

Tesis de Posgrado

Simulación por computadora de defectos puntuales en Fe, Mo y Cr

Simonelli, Gabriela

1998

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

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

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

Cita tipo APA:

Simonelli, Gabriela. (1998). Simulación por computadora de defectos puntuales en Fe, Mo y Cr. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3075_Simonelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Simonelli, Gabriela. "Simulación por computadora de defectos puntuales en Fe, Mo y Cr". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3075_Simonelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Simulación por computadora de defectos
puntuales en Fe, Mo y Cr**

por

Gabriela Simonelli

Director

Dr. Eduardo J. Savino

Codirector

Dr. Roberto C. Pasianot

U. A. Materiales, CAC, CNEA - Inst. Física, FCEyT, U.N.T

Trabajo de Tesis para optar por el Título de Doctor en Ciencias Físicas

1998

Nº 3 07.54

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Physics Department

**Computer simulation of point defects
in Fe, Mo and Cr**

by

Gabriela Simonelli

Director

Dr. Eduardo J. Savino

Codirector

Dr. Roberto C. Pasianot

Materials Department, CAC, CNEA - Physics Inst., FCEyT, U.N.T

Ph. D Thesis

1998

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este Trabajo de Tesis.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores: al Dr. Eduardo J. Savino por su guía y enseñanzas y al Dr. Roberto Pasianot por su disposición y ayuda permanentes.

Agradezco el apoyo brindado por la Unidad de Actividad Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por el CONICET y por el Instituto de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán.

También quiero agradecer a mis ex-compañeros del grupo Teórico de la CNEA por las atenciones recibidas durante todos estos años y a mis compañeros del Laboratorio de Física del Sólido del IFUNT por recibirme tan cálidamente.

Y a Nicolás y a todos los que de alguna manera han colaborado para que este trabajo fuera posible.

Índice

Resumen	i
Abstract	ii
Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Fundamentos teóricos	5
2.1 Interacciones en sólidos.....	5
2.1.1 Conceptos generales.....	5
2.1.2 Potenciales interatómicos utilizados en simulación de defectos por computadora en metales.....	8
2.1.3 Modelo de potencial de pares.....	9
2.1.4 Modelo de funcional de pares: potenciales de muchos cuerpos del "tipo Átomo Embebido".....	11
2.1.5 Modelos que incluyen interacciones angulares.....	14
2.2 Técnicas de cálculo de propiedades de defectos puntuales.....	15
2.2.1 Defecto puntual en un continuo elástico isótropo.....	16
2.2.2 Método de la función de Green y conceptos relacionados.....	18
2.2.3 Simulación de defectos por computadora: método de relajación estática.....	22
2.3 Propiedades dinámicas de defectos.....	25
2.3.1 Conceptos generales.....	25
2.3.2 Vibraciones de la red con un defecto puntual.....	28
2.4 Teoría de la difusión atómica.....	30
2.4.1 La difusión como proceso aleatorio.....	30
2.4.2 Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura.....	34
2.4.3 Difusión a través de un mecanismo de vacancias.....	40
2.4.4 Efecto isotópico.....	42
Capítulo 3: Ajuste de potenciales	44
3.1 Modelo de Defecto Embebido: energía y fuerzas.....	44
3.2 Ajuste de potenciales ED y EAM a metales de estructura bcc.....	48
3.3 Formas analíticas de los potenciales.....	53
3.4 Propiedades de Fe, Mo y Cr.....	55
3.5 Potenciales para Fe, Mo y Cr.....	57
3.6 Síntesis y conclusiones.....	65

Capítulo 4: Dinámica de la red perfecta	66
4.1 Método de cálculo.....	66
4.2 Resultados obtenidos.....	67
4.3 Limitaciones de los modelos.....	71
4.4 Discusión.....	73
4.5 Síntesis y conclusiones.....	75
Capítulo 5: Propiedades estáticas de la vacancia	76
5.1 Distorsión de la red.....	76
5.2 Energía de formación.....	79
5.3 Volumen de relajación.....	83
5.3.1 Extensión del núcleo del defecto.....	84
5.3.2 Fuerzas debidas a una vacancia no relajada.....	87
5.3.3 Cálculo de $\Delta V/\Omega$ a través de las tensiones locales.....	92
5.4 Síntesis y conclusiones.....	98
Capítulo 6: Propiedades dinámicas de la vacancia	99
6.1 Energía de migración.....	99
6.1.1 Método de cálculo.....	99
6.1.2 Resultados y discusión.....	100
6.2 Coeficiente de difusión, entropías de formación y migración, efecto isotópico.....	105
6.2.1 Método de cálculo.....	105
6.2.2 Resultados y discusión.....	110
6.3 Síntesis y conclusiones.....	120
Capítulo 7: Propiedades de intersticiales	121
7.1 Energía de formación y tensor dipolar. Análisis de estabilidad.....	121
7.1.1 Método de cálculo.....	121
7.1.2 Resultados y discusión.....	124
7.2 Características estáticas del dumbbell $\langle 110 \rangle$ en Fe según el potencial utilizado.....	134
7.2.1 Desplazamientos.....	136
7.2.2 Energía de formación y tensor dipolar. Comparación con otros potenciales.....	138
7.2.3 Extensión del núcleo del defecto.....	140
7.2.4 Fuerzas de Kanzaki.....	141
7.3 Migración de intersticiales.....	147
7.3.1 Método de cálculo.....	148
7.3.2 Resultados.....	149
7.3.3 Discusión.....	156

7.4 Síntesis y conclusiones.....	159
Capítulo 8: Conclusiones.....	161
8.1 Potenciales interatómicos.....	161
8.2 Métodos de evaluación de propiedades de defectos.....	162
8.3 Resultados en Fe.....	162
8.4 Resultados en Mo.....	163
8.5 Resultados en Cr.....	164
8.6 Trabajos futuros.....	164
Apéndice 1 Cálculo de energías y fuerzas con borde rígido.....	166
Apéndice 2 Método de los gradientes conjugados.....	169
Apéndice 3 Matriz de constantes de fuerza del modelo ED: red perfecta.....	171
Apéndice 4 Expresiones analíticas de las frecuencias fonónicas.....	173
Apéndice 5 Correcciones a los potenciales de la literatura utilizados.....	179
Referencias.....	180

Resumen

Se estudian propiedades estáticas y dinámicas de defectos puntuales en metales de transición de estructura bcc, en particular, hierro, molibdeno y cromo. La técnica empleada es la de simulación por computadora utilizando potenciales semi-empíricos. Los modelos de potenciales utilizados son el Método de Átomo Embebido (EAM), ampliamente conocido en la literatura, y el modelo de Defecto Embebido (ED), extensión del primero que incorpora una descripción de interacciones angulares. A diferencia del EAM, el modelo ED, desarrollado en nuestro grupo de trabajo, permite reproducir correctamente el comportamiento elástico de materiales como el Cr con presión de Cauchy, $P_C = (c_{12} - c_{44}) / 2$, negativa .

Se construyen potenciales EAM y ED para Fe y Mo, y ED para Cr. Estos potenciales son utilizados para estudiar propiedades dinámicas de la red perfecta, propiedades estáticas de la vacancia, difusión a través de un mecanismo de vacancias y propiedades de configuraciones de autointersticiales.

El esquema de construcción de los potenciales es similar en los tres metales estudiados y los datos experimentales ajustados son los mismos. Se desarrollan métodos para analizar las diferencias obtenidas con los dos modelos de potencial utilizados para Fe y Mo y para interpretar los resultados de Cr. Esto permite evaluar las contribuciones de los términos angulares a las propiedades calculadas y comparar nuestros resultados con datos experimentales y cálculos realizados en la literatura.

El estudio de propiedades de defectos en Cr es especialmente interesante, por ejemplo, se desconoce el mecanismo responsable de la difusión en el mismo. En este trabajo se obtiene un volumen de relajación de la vacancia positivo en este metal, resultado que mostramos es consistente con el hecho experimental $P_C < 0$. Otras propiedades calculadas no presentan diferencias cualitativas entre Fe, Mo y Cr.

El proceso de migración de autointersticiales en Fe y Mo es otro tema en discusión en la literatura. Se encuentra aquí que para los tres metales estudiados el salto favorecido para la migración de la configuración estable, dumbbell $\langle 110 \rangle$, involucra traslación y rotación. En Fe, se obtiene un buen acuerdo de la energía de migración calculada con el valor experimental.

Palabras clave: simulación por computadora, potenciales empíricos, Fe, Mo, Cr, fonones, defectos puntuales, difusión, migración de defectos

Abstract

Static and dynamical properties of point defects in bcc transition metals, in particular, iron, molybdenum and chromium, are studied. The computer simulation technique with semi-empirical potentials is employed. The potential models used are the Embedded Atom Method (EAM), well known in the literature, and the Embedded Defect (ED). The latter is an extension of the EAM that includes a description of angular interactions. Unlike the EAM, the ED model, developed in our workgroup, can reproduce correctly the elastic behavior of materials having a negative Cauchy pressure, $P_C = (c_{12} - c_{44}) / 2$, such as Cr.

EAM and ED potentials for Fe and Mo, and an ED potential for Cr are constructed. These potentials are used to study perfect lattice dynamical properties, vacancy static properties, vacancy diffusion and properties of self-interstitials configurations.

The construction scheme of the potentials is similar for the three metals studied and the experimental data fitted are the same. Methods are developed in order to analyze the differences between the two models used in Fe and Mo and to explain the results in Cr. All this enables to evaluate the contributions of the angular terms to the properties calculated and to compare our results with experimental ones and calculations performed in the literature.

The study of defect properties in Cr is specially interesting because the mechanism responsible for self-diffusion in this metal is not yet determined. In this work, a positive vacancy relaxation volume is obtained for this metal and the consistency of this result with the experimental $P_C < 0$ is shown. Other properties studied do not present qualitative differences in the results between Fe, Mo y Cr.

The migration process of self-interstitials in Fe and Mo is another open discussion in the literature. We found here that for the three metals studied, the favored jump for the migration of the dumbbell $\langle 110 \rangle$ stable configuration, involves both rotation and translation. In Fe, a good agreement is obtained between the calculated migration energy and the experimental value.

Keywords: *computer simulation, empirical potentials, Fe, Mo, Cr, phonons, point defects, diffusion, defect migration*

Capítulo 1

Introducción

Un sólido cristalino ideal consiste en un arreglo periódico e infinito de átomos, mientras que un sólido real es de tamaño limitado y su periodicidad se ve perturbada por la presencia de defectos.

Los defectos cristalinos más comunes son los defectos atómicos o puntuales (vacancia, aglomerados de vacancias, intersticiales, impurezas) y el conocimiento de sus propiedades tiene gran interés en diversos campos de la Física y la Ciencia de Materiales: son los responsables del transporte de masa, influyen sobre la resistividad eléctrica de los metales y, a través de la interacción con defectos más extendidos, modifican las propiedades mecánicas de los materiales. Vacancias y autointersticiales se forman en grandes cantidades bajo irradiación.

Los estudios experimentales de defectos en cristales son delicados, a menudo debido a la dificultad para obtener muestras de la pureza deseada, o por la incerteza existente al atribuir cierta observación a un determinado tipo de defecto. La simulación por computadora puede contribuir a analizar la validez de los resultados experimentales y aportar datos complementarios a los mismos, por lo que resulta una herramienta muy importante en este campo.

A pesar de que se ha dedicado mucho esfuerzo al estudio de defectos puntuales en metales [1], todavía hay cuestiones básicas que no han sido resueltas. Por ejemplo, en muchos materiales de interés no hay suficiente información sobre el comportamiento de defectos tan simples como la vacancia [2] y aún no está esclarecido el mecanismo responsable de la difusión en Cr, para el que las mediciones experimentales muestran diferencias significativas respecto de las realizadas en otros metales de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) [3-6]. Otro tema en discusión es la identidad de los defectos responsables de las etapas I_E y III de los espectros de recuperación de materiales irradiados a bajas temperaturas. El modelo de un intersticial (OIM) [7] supone que existe una única configuración intersticial estable y asigna la etapa I_E a la migración de esta configuración y a la etapa III, a la migración de la vacancia. Por el contrario, el modelo de dos intersticiales (TIM)[8] supone la existencia de dos configuraciones intersticiales en el material, una estable y otra metaestable. Asigna la etapa I_E a la migración de la configuración metaestable

y la etapa III a la de la configuración estable. La migración de la vacancia se produciría entonces en la etapa IV. El modelo de un intersticial es el que tiene mayor aceptación en la actualidad [6], si bien la discusión no está cerrada [9]. Evidentemente, los dos modelos predicen diferentes propiedades de los defectos involucrados, entre ellas, la energía de migración de la vacancia.

Desde el punto de vista de la teoría, la mecánica del continuo puede ser utilizada para estudiar la respuesta del material con defectos frente a sollicitaciones externas o interacciones entre defectos, siempre que se analicen regiones lejanas a los mismos y se conozcan los parámetros que los caracterizan. Estos parámetros, a su vez, deben obtenerse a través de mediciones experimentales o cálculos a nivel atómico.

La técnica de simulación por computadora puede determinar con precisión la configuración atómica alrededor del defecto. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las simulaciones se realizan utilizando modelos de potenciales semi-empíricos. Dichos potenciales no se basan en un cálculo explícito de las interacciones electrónicas sino que son formas de interacción propuestas que se valen de parámetros ajustables a datos experimentales y representan de manera sencilla a las interacciones en el cristal. Esto último es esencial en la simulación de defectos ya que la perturbación que introduce el defecto en la red involucra una gran cantidad de átomos, haciendo al sistema intratable desde primeros principios. Como consecuencia, la limitación de la técnica está determinada por la capacidad de los potenciales utilizados para predecir propiedades a las que no fueron ajustados.

A partir de mediados de la década de 1980, los potenciales de pares, usados casi con exclusividad hasta entonces, fueron reemplazados por dos modelos sencillos de interacción de muchos cuerpos, esencialmente equivalentes, que denominamos conjuntamente potenciales del tipo "Método de Átomo Embebido" (EAM) [10,11]. El modelo EAM retiene la velocidad computacional de los potenciales de pares y resuelve algunas de sus inconsistencias, pero no puede describir interacciones angulares. Una dependencia angular de las interacciones podría ser importante en los metales de transición debido a la direccionalidad de los orbitales *d*. Esto se manifiesta por ejemplo, en el comportamiento elástico del Cr, cuya presión de Cauchy ($P_c = (c_{12} - c_{44}) / 2$) es negativa y no puede ser reproducida por potenciales del tipo EAM.

Se han desarrollado varios modelos de potenciales que incluyen interacciones angulares [12-15]. En particular, Pasianot, Farkas y Savino [15] dedujeron los potenciales del tipo "Defecto Embebido" (ED) para metales de transición de estructura bcc. En el modelo ED las interacciones se expresan de manera similar al modelo EAM pero se agrega un término de muchos cuerpos que representa a las interacciones angulares de manera global, lo que permite reproducir el comportamiento elástico de los materiales con $P_c < 0$.

En este trabajo se utilizan los modelos EAM y ED para estudiar propiedades de defectos puntuales en metales de transición de estructura bcc. Esto tiene especial interés en el caso del Cr, tanto por su comportamiento experimental diferente a otros metales de estructura bcc, como por la dificultad de desarrollar un potencial que lo represente adecuadamente.

Debido a que el modelo ED no ha sido utilizado con anterioridad, sus predicciones deben analizarse con especial cuidado. Salvo para Cr, para el que no se puede ajustar un potencial EAM, se han construido y utilizado potenciales EAM y ED para Fe y Mo, metales de interés tecnológico, con $P_c > 0$ y pertenecientes a la misma fila y columna, respectivamente, que el Cr. Los datos experimentales sobre defectos en Fe son relativamente abundantes pero presentan gran dispersión. Las mediciones en Mo también abundan y, en general, no presentan dispersión, si bien hay características de los defectos que aún no han sido claramente determinadas [16,17]. Por el contrario, la alta temperatura de fusión del Cr y la dificultad para obtener muestras puras de este material hacen que los datos sobre defectos en Cr sean muy escasos. En cuanto a estudios teóricos, tanto Fe como Mo han sido representados por potenciales semi-empíricos de manera parcialmente satisfactoria [18-22], mientras que no se tiene conocimiento de cálculos realizados en Cr con potenciales que reproduzcan su $P_c < 0$. En este trabajo, el esquema de construcción de potenciales interatómicos es idéntico en los tres metales y los datos experimentales ajustados son los mismos. De esta manera se pueden evaluar las contribuciones de los términos angulares a las propiedades calculadas y comparar con resultados experimentales, modelos y simulaciones de la literatura. Los resultados aquí obtenidos no sólo tienen interés en función del Cr sino que contribuyen con aportes a la determinación de las limitaciones de los potenciales utilizados para reproducir propiedades de los materiales, a métodos de evaluación de configuraciones de defectos y a discusiones abiertas sobre propiedades de defectos en metales de transición de estructura bcc.

En el Capítulo 2 se dan los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo del trabajo: conceptos sobre potenciales interatómicos, técnicas de cálculo de propiedades de defectos puntuales (incluyendo la de simulación por computadora) y teoría de la difusión atómica. El lector conocedor de estos temas puede comenzar la lectura de la Tesis en el Capítulo 3 y volver al Capítulo 2 solamente cuando lo crea necesario. En el Capítulo 3 se describen los modelos de potencial empleados, se desarrolla el método de ajuste de los mismos a datos experimentales y se presentan los potenciales para Fe, Mo y Cr utilizados en este trabajo. En el Capítulo 4 se calcula la relación de dispersión de fonones para Fe, Mo y Cr, evaluando las predicciones que realizan los potenciales sobre una propiedad de red perfecta a la que no fueron ajustados y se analiza la factibilidad de incorporar datos experimentales de fonones en el ajuste. En el Capítulo 5 se calculan propiedades estáticas de la vacancia y se desarrollan métodos para analizar las diferencias obtenidas con los dos modelos de potencial utilizados para Fe y Mo y para interpretar los resultados de Cr. En el Capítulo 6 se estudia la difusión por un mecanismo de vacancias en

los tres metales: se calculan energías de activación, factores preexponenciales e isotópicos y se comparan con datos experimentales. En el Capítulo 7 se estudian propiedades estáticas de configuraciones de autointersticiales y se analizan diferentes geometrías de salto para la migración de la configuración estable. Las conclusiones del trabajo se presentan en el Capítulo 8.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

En este Capítulo expondremos brevemente algunos conceptos fundamentales para el desarrollo del presente trabajo. Comenzaremos con una descripción general de las interacciones en sólidos y de los potenciales interatómicos usualmente utilizados en la simulación de defectos por computadora en metales (sec.2.1). Luego describiremos las técnicas empleadas para el cálculo de propiedades estáticas de defectos (sec.2.2), nos referiremos a las propiedades dinámicas de la red perfecta y de la red con defectos (sec.2.3), y por último, repasaremos los puntos esenciales de la teoría de difusión atómica (sec.2.4).

2.1 Interacciones en sólidos

2.1.1 Conceptos generales

El Hamiltoniano completo de un sólido, constituido por un conjunto de iones y electrones, está dado por la suma de las energías cinéticas de todas las partículas y sus energías de interacción [23]

$$H_{sol} = \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k} + V_{kk}(\mathbf{R}) + \sum_e \frac{P_e^2}{2m_e} + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{ke}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad , \quad (2.1)$$

donde el índice k se refiere a los iones, considerados como los núcleos atómicos junto con los electrones de las capas más internas y el índice e se refiere a los electrones. En la ec.(2.1) M_k , m_e , P_k , y P_e son las masas e impulsos de iones y electrones, respectivamente, $\mathbf{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{n_k})$ es el vector posición de todos los iones y $\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_e})$, el correspondiente a los electrones. V_{kk} , V_{ke} y V_{ee} son, respectivamente, las interacciones ión-ión, ión-electrón y electrón-electrón. Esta última es una repulsión coulombiana, es decir,

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j'} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} \quad (2.2)$$

Resolver exactamente el sistema de la ec.(2.1), con iones y electrones interactuantes, no es posible. Por lo tanto, se deben aproximar algunas interacciones para transformarlo en un sistema resoluble.

El punto de partida para las sucesivas simplificaciones es la aproximación adiabática o de Born-Openheimer [23,24] que desacopla el sistema de iones del de electrones suponiendo que, debido a la mayor movilidad de los electrones ($m_e \ll M_k$), éstos se encuentran en equilibrio para cada posición instantánea de los iones. De esta manera, la energía del sistema de electrones puede calcularse tomando las posiciones de los iones como parámetros y ya no como variables. Entonces, denominando

$$H_{el} = \sum_e \frac{P_e^2}{2m_e} + V_{ee} + V_{ke} \quad (2.3)$$

se pueden encontrar funciones de onda $\varphi(\mathbf{r})$ que dependen únicamente de las coordenadas de los electrones, tales que

$$H_{el}^R \varphi^R(\mathbf{r}) = E_{el}^R \varphi^R(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.4)$$

donde se incluye el supra índice \mathbf{R} para explicitar que la ec.(2.4) tiene a las posiciones \mathbf{R} de los iones como parámetros. Proponiendo como autofunción de la energía total del sistema, ec.(2.1), una función de onda que dependa separadamente de las posiciones de los electrones y de los iones, $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{R})$ y despreciando la interacción entre los electrones y las vibraciones de la red de iones, encontramos que $\psi(\mathbf{R})$ debe ser solución de

$$\left[\sum_e \frac{P_e^2}{2M_k} + V_{kk}(\mathbf{R}) + E_{el}^R \right] \psi(\mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

Esta última ecuación describe el comportamiento de los iones teniendo en cuenta la interacción con los electrones, donde E_{el}^R pasa a formar parte de la energía potencial de los primeros, $E_p(\mathbf{R}) = V_{kk}(\mathbf{R}) + E_{el}^R$. Las soluciones de la ec.(2.1) son entonces las autofunciones $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{R})$, con autoenergía E .

