

ec. 3.15 se reescribe como,

$$\sigma_x^2 = 4p(1-p)n\Delta t \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} = 2Dt \quad (3.17)$$

donde  $D = 2p(1-p) \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$  corresponde al coeficiente de difusión.

Si consideramos el caso donde  $np \rightarrow \infty$  para tiempos largos y asumiendo que  $n \gg 1$  se puede recurrir a la aproximación de Stirling para aproximar factoriales de la ec. 3.16. Para valores grandes de  $n$ , la posición del caminante después de  $n$  pasos estará dada por,

$$x = \langle x \rangle + \delta x = n[p - (1-p)] + \delta x \quad (3.18)$$

tal que,

$$\frac{n+x}{2} = np + \frac{\delta x}{2} \quad , \quad \frac{x-n}{2} = np - \frac{\delta x}{2} \quad , \quad (3.19)$$

utilizando las relaciones de la ec. 3.19 [47],

$$\begin{aligned} \ln P(X_n = x|n) &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - \frac{1}{2} \ln 2\pi - \left(np + \frac{1+\delta x}{2}\right) \ln np \left(1 + \frac{\delta x}{2np}\right) \\ &\quad - \left(n(1-p) + \frac{1-\delta x}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{\delta x}{2np}\right) + \left(np + \frac{\delta x}{2}\right) \ln p \\ &\quad + \left(np - \frac{\delta x}{2}\right) \ln(1-p) \\ &= -\frac{1}{2} \ln(2\pi np(1-p)) - \left(np + \frac{1+\delta x}{2}\right) \ln \left(1 + \frac{\delta x}{2np}\right) \\ &\quad - \left(n(1-p) + \frac{1-\delta x}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{\delta x}{2np}\right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

por propiedad de logaritmo,

$$\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{1}{2}x^2 + O(x^3) \quad (3.21)$$

la ec. 3.20 se reduce a,

$$\ln P(X_n = x|n) = -\frac{1}{2} \ln(2\pi np(1-p)) + \frac{p - (1-p)}{\sigma_x^2} \delta x - \frac{1}{2} \frac{(\delta x)^2}{\sigma_x^2} \quad . \quad (3.22)$$



Si  $np \rightarrow \infty$ ,

$$P(X_x = x|n) = \frac{2}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \exp\left(-\frac{(\delta x)^2}{2\sigma_x^2}\right), \quad (3.23)$$

que es una distribución Gaussiana. Si estudiamos en el límite continuo donde,

$$m = x\Delta m, \quad t = n\Delta t, \quad D = 2p(1-p)\frac{(\Delta m)^2}{\Delta t}, \quad \langle m \rangle = n[p - (1-p)] = vt \quad (3.24)$$

obtenemos,

$$P(x\Delta m|n\Delta t) = \frac{2}{2\pi\sigma_x^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(m - \langle m \rangle)^2}{2Dt}\right) \quad (3.25)$$

y la probabilidad de que el caminante esté en la posición  $m$  a un tiempo  $t$  cuando  $\Delta m \rightarrow 0$  y  $\Delta t \rightarrow 0$  obtenemos la densidad de probabilidad de encontrar el caminante en un intervalo  $(m, m + dm)$ ,

$$P(x\Delta m|N\Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(m - vt)^2}{4Dt}\right) \quad (3.26)$$

con  $v = (2p - 1)\frac{\Delta m}{\Delta t}$ .

## 3.2. Caminata aleatoria bidimensional

Una caminata aleatoria bidimensional es un modelo matemático que describe el movimiento de una partícula, objeto o caminante que realiza pasos aleatorios en un plano cartesiano. En cada paso, el caminante se mueve una unidad en una dirección aleatoria, ya sea hacia arriba, abajo, izquierda o derecha, con igual probabilidad, esto quiere decir que cada movimiento tiene una probabilidad de  $1/4$  [44, 46]. La dirección de cada paso es independiente de los pasos anteriores, lo que significa que el caminante tiene la misma probabilidad de moverse en cualquier dirección en cada paso y se representa de la siguiente manera, donde  $X_0$  e  $Y_0$  representan las posiciones iniciales del caminante, y  $X_n$  e  $Y_n$  corresponden a las variables aleatorias donde  $n = 0, 1, 2, \dots$

Si queremos determinar la posición final del caminante después de  $n$  pasos se puede

calcular como la suma de los pasos individuales

$$X_n = (\Delta X)_0 + (\Delta X)_1 + (\Delta X)_2 + \dots \quad (3.27)$$

$$Y_n = (\Delta Y)_0 + (\Delta Y)_1 + (\Delta Y)_2 + \dots \quad (3.28)$$

donde la distribución binomial en función de  $n$  pasos hacia la derecha se obtiene,

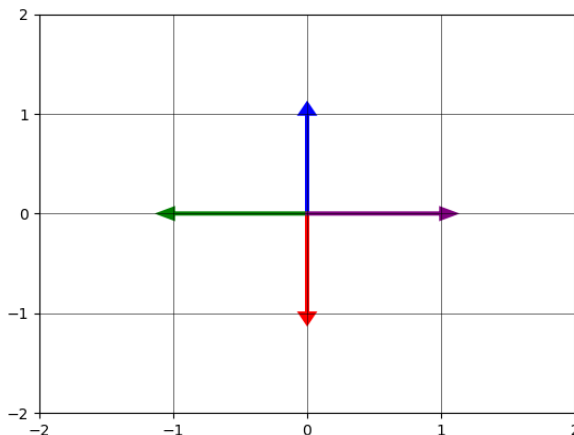


Figura 3.2: Representación de los posibles movimientos en una red cuadrada donde cada paso tiene igual longitud.

$$P(X_n = x, Y_n = y|n) = \sum_{n_d}^n \frac{n!}{n_d!^{\frac{1}{2}}(n_d + y)!^{\frac{1}{2}} \left(n - \frac{3n_d}{2} - \frac{y}{2} - x\right)!^{\frac{1}{2}} \left(n - \frac{3n_d}{2} - \frac{y}{2} + x\right)!} \quad (3.29)$$

Vemos que la ec. 3.29 depende de múltiples variables, el cual nos muestra que la distribución comienza a depender de variables independientes  $n_d$ , por lo que esta expresión nos indica que debemos proponer un nuevo modelo más apropiado para abordar el caso de caminatas aleatorias.

### 3.3. Caminata aleatoria en redes periódicas

Los valores de las probabilidad de retorno al origen del caminante, nos ayudaría a comprender si un grupo de átomos se encuentra a distancia de primeros vecinos. Esto nos permitiría estudiar si el sistema se encuentra en la fase sólida o líquida. La probabilidad de

retorno al origen del caminante es un indicador crucial en el análisis de caminatas aleatorias en redes, ya que refleja la probabilidad de que un caminante regrese al punto de partida después de  $n$  pasos. Aquí estudiaremos un modelo que generaliza las caminatas aleatorias en redes, el cual mediante funciones generadoras y factores de estructura nos permita calcular las probabilidades de retorno al origen del caminante después de  $n$  pasos en redes ideales.

Para estudiar la dinámica de los átomos en una red periódica necesitamos saber  $P(\mathbf{r} = \mathbf{r}_n|I)$  que corresponde a la probabilidad de que el átomo esté en la posición  $\mathbf{r}$  después de  $n$  pasos, para esto establecemos un punto de partida  $\mathbf{r}_0$  en la red. Desde este punto  $\mathbf{r}_0$ , el caminante se mueve  $n$  pasos, tal como muestra la figura 3.3

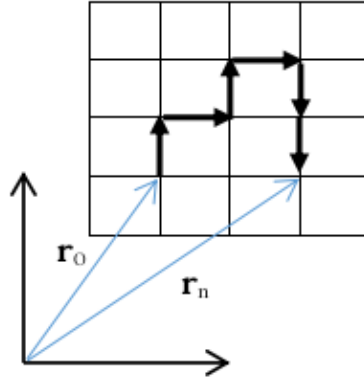


Figura 3.3: Representación de una red periódica con secuencia de caminos aleatorios después de  $n$  pasos.

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_0 + \sum_{j=1}^n (\Delta \mathbf{r})_j, \quad (3.30)$$

donde  $(\Delta \mathbf{r})$  es el vector desplazamiento entre dos vértices contiguos de la red, y  $j$  es un vértice genérico. Según Hughes [48], la probabilidad  $P(\mathbf{r} = \mathbf{r}_n|I)$  para una red de  $d$  dimensiones de encontrar al caminante después de  $n$  pasos está dado por

$$P(\mathbf{r}_n = \mathbf{r}|I) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{k} \lambda^n(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)), \quad (3.31)$$

donde  $\mathcal{B}$  corresponde a la primera zona de Brillouin de la red recíproca, y  $\lambda(\mathbf{k})$  corresponde

al factor de estructura de la red [49],

$$\lambda(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^m P(\Delta\mathbf{r} = \mathbf{R}_j|I) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) , \quad (3.32)$$

donde  $\mathbf{R}_j$  corresponde a los vectores de los primeros vecinos. Esta función de la ec. 3.32 resume la de topología de la red y las probabilidades de salto  $P(\Delta\mathbf{r}|I)$ , donde representa la probabilidad de un valor conocido  $\Delta\mathbf{r}$  (vectores de los primros vecinos) bajo el estado de conocimiento o información  $I$ , el cual indica cuán admisible es el valor de  $\Delta\mathbf{r}$  respecto a lo conocido, tipo de red, vecinos, etc. Con el fin de resolver la integral 3.31, podemos definir una función generadora  $f(\mathbf{r}, \xi)$ , donde representa una manera conveniente de manipular un conjunto de valores de una secuencia y permite, entre otros usos transformar relaciones de recurrencia en ecuaciones diferenciales. Así definiremos  $f(\mathbf{r}, \xi)$ ,

$$f(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} P(\mathbf{r}_n = \mathbf{r}|I) \xi^n \quad (3.33)$$

Utilizando la forma integral de la ecuación 3.31, tenemos que

$$f(\mathbf{r}, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)) \sum_{n=0}^{\infty} (\lambda(\mathbf{k})\xi)^n , \quad (3.34)$$

y es posible ver que el término  $\sum_{n=0}^{\infty} (\lambda(\mathbf{k})\xi)^n$  tiene la estructura de una serie geométrica,

$$\sum_{n=0}^{\infty} ar^n = \frac{a}{1-r} \quad ; \quad r < 1 \quad (3.35)$$

Por lo tanto, aplicando relación de la ec. 3.35 en ec. 3.34 se obtiene la probabilidad de encontrar al caminante en la posición  $r$  después de  $n$  saltos,

$$f(\mathbf{r}, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)) \frac{1}{1 - \xi \lambda(\mathbf{k})} . \quad (3.36)$$

Para determinar la probabilidad de retorno al origen cuando  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$  después de  $n$  pasos, se debe calcular la función generadora dada por

$$f(\mathbf{r}_0, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} \frac{d\mathbf{k}}{1 - \xi \lambda(\mathbf{k})} , \quad (3.37)$$

y expandiendo en serie de Taylor la ec. 3.37, sus coeficientes que acompañan a  $\xi$  nos permiten determinar las probabilidades del caminante cuando retorna al origen. La probabilidad de retorno al origen en la caminata aleatoria describe el movimiento de los átomos que relaciona la cinética de fusión del sólido. Cuanto mayor sea la probabilidad de que un átomo regrese a su posición original, más lento será el proceso de fusión, ya que los átomos tendrán más dificultad para difundir y alejarse de sus posiciones iniciales. Por el contrario, cuando la probabilidad de retorno al origen es muy pequeña, significa que los átomos tienen una mayor movilidad y pueden “perdersse” fácilmente en la red. Esto podría indicar que existe una acumulación de defectos como vacancias y un aumento en las vibraciones atómicas, lo cual debilita la estructura del sólido y facilita el proceso de fusión.

# Capítulo 4

## Modelo de caminata aleatoria para la fusión de un sólido

En este capítulo presentamos los resultados del modelo de caminatas aleatorias que hemos desarrollado con la finalidad de demostrar la influencia que tienen las vacancias y las vibraciones atómicas en el proceso de fusión. Presentamos primero el modelo de caminatas aleatorias para un sólido ideal tanto para el caso de 1, 2 y 3 dimensiones. Luego desarrollamos un modelo de caminatas aleatorias en un sólido con vacancias y vibraciones.

### 4.1. Modelo de caminata aleatoria para redes periódicas

Con el fin de analizar el movimiento aleatorio en redes, en esta sección presentamos los resultados obtenidos mediante la aplicación del formalismo de caminatas aleatorias en redes periódicas sin vacancias para analizar el movimiento de un caminante en diferentes redes unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. Estudiar este formalismo nos ayudará a comprender el proceso de fusión de los sólidos, en términos de la teoría de caminatas aleatorias que describe el movimiento de un átomo en una red como una sucesión de pasos aleatorios, el cual nos permite calcular la probabilidad de que un átomo se mueva en una

dirección determinada.

### 4.1.1. Red unidimensional

En una red unidimensional, la probabilidad de que el átomo se mueva a primeros vecinos una cantidad  $\mathbf{R}$ , hacia la izquierda  $\mathbf{R}_2$  y  $\mathbf{R}_1$  hacia la derecha es la misma como muestra en el figura 4.1, por lo tanto se puede definir el factor de estructura de la siguiente manera,

$$\lambda(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^2 p_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (4.1)$$

donde  $p$  corresponde a la probabilidad de salto.

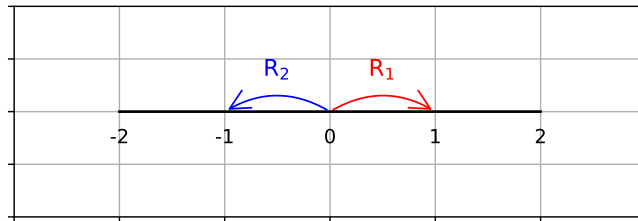


Figura 4.1: Representación de una caminata aleatoria en una red unidimensional con sitios separados una distancia fija  $\mathbf{R}$ .

