



# Propiedades Físicas de Materiales Complejos mediante Simulación Computacional

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

por

**Joaquín Andrés Peralta Camposano**

Mayo, 2010

Director de Tesis: **Dr. Gonzalo Gutiérrez Gallardo**

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO

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

**Joaquín Andrés Peralta Camposano**

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 11 de Mayo de 2010.

**Director de Tesis**

Dr. Gonzalo Gutiérrez G.

\_\_\_\_\_

**Comisión de Evaluación de la Tesis**

Dr. Patricio Fuentealba (presidente)

\_\_\_\_\_

Dr. Ricardo Ramírez

\_\_\_\_\_

Dr. Rodrigo Soto

\_\_\_\_\_

## BIOGRAFÍA

Nací un lluvioso Abril 30 de 1981, un **Atari** en la época de los 80 fue el primer aliciente a lo que sería una dedicación interesada y científica de las simulaciones computacionales. Ya en los 90 comenzó la revolución en los hogares con versiones de Windows que hacían los trabajos mucho más fáciles para la familia.

Pero no fue hasta 1999 con el ingreso a la Facultad de ciencias de la Universidad de Chile que comenzó la vorágine en programación, en donde las clases de C++ fueron el puntapié inicial para desarrollo de software con intenciones científicas y de investigación.



Finalizada mi Licenciatura el año 2003, y ya con un manejo bastante amplio de las ciencias computacionales en la física, y tras algunas dificultades en elegir mi destino, comencé el programa de doctorado el año 2004 dedicando este, desde sus inicios, a la investigación en materia condensada en conjunto a las simulaciones computacionales.

Toda la labor realizada durante estos años de doctorado, espero se vea reflejado en el siguiente trabajo, que con esmero dedicación y mucha alegría he desarrollado.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Claudia, por estos años de apoyo incondicional, de fuerza y amor que han hecho posibles no sólo aprender de Física sino que además de ser un hombre pleno, a mis Padres y a José mi hermano, por sus largas tardes de conversaciones no relacionadas con Física y la inyección anímica luego de la llegada a casa cada día. Agradecimientos especiales y muy afectuosos a Gonzalo Gutiérrez y Eduardo Menendez, por las largas horas de paciencia para explicarme y enseñarme los secretos necesarios para lograr hacer investigación junto con las interesantes discusiones de todo tipo que brindaban en los largos y cortos almuerzos que llevábamos a cabo, también a Sergio por todas las horas de desarrollo computacional y largas charlas de temas *off-topic* desde Suecia. Al Grupo de NanoMateriales en su totalidad, a alumnos, tesistas e invitados por las interesantes discusiones.

No menos importante, agradecer de corazón a todos mis amigos (la lista es realmente muy grande como para nombrarlos), a lo largo de Chile y el mundo que acompañaron largas tertulias que abarcaban desde los problemas de la ciencia hasta los personales.

Por último a los proyectos que han hecho posible mi permanencia en el programa y que sin su apoyo económico no habría sido posible dedicar el tiempo necesario a las investigaciones realizadas. Proyectos MECESUP UCH008, Proyecto Anillo Bicentenario ACT/24 y Proyecto AFOSR-USA FA9550-06-1-0540.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Materiales amorfos . . . . .	2
1.2. Nuevos materiales . . . . .	3
1.3. El rol de las simulaciones . . . . .	5
1.4. Motivación . . . . .	6
<b>2. Simulación Computacional</b>	<b>9</b>
2.1. Simulaciones y experimentos . . . . .	10
2.2. Dinámica molecular clásica . . . . .	11
2.2.1. Potenciales interatómicos . . . . .	14
2.2.2. Algoritmos de integración . . . . .	17
2.2.3. Otros aspectos sobre los programas de dinámica molecular clásica	19
2.2.4. Obtención de propiedades físicas . . . . .	23
2.2.5. <i>Las Palmeras Molecular Dynamics</i> . . . . .	24
2.3. Métodos ab-initio y teoría del funcional de la densidad . . . . .	28
2.3.1. Teoría del funcional de la densidad. . . . .	30
2.3.2. Método de solución . . . . .	33
2.3.3. Programas . . . . .	33
<b>3. Estudio de propiedades estructurales y dinámicas</b>	<b>35</b>
3.1. Propiedades estructurales . . . . .	36

3.1.1.	Función de distribución de pares . . . . .	36
3.1.2.	Número de coordinación . . . . .	37
3.1.3.	Distribución angular . . . . .	38
3.1.4.	Factor de estructura estático . . . . .	39
3.2.	Propiedades dinámicas . . . . .	40
3.2.1.	Función de autocorrelación de velocidades . . . . .	41
3.2.2.	Densidad de estados vibracionales . . . . .	41
<b>4.</b>	<b>Dióxido de germanio amorfo, a-GeO<sub>2</sub></b>	<b>43</b>
4.1.	Estudio de a-GeO <sub>2</sub> a presión normal. . . . .	44
4.1.1.	Procedimiento computacional . . . . .	45
4.1.2.	Resultados . . . . .	47
4.2.	Germania amorfa a altas presiones. . . . .	55
4.2.1.	Preparación de la muestra . . . . .	56
4.2.2.	Resultados . . . . .	57
4.3.	Conclusiones . . . . .	65
<b>5.</b>	<b>MAX Phases: nuevos materiales.</b>	<b>66</b>
5.1.	Tipos de MAX Phases . . . . .	67
5.2.	MAX Phases 211: Estudio de Ti <sub>2</sub> GaN . . . . .	70
5.2.1.	Caracterización y propiedades de la celda . . . . .	70
5.2.2.	Procedimiento computacional de análisis bajo presión . . . . .	73
5.2.3.	Propiedades mecánicas . . . . .	73
5.2.4.	Propiedades electrónicas . . . . .	75
5.3.	Conclusiones . . . . .	78
<b>6.</b>	<b>Conclusión</b>	<b>82</b>

<b>A. Apéndice</b>	<b>84</b>
A.1. Análisis con LPMD . . . . .	84

## RESUMEN

El objetivo principal de esta tesis es investigar las propiedades físicas de dos tipos de materiales, desde un punto de vista teórico. En el presente trabajo primero se estudia, utilizando la técnica de simulación computacional de dinámica molecular, el dióxido de germanio amorfo o  $a\text{-GeO}_2$  a presión ambiente y altas presiones. En este estudio fueron obtenidas las propiedades estructurales cuyo análisis detallado revela un orden de corto alcance para el estado amorfo definido por tetraedros levemente desordenados y que bajo altas presiones presenta una transformación estructural de estos tetraedros a octaedros como estructura representativa en el corto alcance, estos resultados están en buen acuerdo con resultados experimentales recientes y con otras simulaciones computacionales realizadas. Las propiedades dinámicas también han sido calculadas, de estos resultados hemos podido observar los modos vibracionales de los componentes de la celda a presión ambiente en particular los modos inter-tetraedros que representan el movimiento característico entre los tetraedros de la celda y el intra-tetraedro que representa los movimientos de los átomos que componen el tetraedro. Estos resultados están en buen acuerdo, para bajas frecuencias, con resultados experimentales y otras simulaciones, pero además hemos podido caracterizar este tipo de vibraciones para frecuencias superiores y para estados de altas presiones del  $a\text{-GeO}_2$ . Para llevar a cabo los cálculos computacionales fueron utilizados códigos ya existentes, pero adicionalmente fue desarrollado por nuestro grupo un código computacional de dinámica molecular “Las Palmeras Molecular Dynamics”, LPMD, el cual ha sido una pieza clave para los análisis posteriores a la simulación de la dinámica molecular.

El segundo material estudiado en este trabajo es un nuevo material, un compuesto ternario laminar que fue sintetizado hace algunos años y que pertenece a una familia de materiales conocida como *MAX phases*, en particular hemos estudiado  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ ,



que al igual que las otras MAX phases presenta características híbridas, ya que es capaz de comportarse tanto de forma metálica como cerámica, lo que lo hace un material de propiedades ventajosas a nivel industrial. El estudio se ha realizado a través de la Teoría del Funcional de la Densidad, ya que no podemos realizar con dinámica molecular este estudio debido a que junto con ser un material laminar (difícil de tratar con dinámica molecular), no se cuenta con un potencial que lo describa, por lo que este tipo de análisis más complejo es necesario. Los resultados obtenidos de la simulación son las propiedades mecánicas del material en particular el módulo de Bulk, que nos entregó un valor de 160GPa, cercano a los resultados experimentales recientes, y una caracterización electrónica del mismo sometido a altas presiones, para analizar el carácter propio del material (metálico en este caso) y cómo este carácter se conserva a medida que la presión aumenta. Para realizar este estudio hemos utilizado VASP, un código que lleva ya muchos años de pruebas y mejoras, así entonces hemos podido caracterizar las propiedades mecánicas bajo condiciones ambientales y algunas propiedades electrónicas del material sometidas a presión.

Esta tesis dió lugar a las siguientes publicaciones.

- Computer simulation study of amorphous compounds: structural and vibrational properties, G. Gutiérrez, E. Menendez, C. Loyola, J. Peralta and S. Davis. *Journal of Material Science* DOI: 10.1007/s1085301045790, April (2010)
- Ab initio molecular dynamics study of amorphous CdTeOx alloys: Structural properties, E. Menéndez-Proupin, P. Giannozzi, J. Peralta, and G. Gutiérrez, *Phys. Rev. B* 79, 014205 (2009).
- Structural and vibrational properties of amorphous GeO<sub>2</sub> a molecular dynamics study, J.Peralta, G. Gutiérrez and J. Rogan, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 145215 (2008).

## ABSTRACT

The main objective of this thesis is to investigate the physical properties of two kinds of materials from a theoretical standpoint. First, a study of amorphous germanium dioxide (or a-GeO<sub>2</sub>) at ambient pressure and high pressure, is presented, and which was performed using Molecular Dynamics computer simulation. Structural properties were obtained, whose detailed analysis reveals a short-range order of the amorphous state defined by slightly disordered tetrahedra, and a structural transformation under high pressures, by which the representative structures at close range change from tetrahedra to octahedra. These results are in good agreement with recent experimental results and previous computer simulations. The dynamical properties have also been calculated, from which the different vibrational modes of the components of the cell were obtained for the case of ambient pressure, in particular the inter-tetrahedra modes, representing the characteristic motion between the tetrahedra in the cell, and the intra-tetrahedra, representing the motion of the atoms which constitute the tetrahedron. These results are in good agreement with experimental results and previous simulations, for the case of low frequencies, but nevertheless we could also characterize the higher-frequency vibrations and high pressure states of a-GeO<sub>2</sub>. Existing codes were used to perform the computations, but additionally, a new molecular dynamics computer code, “Las Palmeras Molecular Dynamics”, LPMD, was developed by our own group. This code has been key to post-simulation analysis of molecular dynamics data.

The second material studied in this work is a new material, a lamellar ternary compound synthesized some years ago, belonging to a family of materials known as MAX phases. In particular, we have studied Ti<sub>2</sub>GaN which, as other MAX phases, presents hybrid characteristics, being capable of having metallic and ceramic behavior, properties which make it an advantageous material at the industrial level. The

study was conducted through Density Functional Theory, as in this case we cannot perform classical molecular dynamics. This is due to it being a lamellar material (difficult to treat in molecular dynamics), and the lack of potentials to describe it, so this type of analysis is intrinsically more complex. The DFT simulations give the mechanical properties of the material, such as the bulk modulus  $B$ . In particular we give a value of  $B=160\text{GPa}$ , close to recent experimental results, and attempt an electronic characterization of the same sample, subjected to high pressures, in order to determine the character of the material (metallic character in this case) and how it is preserved as pressure increases. For this study we used VASP, a code taking many years of testing and improvements. Using VASP we characterized the mechanical properties of the system under ambient conditions, and some electronic properties of the same under pressure.

This thesis produced the following publications

- Computer simulation study of amorphous compounds: structural and vibrational properties, G. Gutiérrez, E. Menendez, C. Loyola, J. Peralta and S. Davis. Journal of Material Science DOI: 10.1007/s1085301045790, April (2010)
- Ab initio molecular dynamics study of amorphous CdTeOx alloys: Structural properties, E. Menéndez-Proupin, P. Giannozzi, J. Peralta, and G. Gutiérrez, Phys. Rev. B 79, 014205 (2009).
- Structural and vibrational properties of amorphous GeO2 a molecular dynamics study, J.Peralta, G. Gutiérrez and J. Rogan, J. Phys.: Condens. Matter 20, 145215 (2008).

# Capítulo 1

## Introducción

En la física de materia condensada [1–4] se desarrolla el estudio de propiedades de la materia en estado sólido y líquido, tales como el cambio de densidad respecto a las variaciones de temperatura, el cambio de color al aplicar campos eléctricos o el cambio de la dureza respecto a la temperatura, por ejemplo. El estudio de la física de materia condensada intenta enlazar estas propiedades con el comportamiento de los constituyentes básicos de la materia a nivel atómico, para así no sólo comprender las capacidades de los materiales, sino que además tener la posibilidad de descubrir futuros comportamientos y capacidades bajo ciertas condiciones (extremas por ejemplo [5]) a las que puedan verse sometidos. Para lograr comprender y analizar lo que ocurre a nivel atómico en los materiales [6], además del desarrollo experimental, se han incorporado, desde las primeras máquinas de cómputo, las simulaciones computacionales, las que actualmente forman parte inherente de la evolución científica.

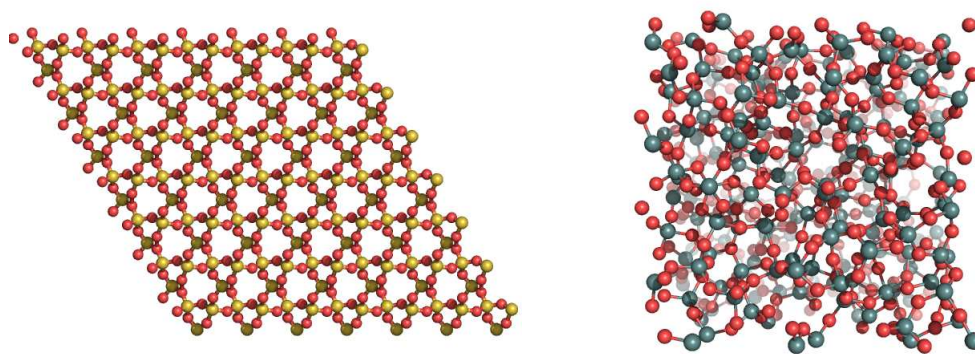
Este trabajo de tesis se ha enfocado principalmente a un estudio teórico, por medio de simulación computacional, sobre dos tipos de materiales complejos, en que los métodos tradicionales de física del sólido no ofrecen respuestas contundentes. El primero es un tipo de material cerámico [7] amorfo, dióxido de germanio amorfo que llamaremos a-GeO<sub>2</sub>. El segundo material es un material de tipo ternario laminar, con características especiales y que son conocidos como MAX Phases [8], en particular

realizamos este estudio utilizando  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ .

## 1.1. Materiales amorfos

Los materiales amorfos [9–11] son aquellos que no presentan un orden de largo alcance, sino sólo un orden de corto alcance y alcance intermedio [12]. En general podemos distinguir a estos materiales ya que ellos presentan estructuras básicas fundamentales, pero no un ordenamiento completo, como se puede observar en las figuras 1(a) y 1(b) en donde ambas poseen una estructura básica tetraédrica, pero una es cristalina (a) y la otra amorfa (b). Por todo ésto se hace necesario además realizar los estudios de este tipo de materiales a través de la dinámica molecular, método que utiliza la mecánica clásica para el sistema (como veremos en 2.2), ya que los métodos ab-initio, que utilizan la mecánica cuántica para el sistema (como veremos en 2.3) son muy costosos en tiempo de cálculo para gran cantidad de átomos, parte insoslayable en materiales amorfos pues aquí un considerable número de átomos es lo que nos permite definir muchas de sus características y un número muy pequeño no puede ser utilizado. En general la formación de materiales amorfos no es un proceso fácil de llevar a cabo a escala real, sin embargo en simulaciones son manejables según las tasas de enfriamiento que se utilizan [13]. Estos sólidos amorfos, desde su síntesis se han conocido como sólidos de formación vitrosa y tienen muchas utilidades, algunos de estos materiales amorfos y sus utilidades se pueden ver en la tabla 1.1.

En este trabajo de tesis se ha estudiado en forma detallada el dióxido de germanio amorfo,  $\alpha\text{-GeO}_2$ , a presión normal y sometido a altas presiones, utilizando para ello el método de la dinámica molecular, mostrando y comparando con resultados experimentales sus propiedades estructurales y dinámicas.



(a) Material cristalino en estructura de *alpha*-cuarzo. (b) Material amorfo con ladrillo base tetraédrico.

Fig. 1. Estructuras que presentan ladrillo base tetraédrico pero en estado cristalino y amorfo.

## 1.2. Nuevos materiales

Durante muchos siglos el descubrimiento de materiales ha sido mayoritariamente fortuito [14], sin embargo en la investigación científica siempre se están descubriendo nuevos materiales [15–17], principalmente debido a los métodos experimentales, como difracción de rayos-x, neutrones y otros como la simulación computacional, con métodos teóricos como la mecánica cuántica y las simulaciones clásicas. El objetivo principal de la búsqueda y diseño de nuevos materiales [18, 19] radica en que las características que pudiesen tener serían de gran ayuda en la industria, como diseño de motores (materiales que resistan altas temperaturas) o piezas de duración prolongada (materiales muy poco quebradizos), entre otras.

Dentro de este tipo de materiales, hemos investigado las MAX phases, materiales laminares sintetizados hace unos años, en especial  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ , un material que, como todas las MAX phases, presenta características de comportando metálico/cerámico, lo que lo hace un material de interés en la industria metalúrgica. Una figura represen-

Cuadro 1.1: Algunas características y utilidades de los materiales vitrosos.

Amorfo	Representativo	Aplicación	Propiedades
Oxido vitroso	$(\text{SiO}_2)_{0.8}(\text{Na}_2\text{O})_{0.2}$	vidrios de ventanas	transparencia, sólidos, fabricación de largas <i>planchas</i> .
Oxido vitroso	$(\text{SiO}_2)_{0.9}(\text{GeO}_2)_{0.1}$	fibra-óptica	transparencia, pureza, fabricación de fibras uniformes.
Semiconductor amorfo	$\text{Si}_{0.9}\text{H}_{0.1}$	celdas solares, copiadoras, pantallas planas	semiconductor, propiedades ópticas, fabricación de largas <i>planchas</i> .
Vidrios metálicos	$\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$	núcleos de transformadores	ferromagnetismo, baja pérdida de potencia.

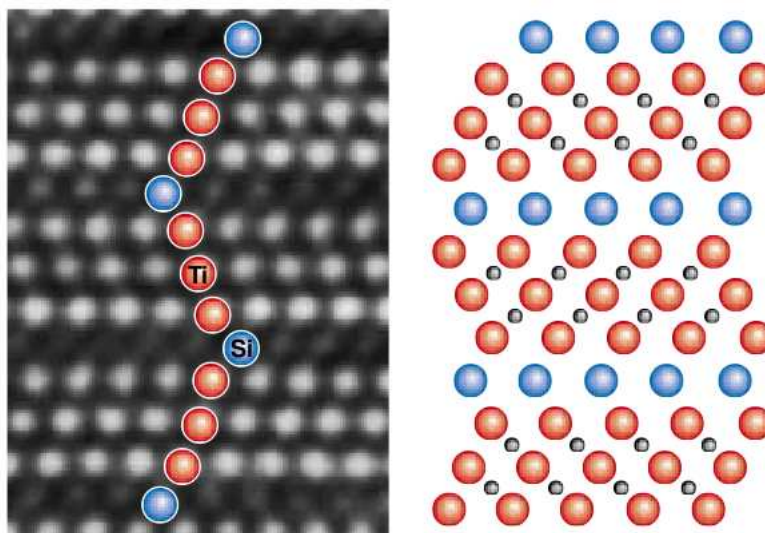


Fig. 2. Una micrografía de microscopio de transmisión electrónica de alta resolución para  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  junto a un diagrama esquemático, los átomos de carbon no son visibles en la micrografía. Foto tomada de [8].

tativa de las MAX phases se observa en la figura 2. Para llevar a cabo la investigación de las MAX phases hemos utilizado métodos ab-initio, ya que al ser materiales laminares y al no poseer un potencial interatómico, se vuelven muy difíciles de manejar desde un punto de vista clásico.

### 1.3. El rol de las simulaciones

Dentro del estudio de la física a nivel atómico y molecular, la computación ha jugado y está jugando un rol fundamental desde los años 50, donde se comenzaron a realizar las primeras simulaciones computacionales dedicadas al estudio de la materia [20] a nivel atómico. Actualmente y gracias al desarrollo de muchos lenguajes, bibliotecas de programación, redes de computadores (como el de la figura 3, o los grandes equipos en el mundo [21]), etc. se ha ganado precisión en resultados cuánticos y clásicos, los que además presentan muy buen acuerdo con los resultados de trabajos experimentales que caracterizan los materiales, validando así el uso de las simulaciones para la ciencia. Las simulaciones computacionales [22, 23] han sido desde ese entonces, una herramienta que ha ido incrementando su potencial en los resultados que entrega, gracias al desarrollo y mejora de los computadores como herramientas de cálculo cada vez más rápidas y de más fácil acceso para los investigadores.



Fig. 3. Cluster Incahuasi : Uno de los equipos de cálculo computacional utilizado en este trabajo (16 Cores, 16Gb RAM).



En general, las simulaciones computacionales se han convertido en una parte importante en el estudio de muchos sistemas en física y otras ciencias. El esquema de trabajo se realiza a través de un modelo matemático, que intenta encontrar soluciones numéricas a problemas que permiten la predicción del comportamiento de un sistema partiendo de un conjunto de parámetros y condiciones iniciales. La simulación por computadora es frecuentemente usada como un accesorio para, o sustitución de, sistemas de modelado sobre los cuales las soluciones analíticas de forma cerrada simple no son posibles.

## 1.4. Motivación

La intención principal de este trabajo es dar una descripción teórica detallada de materiales tanto a nivel clásico como cuántico, analizando de éstos las propiedades estructurales, dinámicas, mecánicas y electrónicas. Para ello se han utilizado técnicas de simulación computacional como dinámica molecular y métodos ab-initio. Para llevar a cabo todos los análisis necesarios, ha sido fundamental, no sólo utilizar los softwares ya existentes sino que además ha surgido la necesidad de desarrollar softwares adicionales para variados tipos de estudios.

Durante los años de desarrollo de esta tesis se ha trabajado con distintos grados de complejidad en simulación computacional, para investigar variados tipos de materiales como  $\text{GeO}_2$  [24],  $\text{CdTe}$  [25],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y materiales avanzados como  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ , para los cuales ha sido necesaria la utilización de métodos clásicos como dinámica molecular y cuánticos como ab-initio basados en la teoría del funcional de la densidad.

Uno de los materiales en los que se realizaron estudios, es el dióxido de germanio amorfo, a- $\text{GeO}_2$  o germania amorfo, enfocado en simulaciones computacionales, en particular el método de dinámica molecular. El interés creado por este material, es por un lado su comportamiento similar a la sílica la que ha sido un compuesto funda-

mental en el desarrollo tecnológico ya que muchas piezas de la industria electrónica están diseñadas en base a la sílica [26, 27]. Otro aspecto importante es que este tipo de materiales presentan dos fases cristalinas características, una estructura de cuarzo a baja densidad y una estructura de rutilo a alta densidad. Sin embargo esta tesis está enfocada a una fase distinta de la germania, su fase amorfa la que también presenta cambios estructurales, como se ha mostrado en algunos trabajos experimentales recientes [28].

El segundo material que se ha estudiado es  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ , una MAX phases [8] que se ha caracterizado con cálculos cuánticos utilizando métodos ab-initio. El interés en este material se basa en sus buenas propiedades elásticas y mecánicas así como en su reaparición reciente [29–32]. Aproximadamente 30 años atrás fueron sintetizadas por Jeitshko *et. al.* [33] y retomadas en la actualidad por M. Barsoum [8]. Estos materiales se han destacado ya que poseen propiedades muy inusuales con respecto a los materiales comunes, lo que les da un valor adicional a su uso o fabricación. Caracterizar este tipo de propiedades es de vital interés ya que pueden llevar a cambios en diseño de materiales a nivel industrial.

Esta tesis se ha enfocado principalmente en la caracterización y estudio de estos materiales [6] a través de la simulación computacional, para así poder ver su comportamiento bajo condiciones extremas a las que pueden verse sometidos.

En el capítulo 2 se realiza una descripción general de los métodos computacionales utilizados.

En el capítulo 4 se presenta el estudio realizado a través de dinámica molecular, comenzando desde la simulación y la validación de nuestro potencial interatómico hasta los análisis y resultados del cambio estructural que presenta la germania amorfa sometida a altas presiones.