Para el estudio de propiedades en sistemas en los que los iones no se desplazan y contribuyen de manera constante a la energía total, alcanza con resolver la ec.(2.4). Observamos

que dicha resolución no es trivial debido a que la interacción coulombiana V_{ee} acopla a los electrones entre sí. Las aproximaciones que se realizan para simplificar el problema dan origen a los diversos métodos de cálculos de propiedades electrónicas, ver por ejemplo [23,25].

Por el contrario, si interesa el comportamiento de los iones, debe utilizarse la ec.(2.5). Para resolverla exactamente debería conocerse E_{el}^R en todo el espacio de configuraciones, lo que resulta imposible de realizar y se recurre a la parametrización de E_{el}^R . En este sentido, es interesante mencionar que según la teoría de pseudo-potenciales [26], aplicable en principio a metales simples, en los que los electrones de conducción están casi libres, la contribución de los electrones a la energía se puede expresar como una suma de interacciones de pares de iones más un término que depende de la densidad electrónica o del volumen atómico medio Ω ,

$$E_{el}^R = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V(R_{ij}) + U(\Omega) \quad , \quad (2.6)$$

donde $V(R_{ij})$ depende de la distancia R_{ij} entre los átomos i y j y de Ω . Por otro lado, en los metales, la contribución más importante a la interacción entre iones V_{kk} es la interacción coulombiana, también de pares, por lo que la energía potencial total $E_p(\mathbf{R})$ también se puede expresar de la forma (2.6) si se interpreta a $V(R_{ij})$ como la suma de la contribución de los electrones y de la interacción coulombiana de los iones.

El estudio de defectos en cristales es un ejemplo en el que interesa la relajación de una gran cantidad de átomos y en el que se debe parametrizar la ec.(2.5) para calcular de manera sencilla la energía del sistema. Como alternativa a los potenciales derivados de cálculos cuánticos, se puede proponer una representación analítica de las interacciones que contenga un número adecuado de parámetros ajustables a resultados experimentales. Se obtienen así potenciales semi-empíricos o empíricos, según si la forma analítica propuesta tiene algún fundamento físico o son simplemente formas funcionales ajustadas a datos de la experiencia, respectivamente [27]. Los potenciales utilizados en la actualidad nunca son totalmente empíricos y por lo tanto, en adelante, llamaremos potenciales semi-empíricos a los que se valen de ajustes a los experimentos.

Los potenciales interatómicos permiten una gran rapidez en los cálculos, necesaria para abordar problemas que involucran una gran cantidad de átomos. Actualmente, utilizando potenciales sencillos, se pueden tratar sistemas del orden de 10^6 átomos y si bien la capacidad de cálculo crece constantemente, aún sería necesario un avance cualitativo de la misma para poder tratar problemas de semejante magnitud desde primeros principios. Por otro lado, los potenciales semi-empíricos manejan un número restringido de variables, brindando la posibilidad de analizar la dependencia de los resultados con los valores de los parámetros de los potenciales.

2.1.2 Potenciales interatómicos utilizados en simulación de defectos por computadora en metales.

Carlsson [28] clasifica los potenciales interatómicos utilizados para describir las interacciones en metales según las aproximaciones que los originan y que dan como resultado diferentes dependencias analíticas de los mismos:

i) Si las interacciones entre iones y electrones son suficientemente débiles como para ser tratadas perturbativamente, se pueden derivar *potenciales* de pares o de orden superior (si contienen términos de interacción entre más de dos cuerpos), como los pseudo-potenciales mencionados anteriormente. La complejidad de los potenciales obtenidos depende del grado de acoplamiento entre iones y electrones y de la exactitud con que se representen estas interacciones.

ii) Si se considera que la densidad de estados electrónica es "suave", se desprecian los efectos de su estructura fina y se derivan lo que Carlsson denomina *funcionales* de pares o de orden superior. El orden de dichos funcionales depende de la precisión con que se describa la estructura de la densidad de estados. Más adelante veremos que la derivación de funcionales puede tener otro fundamento físico [10].

Como mostraremos en las secciones siguientes, la representación de las interacciones en términos de *potenciales* es adecuada para tratar problemas donde no hay grandes variaciones de densidad atómica o electrónica, como cálculos de espectros de fonones o energías estructurales. Por el contrario, el rango de aplicación de los *funcionales* es complementario al de los potenciales, pudiendo ser utilizados en problemas que involucran densidades no uniformes (superficies, defectos, etc.).

La aproximación más frecuentemente utilizada tanto para los potenciales como para los funcionales es la de incluir únicamente los términos de interacción entre pares de átomos. Desde el punto de vista de *i)* esto significa despreciar cualquier tipo de interacción angular entre iones y, desde *ii)*, implica tener en cuenta únicamente el ancho de la densidad de estados, dando origen a una descripción de interacciones centrales. Si bien estas aproximaciones son en general adecuadas para los metales de estructura compacta, deben analizarse con cuidado al aplicarlas a metales de transición de estructura bcc. En estos últimos la presencia de electrones *d* produce a) interacciones no despreciables entre iones y electrones y, b) estructura fina en la densidad de estados [28].

2.1.3. Modelo de potencial de pares

Existen dos categorías de potenciales de pares que difieren en su contribución a la energía total del sistema: potenciales que determinan completamente la energía y potenciales que únicamente describen variaciones de la energía para diferentes configuraciones, a densidad atómica o electrónica constante, ver por ejemplo [29]. Los potenciales del primer tipo son adecuados para la representación de sistemas en los que dominan las interacciones directas entre átomos o moléculas, mientras que los segundos pueden representar las interacciones en sistemas metálicos, ya sean pseudo-potenciales derivados de primeros principios o potenciales semi-empíricos. En ambos casos, la energía potencial de un sistema de N partículas de una única especie atómica se expresa

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N V(R_{ij}) + U(\Omega) \quad , \quad (2.7)$$

donde $V(R_{ij})$ depende de la distancia R_{ij} entre los átomos i y j ; $U = 0$ para los potenciales de la primera categoría, mientras que U depende de la densidad electrónica o el volumen atómico medio Ω para los de la segunda categoría. Recordamos que para el caso $U \neq 0$, $V(R_{ij})$ puede depender de Ω .

En general, para representar adecuadamente a los sólidos reales, los potenciales deben cumplir como mínimo, condiciones de *equilibrio y estabilidad* [30]. La condición de equilibrio impone que se anulen las fuerzas sobre cada átomo y las tensiones sobre la celdilla elemental. La estabilidad requiere que los módulos elásticos sean positivos. Por otro lado, para el estudio de defectos es importante que los potenciales reproduzcan el comportamiento elástico del material.

Si se desarrolla la energía respecto del pequeño tensor de deformaciones homogéneo $\epsilon_{\alpha\beta}$ el término lineal del desarrollo representa el tensor de tensiones $\sigma_{\alpha\beta}$ y el término cuadrático determina el tensor de constantes elásticas. Para la energía del sistema expresada según la ec.(2.7), $\sigma_{\alpha\beta}$ resulta

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\Omega N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V'(R_{ij}) \frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta}{R_{ij}} + \frac{dU}{d\Omega} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.8)$$

donde $V'(R_{ij}) = dV(R_{ij})/dR_{ij}$ y R_{ij}^α es la componente α del vector \vec{R}_{ij} que apunta desde el átomo i hacia el átomo j . La componente hidrostática de este tensor representa la presión y es la única componente no nula para simetría cúbica. Sin embargo, la condición de equilibrio impone $\sigma_{\alpha\beta} = 0 \quad \forall \alpha, \beta$. Observamos en la ecuación anterior que los potenciales de pares con $U = 0$ mantienen por sí solos a la red en equilibrio, por lo que se denominan *potenciales de equilibrio*.

Por el contrario, si $U \neq 0$, el término de interacción de pares representa a una red sometida a una compresión uniforme $p = dU / d\Omega$ y se denomina *potencial de no equilibrio*.

Si se analiza el término cuadrático de la expansión de la energía en $\epsilon_{\alpha\beta}$ para redes cúbicas en equilibrio, se encuentra que

$$c_{12} - c_{44} = 2 \frac{dU}{d\Omega} + \Omega \frac{d^2U}{d\Omega^2} \quad (2.9)$$

Resulta evidente que para los potenciales de equilibrio se verifica la llamada relación de Cauchy, $c_{12} = c_{44}$ [30]. Esta relación es satisfecha aproximadamente en sólidos de van der Waals y en algunos cristales iónicos pero nunca se satisface en los metales [29]. En particular, en metales de transición, c_{12} difiere de c_{44} en alrededor de un 30%. Como consecuencia, los potenciales de pares de equilibrio no pueden describir adecuadamente el comportamiento elástico de estos materiales. Esto representa un gran inconveniente para utilizarlos en el estudio de defectos en metales debido a que las propiedades de los defectos en regiones lejanas a los mismos están determinadas por el comportamiento elástico del material, ver por ejemplo [31]. Por otro lado, los potenciales de no equilibrio pueden reproducir $c_{12} \neq c_{44}$, pero no son adecuados para tratar sistemas en los que se producen variaciones locales significativas de la densidad electrónica o atómica debido a su dependencia con Ω .

Notamos en la ec.(2.9) que en una primera aproximación, $dU / d\Omega \sim (c_{12} - c_{44}) / 2$, por lo que la presión a la que se encuentra sometido un material representado por potenciales de no equilibrio es la presión de Cauchy. La P_C es positiva en los metales cúbicos, excepto en el Cr, lo que trae importantes consecuencias en las propiedades de defectos en este material, como veremos en el desarrollo de este trabajo.

Otra limitación de los potenciales de pares con respecto a su utilización en el estudio de defectos en cristales es que no pueden ser ajustados simultáneamente a la energía de cohesión, E_{coh} y a la energía de formación de vacancia, E_f^v . Calculando la E_f^v mediante un modelo que cuenta la cantidad de enlaces rotos al crear una vacancia y trasladar el átomo correspondiente a la superficie del material, se obtiene $E_f^v = E_{coh}$, en ausencia de relajación. La relajación de la red disminuye el valor de E_f^v , pero no lo suficiente como para reproducir el valor experimental, ya que las E_f^v son del orden de $1/2 E_{coh}$ en metales [1].

Debemos mencionar que, si bien los potenciales de pares no permiten reproducir ciertas propiedades como la E_f^v o la relajación de superficies libres [32], han resultado muy útiles en el pasado para el estudio de defectos cristalinos [27,33].

2.1.4 Modelo de funcional de pares: potenciales de muchos cuerpos del "tipo Átomo Embebido"

A principios de la década del 80 surgieron varios métodos para representar las interacciones en metales que superan algunos inconvenientes de los potenciales de pares y que proponen descripciones similares de la energía del sistema. En todos los casos, la energía configuracional se expresa como un término de interacciones de pares y otro término que es una función de una cantidad intermedia, dada esta última por una suma de términos de pares. Para un sistema con una única especie atómica resulta [10,11]

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N V(R_{ij}) + \sum_i^N F(\rho_i) \quad , \quad (2.10)$$

donde el primer término es una interacción de pares como la de ec.(2.7) y el segundo término introduce una interacción de muchos cuerpos. $F(\rho_i)$ da la dependencia de la energía con las variaciones del parámetro ρ_i , que describe el entorno atómico o electrónico en el sitio i . Esto permite tratar problemas en los que la densidad no es constante. A su vez, ρ_i es calculado como superposición lineal de las contribuciones de los átomos vecinos al sitio,

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \Phi(R_{ij}) \quad (2.11)$$

con Φ una función de densidad atómica o electrónica. El término $F(\rho_i)$, llamado *funcional* de las posiciones atómicas por Carlsson [28], puede ser interpretado como contribución de los electrones de valencia a la energía de cohesión. Notamos que la ec.(2.10) puede relacionarse con la ec.(2.7) si se considera que la interacción de pares en esta última es independiente de Ω y se propone para U una función apropiada de la densidad local.

La justificación para expresar la energía de un sólido como una funcional de pares, ecs. (2.10) y (2.11) viene de dos tratamientos distintos de la energía de enlace debida a los electrones. Por un lado, Finnis y Sinclair (FS)[11] desarrollaron potenciales basados en el modelo de enlaces fuertes (tight-binding), ver por ejemplo [25], para el que la contribución electrónica a la energía de cohesión está dada, en una aproximación de *segundo momento* de la densidad local de estados, por el ancho de esta densidad. Este, a su vez, es proporcional a la raíz cuadrada del número de vecinos del átomo en cuestión. Propusieron entonces, para la forma analítica de $F(\rho_i)$

$$F(\rho_i) = \left[\sum_{j \neq i} \Phi(R_{ij}) \right]^{1/2} = -\gamma \sqrt{\rho_i} \quad , \quad (2.12)$$

siendo γ una constante positiva y ρ_i ajustable a datos experimentales. Incorporaron el término $V(R_{ij})$ de la ec.(2.10) para evitar el colapso de la red. Por otro lado, el Método de Átomo Embebido, debido a Daw y Baskes [10], se basa en conceptos diferentes. Según la Teoría del Funcional Densidad [34] la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ determina unívocamente la energía en un sólido. Si se introduce una impureza, la energía resulta un funcional de la densidad $n(\mathbf{r})$ previa a la introducción de la misma, que depende del tipo y posición de la impureza [35]. Dicho funcional es universal y puede ser calculado desde primeros principios a través de la variación de la energía de un gas de electrones de densidad uniforme cuando se inserta ("embebe") un átomo de determinadas características en el mismo. Las curvas obtenidas en función de $n(\mathbf{r})$ presentan una caída inicial debida a un ensanchamiento de los niveles de la impureza por interacción con el gas de electrones, un mínimo, y un aumento de la energía para grandes densidades, debido a la repulsión de Pauli entre niveles electrónicos [36,37]. Siguiendo esta ideas, Daw y Baskes consideraron a cada átomo del sólido como una impureza dentro del mismo, a la energía total como suma de energías de sitio y a la densidad electrónica como suma de contribuciones de los átomos circundantes, ec.(2.11). De esta manera, obtuvieron una expresión como la ec.(2.10) para la energía del sólido, donde el término de pares tiene en cuenta las variaciones de energía por el movimiento de los iones y $F(\rho_i)$ representa la energía de "embebido" de cada átomo, que se obtiene a través de los cálculos mencionados. Es así como, desde dos puntos de vista diferentes se llega a la misma expresión para la energía, ecs.(2.10) y (2.11), en la que la contribución electrónica a la misma queda determinada por el parámetro ρ que se calcula como contribuciones de pares de átomos. Debido a la similitud de las expresiones obtenidas con los diferentes métodos, en adelante, denominaremos de modo general potenciales del "tipo Átomo Embebido (EAM)" a los que verifiquen las ecs. (2.10) y (2.11).

Con respecto a las condiciones de equilibrio y estabilidad mencionadas en la sec.2.1.2, para los potenciales del tipo EAM resulta:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\Omega N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} [V'(R_{ij}) + 2 F'_0 \Phi'(R_{ij})] \frac{R_j^\alpha R_j^\beta}{R_{ij}}, \quad (2.13)$$

donde $F'_0 = dF/d\rho|_{\rho_0}$ es la derivada de la función $F(\rho)$ en la configuración de red perfecta y, para redes cúbicas,

$$c_{12} - c_{44} = \frac{1}{\Omega} F''_0 \left[\frac{1}{3} \sum_{j \neq i} R_{ij} \Phi'(R_{ij}) \right]^2, \quad (2.14)$$

con $F_0'' = d^2 F / d\rho^2 |_{\rho_0}$.

De la ec.(2.13) concluimos que la condición $\sigma_{\alpha\beta} = 0$ implica que el término $V(R_{ij})$ es por sí solo un potencial de pares de equilibrio si $F_0' = 0$. La ec.(2.14) muestra que un potencial del tipo EAM puede representar metales en los que $c_{12} \neq c_{44}$ y que la $P_C = (c_{12} - c_{44}) / 2$ está relacionada con la curvatura de la función $F(\rho)$. Sin embargo, debemos notar que, tanto de la expresión (2.12) como de la que se obtiene de los cálculos de la energía de embebido [36,37], $F(\rho)$ debe tener curvatura positiva en todo el rango de valores del parámetro ρ para ser aceptable físicamente, por lo que si la P_C es negativa, no se puede construir un potencial del tipo EAM que ajuste todas las constantes elásticas del material. Este es el caso del Cr, entre los metales de estructura cúbica.

Es interesante mencionar que si se expresa la energía E_i asociada a cada sitio i dada por la ec.(2.10) como

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{i'j}^N V(R_{ij}) + F'(\rho_0) \sum_{i'j}^N \Phi(R_{ij}) + \sum_i^N F(\rho_i) - F'(\rho_0) \sum_{i'j}^N \Phi(R_{ij}), \quad (2.15)$$

donde ρ_0 corresponde a un valor de referencia, los dos primeros términos constituyen un *potencial de pares efectivo* V_{ef} [11],

$$V_{ef}(R_{ij}) = V(R_{ij}) + 2 F'(\rho_0) \Phi(R_{ij}), \quad (2.16)$$

que puede variar según la referencia que se tome. Los dos últimos términos de la ec.(2.15) constituyen una función $F^*(\rho) = F(\rho) - F'(\rho_0) \rho$ con derivada primera nula en ρ_0 . Como veremos en el Capítulo 3, el ajuste de potenciales EAM se simplifica si se escogen funciones $V_{ef}(R_{ij})$ y $F^*(\rho)$ tomando como referencia la red perfecta en equilibrio. De esta manera $F^*(\rho_0) = F_0' = 0$ y $V_{ef}(R_{ij})$ resulta un *potencial efectivo de equilibrio*, según la condición impuesta por la ec.(2.13).

Si no hay grandes variaciones de ρ respecto de ρ_0 en el sistema, la aproximación de potencial efectivo da una descripción aceptable de su energía configuracional. Por ejemplo, se espera que para la vacancia los resultados obtenidos con un potencial efectivo para la red perfecta difieran poco de los obtenidos con el potencial completo, ec.(2.10), mientras que para los intersticiales la diferencia puede ser mayor, ya que introducen una mayor perturbación en la red.

Por último, recalamos que los funcionales de pares presentan la ventaja mantener la simplicidad y velocidad de cálculo de los potenciales de pares, logrando una mejor descripción

de los materiales en un rango más amplio de configuraciones que estos últimos. Como mencionáramos, los potenciales del tipo EAM pueden reproducir todas las constantes elásticas del material salvo los casos de presión de Cauchy negativa. Por otro lado, como veremos más adelante (Capítulo 3), pueden ajustar independientemente la E_{coh} y la E_f^v . Sin embargo, al estudiar la dispersión de fonones con potenciales de este tipo (Capítulo 4) encontramos que en ciertos casos, dependiendo de la relación entre las constantes elásticas del material y las frecuencias en puntos de alta simetría, el modelo EAM no puede ajustar estas cantidades simultáneamente.

2.1.5. Modelos que incluyen interacciones angulares.

Las fuerzas interatómicas derivadas de los potenciales de pares y los del tipo EAM son centrales o, dicho de otro modo, estos potenciales no pueden describir interacciones que dependan de los ángulos entre átomos. Esto puede ser un inconveniente para representar materiales de transición de estructura bcc. Ya en 1981, Matthai et al. [38] notaron que algunas propiedades de los metales de transición de estructura bcc no podían explicarse con modelos de fuerzas centrales. Entre estas propiedades mencionaron la desviación del factor de forma de la dispersión de rayos x de los cálculos de átomo libre, la gran dispersión de constantes elásticas y la presión de Cauchy negativa del Cr. Estos autores desarrollaron un modelo de potencial en el que la densidad electrónica está representada a través de cargas puntuales situadas en las posiciones de los iones y en los enlaces entre iones, representando cierto carácter covalente de las uniones. El modelo da origen a términos de interacción entre más de dos cuerpos y si bien fue aplicado al Fe, podría representar al Cr puesto que permite el ajuste de una P_c negativa.

En los últimos años han surgido algunos modelos de potenciales que introducen interacciones angulares con características de *funcionales* de orden superior a las de pares [12-15]. Estos funcionales permiten una mejor descripción del entorno atómico y pueden dar cuenta de cierta dependencia angular de la energía. Sin embargo, a menos que se utilicen órdenes muy altos, no se pueden describir situaciones debidas a detalles finos de la densidad local de estados, como la diferencia de energía entre distintas estructuras. Los *potenciales* que contienen interacciones de más de dos cuerpos también dan cuenta de una dependencia angular de la energía pero siguen teniendo las limitaciones de que sólo son utilizables para configuraciones en las que no hay variaciones bruscas de densidad electrónica o atómica. Tanto para funcionales como para potenciales, en la práctica sólo son manejables los desarrollos hasta tercero y cuarto orden [28].

En particular, en este trabajo utilizamos el potencial del tipo Defecto Embebido (ED), desarrollado por Pasianot, Farkas y Savino [15] que es una extensión simple del modelo EAM en la que los términos de muchos cuerpos se separan en angulares y no angulares, facilitando así

el estudio de los efectos de las interacciones angulares en las propiedades analizadas.

En el modelo ED, que describiremos con detalle en el Capítulo 3, la energía E_i asociada a cada sitio atómico i se expresa

$$E_i = 1/2 \sum_{j \neq i} V(R_{ij}) + F(\rho_i) + G(Y_i) \quad , \quad (2.17)$$

donde término $V(R_{ij})$ es una interacción de pares, $F(\rho_i)$ es un término de muchos cuerpos análogo al de los potenciales del tipo EAM, ec.(2.10) y (2.11) y $G(Y_i)$ es un término propio de este modelo que introduce una dependencia de la energía con los ángulos entre átomos.

2.2 Técnicas de cálculo de propiedades de defectos puntuales

Como primera aproximación, la distorsión de la red inducida por un defecto puntual puede ser calculada utilizando la teoría del continuo elástico como lo hiciera Eshelby en 1956 [39] y que describiremos en la sección 2.2.1, o con el método de la función de Green elástica, ver por ejemplo [31]. El modelo del continuo elástico, ampliamente utilizado en el pasado, resulta simple computacionalmente. Por otro lado, aunque es inadecuado para describir las propiedades estáticas de la red en regiones cercanas al defecto en las que se pone de manifiesto el carácter discreto de la materia [31], predice correctamente el campo de desplazamientos de largo alcance, una vez conocidos los parámetros que caracterizan al defecto. Estos parámetros deben obtenerse de mediciones experimentales o de simulaciones atomísticas.