Obtenemos el siguiente factor de estructura,

$$\begin{aligned}
 \lambda(\mathbf{k}) &= \sum_{j=1}^2 p_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \\
 &= p_1 \exp(ik_1) + p_2 \exp(-ik_1) \\
 &= \frac{1}{2} [\exp(ik_1) + \exp(-ik_1)] \\
 \lambda(k_1) &= \cos(k_1)
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

por lo tanto, la función generadora de retorno al origen después de  $n$  pasos,

$$f(0, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} \frac{dk_1}{1 - \xi \cos(k_1)} \tag{4.3}$$

con  $d = 1$  y  $\mathcal{B} = [-\pi, \pi]$ . Se puede ver que la integral de la ec. 4.3 tiene la siguiente estructura,

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{x}{a - b \cos(x)} = \frac{1}{\sqrt{a^2 - b^2}} \tag{4.4}$$

en este caso  $a = 1$ ,  $b = \xi$ . Resolvemos la integral de la ec. 4.4, se obtiene finalmente,

$$f(0, \xi) = \frac{1}{(1 - \xi^2)^{1/2}} . \tag{4.5}$$

Expandiendo en serie de Taylor la ec. 4.5

$$f(0, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f(0, \xi_0)^n}{n!} (\xi - \xi_0)^n \quad ; \quad \xi_0 = 0 \tag{4.6}$$

tendremos que

$$\begin{aligned}
 f(0, \xi) &= f(0, \xi_0) + f'(0, \xi_0)(\xi - \xi_0) + \frac{f''(0, \xi_0)}{2!}(\xi - \xi_0)^2 + \frac{f'''(0, \xi_0)}{3!}(\xi - \xi_0)^3 + \dots \\
 &= 1 + \frac{1}{2}\xi^2 + \frac{3}{8}\xi^4 .
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Relacionando el resultado obtenido con la función generadora,

$$f(0, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} P(\mathbf{r}_n = \mathbf{r} | I) \xi^n , \tag{4.8}$$



obtenemos las probabilidades de retorno al origen al paso  $n = 0, 2, 4$ ,

$$P(\mathbf{r}_0 = 0|I) = 1, \quad P(\mathbf{r}_2 = 0|I) = 1/2, \quad P(\mathbf{r}_4 = 0|I) = 3/8. \quad (4.9)$$

### 4.1.2. Red bidimensional

En una red unidimensional cuadrada, la probabilidad de que el átomo se mueva a primeros vecinos una cantidad  $\mathbf{R}$ : hacia la izquierda con  $\mathbf{R}_4$ , derecha  $\mathbf{R}_2$ , arriba  $\mathbf{R}_1$ , abajo  $\mathbf{R}_3$  es la misma, como muestra la figura 4.2, por lo tanto se puede definir el factor de estructura de la siguiente manera,

$$\lambda(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^4 p_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (4.10)$$

donde  $p$  corresponde a la probabilidad de salto.

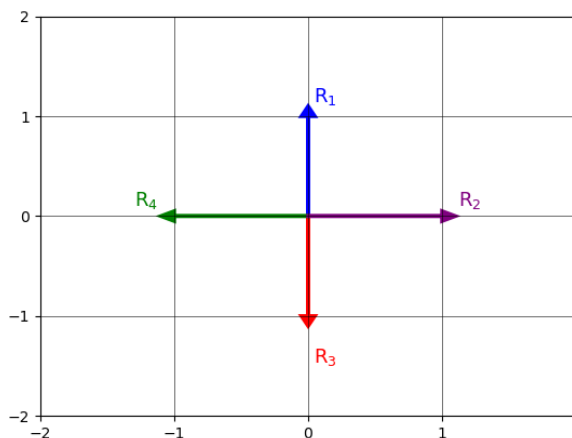


Figura 4.2: Representación de una caminata aleatoria en una red bidimensional con sitios separados una distancia fija  $\mathbf{R}$ .

Obtenemos el siguiente factor de estructura,

$$\begin{aligned}
\lambda(\mathbf{k}) &= \sum_{j=1}^4 p_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \\
\lambda(k_1, k_2) &= p_1 \exp(ik_1) + p_2 \exp(ik_2) + p_3 \exp(-ik_1) + p_4 \exp(-ik_2) \\
&= \frac{1}{4} [\exp(ik_1) + \exp(-ik_1) + \exp(ik_2) + \exp(-ik_2)] \\
&= \frac{1}{2} [\cos(k_1) + \cos k_2]
\end{aligned} \tag{4.11}$$

por lo tanto, se obtiene la función generadora de retorno al origen después de  $n$  pasos,

$$f(0, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk_1 dk_2}{1 - \xi \left( \frac{1}{2} [\cos(k_1) + \cos k_2] \right)} = \frac{2}{\pi} K(\xi^2) . \tag{4.12}$$

donde  $K(\xi^2)$  corresponde a la integral elíptica de primera especie. Expandiendo en serie de Taylor la ec. 4.12 y relacionado el resultado con la función generadora, se obtiene finalmente,

$$f(0, \xi) = 1 + \frac{1}{4}\xi^2 + \frac{9}{64}\xi^4 + O(\xi^6) . \tag{4.13}$$

Las probabilidades de retorno al origen son

$$P(\mathbf{r}_0 = 0|I) = 1, \quad P(\mathbf{r}_2 = 0|I) = 1/4, \quad P(\mathbf{r}_4 = 0|I) = 9/64 . \tag{4.14}$$

Notemos que en ambos casos la probabilidad es cero para volver al origen en un número impar de pasos. De igual manera es posible calcular la probabilidad de retorno al origen para una red triangular y hexagonal con sus respectivos factores de estructuras  $\lambda_{\text{trg}}(k_1, k_2)$  y  $\lambda_{\text{hex}}(k_1, k_2)$ .

## Red triangular

Para determinar las probabilidades de retorno al origen del caminante, la red triangular tiene dos posibles caminos, como muestra la figura 4.3, donde tenemos el siguiente factor de estructura,

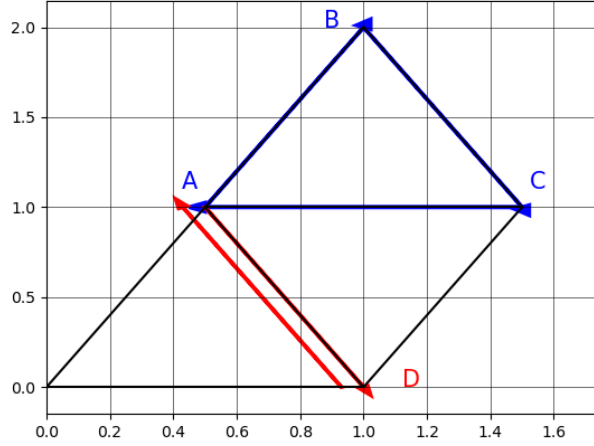


Figura 4.3: Representación de dos posibles caminatas aleatorias en una red bidimensional para una red triangular cuando el caminante regresa al origen, en este caso al punto A.

$$\lambda_{\text{trg}}(k_1, k_2) = \frac{1}{3}[\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_1 + k_2)] , \quad (4.15)$$

y la función generadora de retorno al origen,

$$f(0, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk_1 dk_2}{1 - \xi \left( \frac{1}{3}[\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_1 + k_2)] \right)} . \quad (4.16)$$

Expandiendo en serie de Taylor la ec. 4.16 y relacionando el resultado con la función generadora, se obtiene finalmente,

$$f(0, \xi) = 1 + \frac{1}{4}\xi^2 + \frac{2}{36}\xi^3 + \frac{3}{216}\xi^4 + O(\xi^6) . \quad (4.17)$$

Las probabilidades de retorno al origen son

$$P(\mathbf{r}_0 = 0|I) = 1, \quad P(\mathbf{r}_2 = 0|I) = 1/4, \quad P(\mathbf{r}_3 = 0|I) = 2/36, \quad P(\mathbf{r}_4 = 0|I) = 3/216 \quad (4.18)$$

Vemos que aquí si existen caminos que regresan al origen en un número impar de pasos.

## Red hexagonal

Para determinar las probabilidades de retorno al origen del caminante, la red hexagonal tiene dos posibles caminos, como muestra la figura 4.3, donde tenemos el siguiente factor de

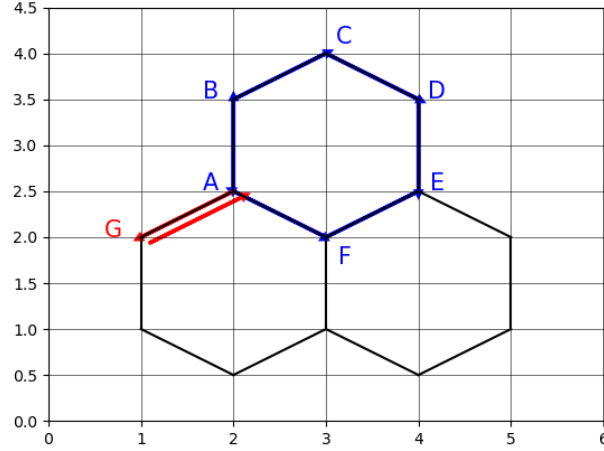


Figura 4.4: Representación de dos posibles caminatas aleatorias en una red bidimensional para una red hexagonal cuando el caminante regresa al origen, en este caso al punto A.

estructura,

$$\lambda_{\text{hex}}(k_1, k_2) = \frac{1}{9}[1 + 4 \cos^2(k_1) + 4 \cos(k_2) \cos(k_2)] \quad (4.19)$$

y la función generadora de retorno al origen,

$$f(0, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk_1 dk_2}{1 - \xi \left( \frac{1}{9}[1 + 4 \cos^2(k_1) + 4 \cos(k_2) \cos(k_2)] \right)}. \quad (4.20)$$

Expandiendo en serie de Taylor la ec. 4.20 y relacionado el resultado obtenido con la función generadora, obtenemos finalmente,

$$f(0, \xi) = 1 + \frac{1}{3}\xi^2 + \frac{5}{27}\xi^4 + O(\xi^6). \quad (4.21)$$

Las probabilidades de retorno al origen son

$$P(\mathbf{r}_0 = 0|I) = 1, \quad P(\mathbf{r}_2 = 0|I) = 1/3, \quad P(\mathbf{r}_4 = 0|I) = 5/27 \quad (4.22)$$

Los resultados obtenidos para las redes en 1D que corresponde a una cadena y 2D correspondiente para las redes cuadrada, triangular y hexagonal nos muestran las probabilidades de retorno al origen. Para la red en 1D y que corresponde a la red más simple en términos de vecinos, vemos que el caminante al paso 0, con  $r_0$  se obtiene un valor de probabilidad igual a 1, lo que significa que el caminante no realiza ningún movimiento respecto a su sitio inicial, para  $r_1$  no tenemos una valor, ya que el caminante solo realiza un movimiento, que en este caso correspondería un movimiento hacia la izquierda o hacia la derecha permaneciendo en ese sitio obteniendo un valor de probabilidad de retorno cercano a 0. Sin embargo cuando  $r_2$ , el caminante tiene solo opciones de movimiento, hacia la izquierda o hacia la derecha, independiente de cual camino haya escogido, el caminante realiza un segundo movimiento lo que le permite regresar al punto de origen. Por otro lado, cuando el caminante realiza cuatro movimientos, con  $r_4$  tenemos una probabilidad de retorno de  $3/8 = 0.375$ , este resultado nos muestra que el caminante solo puede retornar al origen cuando realice dos movimientos consecutivos.

Vemos que para las redes cuadrada y hexagonal ambos tienen números de vecinos pares, y por lo tanto, tenemos probabilidades de retorno para los pasos  $r_2$  y  $r_4$ . Para la red cuadrada no tenemos una probabilidad de retorno al paso 1, y al igual que en caso anterior el caminante no realiza ningún movimiento, al segundo paso con  $r_2$  tenemos que el caminante debe escoger entre sus cuatro primeros vecinos, donde obtenemos un valor de probabilidad de retorno solo si el caminante regresa por el mismo camino inicial, al cuarto paso con  $r_4$  vemos que el caminante puede retornar al origen bajo dos posibles caminos, el primero es que realice un recorrido pasando por todos los primeros vecinos en cada movimiento describiendo una trayectoria cuadrada el cual el punto final corresponderá al sitio inicial del recorrido, la segunda opción es que el caminante realice dos movimientos consecutivos de manera lineal y retorne al origen por el mismo camino ya realizado, vemos que no existen probabilidades de retorno para movimientos impares dado que no existe trayectoria posible que permita retornar al caminante después de tres pasos, por ejemplo.

Para el caso de la red hexagonal, notemos que podemos construir esta red a partir de 6 triángulos equiláteros, pero si es así no tendría sentido analizar una red hexagonal, sin embargo nos interesa estudiar cómo cambia la elección del caminante donde los posibles

caminos están determinados por cada vértice y no los caminos transversales que unen estos vértices. Vemos que el caminante al segundo paso con  $\mathbf{r}_2$  tiene que escoger entre sus primeros seis vecinos, solo puede retornar si el caminante escoge solo un vecino y regresa por el mismo camino realizado, al cuarto paso con  $\mathbf{r}_4$  vemos que el caminante retorna al origen solo si realiza dos movimientos consecutivos por medio de la misma red y retorne al origen por el mismo camino ya realizado, al igual que para una red cuadrada, no obtenemos probabilidades para número de pasos impares.

A diferencia de las redes anteriores, tenemos la red triangular donde podemos ver que el caminante retorna al origen al segundo paso con  $\mathbf{r}_2$  tal cual como se cumple en las redes anteriores estudiadas, y dada la geometría de la red, vemos que también existe una probabilidad de retorno al origen al tercer paso con  $\mathbf{r}_3$  donde el caminante tiene que realizar una trayectoria en forma triangular siguiendo cada vértice de la red que se encuentre más cercana al punto de origen, al cuarto paso con  $\mathbf{r}_4$  vemos que el caminante retorna al origen realizando dos trayectorias consecutivas y retornando al origen por el mismo camino ya realizado, a diferencia de las otras redes, la red triangular permite una mayor cantidad de movimientos los cuales conducen a una menor distancia respecto al punto de origen.