En el capítulo 5 se presenta el estudio de las MAX phases, materiales retomados

estos últimos años y que brindan características muy peculiares, veremos entonces cuál es el procedimiento de los métodos ab-initio [14] cuando tenemos un nuevo material de estudio y cómo la simulación computacional puede ayudarnos a predecir características que pudiese presentar el material bajo ciertas condiciones. En este ámbito entonces se han determinado tanto propiedades mecánicas propias del material como propiedades electrónicas, desde presión normal hasta sistemas de altas presiones cercanos a los 60GPa.

## Capítulo 2

# Simulación Computacional

La simulación computacional es un área de la ciencia que usa la tecnología que ofrecen los computadores para resolver problemas que a nivel teórico en la investigación son imposibles de tratar analíticamente ya sea por el gran número de ecuaciones que son necesarias de analizar en forma simultánea o por otras razones. Esto lleva a la simulación computacional a ser conocida también como una tercera metodología de hacer ciencia, es decir un complemento a los métodos experimentales y a los métodos teóricos tradicionales. Pese a que existen muchos tipos distintos de simulación computacional, una característica común los une y es que todos intentan generar muestras representativas de escenarios para modelos en los cuales una enumeración completa de todos los estados posibles es imposible de realizar analíticamente. En general entonces, la simulación computacional se encarga de simular modelos en distintas áreas como la modelación matemática, la física computacional, economía, ciencias sociales, y otros [23].

La física computacional [34] se enfoca en el estudio e implementación de algoritmos numéricos para dar solución a sistemas físicos. En general es tomada como una rama intermedia ente la teoría y el experimento ya que sirve para validar los modelos teóricos existentes y comparar los resultados que ésta nos brinda con resultados experimentales previos o bien la predicción de éstos.

Afortunadamente, en los últimos años la ciencia de la computación [35, 36] se ha encargado de la implementación de componentes de códigos computacionales tales como diagonalización (utilizado en métodos ab-initio), búsqueda de mínimos de ecuaciones y muchos otros, los cuales han sido una fuente inmensa de optimizaciones y mejoras. Otra parte que ha estado en constante evolución desde la utilización de arreglos de computadoras para cálculos en paralelo [21], hasta compiladores con capacidades de optimización cada vez de mejor calidad [37].

Dentro del ámbito de materia condensada podríamos distinguir entre un simple cálculo llevado a cabo por un computador y lo que se refiere a la *simulación computacional*, ya que en lugar de usarlo simplemente para realizar una labor de evaluación, éste se convierte en un laboratorio virtual en el cual un sistema es estudiado, realizando lo que se ha llamado un “experimento numérico”. Una gran variedad de modelos han sido desarrollados en los últimos años, entre ellos se encuentran: dinámica molecular (DM), monte-carlo clásico, técnicas cuánticas, métodos híbridos, y tantos otros que han sido, y están siendo, un pilar fundamental en el desarrollo de los estudios en materia condensada.

## 2.1. Simulaciones y experimentos

En el contexto de la simulación computacional en materia condensada, los resultados deben ajustarse a modelos experimentales plausibles, para mejorarlos o bien reemplazarlos, y así poder explicar futuros experimentos o comportamientos bajo ciertas condiciones. Las ventajas actuales de este tipo de métodos es que son capaces de entregar propiedades a nivel atómico dentro del material a estudiar en la simulación, lo que ayuda a separar los análisis y la comprensión. Es decir, existe una gran cantidad de información que pese a los grandes avances, no son posibles de obtener experimentalmente con ese nivel de precisión, tales como la *velocidad* con la que se

mueven los átomos o bien la *posición* de cada uno de ellos en algún instante. Sin embargo, pese a los grandes avances, las simulaciones *no reemplazan* al experimento, sino que lo complementan.

Es importante recordar que las simulaciones computacionales en física, por definición están sujetas a errores, ya que los computadores trabajan con números finitos. Por esta razón es que hay que tener extremo cuidado con lo que realmente se desea simular y cómo se pueden y deben evitar la acumulación de errores dentro de una simulación.

Actualmente la simulación computacional juega un rol fundamental en la educación, ya que las representaciones visuales de estas interacciones atómicas, ayudan a una mejor comprensión de las propiedades físicas que pueden presentar los materiales bajo ciertas condiciones [38]. Esto además enriquece el nivel de impregnación de ideas, que vistas como simple teoría no son siempre fáciles de asimilar, y la presentación de cualquier trabajo científico, lo que finalmente se traduce en una ayuda fundamental a la hora de interpretar fenómenos. Recordemos que no contamos con la capacidad para *ver los átomos* en una sala de clases, algo en donde la simulación puede ser una buena ayuda.

A continuación presentamos los detalles de cada uno de los métodos utilizados para los estudios presentados en esta tesis. En primer lugar el método de dinámica molecular con todas las características fundamentales necesarias así como parte del código [39] que hemos desarrollado estos últimos dos años para finalmente dar una revisión sobre los métodos ab-initio y la metodología utilizada en este trabajo.

## 2.2. Dinámica molecular clásica

La dinámica molecular (DM) clásica es una técnica de simulación computacional en la cual la evolución temporal de un conjunto de átomos que interactúan (a través

de un potencial interatómico) es seguida mediante la integración de las ecuaciones de movimiento que involucran a los átomos.

La dinámica molecular [40, 41] representa y resuelve problemas macroscópicos a partir de la interacción de partículas mediante el uso de un potencial interatómico. Con la utilización de este tipo de potenciales, numéricos o analíticos, es posible resolver las ecuaciones de movimiento asociadas a estas partículas, lo que nos da una descripción detallada de la forma cómo estas interactúan y una visión sobre propiedades macroscópicas del material bajo estudio.

En primer lugar es importante tener en cuenta las ecuaciones de movimiento. En DM se trata a los átomos o moléculas como partículas clásicas, que obedecen a la segunda ley de Newton. O sea,

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

en donde para cada átomo  $i$  dentro del sistema en estudio (constituido de  $N$  átomos) se tiene que su aceleración está dada por  $\vec{a}_i$  que corresponde a la segunda derivada temporal de la posición de la partícula,  $m_i$  corresponde a su masa y  $\vec{F}_i$  es la fuerza actuando sobre él. De esta forma se tiene un sistema de  $6N$  ecuaciones diferenciales de segundo orden, acopladas, que se resuelven a través de métodos de simulación mediante el computador, obteniendo  $\vec{r}_1(t) \dots \vec{r}_N(t)$  y  $\vec{v}_1(t) \dots \vec{v}_N(t)$  para todo  $t$ . Como sabemos dado un potencial interatómico, la fuerza se obtiene a partir del potencial  $V(\vec{r})$  por

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V(\vec{r}), \quad (2.2)$$

que es la fuerza sobre el átomo  $i$  debido al potencial.

La evolución temporal de nuestro sistema, se encuentra asociada a un ensamble, que es una colección de todos los sistemas que poseen estados microscópicos

diferentes, pero tienen algunos estados termodinámicos macroscópicos idénticos. Un ejemplo de estos ensambles es el microcanónico, cuyo estado termodinámico está caracterizado por un número de partículas constante, un volumen constante y una energía constante (NVE) y que ha sido utilizado en esta tesis.

Para resolver el sistema de ecuaciones, la técnica de DM está ligada a un esquema de desarrollo bien definido, como se muestra en la figura 4. El primer paso es fijar las condiciones iniciales de los átomos que interactúan en la simulación, que corresponde a la posición y la velocidad inicial de las partículas.

Las cantidades físicas de interés se obtienen como promedios temporales de los resultados de posición y velocidad obtenida. Por ejemplo la temperatura está relacionada con la velocidad de las partículas a través del teorema de equipartición de la energía mediante la ecuación  $\langle K \rangle = \frac{3N}{2}k_B T$ , donde  $\langle K \rangle$  corresponde a la energía cinética promedio de la simulación,  $k_B$  y  $T$  son la constante de Boltzmann y la temperatura respectivamente. Luego que las condiciones iniciales sobre nuestro sistema están asignadas es necesario entonces calcular las fuerzas, lo que se realiza a través del potencial interatómico que está actuando sobre los átomos del sistema. Finalmente se procede a resolver las ecuaciones de movimiento, que dan lugar a las nuevas posiciones y velocidades de los átomos involucrados, para finalmente desplazarlos y volver a realizar el ciclo cuantas veces sea necesario, como se observa en la figura 4.

Un instante vital dentro de la simulación, como se observa en la figura 4, es determinar si la simulación ya se encuentra en un estado estacionario o de equilibrio, para así poder realizar análisis sobre los resultados. De no ser así, se utilizan las nuevas posiciones y velocidades para reiniciar el ciclo, obteniendo el número de configuraciones necesarios para obtener una buena estadística. Este número de configuraciones necesarios depende de la propiedad a calcular. Hay muchos factores adicionales entre cada uno de los pasos de la dinámica molecular, desde la asignación de temperaturas



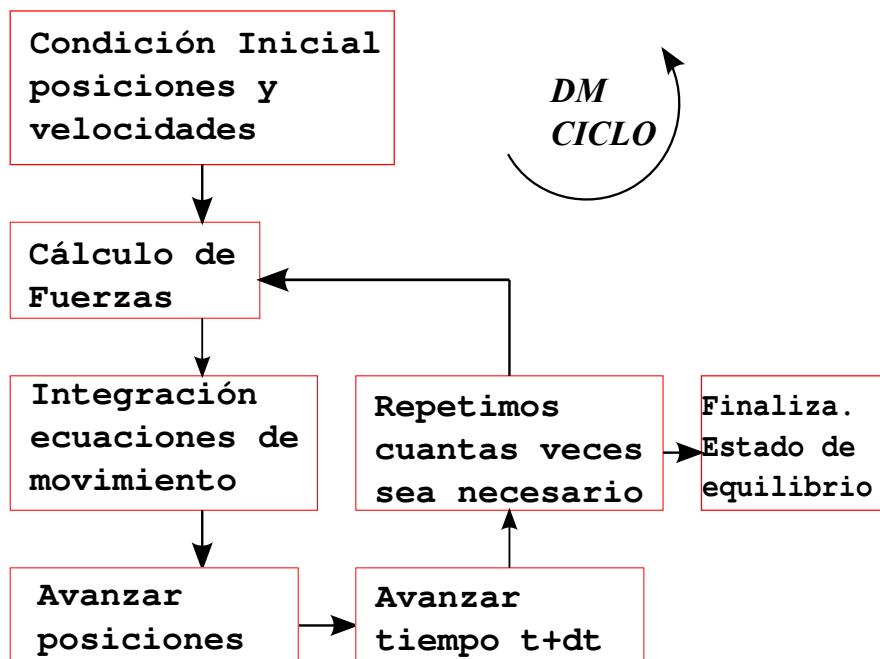


Fig. 4. Diagrama de los pasos principales en una dinámica molecular.

sobre la muestra, la elección de condiciones iniciales y los análisis que se pueden ir realizando durante la simulación. Sin embargo éste es el esquema fundamental de la dinámica molecular y es en el cual se basan la mayoría de los softwares actuales que realizan cálculos de dinámica molecular.

### 2.2.1. Potenciales interatómicos

Los potenciales interatómicos son una parte fundamental en la DM, ya que a través de ellos es posible determinar las fuerzas que actúan sobre los átomos presentes en la simulación. En general los potenciales se pueden estudiar como una rama completamente independiente [42–44] respecto a la DM, y su elección y validación no es un proceso simple de realizar.

Como se puede observar en el diagrama de DM mostrado en la figura 4, las fuerzas interatómicas son las que determinan la dinámica del sistema y éstas son derivadas

del potencial que rige nuestro modelo, por lo que para obtener una representación buena o realista del modelo a estudiar, es necesario una buena elección del potencial. En general los potenciales interatómicos pueden ser de distintos tipos dependiendo de la naturaleza del enlace que posee el material. Así para materiales covalentes se tiene cierto tipo de forma funcional, para iónico otra forma, esto lleva a definir formas funcionales como interacción de pares, de tres cuerpos o tipo *embedded atom*, por ejemplo. En este trabajo se hizo uso de potenciales interatómicos de pares.

### Potenciales de pares

Es uno de los primeros y más utilizados tipos de potenciales siendo su interacción sólo entre dos cuerpos o pares. Uno de los potenciales paradigmáticos de este tipo es el potencial de Lennard-Jones, que fue uno de los primeros potenciales utilizados para llevar a cabo investigación de materiales mediante dinámica molecular [20]. Su forma funcional está dada por

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

en donde  $\sigma$  representa la distancia característica entre los vecinos y  $\epsilon$  la profundidad del pozo de potencial y que cuenta entonces con una parte atractiva  $\mathcal{O}(1/r^6)$  y repulsiva  $\mathcal{O}(1/r^{12})$ . En la figura 5 se observa la variación del potencial en función de  $r$ , en donde se observa que para valores superiores a  $r = 5$  el valor del potencial es prácticamente cero. Así se puede tomar ventaja de esto, y al igual que en otros potenciales de pares, definir un *radio de corte*  $r_{cut}$  como la distancia donde el potencial adquiere un valor prácticamente igual a cero y conserva este valor para cualquier  $r > r_{cut}$ . Este radio de corte está determinado por el tipo de material que se investiga y cuyo objetivo principal es reducir el tiempo de cálculo asociado a la DM, ya que el número de pares atómicos a evaluar disminuye drásticamente, haciendo entonces

mucho más rápidos los cálculos. La utilización de un radio de corte conlleva a utilizar correcciones en el cálculo para la energía y la presión, véase páginas 64-65 de [40] características implementadas en los códigos de DM.

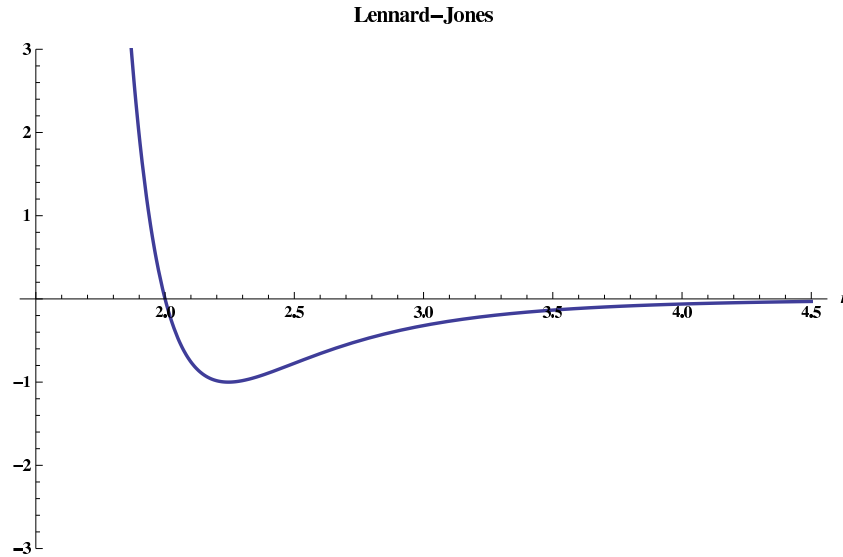


Fig. 5. Gráfico del potencial de Lennard-Jones para  $\epsilon = 1$  y  $\sigma = 2$ .

El potencial de Lennard-Jones se ha utilizado mucho para propiedades de gases nobles (Ar, Kr, Xe, Ne), tales como cambios de fase, y fue uno de los primeros potenciales en reproducir de forma exitosa propiedades de ciertos materiales [45–47].

Otro tipo de potencial de pares es el potencial de Buckingham, dado por

$$V(\vec{r}_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{\vec{r}_{ij}}{\sigma_{ij}}\right) - C_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{\vec{r}_{ij}}\right)^6 \quad (2.4)$$

en donde la contribución repulsiva corresponde a un término exponencial. Para esta tesis se utilizó un potencial de tipo Buckingham que incorpora además un término coulombiano entre las especies atómicas.

### 2.2.2. Algoritmos de integración

Los integradores son otro aspecto fundamental en la evolución del proceso de simulación ya que son ellos los que *resuelven* las ecuaciones de movimiento del sistema. Los integradores están basados en métodos donde el tiempo es discretizado, el paso de tiempo  $\Delta t$  es lo que utilizamos para evolucionar el sistema entre una configuración y otra. De esta forma entonces podemos seguir la evolución temporal del sistema.

Los esquemas de integración, son entonces aproximados, por lo que existen errores asociados a la evaluación de las ecuaciones marcadas por dos tipos: errores de truncación, relacionados con la precisión misma del método respecto a la solución real y los errores de redondeo asociados a la aritmética computacional involucrada. Ambos están relacionados directamente en el valor que deseamos tomar para  $\Delta t$ .

A continuación se describen brevemente algunos de los métodos de integración comunmente utilizados en dinámica molecular.

#### Método de Verlet

El método de Verlet es uno de los primeros métodos de integración utilizados para la dinámica molecular [48], ya que tiene la precisión necesaria, sin ser computacionalmente costoso, como por ejemplo Runge-Kutta. Podemos deducirlo a través del desarrollo de Taylor de las posiciones atómicas  $\vec{r}(t)$  en pasos hacia adelante y atrás:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\vec{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.5)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\vec{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

en donde  $\vec{r}_i(t)$ ,  $\vec{v}_i(t)$ ,  $\vec{a}_i(t)$  son la posición, velocidad y aceleración del átomo  $i$  en el instante  $t$ . Sumando ambas expresiones se obtiene entonces que

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.7)$$

Esta es la forma básica del algoritmo de Verlet. Se puede observar que el error de truncación asociado al error del método es de orden  $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ . La simplicidad, precisión y estabilidad de este modelo son las que lo hacen uno de los integradores ampliamente populares en simulaciones de DM.

### Velocity Verlet

Un problema con el método de Verlet es que las velocidades no pueden ser derivadas de forma directa, por lo que para superar esta dificultad se utiliza una variante conocida como el método de *velocity Verlet*. Este método usa una aproximación similar a la de Verlet, pero incorpora explícitamente la velocidad.

El esquema general del procedimiento del método de velocity-Verlet, está dado por :

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

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

### 2.2.3. Otros aspectos sobre los programas de dinámica molecular clásica

La dinámica molecular clásica, es decir aquella que trabaja con potenciales interatómicos ajustables, desafortunadamente no describe de manera precisa todas las propiedades de un material. Por ejemplo, a veces se obtienen buenos resultados para las propiedades estáticas pero no para las propiedades dinámicas. Tampoco podemos determinar otro tipo de propiedades, por ejemplo las electrónicas. Sin embargo, existen algunos esquemas que ayudan a simular la estructura de los átomos. Por ejemplo, el caso de una interacción *core-shell*, en donde se considera un *core* que representa el núcleo atómico y un *shell* que corresponde a los electrones que rodean el átomo [49]. Pese a las limitaciones de la DM en poder determinar cierto tipo de propiedades, sigue siendo uno de los métodos más usados cuando se trabaja con un orden de cientos de miles hasta millones de átomos.

Dentro de todos estos aspectos, hay algunas cosas a tener en consideración cuando se trabaja con DM, como las optimizaciones necesarias para mejorar la velocidad de los tiempos de cálculo, los procedimientos necesarios para reproducir propiedades del bulto (en una cantidad microscópica de materia, hay al menos  $10^{23}$  átomos, número inmanejable a nivel computacional), así como también las interacciones de largo alcance, como la interacción coulombiana, que para cierto tipo de materiales son fundamentales. A continuación se muestran algunas de las partes fundamentales en la implementación del método de DM.

#### Condiciones de borde periódicas y mínima imagen

Las condiciones de borde periódica (Periodic Boundary Conditions, PBC por sus siglas en inglés) son fundamentales para una simulación realista. Se sabe que una pequeña cantidad de materia está constituida por un gran número de átomos, esto

lo transforma en un sistema casi imposible de reproducir a nivel computacional ya que involucraría miles de millones de átomos. Lo que se utiliza para eliminar este problema son las condiciones de borde periódicas, como se muestra en la figura 6.

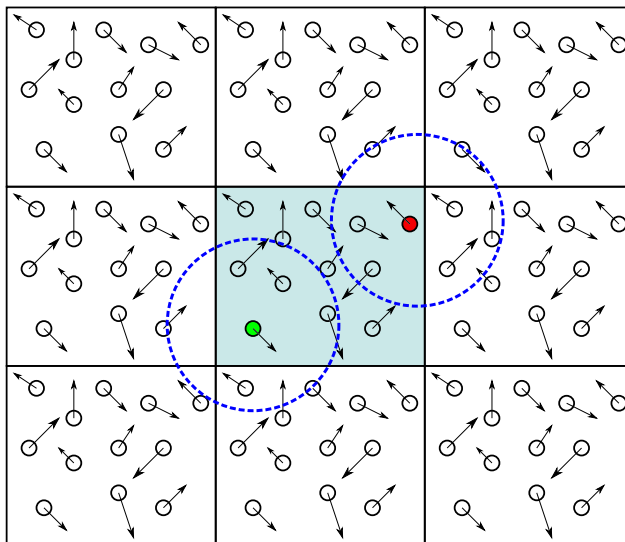


Fig. 6. Diagrama para método de mínima imagen y condiciones periódicas de borde. La celda central es la celda original que se está simulando.

Por ejemplo los átomos rojo y verde de la celda de simulación no interactúan solamente con la celda central, sino que además con las réplicas que la celda original genera a sus alrededor (método de mínima imagen). Además de la figura es posible inferir que al momento de salir un átomo de la celda original éste ingresa por el otro extremo (condiciones de borde periódicas), siguiendo el modelo simple en 2D de la figura.

### Método LinkedCell

El costo principal en un cálculo de DM es el ciclo de fuerzas, el cual se evalúa a través de la interacción de los pares atómicos presentes en la simulación. El método de linkedcell es uno de los métodos más utilizados para llevar a cabo la distribución del cálculo de fuerzas sobre el sistema ya que es en la actualidad, uno de los más

rápidos. Cuando el número de átomos involucrados en el sistema es superior al orden de 1000, los métodos como mínima imagen o listas de verlet [48] se vuelven demasiado lentos. LinkedCell a diferencia de otros métodos reduce bastante el tiempo de cálculo para sistemas grandes, que son los más comunes en DM.

Este método consiste en subdividir la celda de simulación en una grilla  $M \times M \times M$  en donde el lado de cada una de ellas debe ser mayor que el *radio de corte* de la interacción de fuerzas. Para verlo de una forma más simple observemos un sistema de dos dimensiones en donde la grilla sería entonces de la forma  $M \times M$ .

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

Fig. 7. Método de LinkedCell. La celda número 13 sólo interactúa con una lista especial de celdas vecinas.

Observamos en la figura 7 que la celda 13, que debería contener una cantidad de átomos  $N_c = N/M^2$  (donde  $N$  es el número total de átomos de la simulación), está rodeada por las celdas 7,8,9,12,14,17,18 y 19, con las que se establece interacción directa. Así entonces en dos dimensiones necesitamos realizar una interacción de  $9NN_c$  pares a diferencia del orden  $\mathcal{O}(N^2)$  para métodos como el de mínima imagen. La información de las celdas es almacenada en cada paso de simulación y es una



manera mucho más eficiente y rápida de llevar a cabo la simulación.

### Suma de Ewald

Las fuerzas de interacción de largo alcance, como la fuerza de Coulomb, son difíciles de trabajar ya que no decaen rápidamente, el término decae como  $1/r^2$ , por lo que toman mucho tiempo de cálculo. La suma de Ewald ha sido uno de los métodos más comunes para la simulación de sistemas que incluyen este tipo de términos. La forma del potencial coulombiano está dada por:

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.8)$$

por como decae este potencial, no es posible truncarlo dado un cierto radio de corte (como se hace de forma típica para otros potenciales de pares). El método de la suma de Ewald [50, 51] es una técnica para sumar de forma eficiente la interacción entre un ion y todas sus imágenes periódicas  $V_{z_i, z_j}$ , dada por:

$$V_{z_i, z_j} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} ' \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|^{-1} \right), \quad (2.9)$$

es decir el potencial que siente el átomo  $i$  por todos los átomos  $j$  y las respectivas réplicas de la celda de simulación, en donde  $z_{(i,j)}$  representa la carga de los átomos  $i$  y  $j$  y la suma sobre  $\vec{n}$  es la suma sobre todas las imágenes periódicas de la celda, además el símbolo ' indica que se omite  $i = j$  para  $\vec{n} = (0, 0, 0)$  (la celda original). Para realizar a cabo esta suma de forma correcta, es necesario reescribirla en términos del espacio recíproco y real, lo que la hace posible de evaluar. En la práctica para sistemas periódicos, la forma de realizar la suma está dada por:

$$\begin{aligned}
V_{zz} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \sum_{|\vec{n}|}^{\infty} z_i z_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \right) \\
& \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\vec{k} \neq \vec{0}} z_i z_j (4\pi^2/k^2) \exp(-k^2/4\kappa^2) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \\
& - (\kappa/\sqrt{\pi}) \sum_{i=1}^N z_i^2 + (2\pi/3L^3) \left| \sum_{i=1}^N z_i \vec{r}_i \right|^2
\end{aligned} \tag{2.10}$$

donde *erfc* es la función error complementaria, lo que reduce al primer término el método convencional de mínima imagen. El segundo es la suma sobre todos los vectores de la red recíproca  $\vec{k}$ , y los dos restantes son las contribuciones dipolar y autoinducida. Actualmente existen variantes para el método de Ewald, como el Fast Multipole Method (FMM) [52].