La naturaleza discreta de la red puede ser tenida en cuenta en el cálculo de propiedades estáticas de defectos utilizando el método debido a Kanzaki [40] o, equivalentemente el método de la función de Green discreta [31], que requiere un menor esfuerzo computacional que el primero y es presentado en la sección 2.2.2. Ambos métodos se basan en una aproximación armónica de las interacciones, si bien pueden ser extendidos para tener en cuenta anarmonicidades locales [31]. De estos métodos, surgen importantes conceptos como los de *fuerzas de Kanzaki* y *tensor dipolar*.

Por último, la simulación por computadora permite el cálculo de propiedades de defectos en una red discreta y anarmónica. Los conceptos de la mecánica del continuo y del método de la función de Green son de utilidad para la interpretación de los resultados obtenidos mediante simulación. En particular, en este trabajo utilizamos el método de simulación de relajación estática, presentado en la sección 2.2.3.

2.2.1 Defecto puntual en un continuo elástico isótropo

El campo de desplazamientos inducido por un defecto puntual en regiones lejanas a éste puede ser calculado utilizando teoría de elasticidad lineal. En esta sección caracterizaremos a un continuo elástico isótropo con un defecto puntual para diferentes condiciones de contorno, que serán utilizadas para interpretar resultados de Capítulos posteriores: *i)* sólido infinito, *ii)* sólido a presión constante y *iii)* sólido a volumen constante. El análisis aquí presentado se basa en [41,42].

La configuración de un sólido deformado puede ser descripta por el campo de desplazamientos $\vec{u}(\vec{r})$, a partir del cual se define el tensor de deformaciones $\bar{\epsilon}$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \quad (2.18)$$

donde α, β indican componentes cartesianas. En una aproximación lineal, $\bar{\epsilon}$ se relaciona con el tensor de tensiones $\bar{\sigma}$ a través de las constantes elásticas,

$$\bar{\sigma} = \mathbf{C} \bar{\epsilon} \quad (2.19)$$

De los 36 elementos de \mathbf{C} , en un cristal cúbico existen únicamente 3 constantes elásticas independientes: el módulo de volumen $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ y los módulos de corte $(c_{11} - c_{12})/2$ y c_{44} , donde c_{ij} son las constantes elásticas en la notación de Voigt [43]. En un sólido *isótropo*, se tiene además que $(c_{11} - c_{12})/2 = c_{44}$ y en este caso se suelen expresar las relaciones entre tensiones y deformaciones en términos de las constantes $\lambda = c_{12}$ y $\mu = c_{44}$, por lo que resulta para las componentes de $\bar{\sigma}$,

$$\sigma_{\alpha\beta} = 2\mu \epsilon_{\alpha\beta} + \lambda \frac{\delta V}{V} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.20)$$

donde $\delta V/V = \text{Tr} \bar{\epsilon} = \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ es la dilatación. Notamos que $\text{Tr} \bar{\sigma} = (2\mu + 3\lambda) \delta V/V = 3B \delta V/V$.

Por otro lado, la condición de nulidad de fuerzas en un continuo elástico, $\sum_{\beta=1}^3 \partial \sigma_{\alpha\beta} / \partial x_{\beta} = 0$, impone que los desplazamientos en el sólido isótropo verifiquen

$$\mu \nabla^2 \vec{u} + (\lambda + \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) = 0 \quad (2.21)$$

El defecto puntual puede ser representado como un centro de expansión en el origen [39]

que induce desplazamientos radiales $\vec{u}(\vec{r}) = u_r(|\vec{r}|)\hat{r} = u(r)\hat{r}$. Como soluciones de la ec.(2.21) se encuentran entonces,

$$u(r) = \frac{A_1}{r^2} \quad \text{ó} \quad u(r) = A_2 r \quad (2.22 \text{ a y b})$$

La ec.(2.22 a) representa un campo de divergencia nula, singular en el origen, análogo al campo electrostático debido a una carga puntual. En el caso electrostático, $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi q \delta(\vec{r})$. De manera análoga, la solución (2.22 a) da una dilatación $\delta V/V = \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$ excepto en el origen y que, integranda en el volumen, produce un cambio de volumen $\Delta V = 4\pi A_1$. De la segunda solución se obtiene $\delta V/V = 3 A_2$.

i) Sólido infinito

En el sólido infinito la ec.(2.22 b) es divergente, por lo que debe ser $A_2 = 0$ y $A_1 = \Delta V^\infty / 4\pi$, donde ΔV^∞ es el flujo del campo de desplazamientos sobre cualquier superficie cerrada que contenga al origen. Por lo tanto, el campo de desplazamientos para un sólido infinito resulta

$$\vec{u}^\infty(r) = \frac{\Delta V^\infty}{4\pi r^2} \hat{r} \quad (2.23)$$

ii) Presión constante

La condición de presión constante nula impone que la tensión en el sólido con defecto se anule sobre una superficie de radio R, por lo que resultan $A_1 = \Delta V^\infty / 4\pi$ y $A_2 = (4\mu \Delta V^\infty) / (9BV)$, donde $V = 4/3 \pi R^3$. Entonces,

$$\vec{u}^p(r) = \frac{\Delta V^\infty}{4\pi r^2} \left(1 + \frac{4\mu r^3}{3BR^3} \right) \hat{r} \quad (2.24)$$

iii) Volumen constante

Para satisfacer la condición de volumen constante $\Delta V = 0$ sobre una superficie de radio R debe ser $A_1 = \Delta V^\infty / 4\pi$ y $A_2 = -\Delta V^\infty / 3V$ y

$$\vec{u}^v(r) = \frac{\Delta V^\infty}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right) \hat{r} \quad (2.25)$$

2.2.2 Método de la función de Green y conceptos relacionados

Las propiedades de defectos puntuales en un continuo elástico isótropo pueden obtenerse de manera equivalente a lo desarrollado en la sección anterior, por el método de la función de Green elástica isótropa. La función de Green elástica relaciona los desplazamientos con las fuerzas aplicadas,

$$\bar{u}(\bar{r}) = \int_{V'} \bar{G}(\bar{r}, \bar{r}') \bar{F}(\bar{r}') dV' \quad (2.26)$$

y depende de la estructura y de las constantes elásticas del material (y no del defecto bajo estudio, el cual está representado por un campo de fuerzas aplicadas) [31]. Debido a que $\bar{G}(\bar{r}, \bar{r}')$ no debe recalcularse para cada defecto analizado, en medios no isótropos, resulta más conveniente la utilización de la función de Green elástica correspondiente que la resolución de las ecuaciones de la mecánica del continuo [43].

En regiones relativamente cercanas al defecto se puede utilizar el método de la función de Green discreta, consistente en encontrar la configuración de mínima energía de una red en la que el defecto es representado por un conjunto de fuerzas efectivas actuantes sobre sus átomos vecinos, como veremos a continuación.

Supongamos una red con un defecto puntual en el origen ($\bar{r} = 0$) y tal que todos los átomos, incluyendo el defecto, interactúan entre sí a través de un potencial dado. Sea E_i la energía de interacción del átomo i con sus vecinos y W_d la de interacción átomo-defecto. La energía de la red distorsionada puede escribirse

$$E = \sum_{i=1}^N E_i(\mathbf{R}^0 + \mathbf{u}) + W_d(\mathbf{R}^0 + \mathbf{u}) \quad , \quad (2.27)$$

donde \mathbf{R}^0 y \mathbf{u} son dos vectores de dimensión $3N$ que indican las posiciones en la red perfecta y el desplazamiento de la red distorsionada, respectivamente.

Si la configuración corresponde a la de equilibrio, la derivada primera de la energía con respecto a todos los desplazamientos atómicos debe anularse y por lo tanto,

$$\frac{\partial \sum_i E_i(\mathbf{R}^0 + \mathbf{u})}{\partial u_i^\alpha} = - \frac{\partial W_d(\mathbf{R}^0 + \mathbf{u})}{\partial u_i^\alpha} = F_i^\alpha(\mathbf{R}^0 + \mathbf{u}) \quad (2.28)$$

El primer y tercer miembro de la ec.(2.28) pueden interpretarse como la ecuación de equilibrio de un cristal perfecto bajo la influencia de una fuerza externa \bar{F} . Desarrollando el primer término en función de los desplazamientos en torno de las posiciones de red perfecta para las que E_i es mínima, se obtiene:

$$\sum_{j,\beta} \phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta + \sum_{j,\beta} \sum_{k,\alpha} \phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_j^\beta u_k^\gamma + \dots = F_i^\alpha (\mathbf{R}^0 + \mathbf{u}) \quad (2.29)$$

donde $\bar{\phi}$, la matriz de constantes de fuerza de la red perfecta se calcula

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 \sum E_i}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \right|_{r^0} \quad (2.30)$$

y las derivadas de orden superior $\phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$, $\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$, ... se calculan a través de expresiones similares. Agrupando en la ec. (2.29) los términos anarmónicos (derivadas de orden tres en adelante) se obtiene

$$\sum_{j,\beta} [\phi_{ij}^{\alpha\beta} + \Delta \phi_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{u})] u_j^\beta = F_i^\alpha (\mathbf{R}^0 + \mathbf{u}) \quad (2.31)$$

Introducimos ahora la función de Green de la red armónica ideal \bar{G} , definida como la inversa de la matriz de constantes de fuerza $\bar{\phi}$, $\bar{G} = \bar{\phi}^{-1}$. Se tiene entonces,

$$u_i^\alpha = \sum_{j,\beta} G_{ij}^{\alpha\beta} [F_j^\beta (\mathbf{R}^0 + \mathbf{u}) - \sum_{k,\gamma} \Delta \phi_{jk}^{\beta\gamma}(\mathbf{u}) u_k^\gamma] \quad (2.32)$$

\bar{G} representa de esta manera la función respuesta de la red ante una fuerza aplicada sobre un átomo dado. La ec.(2.32) expresada en términos de las *fuerzas de Kanzaki* \bar{K} , resulta

$$u_i^\alpha = \sum_{j,\beta} G_{ij}^{\alpha\beta} K_j^\beta (\mathbf{R}^0 + \mathbf{u}) \quad (2.33)$$

Las ecs.(2.32) y (2.33) definen a \bar{K} como las fuerzas que producirían en una red armónica los mismos desplazamientos que producen las fuerzas \bar{F} , en una red anarmónica. La ec.(2.33) permite calcular los desplazamientos, conocidos \bar{G} y \bar{K} . Sin embargo, debido a que los cambios de acoplamiento inducidos $\Delta \bar{\phi}$ y las fuerzas \bar{F} dependen de los desplazamientos, dicha ecuación debe resolverse autoconsistentemente.

Equivalentemente al método desarrollado ecs.(2.27)-(2.33), pueden calcularse los desplazamientos inducidos por el defecto utilizando la función de Green discreta de la red defectuosa [31], según se detalla a continuación.

Dentro del formalismo de la función de Green, se supone que cada átomo de la red perfecta se desplaza una pequeña cantidad \bar{u}_i como consecuencia de su interacción con el defecto y la energía de formación del mismo puede ser desarrollada en función de los desplazamientos

$$E_f = E_f^{NR} + \Delta E_f^R, \quad (2.34)$$

donde E_f^{NR} es la energía del conjunto cuando cada átomo se encuentra en su posición de red perfecta, es decir, la energía de formación no relajada del defecto, y ΔE_f^R corresponde a relajación de la energía debida a los desplazamientos. En la aproximación armónica,

$$\Delta E_f^R = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \left\{ -K_i^{0\alpha} \cdot u_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta \right\}, \quad (2.35)$$

con

$$K_i^{0\alpha} \equiv K_i^\alpha (R^0) = -\partial E_f / \partial u_i^\alpha \quad (2.36)$$

la componente α de la fuerza ejercida por el defecto sobre el átomo no relajado en el sitio de red i , y $\bar{\Phi}$ la matriz de constantes de fuerza de la red no relajada con el defecto. Esta última puede ser expresada como

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi} + \bar{\zeta}, \quad (2.37)$$

donde $\bar{\Phi}$ es la matriz de constantes de fuerza de la red perfecta y $\bar{\zeta}$ tiene en cuenta de las variaciones de las constantes debidas al defecto. El campo de desplazamientos, obtenido de la minimización de la ec.(2.35), está dado por:

$$u_i^\alpha = \sum_{j,\beta} \bar{G}_{ij}^{\alpha\beta} K_j^{0\alpha} \quad (2.38)$$

donde \bar{G} es la matriz función de Green de la red con el defecto, definido como la inversa de la matriz de constantes de fuerza correspondiente, $\bar{G} = (\bar{\Phi})^{-1}$. La ec.(2.38) es equivalente a la

ec. (2.33) si se vincula a \bar{G} de acuerdo a la ecuación de Dyson [31]

$$\bar{G}^* = \bar{G} (1 + \bar{\zeta} \bar{G}^*) \quad (2.39)$$

y

$$\bar{K} = \bar{K}^0 + \bar{\zeta} \bar{u} \quad (2.40)$$

Esta última ecuación indica que, en una primera aproximación, las fuerzas ejercidas por el defecto en la configuración no relajada, pueden asociarse a las fuerzas de Kanzaki.

Tensor dipolar y volumen de relajación

A distancias suficientemente grandes del defecto la red discreta puede ser representada por un sólido continuo elástico por lo que $u_i^a \rightarrow u_a(\vec{r}_i)$ y $\bar{G}_{ij} \rightarrow \bar{G}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$. En esta aproximación, puede realizarse el siguiente desarrollo de la ec.(2.33) alrededor de $\vec{r}_j = 0$:

$$u_a(\vec{r}_i) = \sum_{j,\beta} [G_{\alpha\beta}(\vec{r}_i) + \sum_{\gamma} G_{\alpha\beta,\gamma}(\vec{r}_i) r_j^\gamma + \dots] K^\beta(\vec{r}_j) \quad , \quad (2.41)$$

donde $G_{\alpha\beta,\gamma}$ indica que se ha tomado la derivada en la dirección γ de la función de Green elástica. Debido a la invariancia traslacional de la red con el defecto en equilibrio,

$$\sum_j K^\beta(\vec{r}_j) = 0 \quad (2.42)$$

y se anula el primer término de la ec.(2.41).

Definiendo el *tensor dipolar* \bar{P} como

$$P_{\alpha\beta} = \sum_j r_j^\alpha K^\beta(\vec{r}_j) \quad , \quad (2.43)$$

los desplazamientos se pueden expresar en función de \bar{P} ,

$$u_a(\vec{r}_i) = \sum_{\beta,\gamma} G_{\alpha\beta,\gamma}(\vec{r}_i) P_{\beta\gamma} \quad (2.44)$$

Con esta relación se puede ver que, en el límite del continuo, el campo de desplazamientos está determinado por el tensor \bar{P} y por lo tanto, en primer orden de aproximación, este tensor determina las propiedades del defecto en cuanto a su interacción con campos de tensión o deformación [44].

En particular, a partir de dicho tensor puede calcularse el cambio de volumen o volumen de relajación ΔV que provoca un defecto en un cristal [43],

$$\Delta V = \int_V \frac{\delta V}{V} d^3r = S_{\gamma\gamma, \alpha\beta} P_{\alpha\beta} \quad (2.45)$$

donde $S_{\alpha\beta, \gamma\delta}$ es el tensor de compliancias, definido como el inverso al tensor de constantes elásticas. Si \bar{P} es isótropo o la red es cúbica, la expresión de ΔV se reduce a

$$\Delta V = \frac{\text{Tr } \bar{P}}{3B}, \quad (2.46)$$

donde B es el módulo de volumen del material.

2.2.3 Simulación de defectos por computadora: método de relajación estática

En este trabajo utilizamos la técnica de relajación estática (RE) para la simulación de defectos por computadora. La RE consiste en encontrar la *configuración de mínima energía* de la red con defecto desplazando los átomos alrededor del mismo. De los métodos de simulación usualmente utilizados para el estudio de defectos y procesos de difusión, la RE es la que permite la determinación de la configuración de equilibrio y de salto de los defectos con mayor precisión. Entre los otros métodos de simulación debemos destacar la dinámica molecular (DM) y la simulación de Monte Carlo (MC), ver por ejemplo [45]. La DM calcula las *trayectorias en el espacio de las fases* de un sistema de partículas que interactúan a través de fuerzas conocidas y que obedecen las leyes clásicas de movimiento. A diferencia de la RE, la DM tiene en cuenta la temperatura del sistema a través de energía cinética de las partículas. Por otro lado, el MC es un *método estadístico* que realiza un muestreo sobre las configuraciones estadísticamente más importantes para obtener valores promedios de las magnitudes de interés. Si bien ha sido ideado para calcular propiedades de equilibrio termodinámico, puede adaptarse para el estudio de procesos de transporte, ver [46] para aplicaciones en difusión.

Volviendo a la técnica de relajación estática para el estudio de propiedades de defectos, en este trabajo utilizamos un código de simulación basado en el programa DEVIL (Defect

Evaluation In Lattices) [47], y que hemos adaptado para utilizarlo con potenciales de muchos cuerpos del tipo EAM y ED. El código permite generar en la máquina una porción de red correspondiente a la estructura cristalina que se desea simular, introduciendo los vectores fundamentales que dan origen a la red de nodos y las componentes de los vectores de los átomos motivo que determinan la estructura. En ese bloque de simulación se introduce el defecto y se desplazan los átomos hasta encontrar la configuración de equilibrio correspondiente. El número de átomos que se emplea depende del defecto que se desee estudiar, al igual que la forma geométrica del bloque de simulación y las condiciones de contorno que se imponen. Para un defecto puntual alcanza con una red de unos pocos miles de átomos, utilizando bloques esféricos y borde rígido.

El bloque de simulación mencionado, que llamaremos zona I (ver Fig.2.1), se rodea por una zona externa cuyas características dependen de las condiciones de contorno utilizadas en el cálculo. Estas pueden ser periódicas (en cuyo caso no hay zona externa), de borde fijo o borde flexible. En el caso de borde fijo, la zona externa (zona II) está formada por los átomos que interactúan con los de la zona I mantenidos en sus posiciones de red perfecta. Si el borde es flexible, los átomos en la zona II son desplazados de sus posiciones de red según la solución elástica de la red con el defecto. El tamaño de la zona II en ambos casos está determinado por el alcance del potencial utilizado. Para cálculos de energía la zona II debe extenderse hasta una vez el alcance de las interacciones. Para cálculos de fuerzas, si se utilizan potenciales de muchos cuerpos como los mencionados, esta zona debe extenderse hasta dos veces el alcance de las interacciones (ver Apéndice 1).

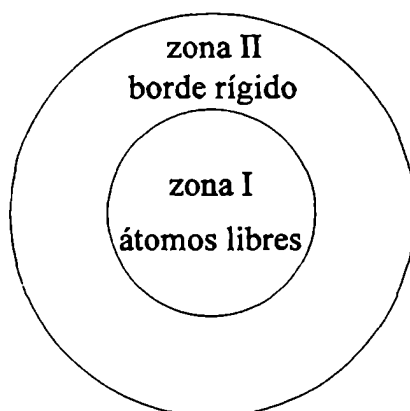


Figura 1.1: Regiones del cristal simulado.

La minimización de la energía configuracional se realiza por el método de los gradientes conjugados [48], incorporado al código DEVIL. Este método consiste en imponer desplazamientos determinados por las fuerzas sobre los átomos y calcular la energía configuracional, reciclando el proceso tantas veces como sea necesario para hallar la configuración de equilibrio correspondiente a la red con defecto, la que se encuentra cuando la fuerza sobre cada átomo es nula y por lo tanto la energía configuracional un extremo (en general, un mínimo). El método es muy eficiente para minimizar una función con muchos grados de libertad debido a que las direcciones de los desplazamientos se eligen de modo tal que una vez que se ha puesto a cero el gradiente en una dirección particular, bajo ciertas hipótesis, éste no es alterado por la minimización de la función en otra dirección *conjugada* de la anterior (ver Apéndice 2).

La configuración de mínima energía encontrada corresponde a la configuración de equilibrio de la red con defectos y es el punto de partida para calcular propiedades de los mismos.

La energía de formación de un defecto (E_f) se obtiene como la diferencia entre la energía de una red de N sitios en la zona I con un defecto en el centro y la energía de una red perfecta con el mismo número de átomos, para N suficientemente grande

$$E_f = \lim_{N \rightarrow \infty} \{ E^N (\mathbf{R}^D) - E^N (\mathbf{R}^0) \} , \quad (2.47)$$

donde \mathbf{R} es un vector de dimensión $3N$: $\mathbf{R} = (\bar{r}_0, \dots, \bar{r}_N)$, con \bar{r}_i la posición del átomo i ; \mathbf{R}^D corresponde a la configuración defectuosa y \mathbf{R}^0 , a la de red perfecta. En la práctica, la zona I no es infinita y para evaluar las cantidades mencionadas se incluyen todos los sitios en los que la energía ha cambiado durante la minimización (zonas I y II).

El tensor dipolar y el volumen de relajación del defecto se pueden calcular utilizando los desplazamientos que resultan de la simulación si la zona II es rígida y la zona I es suficientemente grande de modo de incluir toda la anarmonicidad de la red y también el rango completo de la interacción átomo-defecto [49]. Las fuerzas de Kanzaki en la zona I se pueden calcular entonces como

$$\vec{K} = \overline{\overline{\phi}} \vec{u} , \quad (2.48)$$

que resulta de la inversión de la ec.(2.33). Estas fuerzas pueden ser reemplazadas en la ec.(2.43) para calcular $\overline{\overline{P}}$.

Por otro lado, Schober e Ingle [49] han propuesto una forma alternativa para el cálculo del tensor dipolar basada en el conocimiento de las fuerzas que actúan entre las zonas I y II.