El análisis anterior nos indica que es posible describir trayectorias y las probabilidades de retorno de un caminante a partir de diferentes redes bidimensionales, de igual manera es posible calcular la probabilidad de retorno al origen para una red cúbica simple SC y una red cúbica centrada en el cuerpo BCC con sus respectivos factores de estructura  $\lambda_{SC}(k_1, k_2, k_3)$  y  $\lambda_{BCC}(k_1, k_2, k_3)$ , donde al final de los resultados analíticos realizamos un análisis.

### 4.1.3. Red tridimensional

En una red tridimensional cúbica, también conocido como red cúbica simple (SC), la probabilidad de que el átomo se mueva a primeros vecinos una cantidad  $\mathbf{R}$ : hacia la izquierda con  $\mathbf{R}_4$ , derecha  $\mathbf{R}_2$ , arriba  $\mathbf{R}_1$ , abajo  $\mathbf{R}_2$  es la misma, por lo tanto se puede definir el factor de estructura de la siguiente manera,

$$\lambda(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^6 p_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (4.23)$$

donde  $p$  corresponde a la probabilidad de salto. Obtenemos el siguiente factor de estructura,

$$\begin{aligned}
\lambda(\mathbf{k}) &= \sum_{j=1}^6 p_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \\
\lambda(k_1, k_2, k_3) &= p_1 \exp(ik_1) + p_2 \exp(ik_2) + p_3 \exp(ik_3) + p_4 \exp(-ik_1) \\
&\quad + p_5 \exp(-ik_2) + p_6 \exp(-ik_3) \\
&= \frac{1}{6} [\exp(ik_1) + \exp(-ik_1) + \exp(ik_2) + \exp(-ik_2) + \exp(ik_3) \\
&\quad + \exp(-ik_3)] \\
&= \frac{1}{3} [\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_3)] , \tag{4.24}
\end{aligned}$$

por lo tanto, se obtiene la función generadora de retorno al origen después de  $n$  pasos,

$$f(0, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk_1 dk_2 dk_3}{1 - \xi \left( \frac{1}{3} [\cos(k_1) + \cos(k_2) + \cos(k_3)] \right)} . \tag{4.25}$$

Expandiendo en serie de Taylor la ec. 4.25 y relacionado el resultado obtenido con la función generadora, obtenemos finalmente,

$$f(0, \xi) = 1 + \frac{1}{6}\xi^2 + \frac{5}{27}\xi^4 + O(\xi^6) . \tag{4.26}$$

Las probabilidades de retorno al origen son

$$P(\mathbf{r}_0 = 0|I) = 1, \quad P(\mathbf{r}_2 = 0|I) = 1/6, \quad P(\mathbf{r}_4 = 0|I) = 5/27 \tag{4.27}$$

### Red cúbica centrada en el cuerpo BCC

A partir de la definición del factor de estructura de la ec. 3.32, obtenemos el factor de estructura para una red BCC

$$\lambda_{\text{BCC}}(k_1, k_2, k_3) = \cos(k_1) \cos(k_2) \cos(k_3) , \tag{4.28}$$

y la función generadora de retorno al origen,

$$f(0, \xi) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk_1 dk_2 dk_3}{1 - \xi (\cos(k_1) \cos(k_2) \cos(k_3))} . \quad (4.29)$$

Si expandimos en serie de Taylor la ec. 4.29 y relacionamos su resultado con la función generadora,

$$f(0, \xi) = 1 + \frac{1}{3}\xi^2 + \frac{5}{27}\xi^4 + O(\xi^6) . \quad (4.30)$$

Las probabilidades de retorno al origen son

$$P(\mathbf{r}_0 = 0|I) = 1, \quad P(\mathbf{r}_2 = 0|I) = 1/8, \quad P(\mathbf{r}_4 = 0|I) = 27/512 \quad (4.31)$$

Los resultados obtenidos para las redes SC y BCC nos muestran las probabilidades de retorno al origen. Para la red SC vemos que el caminante al paso  $\mathbf{r}_0$  se obtiene una probabilidad con valor igual a 1, lo que significa que el caminante no realiza ningún movimiento respecto a su posición de equilibrio, y por lo tanto, en el primer intento de movimiento permanece en su sitio, para  $\mathbf{r}_1$  no tenemos un valor, ya que, el caminante solo se situaría en la posición final al realizar el primer movimiento y corresponderá a su posición final, lo que le impide retornar al origen. En consecuencia, el valor de la probabilidad se aproxima a 0, sin embargo, cuando  $\mathbf{r}_2$  indica que el caminante escoge cualquiera de sus primeros seis vecinos para realizar el cambio de sitio. Esto ocurre cuando se producen solo dos movimientos consecutivos en la red, y en este resultado se cumple siempre que el primer movimiento sea al primer vecino, y el segundo movimiento sea para regresar al sitio de inicio. Por otro lado, cuando el caminante realiza cuatro movimientos con  $\mathbf{r}_4$  tenemos una probabilidad de retorno  $5/27 \approx 0.185$ , este resulta significaría que una vez realizado dos movimientos existe nuevamente una nueva probabilidad de que el caminante retorne por el mismo camino ya realizado, pero si esto no ocurre tendríamos el caso en que el caminante lo logra retornar al origen. Para la red BCC vemos que el caminante al paso  $\mathbf{r}_0$  no realiza ningún movimiento respecto a su sitio de equilibrio, obteniendo una probabilidad 1, al igual que para una red SC, para  $\mathbf{r}_1$  tampoco tenemos un valor, ya que el caminante se situaría solo en la posición del primer movimiento sin poder retornar al origen, y por lo tanto su valor se aproxima a 0. Por otro lado, cuando el caminante realiza cuatro movimientos con  $\mathbf{r}_4$  tenemos una probabilidad de retorno de  $27/512 \approx 0.052$ ,



lo que significa que una vez que el caminante retorna al origen después de dos movimientos pero regresando por mismo camino recorrido inicialmente.

En ambas redes vemos que existe un valor de probabilidad de retorno al origen cuando el número de pasos o movimientos es par, pero entre mayor cantidad de movimientos realice el caminante, menor será el valor de probabilidad de retorno, esto valor de medición lo determinamos para órdenes superiores a seis, la probabilidad de retorno es cercana a 0, y por lo tanto, el caminante se pierde en la red, lo que nos indicaría que el sistema comienza a presentar un desorden en su estructura. También, otro factor que determinaría una baja probabilidad de retorno depende de la complejidad de la estructura, esto quiere decir que entre más primeros vecinos tenga que escoger el caminante existe una baja probabilidad de retorno, debido a que por cada movimiento que se realice debe escoger nuevamente a cual sitio realizará el siguiente movimiento, donde se puede acercar al origen o simplemente alejarse del origen. Estos resultados nos entregaría el comportamiento de los átomos para diferentes redes y cómo el movimiento a sitios más lejanos que los primeros vecinos nos permitiría determinar la fase en la que se encontraría el sólido. Sin embargo, estos resultados no nos entregan el comportamiento de movilidad del caminante si existiera sitios desocupados, por lo tanto, requerimos utilizar técnicas de simulación numérica.

En el siguiente capítulo estudiaremos el movimiento de los átomos para una red BCC usando el concepto de curvas de movilidad para caminatas aleatorias.

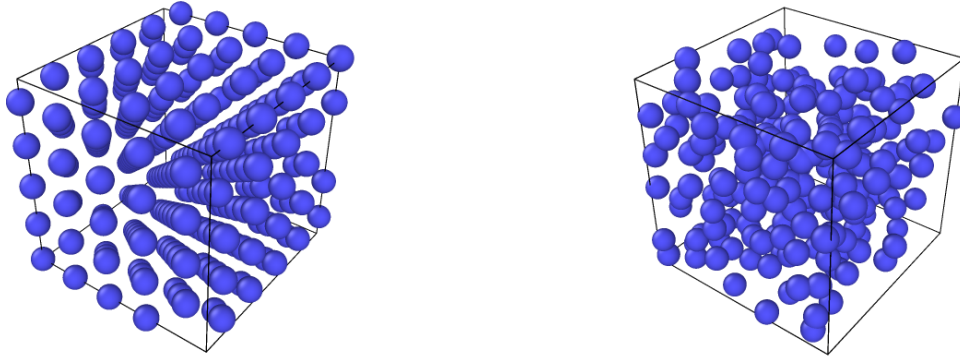
# Capítulo 5

## Modelo de caminata aleatoria y curvas de movilidad atómica

En este capítulo, estudiaremos el movimiento de los átomos en una red BCC utilizando el concepto de curvas de movilidad para caminatas aleatorias a través de simulaciones de MC. Comenzaremos presentando los resultados para un sistema ideal y posteriormente un sistema donde se agrega una fracción de vacancias y vibraciones.

Al incorporar vacancias en una estructura BCC, éstas actúan como defectos puntuales que alteran la energía libre del sistema. Debido a la mayor entropía asociada con la presencia de estas vacancias la energía libre del sólido disminuye, lo que se traduce en una disminución de la temperatura de fusión. Además, las vacancias facilitan la difusión de los átomos a través de la red cristalina, permitiendo una reorganización más rápida de los átomos durante el proceso de fusión. Esto se debe a que las vacantes proporcionan sitios vacíos adyacentes a los átomos, lo que reduce la energía de activación necesaria para que los átomos se muevan de un sitio a otro.

El estudio fue realizado a través de simulación de MC [50] que permite evaluar la fase entre los estados de la red. Esta dinámica fue generada en función de la evolución de la estructura de la red, se generó curvas de movilidad para las componentes  $J_0(\tau)$ ,  $J_1(\tau)$ ,  $J_1(\tau)$ , los cuales permiten estudiar los cambios de estado de la red hasta alcanzar el cambio de fase. Se estudió inicialmente dos estructuras diferentes, una red BCC ideal, y otra red BCC con



(a) Red BCC sin vacancias compuesto por 250 átomos.

(b) Red BCC compuesto por 250 átomos, se ha incorporado 9% de vacancias y vibraciones en un rango de 0.0 y 0.4 Å.

una fracción de vacancias con 9, 5 y 3% del total de los átomos.

## 5.1. Cálculo de las curvas de movilidad

Para motivar el origen de las curvas de movilidad, extenderemos la teoría descrita de caminatas aleatorias descrita en la sección 3.3 a partir de la función generadora de la ec. 3.33,

$$f(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} P(\mathbf{r}_n = \mathbf{r} | I) \xi^n$$

y la probabilidad de encontrar el átomo en la posición  $r$  después de  $n$  pasos, dada por la ec. 3.31,

$$P(\mathbf{r}_n = \mathbf{r} | I) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} dk \lambda^n(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)) .$$

Vamos a suponer siguiendo la referencia [2] que los saltos de cada evento siguen una distribución de Poisson en el tiempo, con el número promedio de saltos en un intervalo de tiempo  $\tau$ , se obtiene una nueva función generadora para caminatas aleatorias en tiempo continuo [2]

para una red ideal,

$$G(\mathbf{r}, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} P(\mathbf{r}_n = \mathbf{r} | I) \frac{\beta^n}{n!} \exp(-\beta) \quad (5.1)$$

$$= \frac{\exp(-\beta)}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{k} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \beta\lambda(\mathbf{k})) \quad (5.2)$$

donde  $\lambda(\mathbf{k})$  corresponde al factor de estructura de la red, y  $\beta = P^*\tau/\tau^*$  corresponde al promedio de saltos en un intervalo de tiempo  $\tau$ . Las curvas de movilidad estarán dadas por [2],

$$J_0(\tau) = G(0, \tau) \quad (5.3)$$

$$J_1(\tau) = \sum_{i=1}^{n^*} G(\mathbf{R}_i, \tau) \quad (5.4)$$

$$J_r(\tau) = 1 - J_0(\tau) - J_1(\tau), \quad (5.5)$$

donde  $n^*$  corresponde al número de coordinación de la red, y  $\mathbf{R}_i$  corresponde a los vectores de los primeros vecinos, en este caso para una red BCC. La curva  $J_0(\tau)$  representa la probabilidad de encontrar un átomo en su posición inicial después de un tiempo  $\tau$ ,  $J_1(\tau)$  probabilidad de encontrar un átomo en uno de sus vecinos, y  $J_r(\tau)$  probabilidad de encontrar el átomo más lejos que su primer vecino.

Es interesante señalar que se puede calcular de manera exacta la ec. 5.2, sin embargo para el caso de 3D obtendremos estas curvas de movilidad donde implementamos el método de MC para caminata aleatoria en redes, como fue validado en la referencia [2]. En lo que sigue de las tesis hemos empleado el método de MC para caminatas aleatorias en redes [50] para establecer la nueva estructura de la red una vez aplicado el movimiento de los átomos y mediante el paquete de simulación LPMD determinamos las curvas de movilidad.

### 5.1.1. Resultados

El cálculo de las curvas de movilidad para una red BCC ideal se muestra en la figura 5.1. En este caso la simulación de MC para caminatas aleatorias se ha hecho de manera estándar,

es decir, un átomo se puede mover a cualquier sitio vecino con igual probabilidad. Vemos que existen dos tiempos característicos,  $\tau_0^*$  y  $\tau_1^*$  para las curvas  $J_0(\tau_0^*)$  y  $J_1(\tau_1^*)$ , los cuales nos indican que existe una región donde es más probable que inicie el proceso de fusión y cuánto tiempo le toma al sistema para que los átomos comiencen a tomar nuevas posiciones. Aquí se observa que  $J_0(\tau_0^*) < J_0(\tau_0)$  y  $J_1(\tau_1^*) < J_1(\tau_1)$ , los átomos se mantienen en sus posiciones iniciales cuando el tiempo de simulación es inferior a 13, representado por  $\tau_0^*$ . A medida que transcurre la simulación, los átomos comienzan a emigrar a sitios intersticiales hasta alcanzar un tiempo de simulación de 25, representado por  $\tau_1$ . Por lo tanto, podemos ver que existe una región entre los tiempos de simulación  $\tau_0^*$  y  $\tau_1$ , el cual los átomos comienzan a realizar movimientos, donde un grupo pueden situarse de manera permante en sitios intersticiales o de manera tempral, de modo que los átomos retornan a sus sitios iniciales.