#### 2.2.4. Obtención de propiedades físicas

Las cantidades físicas que se obtienen en DM, son calculadas a través de promedios temporales de las configuraciones atómicas obtenidas durante la simulación. Generalmente estas propiedades físicas dependen de la posición y/o las velocidades de los átomos de la simulación. Así para una propiedad instantánea  $A$  tenemos:

$$A(t) = f(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t)) \tag{2.11}$$

obteniendo su promedio con,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t) \tag{2.12}$$

donde  $t$  corre desde el instante 1 hasta un número total de pasos  $N_T$ . Así, un ejemplo directo de cálculo de una propiedad macroscópica es la temperatura de un sistema, que puede ser obtenida desde el valor promedio de la energía cinética gracias al

teorema de equipartición de la energía. Para un sistema de partículas puntuales en tres dimensiones, la temperatura está dada por

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \langle K \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle. \quad (2.13)$$

Otro ejemplo de una propiedad termodinámica es la presión del sistema, la cual puede ser obtenida a través de la función virial del sistema

$$W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \vec{F}_i^{total} \cdot \vec{r}_i. \quad (2.14)$$

De acuerdo al teorema de equipartición, el valor promedio del virial puede escribirse en términos de la temperatura con  $\langle W \rangle = -3Nk_B T$ . Si separamos la fuerza total sobre una partícula  $i$  en una fuerza externa más un término de interacción  $\vec{F}_i^{total} = \vec{f}_i^{ext} + \vec{f}_i$ , tenemos que el término  $\langle W \rangle$  podemos escribirlo de la forma

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \right\rangle - 3PV = -3Nk_B T, \quad (2.15)$$

lo que nos da una forma directa para calcular la presión  $P$ .

Otras cantidades físicas de interés, tanto estructurales como dinámicas, serán discutidas en profundidad en el capítulo 3.

### 2.2.5. *Las Palmeras Molecular Dynamics*

A continuación daremos una breve explicación, a manera de ejemplo, de un código de DM que hemos desarrollado en el Grupo de NanoMateriales (<http://www.gnm.cl>) durante este trabajo de tesis. Este programa ha sido creado en su totalidad por Sergio Davis, Claudia Loyola, Felipe González y Joaquín Peralta.

## El Programa

Este código comenzó a escribirse el año 2007, como una idea de unificar las utilidades computacionales que son necesarias para análisis de los resultados de DM, y las cuales de forma frecuente son desarrolladas de manera individual por los investigadores. Luego, con esta necesidad, surgió la idea de escribir un código de dinámica molecular que permite flexibilidad para realizar tareas que otros códigos no ofrecen (por ejemplo ondas de choque, u otras simulaciones fuera del equilibrio). Es por eso que se creó como un nuevo programa de *Dinámica Molecular Flexible y Modular* escrito *desde sus principios* en C++.

El esquema general de cómo se desarrolló el código está reflejado en la figura 8, en donde se ve cuáles son los elementos *modulares* dentro del desarrollo, los que están enfocados también en un esquema de DM clásica. Podemos observar los pasos iniciales desde la construcción de la configuración atómica inicial. Luego el cálculo de fuerzas donde se vuelven intercambiables los distintos tipos de potenciales como Lennard-Jones o Buckingham, al igual que para el paso de integración de las ecuaciones de movimiento como Verlet o velocity-Verlet. También existe la posibilidad de calcular propiedades de la celda de forma modular e independiente.

El código actualmente está dividido en tres secciones principales: una API <sup>1</sup> que es la columna vertebral del desarrollo, sobre la cuál se basa todo el modelo de DM; un set de plugins encargado de proveer los módulos necesarios utilizados por el código; un set de utilidades (ejecutables) que son capaces de realizar análisis y DM.

## Utilidades

LPMD no nació solamente como un código de dinámica molecular, sino que, además de como se muestra en la figura 8, existen etapas dentro de su diseño que ha-

---

<sup>1</sup>Application program interface: Representa una interfaz de comunicación entre componentes del software.

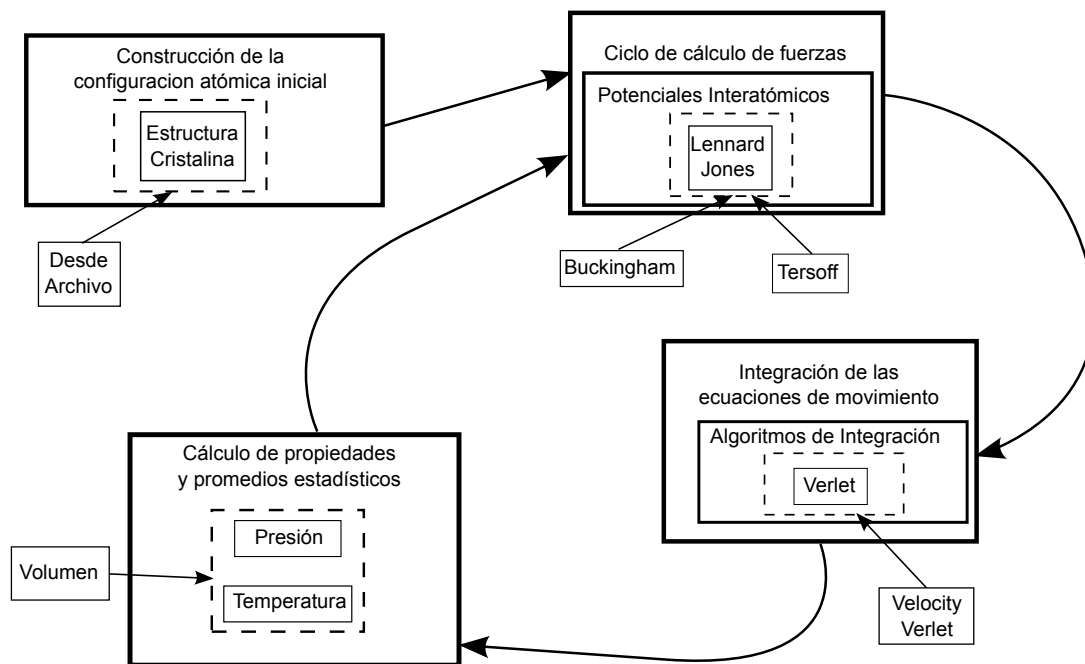


Fig. 8. Diagrama del diseño modular de `lpmc`. Se observan algunas de las piezas modulares del código.

cen que los *módulos* programados sirvan para hacer análisis de estructuras. Algunos de los análisis que se pueden realizar con `lpmc` se pueden ver en A.1.

Las aplicaciones principales incluidas son:

- `lpmc` : Programa que realiza la dinámica molecular.
- `lpmc-analyzer` : Programa que realiza análisis variados sobre las simulaciones.
- `lpmc-converter` : Conversor entre formatos de distintos códigos de DM.
- `lpmc-visualizer` : Visualizador diseñado para nuestras necesidades.

## Visualización

Además de las necesidades cubiertas por `lpmc` para el análisis de simulaciones computacionales, se ha desarrollado también un ambiente gráfico para ello. Este es

una contribución enfocada principalmente al ambiente educativo ya que facilita el comprendimiento en tiempo real y análisis de las simulaciones computacionales.

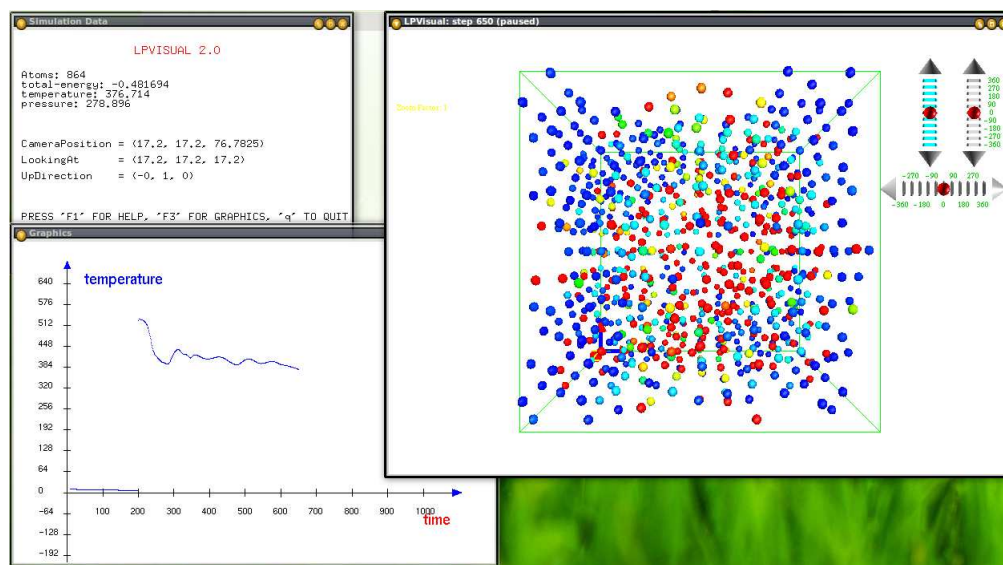


Fig. 9. Funcionamiento en tiempo real de simulación utilizando `lpmd` y `lpvisual`.

La figura 9 muestra una simulación de una termalización mediante la aplicación de una aguja térmica a 864 átomos de argón. Además de ver el movimiento de los átomos, es posible graficar algunas propiedades dinámicas, como la temperatura instantánea.

### Visión general

No menos importante, es destacar las capacidades actuales de `lpmd` en las salas de clases, desde la visualización en tiempo real, por ejemplo de la temperatura de un sólido, o cómo se comportan éstos al hacer modificaciones sobre la celda (cambios de densidad).

En este aspecto `lpmd` se ha diseñado, para el usuario común ya que la incorporación de nuevos *plugins* es un proceso de programación fácil y amigable.

Otra de las características de la última versión estable `lpmd` es que tiene incorporada paralelización de tipo `openmp`, basada para clusters de memoria compartida, lo que usualmente conocemos como sistemas *multi-core*.

Actualmente `lpmd` está en una versión 0.6.1 y ha sido bien recibido por la comunidad científica nacional, como lo demostró la “Escuela de simulación computacional de dinámica molecular clásica”<sup>2</sup> realizada en Enero del 2010. El código, con licencia GPL3<sup>3</sup>, y toda la información del mismo puede ser descargada de <http://www.gnm.cl/lpmd>.

## 2.3. Métodos ab-initio y teoría del funcional de la densidad

Los métodos ab-initio son métodos computacionales basados en mecánica cuántica, donde se trabaja *principalmente* con la función de onda de los electrones [53–56]. El objetivo es poder calcular propiedades de materiales a partir de sus constituyentes últimos, los átomos, utilizando para ellos la ecuación que gobierna la mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger. En un pequeño trozo de material la cantidad de electrones involucrados es muy grande, por lo que desde que se comenzó a trabajar una visión mecano-cuántica en las simulaciones, fue necesario desarrollar métodos capaces de simplificar este tipo de problemas.

La mecánica cuántica requiere una función de onda completa para las coordenadas electrónicas y del núcleo. La primera aproximación para esto es la aproximación de Born-Openheimer, que supone que la relajación electrónica es más rápida que la de los núcleos, así la función de onda  $\Psi$  es separable en una parte de los núcleos  $\theta$  y otra electrónica  $\psi$

---

<sup>2</sup><http://www.gnm.cl/lpmd/school>

<sup>3</sup>General Public License Version 3, <http://www.gnu.org/licenses/gpl-3.0.html>

$$\Psi = \theta(\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\})\psi(\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}) \quad (2.16)$$

donde  $\vec{R}_i$  son las coordenadas de los núcleos y  $\vec{r}_i$  la de los electrones. Así podemos tratar el sistema electrónico como una solución a la ecuación de Schrödinger bajo un potencial externo fijo del núcleo,  $V_{ext}(\{\vec{R}_i\})$ .

La ecuación de Schrödinger en este caso queda dada por

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) + \hat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_i\}) \right] \psi(\{\vec{r}_i\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}), \quad (2.17)$$

con  $i = 1, \dots, N$  y en donde el primer término corresponde al operador de energía cinética, el segundo es el potencial coulombiano debido a los núcleos y el tercero es la interacción coulombiana electrón-electrón. Para dar solución a esto, los primeros métodos utilizados son la aproximación de Hartree en donde se considera  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \phi(\vec{r}_1) \dots \phi(\vec{r}_n)$ , lo que transforma la ecuación de Schrödinger en

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{ext}(\{\vec{R}_I\}, \vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) \right] \phi_n(\vec{r}) = E\phi_n(\vec{r}), \quad (2.18)$$

donde el potencial de Hartree  $\hat{V}_H(\vec{r})$  es la interacción coulombiana del electrón con una densidad electrónica  $n(\vec{r})$  y  $\phi_n(\vec{r})$  es lo que llamaremos orbital. Una mejora a esta aproximación es la de Hartree-Fock (HF), en donde la función de onda es aproximada por un determinante de Slater [57] el cual garantiza antisimetría bajo el intercambio electrón-electrón. Utilizando este tipo de aproximaciones la ecuación de Schrödinger queda de la forma :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{ext}(\{\vec{R}_I\}, \vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) - \sum_m \int d\vec{r}' \frac{\psi_m^*(\vec{r}')\psi_n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \psi_m(\vec{r}) = E\psi_n(\vec{r}) \quad (2.19)$$



donde el término extra es llamado potencial de intercambio. Este método es uno de los esquemas más simples para cálculos de estructura electrónica ab-initio. Este es un procedimiento variacional que permite encontrar el estado fundamental del sistema en estudio. Por lo tanto, las energías obtenidas son aproximaciones por lo que son iguales o mayores que la energía exacta. Muchos cálculos que comienzan con HF son corregidos para la repulsión electrón-electrón, por ejemplo los métodos de Moller-Plesset y teoría de clusters acoplados son ejemplos de métodos post-HF [58, 59].

Existen casos, especialmente para quiebres de enlaces atómicos, en que el método de HF no es el adecuado y el determinante de Slater asumido no es una buena base para los métodos post-HF. En estos casos es necesario comenzar con una función de onda que incluya más que un solo determinante por ejemplo Multi-configurational self-consistent field (MCSCF) [60].

### 2.3.1. Teoría del funcional de la densidad.

La hipótesis principal de la teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT por sus siglas en inglés), que fue planteada por Walter Kohn *et. al.*, se concentró principalmente en la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ . La hipótesis es que  $n(\vec{r})$  en el estado base contiene información completa acerca del sistema, y todas sus propiedades pueden ser calculadas como una función explícita o implícita de la densidad [61]. Se considera como punto de partida inicial el *ansatz* para la energía total dado por

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} \hat{V}_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) \quad (2.20)$$

donde  $F[n(\vec{r})]$  es un *funcional-universal* de la densidad. En trabajos de Hohenberg y Kohn de 1964 [62] se probó que  $n(\vec{r})$  está especificado de manera unívoca por el potencial nuclear externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ . Si supiéramos la forma del funcional  $F[(\vec{r})]$  podríamos

resolver de manera precisa la ecuación de Schrödinger, desafortunadamente eso no está al alcance de poder ser realizado, sin embargo podemos aproximar la función y escribir  $F[\vec{r}]$  como :

$$F[\vec{r}] = E_K[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.21)$$

en donde  $E_K$  es el término cinético,  $E_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$  es la contribución de Hartree y  $E_{XC}$  es el término de intercambio y correlación. En 1965 Kohn y Sham [63] introdujeron métodos para calcular estos términos. Reemplazando nuestro sistema de electrones interactuantes por un sistema ficticio de electrones no-interactuantes de igual densidad, representados por orbitales ficticios  $\psi_i(\vec{r})$  así  $E_K$  está dado por :

$$E_K[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (2.22)$$

y el término de correlación dado por la derivada funcional

$$\hat{v}_{xc} = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n}, \quad (2.23)$$

que contiene todas las incertezas restantes sobre  $F[n(\vec{r})]$ . Este término de intercambio y correlación es una pequeña contribución, así una aproximación razonable al término de intercambio y correlación es una buena aproximación a  $F$ .

### Aproximación de la densidad local

La aproximación de la densidad local (Local Density Approximation, LDA por sus siglas en inglés) es un tipo de aproximación al término de intercambio y correlación  $E_{XC}$  que depende solamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. En general, para un sistema de spines no-polarizados, la aproximación del término de intercambio puede ser escrita como :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.24)$$

donde  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  es la densidad de energía de intercambio-correlación en un punto  $\vec{r}$  y es una función, no un funcional, de  $n(\vec{r})$ . Esta definición ayuda, ya que se tienen disponibles las formas exactas de  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  en el caso de un gas de electrones uniforme. DFT con LDA dan una respuesta muy satisfactoria para enlaces químicos en sólidos, moléculas, superficies y defectos. Eso sí, menos satisfactorias para átomos y brechas de bandas muy bajos.

### Aproximación del gradiente generalizado

Aproximación del gradiente generalizado (General Gradient Approximation, GGA por sus siglas en inglés) es otra aproximación para el término de intercambio  $E_{XC}$ . A diferencia de LDA, en donde se aproxima la energía de la verdadera densidad por una energía de una densidad local constante, GGA está diseñado para situaciones en que la densidad varía rápidamente, como por ejemplo en moléculas.

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}(n, |\nabla n|) \quad (2.25)$$

A diferencia de LDA que existe en una sola forma, para GGA hay muchos tipos de parametrizaciones distintas. Algunas de ellas son semi-empíricas, en los que datos experimentales (ej. energías de atomización) son usados para su derivación. Por otro lado se encuentran los completamente provenientes de primeros principios. Un ejemplo de un funcional es el PW91, gracias a Perdew y Yang [64], el cual se ha utilizado en nuestra simulación.

### 2.3.2. Método de solución

El hamiltoniano de Kohn y Sham es un hamiltoniano efectivo cuando el término de Hartree depende de la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ . Pero esta densidad depende de los orbitales, los cuales son autovectores del Hamiltoniano. Se hace necesario encontrar una solución auto-consistente, como se muestra en la figura 10. A partir de una densidad inicial, tenemos que construir el hamiltoniano de nuestro sistema y evaluar la convergencia de esta densidad de prueba con la que se comienza a trabajar, hasta llegar a una densidad aproximada a lo esperado.

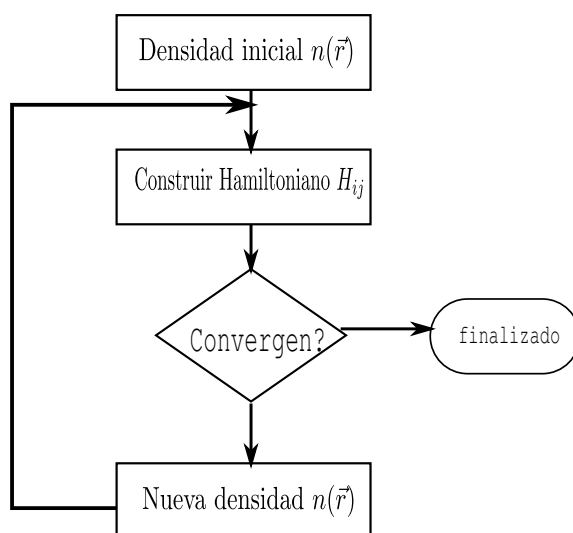


Fig. 10. Diagrama de cálculo autoconsistente.

Existen algunas variaciones a la autoconsistencia, tales como la mezcla de fracciones de nuevas densidades para lo cual hay una gran variedad de algoritmos disponibles [65, 66].

### 2.3.3. Programas

Muchos de los programas computacionales que existen actualmente, implementan parte o todos los métodos que se mencionaron previamente. Muchos incluyen

Hartree-Fock y métodos post-Hartree-Fock. Algunos también incluyen teoría funcional de la densidad (DFT) utilizando aproximaciones como GGA o LDA. Entre todos estos códigos hay también de distribución abierta (*open-source*) o comerciales. Los más utilizados suelen ser programas que han sido desarrollados y mejorados durante muchos años.

La tabla 2.1 muestra información sobre algunos de los principales programas utilizados en materia condensada.

Cuadro 2.1: Algunos de los códigos utilizados para los métodos ab-initio, donde **S** indica que sí posee la característica y **N** que no la posee.

Nombre	Dinámica Molecular	HF	post- HF	DFT
VASP	S	S	N	S
SIESTA	S	N	N	S
Wien2K	S	N	N	S
Gaussian	S	S	S	S

En nuestro estudio hemos usado VASP [67], un código comercial con muchos años de mejoras e implementaciones.

## Capítulo 3

# Estudio de propiedades estructurales y dinámicas

El estudio de propiedades estructurales y vibracionales dentro de un material tanto sólido como líquido, son de gran utilidad para comprender el orden de largo alcance, alcance intermedio y corto alcance de este tipo de materiales, así como también la estructura interna que lo compone y su organización a nivel atómico, además de propiedades en las que el movimiento atómico y su evolución son de gran interés.

En este capítulo vamos a presentar en detalle las propiedades tanto estructurales como vibracionales que se van a llevar a cabo en el desarrollo de ésta tesis, las cuales requieren profundizarse, comenzando desde su base terica, su implementacin y el uso que tienen. Todas las propiedades que vamos a revisar, han sido implementadas en el código lpmd [39], durante el desarrollo de esta tesis.

### 3.1. Propiedades estructurales

Estas propiedades nos brindan el detalle de cómo se encuentra constituida la muestra a nivel atómico, una idea general sobre el corto y largo alcance de la constitución del material.

#### 3.1.1. Función de distribución de pares

Uno de los primeros análisis que se realizan en el estudio de materiales a nivel de simulación computacional es el cálculo de la función de distribución de pares. Esta nos da un detalle directo del vecindario atómico que poseen los átomos de la muestra. La función de distribución de pares cuenta el número de átomos de una especie  $\beta$  que rodean a un átomo de especie  $\alpha$  que se encuentran entre un cascarón esférico a una distancia  $r$  y  $r + dr$ , como se muestra en la figura 11, en donde el átomo central *cuenta* el número de átomos que lo rodean entre un intervalo  $r$  y  $r + dr$  para luego ser promediados sobre todos los átomos de la especie  $\alpha$  y sobre las configuraciones.

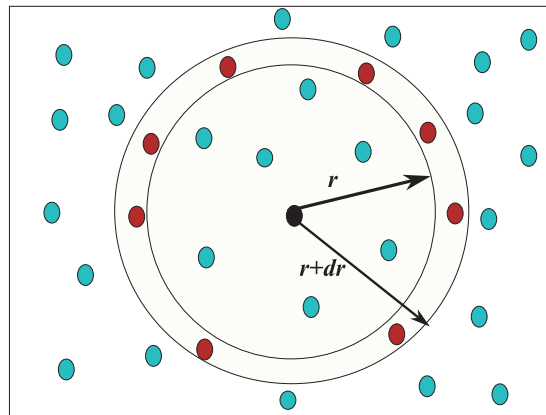


Fig. 11. Diagrama de cálculo de distribución de pares sobre la muestra. Se realiza un conteo estadístico sobre la muestra.

En general la función de distribución de pares  $g_{\alpha\beta}(r)$  está definida a través de

$$\langle n_{\alpha\beta}(r) \rangle dr = 4\pi r^2 dr \rho C_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) \quad (3.1)$$

en donde  $\langle n_{\alpha\beta}(r) \rangle dr$  indica el número de partículas de una especie  $\beta$  rodeando a una especie  $\alpha$  entre los cascarones de radio  $r$  y  $r + dr$ ,  $\rho$  es la densidad total y  $C_{\beta}$  es la concentración de la especie  $\beta$ . Los paréntesis  $\langle \dots \rangle$  indican promedio sobre las configuraciones así como también el promedio sobre todas las especies de tipo  $\alpha$ .

El análisis de la función de distribución de pares indica los valores aproximados de las distancias promedio a los primeros vecinos de los átomos que conforman el material, información que será fundamental para los análisis posteriores ya que brinda una idea certera de la distancia máxima en la que se pueden encontrar los primeros vecinos de cierta especie que rodean a los átomos que componen la muestra, es decir lo que asociamos directamente con el orden de corto alcance de la muestra.