El hecho de mantener fijos los átomos de la zona II durante una simulación corresponde físicamente a aplicar fuerzas externas \bar{F}_{ext} a los mismos, iguales y opuestas a las fuerzas ejercidas por la zona I debido a la presencia del defecto. Con este concepto, obtienen

$$P_{\alpha\beta} = - \sum_{j \in II} R_j^\alpha F_{\text{ext}j}^\beta \quad (2.49)$$

Las relaciones (2.43) y (2.49) constituyen dos caminos posibles para calcular el tensor dipolar en una red a volumen constante, condición de contorno bajo la cual se realizan las simulaciones del presente trabajo. De hecho, el acuerdo entre dichas ecuaciones es una manera de juzgar si el tamaño del zona I utilizado en la simulación es suficientemente grande como para incluir toda la anarmonicidad introducida por el defecto.

2.3 Propiedades dinámicas de defectos.

Hasta aquí hemos descripto distintas técnicas para determinar la configuración de equilibrio de una red con defectos y a partir de allí calcular propiedades estáticas de los mismos. El estudio de las propiedades dinámicas de los defectos se basa en el cálculo de las frecuencias de vibración de esta configuración de equilibrio. En esta sección expondremos los conceptos fundamentales para el cálculo de frecuencias de vibración, tanto para la red perfecta como para la red con defectos y describiremos las características de las mismas.

2.3.1 Conceptos generales

Según la ec.(2.5), la energía potencial de un cristal depende únicamente de las posiciones \mathbf{R} de los N iones que lo constituyen, $E_p = E_p(\mathbf{R})$. La función $E_p(\mathbf{R})$ presenta un mínimo absoluto para la configuración de red perfecta y una serie de mínimos relativos, correspondientes a configuraciones defectuosas.

Haciendo un desarrollo armónico de $E_p(\mathbf{R})$ y utilizando las coordenadas reducidas $\bar{s}_i = \sqrt{M} \bar{R}_i$, la energía total de la red (potencial + cinética) resulta [25]

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} s_i^\alpha s_j^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \dot{s}_i^\alpha{}^2 \quad (2.50)$$

donde

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\Phi_{ij}^{\alpha\beta}}{M}, \quad (2.51)$$

siendo $\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$ la matriz de constantes de fuerza, derivadas segundas de la energía potencial evaluadas en la configuración de equilibrio en torno de la cual se haya realizado el desarrollo:

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \quad (2.52)$$

Las ecuaciones de movimiento para este sistema resultan entonces,

$$\sum_{j,\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} s_j^\beta = -\ddot{s}_i^\alpha \quad (2.53)$$

En el caso de un cristal infinito perfecto en el que existe simetría de traslación, la ec.(2.53) admite soluciones

$$s_l^\alpha = \epsilon_\alpha e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_l - \omega t)} \quad (2.54)$$

donde \vec{k} es el vector de onda y ω , la frecuencia de vibración. Las amplitudes ϵ son independientes del índice de celda l y cumplen las ecuaciones

$$\sum_{\beta} D^{\alpha\beta}(\vec{k}) \epsilon_\beta = \omega^2 \epsilon_\alpha, \quad (2.55)$$

donde hemos definido la *matriz dinámica* $\bar{D}(\vec{k})$:

$$D^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{M} \sum_l \Phi_{lm}^{\alpha\beta} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \quad (2.56)$$

En redes con un único átomo por celda unidad, $\bar{D}(\vec{k})$ es independiente del índice m del sitio de referencia por la simetría del sistema y por realizarse la suma sobre todos los sitios. Debe notarse que las transformaciones realizadas sobre las ecuaciones de movimiento han simplificado el problema de dimensión infinita a infinitos problemas de dimensión 3x3 (uno para cada valor de \vec{k}). Sin embargo, el problema se ha trasladado a la obtención de los elementos de matriz $D^{\alpha\beta}(\vec{k})$, y para calcularlos, en principio, hace falta realizar una suma sobre las infinitas celdas

del cristal. En la práctica, las interacciones entre átomos se proponen de relativamente corto alcance, por lo que la matriz de acoplamiento $\phi_{lm}^{\alpha\beta}$ se puede considerar nula para $|\vec{R}_l - \vec{R}_m|$ unos pocos parámetros de red. A partir de la solución de esta ec.(2.55) se encuentran las funciones $\omega = \omega_\lambda(\vec{k})$, con $\lambda = 1, \dots, 3$. Las funciones $\omega_\lambda(\vec{k})$ constituyen las ramas del espectro de vibración y en el caso en que se tiene un solo átomo por celda unidad, se obtienen únicamente ramas acústicas, para las que $\omega_\lambda(\vec{k}) \rightarrow 0$ para $|\vec{k}| \rightarrow 0$. La simetría de traslación de la red hace que las funciones $\omega_\lambda(\vec{k})$ para vectores \vec{k} fuera de la primera zona de Brillouin coincidan con aquellas correspondientes a vectores \vec{k} dentro de la misma. Entonces, restringiendo los valores de \vec{k} al conjunto de puntos contenidos en esta zona se resuelve completamente el espectro.

Si la simetría de traslación propia del cristal perfecto se rompe parcial o totalmente, no es posible resolver (2.53) mediante una transformación al espacio recíproco, ecs.(2.54)-(2.56) y el cálculo debe realizarse en el espacio real. En este caso se proponen soluciones

$$s_l^\alpha = \xi_l^\alpha e^{-i\omega t} \quad (2.57)$$

que, reemplazadas en la ec.(2.53), dan

$$\sum_{\beta} \sum_m D_{lm}^{\alpha\beta} \xi_m^\beta = \omega^2 \xi_l^\alpha \quad (2.58)$$

Este sistema de ecuaciones es infinito y no puede resolverse directamente. Una aproximación posible es suponer que en el cristal pueden moverse N átomos (los N más cercanos al defecto, por ejemplo) mientras los demás permanecen fijos en sus posiciones de equilibrio. La ecuación de autovalores y autovectores tendrá la forma de arriba pero el autovector (modo normal) ξ_l , no será de dimensión infinita, sino de dimensión $3N$. Si el sistema posee simetría de traslación, las $3N$ frecuencias así obtenidas tienden a las frecuencias ω_λ de la ec.(2.55) para $N \rightarrow \infty$.

Los autovectores ξ_l , y, por lo tanto, las soluciones s_l de la ec.(2.57), constituyen una base ortogonal del espacio de configuraciones. Por lo tanto, cualquier configuración s puede representarse como una combinación lineal de los vectores s_l , normalizados

$$s = \sum_l q_l s_l \quad (2.59)$$

Entonces, la energía potencial E_p para la configuración s desplazada de otra configuración s_0 resulta

$$E_p(\mathbf{s}) = E_p(\mathbf{s}_0) + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \omega_l^2 q_l^2 \quad (2.60)$$

donde $E_p(\mathbf{s}_0)$ es el potencial correspondiente a la configuración \mathbf{s}_0 . Si \mathbf{s}_0 corresponde a una configuración *estable* o *metaestable* (una configuración metaestable es un mínimo local pero *no absoluto* de la energía) $E_p(\mathbf{s}) > E_p(\mathbf{s}_0) \forall \mathbf{s}$, razón por la cual todas las frecuencias ω_l deben ser reales. Por el contrario, si \mathbf{s}_0 es una configuración inestable, alguna de las frecuencias ω_l debe ser imaginaria. Este es el criterio utilizado en este trabajo para analizar la estabilidad de las configuraciones de defectos.

2.3.2 Vibraciones de la red con un defecto puntual .

Un defecto puntual distorsiona la simetría de traslación de la red. Esto se debe a que la masa M del defecto puede diferir de la masa m_0 de un átomo de la red y/o las constantes de acoplamiento se modifican en la vecindad del defecto, ya sea por el cambio en las interacciones átomo-defecto o en las interacciones átomo-átomo debido a la relajación de la red con el defecto.

Se puede demostrar [50] que la distribución de frecuencias ω de los modos normales para un defecto puntual aislado consiste de un espectro continuo $0 \leq \omega \leq \omega_{\text{máx}}^0$, coincidente con el de un cristal perfecto, y algunas frecuencias discretas $\omega_l \geq \omega_{\text{máx}}^0$ debidas a *modos localizados*. Dentro del espectro continuo aparecen frecuencias con una gran contribución a la densidad de estados sobre sitios cercanos al defecto, correspondientes a *modos resonantes*. Para los modos mencionados, la onda elástica asociada no puede propagarse en la red y su amplitud decae exponencialmente con la distancia al defecto.

Los modos resonantes pueden tener varias razones físicas. El ejemplo más simple es el de un isótopo pesado con masa $M \gg m_0$, para el cual aparece un pico de resonancia muy angosto en el espectro. Este pico se mueve hacia frecuencias más bajas a medida que aumenta M , llegando a $\omega = 0$ para $M \rightarrow \infty$. En ese caso, el isótopo vibra solo con frecuencia $\omega \approx 0$ y está completamente desacoplado del resto de los átomos. Otros ejemplos de aparición de modos resonantes son defectos muy débilmente ligados o defectos casi inestables, como algunos autointersticiales. Si algún pequeño cambio en las constantes de acoplamiento producen una frecuencia de resonancia ω , tal que $\omega^2 < 0$, la configuración resultará inestable y tenderá a evolucionar de acuerdo al "modo de decaimiento". En la parte superior del espectro también pueden encontrarse resonancias. Si, por ejemplo, las constantes de acoplamiento no son tan grandes como para formar un modo localizado con $\omega \geq \omega_{\text{máx}}^0$, se producirá un modo resonante con una frecuencia ligeramente menor que $\omega_{\text{máx}}^0$.

En el caso de un autointersticial, $M = m_0$ y los modos localizados y resonantes se producen por la interacción especial del defecto con sus vecinos. Estos modos son causados principalmente por la compresión local de la red y son una propiedad general de los defectos intersticiales. Esto se puede entender fácilmente utilizando un modelo de potencial de pares, sec.2.1.3, en el que los átomos están acoplados por una constante de fuerza longitudinal para vibraciones en la dirección de \vec{R}_y

$$f^l = V''(R_y) \quad , \quad (2.61)$$

y por una constante de fuerza transversal

$$f^\perp = \frac{V'(R_y)}{R_y} \quad , \quad (2.62)$$

para vibraciones en la dirección perpendicular a \vec{R}_y .

La compresión local de la red debida los defectos fuerza a los vecinos cercanos a permanecer a distancias donde el potencial de pares se hace cada vez más repulsivo. Consistentemente, f^l aumenta. Las vibraciones que tensionan la red tendrán alta frecuencia, en general por encima de la frecuencia máxima de la red perfecta que contiene al defecto (modos localizados). Simultáneamente, debido a la repulsión de los átomos, f^\perp , que en la red perfecta es despreciable frente a f^l , se torna negativo y comparable con f^l . Las vibraciones que tensionen la constante de fuerza transversal, tendrán entonces frecuencias bajas (modos resonantes) o incluso pueden volverse inestables. Esta situación se puede comparar con la repulsión que produce un resorte comprimido, el cual es inestable frente a desplazamientos perpendiculares al eje del resorte (ver Fig 2.2). En resumen, son los valores relativos de f^l y f^\perp los que determinan la estabilidad del defecto y los que, en el caso de configuraciones estables, llevan a la aparición de modos resonantes, independientemente del modelo de potencial utilizado.

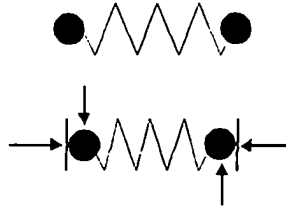


Figura 2.2: Un resorte comprimido es inestable frente a desplazamientos perpendiculares al eje ($f^{\pm} < 0$).

2.4 Teoría de la difusión atómica

En esta sección expondremos los conceptos teóricos sobre los que se basan los cálculos de difusión y migración realizados en los Capítulos 6 y 7.

2.4.1 La difusión como proceso aleatorio

El transporte de masa en los sólidos cristalinos es el resultado de una gran cantidad de pequeños saltos atómicos producidos por las vibraciones térmicas de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Debido a ello, el coeficiente de difusión puede relacionarse con características de los saltos atómicos.

En el marco de la teoría del movimiento browniano [51] la concentración de una especie difundente $c(\vec{r}, t)$ en el punto \vec{r} y en el tiempo t se puede escribir en función de la densidad de probabilidad $W(\Delta\vec{r}, \tau)$ de que un átomo que en el tiempo t estaba en \vec{r} , se encuentre en la posición $\vec{r} + \Delta\vec{r}$ en el tiempo $t + \tau$ [52],

$$c(\vec{r}, t + \tau) = \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) c(\vec{r} - \Delta\vec{r}, t) d(\Delta\vec{r}) \quad (2.63)$$

En esta expresión suponemos que $W(\Delta\vec{r}, \tau)$ es independiente de \vec{r} y t , por lo que el desarrollo

siguiente se restringe a sistemas homogéneos, con fuerzas impulsoras (gradiente de potencial eléctrico, de temperaturas, etc.) independientes de \vec{r} y t .

Desarrollando $c(\vec{r} - \Delta\vec{r}, t)$ alrededor de $\Delta\vec{r} = 0$,

$$c(\vec{r} - \Delta\vec{r}, t) = c(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}c \cdot \Delta\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \Delta r_\alpha \Delta r_\beta + \dots, \quad (2.64)$$

donde α y β indican componentes cartesianas, obtenemos para la variación de concentración por unidad de tiempo τ ,

$$\begin{aligned} \frac{c(\vec{r}, t+\tau) - c(\vec{r}, t)}{\tau} = & - \frac{1}{\tau} \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \vec{\nabla}c \cdot \Delta\vec{r} d(\Delta\vec{r}) + \\ & + \frac{1}{2\tau} \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \Delta r_\alpha \Delta r_\beta d(\Delta\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.65)$$

Dado que $W(\Delta\vec{r}, \tau)$ es una densidad de probabilidad, resulta que

$$\int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \vec{\nabla}c \cdot \Delta\vec{r} d(\Delta\vec{r}) = \vec{\nabla}c \cdot \int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \Delta\vec{r} d(\Delta\vec{r}) \equiv \vec{\nabla}c \cdot \langle \Delta\vec{r} \rangle, \quad (2.66)$$

donde $\langle \rangle$ indica valor medio. Análogamente,

$$\int_{\Delta\vec{r}} W(\Delta\vec{r}, \tau) \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \Delta r_\alpha \Delta r_\beta d(\Delta\vec{r}) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle \quad (2.67)$$

En ausencia de fuerzas impulsoras, como es el caso de interés nuestro, la densidad de probabilidad es simétrica, $W(\Delta\vec{r}, \tau) = W(-\Delta\vec{r}, \tau)$ y entonces $\langle \Delta\vec{r} \rangle = 0$. Entonces, para $\tau \rightarrow 0$ se obtiene la segunda Ley de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{2\tau} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 c}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle, \quad (2.68)$$

donde el segundo miembro no depende de τ [52]. Definiendo el tensor de difusión

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\tau} \langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle \quad (2.69)$$

y teniendo en cuenta que para cristales cúbicos

$$\langle \Delta r_\alpha \Delta r_\beta \rangle = \frac{1}{3} \langle \Delta r^2 \rangle \delta_{\alpha\beta} \quad (2.70)$$

obtenemos un tensor \bar{D} isótropo,

$$\bar{D} = \frac{1}{6} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{\tau} \bar{I} \equiv D \bar{I} \quad (2.71)$$

y la ec.(2.68) resulta

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.72)$$

Si suponemos un sólido cristalino con saltos de una única longitud discreta δ , tendremos $\Delta \vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{\delta}_i$ si se producen N saltos en el tiempo t_0 considerado. Entonces, promediando sobre un número grande de partículas,

$$\langle \Delta r^2 \rangle = N \delta^2 + 2 \sum_{i,j>i} \langle \vec{\delta}_i \cdot \vec{\delta}_j \rangle \quad (2.73)$$

Si los saltos de los átomos no están correlacionados el segundo término del segundo miembro de la ecuación anterior es nulo y

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \delta^2 \quad (2.74)$$

donde definimos la frecuencia de salto $\Gamma \equiv N / t_0$. Por el contrario, en el caso en que los saltos sucesivos no sean independientes se puede expresar $\langle \Delta r^2 \rangle$ en función del *factor de correlación* f , definido a través de

$$\langle \Delta r^2 \rangle = N \delta^2 \left(1 + 2 \sum_{j>0} \frac{\langle \vec{\delta}_0 \cdot \vec{\delta}_j \rangle}{\delta^2} \right) = N \delta^2 f \quad (2.75)$$

El factor de correlación representa de esta manera la fracción de saltos que efectivamente contribuyen al desplazamiento cuadrático medio del átomo, siendo $f = 1$ para saltos no correlacionados.

En particular, en este trabajo estudiamos la autodifusión (átomo difundente y matriz del mismo elemento) producida por un mecanismo de vacancias. El método experimental utilizado con mayor frecuencia para realizar mediciones de autodifusión consiste en depositar sobre la matriz una capa de isótopos del mismo elemento que tengan propiedades radioactivas. Se somete al sistema a temperatura T conocida durante determinado tiempo y mediante diferentes técnicas se mide la concentración de radiotrazadores en función de la profundidad de penetración. Utilizando la ec.(2.72) con condiciones iniciales y de contorno adecuadas al sistema sobre el que se trabaja, se obtiene el coeficiente de difusión $D(T)$ [53]. Como veremos a continuación, los saltos atómicos en esta experiencia son correlacionados.

Consideremos dos sitios vecinos A y B ocupados, respectivamente, por un átomo M y una vacancia (Fig. 2.3a). Si M salta a B, el sitio A quedará ocupado por una vacancia (Fig 2.3b). Como las concentraciones de vacancias son pequeñas ($<10^{-4}$), la vacancia en A es probablemente la única vacancia vecina al átomo M . Si este átomo salta, lo hará hacia A y anulará el primer salto. Desde el punto de vista de la vacancia, después del primer salto del átomo, ésta se encuentra en A. Desde allí puede saltar a cualquiera de sus Z sitios vecinos, por lo que tendrá una probabilidad $1/Z$ de saltar hacia B. La probabilidad de que el átomo M realice dos saltos sucesivos inversos es por lo tanto igual $1/Z$. De N saltos, habrá N/Z pares de tales saltos, siendo $2N/Z$ saltos "perdidos" y solamente $N(1-2/Z)$ saltos "eficaces" que contribuyen a la difusión. La frecuencia de salto se reduce entonces por un factor $f=1-2/Z$, que para una red bcc resulta $f= 0.75$. Este cálculo es solamente aproximado, ya que sólo hemos tenido en cuenta el primer salto de la vacancia. Sin embargo, después de varios saltos la vacancia puede volver al sitio de partida A, lo que aumenta la probabilidad de saltos correlacionados y valor de f dado más arriba se aproxima por exceso al valor real. En el caso de la difusión por mecanismo de vacancias en una red bcc, cálculos más precisos dan $f = 0.727$ [52]. En general, f depende de la simetría de la red y del defecto involucrado en el salto y es < 1 para saltos correlacionados.

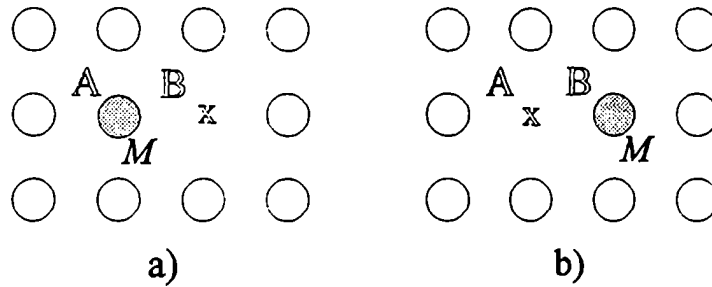


Figura 2.3: Intercambio de posiciones de un átomo y una vacancia (ver texto).

Generalizando la ec.(2.74), el coeficiente de difusión resulta entonces

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \delta^2 f \quad (2.76)$$

Por otro lado, en una red bcc los saltos de las vacancias a los primeros vecinos tienen longitud $\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ y $\Gamma = 8v$, donde v es el número de saltos por unidad de tiempo que realiza una vacancia hacia un sitio primer vecino, se obtiene

$$D = f v a^2 \quad , \quad (2.77)$$

expresión válida también para otras redes cúbicas corrientes.

2.4.2 Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura

Los coeficientes de difusión se miden generalmente sobre un rango de temperaturas y los resultados frecuentemente obedecen la ecuación de Arrhenius [54]

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/kT) \quad , \quad (2.78)$$

donde D_0 y Q son constantes. D_0 es el llamado factor preexponencial o factor de frecuencias y Q es la energía de activación.

La manera habitual de presentar los resultados de mediciones de coeficientes de difusión es en un gráfico $\ln D$ vs. $1/T$ (gráfico de Arrhenius). Si la ec.(2.78) se verifica, el gráfico es lineal, con pendiente $-Q/k$ y ordenada al origen $\ln D_0$.

Para el cálculo de la frecuencia de salto ν y su dependencia con la temperatura a partir de consideraciones atomísticas generalmente se emplea la teoría de *velocidades absolutas de reacción* o teoría del *estado de transición*, que fue aplicada por primera vez al estudio de los saltos atómicos por Wert y Zener [55]. En este trabajo utilizamos y resumimos a continuación la teoría tal como fuera desarrollada por Vineyard [56], que mejora la propuesta por Wert y Zener al tener en cuenta el carácter cooperativo del salto atómico.

Para el caso de un átomo que salta de un sitio A a un sitio vecino B vacante, la energía potencial del cristal muestra dos mínimos correspondientes a configuraciones equivalentes en las que el átomo que salta se ubica en el sitio A o B. Esto se muestra en la Fig.2.4, donde en el espacio configuracional de dimensión $3N$ se han esquematizado las hipersuperficies equipotenciales $E_p = \text{cte.}$, de dimensión $3N-1$. Entre estas configuraciones estables debe haber una configuración intermedia que sea un *punto de ensilladura* (PE) de la energía, en la que la fuerza sobre cada átomo es cero, pero la matriz de constantes de fuerza $\bar{\Phi}$, ec. (2.52) tiene $3N-1$ autovalores positivos y uno negativo¹. Este PE debe estar contenido en la hipersuperficie S definida de modo que sea perpendicular a los contornos de E_p constante. La configuración de ensilladura se denomina *estado de transición* y el autovector asociado al autovalor negativo corresponde a la *coordenada de reacción*.