Una vez que el tiempo de simulación es superior a  $\tau_1$ , los átomos difunden en la red ubicándose en sitios superiores a primeros vecinos, obteniendo una baja probabilidad de retorno al origen, representado por la curva  $J_r(\tau)$ , donde  $\tau > \tau_1$ .

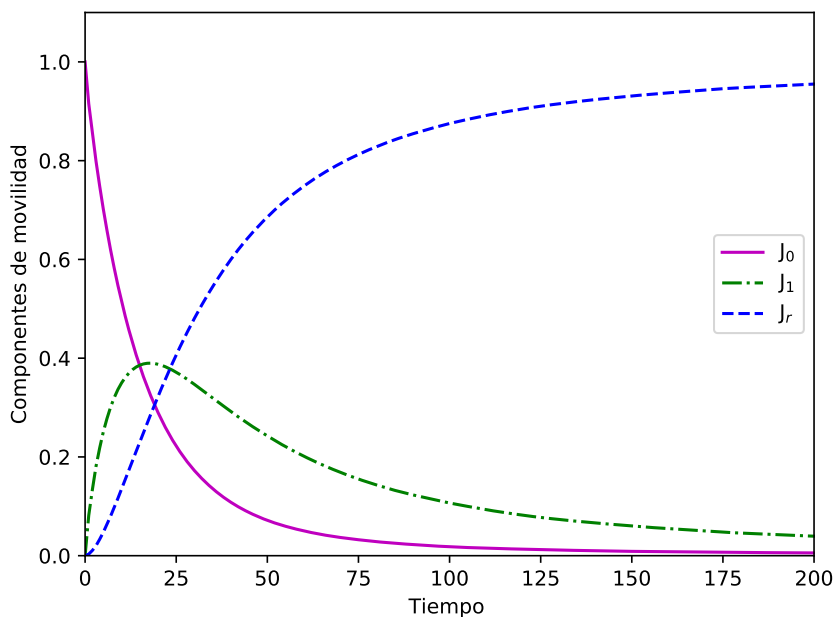


Figura 5.1: Curva de movilidad para una red BCC ideal.

## 5.2. Curvas de movilidad para una fracción de vacancias

Si se incorpora una fracción de vacancias en el tratamiento teórico mencionado en la sección 5.1, para esto tenemos que definir un nuevo factor de estructura,

$$\lambda(\mathbf{k}) = \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) F(f, n^*) p_i = F(f, n^*) \lambda(\mathbf{k}), \quad (5.6)$$

donde  $F(f, n^*)$  es la probabilidad de tener una vacancia en un sitio vecino, y  $f = \exp(-E_v/k_B T)$  corresponde a la fracción de vacancias con  $E_v$  energía necesaria para moverse a un sitio con vacancia. Asumiendo que los saltos siguen una distribución de Poisson en el tiempo, la nueva función generadora a partir de la ec. 5.2 está dada por,

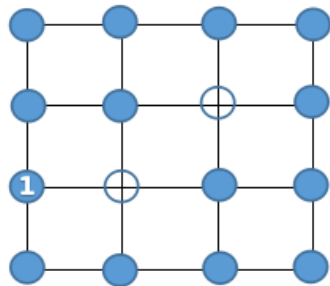
$$G(\mathbf{r}, \tau) = \frac{\exp(-\beta)}{(2\pi)^d} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{k} \exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + F(f, n^*) \beta \lambda(\mathbf{k})). \quad (5.7)$$

En el caso de la simulación de MC de caminatas aleatorias en la red BCC con vacancias, ésta se ha tratado como una red en el que el átomo puede saltar solo a aquellos sitios donde existen vacancias. Es decir, si la red contiene 1000 sitios y tiene un 10 % de vacancias, entonces tendrá 900 sitios ocupados y solo 100 sitios disponibles adonde puede moverse el átomo. Estos sitios vacantes han sido distribuídos aleatoriamente.

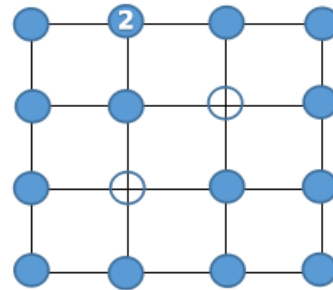
### 5.3. Curva de movilidad a partir de simulación MC para un sistema con vacancias y vibraciones

Junto a la incorporación de vacancias también se ha agregado el efecto de las vibraciones de los átomos. Esto se simula del siguiente modo:

1. En cada iteración de la simulación, se selecciona de manera aleatoria un átomo de la red para intentar realizar un movimiento.

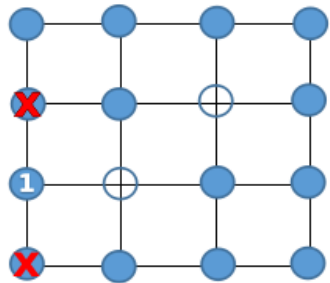


(a) Representación de una red compuesta por átomos y vacancias, donde los círculos de color sólido representan los átomos y los círculos vacíos indican las vacancias. El número 1 corresponde al átomo seleccionado al azar para la primera iteración.

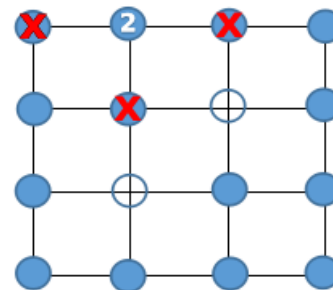


(b) Representación de una red compuesta por átomos y vacancias, donde los círculos de color sólido representan los átomos y los círculos vacíos indican las vacancias. El número 2 corresponde al átomo seleccionado al azar para la primera iteración.

2. Se verifica si el átomo seleccionado tiene vacancias en sus sitios vecinos. Esta evaluación se realiza considerando los vecinos inmediatos del átomo en la red.

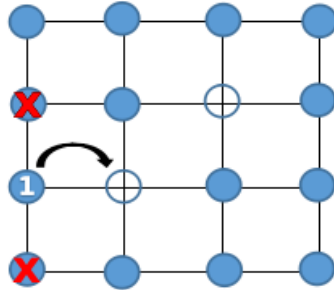


(c) Sitios no permitidos para el movimiento del átomo 1 representados por una X.

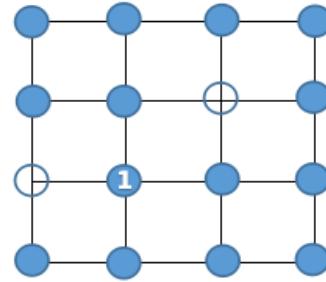


(d) Sitios no permitidos para el movimiento del átomo 2 representados por una X.

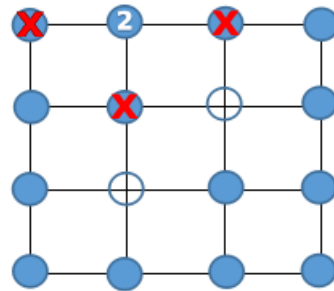
3. Si el átomo tiene al menos una vacancia en un sitio vecino, el átomo intercambia su posición con la vacancia. Este movimiento se acepta y se actualiza la configuración de la red. Si no hay vacancias disponibles, el átomo pierde su turno y se mantiene en su posición actual.



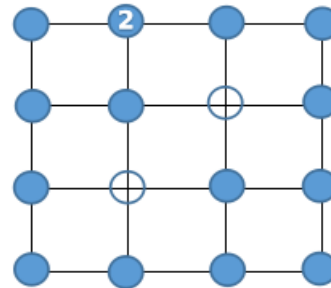
(e) El átomo 1 solo tiene un sitio permitido para realizar el movimiento (derecha).



(f) Actualización de la configuración de la red.



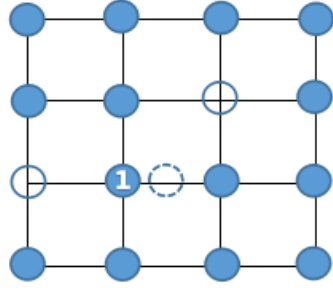
(g) El átomo 2 no tiene sitios permitidos para realizar el movimiento.



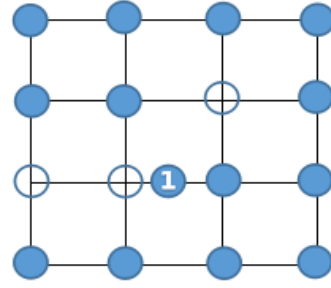
(h) Se mantiene la configuración inicial.

4. Una vez obtenida la nueva configuración se calcula el rango de vibración del átomo. Donde el rango puede ser menor o igual a 0.4 respecto a su distancia atómica, el átomo se desplaza a su nuevo sitio creando una vacancia. Este movimiento se acepta y se actualiza la configuración de la red.





(i) El círculo con línea punteada representa a la posición del átomo 1 cuando presenta una vibración de 0.4.



(j) Actualización de la configuración de la red.

5. Este proceso se repite para un número determinado de iteraciones o hasta que se alcance un criterio de convergencia predeterminado.

### 5.3.1. Resultados

En las figuras 5.2 y 5.3 se observa las curvas de movilidad para una red BCC con 3% y 5% de vacancias. Cuando la amplitud de las vibraciones alcanza el umbral crítico, en este caso 0.4, los átomos adyacentes comienzan a ocupar parcialmente el sitio del átomo vecino representado mediante la curva  $J_1(\tau)$ , el sólido se encuentra aún en la fase sobrecalentada, ya que los átomos están en un estado de menor energía térmica. Se puede observar que existe dos intervalos de tiempos característicos denominados  $\tau_0$  y  $\tau_1$ , y que se definen por

$$J_0(\tau_0) = J_r(\tau_0) \quad (5.8)$$

$$J_0(\tau_1) = J_1(\tau_1) \quad (5.9)$$

La curva  $J_0(\tau)$  se mantiene en el tiempo cuando  $\tau_0 = 86$  y  $\tau_1 = 50$ , lo que indica que no existe gran movimiento de los átomos desde su posición original. A medida que aumenta el porcentaje de vacancias, más rápido ocurrirá el proceso de fusión, lo que reduce la energía necesaria para que los átomos alcancen la amplitud crítica.

En la figura 5.4 se muestra las curvas de movilidad para un sistema BCC con 9% de vacancias y se incorporó vibraciones que van desde 0.0 - 0.4. Se observa que los átomos presentan un comportamiento difusivo, donde existe un punto de intersección con un valor

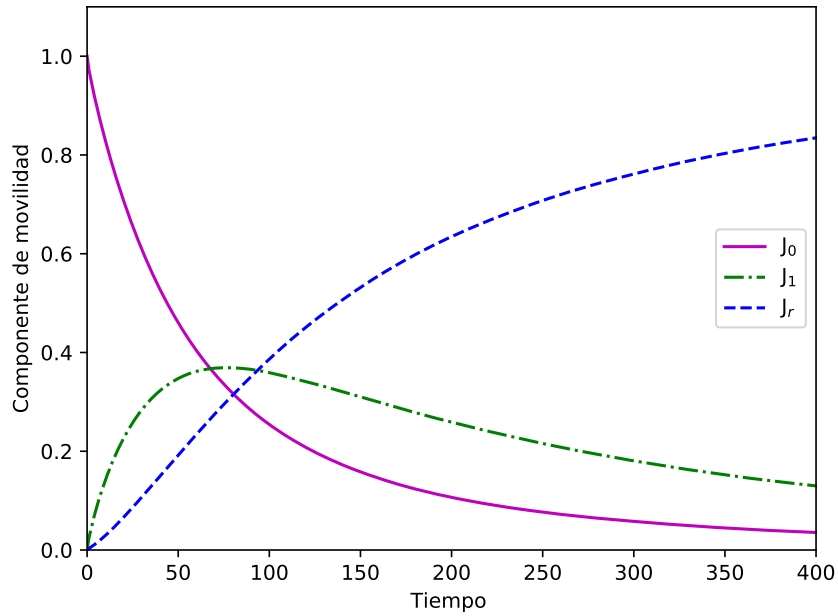


Figura 5.2: Curva de movilidad para una red BCC con 3 % de vacancias y vibraciones de 0 - 0.4.

$J_0(\tau) = J_1(\tau) = J_r(\tau) = 1/3$ , el cual indicaría que la red se encuentra en un estado de temperatura límite a la que se encuentra el sólido. A medida que aumenta el tiempo, existe un grupo de átomos que no presentan movimientos  $J_0(\tau)$  donde se puede observar que decae asintóticamente, provocando una menor difusión de los átomos. Por otro lado, los átomos que se encuentran cercanos a sus primeros vecinos  $J_1(\tau)$  respecto a sus posiciones de equilibrio alcanzan un valor máximo denominado  $J_c(\tau)$ , donde en su curva creciente los átomos regresan al origen o posición inicial, y en su sección decreciente, los átomos se alejan de sus primeros vecinos provocando que estos se “pierdan” en la red. Si los átomos oscilan con una vibración suficientemente grande, mayor a 0.4, más rápido es el cambio de estado, y por lo tanto, los átomos difunden en la red impidiendo el retorno al origen.

El número de sitios visitados depende directamente de la vibración de los átomos. Si esta vibración es mayor a 0.4 y la fracción de vacancias es mayor al 9% del total de los átomos de la red, facilitan el movimiento de los átomos, estos difunden rápidamente en el cristal lo que podría producir un proceso de difusión anómala.