### 3.1.2. Número de coordinación

El número de coordinación es conocido usualmente como la integral de la función de distribución de pares, lo que nos da una función que cuenta e incrementa el número de átomos vecinos a medida que nos alejamos del átomo central. El número de coordinación  $N_{\alpha\beta}(R)$  es obtenido de :

$$N_{\alpha\beta}(R) = 4\pi\rho C_{\beta} \int_0^R r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (3.2)$$

Acá entonces estamos contando el número de vecinos de tipo  $\beta$  que rodean a un átomo de la especie  $\alpha$  en un cascarón esférico definido entre  $r$  y  $r + dr$  con  $\rho$  la densidad de la muestra y  $C_{\beta}$  la concentración de la especie  $\beta$ . El valor de  $R$  que es el límite de integración, lo hemos utilizado como el mínimo que se encuentra posterior



al primer *peak* de la función de distribución de pares ya que nos da información de la estructura básica más clara de la celda de simulación.

Para éste estudio sin embargo se ha utilizado una variable ligeramente distinta del estándar del número de coordinación que consiste en hacer un conteo porcentual sobre los átomos de la especie  $\alpha$  y registrar cuántos de ellos tienen  $1, 2, 3, \dots, N$  vecinos de la especie  $\beta$  en un cascarón esférico cuyo máximo estará definido por el primer mínimo de la función de distribución de pares, para luego con esta información construir un histograma de conteo, este esquema nos da una visión general más clara de la estructura base que conforma el material. Actualmente ambos métodos se encuentran implementados en `lpmd`.

### 3.1.3. Distribución angular

La distribución angular se calcula realizando un barrido sobre los átomos de la simulación, para finalmente tener una estadística temporal sobre cada uno de ellos, de igual forma que en el número de coordinación, y utilizando un radio de corte máximo asociado al valor del mínimo luego del primer *peak* de la función de distribución de pares.

Con esta información realizamos un conteo, tal como se observa en la figura 12, seleccionamos un átomo  $i$  de una especie  $\alpha$  para luego seleccionar un átomo  $j$  de especie  $\beta$  que se encuentre a una distancia menor que del primer mínimo de la función de distribución de pares entre  $\alpha$  y  $\beta$ . Finalmente se selecciona un átomo final  $k$  de una especie  $\gamma$  también utilizando el radio de corte correspondiente, para finalmente determinar el ángulo entre ellos.

Finalmente se realiza un histograma de la distribución de ángulos para las especies atómicas involucradas en la simulación. En ocasiones es necesario convolucionar con alguna función gaussiana para poder eliminar el ruido generado cuando las si-

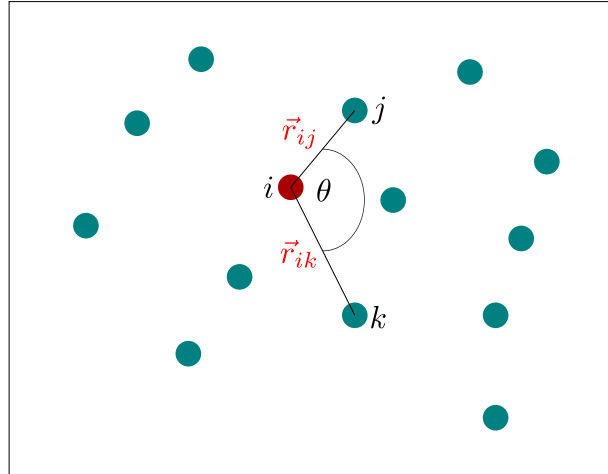


Fig. 12. Esquema del cálculo de la función de distribución angular. Los átomos  $j$  y  $k$  se determinan con los respectivos radios de corte asociados a sus especies en relación a la especie del átomo  $i$ .

mulaciones tienen pocos átomos involucrados.

### 3.1.4. Factor de estructura estático

El factor de estructura estático es una propiedad estructural que se puede comparar en forma directa con el experimento, por lo que en dinámica molecular es muy utilizado para la validación de modelos, potenciales y propiedades. El factor de estructura estático parcial  $S_{\alpha\beta}(q)$  (por especie atómica) está definido como la transformada de Fourier de la función de distribución de pares

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\rho(C_{\alpha}C_{\beta})^{(1/2)} \int_0^{\infty} r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} \frac{\sin(\pi r/R)}{\pi r/R} dr \quad (3.3)$$

en donde  $C_{\alpha(\beta)}$  son las concentraciones de las especies  $\alpha(\beta)$ . Una función ventana  $\frac{\sin(\pi r/R)}{\pi r/R}$  es introducida para reducir los efectos de tamaño finito de la celda de simulación [68].

A partir del cálculo del factor de estructura estático parcial, es posible determi-

nar el factor de estructura estático total de nuestro sistema dado por:

$$S_t(q) = \sum_{\alpha\beta} (C_\alpha C_\beta)^{(1/2)} S_{\alpha\beta}(q). \quad (3.4)$$

Finalmente el factor de estructura estático pesado con neutrones  $S_N(q)$  y rayos-x  $S_X(q)$  son comparables directamente con resultados experimentales, lo que nos ayuda a validar las capacidades de reproducir la estructura que posee nuestro potencial, están dados por:

$$S_N(q) = \frac{\sum_{\alpha\beta} b_\alpha b_\beta (C_\alpha C_\beta)^{(1/2)} S_{\alpha\beta}(q)}{(\sum_\alpha b_\alpha C_\alpha)^2} \quad (3.5)$$

$$S_X(q) = \frac{\sum_{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta (C_\alpha C_\beta)^{(1/2)} S_{\alpha\beta}(q)}{\sum_\alpha f_\alpha^2 C_\alpha} \quad (3.6)$$

en donde  $b_\alpha$  es el factor de scattering de neutrones de la especie  $\alpha$  y  $f_\alpha$  es el factor de forma de rayos-x  $q$ -dependiente.

## 3.2. Propiedades dinámicas

Las propiedades dinámicas son propiedades que dependen de una correlación temporal de la simulación. El caso de a-GeO<sub>2</sub>, se ha estudiado a partir de la función de autocorrelación de velocidades, para así calcular la *Densidad de Estados Vibracionales* (Vibrational Density of States, VDOS por sus siglas en inglés). Estas propiedades nos dan información de cómo es el movimiento a nivel atómico de los componentes del material, inclusive el movimiento asociado a sus estructuras básicas. Estas propiedades tienen la ventaja de que también pueden ser comparadas con resultados experimentales.

### 3.2.1. Función de autocorrelación de velocidades

La función de autocorrelación de velocidades  $Z_{\alpha(\beta)}(t)$  para las especies  $\alpha(\beta)$  está dada por:

$$Z_{\alpha(\beta)}(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N m_{i\alpha} \vec{v}_{i\alpha}(0) \cdot \vec{v}_{i\alpha}(t) \right\rangle, \quad (3.7)$$

en donde  $m_{i\alpha(\beta)}$  es la masa del átomo  $i$  correspondiente a la especie  $\alpha(\beta)$  y  $\vec{v}_{i\alpha(\beta)}(t)$  corresponde a la velocidad del átomo  $i$  de cada una de las especies en un instante de tiempo  $t$ . Para llevar a cabo este cálculo es necesario tomar una cantidad suficientemente grande de configuraciones con la velocidad de las partículas (nótese el carácter temporal de la VACF). Para ello es necesario entonces esperar que la muestra se encuentre ya en un estado estacionario, para luego tomar una cantidad de configuraciones suficientemente grande.

### 3.2.2. Densidad de estados vibracionales

La densidad de estados vibracionales del material nos entrega información sobre las frecuencias a las cuales vibra nuestra celda de simulación, se puede obtener de forma directa utilizando la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades (Velocity Autocorrelation Functions, VACF por sus siglas en inglés), dada por:

$$\mathcal{D}_{\alpha(\beta)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{Z_{\alpha(\beta)}(t)}{Z_{\alpha(\beta)}(0)} \exp(-i\omega t) dt. \quad (3.8)$$

La VDOS parciales es obtenida entonces a partir de  $\mathcal{D}_{\alpha(\beta)}$ , y nos entrega la tasa de participación de cada una de las especies de la simulación a la densidad total de estados. Con esto entonces, obtenemos la VDOS total, dada por:

$$\mathcal{D}(\omega) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \mathcal{D}_{\alpha} \quad (3.9)$$

en donde  $c_{\alpha}$  corresponde a la concentración de cada una de las especies involucradas en el sistema. Finalmente, la densidad de estados vibracionales pesada con neutrones puede ser calculada pesando las VDOS parciales con el factor de scattering de neutrones  $b_{\alpha}$  [69], y viene dado por:

$$\mathcal{D}_N(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{c_{\alpha} 4\pi b_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \mathcal{D}_{\alpha}(\omega), \quad (3.10)$$

la que nos entrega una comparación directa con resultados experimentales.

## Capítulo 4

# Dióxido de germanio amorfo, a-GeO<sub>2</sub>

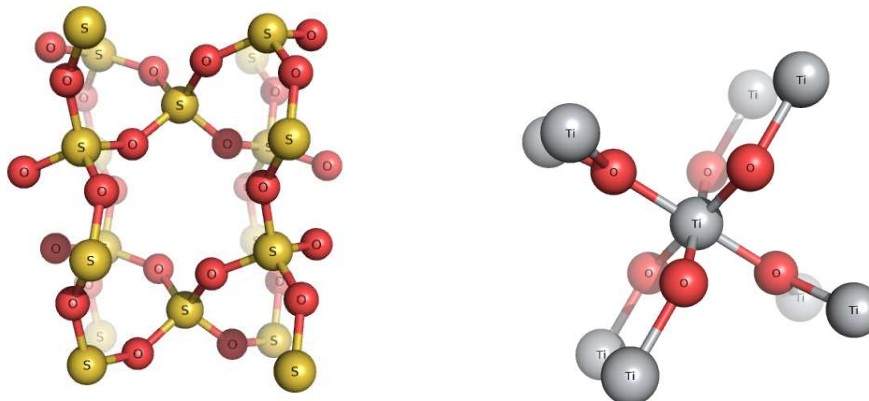
El dióxido de germanio o *germania* es un análogo estructural a la *sílica* (SiO<sub>2</sub>) que ha sido ampliamente estudiado durante los últimos años [70, 71]. La germania también presenta interés tanto científico como tecnológico. Entre los usos del GeO<sub>2</sub> destacan el uso de este como material óptico, usado como lentes de gran ángulo y en microscopía como lentes objetivo. La mezcla de GeO<sub>2</sub> con SiO<sub>2</sub> es utilizado como material óptico en fibra óptica y guías de ondas. Controlando la taza de los elementos que lo componen se puede controlar el índice de refracción. El GeO<sub>2</sub> también reemplaza el TiO<sub>2</sub> como dopante de la sílica para hacer fibras, eliminando el proceso de calentamiento, el cuál hace las fibras quebradizas <sup>1</sup>.

Pese a no haber sido muy estudiado en años anteriores, han aparecido en los últimos años revisiones sobre sus propiedades estructurales, amorfas, líquidas y cristalinas [72]. En estado cristalino la germania presenta dos fases principales: una fase de baja densidad de 4.28 g/cm<sup>3</sup> con estructura de cuarzo, donde los átomos de Ge se encuentran coordinados por 4 átomos de O, y una fase de alta densidad, 6.25 g/cm<sup>3</sup>, con estructura de rutilo, en la cual el Ge se encuentra rodeado de 6 oxígenos, como se observa en la figura 4.1. Por otra parte, el estado líquido está compuesto por te-

---

<sup>1</sup><http://www.sri.com/policy/csted/reports/sandt/techin2/chp3.html>

traedros levemente desordenados, los cuales están unidos entre ellos principalmente por sus vértices.



(a) Estructura de cuarzo, típica de  $\text{SiO}_2$ . (b) Estructura de rutilo característica de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 4.1: Estructuras cristalinas típicas de las dos fases sólidas presentes en  $\text{GeO}_2$ .

En este trabajo se han estudiado las propiedades estructurales y dinámicas de dióxido de germanio amorfo ( $\text{a-GeO}_2$ ) a presión normal y alta presión mostrando las componentes básicas de su estructura interna hasta los cambios de fases que manifiesta el  $\text{a-GeO}_2$ . La simulación se realizó utilizando el programa de dinámica molecular clásica moldy [73]. A continuación se describen las propiedades que se evaluaron y el detalle de los resultados obtenidos.

## 4.1. Estudio de $\text{a-GeO}_2$ a presión normal.

A continuación se muestran los resultados asociados al estudio de germania amorfo a presión normal [24]. Especificando el procedimiento computacional, los resultados teóricos y comparaciones experimentales.

Cuadro 4.1: Coeficientes utilizados para la simulación de GeO<sub>2</sub>

Par atómico	$A_{ij}$ (kJ Å <sup>-6</sup> ) mol <sup>-1</sup>	$B_{ij}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$C_{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )
Ge-Ge	0	0	0
Ge-O	$2.2833 \times 10^4$	$2.00696 \times 10^7$	6.12933
O-O	$1.2648 \times 10^4$	$7.42295 \times 10^5$	3.28511

#### 4.1.1. Procedimiento computacional

Para llevar a cabo la caracterización del estado amorfo de GeO<sub>2</sub> se ha realizado una simulación utilizando el potencial de pares de Oeffner y Elliot [74], que es del tipo Buckingham con un término de interacción coulombiana. Es de la forma

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij} \exp(-C_{ij} r_{ij}), \quad (4.1)$$

donde se observan los términos coulombianos, van der Walls y de repulsión respectivamente. Acá  $r_{ij}$  es la distancia interatómica de los átomos  $i$  y  $j$ . Los coeficientes utilizados para la simulación de a-GeO<sub>2</sub> se observan en la tabla 4.1. La obtención del potencial interatómico no considera interacción Ge-Ge ya que el ajuste realizado se basa en sólo uno tetraedro, así sólo las cargas electrostáticas aseguran que dos átomos de Ge no se acerquen demasiado durante la simulación [?].

La simulación se realizó en un ensamble microcanónico (NVE) de 576 átomos (192Ge y 384O) con una densidad de 3.7 g/cm<sup>3</sup>. Para poder generar una muestra adecuada [75], se ha iniciado la simulación desde un estado fundido a 5000K de la celda de simulación que se ha enfriado con distintos procedimientos a 3000K, 1500K y finalmente 300K de tal forma de generar así una muestra de GeO<sub>2</sub> bajo condiciones ambientales, el esquema detallado del procedimiento se puede observar en la figura 13, utilizando un valor de  $dt = 1 \times 10^{-15}$ s.

Los esquemas de enfriamiento son distintos en las distintas etapas del procedi-



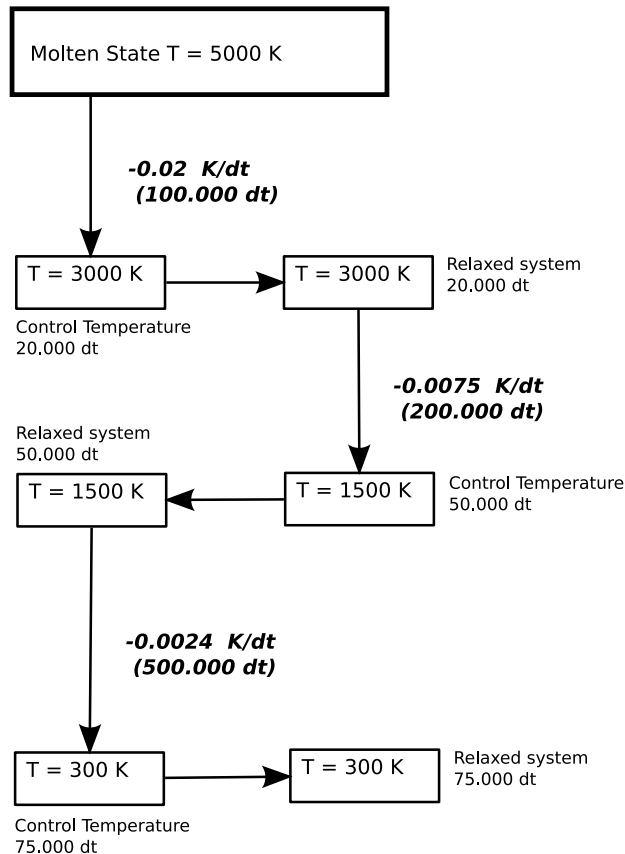


Fig. 13. Diagrama esquemático del procedimiento de enfriamiento y termalización para preparar el estado de amorfo  $\text{GeO}_2$  a partir de un estado fundido bien definido [75], utilizando  $dt = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$ . El control de temperatura realizado durante la simulación se realiza utilizando reescalamiento de velocidades. Figura tomada de [24].

miento para dar una mejor precisión en la representación, ya que existen efectos dependiendo de la tasa con que se enfría el material [13]. Los estados fundidos no requieren un proceso de enfriamiento tan lento<sup>2</sup> como en el caso del estado amorfo que se alcanza, ya que la movilidad atómica en los estados fundidos es mucho más alta.

<sup>2</sup>Entiéndase por lento a una escala de simulación computacional.

### 4.1.2. Resultados

A continuación se mostrarán los resultados asociados a los cálculos para  $\text{GeO}_2$  bajo condiciones ambientales, es decir  $T=300\text{K}$  y presión ambiente, lo cual para un sólido equivale prácticamente a  $P \approx 0\text{GPa}$ , que se ha conseguido utilizando distintas densidades cercanas a la experimental y considerando la que registra la presión más cercana a cero.

#### Función de Distribución de Pares

Para la celda de simulación entonces hemos determinado la función de distribución de pares tomada de la ecuación 3.1, cuyo resultado se muestra en la figura 14.

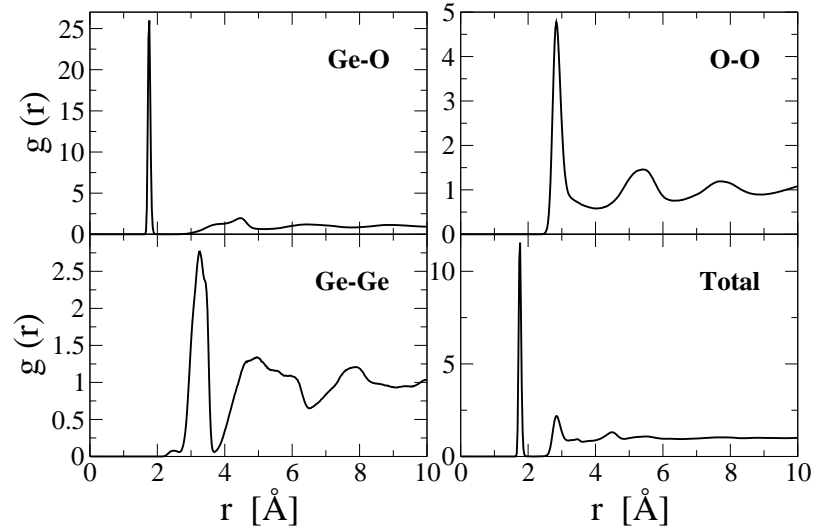


Fig. 14. Función de distribución de pares parcial y total para  $\text{GeO}_2$  amorfo.

Figura tomada de [24].

Podemos observar la distribución de la función de distribución de pares en donde el enlace Ge-O muestra un peak significativo en  $r_{\text{GeO}} = 1.75 \text{ \AA}$  el cuál comparado con resultados experimentales [76–78] de  $r_{\text{GeO}} = 1.73 \pm 0.03 \text{ \AA}$  da un buen valor para la simulación. Los otros peaks se observan en la tabla 4.2. Otra característica

importante que se puede observar, es que las distancias interatómicas son mayores que en el caso de  $\text{SiO}_2$ .

### Número de coordinación

Los resultados para el número de coordinación obtenidos con la ecuación 3.2, se observan en la figura 15. Los datos utilizados como radios de corte para el conteo, son el primer mínimo de la función de distribución de pares correspondientes, 3.6, 1.9 y 3.2 Å para Ge-Ge, Ge-O y O-O respectivamente.

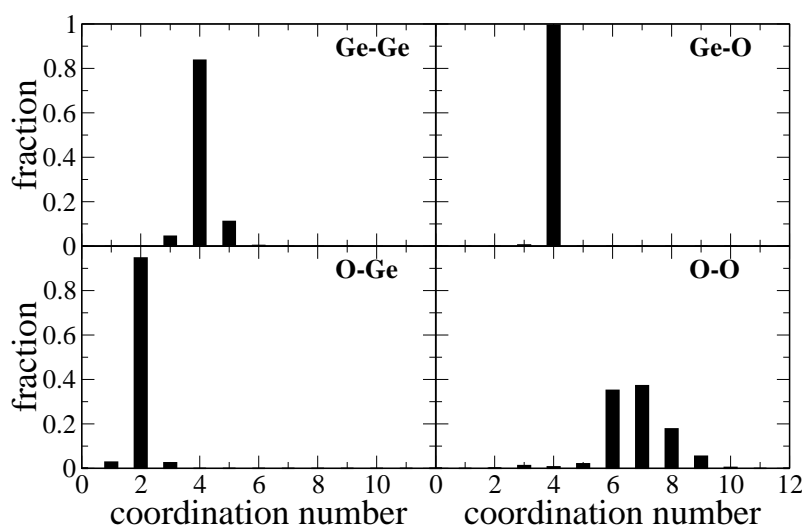


Fig. 15. Distribución de vecinos cercanos de Ge y O para amorfo  $\text{GeO}_2$ . Figura tomada de [24]. Se observan un peak bien definido para Ge-O, lo que da la estructura local de la muestra, a diferencia de O-O que es poco claro y nos indica la forma en que el tetraedro básica se ordenan unos respecto a otros.

Observamos entonces bajo condiciones normales la distribución de primeros vecinos de la muestra. Los números de coordinación promedio son 4.0 para Ge-O, 2.0 para O-Ge, 4.1 para Ge-Ge y 6.8 para O-O. La comparación de estos resultados con otros trabajos experimentales se puede observar en la tabla 4.2.

## Distribución angular

La distribución angular calculada para grupos de tres especies atómicas son mostrados en la figura 16. Se observan peaks claros para los ángulos O-O-O y O-Ge-O los que están en excelente acuerdo con lo esperado. Es decir ángulos de  $60^\circ$  y  $109^\circ$  aproximadamente para O-O-O y O-Ge-O, que son los ángulos típicos de los tetraedros, donde el tetraedro está compuesto por un átomo de Ge rodeado de 4 átomos de oxígeno.

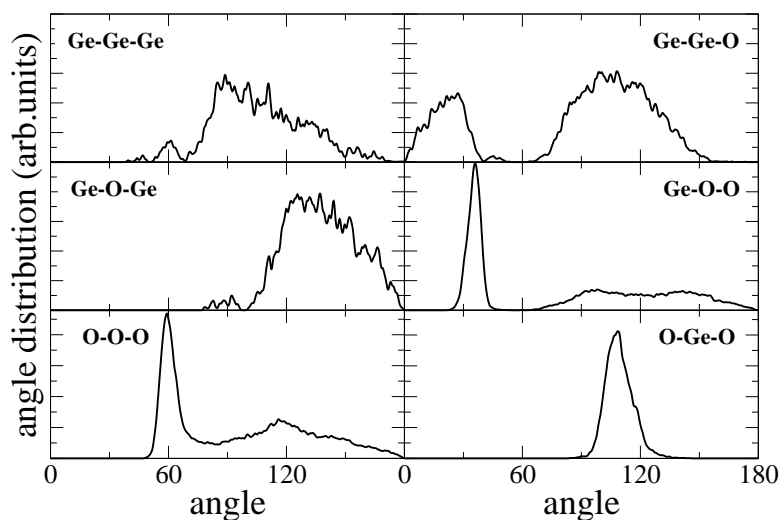


Fig. 16. Distribución de ángulos de enlace para  $\text{GeO}_2$  amorfo. Figura tomada de [24]. Los ángulos menos definidos como Ge-Ge-Ge y Ge-O-Ge indican un desorden en el ordenamiento básico de los tetraedros.

Los resultados estructurales previos se resumen en la tabla 4.2 que muestra los resultados de la distribución angular de este trabajo en comparación a trabajos previos tanto experimentales como de simulaciones.

A partir de las propiedades estructurales de los puntos previos, podemos observar con mayor precisión cómo está constituida la estructura base del  $\text{GeO}_2$ , formada entonces de tetraedros básicos, como los que se pueden observar en la figura 17.

Cuadro 4.2: Distancias Interatómicas obtenidas del primer peak, de la función de distribución de pares  $g_{\alpha\beta}$ , medidas y simuladas para GeO<sub>2</sub> amorfo. El número de coordinación  $n_{\alpha\beta}$  y ángulos de enlace calculados, utilizando el *cutoff* igual al mínimo luego del primer peak de  $g_{\alpha\beta}$ . Todos los resultados son de simulaciones de DM, excepto Ref. [76], la que corresponde a datos experimentales.