(¹Nota: por razones topológicas, un PE existe siempre entre dos mínimos locales de energía. Sin embargo, estos mínimos no necesariamente deben corresponder a configuraciones equivalentes. Como consecuencia, entre dos configuraciones equivalentes estables puede no existir un camino directo que pase por un PE. En ese caso, el salto se realizará a través de una configuración metaestable intermedia.)

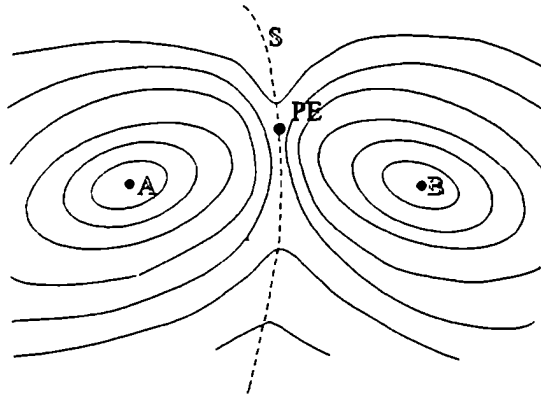


Figura 2.4: Hipersuperficies $E_p = \text{cte}$. en el espacio configuracional de un cristal. A y B son configuraciones de equilibrio entre las que se encuentra el punto de ensilladura PE.

La hipótesis fundamental de la teoría del estado de transición es que una vez que el átomo que partió de A y llega al PE con velocidad adecuada, necesariamente pasa a B a través del grado de libertad inestable. La frecuencia de transición ν queda determinada entonces por la relación entre el número I de puntos del espacio de las fases que cruzan la hipersuperficie S de la Fig.2.4 desde A hacia B por unidad de tiempo y el número n_A de puntos del espacio de las fases que se encuentran a la izquierda de S :

$$\nu = \frac{I}{n_A} \quad (2.79)$$

En lo que sigue utilizaremos conceptos básicos de termodinámica clásica y estadística que se encuentran, por ejemplo, en [57]. El espacio de las fases de los sistemas clásicos está generado por las $3N$ coordenadas de posición \vec{r}_i y otras tantas de velocidad \vec{r}'_i . En el equilibrio, la distribución de puntos representativos en este espacio queda determinada por su energía, por lo que el número de puntos que se encuentran en un estado de energía $E(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}})$ (con $\mathbf{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{3N})$ y $\dot{\mathbf{R}} = (\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{3N})$) por unidad de volumen $d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_{3N} d\vec{r}'_1, \dots, d\vec{r}'_{3N}$ en condiciones de número de partícula, volumen, y temperatura constante (N, V, T) es

$$\rho(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = \rho_0 \exp(-E_p(\mathbf{R})/kT) \exp(-M\dot{\mathbf{R}}^2/2kT) , \quad (2.80)$$

donde ρ_0 es una constante de normalización, M la masa de las partículas y $E_p(\mathbf{R})$ es la energía potencial del sistema. Integrando en las coordenadas de velocidad, la densidad $\rho(\mathbf{R})$ en el espacio de configuraciones es

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho'_0 \exp(-E_p(\mathbf{R})/kT) \quad (2.81)$$

con $\rho'_0 = \rho_0 (2\pi kT/M)^{3N/2}$.

Si tomamos el versor \hat{n} normal a S con sentido desde A hacia B, el flujo positivo de puntos representativos a través de el elemento $d\vec{S} = dS \hat{n}$ es

$$dI = d\vec{S} \cdot \int_{d\vec{S} \cdot \dot{\mathbf{R}} > 0} \dot{\mathbf{R}} \rho(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) d\dot{\mathbf{R}} \quad (2.82)$$

Si se rotan los ejes de modo tal que uno de ellos sea paralelo a $d\vec{S}$ en $\dot{\mathbf{R}}$, se obtiene

$$I = \int dI = \rho'_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \int_S \exp(-E_p/kT) dS \quad (2.83)$$

donde dS es el diferencial de la hipersuperficie S , de dimensión $3N-1$.

Por otro lado,

$$n_A = \rho'_0 \int_A \exp(-E_p/kT) d\mathbf{R} \quad (2.84)$$

donde la integración se realiza en el semiespacio definido por S que contiene a A .

Utilizando las ecs. (2.83) y (2.84) resulta para v ,

$$v = \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \frac{\int_S \exp(-E_p/kT) dS}{\int_A \exp(-E_p/kT) d\mathbf{R}} \quad (2.85)$$

Esta expresión es esencialmente una relación entre funciones de partición configuracionales indicando que la frecuencia de salto v está determinada en principio por todos

los cuerpos y los grados de libertad del sistema.

Suponiendo pequeñas oscilaciones en torno al punto A, la función E_p puede ser desarrollada en serie de Taylor hasta el segundo orden (aproximación armónica), ver ec.(2.60)

$$E_p \approx E_p(A) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2, \quad (2.86)$$

donde q_1, \dots, q_{3N} son coordenadas normales y $\omega_1, \dots, \omega_{3N}$ frecuencias normales para vibraciones en torno al punto A. En forma similar, la energía potencial puede ser expandida alrededor del punto de ensilladura PE, dentro de la superficie S, de modo que

$$E_p \approx E_p(PE) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-1} \omega'_{\alpha}{}^2 q'_{\alpha}{}^2 \quad (2.87)$$

Evaluando las funciones de partición en la ec.(2.85), se obtiene

$$v = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}}{\prod_{\alpha=1}^{3N-1} \omega'_{\alpha}} e^{-\Delta E_p / kT} \quad (2.88)$$

donde $\Delta E_p = E_p(PE) - E_p(A)$ es la *energía de migración*, que en adelante notaremos con E_m .

Los sólidos reales comúnmente se encuentran en condiciones de número de partículas, presión y temperatura constantes (N, P, T). Partiendo de la distribución de puntos en el espacio de las fases en condiciones (N, P, T) se obtiene para v una expresión análoga a la ec.(2.88) donde E_m es reemplazado por ΔH , diferencia de entalpías entre las configuraciones del PE y A. A presión P constante $\Delta H - E_m = P\Delta V$, con ΔV la diferencia de volumen entre las dos configuraciones. En los casos de interés nuestro el sistema está bajo presiones normales ($1\text{atm} = 6.32 \cdot 10^{-7} \text{ eV}/\text{\AA}^3$) y ΔV es pequeño ($\Delta V \sim \text{\AA}^3$, ver volúmenes de migración en Tabla 6.I), haciendo al término $P\Delta V$ despreciable frente a E_m ($E_m \sim \text{eV}$, ver Tabla 6.I). De esta manera, podemos comparar resultados de energías de migración calculados a V constante con los datos experimentales, obtenidos a presión constante. Con respecto al factor preexponencial en la ec.(2.88), éste puede presentar mayores diferencias que la energía de migración según se lo calcule a V o P constante, como veremos en el Capítulo 6.

La ec.(2.88) es de suma utilidad, puesto que expresa la frecuencia de salto en función de características del defecto atómico involucrado en el proceso. Debe notarse que el cociente de las productorias de esta ecuación da como resultado una frecuencia y por lo tanto se puede expresar como

$$v = \frac{\omega^*}{2\pi} e^{-E_m/kT} \quad (2.89)$$

donde ω^* queda definida a partir de las ecs.(2.88) y (2.89).

Dado que en la formulación original de la teoría del estado de transición [55] se obtiene para la frecuencia de salto de un sistema en condiciones (N, V, T)

$$v = v_0 e^{-F_m/kT} \quad (2.90)$$

con $F_m = E_m - T S_m$ la energía libre de Helmholtz asociada al proceso de migración, la interpretación de la ec.(2.88) en esos términos lleva a definir

$$\frac{\omega^*}{2\pi} = \bar{v} e^{S_m/k} \quad (2.91)$$

Esta última expresión será utilizada para el cálculo de entropías de migración S_m , proponiendo a \bar{v} como la frecuencia de un átomo primer vecino de la vacancia en su movimiento vibratorio hacia ella, que representa el número de intentos por unidad de tiempo de cruzar la barrera de potencial a fin de intercambiar posiciones con la vacancia.

Desde otro enfoque, la teoría *dinámica*, propuesta por Rice[58] y Manley [59] también permite el cálculo de la dependencia de v con la temperatura. En el marco de esta teoría, el salto es el resultado de una fluctuación de la red en equilibrio donde un átomo alcanza una gran amplitud de desplazamiento en la dirección apropiada y, al mismo tiempo, los átomos que lo rodean se apartan para permitir su paso, de manera que pueda saltar al sitio vacante vecino sin causar un incremento considerable en la energía de la red. Si bien las expresiones obtenidas por estos autores no tienen un significado físico claro, como ocurre en la teoría de Wert-Zener o en la de Vineyard, fundamentan correctamente la formulación del problema en base a consideraciones dinámicas.

Flynn [60], se basó en los conceptos de la teoría dinámica para calcular la frecuencia de salto en el marco de un formalismo que le permitió expresar la probabilidad de fluctuación en términos de propiedades elásticas, utilizando la aproximación de Debye para el espectro de

fonones. Encontró que para altas temperaturas [60]

$$v \sim v_D e^{-(c\Omega\delta^2/kT)} \quad (2.92)$$

donde v_D es una frecuencia de Debye promedio, Ω el volumen atómico, el parámetro δ es una medida del desplazamiento hacia el punto de ensilladura necesario para producir el salto difusional y c es una constante elástica promedio para la migración :

$$\frac{15}{2c} = \frac{3}{c_{11}} + \frac{2}{c_{11} - c_{12}} + \frac{1}{c_{44}} \quad (2.93)$$

Si bien en la ec.(2.92) no se tienen en cuenta contribuciones entrópicas en el factor preexponencial v_D , se obtienen buenas aproximaciones de la energías de migración,

$$E_m = c \Omega \delta^2 \quad (2.94)$$

comparadas con los resultados experimentales para la vacancia, fijando un único valor de δ para cada estructura [41,61,6] .

2.4.3 Difusión a través de un mecanismo de vacancias

La frecuencia de salto v , ec.(2.88) no es la única que determina el proceso de difusión a través de un mecanismo de vacancias debido a que el átomo que salta no sólo debe acumular energía suficiente para cambiar de sitio (probabilidad dada por v) sino que, además, debe tener una vacancia en un sitio vecino. Puesto que los dos acontecimientos involucrados pueden considerarse independientes, la frecuencia de salto para la difusión a través de un mecanismo de vacancias v_v , estará dada por el producto de las probabilidades correspondientes,

$$v_v = n_v v \quad (2.95)$$

donde n_v es la concentración de vacancias en el cristal a temperatura T y presión P , dada por [62]

$$n_v = e^{-G_f^v/kT} \quad (2.96)$$

En la expresión (2.96) n_v queda expresado en función de la energía libre de Gibbs G_f^v

asociada a la formación del defecto, $G_f^v = H_f^v - T S_f^v$. Como señaláramos para el caso de la migración, en condiciones (N, V, T) se obtiene para n_v una expresión similar a la ec.(2.96) donde aparece la energía libre de Helmholtz $F_f^v = E_f^v - T S_f^v$ en vez de G_f^v . En los casos de interés nuestro $H_f^v \sim E_f^v$ por la misma razón que $H_m^v \sim E_m^v$ (ver valores de E_f^v y $\Delta V / \Omega$ en Capítulo 5), pero se pueden encontrar diferencias en los términos entrópicos según se determinen a presión o volumen constante (ver Capítulo 6). Utilizando las ecs.(2.89), (2.91), (2.95) y (2.96) en condiciones (N, V, T) n_v resulta

$$n_v = \bar{v} e^{(S_f^v \cdot S_m^v)/k} e^{-(E_f^v \cdot E_m^v)/kT} \quad (2.97)$$

La ec. (2.97) implica que el coeficiente de difusión para un mecanismo de vacancias D_v tiene una energía de activación $Q = E_f^v + E_m^v$ y un factor preexponencial que contiene tanto la entropía de migración S_m^v , como de formación del defecto S_f^v .

Las entropías de formación y migración de un defecto están constituidas por una parte vibracional y una parte electrónica. Mediante el análisis de las contribuciones correspondientes al calor específico de los metales se concluye que la parte electrónica de la entropía es despreciable frente a la vibracional salvo casos en los que la densidad de estados en el nivel de Fermi es grande [63]. Si bien en los metales de transición dicha densidad puede ser significativa debido a que el nivel de Fermi se encuentra en una banda d , a altas temperaturas la contribución vibracional al calor específico y por lo tanto a la entropía, sigue siendo dominante [25] y en este trabajo calcularemos únicamente esta última contribución.

A partir de consideraciones básicas de la mecánica estadística, para un sistema de N átomos iguales, dentro de una aproximación armónica, y en el límite clásico de altas temperaturas, la entropía vibracional resulta

$$S \approx k \sum_{\beta}^{3N} [1 + \ln(kT/\hbar\omega_{\beta})] \quad (2.98)$$

En el caso de la formación de una vacancia, S_f^v está dada por la diferencia de entropías de la red con defecto y de la red perfecta con igual número de sitios. Utilizando la expresión (2.98) se obtiene entonces,

$$S_f^v = \frac{k}{2} \ln \left(\frac{\prod_{\beta=1}^{3N} \omega_{\beta}^0}{\prod_{\beta=1}^{3N} \omega_{\beta}^2} \right) , \quad (2.99)$$

donde ω_{β} son las $3N$ frecuencias de la red con defecto y ω_{β}^0 las correspondientes a la red perfecta.

Finalmente, el coeficiente de difusión para un mecanismo de vacancia resulta, utilizando las ecs.(2.77), (2.88) y (2.95),

$$D_v = a^2 f \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^0}{\prod_{\alpha=1}^{3N-1} \omega'_{\alpha}} e^{-(E_f + E_m)/kT} \quad (2.100)$$

donde ω_{α}^0 corresponden a las $3N$ frecuencias de la red perfecta y ω'_{α} a las $3N-1$ frecuencias en el punto de ensilladura. En el Capítulo 6 calcularemos el coeficiente de difusión para un mecanismo de vacancias en Fe, Mo y Cr utilizando la ec.(2.100).

2.4.2 Efecto isotópico

Si en una experiencia se difunden dos isótopos α y β del mismo elemento químico, se encuentra que las velocidades de difusión respectivas no son iguales. Debido a que los isótopos de un elemento poseen las mismas propiedades químicas, la energía potencial del sistema no cambia y la diferencia en el comportamiento se debe a un cambio de frecuencias debido a la modificación de las masas atómicas.

Esta dependencia del coeficiente de difusión con la masa atómica o *efecto isotópico* usualmente se describe a través del coeficiente E

$$E \equiv \frac{d(\ln D)}{d(\ln M^{-1/2})} \quad \text{ó} \quad D \propto (M^{-1/2})^E \quad (2.101)$$

donde M es la masa del átomo difundente. La ec.(2.101) muestra que si $E = 1$, $D \propto 1/\sqrt{M}$, resultado esperado en el caso en que solamente el átomo que difunde participa en el salto, como sucede en la teoría de Wert y Zener [55]. En general, el salto difusional es un movimiento atómico cooperativo y $E < 1$ [41]. De esta manera el coeficiente E brinda información acerca de la dinámica local del salto.

En el marco de la teoría de Vineyard, para un mecanismo difusional con factor de correlación f expresable como [41]

$$f = \frac{u}{u + v} \quad (2.102)$$

con v la frecuencia de salto del átomo difundente y u , independiente de v , la frecuencia de salto de los iones cercanos al mismo, la diferencia relativa entre los coeficientes de difusión de los isótopos α y β puede expresarse [41]

$$\frac{D_\alpha - D_\beta}{D_\beta} = \frac{\delta D}{D} = -f \Delta K \frac{\delta M}{2M}, \quad (2.103)$$

en donde se ha supuesto que la masa del átomos difieren en un valor δM de la correspondiente al resto de los átomos del sistema. Dentro de la teoría mencionada, ΔK representa la fracción de energía cinética total portada por el átomo que salta. Si toda la energía cinética se concentra en éste, $\Delta K = 1$.

De las ecs.(2.101) y (2.103) resulta que la expresión $E = f \Delta K$, es válida únicamente cuando se verifica la ec.(2.102), relación que se cumple, en particular, para la autodifusión por un mecanismo de vacancias en metales cúbicos [64].

Experimentalmente, el efecto isotópico se estudia difundiendo los diferentes isótopos simultáneamente sobre una superficie plana para evitar errores en la medición de temperatura y los resultados se analizan en términos de la concentración relativa c_α/c_β de los isótopos a varias profundidades. Esta relación obedece a la ecuación [41]

$$\ln(c_\alpha/c_\beta) = cte - \left(\frac{D_\alpha - D_\beta}{D_\beta} \right) \ln c_\alpha, \quad (2.104)$$

a partir de la cual se puede obtener un valor experimental para el cambio relativo $\delta D/D$. Conociendo las masas M_α y M_β , de la ec.(2.103) se obtiene un valor de E .

El análisis de E permite descartar mecanismos de difusión posibles cuando se conocen exactamente los factores de correlación correspondientes a los mismos, como en el caso de los metales puros. En metales de estructura compacta la relajación de la red debida al defecto es en general pequeña y $\Delta K \sim 1$ [65]. Entonces, $E \sim f$ y la medición del coeficiente isotópico puede determinar el mecanismo de difusión operante a través de f , que se supone conocido. Por el contrario, si la relajación de la red por la presencia del defecto es considerable, los átomos alrededor del mismo se verán muy afectados por el movimiento del átomo que salta y la migración será consecuencia de un movimiento cooperativo ($\Delta K < 1$). En estos casos, E da el grado de acoplamiento durante la migración para el mecanismo que se proponga y en algunos casos permite descartar posibles mecanismos de difusión.

Capítulo 3

Ajuste de potenciales

En este Capítulo describiremos detalladamente los modelos de potencial utilizados en el desarrollo de la Tesis y el proceso de ajuste de los mismos a propiedades de metales de estructura bcc. Comenzaremos describiendo el modelo de Defecto Embebido (ED) (sec.3.1) y luego plantearemos las ecuaciones que resultan para ajustar estos potenciales y potenciales del tipo EAM a la energía de cohesión E_{coh} , al parámetro de red a , a la energía de formación de la vacancia E_f^v y a las constantes elásticas c_{ij} (sec.3.2). En la sec.3.3 presentaremos las formas analíticas de las funciones utilizadas en la construcción de los potenciales, en la sec.3.4 resumiremos propiedades generales de interés de los materiales abordados en este trabajo (Fe, Mo y Cr) y en la sec.3.5 presentaremos los valores resultantes de los parámetros correspondientes a los metales mencionados de manera de determinar completamente los potenciales. Por último, en la sec.3.6 haremos una síntesis del Capítulo y daremos algunas conclusiones.

3.1 Modelo de Defecto Embebido: energía y fuerzas

El modelo de Átomo Embebido (EAM) (sec.2.1.4) se basa en considerar a cada átomo del cristal como una impureza embebida en el campo efectivo creado por los otros átomos [10] y representa la energía como

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N V(R_{ij}) + \sum_i^N F(\rho_i) \quad , \quad (2.10)$$

donde $V(R_{ij})$ es una interacción de pares y $F(\rho_i)$ es un término de muchos cuerpos que depende del parámetro ρ_i . Este parámetro describe el entorno atómico o electrónico en el sitio i y es calculado como superposición lineal de contribuciones de los átomos vecinos al sitio:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \Phi(R_{ij}) \quad (2.11)$$

El modelo de Defecto Embebido (ED), desarrollado por Pasiannot, Farkas y Savino [15], también considera a cada átomo como una impureza embebida en el sólido. Teniendo en cuenta que para un defecto puntual el campo de desplazamientos de largo alcance está determinado por el tensor dipolar del mismo (ver sec.2.2.2),

$$P_{\alpha\beta} = \sum_j r_j^\alpha K^\beta(\bar{r}_j) \quad , \quad (2.43)$$

estos autores proponen un desarrollo de la densidad electrónica consistente con la simetría de la red y conservando el espíritu del EAM. Para ello definen un tensor $\bar{\lambda}_i$ en cada sitio i ,

$$\lambda_i^{\alpha\beta} = \sum_{j \neq i} \Phi(R_{ij}) R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta / R_{ij}^2 \quad , \quad (3.1)$$

donde R_{ij}^α indica la componente α del vector que une los átomos i y j , y Φ es una función de densidad electrónica, al igual que en la ec.(2.11). Así como \bar{P} caracteriza al defecto por un conjunto de fuerzas y posiciones de átomos cercanos, $\bar{\lambda}_i$ puede interpretarse del mismo modo, considerando a $\Phi(R_{ij}) \bar{R}_{ij} / R_{ij}^2$ como la "fuerza" de la impureza. Notamos que el cálculo de $\bar{\lambda}_i$ resulta relativamente sencillo debido a que únicamente involucra sumas de términos de pares. La propuesta del modelo ED es representar a la energía mediante un término de interacción de pares y términos que dependan de los invariantes de $\bar{\lambda}_i$:

$$\rho_i = \text{Tr} \bar{\lambda}_i = \sum_{j \neq i} \Phi(R_{ij}) \quad (3.2)$$

e

$$Y_i = \sum_{\alpha,\beta} \lambda_i^{\alpha\beta} \lambda_i^{\alpha\beta} - \frac{\rho_i^2}{3} \quad (3.3)$$

Entonces, en el modelo ED, al igual que en el EAM, la energía del sistema es la suma de las energías E_i asociadas a cada sitio i de la red ,

$$E = \sum_i E_i \quad , \quad (3.4)$$

con E_i correspondiente a la ec.(2.17) :

$$E_i = 1/2 \sum_{j \neq i} V(R_{ij}) + F(\rho_i) + G(Y_i) \quad , \quad (2.17)$$

donde los dos primeros términos son análogos al de los potenciales del tipo EAM y $G(Y_i)$ es un término propio del modelo ED que introduce una dependencia de la energía con los ángulos entre átomos. $G(Y_i)$ puede interpretarse como la energía involucrada en distorsionar la simetría cúbica del entorno del sitio i , ya que $Y_i = 0$ en el caso mencionado.