Establecimos una relación en virtud de los resultados obtenidos para un rango de vacancias

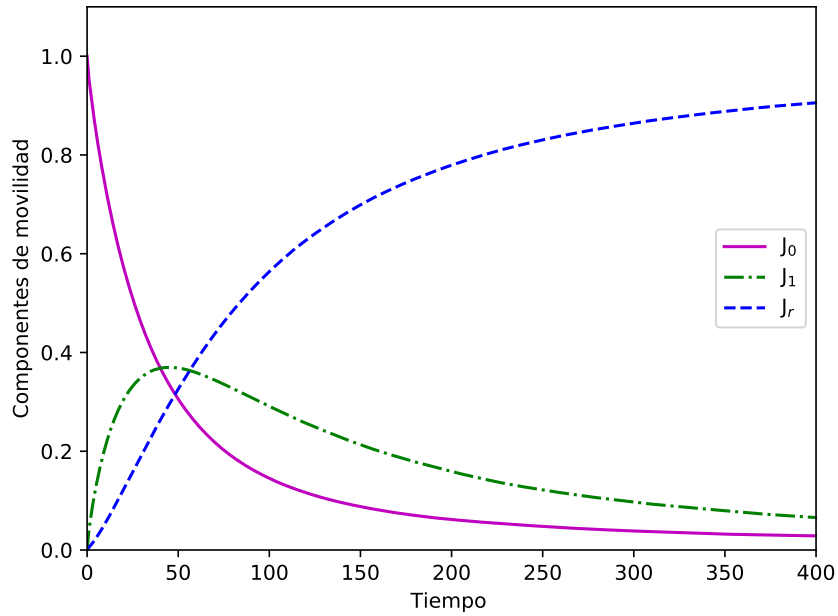


Figura 5.3: Curva de movilidad para una red BCC con 5 % de vacancias y vibraciones de 0 - 0.4.

y el tiempo en que alcanza la máxima amplitud de desplazamiento a primeros vecinos dado por la curva  $J_1(\tau)$ . En la figura 5.5 vemos cómo el porcentaje de vacancias afecta en el tiempo necesario para alcanzar la máxima amplitud de desplazamientos a primeros vecinos. Este fenómeno se describe a través de la relación  $y = ax^b$ , donde  $y$  representa el tiempo de fusión del cristal,  $x$  el porcentaje de vacancias,  $a$  es una constante, y  $b$  es el exponente que determina la rapidez de fusión respecto al porcentaje de vacancias.

Se observa que a medida que aumenta el número de vacancias de un cristal el proceso de fusión ocurre en menor tiempo, el sistema con un 5% de vacancias, el sistema es metaestable, por lo tanto el sólido no presenta un proceso de fusión instantánea, en este caso el sólido podría encontrarse en la fase sobrecalentada, sin embargo entre 6-8% de vacancias, el sistema puede existir en una de las dos fases: sobrecalentado crítico o líquido. En el caso de la fase líquida, la cual es estable, el sistema presenta un aumento de entropía de sus átomos y es de esperar que la interacción de las energías potenciales se encuentren correlacionadas a grandes distancias, el cual es representado por la curva  $J_r(\tau)$ .

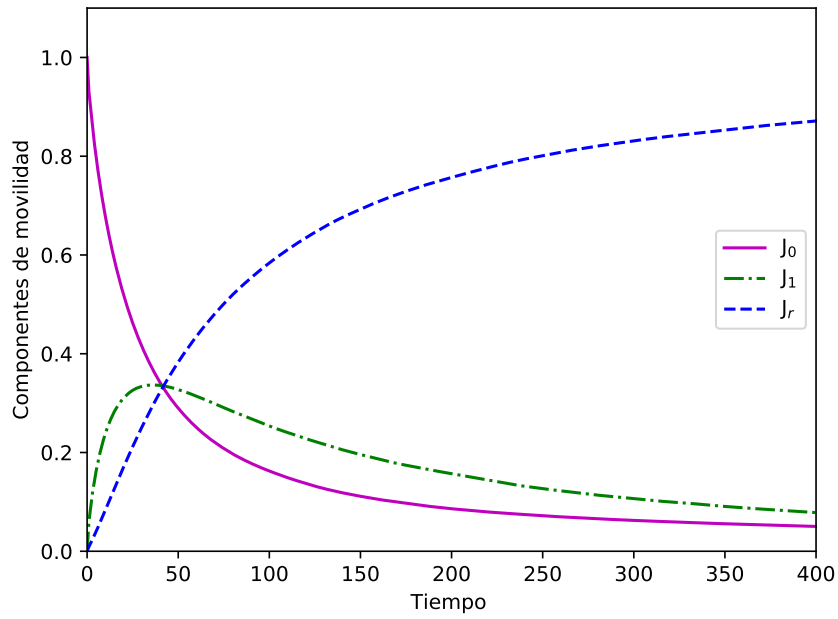


Figura 5.4: Curva de movilidad para una red BCC con 9 % de vacancias y vibraciones de 0 - 0.4.

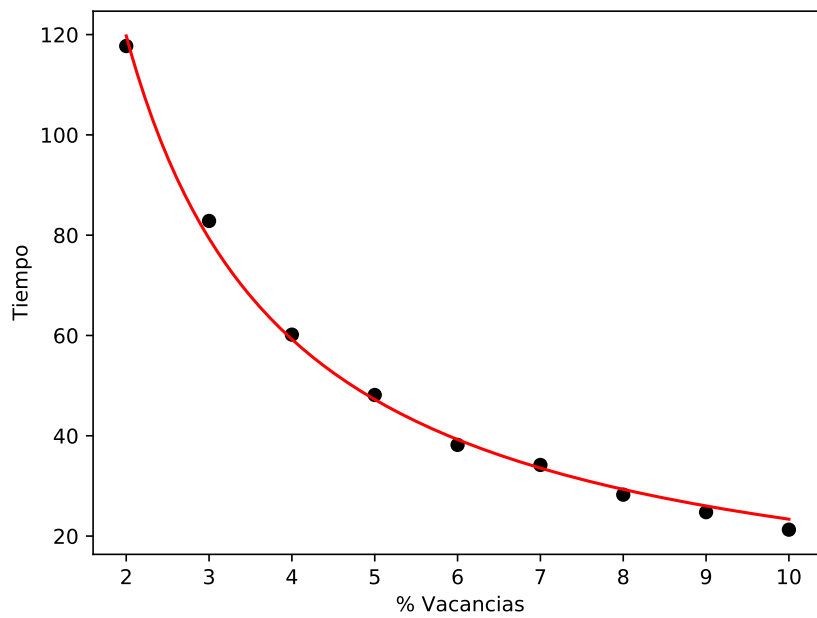


Figura 5.5: Relación entre porcentaje de vacancias y máximo alcanzado para la curva  $J_1(\tau)$  siguen una ley de potencias  $y = ax^b$  (línea roja).

## Capítulo 6

# Colapso de un sólido por acumulación de daño

En el capítulo anterior se desarrolló un modelo donde se explica que el paso del estado sólido al estado líquido se produce por el aumento de una fracción de vacancias y vibraciones del sistema. Estos factores interactúan de manera compleja y determinan el momento en que se produce el colapso del sistema. Estos antecedentes parecen indicar que existe una cantidad que es acumulativa en el tiempo y que bajo ciertas condiciones esta cantidad debe alcanzar un umbral hasta que se produce el colapso de la red.

Cuando ocurre el proceso de fusión se pierde el orden atómico, el sistema se torna desordenado y el sólido pasa al estado líquido. Así, la fusión de sólidos se puede entender como un fenómeno de colapso, donde existe una acumulación progresiva de una cierta magnitud, en este caso un número de defectos, hasta que se alcanza un valor crítico que provoca el cambio de estado o el colapso del sistema. El punto de fusión y el umbral de colapso serían, en este sentido, conceptos análogos que marcan el momento en que se produce la transición.

En este capítulo estudiaremos un modelo general para el colapso de un sistema cuando existe una acumulación gradual de daño en un sistema, esta cantidad la denominaremos  $X$  y que alcanza un umbral  $X^*$ , donde esta variable es una representación del límite de acumulación de la cantidad  $X$  hasta que se desencadena el colapso del sistema.

El movimiento de un caminante lo podemos representar mediante un proceso de Bernoulli donde  $p$  corresponde a los éxitos de movimiento, si se considera en el límite  $p \rightarrow 0$  y  $\Delta t \rightarrow 0$  manteniendo la relación  $\Delta t/p$  finita, este proceso se transforma en un proceso de Poisson, recordemos que un proceso de Poisson es un proceso donde ocurren eventos aleatorios independientes en un intervalo de tiempo, estos tiempos se distribuyen de manera exponencial, y el tiempo entre dos eventos consecutivos es una variable aleatoria exponencial.

El que el tiempo transcurrido  $\Delta T$  entre intentos exitosos se distribuye exponencialmente,

$$P(\Delta T|p, \Delta t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{\Delta T}{\tau}\right), \quad (6.1)$$

donde el tiempo característico está definido por  $\tau = \Delta t/p$ , y después de la acumulación de  $n$  eventos, el tiempo total transcurrido y la cantidad total de  $X$  estará dado por,

$$T_n = \sum_{i=1}^n (\Delta T)_i, \quad (6.2)$$

$$X_n = \sum_{i=1}^n (\Delta X)_i, \quad (6.3)$$

este proceso corresponde a una caminata aleatoria en tiempo continuo [49]. De la ec. 6.1 y la ec. 6.2, la cantidad para  $T_n$  corresponde a la suma de  $n$  variables exponenciales obteniendo una distribución Gamma, el cual describe el comportamiento de variables aleatorias continuas y positivas con asimetría hacia la derecha, y que consta de dos parámetros: de forma y de escala. En este caso el parámetro de forma corresponde a  $k = n$ ,

$$P(T_n = t_w|\tau) = \frac{\exp(-t_w/\tau)t_w^{n-1}}{\tau^n \Gamma(n)}. \quad (6.4)$$

En este punto, la distribución para tiempos de espera se puede escribir de la siguiente forma,

$$P(t_w|I, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} P(n_c = n|I) \cdot P(T_n = t_w|\tau) \quad (6.5)$$

donde  $n_c$  se define por el número de eventos críticos hasta alcanzar el umbral  $X^*$ . El objetivo es determinar la distribución  $P(t_w|I, \tau)$  para  $n_c$  eventos críticos, el cual está determinado por la acumulación gradual de la cantidad  $X$ , que este caso corresponde al daño acumulado del

sistema.

## 6.1. Caminata aleatoria con pasos distribuidos constantes

El movimiento aleatorio de un caminante se puede representar mediante una cantidad  $X$  que aumenta en incrementos de  $\Delta X$  para tiempos distribuidos exponencialmente, como muestra la figura 6.1. Esta cantidad  $\Delta X$  podría representar el número de vacancias térmicas creadas, y su valor cambia de manera aleatoria a medida que los átomos se mueven de manera errática debido a las interacciones con otros átomos en la red. Aunque el movimiento del átomo es impredecible, la evolución de la cantidad  $\Delta X$  a lo largo del tiempo  $T$  sigue una distribución estadística definida, lo que permite describir su comportamiento. Si se define que después de

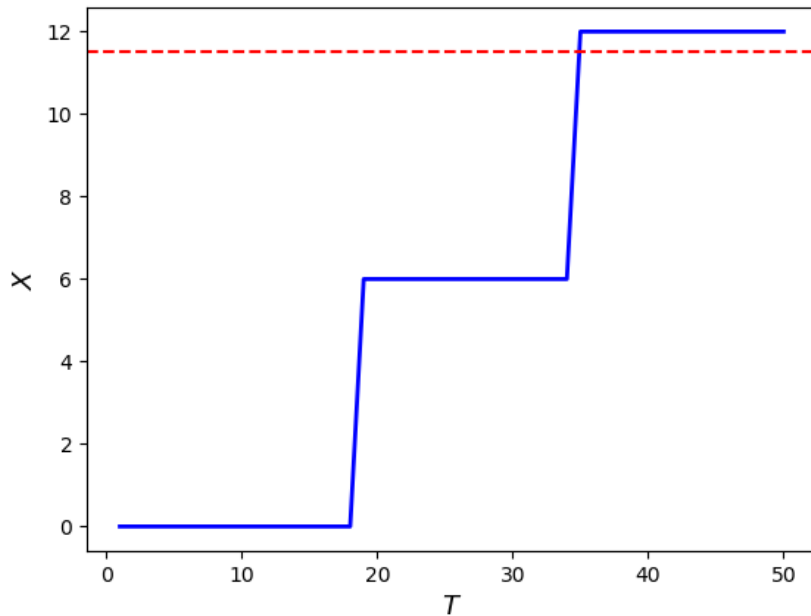


Figura 6.1: Representación del proceso estadístico que conduce al colapso del sistema para el caso en que el incremento  $\Delta X$  es una constante positiva. La línea de puntos corresponde al valor del umbral  $X^*$  [3].

cada intervalo de tiempo  $\Delta T$  la cantidad  $\Delta X$  incrementa a un único valor posible,

$$P(\Delta X = \xi | I) = \delta(\Delta X - \xi) \quad (6.6)$$

y por lo tanto, la posición del átomo después de  $n$  pasos será,

$$X_n = \sum_{i=0}^n (\Delta X)_i = \sum_{i=0}^n \Delta X = n\Delta X \quad (6.7)$$

donde la suma de  $n$  incrementos sucesivos de  $X_n$  está claramente dada por una distribución delta de Dirac,

$$P(X_n = X|\Delta X) = \delta(X - n\Delta X) \quad (6.8)$$

El objetivo es determinar una distribución  $P(t_w|n_c, \tau)$  para los tiempos de espera hasta el colapso del sistema. Para esto, se hace uso del teorema de Bayes [51, 52] en función del número de eventos críticos  $n_c$  que corresponde a la cantidad de pasos necesarios hasta el colapso,

$$P(n_c|\mathcal{C}, I) = \frac{P(n_c|I) \times P(\mathcal{C}|n_c, I)}{P(\mathcal{C}|I)} \quad (6.9)$$

donde  $\mathcal{C}$  corresponde a la proposición  $(\mathbf{r}_{n_c} < 1) \wedge (\mathbf{r}_{n_c} \geq 1)$ , y  $\mathbf{r}_{n_c}$  es la distancia crítica en función de la posición después de  $n$  pasos. Definiendo  $\mathbf{r}_n = X_n/X^*$ , tenemos

$$P(\mathbf{r}_n = \mathbf{r}|X^*, \Delta X) = \int_0^\infty dX P(X_n = X|\Delta X)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \delta\left(\mathbf{r} - \frac{n\Delta X}{X^*}\right). \quad (6.10)$$

Ahora, escribiendo la expresión para  $P(\mathcal{C}|n_c, I)$ ,

$$P(\mathcal{C}|n_c, I) = \int d\mathbf{r} d\Delta X P(\mathbf{r}_{n-1} = \mathbf{r}|X^*, \Delta X)P(\Delta X|I)\Theta(1 - \mathbf{r})\Theta\left(\left[\mathbf{r} + \frac{\Delta X}{X^*}\right] - 1\right) \quad (6.11)$$

donde se puede ver que,

$$P(\mathbf{r}_{n-1} = \mathbf{r}|X^*, \Delta X) = \delta\left(\mathbf{r} - (n-1)\left[\frac{\Delta X}{X^*}\right]\right), \quad (6.12)$$

dado que  $n$  admite solo un valor para que ocurra el evento, se puede establecer la siguiente condición,

$$\frac{X^*}{\Delta X} \leq n < \frac{X^*}{\Delta X} + 1, \quad (6.13)$$

y por lo tanto, la ec. 6.11 se reduce a  $P(\mathcal{C}|n_c, I) = \delta(n, n_c)$  donde  $n_c = \text{ceil}(X^*/\Delta X)$ . Por teorema de Bayes, es posible ver que escogiendo un prior  $P(n_c|I) = p_0$ , la distribución para



los eventos críticos se expresa finalmente por,

$$P(n_c = n|X^*, \Delta X) = \delta \left( n, \text{ceil} \left( \frac{X^*}{\Delta X} \right) \right) . \quad (6.14)$$

Para obtener la distribución de los tiempos de espera hasta que colapsa el sistema, según

$$P(t_w|I, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} P(n_c = n|I) \cdot P(T_n = t_w|\tau) = \frac{\exp(-t_w/\tau)t_w^{n_c-1}}{\tau^{n_c}(n_c - 1)!} \quad (6.15)$$

conocida como distribución de Erlang que describe los tiempos de espera hasta que colapse el sistema cuando ocurren incrementos constantes. En la siguiente sección presentamos el análisis para una distribución de tiempos para una cantidad  $X$  cuando incrementa de manera exponencial.