Par $\alpha\beta$	$R_{\alpha\beta}$ [Å]	$n_{\alpha\beta}$	Referencia
Ge-O	1.75	4	Este trabajo
	1.73	3.8	[76]
	1.72	4.1	[72]
	1.78	4.01	[79]
Ge-Ge	3.26	4.1	Este trabajo
	3.16	4.1	[76]
	3.32	4.4	[72]
	3.25	4.1	[79]
O-O	2.84	6.8	Este trabajo
	2.83	6.7	[76]
	2.81	8.2	[72]
	2.88	7.8	[79]
Ángulo grad			
Ge-O-Ge	130		Este trabajo
	132		[76]
	159		[72]
	135		[79]
O-Ge-O	108.7		Este trabajo
	$\simeq 109$		[76]
	108		[72]
	$\simeq 109$		[79]

### Factor de Estructura

El factor de estructura estático, se divide en los parciales y totales indicados previamente, como se muestran en las ecuaciones 3.3, 3.4, así como los pesados por neutrones y rayos-x, dados por las ecuaciones 3.5 y 3.6, que pueden ser comparados de forma directa con resultados experimentales.

La figura 18 muestra los resultados para el factor de estructura estático pesado con neutrones y con rayos-x, junto a la comparación experimental de Sampath *et*

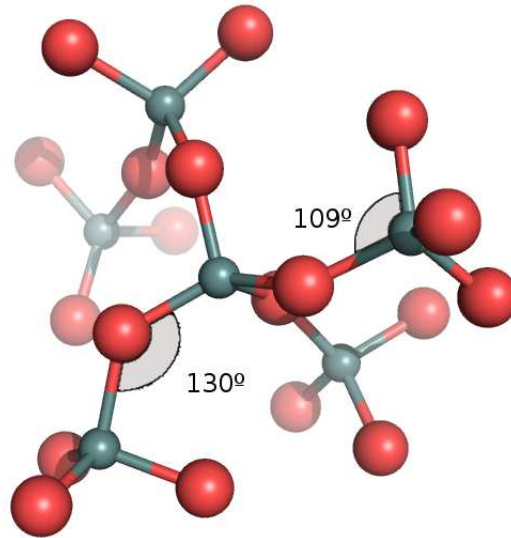


Fig. 17. Un poliedro típico representativo encontrado durante la simulación de  $\text{GeO}_2$  amorfo. El tetraedro es el bloque principal de la red, el cual en general se encuentra rodeado de otros tetraedros unidos entre sí principalmente por los vértices. Las esferas pequeñas corresponden a átomos de germanio y las grandes a átomos de oxígeno.

*al.* [80], quienes reportan el primer y segundo peak a  $\sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  y  $\sim 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

La figura 19 muestra los factores de estructura estático parciales y totales de la simulación. Se pueden observar, sobre el factor de estructura total a qué corresponden los peaks principales, se observa que el primer peak tiene contribución principal de Ge-Ge, sin embargo también hay contribuciones de Ge-O y O-O, el segundo peak tiene su origen en las correlaciones Ge-Ge y O-O además de una cancelación parcial debido a la anticorrelación Ge-O y finalmente el tercer peak posee contribuciones de todas las correlaciones previas. Es importante hacer notar que el valor negativo en  $S_{\text{GeO}}(q)$  entre  $2 < q < 4 \text{ \AA}^{-1}$  aparece debido a que  $\text{GeO}_2$  es un vidrio covalente es decir presenta carácter iónico y así efectos de transferencia de carga.

De forma análoga a la silica [81] podemos asociar el tercer peak del factor de

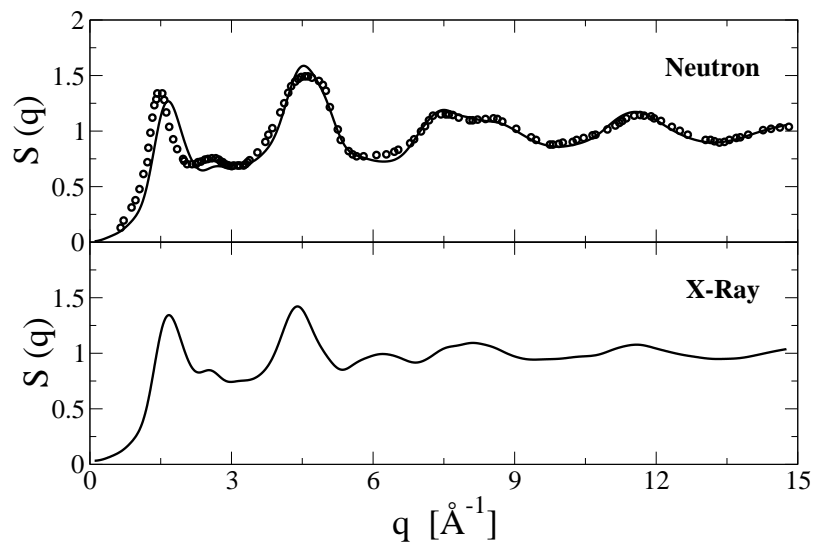


Fig. 18. Factor de Estructura de neutrones y rayos-x para  $\text{GeO}_2$  amorfo, los puntos representan un resultado experimental [80] y la línea continúa la simulación de dinámica molecular. Figura tomada de [24].

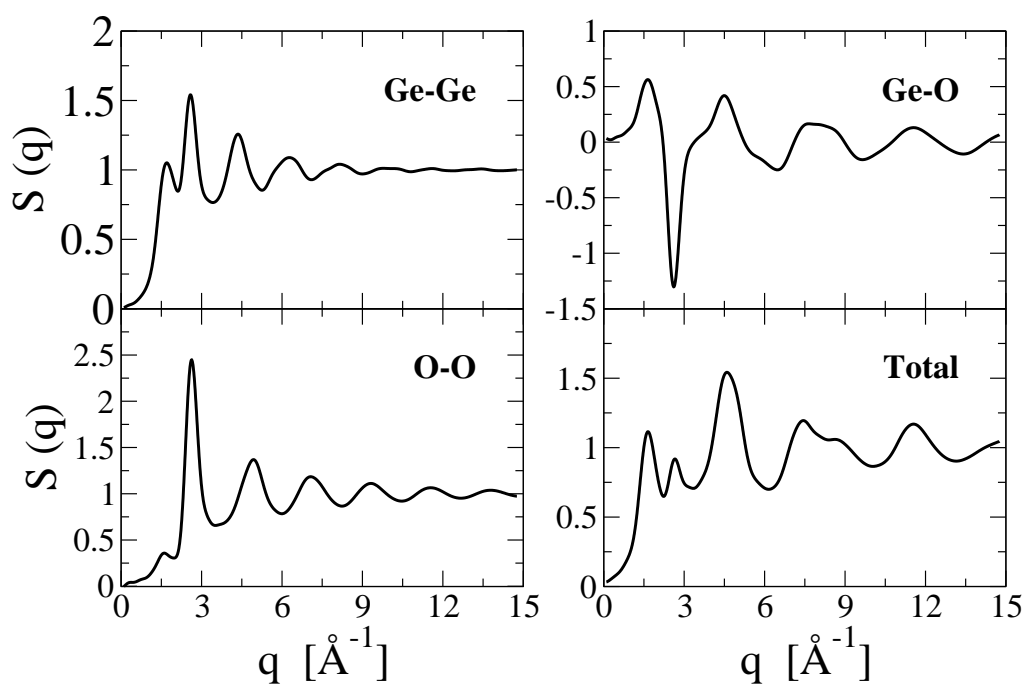


Fig. 19. Factor de estructura parciales para  $\text{GeO}_2$  amorfo. Figura tomada de [24].

estructura total al orden de corto alcance en el espacio real, que se ve expresado en los tetraedros que componen la muestra. El segundo peak, a  $\sim 2.5\text{\AA}^{-1}$  corresponde a la correlación del espacio real de  $2\pi/q \simeq 2.51\text{\AA}^{-1}$ . El primer peak, puede ser el responsable de la correlación del espacio real más allá de los  $\sim 4\text{\AA}$ , de hecho este primer peak corresponde al llamado *First Sharp Diffraction Peak* (FSDP) y de aquí se puede deducir que el rango de orden intermedio tiene una periodicidad en el espacio real de  $2\pi/q_{fsvp} \simeq 3.8\text{\AA}$ . Así, este primer peak puede ser asociado con un rango de orden intermedio [12] lo que es la forma en que los tetraedros están distribuidos, como se muestra en la figura 20

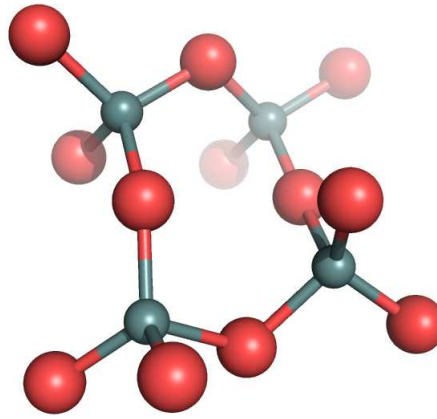


Fig. 20. Una representación más allá de  $\approx 4\text{\AA}$  encontrado en la simulación. Un anillo de orden 4 puede ser observado acá. Las esferas pequeñas corresponden a germanio y las grandes a oxígeno. Figura tomada de [24].

### Densidad de Estados Vibracionales

El cálculo de la densidad de estados vibracionales (VDOS) dada por la ecuación 3.8, consta también de dos partes principales, una parte en la que se determinan la VDOS parcial y total y otra pesada con neutrones, como se especifican en las ecuaciones 3.9 y 3.10.



En la figura 21 se observa el cálculo de la VDOS pesada con neutrones. Se puede observar un ajuste no muy bueno en lo que respecta con los resultados experimentales [82], es decir los resultados estructurales de este trabajo dan una mejor representación que los dinámicos, lo que también está presente en el trabajo de Giacomazzi *et. al* [83]. Se pueden observar de la VDOS dos bandas principales, una banda ancha entre 0 a 20 THz y una más definida y con un peak más claro entre 20 y 30 THz.

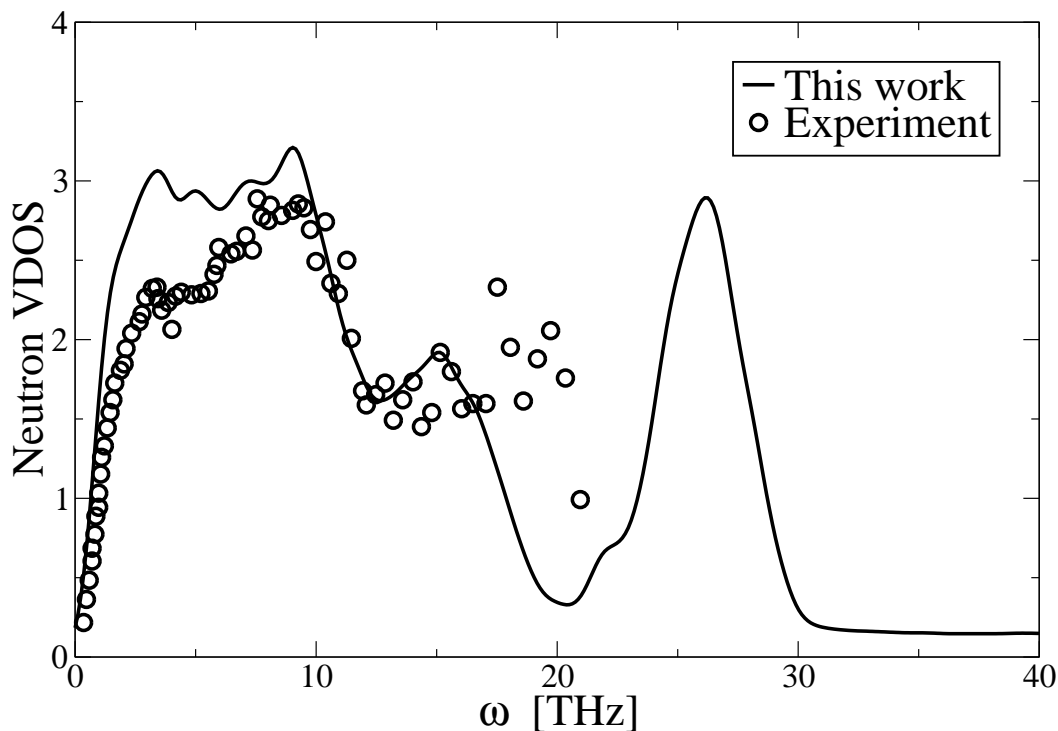


Fig. 21. Densidad de estados vibracionales de neutrones para  $\text{GeO}_2$  amorfo obtenida de la simulación (línea continua) comparada con resultados experimentales (círculos abiertos) [82]. Figura tomada de [24].

En la figura 22 se observa cómo influye la participación de cada una de las bandas en la contribución de la VDOS total de la muestra. Se puede ver que la contribución principal de los átomos de Ge son vibraciones de baja frecuencia en particular para  $\omega < 5\text{THz}$ . Por otro lado la contribución de los átomos de oxígeno es a alta frecuencia, cercana a  $20\text{THz}$ . La descripción es consistente a la dada por Bell [84] para  $\text{SiO}_2$ . De

esta forma entonces la banda de baja frecuencia está asociada a los modos de enlace y las de altas frecuencias a los modos internos de los tetraedros.

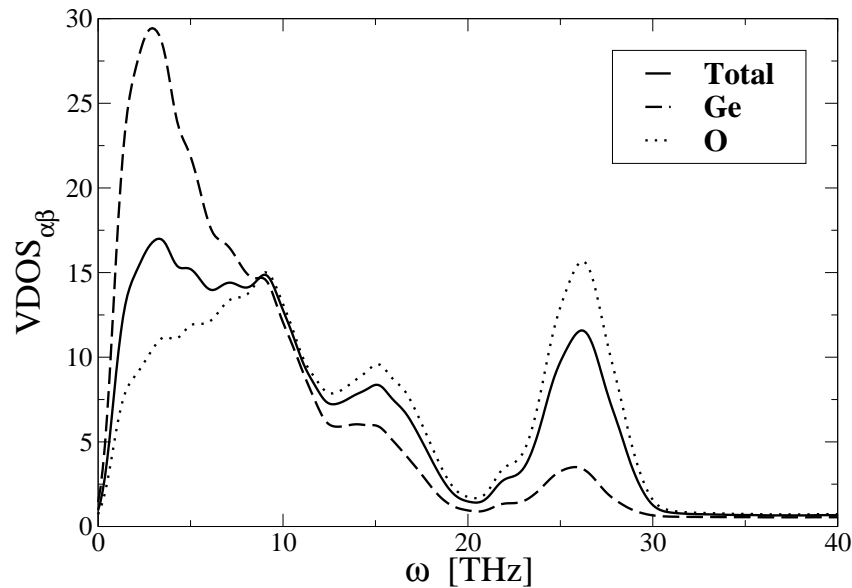


Fig. 22. Densidad de estados vibracionales total y parcial para la muestra de  $\text{GeO}_2$  amorfo. Figura tomada de [24].

## 4.2. Germania amorfa a altas presiones.

Al igual que la sílica amorfa, el dióxido de germanio amorfo presenta transformaciones estructurales cuando está sujeto a condiciones extremas, sin embargo estas transformaciones en la sílica amorfa ocurren alrededor de los 20GPa, pero para el caso del a- $\text{GeO}_2$  este cambio estructural, como veremos en los resultados, se presenta para presiones más bajas lo que lo hace más manejable a nivel experimental. Pese a que el potencial original de Oeffner y Elliot [74] fue desarrollado principalmente para estudios de  $\text{GeO}_2$  cristalino, y luego de que hemos validado su utilización para el estado amorfo [24] a presión normal, hemos visto que además es capaz de reproducir las transformaciones de fases, con lo que hemos hecho funcional su utilización sobre sistemas de a- $\text{GeO}_2$  sometido a altas presiones.

### 4.2.1. Preparación de la muestra

Se han preparado 26 diferentes densidades de la muestra desde los 3.6 a los 6.9 g/cm<sup>3</sup>. El procedimiento de termalización utilizado para cada una de ellas es el mismo que se utilizó para el caso de a-GeO<sub>2</sub> a presión normal (figura 13), es decir a partir de un estado fundido y procesos de enfriamiento de cada una de las densidades hemos conseguido cada una de las muestras necesarias para el análisis, como se indica en la figura 23. Para así llegar al estado de 300K para las distintas presiones.

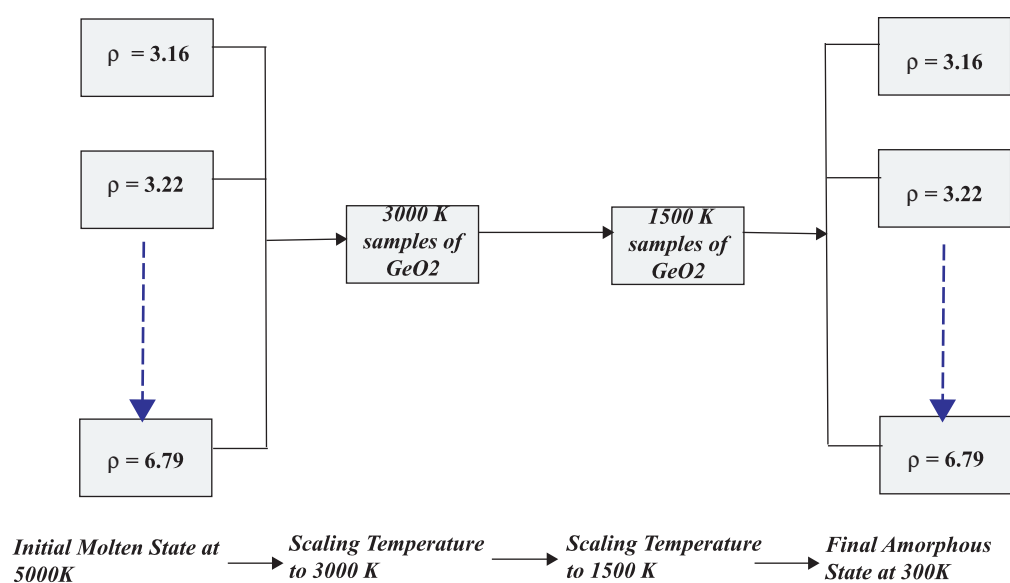


Fig. 23. Procedimiento general para las 22 densidades diferentes distribuidas entre 3.16 y 6.79 g/cm<sup>3</sup> para GeO<sub>2</sub>.

### 4.2.2. Resultados

El primer resultado es caracterizar cada una de las 22 densidades utilizando su presión y volumen, en la figura 24, se puede observar que el gráfico presenta dos ramas principales lo que es una huella digital del cambio estructural que ocurre en la muestra de  $\alpha\text{-GeO}_2$  cuando se somete a presión.

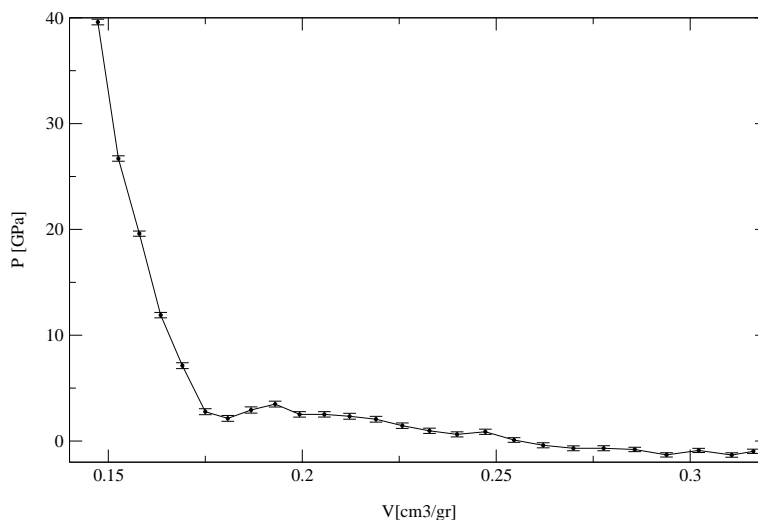


Fig. 24. Diagrama P-V para  $T=300\text{K}$ . Se observan dos ramas principales.

Así estas dos ramas indican la presencia de fases distintas dentro del material a medida que su densidad cambia. Para ver en mejor detalle el proceso de transición se ha graficado también la entalpía,  $H = U + PV$ , de cada una de las diferentes densidades, como se muestra en la figura 25, en donde se ve más claro el intervalo en cual ocurre la transición.

A continuación caracterizaremos cuatro densidades principales de las 22 calculadas, para realizar análisis y observar el cambio estructural que se presenta. Las cuatro densidades: 3.60, 4.86, 5.91 y 6.33  $\text{g}/\text{cm}^3$ , son escogidas porque caracterizan de buena forma las propiedades estructurales y dinámicas de  $\text{GeO}_2$  en sus fases principales y en su transición.

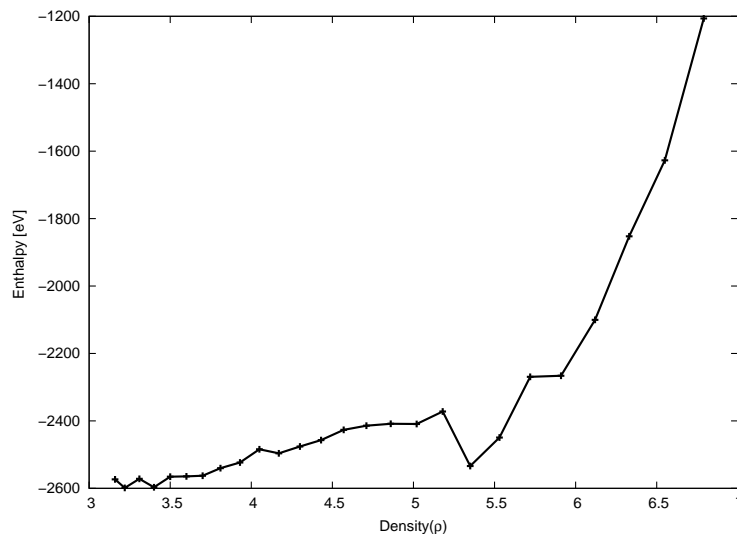


Fig. 25. Diagrama de la entalpía del sistema, se observan nuevamente las dos zonas principales delimitadas por un intervalo de transición entre 5 y 6 g/cm<sup>3</sup>.

### Función de Distribución de Pares

El gráfico 26 muestra los gráficos de la función de distribución de pares para las cuatro densidades distintas. Podemos observar un desplazamiento del peak del enlace Ge-O de 1.72 Å a 1.82 Å a medida que la densidad de la muestra aumenta. Los desplazamientos asociados a las distancias interatómicas O-O y Ge-Ge, cuando la densidad aumenta, son más notorios inclusive el peak de Ge-Ge se vuelve más agudo y mejor definido, lo que a *priori* pareciera generar un *orden* en la estructura interna de la muestra.

### Número de coordinación

El número de coordinación mostrado en la figura 27, señala el número de vecinos asociados a un átomo de Ge rodeado de átomos de O. Elegimos este número de coordinación ya que muestra el cambio fundamental que ocurre en la estructura interna de la muestra. Del gráfico se observa como a bajas densidades el número de átomos coordinados para el Ge es de 4 O, es decir casi el 100% de los átomos de Ge

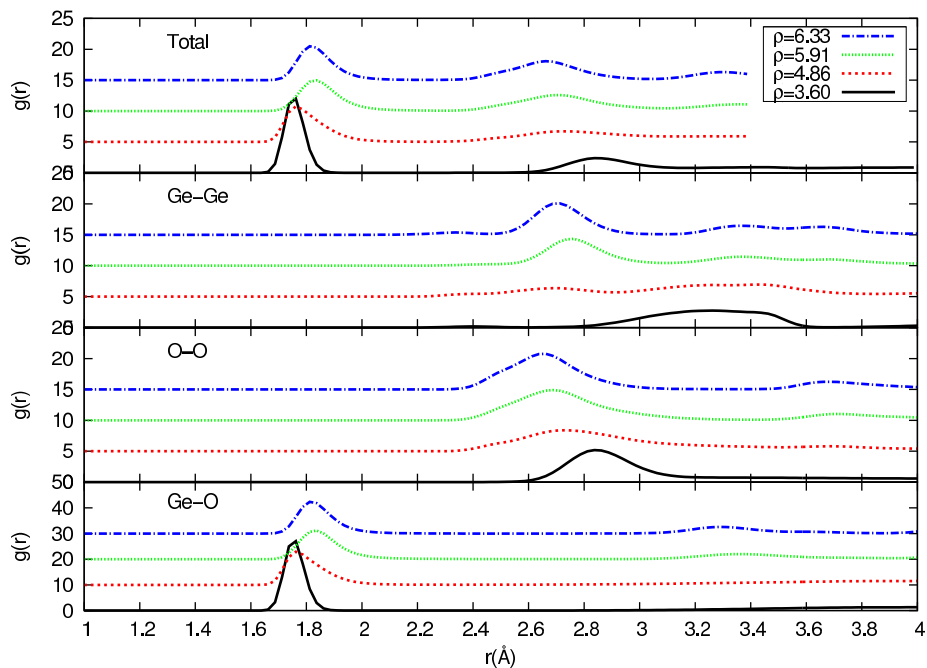


Fig. 26. Función de distribución de pares para  $\text{GeO}_2$  a distintas densidades. A medida que aumenta la densidad los graficos se han desplazado para una mayor claridad.

está rodeado de 4 oxígenos. A medida que la densidad aumenta comienzan a aparecer Ge rodeados por 5 y 6 oxígenos, es interesante notar que el máximo de Ge rodeados de 5 oxígenos ocurre muy cerca del cruce entre el número de átomos de Ge rodeados de 6 oxígenos y de 4 oxígenos, lo que ocurre más allá de los  $5 \text{ g/cm}^3$ . Finalmente cuando la densidad es muy alta, casi desaparecen por completo los átomos de Ge rodeados por 4 oxígenos, quedando más del 90 % de ellos rodeados de 6 oxígenos.