Debemos mencionar que existen en la literatura desarrollos de potenciales con términos angulares con características comunes al modelo ED, aunque basados en conceptos diferentes. Siguiendo el espíritu del EAM, Baskes [12,14] propone un desarrollo multipolar de la densidad electrónica ρ_i que también se puede interpretar como un desarrollo en gradientes de ρ_i . Se introduce así una dependencia angular en este parámetro, utilizado como argumento de la función $F(\rho)$. Algunos términos del desarrollo mencionado presentan la misma dependencia angular que el argumento Y_i de la ec.(3.3). Sin embargo, las expresiones obtenidas con el modelo ED son más sencillas [15].

Notamos que el desarrollo de la energía de sitio para el modelo ED, ec.(2.17) queda restringido al modelo EAM, ec.(2.10) en el caso que $G(Y_i)$ sea nulo para todo valor de Y_i . Por lo tanto, para construir los potenciales ED y EAM en este trabajo utilizaremos el mismo esquema de ajuste para ambos modelos, imponiendo en el segundo caso que $G(Y_i) = 0$. Esta es una ventaja del modelo ED, ya que permite una comparación sistemática de los resultados obtenidos y facilita la evaluación del efecto de los términos angulares sobre las propiedades estudiadas.

Fuerzas interatómicas

Para utilizar un potencial en simulación por computadora debemos conocer la expresión de la fuerza \vec{F}_y entre dos átomos interactuantes. En general, la componente α de la fuerza total sobre un átomo i de un cristal es

$$F_i^\alpha = - \frac{\partial E}{\partial R_i^\alpha} \quad , \quad (3.5)$$

donde E es la energía potencial del sólido. En el modelo ED, ecs. (3.4) y (2.17), ésta queda expresada como suma de fuerzas entre pares de átomos debidas a los distintos términos del potencial:

$$F_i^\alpha = \sum_{i \neq j} \{ F_{ij}^\alpha [V] + F_{ij}^\alpha [F] + F_{ij}^\alpha [G] \} . \quad (3.6)$$

Si representamos con h' a la derivada de la función h ($h = V, F$ o G) respecto de su argumento, para la parte de pares $V(R_{ij})$ se tiene

$$F_{ij}^{\alpha}[V] = -V'(R_{ij}) r_{ij}^{\alpha} \quad (3.7)$$

con r_{ij}^{α} la componente α del vector unitario que apunta desde el átomo i al átomo j . Suponiendo que en el cristal se encuentra una única especie atómica, para el término $F(\rho)$ se deriva,

$$F_{ij}^{\alpha}[F] = [F'(\rho_i) + F'(\rho_j)] \Phi'(R_{ij}) r_{ij}^{\alpha} \quad (3.8)$$

Notamos que si $F'(\rho_i) = F'(\rho_j)$ es una constante para todo valor de ρ , la ec.(3.8) tiene la misma dependencia con R_{ij} que la ec.(3.7). Esto es consistente con lo mencionado en la sec.(2.1.4) acerca de que la dependencia lineal de $F(\rho)$ con ρ puede asociarse a una interacción de pares.

Finalmente, para el término angular $G(Y_i)$ (también para una única especie atómica) resulta,

$$F_{ij}^{\alpha}[G] = -4 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\Phi(R_{ij})}{R_{ij}} [G'_i X_i^{\alpha\beta} + G'_j X_j^{\alpha\beta}] r_{ij}^{\beta} + \\ -2 \sum_{\beta,\gamma=1}^3 [\Phi'(R_{ij}) - 2 \frac{\Phi(R_{ij})}{R_{ij}}] [G'_i X_i^{\gamma\beta} + G'_j X_j^{\gamma\beta}] r_{ij}^{\gamma} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\alpha} \quad (3.9)$$

donde $X_i^{\alpha\beta}$ representa la componente $\alpha\beta$ del tensor de traza nula $\bar{\bar{X}}_i = \bar{\bar{\lambda}}_i - 1/3 \text{Tr} \bar{\bar{\lambda}}_i$ (deviador de $\bar{\bar{\lambda}}_i$).

Reagrupando convenientemente los términos de la ecuación anterior, se pueden separar las componentes central y tangencial de $F_{ij}^{\alpha}[G]$:

$$F_{ij}^{\alpha}[G]_c = -2 \sum_{\beta,\gamma=1}^3 \Phi'(R_{ij}) [G'_i X_i^{\gamma\beta} + G'_j X_j^{\gamma\beta}] r_{ij}^{\gamma} r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\alpha} \quad (3.10)$$

y

$$F_{ij}^{\alpha}[G]_t = -4 \sum_{\beta,\gamma=1}^3 (\delta^{\alpha\gamma} - r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\gamma}) \frac{\Phi(R_{ij})}{R_{ij}} [G'_i X_i^{\gamma\beta} + G'_j X_j^{\gamma\beta}] r_{ij}^{\beta} \quad (3.11)$$

Es interesante observar que las contribuciones de muchos cuerpos a \bar{F}_i presentan dos términos: uno con las derivadas de las funciones F o G y sus argumentos evaluados en el sitio i , y el otro, con estas funciones evaluadas en el sitio j . De esta manera, vecinos del sitio j que no interactúan directamente con el sitio i contribuyen a la fuerza \bar{F}_i . Dicho de otro modo, el alcance de las fuerzas es dos veces el alcance de la interacción Φ . Lo mismo sucede para la matriz de constantes de fuerza $\bar{\phi}$, ec.(2.52) cuya expresión para una red cúbica *perfecta* cohesionada con potenciales ED se encuentra en el Apéndice 3.

3.2 Ajuste de potenciales ED y EAM a metales de estructura bcc

Los potenciales son ajustados a la energía de cohesión E_{coh} , al parámetro de red a , a la energía de formación de vacancia E_f^v y a las constantes elásticas del material, c_{ij} .

En el modelo ED, la energía de cohesión para una red cúbica (energía asociada a cada sitio i de la red perfecta) se expresa,

$$E_{coh} = 1/2 \sum_v N_v V(R_v) + F(\rho_0) \quad , \quad (3.12)$$

donde ρ_0 es el valor que toma el argumento ρ en la red perfecta, el índice v indica las distintas capas de vecinos, $R_v = R_{ij}$, $j \in v$ (en la red perfecta los vecinos pertenecientes a una misma capa son equivalentes) y N_v es el número de átomos en la capa v . Los potenciales utilizados en este trabajo se anulan a lo sumo entre terceros y cuartos vecinos, por lo que v tomará solamente los valores $v=1, 2$ y 3 . Debe destacarse que el término angular $G(Y_i)$ no contribuye a E_{coh} debido a que el valor de su argumento es nulo para simetría cúbica, ec.(3.3), y, sin pérdida de generalidad, *imponemos* que $G(0) = 0$.

La energía de formación de vacancia (energía de la red con una vacancia menos la energía de la red perfecta pero con la misma cantidad de átomos, ec.(2.47)) resulta

$$E_f^v = - \frac{1}{2} \sum_v N_v V_v + \sum_v N_v [F(\rho_v^{vac}) - F(\rho_0) + G(Y_v^{vac})] \quad , \quad (3.13)$$

donde denominamos $V(R_v) = V_v$, tenemos en cuenta que $G(Y_i)$ no contribuye a la energía en la red perfecta y que los átomos de una misma capa v son equivalentes también en la configuración de la vacancia relajada.

Las ecs.(3.12) y (3.13) utilizadas para la configuración de la vacancia en una red no relajada muestran que, como mencionáramos en la sec. 2.1.3, un potencial de pares por sí solo

reproduce una energía de formación de vacancia no relajada $E_f^{vNR} = E_{coh}$. No ocurre lo mismo para los modelos EAM y ED.

Considerando que los valores de las funciones en la configuración de la vacancia no relajada no difieren mucho de los de red perfecta la ec.(3.13) se puede aproximar

$$E_f^{vNR} \approx -\frac{1}{2} \sum_v N_v (V_v + 2F'_0 \Phi_v) + \left(\frac{1}{2} F''_0 + \frac{2}{3} G'_0 \right) \sum_v N_v \Phi_v^2, \quad (3.14)$$

donde $F'_0 = dF/d\rho|_{\rho_0}$, $F''_0 = d^2F/d\rho^2|_{\rho_0}$ y $G'_0 = dG/dY|_{Y=Y_0}$ son las derivadas de las funciones para los valores de red perfecta de sus argumentos. Adoptando a la interacción de pares como un *potencial efectivo de equilibrio* de modo que $F'_0 = 0$ (ver sec.2.1.4), la ecuación anterior resulta

$$E_f^{vNR} \approx -\frac{1}{2} \sum_v N_v V_v + \left(\frac{1}{2} F''_0 + \frac{2}{3} G'_0 \right) \sum_v N_v \Phi_v^2 \quad (3.15)$$

Esta última ecuación es la que utilizamos en el proceso de ajuste de los potenciales. Por lo tanto, los potenciales que se construyen reproducen exactamente una *aproximación de la energía de formación de vacancia no relajada*, E_f^{vNR} . Como E_f^{vNR} no es una magnitud física, en la práctica se reemplaza E_f^{vNR} por el valor experimental de E_f^v . Debido a esto y por efecto de la relajación de la red, la E_f^v calculada resulta un poco menor que la experimental. Esto podría evitarse ajustando un valor levemente mayor de la E_f^v con la ec.(3.15) para compensar la relajación mencionada.

El parámetro de red a se ajusta imponiendo que las tensiones sean nulas para su valor de equilibrio. Debido a que el término $G(Y_i)$ no contribuye a la energía para compresiones o dilataciones uniformes, la condición de equilibrio para el modelo ED queda expresada de la misma manera que para los potenciales del tipo EAM (ver ec.(2.13)):

$$\sum_v N_v R_v [V'_v + 2F'_0 \Phi'_v] = 0, \quad (3.16)$$

que, en el caso en que $F'_0 = 0$ resulta

$$\sum_v N_v R_v V'_v = 0 \quad (3.17)$$

Como consecuencia, si se consideran únicamente las contribuciones a la energía, ec.(2.17), de los términos $V(R_{ij})$ y $F(\rho_i)$ de un potencial ED, se tendrá también un potencial de equilibrio que denominaremos "*potencial EAM efectivo*". Asimismo, los potenciales del tipo EAM o ED que se construyan con $F'_0 = 0$, tendrán una interacción de pares que constituya por sí misma un *potencial efectivo de equilibrio*, como mencionáramos en el Capítulo 2 para el primer caso.

Entonces, para potenciales ED, ec.(2.17) que verifiquen a su vez la ec.(3.17) se pueden considerar:

i) potencial de pares efectivo de equilibrio: $E_i = 1/2 \sum_j V(R_{ij})$

ii) potencial EAM efectivo de equilibrio: $E_i = 1/2 \sum_j V(R_{ij}) + F(\rho_i)$

iii) potencial ED completo: $E_i = 1/2 \sum_j V(R_{ij}) + F(\rho_i) + G(Y_i)$

Análogamente, a partir de un potencial EAM se puede definir:

i) potencial de pares efectivo de equilibrio: $E_i = 1/2 \sum_j V(R_{ij})$

ii) potencial EAM completo: $E_i = 1/2 \sum_j V(R_{ij}) + F(\rho_i)$

Como veremos a continuación, cada uno de estos potenciales ajusta diferentes constantes elásticas. Por otro lado, de las ecs.(3.12) y (3.15) y (3.17), es evidente que estos potenciales ajustan diferentes valores de E_{coh} y E_f^{NR} pero reproducen el mismo parámetro de red.

Las ecuaciones para el ajuste de los potenciales a las constantes elásticas se derivan aplicando diferentes deformaciones homogéneas al cristal. Los coeficientes de segundo orden en el desarrollo de la energía en términos de los desplazamientos inducidos por dichas deformaciones, son las constantes elásticas. Para el modelo ED aplicado a una red cúbica resulta (ver expresiones en [15], generalizadas aquí para el caso en que $F_0' \neq 0$), para el módulo de volumen B y los módulos de corte $(c_{11}-c_{12})/2$ y c_{44} :

$$\Omega B = \Omega \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = \frac{1}{18} \sum_v N_v R_v^2 (V_v'' + 2F_0' \Phi_v'') + F_0'' P_1^2, \quad (3.18)$$

$$\Omega \frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \frac{1}{4} \sum_v N_v \beta_v^2 [R_v^2 (V_v'' + 2F_0' \Phi_v'') - R_v (V_v' + 2F_0' \Phi_v')] + G_0' P_2^2 \quad (3.19)$$

y

$$\Omega c_{44} = \frac{1}{4} \sum_v N_v \gamma_v^2 [R_v^2 (V_v'' + 2F_0' \Phi_v'') - R_v (V_v' + 2F_0' \Phi_v')] + G_0' P_3^2, \quad (3.20)$$

donde Ω es el volumen atómico, P_i^2 , $i=1, 2, 3$ son funciones únicamente de la densidad electrónica Φ , y β y γ dependen de la estructura de la red :

$$P_1 = \frac{1}{3} \sum_v N_v R_v \Phi'_v, \quad (3.21)$$

$$P_2 = \sum_v N_v \left[\left(\frac{1}{3} - \beta_v^2 \right) 2 \Phi_v + \beta_v^2 R_v \Phi'_v \right], \quad (3.22)$$

$$P_3 = \sum_v N_v \left[\left(\frac{1}{3} - \gamma_v^2 \right) 2 \Phi_v + \gamma_v^2 R_v \Phi'_v \right], \quad (3.23)$$

$$\beta_v^2 = \frac{1}{6} \left[(r_x^2 - r_y^2)^2 + (r_x^2 - r_z^2)^2 + (r_y^2 - r_z^2)^2 \right], \quad (3.24)$$

y

$$\gamma_v^2 = \frac{2}{3} \left[(r_x r_y)^2 + (r_x r_z)^2 + (r_y r_z)^2 \right], \quad (3.25)$$

siendo $r_{x,y,z}$ las componentes cartesianas de un versor que apunta hacia un átomo de la capa v . Para una red bcc, para las tres primeras capas de vecinos se obtiene $\beta_1^2 = 0$, $\gamma_1^2 = 2/9$, $\beta_2^2 = 1/3$, $\gamma_2^2 = 0$, $\beta_3^2 = 1/12$ y $\gamma_3^2 = 1/6$.

Para el caso $F'_0 = 0$, las ecs.(3.18)-(3.20) se reducen a

$$\Omega B = \Omega \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = \frac{1}{18} \sum_v N_v R_v^2 V_v'' + F_0'' P_1^2, \quad (3.26)$$

$$\Omega \frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \frac{1}{4} \sum_v N_v \beta_v^2 (R_v^2 V_v'' - R_v V_v') + G_0' P_2^2 \quad (3.27)$$

y

$$\Omega c_{44} = \frac{1}{4} \sum_v N_v \gamma_v^2 (R_v^2 V_v'' - R_v V_v') + G_0' P_3^2 \quad (3.28)$$

La expresión para la presión de Cauchy para potenciales ED se deduce de las ecuaciones anteriores y resulta

$$\Omega P_c = \Omega \frac{(c_{12} - c_{44})}{2} = \frac{1}{2} F_0'' P_1^2 - \frac{1}{6} G_0' (2P_2^2 + 3P_3^2) \quad (3.29)$$

Esta ecuación pone en evidencia lo dicho anteriormente sobre las limitaciones de los potenciales de pares y los del tipo EAM con respecto al ajuste de las constantes elásticas: un potencial de pares de equilibrio no contribuye a P_c . Un potencial del tipo EAM puede ajustar únicamente $P_c > 0$ debido que, según lo argumentado en la sec 2.1.4, la curvatura de debe $F(\rho)$ debe ser positiva ($F_0'' > 0$). Un potencial ED debe tener $G_0' > 0$ debido a que la energía de una configuración arbitraria debe ser mayor o igual que la de red perfecta de una estructura estable. Por lo tanto, si $P_c < 0$, la inclusión de del término $G(Y_i)$ en el desarrollo de la energía es imprescindible para reproducir el comportamiento elástico del material.

Por otro lado, de la ec.(3.15) especializada en la red no relajada se obtiene que la contribución de muchos cuerpos a la energía de formación de vacancia no relajada ξE_f^{vNR} es

$$\xi E_f^{vNR} = \left(\frac{1}{2} F_0'' + \frac{2}{3} G_0' \right) \sum_v N_v \Phi_v^2 \quad (3.30)$$

De esta manera, las ecs. (3.29) y (3.30) forman un sistema de dos ecuaciones lineales con G_0' y F_0'' como incógnitas, si Φ se conoce de antemano. Para obtener con este esquema un potencial del tipo EAM se debe imponer $G_0' = 0$, y F_0'' y ξ se fijan a través de las ecuaciones mencionadas. Para el modelo ED, se propone un valor de ξ , y G_0' y F_0'' se calculan resolviendo el sistema de ecs.(3.29) y (3.30). Este procedimiento determina las contribuciones relativas de los términos de muchos cuerpos a las constantes elásticas, diferentes para ambos modelos de potencial.

Por último, resulta interesante hacer explícita la relación entre la E_{coh} y la E_f^{vNR} para el modelo ED. De la ecs.(3.12), (3.15) y (3.30) se obtiene, en función de ξ :

$$E_f^{vNR} = \frac{|E_{coh}| - |F(\rho_0)|}{(1 - \xi)} \quad (3.31)$$

3.3 Formas analíticas de los potenciales

El proceso de ajuste de los potenciales comienza proponiendo una forma funcional para Φ y calculando G_0' y F_0'' a través de las ecs.(3.29) y (3.30), con lo que se determinan las contribuciones relativas de los términos de muchos cuerpos a las ecs.(3.15) y (3.26)-(3.28), que llamaremos, respectivamente, ξ , θ_1 , θ_2 y θ_3 . Entonces se propone una forma analítica para el potencial de pares $V(R_{ij})$, dejando un número adecuado de parámetros a ajustar a las ecuaciones mencionadas. Una vez determinado $V(R_{ij})$, $F(\rho)$ se completa para valores de ρ diferentes al de red perfecta a través de la expresión de Rose et al.[66] para la variación de la energía de cohesión para compresiones y expansiones uniformes. Para $G(Y_i)$ se propone una dependencia lineal con Y_i puesto que lo único que se ajusta de esta función en la sección anterior es G_0' . Como mencionáramos anteriormente, el mismo esquema de ajuste se utiliza para los potenciales EAM y ED, imponiendo en el primer caso que G_0' sea nula (lo que determina el valor de ξ) y fijando de antemano un valor de ξ , en el segundo.

Dado que en el modelo EAM Φ es la contribución de cada átomo a la densidad electrónica, se la elige una función de apantallamiento del tipo Thomas-Fermi [25] para representarla,

$$\Phi(x) = \begin{cases} \exp(-\beta x)/x & x \leq x_1 \\ (x-x_2)^2 (h_0 + h_1 x + h_2 x^2) & x_1 \leq x \leq x_2 \end{cases} \quad (3.32)$$

en la que $\beta = 5$ y $x = R/R_{1e}$, distancia entre átomos medida en distancia de primeros vecinos en equilibrio ($R_{1e} = [\sqrt{3}/2]a$). A esta función de apantallamiento se le impone que se anule suavemente en x_2 , empalmándola con un polinomio en x_1 . h_i son los coeficientes que hacen que la derivadas primera y segundas de la función sean continuas en esos puntos.

Para la interacción efectiva de pares $V(R_{ij})$ se propone una suma de funciones cúbicas empalmadas suavemente en puntos z_i [67],

$$V(x) = \sum_{i=1}^4 a_i (x-z_i)^3 H(z_i-x) \quad (3.33)$$

con $H(z_i-x)$ la función escalón

$$H(z_i-x) = \begin{cases} 1 & x \leq z_i \\ 0 & x > z_i \end{cases} \quad (3.34)$$

De esta manera, $V(R_{ij})$ resulta una función continua hasta la derivada segunda. Para determinarla, se elijen puntos de empalme z_i adecuados y se calculan los coeficientes a_i que reproducen los datos experimentales, ecs.(3.15), (3.17) y (3.26)-(3.28). Debido a la dependencia lineal de estas ecuaciones respecto de a_i , se necesitan solamente cuatro funciones cúbicas en (3.33) para determinar el sistema. Si se considera que la función encontrada proponiendo un determinado conjunto $\{z_i\}$ no es físicamente aceptable (por ejemplo, presenta varios mínimos o es atractiva para distancias cortas), se cambian los puntos de empalme hasta encontrar una forma satisfactoria. Es conveniente que los puntos z_i se encuentren relativamente alejados de las posiciones atómicas. Debemos notar que cualquier modificación del potencial para $x < 1$, no cambia el ajuste para $x > 1$, por lo que si es necesario, se pueden agregar otros términos a (3.33) con $z_i < 1$ sin modificar el ajuste a las propiedades de equilibrio del material, como veremos en la sección 3.5.

El hecho de que el término de pares $V(R_{ij})$ quede con derivadas terceras discontinuas puede traer inconvenientes al calcular variaciones de frecuencias de vibración del sistema, sobretodo si los nodos de empalme están muy cerca de las posiciones atómicas. Sin embargo, si se aumenta la potencia en (3.33) el ajuste resulta más complicado y no necesariamente mejora el potencial, principalmente por las oscilaciones que se pueden presentar.

Conocido $V(R_{ij})$, $F(\rho_i)$ se calcula luego a través de

$$F(\rho_i) = E(\tilde{a}) - 1/2 \sum_{j \neq i} V(R_{ij}) \quad (3.35)$$

donde $E(\tilde{a})$ corresponde a la expresión de Rose et al. [66]:

$$E(\tilde{a}) = -E_{coh} (1 + \tilde{a}) \exp(-\tilde{a}) \quad (3.36)$$

definiendo $\tilde{a} = \alpha (R_1/R_{1e} - 1)$, con R_1 la distancia de primeros vecinos y $\alpha^2 = 9QB/E_{coh}$. La ec.(3.35) indica que, si bien el término de pares para distancias menores que la de primeros vecinos es en alguna medida arbitrario (continuación analítica de cúbicas ajustadas a propiedades de equilibrio), la energía total del sistema contiene alguna información en esta región. Una modificación de $V(R_{ij})$ para $x < 1$ se verá reflejada en el término de muchos cuerpos $F(\rho)$.