## 6.2. Caminata aleatoria con pasos distribuidos exponencialmente

El movimiento aleatorio de una cantidad, se puede representar mediante una variable aleatoria continua  $\Delta X$  que sigue una distribución exponencial como muestra la figura 6.2. En este caso, consideramos una cantidad  $\Delta X$  como una variable distribuida exponencialmente,

$$P(\Delta X|\lambda) = \lambda \exp(-\lambda \Delta X) , \quad (6.16)$$

el cual se justifica a partir del conocimiento del incremento de  $\langle X \rangle$  y del principio de máxima entropía [53]. Considerando ahora que las variables  $T_n$  y  $X_n$  son sumas de variables exponenciales, los cuales se obtiene una distribución Gamma con parámetro de forma  $k = n$ , se obtiene entonces,

$$P(X_n = X|\lambda) = \frac{\lambda^n \exp(-\lambda X_n) X_n^{n-1}}{\Gamma(n)} . \quad (6.17)$$

De la ec. 6.17 se puede ver  $r_n = X_n/X^*$  que también tiene una distribución Gamma,

$$P(r_n = r|\alpha) = \frac{\exp(-r\alpha)r^{n-1}}{\Gamma(n)\alpha^{-n}} \quad (6.18)$$

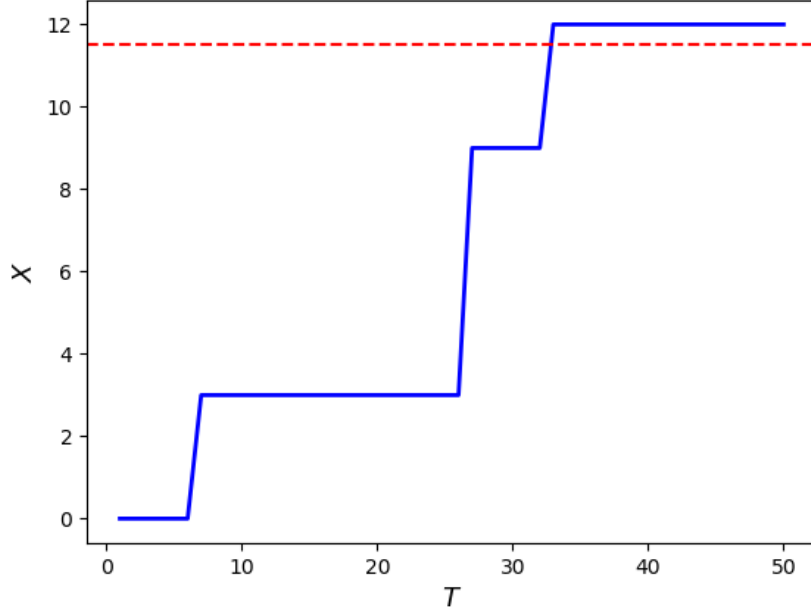


Figura 6.2: Representación del proceso estadístico que conduce al colapso del sistema para el caso en el que  $X$  se acumula en cada paso  $\Delta t$  mediante incrementos aleatorios  $\Delta X$  distribuidos exponencialmente. La línea de puntos corresponde al valor del umbral  $X^*$  [3].

donde  $\alpha = \lambda X^*$  corresponde al límite del colapso. Haciendo uso nuevamente el teorema de Bayes dada por la ec. 6.9 para determinar la distribución  $P(\mathcal{C}|n_c, I)$ , tenemos

$$\begin{aligned}
 P(\mathcal{C}|n_c, I) &= \int d\mathbf{r} d\Delta X_n P((\mathbf{r}_{n-1} = \mathbf{r}) \wedge \mathbf{r}_n | \alpha) \Theta(1 - \mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}_n - 1) \\
 &= \int_0^1 d\mathbf{r} \frac{\exp(-\mathbf{r}\alpha) \mathbf{r}^{n-2}}{\Gamma(n-1) \alpha^{-n+1}} \int_{X^*(1-\mathbf{r})}^{\infty} d\Delta X_n \lambda \exp(-\lambda \Delta X_n) \\
 &= \frac{\exp(-\alpha) \alpha^{n-1}}{\Gamma(n)}. \tag{6.19}
 \end{aligned}$$

Ahora, asumiendo que  $P(n_c|I) = p_0$  y usando la aproximación propuesta en la ec. 6.14, se obtiene finalmente,

$$P(n_c = n | \alpha) = \frac{\exp(-\alpha) \alpha^{n-1}}{\Gamma(n)} \tag{6.20}$$

y la constante de normalización  $P(\mathcal{C}|I)$  está dada directamente por,

$$P(\mathcal{C}|I) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha) \alpha^{k-1}}{\Gamma(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha) \alpha^{k-1}}{(k-1)!} = 1 \tag{6.21}$$

La ec. 6.20 corresponde a una distribución de Poisson para la media de la variable  $n_c - 1$ , por lo tanto,

$$\langle n_c \rangle_\alpha = \alpha + 1 \quad (6.22)$$

y estableciendo una relación entre el umbral  $X^*$  y la cantidad de pasos  $\Delta X$ , se obtiene la media para la distribución de los eventos críticos,

$$\langle n_c \rangle = \frac{X^*}{\langle \Delta X \rangle} + 1, \quad (6.23)$$

donde  $n_c = \text{ceil}(X^*/\Delta X)$ , se puede escribir la distribución para los tiempos de espera hasta que colapse un sistema dada por la ec. 6.5,

$$P(t_w|I, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} P(n_c = n|I) \cdot P(T_n = t_w|\tau).$$

Reemplazando la ec. 6.20 y  $P(T_n = t_w|\tau)$ , tenemos

$$\begin{aligned} P(t_w|\alpha, \tau) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha)\alpha^{n-1}}{\Gamma(n)} \frac{\exp(-t_w/\tau)t_w^{n-1}}{\Gamma(n)\tau^n} \\ &= \frac{\exp(-\alpha - t_w/\tau)}{\tau} I_0 \left( 2\sqrt{\frac{\alpha t_w}{\tau}} \right) \end{aligned} \quad (6.24)$$

donde  $I_0$  corresponde a la función de Bessel modificada de orden cero de primer tipo. Este modelo es un caso particular de una distribución general reportada originalmente por Laha, en contextos distintos a los tiempos de espera. Para determinar las variables  $\alpha$  y  $\tau$  de la ec. 6.24, se aplica la definición de función de máxima verosimilitud para una muestra de  $n$  observaciones independientes  $t_1, t_2, \dots, t_n$ ,

$$L(\alpha, \tau) = \sum_{i=1}^n \ln P(t_w = t_i|\alpha, \tau) = n \left( -\alpha - \frac{\bar{t}}{\tau} - \ln \tau + \left[ \ln I_0 \left( 2\sqrt{\frac{\alpha t}{\tau}} \right) \right]_{\text{av}} \right) \quad (6.25)$$

donde el promedio para cualquier función se define por,

$$[f]_{\text{av}} := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i, \quad \bar{t} = [t]_{\text{av}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i \quad (6.26)$$

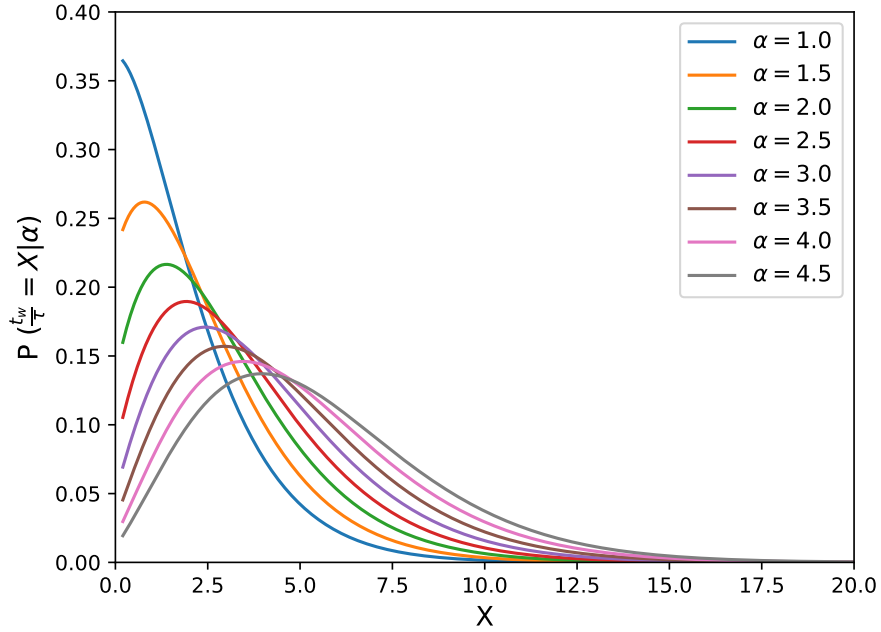


Figura 6.3: Distribución de tiempos de espera normalizados  $t_w/\tau$  de ec. 6.24 para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ .

La media de la distribución está dada por,

$$\langle t_w \rangle_{\alpha, \tau} = \tau(\alpha + 1) \quad (6.27)$$

y su varianza será

$$\langle (\delta t_w)^2 \rangle_{\alpha, \tau} = \langle t_w^2 \rangle - \tau^2(\alpha + 1)^2 = \tau^2(1 + 2\alpha) \quad (6.28)$$

De la figura 6.3 se observa que  $\alpha$  asume el rol de parámetro de forma, mientras que  $\tau$  es claramente un parámetro de escala. La distribución obtenida en la figura 6.4 es similar a la observada en estudios previos de tiempos de espera en el régimen sobrecalentado, reportados por Davis, Loyola y Peralta [4], como se muestra en la figura 6.5. Es importante señalar que, en el límite  $\alpha \rightarrow 0$  en la ec. 6.20 se reduce a,

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} P(n_c | \alpha) = \delta(n_c, 1) \quad (6.29)$$

por lo tanto, si se aplicara este criterio, en ese caso la distribución de los tiempos sería simplemente una distribución exponencial. Esto es claramente esperado, ya que si  $\alpha \rightarrow 0$

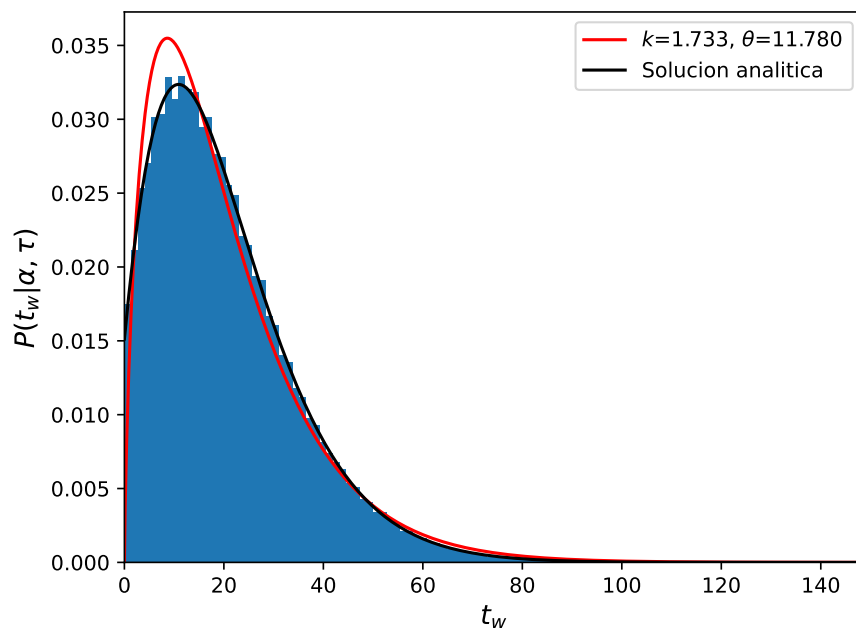


Figura 6.4: Histograma de tiempos de espera obtenidos por muestreo numérico directo, junto con el modelo analítico de la ec. 6.24 para  $\alpha = 2.4$ ,  $\tau = 6$  (línea negra) y un modelo de distribución gamma (línea roja).

corresponde al cruce inmediato del umbral en el primer intento, eso nos indicaría que el sistema colapsa después de haber transcurrido un intervalo de tiempo pequeño. Si se analiza desde el punto de vista de un sistema cristalino, cuando  $\alpha \rightarrow 0$  implica que el sistema presenta un porcentaje de vacancias superior a 9%. Este alto nivel de vacancias sugiere que existe una considerable cantidad de sitios vacíos en la estructura, lo que puede afectar significativamente sus propiedades mecánicas y térmicas, el sistema se fundiría durante los primeros tiempos de simulación, lo que no nos permitiría estudiar una fase sobrecalentada, ya que suministrar grandes temperaturas los átomos comienzan a vibrar producto de la activación térmica, esto produce que se muevan a sitios más alejados de sus primeros vecinos desencadenando el cambio de fase a líquido, lo que finalmente lo denominamos como el colapso del sistema.