### Distribución Angular

La figura 28 muestra la distribución angular de la simulación para las densidades seleccionadas, se muestran los ángulos principales que componen la estructura base de nuestro sistema, estos son Ge-O-Ge y O-Ge-O. Se observa un claro desplazamiento del ángulo O-Ge-O que para densidades normales era  $\sim 109^\circ$ , lo que corresponde a

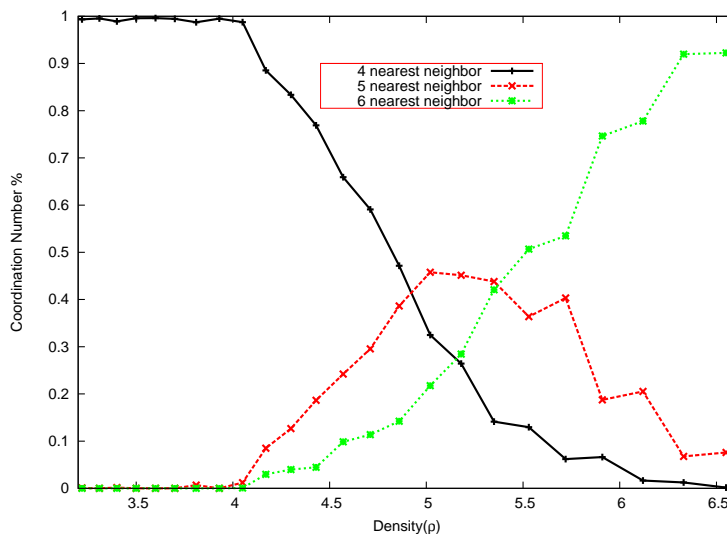


Fig. 27. Número de coordinación para  $\text{GeO}_2$  a distintas densidades. A medida que aumenta la densidad de la muestra varía la concentración de tetraedros y aumenta la de octaedros.

un tetraedro típico, y para altas densidades pasa a  $\sim 90^\circ$ . Para el ángulo Ge-O-Ge pasamos de una región poco definida en baja densidad a un peak claro y significativo entre  $90$  y  $100^\circ$  lo que indica cómo se han organizado sutilmente los Ge dentro de la muestra, lo que reafirma la idea de lo mencionado en la función de distribución de pares  $g_{\text{GeGe}}(r)$ .

Con toda la información previa entonces podemos observar un cambio estructural significativo entre los  $5$  y  $6 \text{ g/cm}^3$ , lo que corresponde a una presión entre  $3$  a  $7 \text{ GPa}$ , lo que va en buen acuerdo con resultados experimentales [28] que pese a aproximarlos a  $8 \text{ GPa}$  hacen incapié en que debe tenerse en cuenta un rango entre  $6$  a  $12 \text{ GPa}$  como un rango de transición de la muestra. Una representación gráfica de lo anterior se puede observar en la figura 29.

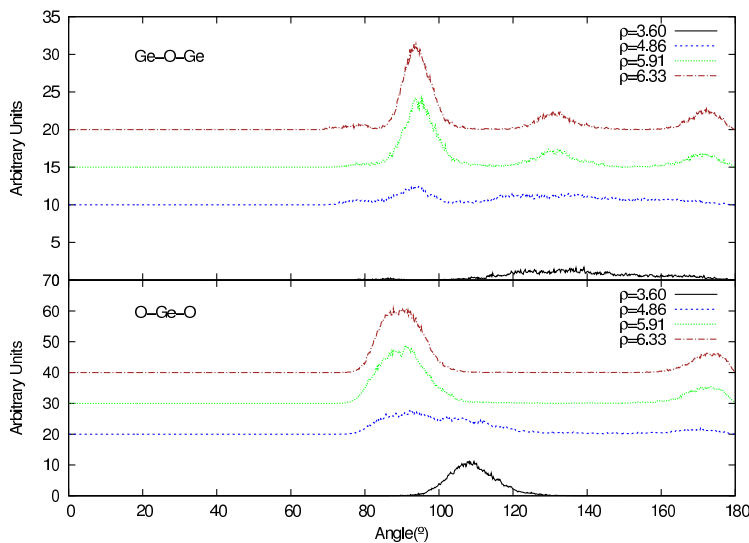


Fig. 28. Función de distribución angular de  $\text{GeO}_2$ . Se han desplazados los gráficos a medida que aumenta la densidad para una mayor claridad.

### Factor de Estructura

Las figuras 31 y 30 muestran los factores de estructura pesado con neutrones y rayos-x para las distintas densidades. Se puede observar un desplazamiento muy leve de los peaks, pero lo que sí es más evidente en el paso de baja a alta densidad es la reducción del primer peak para el caso de neutrones, figura 30, junto con un incremento y mejor definición del segundo y tercer peak. Para el factor de estructura pesado con rayos-x se observa la aparición de un nuevo peak entre 2 y 3  $\text{\AA}^{-1}$  principalmente, junto con una definición más clara de todos los peaks.

Las contribuciones parciales y totales del factor de estructura estático se pueden observar en la figura 32. Se observan desplazamientos claros del factor de estructura total del sistema.

Al igual que para el caso de presión normal, podemos asociar el tercer peak al orden de corto alcance, que en este caso corresponde a la estructura octaédrica que presenta el ladrillo base de la celda, y el primero, que corresponde al FSDP, al orden



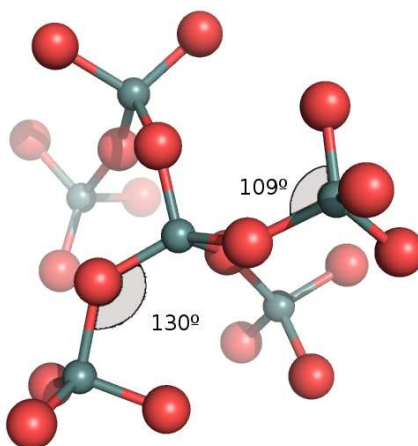
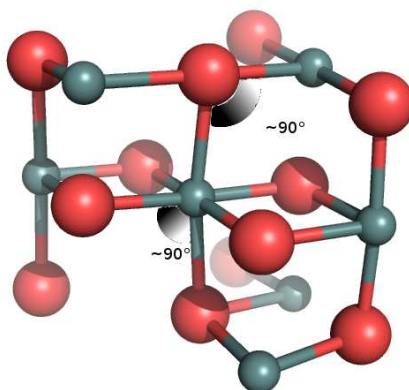
(a)  $\text{GeO}_2$  a presión normal.(b)  $\text{GeO}_2$  a altas presiones

Fig. 29. Estructura básica de  $\text{GeO}_2$  a presión normal y alta presión, extraídas directamente de la celda de simulación.

de alcance intermedio, que disminuye y se desplaza a medida que aumenta la presión en la simulación, y que es el que nos dice como va el ordenamiento de las estructuras octaédricas en la celda de simulación.

### Densidad de Estados Vibracionales

La figura 33 muestra la densidad de estados vibracionales parciales y totales para la muestra. Se observa para baja densidad un aporte de bajas frecuencias, entre 0 y

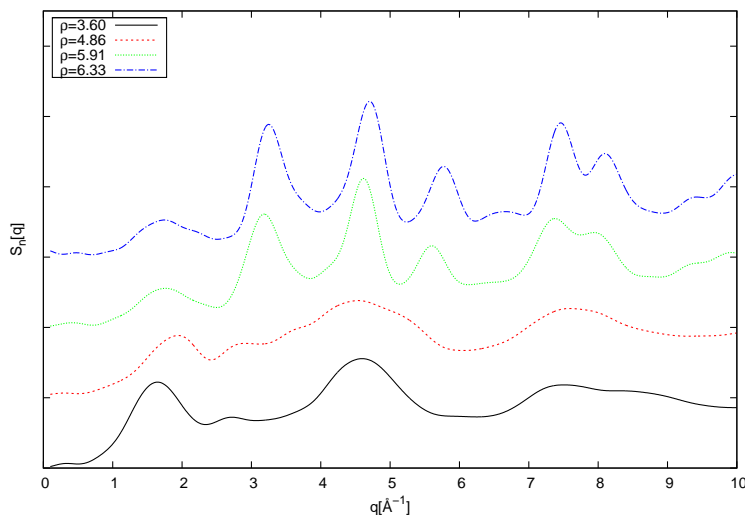


Fig. 30. Factor de estructura estático pesado con neutrones para las diferentes densidades de  $\text{GeO}_2$ . Los gráficos están desplazados a medida que aumenta la presión para una mayor claridad.

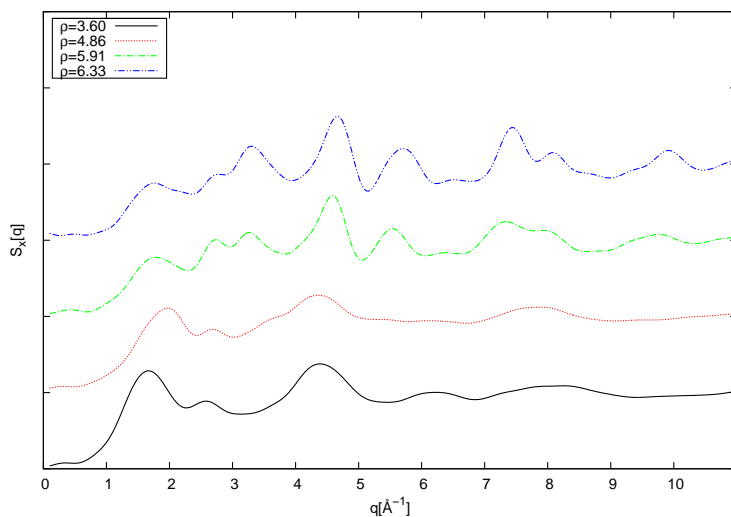


Fig. 31. Factor de estructura estático pesado con rayos-x para las diferentes densidades de  $\text{GeO}_2$ . Los gráficos están desplazados a medida que aumenta la presión para una mayor claridad.

20THz como aporte de Ge y un peak claro que aporta a las frecuencias altas brindado en su totalidad por el oxígeno entre 20 y 30THz.

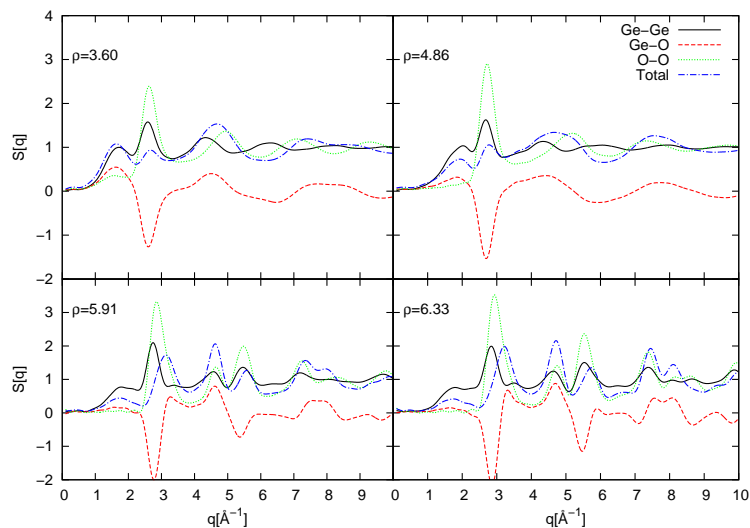


Fig. 32. Factor de estructura parcial para las distintas densidades.

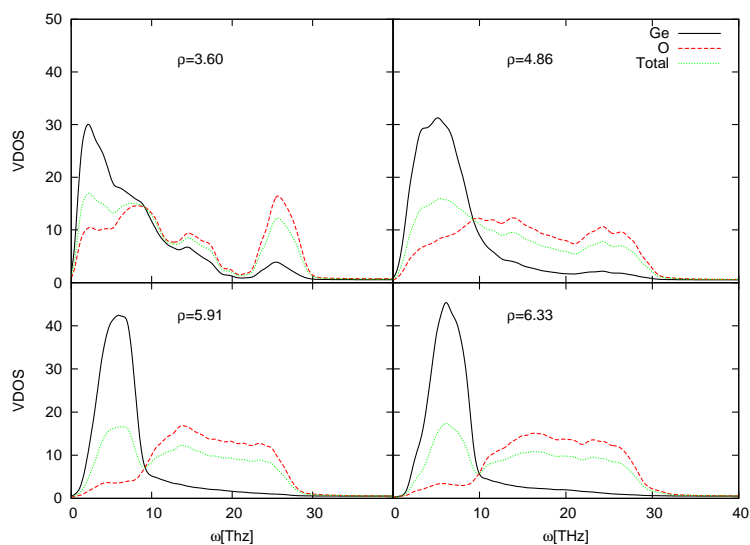


Fig. 33. Densidad de estados vibracionales para  $\text{GeO}_2$  a distintas densidades.

Cuando la presión se incrementa el aporte de baja frecuencia de los átomos de Ge se ve más claro y bien determinado, con un peak claro cerca de los 5THz, en cambio las contribuciones de oxígeno ahora, pese a seguir siendo de mayor frecuencias, están menos definidas y lo que en un principio fue un peak claro cerca de los 25THz se ha transformado en una región amplia de altas frecuencias entre 10 y 30THz.

### 4.3. Conclusiones

La validación de nuestro potencial con el trabajo a presión normal da un buen pie para el desarrollo del análisis a altas presiones para el  $\text{GeO}_2$ , que como hemos mostrado y pese a ser un potencial desarrollado para el estado cristalino a presión normal de  $\text{GeO}_2$ , ha sido un buen punto de inicio para el estudio de dinámica molecular bajo altas presiones.

Para el caso de presión normal hemos observado un buen acuerdo con los resultados experimentales en comparación al factor de estructura de la muestra, lo que es una buena referencia para este potencial, es decir hemos sido capaces de reproducir las características estructurales intrínsecas de la muestra que también son vistas a nivel experimental. Sin embargo vemos que las propiedades vibracionales de nuestro sistema no se encuentran en una similitud comparable al caso estructural, debido principalmente a que los resultados experimentales no pueden registrar frecuencias superiores, pese a lo cual para frecuencias inferiores a los 30THz se aproxima bastante bien, pese a los pequeños desplazamientos, el valor respecto a los resultados de la simulación.

Para el  $\text{GeO}_2$  bajo altas presiones, los resultados obtenidos nos han mostrado cómo el cambio de estructura de fase cristobalita a fase alpha es desarrollado por germania cuando éste es sometido a altas presiones. Sin embargo a diferencia de la sílica, donde este cambio ocurre alrededor de 20GPa [85], para el caso del dióxido de germanio, esto ocurre a presiones inferiores entre 5 a 7 GPa, según lo que se aprecia en los gráficos 27 y 24 lo que está en excelente acuerdo con resultados experimentales recientes [28]. Así también se observa un gran cambio en las propiedades dinámicas de la muestra cuando ésta se ve bajo el efecto de las altas presiones, se puede notar un claro desplazamiento de los peaks para las frecuencias de oscilación de los átomos de Ge y O, donde se pasa de unas frecuencias altas a unas bajas y viceversa.

# Capítulo 5

## MAX Phases: nuevos materiales.

Las MAX phases son materiales rígidos, ligeros y manejables. Para su fabricación, necesitan materias primas de costos relativamente bajos. Son resistentes a la oxidación, a los choques térmicos y son capaces de mantenerse firmes con temperaturas superiores a los 1300° C bajo condiciones ambientales de presión. Dentro de este ámbito hay un hecho importante de la termodinámica a tener en cuenta: la eficiencia de cualquier motor de combustión es directamente proporcional al funcionamiento de éste bajo temperatura. Por ejemplo si tuviéramos un motor de reacción de un material un 50 por ciento más ligero que los actuales y capaz de trabajar a 200 300 grados más de temperatura, podría tener un impacto económico impresionante [86]. La única razón para no poseer esta tecnología es que no existe un material que resista esos impactos de temperatura, lo que podemos apreciar en máquinas tan habituales como los automóviles, que para un correcto funcionamiento necesitan refrigeración para llevar a cabo el desempeño ideal del motor. Este es uno de los ejemplos que nos permite avizorar la importancia de las MAX phases.

Aproximadamente hace tres décadas, la mayoría de los científicos de los materiales acordaban que por encima de 1.000 °C, hasta las mejores aleaciones de metales se hacen blandas y pierden su utilidad. Motores para trabajos con soporte en altas temperaturas requerirá emplear otro tipo de materiales, desde ahí se pensó en la

cerámica. Esta toma de conciencia provocó una investigación a nivel mundial y la carrera de desarrollo de los materiales cerámicos. Y aunque ha habido progresos innegables, no existe uso de la cerámica como material estructural en el ámbito aeroespacial o automotriz, ya que sigue siendo difícil de alcanzar, debido principalmente a sus propiedades. Si la cerámica no hubiese sido tan dura o quebradiza, habría sido más útil en ese tipo de industria.

El estudio de nuevos materiales, generalmente tiene como primera aproximación, además del estudio experimental, la utilización de modelos de primeros principios, ya que éstos entregan un valor con una representación mucho más cercana a la realidad, debido a que trabajan con aproximaciones cuánticas que consideran no sólo la interacción de los núcleos, como es el caso de dinámica molecular, sino que además las interacciones electrónicas.

## 5.1. Tipos de MAX Phases

Al comienzo de los años 60, Jeitschko [33], Nowotny y Benesovsky comenzaron su trabajo en el campo de la química para encontrar nuevos sistemas ternarios basados en metales de transición temprana. Durante los siguientes años tuvieron mucho éxito en la síntesis de muchos compuestos ternarios nuevos, que estaban caracterizados por difracción de neutrones y rayos-x. Dentro de estos nuevos compuestos habían aproximadamente unos 40 carburos, llamados Hägg o fase-H.

Luego de su descubrimiento, las fases de Hägg pasaron al olvido, hasta aproximadamente 30 años cuando Barsoum puso su atención en este nuevo tipo de materiales [8]. De aquí en adelante este tipo de materiales fue llamado MAX phases.

Las MAX Phases son una familia de compuestos ternarios de fórmula general  $M_{N+1}AX_N$  donde N es 1,2 o 3, M es un metal de transición temprano (ej. titanio, zirconio, hafnio), A es un elemento del grupo A (ej germanio, aluminio, silicio),

principalmente IIIA y IVA y X puede ser C o N. Como se muestra en la figura 34, los tipos de MAX phases se pueden dividir en tres grupos, en función del número de átomos de M, A y elementos de X en cada molécula. Estos grupos son conocidos como 211, 312 y 413 y se distinguen sólo por la secuencia de apilado, eso significa que por el número de capas-A, las cuales separan las capas octaédricas-M unas de otras. Dentro del trabajo que se presenta se ha utilizado una de las MAX phases,  $\text{Ti}_2\text{GaN}$  a la cual se le determinarán propiedades mecánicas y electrónicas. Utilizando el método de Teoría del Funcional de la Densidad, utilizando GGA con la aproximación PW91 [64] en vasp.

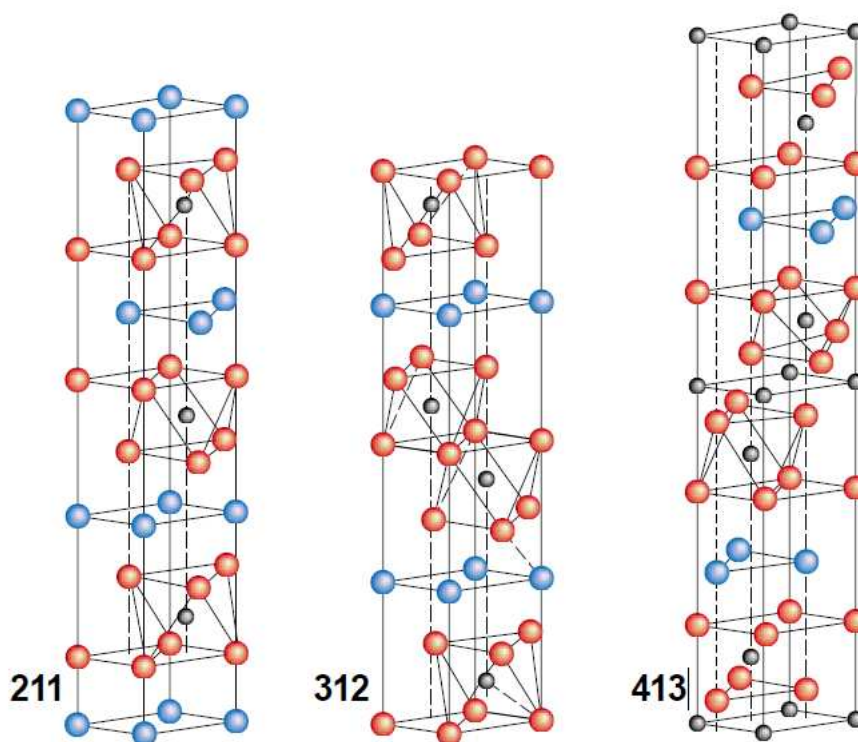


Fig. 34. Tipos de MAX phases 211, 312, 413. Figura tomada de [86]. Las capas M(color rojo) están ubicadas entre las capas A(color azul) y entre las capas M se encuentra X(color negro).

Estos compuestos poseen un conjunto de propiedades inusuales: Por una parte

se comportan como metales con sus conductividades térmicas y eléctricas y por otro lado un comportamiento cerámico en términos de su dureza, estabilidad térmica y altos puntos de fusión. Esta combinación de propiedades puede hacerlos materiales interesantes para aplicaciones industriales, por ejemplo para materiales de alto rendimiento. La composición elemental y algunos tipos de MAX phases sintetizadas experimentalmente se observan en las figuras 35(a) y 35(b).

Legend:  
**M** early transition metal (red)  
**A** group A element (blue)  
**X** C and/or N (black)

(a) Tabla de MAX phases.

<b>211</b>	$Ti_2AlC^*$	$Ti_2AlN^*$	$Hf_2PbC^*$	$Cr_2GaC$	$V_2AsC$	$Ti_2InN$
	$Nb_2AlC^*$	$(Nb,Ti)_2AlC^*$	$Ti_2AlN_{0.5}C_{0.5}^*$	$Nb_2GaC$	$Nb_2AsC$	$Zr_2InN$
	$Ti_2GeC^*$	$Cr_2AlC$	$Zr_2SC$	$Mo_2GaC$	$Ti_2CdC$	$Hf_2InN$
	$Zr_2SnC^*$	$Ta_2AlC$	$Ti_2SC$	$Ta_2GaC^*$	$Sc_2InC$	$Hf_2SnN$
	$Hf_2SnC^*$	$V_2AlC$	$Nb_2SC$	$Ti_2GaN$	$Ti_2InC$	$Ti_2TiC$
	$Ti_2SnC^*$	$V_2PC$	$Hf_2SC$	$Cr_2GaN$	$Zr_2InC$	$Zr_2TiC$
	$Nb_2SnC^*$	$Nb_2PC$	$Ti_2GaC$	$V_2GaN$	$Nb_2InC$	$Hf_2TiC$
	$Zr_2PbC^*$	$Ti_2PbC^*$	$V_2GaC$	$V_2GeC$	$Hf_2InC$	$Zr_2TiN$
<b>312</b>	$Ti_3AlC_2^*$	$Ti_3GeC_2^*$				
	$Ti_3SiC_2^*$					
<b>413</b>	$Ti_4AlN_3^*$					

(b) Ejemplos de MAX phases.

Fig. 35. (a) Composición elemental de las MAX Phases (b) Algunas MAX Phases sintetizadas. Figura tomada de [86].



## 5.2. MAX Phases 211: Estudio de $\text{Ti}_2\text{GaN}$

### 5.2.1. Caracterización y propiedades de la celda

El  $\text{Ti}_2\text{GaN}$  es un material que ya fue sintetizado hace más de 30 años [8]. Las fases MAX 211 (cómo el caso de  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ ) están, como se muestra en la figura 34, constituidas por 2 capas  $M$  (color rojo) ubicadas entre las capas  $A$  (color azul), y entre las capas  $M$  se encuentra  $X$  (color negro). El primer paso en el estudio de las MAX phases es la obtención de la celda de simulación.