Para completar la construcción de los potenciales, se propone una aproximación lineal para el término $G(Y)$, es decir, $G(Y) = G_0' Y$. De esta manera, el potencial ED puede ser considerado como una expansión del modelo EAM hasta un primer orden en la variable Y .

3.4 Propiedades de Fe, Mo y Cr

En este trabajo encaramos el estudio de defectos en metales de transición de estructura bcc. Las propiedades de los metales de transición están fuertemente influidas por la cantidad de electrones que se encuentran en la capa d , debido a que la energía de Fermi en estos metales corresponde a uno de estos niveles [25]. Los orbitales d se diferencian de los s en que están relativamente ligados a los núcleos y en que las densidades electrónicas correspondientes dependen fuertemente de la orientación espacial de los orbitales. Lo primero implica que las bandas d son angostas y lo segundo, que las interacciones pueden depender de los ángulos entre átomos. A su vez, la mayor estructura de las bandas d puede dar origen a fenómenos magnéticos. Como consecuencia, los metales de transición en estado sólido pueden sufrir transformaciones de fase, tanto estructurales como magnéticas. Por otro lado, las bandas d deben acomodar 10 electrones, y al ser más angostas, la densidad de estados correspondiente es considerablemente mayor que la de las bandas s dando, como mencionáramos en el Capítulo 2, una mayor contribución electrónica al calor específico [25].

Las transformaciones de fase estructurales y magnéticas que sufre el Fe en el estado sólido han sido ampliamente estudiadas [68]. A bajas temperaturas se encuentra en la fase Fe- α , de estructura *bcc* y *ferromagnética*. A la temperatura de Curie $T_C = 1043$ K y hasta 1185 K, pasa a Fe- α (*bcc*) *paramagnética*. Entre 1185 K y 1667K la fase estable corresponde a Fe- γ , *fcc* y *paramagnética*. Finalmente, desde 1665K y hasta la temperatura de fusión (1811 K), se encuentra en la fase Fe- δ , nuevamente *bcc* y *paramagnética*.

El Mo no presenta transformaciones de fase en estado sólido, manteniéndose con estructura *bcc* hasta fundirse, a 2885 K.

El Cr presenta varias transformaciones magnéticas a bajas temperaturas [69,70]. Este metal es antiferromagnético hasta la temperatura de Néel, $T_N = 311$ K, sufriendo un cambio en la polarización de las ondas de spin a $T_{SF} = 123$ K. Para $T > T_N$ la estructura del Cr es *bcc*. El Cr antiferromagnético también es *bcc* para polarización múltiple de las ondas de spin. Las transiciones mencionadas producen anomalías en la dependencia de las constantes elásticas con la temperatura [69, 70]. La temperatura de fusión de este material es de 2148 K.

En la Tabla 3.I se presentan datos experimentales de las constantes elásticas medidas a distintas temperaturas en Fe, Mo y Cr. Observamos en la Tabla que si bien hay variación de constantes elásticas con T , ésta no introduce cambios cualitativos, salvo en el caso del Cr, en el que P_c se vuelve positiva para altas T .

En la Tabla 3.II se consignan los valores utilizados de E_{coh} , E_f^v , parámetro de red a y constantes elásticas de Fe, Mo y Cr, para el ajuste de los potenciales utilizados en este trabajo.

Los valores experimentales de E_f^v fueron medidos a altas temperaturas en cada material. En Fe, se midió $E_f^v = 1.79 \pm 0.1$ eV en la fase paramagnética mediante la técnica de aniquilación de positrones y a partir de allí se dedujo para la fase ferromagnética $E_f^v = 2.0 \pm 0.2$ eV [71]. Las constantes elásticas utilizadas en el ajuste corresponden a bajas temperaturas en Fe y Mo y a temperatura ambiente en Cr. En Fe, las constantes elásticas se obtuvieron de una fuente diferente a la de la Tabla 3.I. Todos los valores presentados corresponden a la fase bcc de los metales estudiados.

Tabla 3.I Dependencia de constantes elásticas (en $[eV/\text{\AA}^3]$) con la temperatura en Fe, Mo y Cr (a) Ref. [72], (b) Ref.[73], (c) Ref.[69] y (d) Ref.[70].

	T [K]	B	$(c_{11}-c_{12})/2$	c_{44}	Pc
Fe- α (a)	298	1.047	0.301	0.730	0.058
	773	0.942	0.215	0.668	0.065
	1073	0.845	0.106	0.625	0.075
Mo (b)	-0	1.658	0.865	0.781	0.150
	150	1.639	0.855	0.775	0.147
	300	1.633	0.838	0.760	0.157
Cr	-0 (c)	1.165	0.961	0.646	-0.061
	293 (c)	1.034	0.886	0.630	-0.093
	600 (d)	1.215	0.811	0.604	0.035

Tabla 3.II Valores de E_{coh} , E_f^v , parámetro de red a y constantes elásticas (en $[eV/\text{\AA}^3]$) de Fe, Mo y Cr a los que fueron ajustados los potenciales. (a) Ref.[74.], (b) Ref.[71] (c)Ref.[42], (d) Ref.[75], (e) Ref. [76] , (f) Ref.[77], (g) Ref.[78], (h) Ref.[69].

	E_{coh} [eV]	E_f^v [eV]	a [Å]	B	$(c_{11}-c_{12})/2$	c_{44}	Pc
Fe	4.28 (a)	1.8 (b)	2.867 (a)	1.113 (c)	0.289 (c)	0.699 (c)	0.107
Mo	6.82 (a)	3.0 (d)	3.150 (e)	1.658 (f)	0.865 (f)	0.781 (f)	0.150
Cr	4.10 (a)	2.0 (g)	2.884 (a)	1.034 (h)	0.886 (h)	0.630 (h)	-0.093

3.5 Potenciales para Fe, Mo y Cr

Hemos construido potenciales EAM y ED para Fe y Mo y ED para Cr, ocho potenciales en total, mediante el procedimiento de ajuste descrito en la sec.3.3. Seis de estos potenciales (FeEAM1, FeEAM2, MoEAM, MoED y CrED) tienen interacciones $V(R_{ij})$ y $\Phi(R_{ij})$ que se anulan entre segundos y terceros vecinos, los denominaremos potenciales de "corto alcance" y son los utilizados en el desarrollo de la Tesis. Los dos restantes, FeEAML y MoEAML, fueron construidos con interacciones que se anulan entre terceros y cuartos vecinos (potenciales de "largo alcance") y se han utilizado únicamente para determinar la influencia del rango potencial sobre la estabilidad de las configuraciones intersticiales, como comentaremos en esta sección y mostraremos más detalladamente en el Capítulo 7.

En las Tablas 3.III y 3.IV se dan los valores de los parámetros resultantes del ajuste de los potenciales a los datos experimentales de la Tabla 3.II: $x_{1,2}$ y $\{h_{ij}\}$ para $\Phi(R_{ij})$, $\{z_{ij}\}$ y $\{a_{ij}\}$ para $V(R_{ij})$, y ξ para el caso de los ED. Por otro lado, para caracterizar los potenciales construidos presentamos en esta Tabla los valores obtenidos de F_0'' , G_0' , θ_1 , θ_2 , θ_3 (y ξ para los EAM) y la diferencia de energía por átomo entre una estructura fcc y una bcc $E_{fcc} - E_{bcc}$. En las Figuras 3.1-3.3 se representan las interacciones efectivas de pares $V(R_{ij})$ y las funciones de muchos cuerpos $F(\rho)$ correspondientes, donde tomamos $\rho=1$ en la red perfecta.

Tabla 3.III Parámetros resultantes de los potenciales de corto alcance. Las unidades corresponden a eV y distancia de primeros vecinos R_{je} . η es la dilatación de la red fcc que minimiza E_{fcc} .

		Fe EAM1	Fe EAM2	Fe ED	Mo EAM	Mo ED	Cr ED
$\Phi(R_{ij})$	x_1				1.10		
	x_2				1.40		
	h_0				-3.755384		
	h_1				7.140702		
	h_2				-3.501645		
$V(R_{ij})$	z_0	0.999	0.99	----	----	----	----
	z_1	1.02	1.16	1.02	1.05	1.08	1.03
	z_2	1.03	1.17	1.03	1.16	1.26	1.15
	z_3	1.38	1.38	1.38	1.38	1.37	1.33
	z_4	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
	a_0	-60.00000	-30.00000	----	----	----	----
	a_1	94.41605	-41.58973	-236.01645	-82.59837	-67.79387	-40.31014
	a_2	-45.22689	47.96606	198.41031	62.26507	79.83953	51.89599
	a_3	-139.68602	-154.20091	-120.16072	-306.79341	-194.23144	-78.45622
a_4	124.05856	135.37740	106.30896	265.89180	154.52094	44.79013	
ξ	0.013	0.013	0.2	0.014	0.2	0.2	
F_0''	1.652	1.652	3.505	3.058	6.123	0.845	
G_0'	0	0	5.657	0	9.290	6.996	
θ_1	0.193	0.193	0.410	0.181	0.362	0.104	
θ_2	0	0	0.013	0	0.006	0.006	
θ_3	0	0	0.341	0	0.380	0.463	
$E_{fcc} - E_{bcc}$	0.007	0.040	0.015	0.217	0.229	0.062	
η	0.050	0.050	0.050	0.060	0.045	0.085	

Tabla 3.IV. Idem Tabla 3.III para los potenciales de largo alcance.

		Fe EAML	MoEAML
$\Phi(R_{ij})$	x_1	1.3	1.40
	x_2	1.65	1.70
	h_0	-0.679362	-1.113717
	h_1	1.079260	1.659949
	h_2	-0.444171	-0.629763
$V(R_{ij})$	z_0	-----	-----
	z_1	1.08	1.05
	z_2	1.17	1.16
	z_3	1.25	1.20
	z_4	1.65	1.70
	a_0	-----	-----
	a_1	-13.08531	-66.71317
	a_2	16.03238	143.93749
	a_3	-24.44999	-132.08416
	a_4	2.10424	2.63223
ξ	0.013	0.014	
F_0''	1.774	3.033	
G_0'	0	0	
θ_1	0.193	0.181	
θ_2	0	0	
θ_3	0	0	
$E_{fcc} - E_{bcc}$	0.027	0.234	
η	0.040	0.050	

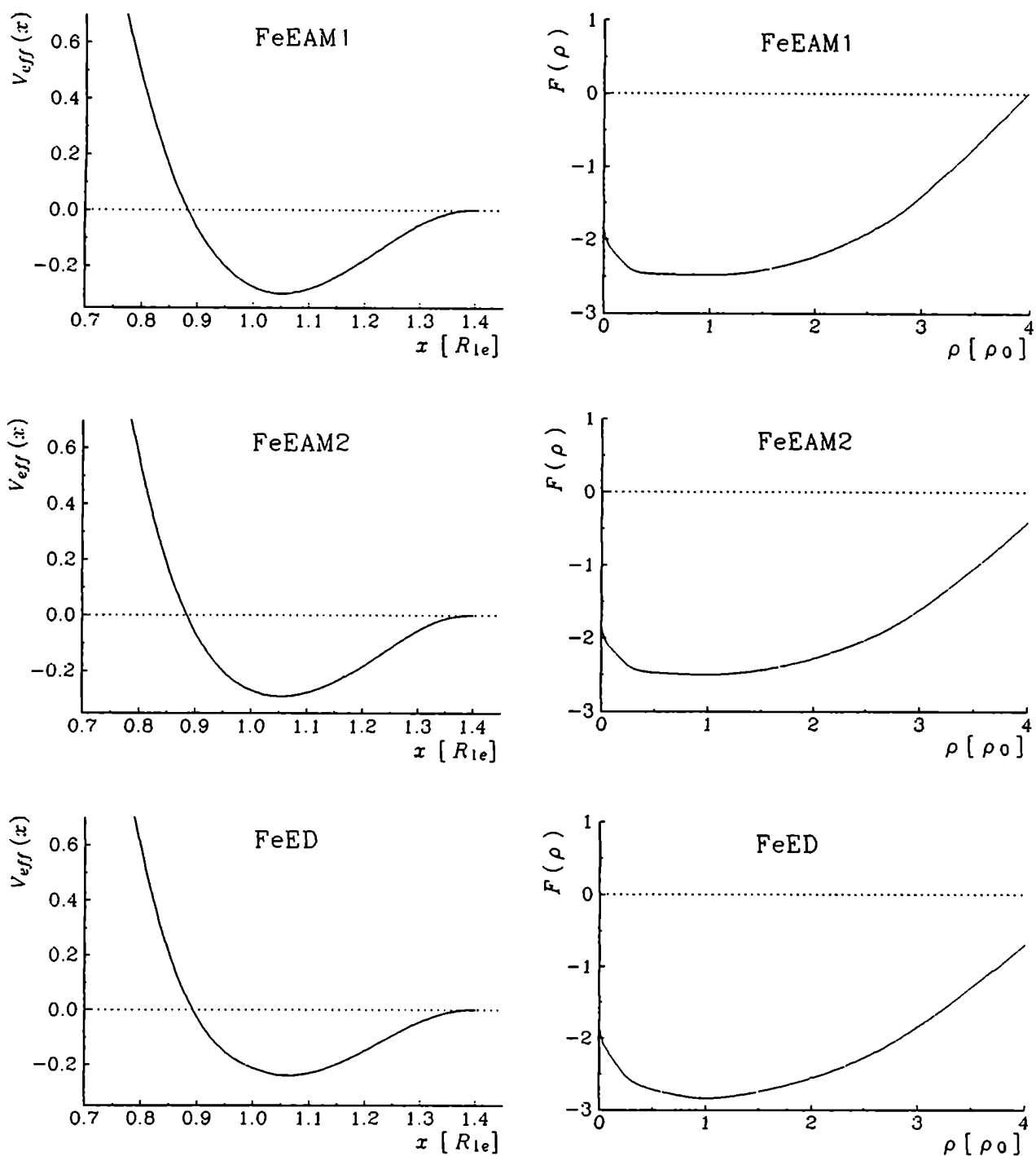


Figura 3.1 Interacción efectiva de pares y $F(\rho)$ para los potenciales de Fe de corto alcance.

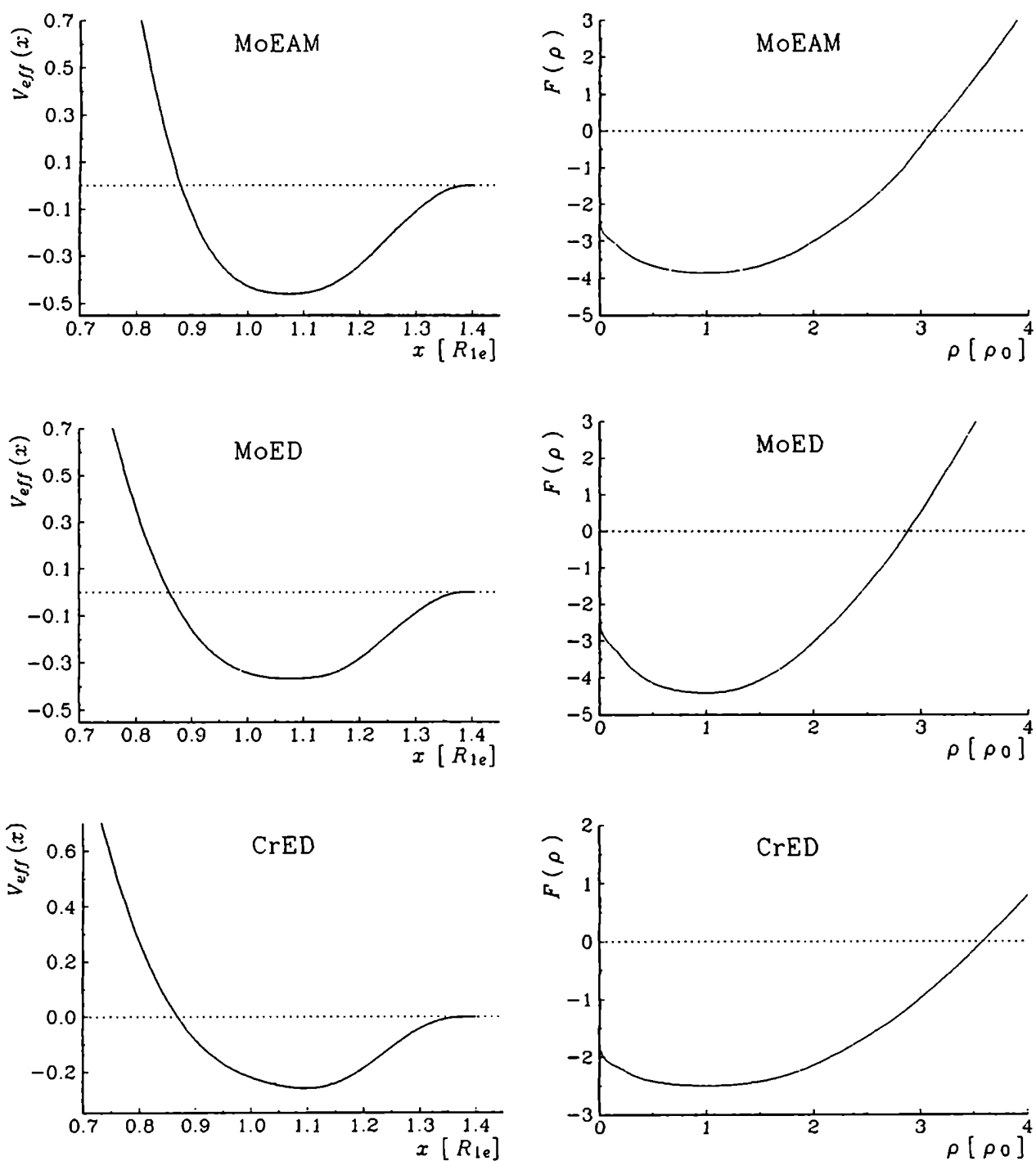


Figura 3.2 Interacción efectiva de pares y $F(\rho)$ para los potenciales de Mo de corto alcance y de Cr.

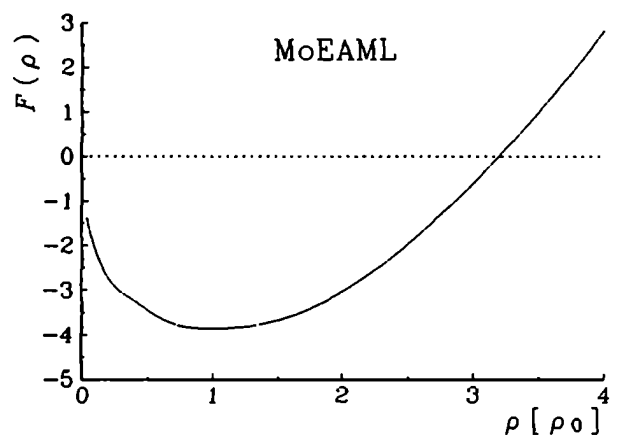
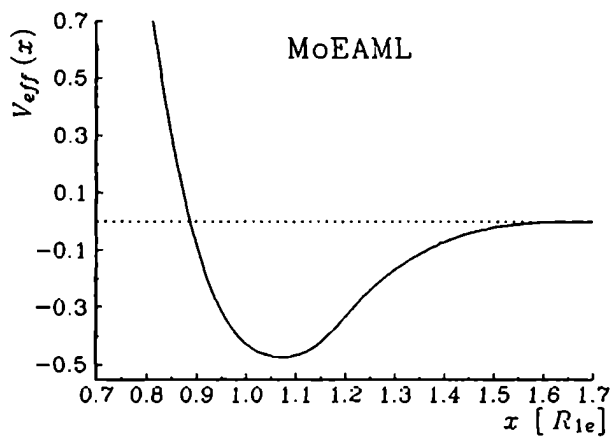
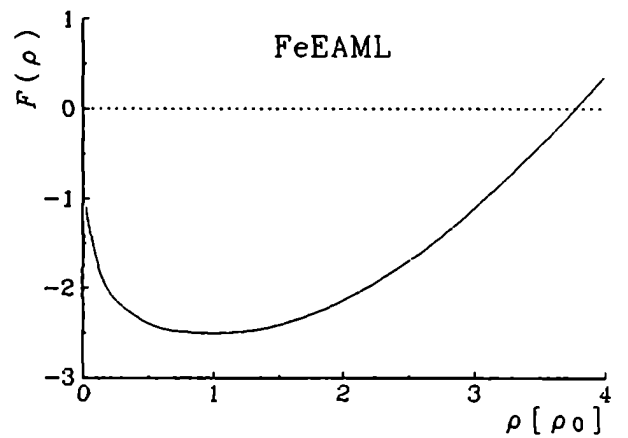
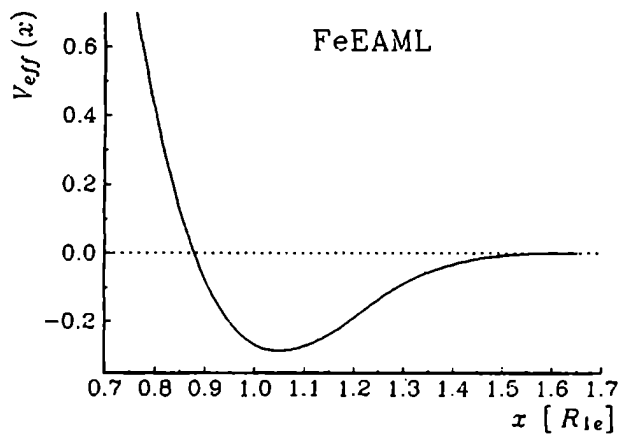


Figura 3.3 Interacción efectiva de pares y $F(\rho)$ para los potenciales de Fe y Mo de largo alcance.