Como se mencionó anteriormente, podría existir vibraciones con un valor mayor a 0.4, lo que indica un aumento en la vibración térmica de los átomos. Bajo estas condiciones, el sistema se funde de manera espontánea. Esto significa que, al alcanzar un cierto umbral crítico en términos de vacancias y vibraciones, el sistema no requiere un aporte externo de energía para iniciar el proceso de fusión, se produce de manera natural debido a las condiciones internas

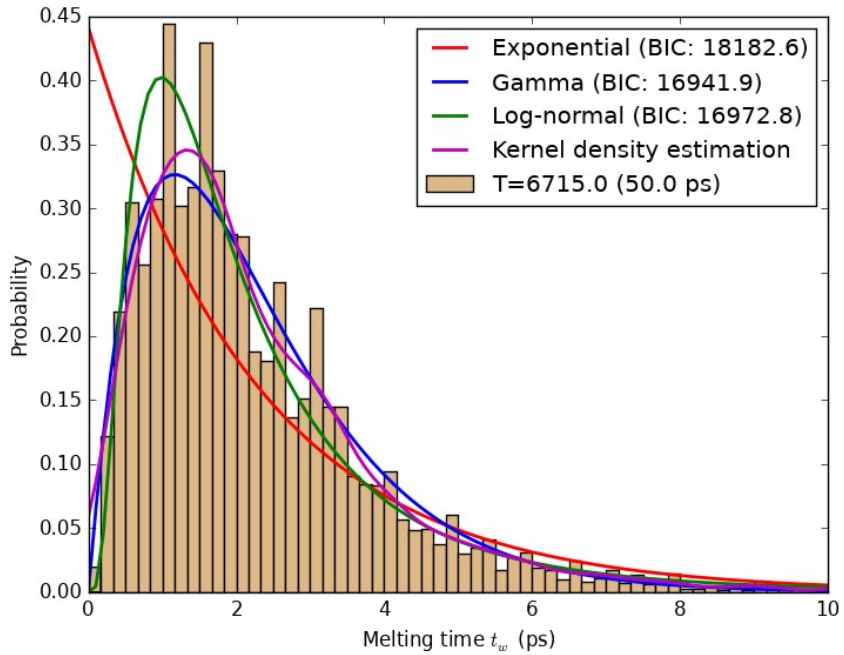


Figura 6.5: Comparación de modelos exponencial, gamma y log-normal para tiempos de espera a  $T = 6715$  K. Se reporta el Criterio de Información Bayesiana (BIC) [4].

del sistema. Por lo tanto, el parámetro  $\alpha$  puede contener toda la información necesaria para caracterizar el estado del sistema.

# Capítulo 7

## Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo empleamos el formalismo de caminatas aleatorias en diferentes redes periódicas para entender el proceso de fusión de un sólido. Nos interesó estudiar cómo a medida que aumenta la temperatura, aumenta las vibraciones atómicas, los átomos comienzan a difundir saltando de un sitio a otro, llegando a un momento en que la muestra adquiere tal grado de desorden que se produce un colapso de estructura, pasando del estado sólido al estado líquido.

Para estudiar este proceso, asociamos el movimiento de los átomos en una situación con un caminante aleatorio en una red periódica. Es así que comenzamos estudiando el caso de una red unidimensional donde el caminante tiene una probabilidad 0 de retorno al origen al primer paso, sin embargo, puede regresar al punto de origen al segundo paso. Para el paso 4, la probabilidad de retorno es de  $3/8$ , lo que indica que el caminante tiene que realizar dos movimientos en la misma dirección para regresar.

En el caso de 2 dimensiones la dinámica es más compleja. En la red cuadrada y hexagonal, existe una probabilidad de retorno en pasos pares. En la red cuadrada, el caminante al paso 2, puede regresar solo si escoge el mismo camino inicial entre sus cuatro primeros vecinos. Para el paso 4, existen dos trayectorias posibles: una que recorra todos los primeros vecinos o que realice dos movimientos consecutivos. Por otro lado, vimos que no presentan retorno en pasos impares, ya que no existen trayectorias que permitan regresar al origen después de tres pasos. En contraste, la red triangular permite el retorno al origen en el tercer paso, además

del segundo, gracias a su geometría que facilita trayectorias más eficientes. En el paso 4, el caminante puede regresar al origen siguiendo dos trayectorias consecutivas. La estructura de la red influye significativamente en la dinámica del caminante y sus probabilidades de retorno.

En 3 dimensiones nos concentramos para el caso de una red cúbica simple (SC) y la red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). En la red SC, al paso 1 se obtiene una probabilidad 0, ya que el caminante solo se sitúa en la posición final después de realizado el primer movimiento. Al paso 2, el caminante puede escoger entre sus primeros seis vecinos y, si realiza dos movimientos consecutivos, puede regresar al origen. Al paso 4, obtuvimos una probabilidad de retorno de  $5/27$ , lo que indica que después de dos movimientos existe una probabilidad de retorno, aunque esta probabilidad disminuye si no se sigue el mismo camino. En ambas redes, SC y BCC, la probabilidad de retorno es mayor en pasos pares, pero disminuye a medida que realizan más movimientos. Para órdenes superiores a seis, la probabilidad se aproxima a 0, sugiriendo que el caminante se dispersa en la red. La complejidad de la red también influye en la probabilidad de retorno. A mayor número de vecinos, menor es la probabilidad, ya que cada movimiento implica una nueva elección de dirección.

El punto central de esta tesis fue el estudio del movimiento de los átomos más allá de sus primeros y segundo vecinos, con el fin de relacionarlo con resultados previos obtenidos con DM. Para ello abordamos el problema tanto teórica como numéricamente, en particular realizamos simulaciones de MC para una red BCC con diferentes fracciones de vacancias (3 %, 5 % y 9 %). Analizamos las curvas de movilidad  $J_0(\tau)$ ,  $J_1(\tau)$  y  $J_r(\tau)$ , donde encontramos una relación entre el porcentaje de vacancias y las vibraciones atómicas. Identificamos que existe un factor común  $J_0(\tau) = J_1(\tau) = J_r(\tau) = 1/3$ , que indica un estado característico de la temperatura en el sólido. A medida que avanza el tiempo, un grupo de átomos presenta un decrecimiento asintótico en  $J_0(\tau)$ , lo que reduce su difusión, mientras que los átomos cercanos a sus primeros vecinos alcanzan un valor máximo antes de alejarse de su posición inicial. Si las vibraciones superan el 0.4, los átomos difunden rápidamente dificultando su retorno al origen. Además, observamos que al aumentar la fracción de vacancias, los átomos se alejan de su posición de equilibrio aumentando la entropía en el sistema.

Identificamos dos tiempos característicos  $\tau_0^*$  y  $\tau_1^*$  donde se evidenció que los movimientos hacia sitios intersticiales se vuelven más probables. Esto sugiere que el sistema requiere menos



de 25 unidades de tiempo para iniciar la difusión, y después de 75 unidades, los átomos difunden fácilmente reduciendo la probabilidad de retorno al origen.

Mediante el estudio estadístico de caminatas aleatorias en redes periódicas determinamos una correlación del movimiento a primeros vecinos, retorno al origen y movimientos superior a segundos vecinos; posteriormente comparamos los resultados, los cuales entregan información que correspondería a la temperatura de  $T_{LS}$ , lo que significaría que para valores de probabilidades bajas el sistema se encontraría en la fase sólida sobrecalentada, pero cuando se obtiene la relación  $J(\tau) = 1/3$  nos indicaría que el sistema ha alcanzado la temperatura  $T_{LS}$ . Este valor encontrado representa la temperatura a la cual la estructura continúa siendo un sólido cuando existe una acumulación gradual de daño, una vez que este daño supera el 9% de vacancias, el sistema colapsa y se desencadena el proceso de fusión.

Un segundo problema estudiado fue la dinámica del colapso. Debido que determinamos que existe un número crítico de vacancias y vibraciones, esto sugiere que realmente el proceso de fusión se produce debido a una acumulación gradual de daño en el sistema. De esta forma, también propusimos un modelo estadístico para el tiempo de espera hasta el colapso de un sistema. Consideramos dos casos posibles, que representarían el movimiento de los átomos: cuando el incremento de una cantidad de vacancias representado por  $\Delta X$  es una constante positiva, en cuyo caso la distribución del tiempo de espera sigue una distribución de Erlang, y el segundo caso cuando esta cantidad  $\Delta X$  es una variable aleatoria que se distribuye exponencialmente y que cambia en cada paso de tiempo  $\Delta t$ , obteniendo una distribución para los tiempos de espera en términos de la función de Bessel modificada. Debido a que  $\tau$  es un parámetro de escala porque  $\langle t_w \rangle = \tau(\alpha+1)$ , la distribución de probabilidad de  $t_w$  normalizada no depende del parámetro de forma  $\alpha$ , y por lo tanto, puede describir el comportamiento general para un  $\alpha$  fijo. Se tiene que para diferentes valores de  $\alpha$ , el comportamiento de la distribución de la ec. 6.24, para valores pequeños de  $\alpha$  la distribución es estrecha, como muestra la figura 6.3, el cual se asemeja a una distribución exponencial, y el tiempo de espera antes de que ocurra el colapso es pequeño, cercano a cero. El número de pasos para cruzar el umbral disminuye en  $T$  como se observa en la figura 6.2. Cuando  $\alpha$  aumenta, la distribución se asemeja a una distribución gaussiana, y el tiempo de espera para que se produzca el colapso es mayor, por lo que se requiere un mayor número de pasos en  $T$  para alcanzar el umbral,

lo que significa que cuando la cantidad  $\Delta X \ll X^*$ , es decir, el valor de  $\alpha \gg 1$ , la cantidad  $X$  se acumula lo suficiente después de que ocurren  $n$  eventos durante un tiempo  $T$  hasta que ocurre el colapso. Sin embargo, cuando  $\Delta X \approx X^*$ , se obtiene que  $\alpha = 1$ , el número de eventos que ocurren es menor, y por lo tanto el tiempo de espera para cruzar el umbral  $X^*$  disminuye.

Como trabajo futuro proponemos continuar estudiando las caminatas aleatorias en tiempo continuo donde ahora supondremos que el caminante realiza saltos en tiempos variables y como el daño afectaría en el sistema, el cual se pueda representar mediante una distribución de tiempos de espera.

# Bibliografía

- [1] S. Davis F. González-Cataldo and G. Gutiérrez. Z method calculations to determine the melting curve of silica at high pressures. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 720:012032, 2016.
- [2] S. Davis, A. B. Belonoshko, B. Johansson, and A. Rosengren. Model for diffusion at the microcanonical superheating limit from atomistic computer simulations. *Phys. Rev. B*, 84:064102, 2011.
- [3] V. Olguín-Arias, S. Davis, and G. Gutiérrez. A general statistical model for waiting times until collapse of a system. *Phys. A*, 561:125198, 2021.
- [4] S. Davis, C. Loyola, and J. Peralta. Bayesian statistical modeling of microcanonical melting times at the superheated regime. *Phys. A*, 515:546–557, 2019.
- [5] S. Davis. *Atomistic Computer Simulations of Melting, Diffusion and Thermal Defects in High Pressure Solids*. Doctoral thesis in Applied Material Physics, KTH School of Industrial Engineering and Management, Stockholm, 2009.
- [6] F. Sterpone O. Berthoumien et al. Nasica-Labouze, P. H. Nguyen. Amyloid  $\beta$ -protein and Alzheimer’s disease: When computer simulations complement experimental studies. *Chem. Rev.* 9:3518–3563, 2015.
- [7] M. Bermudez M. S. Murgueitio et al J.Mortier, C. Rakers. The impact of molecular dynamics on drug design: applications for the characterization of liquid-macromolecule complexes. *Drug Discov. Today*, 20:686–700, 2015.
- [8] J. Rossmeint J. K. Norskov, T. Bligaard and C. H. Christensen. Towards the computational design of solid catalysis. *Nature Chem.*, 1:37–46, 2009.

- [9] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Jhon Wiley Sons Inc, 2004.
- [10] A. B. Belonoshko, S. Davis, N. V. Skorodumova, P. H. Lundow, A. Rosengren, and B. Johansson. Properties of the fcc Lennard–Jones crystal model at the limit of superheating. *Phys. Rev. B*, 76:064121, 2007.
- [11] X.-M. Bai and M. Li. Ring-diffusion mediated homogeneous melting in the superheating regime. *Phys. Rev. B*, 77:134109, 2008.
- [12] L. C. Gallington and A. Bongiorno. Thermodynamic stability limits of simple monoatomic materials. *J. Chem. Phys.*, 132:174707, 2010.
- [13] J. A. Krumhansl. Lattice Vibrations in Solids. *J. Appl. Phys.*, 33:307–319, 1962.
- [14] D. G. Cahill and R. O. Pohl. Lattice Vibrations and Heat Transport in Crystals and Glasses. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 39:93–121, 1988.
- [15] J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Dover Publications, 1946.
- [16] Y. Kuramoto. Theory of Melting Transition. *Progress of Theoretical Physics.*, 45:1724, 1971.
- [17] G. F. Bolling and D. Fainstein. On vacancy condensation and the origin of dislocations in growth from the melt. *Phil. Mag.*, 25:45–66, 1971.
- [18] F. E. Simon and G. Glatze. Bemerkungen zur schmelzdruckkurve. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 178:309–312, 1929.
- [19] R. M. J. Coterrill. The physics of melting. *J. Crys. Growth.*, 48:582–588, 1980.
- [20] M. Ross. Generalized Lindemann melting law. *Phys. Rev.*, 184:233, 1969.
- [21] M. Fixman. Highly anharmonic crystal. *J. Chem. Phys.*, 51:3270, 1969.
- [22] P. F. Choquard. *The anharmonic crystal*. W. A. Benjamin, New York, 1967.
- [23] H.C. Longuet-Higgins and B. Widom. A rigid sphere model for the melting of argon. *Mol. Phys.*, 8:549, 1964.
- [24] L. Brillouin. *Wave Propagation in Periodic Structures*. Dover Publications, 1946.