Cómo las  $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$  phases pertenecen al grupo  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , en cada celda unidad hay 8 capas atómicas, información que puede desprenderse del grupo espacial al que pertenece [87], como se muestra en la tabla 5.1. Cuyos vectores de la celda hexagonal son  $\vec{a}_1 = 2c_2a(1, -c_3, 0)$ ,  $\vec{a}_2 = 2c_2a(1, c_3, 0)$  y  $\vec{a}_3 = c(0, 0, 1)$ . Donde  $c_1 = 1/3$ ,  $c_2 = 1/4$  y  $c_3 = 1/\sqrt{c_1}$ .

Cuadro 5.1: Átomos de la celda unidad de una fase  $\text{M}_2\text{AX}$

Tipo	Número	Posición
X	1	0
M	2	$c_1(\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2) + z_m\vec{a}_3$
A	3	$c_1(2\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + c_2\vec{a}_3$
M	4	$c_1(\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2) + (2c_2 - z_m)\vec{a}_3$
X	5	$2c_2\vec{a}_3$
M	6	$c_1(2\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + (2c_2 + z_m)\vec{a}_3$
A	7	$c_1(\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2) + 3c_2\vec{a}_3$
M	8	$c_1(2\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + (1 - z_m)\vec{a}_3$

De esta forma construimos la configuración de la celda hexagonal es decir  $a = b \neq c$  en donde nos queda por ajustar el parámetro  $z_m$ , que se observa en la tabla 5.1, y que corresponde a un parámetro libre dependiendo del tipo de MAX phases. Además ajustamos la razón  $c/a$  para así finalmente obtener la celda con su energía minimizada.

### Ajuste $c/a$

Se realizaron simulaciones para distintos valores de  $c$  considerando el valor experimental de  $a$  [8] para realizar el ajuste. El ajuste se realizó por simple inspección de la curva que se observa en la figura 36:

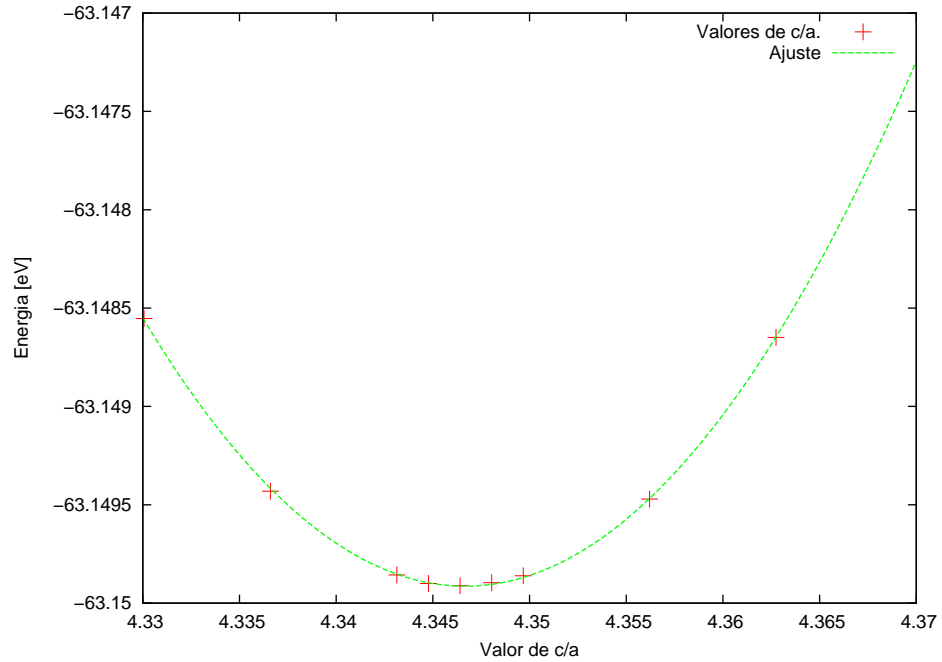


Fig. 36. Ajuste para encontrar el mínimo de  $c/a$ . Se ha calculado la energía para distintos valores de  $c/a$ .

de acá se puede obtener el valor apropiado para  $\text{Ti}_2\text{GaN}$  en la razón  $c/a$  de 4.3464 que es una buena aproximación comparado con el resultado experimental de Barsoum *et al* [8] de 4.43 y con otras simulaciones realizadas [88]. Ya con una buena aproximación de  $c/a$  el siguiente paso es proceder con el ajuste de  $z$ .

### Ajuste $z$

Se realizaron simulaciones para distintos valores de  $z$ . Los resultados se pueden observar en la figura 37.

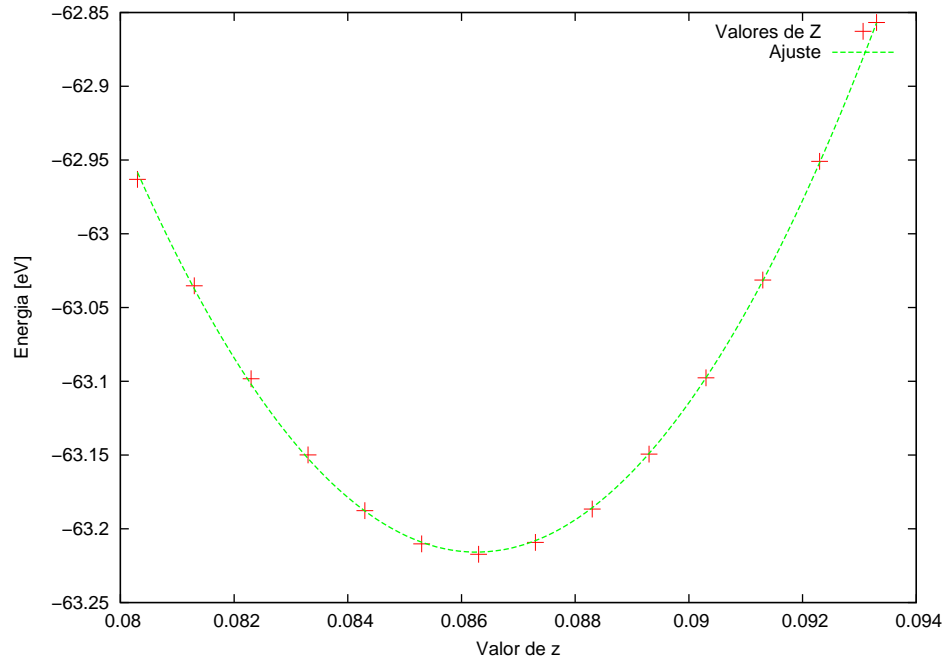


Fig. 37. Ajuste para buscar el valor de  $z$  asociado al mínimo de energía.

Cuadro 5.2: Características de la celda de simulación de  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ .

$\text{Ti}_2\text{GaN}$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$c/a$	$V(\text{Å}^3)$	$z$
Este trabajo	3.06	13.30	4.346	1	0.0863798
Experimento. [8]	3.0	13.3	4.43	-	-

Se obtuvo un valor mínimo de la energía del sistema para  $z = 0.0863798$  nuevamente un valor muy bueno en comparación al resultado de otras simulaciones que oscila entre 0.086 y 0.087 [88].

### Celda de simulación

Con los resultados de los ajustes previos, hemos conseguido entonces la celda de simulación para  $\text{Ti}_2\text{GaN}$  minimizando el parametro libre  $z_m$  y la razón  $c/a$ , quedando entonces los valores especificados en la tabla 5.2.1.

Se observa la celda definitiva en la figura 38, obtenida minimizando todos los

parámetros libres involucrados.

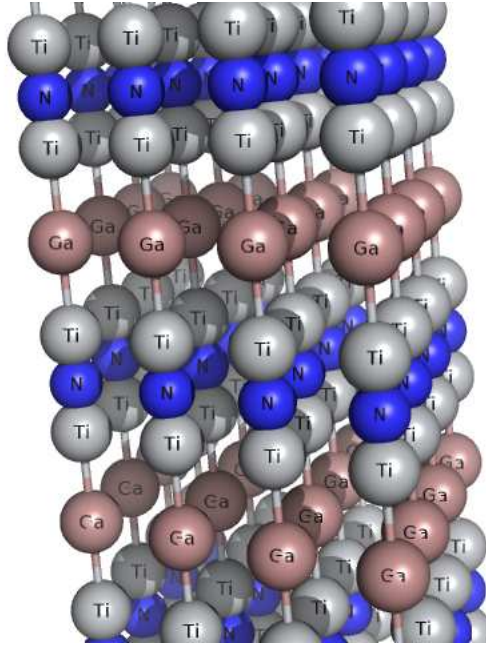


Fig. 38. Celda de simulación de  $\text{Ti}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$  obtenida a través de la minimización de los parámetros involucrados. Corresponde a la celda replicada en todos los ejes para una mejor apreciación.

### 5.2.2. Procedimiento computacional de análisis bajo presión

Ahora que tenemos la celda completamente minimizada, procedemos a comprimir esta celda de forma isotrópica desde un  $-2\%$  hasta un  $2\%$ . Como se indica en el diagrama de la figura 39. Este procedimiento es realizado para determinar propiedades mecánicas de nuestra muestra.

### 5.2.3. Propiedades mecánicas

Una de las propiedades mecánicas más utilizadas para el cálculo asociado a materiales es el *módulo de Bulk*, que muestra principalmente la capacidad de restitución de un sólido sometido a presión hidrostática, también conocido como módulo de

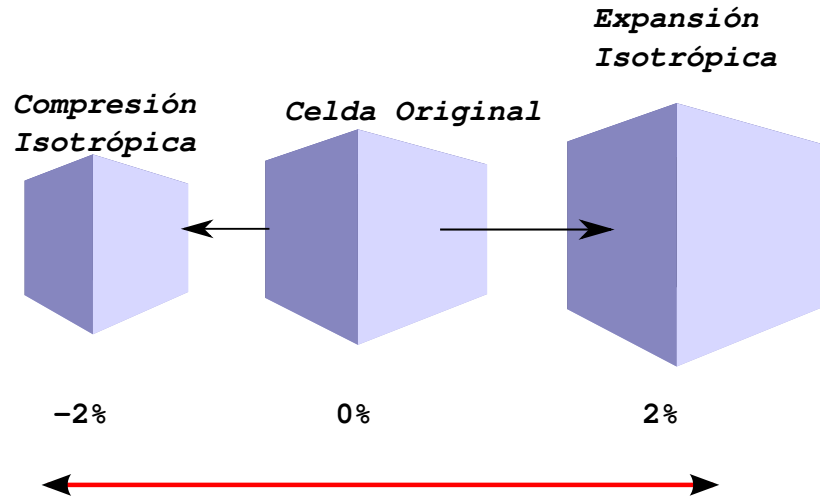


Fig. 39. Diagrama global de compresión/expansión hidrostática del sistema.

incompresibilidad, por definición el módulo de Bulk está dado por :

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (5.1)$$

en donde  $P$  es la presión y  $V$  el volumen del sistema, el inverso del módulo de Bulk corresponde a la *compresibilidad* del material.

Una ecuación de estado fue derivada por Murnaghan [89], y mejorada junto a Birch en 1947. Esta escribe la energía en función del volumen del sólido, lo que ajustado a nuestros resultados nos entrega el valor del *módulo de Bulk* del material, la ecuación está dada por,

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left( \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^3 B'_0 \right) + \frac{9V_0B_0}{16} \left( \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \cdot \left( 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right). \quad (5.2)$$

donde  $B'_0$  es un parámetro de ajuste y  $B_0$  es el módulo de bulk, entonces para encontrar el módulo de Bulk de nuestro material, es necesario encontrar un ajuste entre la curva de la ecuación 5.2 para encontrar el valor de  $B_0$ . Los resultados obteni-

dos para las distintas etapas de compresión, junto con el ajuste de la ecuación de Birch-Murnaghan [89] pueden observarse en el gráfico 40:

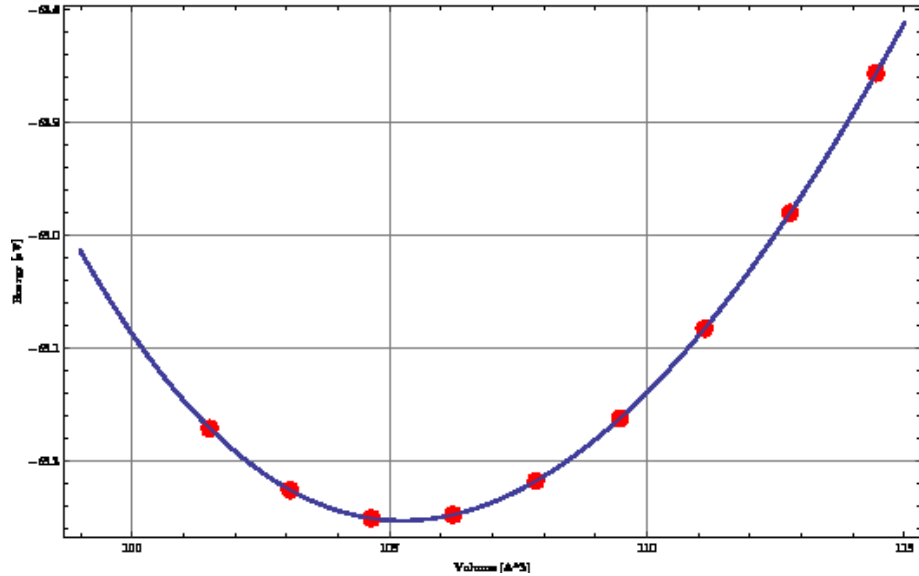


Fig. 40. Ajuste para buscar el valor del módulo de Bulk para  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ .

Los resultados para el módulo de Bulk de nuestra celda de simulación está dado por  $B_0 = 180\text{GPa}$  lo que está en un buen acuerdo con resultados experimentales [90] del orden de  $160\text{GPa}$ .

#### 5.2.4. Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas son determinadas de forma posterior al cálculo autoconsistente, ya que así tenemos una densidad electrónica adecuada para nuestra celda de simulación. Los resultados se enfocan principalmente a la densidad de estados(DOS) y a la estructura de bandas de nuestro material.

##### Presión normal

La figura 41 muestra la densidad de estados de  $\text{Ti}_2\text{GaN}$  para la estructura inicial utilizada y la figura ?? muestra la estructura de bandas. El nivel de Fermi de la

estructura, en ambos casos, de nuestro sistema esta desplazado al cero. Se puede observar el carácter metálico del material, con ocupaciones sobre el nivel de Fermi.

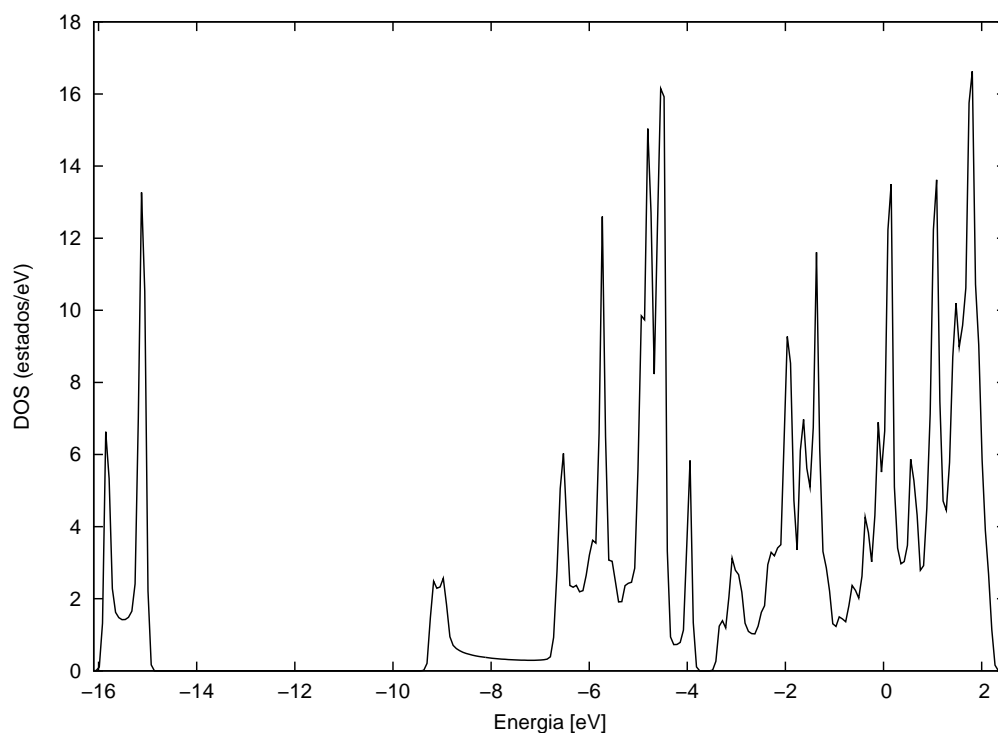


Fig. 41. Densidad de Estados para  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ , estructura a presión cercana a cero. El nivel de Fermi está desplazado a cero.

Los resultados electrónicos previos, la densidad de estados y la estructura de bandas, muestran un buen acuerdo con simulaciones actuales [88], inclusive con propiedades de otro tipo de MAX phases [91].

### Altas presiones

Para el estudio de altas presiones se han realizado compresiones isotrópicas sobre la muestra, es decir un escalamiento de las posiciones atómicas y sobre cada una de ellas se ha realizado entonces un cálculo con teoría funcional de la densidad. El procedimiento realizado con la muestra original, para realizar la caracterización

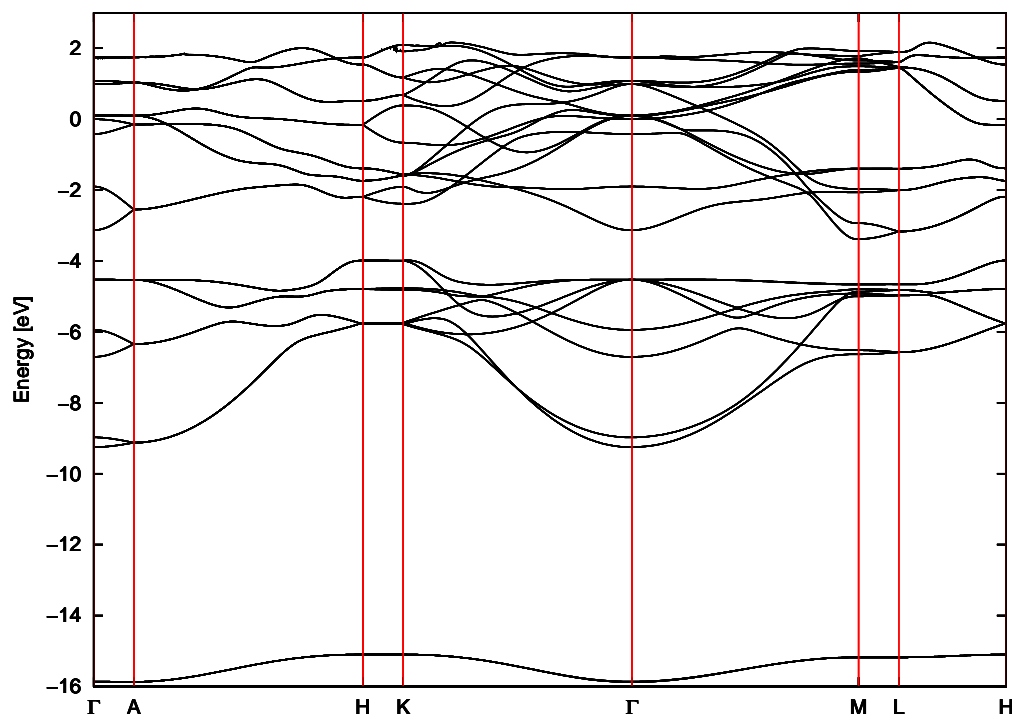


Fig. 42. Estructura de bandas para  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ , estructura a presión cercana a cero. El nivel de Fermi está desplazado a cero.

electrónica a altas presiones se observa en la figura 43.

Los resultados para la DOS en cada una de las presiones, se muestra en la figura 44, en donde para cada una de ellas el nivel de Fermi se encuentra desplazado a 0eV.

La densidad de estados muestra una variación a medida que la presión del sistema aumenta, sin embargo el material no pierde su carácter metálico pese a una leve disminución presentada. La figura 45 muestra la estructura de bandas y las modificaciones que ésta sufre a medida que aumentamos la presión de nuestra muestra.

Al igual que en los resultados previos, el nivel de Fermi se encuentra desplazado hacia el cero en cada una de las distintas presiones. En donde se observa nuevamente



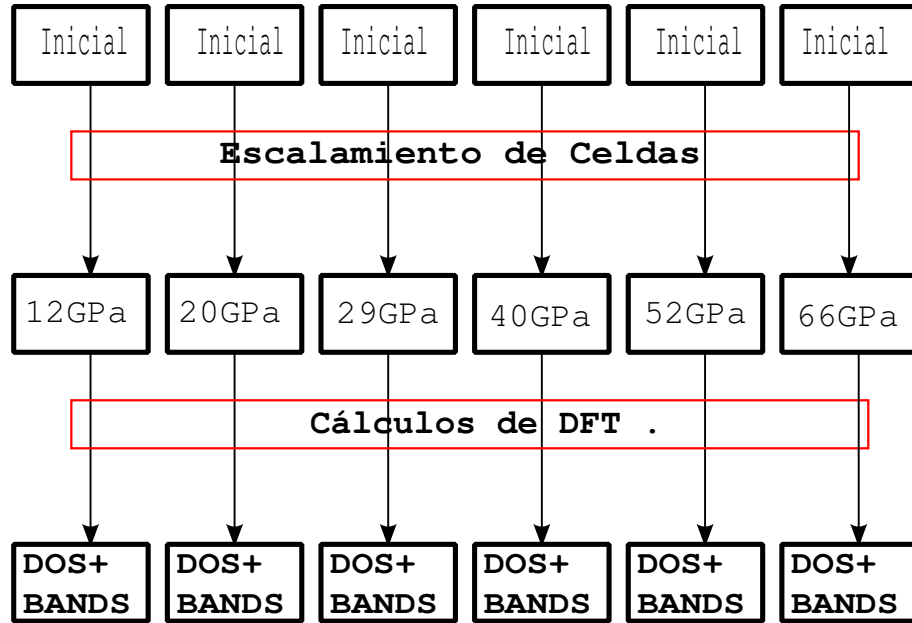


Fig. 43. Procedimiento para realizar análisis a altas presiones

que no hay pérdida del carácter metálico del material.

### 5.3. Conclusiones

El estudio de nuevos materiales tiene como objetivo principal la reproducción de los descubrimientos experimentales que se han estado llevando a cabo los últimos años en el estudio de las *MAX phases*, en ese espíritu es que este trabajo se ha enfocado en partir con un análisis a nivel estructural de la conformación de  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ , una fase *MAX* de tipo 211, para luego estudiar sus propiedades estructurales generales y características mecánicas principales, junto con propiedades electrónicas. Los resultados obtenidos en nuestro estudio para  $\text{Ti}_2\text{GaN}$  muestran un buen acuerdo con resultados experimentales [90], para el módulo de bulk el valor obtenido fue de 180GPa. Para los resultados del estudio electrónico se puede observar que el someter el material a una compresión isotrópica no cambia su carácter metálico, lo que está con buen

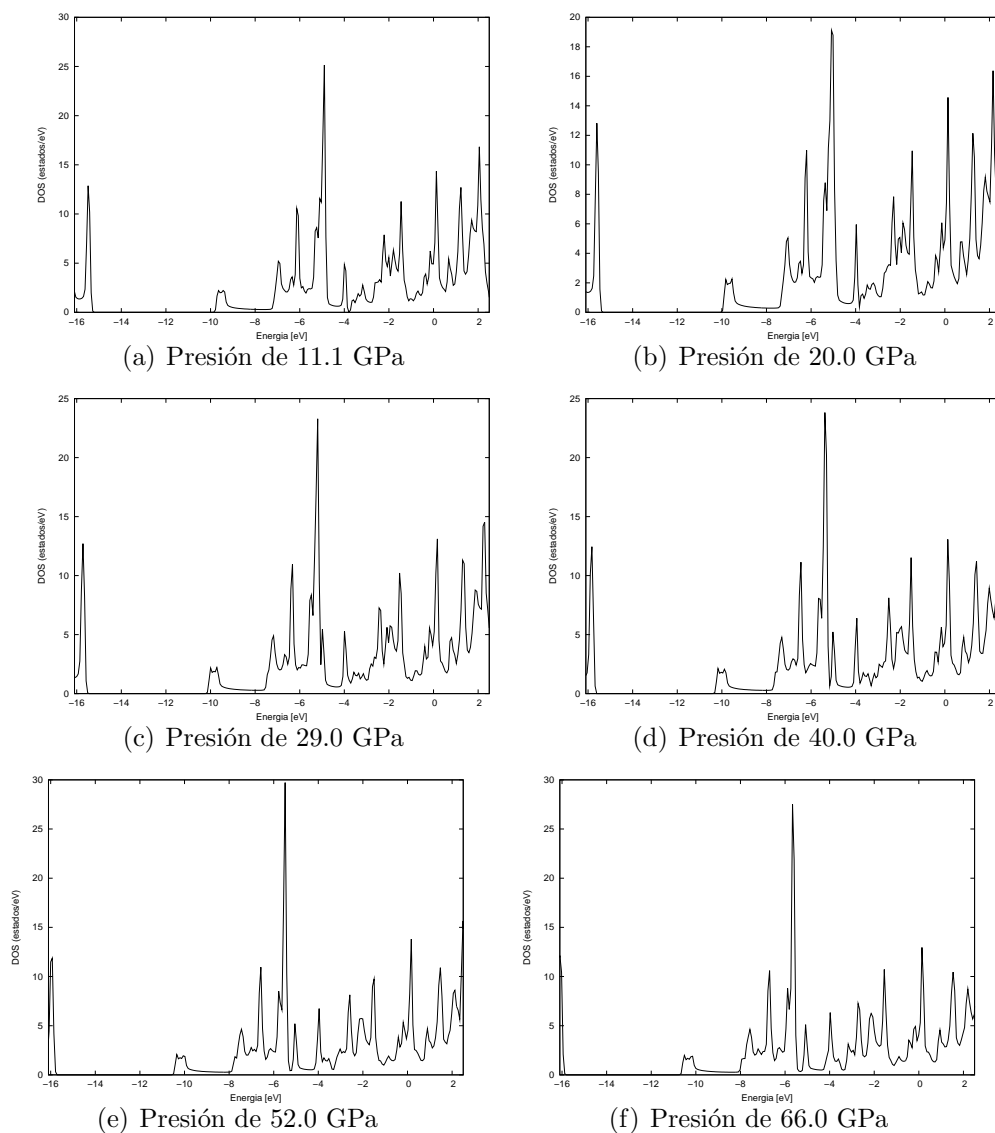


Fig. 44. Densidad de estados para distintas presiones de  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ . El nivel de Fermi está desplazado a cero.

acuerdo con otras simulaciones y trabajos realizados en otras MAX Phases [88,91]. .

Actualmente hay mucha dedicación al estudio de estos materiales [92,93], ya que su comportamiento inusual, puede convertirlos en materiales para tecnologías avanzadas que soporten condiciones extremas tanto de temperatura como presión. Sin

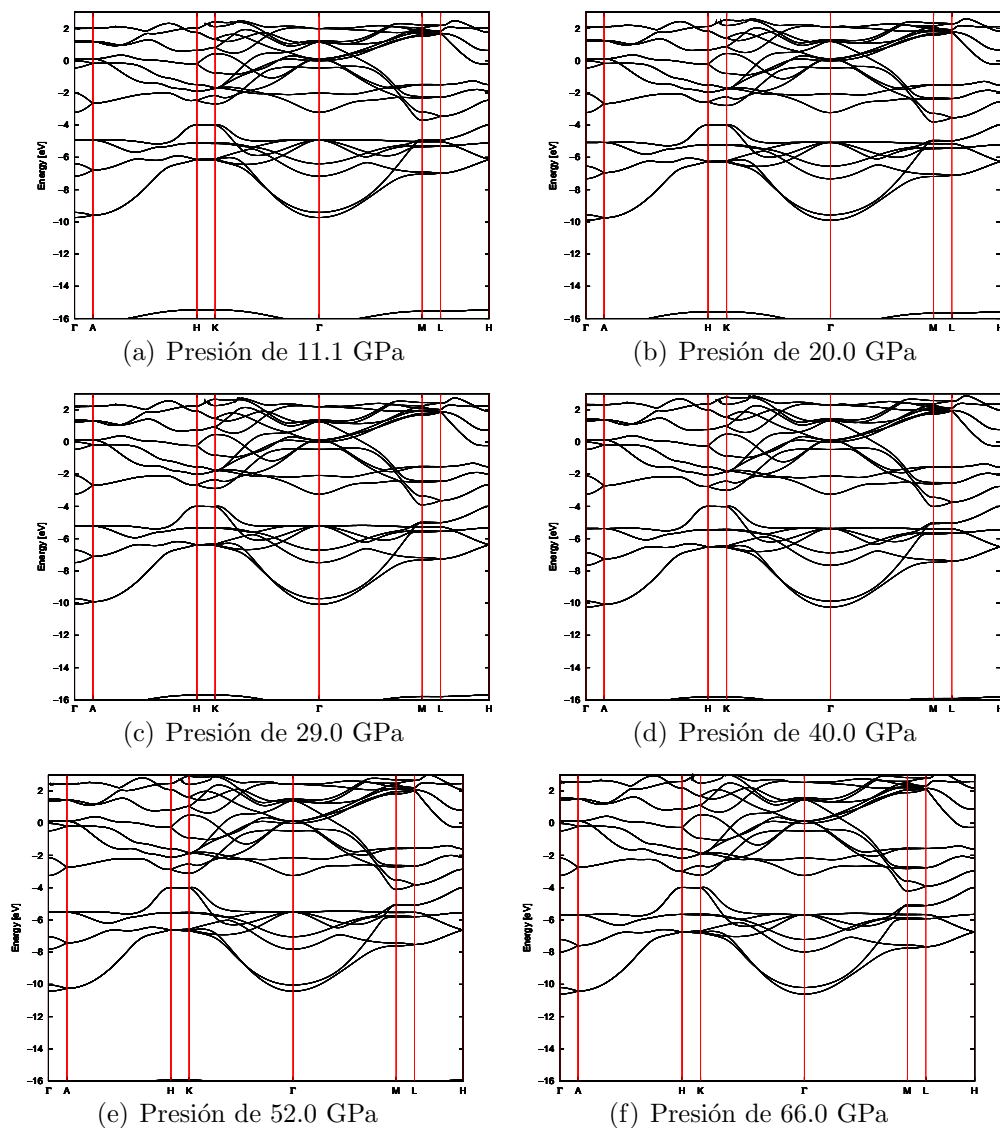


Fig. 45. Densidad de estados para distintas presiones de  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ . El nivel de Fermi está desplazado a cero.

embargo, debido a que su síntesis puede ser compleja y costosa, es que una primera aproximación teórica en donde se caractericen las propiedades esenciales del material es necesaria. Actualmente hemos realizado, hasta la escritura de este trabajo, sólo cálculos ab-initio asociados a las MAX phases, es por eso que existen muchas

vetas abiertas en ese sentido, tales como la obtención de propiedades como puntos de fusión o bien la realización de dinámicas a escalas superiores, donde propiedades mecánicas pueden ser de gran utilidad para su uso ya en sistemas a macroescalas para las *MAX phases*.

# Capítulo 6

## Conclusión

Este trabajo da una descripción detallada del estudio de materiales a través de la simulación computacional, lo que es una base fundamental en el desarrollo tecnológico e industrial, en este ámbito el trabajo realizado se ha esmerado en caracterizar y estudiar a nivel atómico dos tipos de materiales que son difíciles de estudiar con otro tipo de métodos, el dióxido de germanio amorfo ( $\alpha\text{-GeO}_2$ ) y una MAX phases ( $\text{Ti}_2\text{GaN}$ ).

Estos materiales han tenido que ser estudiados con métodos distintos, desde ecuaciones relativamente simples (caso de la dinámica molecular) como sistemas muchos más complejos (caso de los métodos ab-initio). Los resultados de las simulaciones computacionales realizadas con cada uno de estos métodos han sido satisfactorios, ya que reproducen de buena forma resultados experimentales, tales como la transición de fase para  $\alpha\text{-GeO}_2$  y propiedades mecánicas y electrónicas para  $\text{Ti}_2\text{GaN}$ , pero además nos brindan información adicional a nivel atómico de nuestros sistemas.

En definitiva este estudio y los resultados que nos ha brindado es un gran aliciente para las investigaciones futuras, dedicadas a la caracterización, mejora e incluso descubrimiento de nuevos materiales. Es imperativo recordar que todo este tipo de simulaciones cuentan con ventajas adicionales para lo que es el manejo atómico de nuestras estructuras lo que sin duda es de gran utilidad. Sin embargo, no todo es

realizable a través de simulaciones computacionales, estudiar estructuras amorfas, como el caso de  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> son en la actualidad aún sistemas complejos de manejar, y para los casos ab-initio el número de partículas sigue siendo un escaño aún complejo de alcanzar pese a la gran cantidad de *clusters* de computadoras y software cada vez más especializado. En este aspecto, algunos temas de posible continuidad con este trabajo, son la caracterización a mayor escala de lo que son las MAX Phases, así como también una descripción más cuántica de los materiales amorfos.

Por último destacar cómo el desarrollo de software en conjunto para análisis de simulaciones [25] realizado estos años ha sido de gran utilidad para llevar a cabo investigaciones, principalmente en nuestro grupo de trabajo. Sin duda siguen siendo una necesidad este tipo de desarrollos, ya que pese a que es sabido que la parte más costosa es llevada por la simulación computacional, existen análisis de miles de datos almacenados en ficheros lo que es un trabajo de gran costo en inversión de tiempo como en validación de modelos, por lo que el desarrollo de utilidades y nuevas herramientas sigue siendo fundamental para poder plantear nuevos desafíos en la investigación.

# Apéndice A

## A.1. Análisis con LPMD

Muchos de los análisis desarrollados durante la realización de este trabajo, han sido provistos por `lpmd`, código desarrollado durante estos años. Entre sus características destacan su capacidad visual y la simpleza para realizar simulaciones de dinámica molecular lo que le da un valor adicional como una utilidad educativa.

A nivel científico no sólo cuenta con la capacidad de realizar simulaciones computacionales de DM, sino que además es posible caracterizar muestras provenientes de simulaciones de otros códigos, lo que ayuda a simplificar análisis y procesos. Una lista aproximada a la versión 0.6.0 de las propiedades que son posibles de calcular se muestran en la tabla A.1.

El diseño modular del código simplifica mucho el aporte a los programadores para crear sus propias utilidades de análisis, lo que puede hacer de `lpmd` una verdadera herramienta multi-funcional.

Módulo	Versión	Calidad	Descripción
angdist	2.0	S	Calcula la distribución angular de la muestra.
atomtrail	1.0	S	Imprime las zonas por donde <i>pasa</i> un átomo.
cna	2.0	S	Realiza un <i>Common Neighbor Analysis</i> de la muestra.
cordnumfunc	2.0	S	Calcula la <i>función número de coordinación</i> de la muestra.
cordnum	2.0	S	Calcula el número de coordinación en forma de histograma.
densityprofile	2.0	S	Genera un perfil de la densidad de la muestra.
gdr	2.0	S	Calcula la función de distribución de pares de la muestra.
localpressure	2.0	S	Genera un perfil de presiones locales.
pairdistances	2.0	S	Busca la distancias entre los pares de una muestra.
rvcorr	2.0	S	Correlación de velocidades en distintos sitios.
sitecoord	2.0	S	Número de coordinación por átomo.
tempprofile	2.0	S	Perfil de temperaturas de la muestra.
veldist	2.0	S	Distribución de velocidades de la muestra.
dispvol	2.0	S	Calcula el volumen desplazado de los átomos.
mobility	2.0	S	Calcula la movilidad atómica.
msd	2.0	S	Calcula el desplazamiento cuadrático medio.
vacf	2.0	S	Calcula la función de autocorrelación de velocidades.

Cuadro A.1: Tabla con los módulos generales que pueden ser utilizados por `lpmd` para análisis. En calidad, S indica *estabilidad*.



# Referencias

- [1] P M Chaikin and T C Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [2] P W Anderson. *Basic Notions of condensed matter physics*. Westview Press; 2 edition, 1997.
- [3] M P Das. *Condensed Matter*. Nova Science Publishers, 2007.
- [4] S K Srivastava and N H March. *Condensed Matter*. World Scientific Publishing Co., 1995.
- [5] J Hemley, W Crabtree, and V Buchanan. Materials in extreme environments. *Physics Today*, 62(11), November 2009.
- [6] J. Kurshan. Analytic characterization of materials. *Physics Today*, 17(7), July 1964.
- [7] P Vantommea, P Depreza, and A Cornetb. Study of glass–ceramic material. *Materials Letters*, 36:315–319, January 1998.
- [8] M W Barsoum. The  $m_{N+1}ax_n$  phases: A new class of solids. *Prog Solid St Chem.*, 28:201–281, 2000.
- [9] S R Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman, 1983.

- [10] M F Thorpe and L Tichý. *Properties and Applications of amorphous materials*. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Properties and Applications of Amorphous Materials, July 2000.
- [11] Richard Zallen. *the Physics of Amorphous Solids*. Wiley-VCH, 2004.
- [12] Shinji Kohara and Kentaro Suzuya. Intermediate-range order in vitreous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{GeO}_2$ . *JPhysCM*, 17:577–586, January 2005.
- [13] K Vollmayr, W Kob, and K Binder. Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study. *Physical Review B*, 54:15808–15827, 1996.
- [14] Jerzy Bernholc. Computational materials science: The era of applied quantum mechanics. *Physics Today*, 52(9), September 1999.
- [15] S P Garbo. *Composite Materials*. American Society for Testing and Materials, 1990.
- [16] Michael F Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [17] Michelle Addington and Daniel Schodek. *Smart Materials and Technologies*. Architecturalk Press, Elsevier, 2005.
- [18] Ever J.Barbero. *Introduction to Composite Materials Design*. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry, 1999.
- [19] O M Yaghi, M O’Keeffe, N W Ockwing, H K Chae, M Eddaoudi, and J Kim. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423:10, June 2003.
- [20] A Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review*, 136:A405–A411, 1964.

- [21] Web page. <http://www.top500.org> supercomputer sites.
- [22] Harvey Gould and Jan Tobochnik. *An Introduction to Computer Simulation Methods*. Addison Wesley, 1996.
- [23] William J Kaufmann and Larry L Smarr. *Supercomputing and the Transformation of Science*. Scientific American Library, New York, 1993.
- [24] J. Peralta, G. Gutiérrez, and J. Rogan. Structural and vibrational properties of amorphous  $\text{geo}_2$ : a molecular dynamics study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20:145215, 2008.
- [25] E Menéndez-Proupin, P Giannozzi, J Peralta, and G Gutiérrez. Ab initio molecular dynamics study of amorphous cdteox alloys: Structural properties. *Physical Review B*, 79:014205, 2009.
- [26] J Biondi, H Bridgers, J Scaff, and J Shive. *Transistor Technology, Vols. I, II, and III*. New York: D. Van Nostran, 1958.
- [27] J Morton. From research to technology. *International Science and Technology*, pages 82–92, May 1964.
- [28] M Vaccari, G Aquilanti, S Pascarelli, and O Mathon. A new exafs investigation of local structural changes in amorphous and crystalline  $\text{geo}_2$  at high pressure. *Journal Physics: Condensed Matter*, 21:145403(8pp), March 2009.
- [29] T Scabarozzi, A Ganguly, J D Hettinger, S E Lofland, S Amini, P Finkel, T El-Raghy, and M W Barsoum. Electronic and thermal properties of  $\text{ti}_3\text{al}(\text{c}0.5,\text{n}0.5)_2$ ,  $\text{ti}_2\text{al}(\text{c}0.5,\text{n}0.5)$  and  $\text{ti}_2\text{aln}$ . *Applied Physics*, 104:073713, 2008.

- [30] S Basu, M Radovic, and M W Barsoum. Room temperature constant-stress creep of a brittle solid studied by spherical nanoindentation. *Journal Applied Physics*, 104:063522, 2008.
- [31] S Gupta, D Filiminov, and M W Barsoum. Isothermal oxidation of ta2alc in air. *Journal of Amercian Ceramic Society*, 89:2974–2976, 2006.
- [32] Z M Sun, T J Zhen, and M W Barsoum. Creep rupture induced silica based nanofibers formed on fracture surfaces of  $ti_3sic_2$ . *Journal of Materials research*, 20:2895–2897, 2005.
- [33] W Jeitschko. Kohlenstoffhaltige ternare verbindungen (h-phase). *Monatsh. Chem.*, 94:672, 1963.
- [34] R Landau and M Páez. Computational physics. *American Journal of Physics*, 67(1):94–95, January 1999.
- [35] Andrew Pollard, Douglas Mewhort, and Donald Weaver. *High Performance Computing Systems and Applications*. Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [36] Susan Graham, Marc Snir, and Cynthia Patterson. *Getting up to speed - The Future of supercomputing*. The National Academies Press, 2005.
- [37] Per Stengström, Michel Dubois, Manolis Katenevis, Rajiv Gupta, and Theo Ungerer. *High Performance Embedded Architectures and Compilers*. Third International Conference, HiPEAC 2008. Springer, January 2008.
- [38] Qian Xie and Tinker Robert. Molecular dynamics simulations of chemical reactions for use in education. *Journal of Chemical Education*, 83(1):77, January 2006.

- [39] C Loyola, S Davis, F Gonzalez, and J Peralta. *Las Palmeras* molecular dynamics: flexible and modular molecular dynamics. web-page <http://www.gnm.cl/lpmd>.
- [40] M Allen and D Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [41] D E Rappaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1996.
- [42] J Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, 39(8):5566–5568, October 1988.
- [43] F Ercolessi and J B Adams. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method. *Europhysics Letters*, 26(8):583–588, June 1994.
- [44] D W Brenner. The art and science of an analytic potential. *Physica Status Solidi*, 217(23):17, 2000.
- [45] J P Hansen and L Verlet. Phase transitions of the lennard-jones system. *Physical Review*, 184(1):151–161, February 1969.
- [46] A Rahman, M J Mandell, and J P MacTague. Molecular dynamics study of an amorphous lennard-jones system at low temperature. *Journal Chemical Physics*, 64, February 1976.
- [47] B Smit. Phase diagrams of lennard-jones fluids. *Journal Chemical Physics*, 96:8639, February 1992.
- [48] L Verlet. Computer 'experiments' on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159:98–103, 1967.

- [49] B G Dick Jr and A W Overhauser. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Physical Review*, 112(1):90–103, October 1958.
- [50] P Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 64:253–287, 1921.
- [51] E Madelung. Das elektrische feld in systemen von regelmäßig angeordneten punktladungen. *Phys. Sz.*, 19(0):534–533, 1918.
- [52] L Greengard and V Rokhlin. A fast algorithm for particle simulation. *Journal on Computational Physics*, 73:325, 1987.
- [53] Warren J Hehre. Ab initio molecular orbital theory. *Accounts of Chemical Research*, 9(11):399–406, November 1976.
- [54] Joachim Sauer. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts. *Chemical Review*, 89(1):199–255, January 1989.
- [55] B L Hammond, W A Lester, and P J Reynolds. *Monte carlo methods in ab initio quantum chemistry*. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry, 1994.
- [56] Cesare (Ed.) Pisani. *Quantum-Mechanical Ab-Initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. Lecture notes in Chemistry, 1996.
- [57] J C Slater. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10):1293–1322, June 1929.
- [58] F Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 1999.
- [59] C J Cramer. *Essentials of Computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2002.

- [60] Juergen Hinze. Mc-scf. the multi-configuration self-consistent field method. *Journal Chemical Physics*, 59(12):6424, December 1973.
- [61] David S Sholl and Janice A Steckel. *Density Functional Theory, a practical introduction*. Wiley, 2009.
- [62] P Hohenberg and W Khon. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [63] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133, 1965.
- [64] J P Perdew and Y Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45:13244–13249, 1992.
- [65] G P Srivastava. Broyden’s method for self-consistent field convergence acceleration. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 17:L317–L321, 1984.
- [66] D Raczkowski, A Canning, and L W Wang. Thomas-fermi charge mixing for obtaining self-consistency in density functional calculations. *Physical Review B*, 64:121101, 2001.
- [67] G Kresse and J Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54:11169, 1996.
- [68] E Lorch. Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses. *Journal Physical Chemical*, pages 229–237, 1969.
- [69] C K Loong, P Vashishta, R K Kalia, and I Ebbsjö. Crystal structure and phonon density of states of high-temperature ceramic silicon nitride. *European Physical Letters*, 31(4):201–206, August 1995.

- [70] R G Della Valle and H C Andersen. Molecular dynamics simulation of silica liquid and glass. *Journal Chemical Physics*, 97:2682–2689, 1992.
- [71] W Jin, R K Kalia, P Vashishta, and J P Rino. Structural transformation in densified glass: A molecular dynamics study. *Physical Review B*, 50:118–131, 1994.
- [72] M. Micoulaut, Y. Guissani, and B. Guillot. Simulated structural and thermal properties of glassy and liquid germania. *Physical Review E*, 73:031504–1031504–11, 2006.
- [73] K Refson. Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computer. *Computer Physics Communication*, 126:310–329, 2000.
- [74] R D Oeffner and S R Elliott. Interatomic potential for germanium dioxide empirically fitted to an *ab initio* energy surface. *Physical Review B*, 58(22):14791–14803, December 1998. Germanium potential.
- [75] G Gutiérrez and J Rogan. Structure of liquid  $\text{geo}_2$  from computer simulation model. *Physical Review E*, 69:031201–1–031201–8, 2004. germania, structure, liquid.
- [76] P Salmon, A Barnes, R Martin, and G Cuello. Structure of glassy  $\text{geo}_2$ . *Journal Physics: Condensed Matter*, 19:22pp, 2007.
- [77] C E Stone, A C Hannon, T Ishihara, N Kitamura, Y Shirakawa, R N Sinclair, N Umesaki, and A C Wright. The structure of pressure-compacted vitreous germania. *Journal Non Crystalline Solids*, pages 769–775, 2001.



- [78] David L. Price, Marie-Louise Saboungi, and Adrian C. Barnes. Structure of vitreous germania. *Physical Review Letters*, 81(15):3207–3210, October 1998. Germanium.
- [79] L Giacomazzi, P Umari, and A Pasquarello and. Vibrational spectra of vitreous germania from first-principles. *Physical Review B*, 74:155208–155223, 2006.
- [80] S Sampath, C J Benmore, K M Lantzky, J Neuefeind, K Leinenweber, D L Price, and J L Yarger. Intermediate-range order in permanently densified  $\text{geo}_2$  glass. *Physical Review Letters*, 90(11):115502, March 2003.
- [81] P Vashishta, R K Kalia, J P Rino, and I Ebbsjö. Interaction potential for  $\text{siO}_2$ : A molecular-dynamics study of structural correlations. *Physical Review B*, 41:12197–12209, 1990.
- [82] O Pilla, A Fontana, S Caponi, F Rossi, G Viliani, M A Gonzalez, E Fabiani, and C P E Varsamis. Vibrational dynamic of 'strong' glasses: the case of v- $\text{siO}_2$  and v- $\text{geo}_2$ . *JNCS*, 322:53–57, 2003. germania, silica, vitreous.
- [83] L Giacomazzi, P Umari, and A Pasquarello. Medium-range structural properties of vitreous germania obtained through first-principles analysis of vibrational spectra. *Physical Review Letters*, 95:075505–075508, 2005.
- [84] R J Bell. The dynamics of disordered lattices. *Rep. Prog. Phys.*, 35:1315–1409, 1972.
- [85] V P Prakapenka, G Shen, L S Dubrovinsky, M L Rivers, and S R Sutton. High pressure induced phase transformation of  $\text{siO}_2$  and  $\text{geo}_2$ : difference and similarity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65:1537–1545, March 2004. germania, silica, high pressure.

- [86] M W Barsoum and T El-Raghy. The max phases: Unique new carbide and nitride materials. *AmScien*, 89:334–343, July-August 2001.
- [87] G Hug, M Jaouen, and M Barsoum. X-ray absorption spectroscopy, eels, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of  $\text{ti}_2\text{alc}$ ,  $\text{ti}_2\text{aln}$ ,  $\text{nb}_2\text{alc}$ , and  $(\text{ti}_{0.5}\text{nb}_{0.5})_2\text{alc}$ . *Physical Review B*, 71:024105–024117, January 2005.
- [88] A Bouhemadou. Structural electronic and elastic properties of max phases  $\text{m}_2\text{gan}$  ( $\text{m}=\text{ti}$ ,  $\text{v}$  and  $\text{cr}$ ). *Solid State Sciences*, 12:1875–1881, August 2009.
- [89] F D Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30:244–247, July 1944.
- [90] S Saxena. Colaboración directa con cesmec (center for the study of matter at extreme conditions). *CESMEC*, 2000.
- [91] J Y Wang and Y C Zhou. Polymorphism of  $\text{ti}_3\text{sic}_2$  ceramic: First-principles investigations. *Physical Review B*, 69:144108–1 144108–13, April 2004.
- [92] M Gamarnik and M Barsoum. Bond lengths in the ternary compounds  $\text{ti}_3\text{sic}_2$ ,  $\text{ti}_2\text{gec}_2$  and  $\text{ti}_2\text{gec}$ . *Journal of Materials Science*, 34:169–174, 1999.
- [93] J Warner, S Patil, S Khare, and K Masiulaniec. Ab initio calculations for properties of max phases  $\text{ti}_2\text{tlc}$ ,  $\text{zr}_2\text{tlc}$ , and  $\text{hf}_2\text{tlc}$ . *Applied Physics Letters*, 89:101911, March 2006.