- [25] A. R. Ubbelohde. *The molten state of matter : melting and crystal structure*. Wiley, 1978.
- [26] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional system. *J. Phys. C.*, 6:1181, 1973.
- [27] B. I. Halperin and D. R. Nelson. Theory of Two-Dimensional Melting. *Phys. Rev. Lett.*, 41:121, 1978.
- [28] A. P. Young. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. *Phys. Rev. B.*, 19:1855, 1979.
- [29] F. A. Lindemann. The calculation of molecular vibration frequencies. *Phys. Z.*, 11:609–612, 1910.
- [30] J. J. Gilvarry. The Lindemann and Grüneisen laws. *Phys. Rev.*, 102:308–316, 1956.
- [31] R. Guardiola and J. Navarro. On the Lindemann criterion for quantum clusters at very low temperature. *J. Phys. Chem. A.*, 115:6843–685, 2011.
- [32] R.P. Gupta and P.K. Sharma. Test of a melting criterion for cubic metals. *J. Chem. Phys.*, 48:2451–2452, 1968.
- [33] G. Grimvall and S. Sjödi. Correlation of properties of materials to Debye and melting temperatures. *Physica Scripta*, 10:340–352, 1974.
- [34] F.D. Stacey and R.D. Irvine. Theory of melting: Thermodynamic basis of Lindemann law. *Aust. J. Phys.*, 30:631, 1977.
- [35] D.C. Wallace. *Statistical physics of crystals and liquids: A guide to highly accurate equations of state*. World Scientific Publishing Company, 2003.
- [36] A.C. Lawson. An improved Lindemann melting rule. *Phil. Mag. B.*, 81:255–266, 2001.
- [37] A.C. Lawson. Physics of the Lindemann melting rule. *Phil. Mag.*, 89:1757–1770, 2009.
- [38] M. J. Pozo, S. Davis, and J. Peralta. Statistical distribution of thermal vacancies close to the melting point. *Phys. B*, 457:310–313, 2015.

- [39] A. B. Belonoshko, N. V. Skorodumova, A. Rosengren, and B. Johansson. Melting and critical superheating. *Phys. Rev. B*, 73:012201, 2006.
- [40] S. Davis, C. Loyola, F. González, and J. Peralta. Las Palmeras Molecular Dynamics: a flexible and modular molecular dynamics code. *Comp. Phys. Comm.*, 181:2126–2139, 2010.
- [41] A. P. Sutton and J. Chen. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Phil. Mag. Lett.*, 61:139–146, 1990.
- [42] R. Ahuja, A. B. Belonoshko and B. Johansson. Quasi-ab initio molecular dynamics study of fe melting. *Phys. Rev. Lett*, 84:3638–3641, 2000.
- [43] D. Alfè, C. Cazorla, and M. J. Gillan. The kinetics of homogeneous melting beyond the limit of superheating. *J. Chem. Phys.*, 135:024102, 2011.
- [44] G. F. Lawler and V. Limic. *Random Walk: A Modern Introduction*. Cambridge University Press, 2010.
- [45] P. Révész. *Random Walk In Random and Non-Random Enviroments*. World Scientific Publishing Company, 2013.
- [46] F. Spitzer. *Principles of Random Walk*. Springer New York, NY, 1964.
- [47] L. Sjögren. Lecture notes: Stochastic processes, chapter 2.
- [48] B. D. Hughes. *Random Walks and Random Environments*. Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [49] J Klafter and I. M. Sokolov. *First steps in random walks: from tools to applications*. Oxford University Press, 2011.
- [50] K. Binder and D. W. Heerman. *Monte Carlo simulation in statistical physics*. Springer, 1997.
- [51] E. T. Jaynes. *Probability Theory: The Logic of Science*. Cambridge University Press, 2003.

- [52] R. D. Rosenkrantz. *Inference Method and Decision: Towards a Bayesian Philosophy of Science*. Springer Netherlands, 1977.
- [53] E. T. Jaynes. Information theory and statistical mechanics. *Physical Review*, 106:620–630, 1957.
- [54] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Phil. Mag. A.*, 50:45–55, 1984.

# Apéndice A

## Dinámica molecular clásica

### A.1. Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) corresponde a un tipo de simulación computacional atómica que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema a través del tiempo. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de  $N$  partículas por medio de la integración numérica a las ecuaciones de movimiento de Newton, donde se especifican los potenciales de interacción interatómico con condiciones iniciales y de frontera adecuados. Usualmente DM se compone de dos etapas: una *fase de equilibrio* y una *fase de producción*. El objetivo de la fase de equilibrio es llevar al sistema a un estado de equilibrio a partir de la configuración inicial. Durante esta fase se debe monitorear varios parámetros como la energía potencial, temperatura y densidad hasta que alcance la estabilización. Para lograr un equilibrio óptimo, en ocasiones se aplican restricciones al sistema, permitiendo su adaptación a las condiciones deseadas.

Una vez alcanzado el correcto equilibrio comienza la fase de producción del sistema obteniendo una trayectoria que sigue en el espacio de fase, y en general cuanto mayor sea el tiempo de simulación los resultados serán más precisos. El método de DM corresponde a un método de modelado y simulación a nivel atómico cuando las partículas corresponden a los átomos que constituyen un material o sistema de estudio. Este método permite la evolu-



ción del sistema desde un estado inicial conocido arbitrario  $r(t_0)$  al tiempo  $t_0$  a un volumen constante  $V$ . La energía  $E$  del sistema es constante si se considera un sistema de partículas aislado. Esto corresponde a un ensemble microcanónico ( $NVE$ ).

Para esta evaluación requerimos conocer cómo es la interacción de cada partícula con las partículas vecinas. Si se considera un sistema con  $N$  partículas con energía y volumen fijo, el estado total del sistema se encuentra determinado por  $3N$  coordenadas  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ , y  $3N$  momento  $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ , cuya energía está dada por el Hamiltoniano

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = K(\mathbf{P}) + \Phi(\mathbf{R}) , \tag{A.1}$$

donde  $K(\mathbf{P}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}$  corresponde a la energía cinética, y  $\Phi(\mathbf{R})$  a la energía potencial del sistema completo para las partículas con masa  $m_i$ . En ausencia de perturbaciones externas la energía total del sistema se conserva  $H(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = E$ , lo cual permite determinar promedios en el ensemble microcanónico. A partir de ec. A.1, se obtienen las trayectorias de cada partícula para un sistema aislado, los cuales son determinados mediante diferentes algoritmos de integración. En este caso utilizamos el algoritmo de Velocity Verlet que se describe en la siguiente sección.

## A.2. Algoritmo Velocity Verlet

Para resolver las ecuaciones de Newton hay varios algoritmos a disposición. Aquí usaremos el algoritmo de Velocity Verlet que es un método de integración numérica utilizado en DM para calcular las posiciones, velocidades y aceleraciones de partículas en un sistema. Este algoritmo se basa en actualizar las posiciones y velocidades de las partículas de manera iterativa. Inicialmente, se calcula la velocidad a la mitad del paso de tiempo, luego se actualizan las posiciones utilizando esta velocidad y se recalculan las fuerzas que actúan sobre el sistema. Posteriormente, se obtienen las aceleraciones a partir de las fuerzas y se actualiza la velocidad para completar un paso de tiempo. Este algoritmo garantiza la conservación de la energía total del sistema.

Para implementar el algoritmo de Velocity Verlet se describe de la siguiente manera:

1. Se calcula la posición en el siguiente paso:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2)\Delta t. \quad (\text{A.2})$$

2. Se calcula la aceleración en el siguiente paso de tiempo  $a(t + \Delta t)$  utilizando las fuerzas actuantes sobre el sistema en el paso de tiempo  $t + \Delta t$ .

3. Se calcula la velocidad en el siguiente paso de tiempo:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m}\Delta t. \quad (\text{A.3})$$

A diferencia del algoritmo de Verlet clásico, el algoritmo de Velocity Verlet incluye un término adicional para el cálculo de la velocidad que involucra la aceleración en el siguiente paso de tiempo. Esto permite obtener las velocidades de manera precisa sin tener que almacenar la aceleración del paso anterior.

La principal ventaja del algoritmo de Velocity Verlet es su simplicidad de implementación y su precisión, ya que el error es de orden 2 del paso de tiempo utilizado. Además, al no requerir el cálculo de la aceleración en el paso anterior, es computacionalmente más eficiente que otros métodos numéricos.

### A.3. Potencial Sutton-Chen (SC)

Finnis y Sinclair [54], postulan potenciales interatómicos de la forma

$$\Phi_{FS} = \sum_{ij} \frac{1}{2}\phi(r_{ij}) - \sum_i u\sqrt{\rho_i}, \quad (\text{A.4})$$

donde el primer término representa el potencial asociado a la repulsión atómica, y el segundo término representa la energía de enlace. El potencial FS de la ec. A.4 incorpora conceptos de cohesión metálica para obtener los valores de formación de vacancias y energía de cohesión, reproduce de manera precisa los parámetros de red, módulos de compresibilidad y energía de superficie. Sin embargo, el potencial de FS pareciera no entregar un resultado físico para

propiedades que involucran separaciones interatómicas pequeñas, y dado que los electrones no se incluyen explícitamente, es necesario redefinir la densidad local del sistema  $\rho_i$ , el cual corresponde a la densidad local de los átomos. El potencial de SC [41] es un potencial semi-empírico que ha probado ser apropiado para modelar átomos metálicos, este potencial entrega una densidad la densidad local más acertada al sistema de estudio dada por,

$$\rho_i = \sum_j \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m. \quad (\text{A.5})$$

Si cada átomo  $i$  tiene la posición  $r_i$  y el átomo  $j$  tiene la posición  $r_j$ , entonces el potencial asociado será,

$$\Phi_{SC} = \varepsilon \sum_i \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right) - c\sqrt{\rho_i} \right], \quad (\text{A.6})$$

donde  $r_{ij} = |r_j - r_i|$ . Los parámetros asociados para la interacción Fe-Fe corresponden a  $c$  tiene valores positivos y es adimensional,  $\varepsilon$  corresponde al parámetro de energía,  $a$  corresponde al parámetro de red,  $m$  y  $n$  son valores enteros y positivos, dependen de la forma de la estructura cristalina.

## A.4. Propiedades estructurales y dinámicas

Las simulaciones de DM realizadas en este estudio nos entregan los estados microscópicos del sistema, permitiendo entre otras cosas, el cálculo de la función de distribución radial  $g(r)$ . El significado físico de la función de distribución radial corresponde a la probabilidad de encontrar una partícula en el elemento de volumen  $dr$  a una distancia  $r$  de una partícula fija en el origen y describe la organización espacial de los átomos en torno a un átomo central, desempeñando un rol importante en la identificación de la estructura del sistema como se muestra en la figura A.2.

Por lo tanto, es posible interpretar esta función de distribución radial como la función de distribución de un cuerpo vista desde una partícula que se encuentra fija en el origen, dada por

$$g(\mathbf{r}) = \frac{n(\mathbf{r})}{4\pi r^2 \Delta r} \frac{V}{N}, \quad (\text{A.7})$$

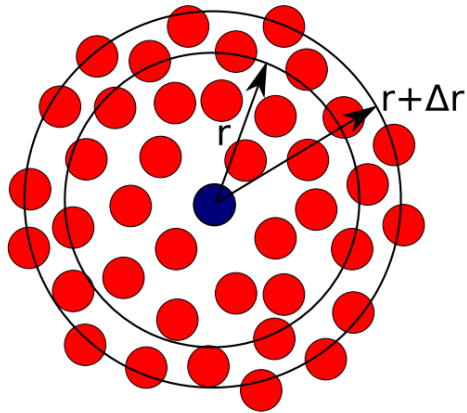


Figura A.1: Representación gráfica de la función de distribución radial. Figura tomada de referencia [5].

donde  $n(r)$  es el número de átomos en un cascarón esférico entre  $r + \Delta r$ ,  $N$  es el número total de átomos en el sistema y  $V$  es el volumen total.

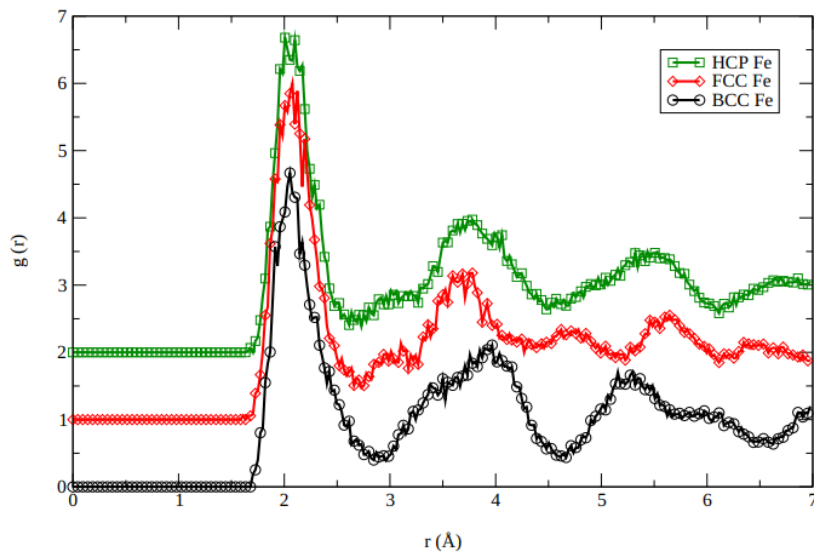


Figura A.2: Ejemplo de función de distribución radial para diferentes fases cristalinas del hierro a alta presión (aproximadamente 300 GPa) y altas temperaturas (más de 6000 K). Figura tomada de referencia [5].