Notamos en la Tabla 3.III que la función $\Phi(R_{ij})$ es idéntica para todos los potenciales de corto alcance. Con respecto a las interacciones de pares, para los potenciales FeEAM1 y FeEAM2 no fue posible obtener formas físicamente aceptables de las mismas (repulsivas a cortas distancias) empalmado los cuatro polinomios de la ec.(3.33). Por esta razón, se agregó un quinto polinomio cúbico, empalmado en el punto $z_0 < 1$, para aumentar la repulsión de $V(R_{ij})$ para $x < 1$. Debido a que el empalme se produce para $z_0 < 1$, el coeficiente a_0 correspondiente no interviene en las ecuaciones utilizadas para el ajuste de los potenciales, ecs.(3.15)-(3.16) y (3.25)-(3.27) ya que éstas involucran propiedades de una red no distorsionada. Como consecuencia, el coeficiente a_0 se determinó con el criterio de reproducir aproximadamente la repulsión de los otros potenciales de Fe construidos. Debemos destacar que en los casos en que no se ha utilizado un polinomio empalmado para $z_0 < 1$, como mencionáramos anteriormente, la interacción de pares para cortas distancias queda determinada simplemente por la prolongación analítica de los polinomios propuestos para $x > 1$.

Respecto del rango de las interacciones, en [79] se encontró que para reproducir la configuración intersticial de menor energía de formación en Fe (dumbbell $\langle 110 \rangle$), la interacción $V(R_{ij})$ de los potenciales EAM debe anularse entre segundos y terceros vecinos, independientemente de otros detalles funcionales de la misma. En dicho trabajo se observó el mismo efecto utilizando potenciales EAM desarrollados por otros autores [80]. Por esta razón, los potenciales utilizados en este trabajo tienen un radio de corte $x_2 = z_4 = 1.4$ (ver Tabla 3.III), dado que los terceros vecinos en una red bcc están a $x = 1.633$. En el Capítulo 7 completaremos esta información y extenderemos los resultados al caso de Mo.

Sobre el parámetro ξ , hemos mencionado que para los potenciales EAM éste queda determinado imponiendo la condición $G'_0 = 0$ en las ecs. (3.29) y (3.30) y $\xi=0.2$ es propuesto [15] en el caso de los potenciales ED. La dependencia de la energía con el argumento Y se propone lineal y por lo tanto G'_0 , que puede conocerse a través de las ecs.(3.29) y (3.30), la determina completamente. Debemos mencionar que, en principio, a través de un ajuste a otras propiedades de la red se podría obtener una dependencia más adecuada de la energía con la variable Y o más simplemente, determinar analíticamente el valor de ξ . Esto último fue considerado al estudiar las frecuencias fonónicas predichas por los potenciales EAM y ED, sin encontrar mejoras significativas al ajuste realizado fijando de antemano el valor de ξ . El análisis mencionado se detallará en el próximo Capítulo.

Una vez determinados los potenciales, se verificó que éstos predijeran a la estructura bcc como estable frente a otras comunes (fcc, hcp), las diferencias de energía encontradas se encuentran en la última fila de las Tablas 3.III y 3.IV.

Observando la Fig.3.1 se aprecia que las interacciones efectivas de pares $V(R_{ij})$ de FeEAM1 y FeEAM2 son muy parecidas, siendo la correspondiente al FeEAM1 levemente menos repulsiva que la del FeEAM2. Esto hace que E_f para el segundo potencial resulte un poco mayor (ver Capítulo 5), dando un valor más cercano al experimental, aunque la diferencia es únicamente cuantitativa. La razón de la construcción de dos potenciales EAM de corto alcance para Fe es que $F''(\rho)$ del FeEAM1 se hace negativa para $\rho \sim 0.9$, valor posible para esta variable en una red con defectos puntuales ($\rho = 1$ para la red perfecta). Debido a ello, el potencial FeEAM1 no se utilizó para calcular sistemáticamente propiedades dinámicas por considerar que esta propiedad no deseada del potencial podría influir sobre los resultados. Este efecto no sería de importancia en el cálculo de energías. Por el contrario, la curvatura de $F(\rho)$ correspondiente al FeEAM2 se hace negativa para valores muy pequeños de ρ ($\rho \sim 0.2$), por lo que se puede asegurar que en el rango de valores de interés, $F(\rho)$ tiene siempre curvatura positiva. Casos similares a éste se presentan en los demás potenciales. Notamos en las Figs.3.1- 3.3 que para altas densidades, $F(\rho)$ correspondiente a un potencial de pares más repulsivo toma valores menores que el de un potencial menos repulsivo, debido a que la suma de ambas interacciones debe ajustar la ecuación de Rose. Por otro lado, el potencial de pares efectivo de un potencial ED tiene un pozo menos profundo que el potencial EAM correspondiente (comparar en Fe y Mo) debido a que ajustan diferentes valores de E_{coh} (ver Tabla 3.V). Dicha diferencia se compensa con una mayor profundidad de $F(\rho)$ para los potenciales ED.

Por último, en la Tabla 3.V damos los valores de algunas propiedades reproducidas por los potenciales de pares efectivos de los potenciales EAM y los potenciales de pares efectivos y EAM efectivos correspondientes a los potenciales ED, definidos en la sección 3.2. Estos valores serán de utilidad para analizar la contribución de los distintos términos de los potenciales a las propiedades estudiadas en esta Tesis.

Tabla 3.V . Valores de las propiedades reproducidas por los potenciales de pares efectivos (V) de los potenciales EAM de corto alcance y los potenciales de pares efectivos (V) y EAM efectivos ($V + F$) correspondientes a los potenciales ED. Se incluyen los valores ajustados por los potenciales completos en la última fila para cada material, coincidentes con los datos experimentales de la Tabla 3.II. Constantes elásticas en [$\text{eV}/\text{\AA}^3$].

	E_{coh} [eV]	E_f^{NR} [eV]	a [Å]	B	$(c_{11}-c_{12})/2$	c_{44}	P_c
FeEAM1 V	1.799	1.799	2.867	0.898	0.289	0.699	0
FeEAM2 V	1.778	1.778	2.867	0.898	0.289	0.699	0
FeED V	1.440	1.440	2.867	0.656	0.285	0.461	0
FeED $V + F$	4.28	1.494	2.867	1.113	0.285	0.461	0.231
Fe completo	4.28	1.8	2.867	1.113	0.289	0.699	0.107
MoEAM V	2.960	2.960	3.150	1.358	0.865	0.781	0
MoED V	2.400	2.400	3.150	1.059	0.860	0.484	0
MoED $V + F$	6.82	2.481	3.150	1.658	0.860	0.484	0.300
Mo completo	6.82	3.0	3.150	1.658	0.865	0.781	0.150
CrED V	1.600	1.600	2.884	0.926	0.881	0.338	0
CrED $V + F$	4.10	1.614	2.884	1.034	0.881	0.338	0.054
Cr completo	4.10	2.0	2.884	1.034	0.886	0.630	-0.093

3.6 Síntesis y conclusiones

En este Capítulo se construyeron potenciales EAM y ED para Fe, Mo y Cr. Este último elemento posee $P_c < 0$ que el modelo EAM no puede reproducir. Las interacciones angulares incluidas de manera sencilla en el modelo ED permiten el ajustar $P_c < 0$.

Hemos descrito detalladamente el modelo ED y el procedimiento de ajuste de los potenciales a propiedades de los materiales, determinándolos completamente. Para los potenciales EAM utilizamos el mismo proceso de ajuste que para los ED, fijando de antemano el parámetro ξ en el último caso.

En el desarrollo de la Tesis utilizaremos los potenciales de *corto alcance* para Fe, Mo y Cr debido a que reproducen la configuración intersticial de menor energía de formación en metales de estructura bcc. Con respecto a los potenciales de Fe, FeEAM1 y FeEAM2, el primero no fue utilizado para calcular propiedades dinámicas de la red debido a que $F(\rho)$ presenta curvatura negativa para valores de ρ relativamente cercanos a los valores de red perfecta.

Capítulo 4

Dinámica de la red perfecta

En este Capítulo analizaremos las curvas de dispersión de fonones predichas por los potenciales FeEAM2, FeED, MoEAM, MoED y CrED como se hiciera en [81]. En la sec.4.1 describiremos el método utilizado para calcular dichas curvas. En la sec.4.2 compararemos los resultados obtenidos con datos experimentales y realizaremos un análisis de las contribuciones de los diferentes términos de los potenciales a las frecuencias fonónicas. En la sec.4.3 estableceremos ventajas y limitaciones de los modelos para reproducir las curvas experimentales. En la sec.4.4 discutiremos los resultados y por último, en la sec.4.5 haremos una síntesis del Capítulo y daremos algunas conclusiones.

4.1 Método de cálculo

El espectro de vibraciones de la red perfecta está dado por los autovalores $\omega^2(\vec{k})$ de la matriz dinámica $\bar{D}(\vec{k})$, ec.(2.56),

$$D^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{M} \sum_l \Phi_{lm}^{\alpha\beta} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \quad (2.56)$$

donde $\Phi_{lm}^{\alpha\beta}$ es la componente $\alpha\beta$ de matriz de constantes de fuerza $\bar{\Phi}_{lm}$, ec.(2.52):

$$\Phi_{lm}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_l^\alpha \partial R_m^\beta} \quad (2.52)$$

independiente del índice m en la red perfecta. La expresión de $\bar{\Phi}_{lm}$ para una red cúbica perfecta cohesionada con potenciales ED se encuentra en el Apéndice 3. Equivalentemente, esta matriz puede obtenerse numéricamente utilizando las expresiones de las fuerzas programadas en el

código de simulación: $\bar{\phi}_{lm}$ se calcula desplazando de sus posiciones de red perfecta a los vecinos l del átomo m una pequeña cantidad ΔR_l y evaluando la fuerza resultante sobre el átomo m . Entonces,

$$\phi_{lm}^{\alpha\beta} = \frac{\Delta F_m^\beta}{\Delta R_l^\alpha} \quad (4.1)$$

En este Capítulo calcularemos $\bar{\phi}_{lm}$ numéricamente para el estudio de propiedades dinámicas de la red perfecta. En los Capítulos 6 y 7 también utilizaremos la ec.(4.1) para obtener $\bar{\phi}_{lm}$ para configuraciones distintas a la de red perfecta, dado que la expresión general de esta matriz es muy complicada de derivar y de programar para potenciales ED.

Como mencionáramos en la sec. 3.1, para potenciales de muchos cuerpos del tipo EAM o ED, $\bar{\phi}_{lm}$ acopla átomos que distan hasta dos veces el alcance de las interacciones $V(R_{ij})$ y $\Phi(R_{ij})$. En particular, para los potenciales aquí utilizados, la matriz se anula para l y m más lejanos que los sextos vecinos en una red bcc.

Si bien los átomos pertenecientes a una misma capa son equivalentes, las $\bar{\phi}_{lm}$ correspondientes están relacionadas por operaciones de simetría, siendo idénticas únicamente las matrices calculadas para vecinos opuestos, por lo que hemos realizado el procedimiento descrito para un átomo m cualquiera y todos sus vecinos l hasta la sexta capa atómica.

Conocidos $\bar{\phi}_{lm}$, se puede construir $\bar{D}(\vec{k})$. Notamos que $\bar{D}(\vec{k})$ es una matriz de 3x3, por lo que se obtendrán tres autovalores $\omega^2(\vec{k})$ (ver sec.2.3.1).

4.2 Resultados obtenidos

Se han calculado los autovalores $\omega^2(\vec{k})$ de la matriz dinámica $\bar{D}(\vec{k})$ para valores de \vec{k} sobre direcciones de alta simetría en la primera zona de Brillouin (ZB).

En las Figs. 4.1- 4.3 se muestran los resultados obtenidos de $\nu(\vec{k}) = \omega(\vec{k}) / 2\pi$ para los potenciales FeEAM2, FeED, MoEAM, MoED y CrED, junto con las mediciones experimentales. Para Fe y Mo se presentan en una misma figura las curvas calculadas con ambos modelos de potencial. Observamos que para cada dirección de \vec{k} hay dos o tres ramas de frecuencias diferentes. Esto debe ser así para una red con un único átomo por celda unidad: una rama corresponde a ondas longitudinales (L) y dos ramas a ondas transversales (T_1 y T_2). Según la simetría de la red y la orientación del vector \vec{k} , las dos ondas transversales pueden ser

equivalentes a lo largo de toda la ZB, observándose una única rama transversal (T), degenerada. Análogamente, para algunos puntos \vec{k} de alta simetría (bordes de zona, por ejemplo), las frecuencias T y L también pueden coincidir.

En todos los casos, para $k \equiv |\vec{k}| \rightarrow 0$, encontramos un buen acuerdo entre los cálculos y los datos experimentales debido a que nuestros potenciales fueron ajustados a las constantes elásticas y a que, en el límite de longitudes de onda largas ($\lambda = 2\pi/k$), el cristal debe comportarse como un continuo elástico. Analizando los resultados para valores mayores de k se encuentra que, en general, los potenciales ED dan menores frecuencias L que los EAM correspondientes al mismo material, y también sucede lo mismo para las frecuencias T en algunos puntos de la ZB. Como consecuencia, en el caso del Mo, para el que se ha medido un ablandamiento fonónico en el punto H ($\vec{k} = 2\pi/a(100)$), el potencial ED reproduce mejor los resultados experimentales que el EAM. Sin embargo, para Fe, que no presenta experimentalmente tal ablandamiento, obtenemos mejores resultados con el potencial EAM que con el ED. En Cr, el ajuste general a las curvas de dispersión no es satisfactorio, salvo en las cercanías de $k = 0$.

En Mo, hemos estudiado cómo contribuyen los distintos términos del potencial a las frecuencias obtenidas. Para ello, se calcularon las curvas de dispersión utilizando: a) el *potencial de pares efectivo* del potencial ED, b) el *potencial EAM efectivo* del potencial ED, es decir, la suma de los términos $V(R_{ij})$ y $F(\rho)$ de este potencial y c), el potencial ED completo. En cada caso, se dispone de un potencial de equilibrio que ajusta E_f^* , E_{coh} y constantes elásticas diferentes (ver sec.3.2 y Tabla 3.V). Las curvas de dispersión calculadas de esta manera se presentan en la Fig.4.4. Por otro lado, a partir de la ec.(2.56) y la expresión de las contribuciones de los distintos términos del potencial a la matriz de constantes de fuerza $\bar{\phi}_{lm}$ que se encuentran en el Apéndice 3, se pueden obtener las expresiones analíticas de las contribuciones a las frecuencias fonónicas de los términos $V(R_{ij})$, $F(\rho)$ y $G(Y)$ del potencial ED. Los resultados correspondientes se encuentran en el Apéndice 4. Estas expresiones permiten una mejor comprensión de la dependencia de estas contribuciones con \vec{k} que el cálculo numérico realizado para obtener la Fig.4.4. En dicha figura observamos que en los bordes de zona H y N, el potencial de pares es el único que contribuye a las frecuencias fonónicas, lo que se manifiesta claramente en las expresiones analíticas del Apéndice 4. Por otro lado, el término del potencial $F(\rho)$ contribuye únicamente a los modos L, consistente con las ecs.(3.26-3.28), que indican que la contribución de $F(\rho)$ a las constantes elásticas es no nula únicamente para el módulo de volumen B : para deformaciones de corte, la energía del cristal debida a este término, no varía hasta el segundo orden en los desplazamientos inclusive. De la misma manera, la contribución despreciable del término angular $G(Y)$ en la rama T, es consistente con su pequeña contribución al módulo de corte $(c_{11}-c_{12})/2$, por otra parte, su contribución a T_2 , asociada a c_{44} , es significativa.

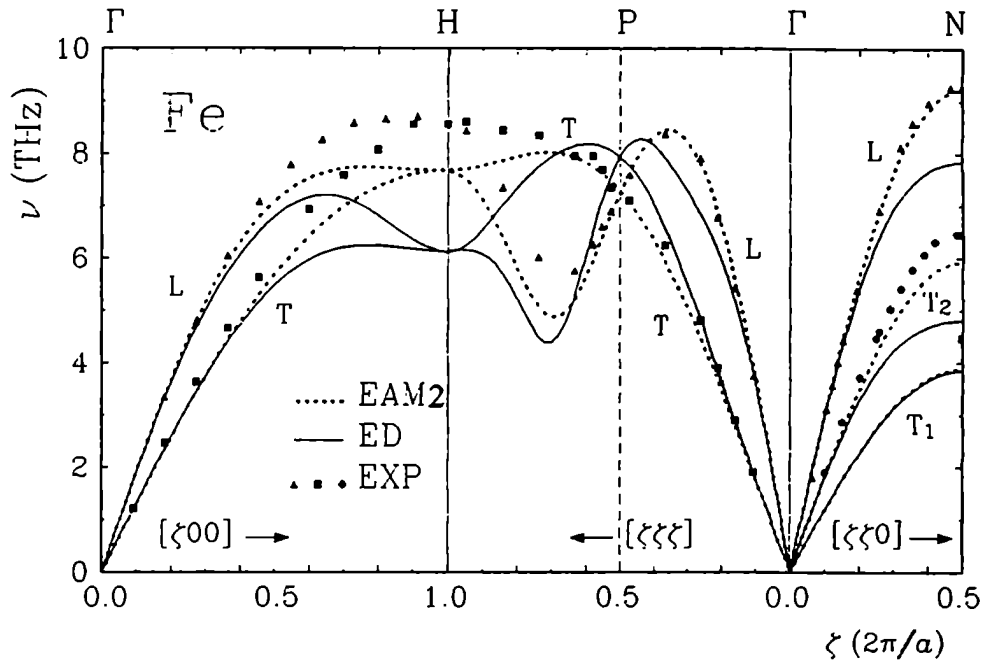


Figura 4.1 Curvas de dispersión de fonones para Fe calculadas con los potenciales FeEAM2 y FeED. Los valores graficados corresponden a $\nu = \omega/2\pi$ vs. \bar{k} . Los datos experimentales son de la Ref. [82].

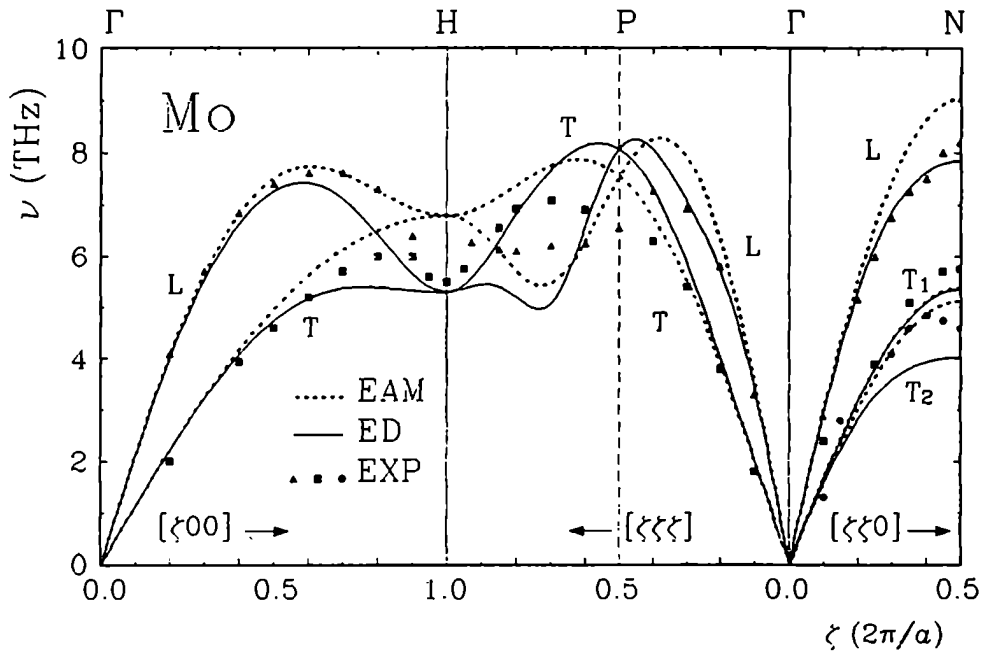


Figura 4.2 Curvas de dispersión de fonones para Mo calculadas con los potenciales MoEAM y MoED. Datos experimentales de la Ref.[83].

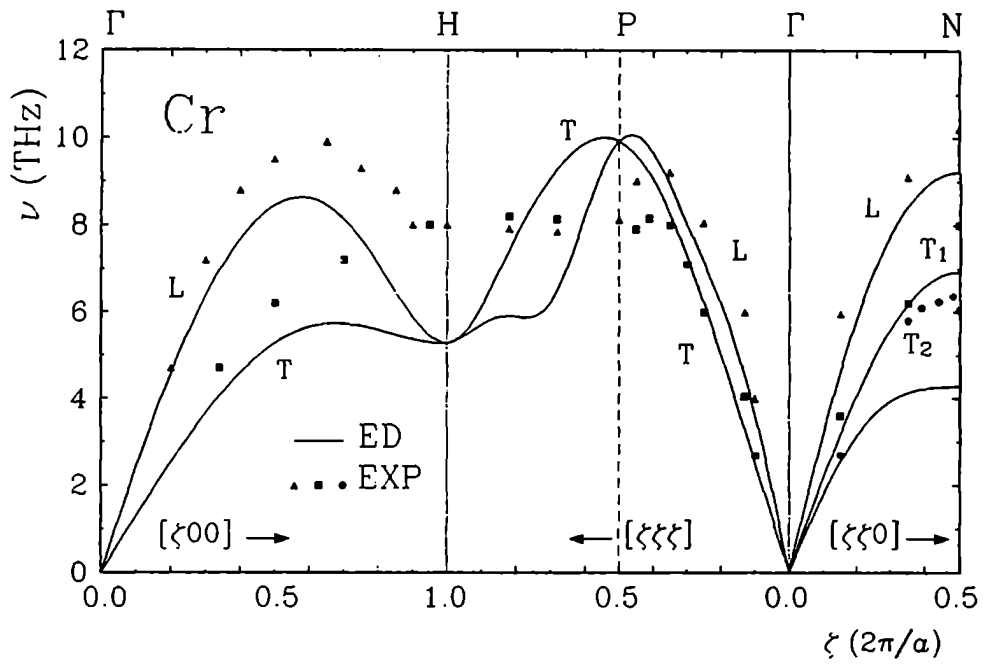


Figura 4.3 Curvas de dispersión de fonones para Cr calculadas con el potencial CrED. Los datos experimentales son de la Ref.[84].

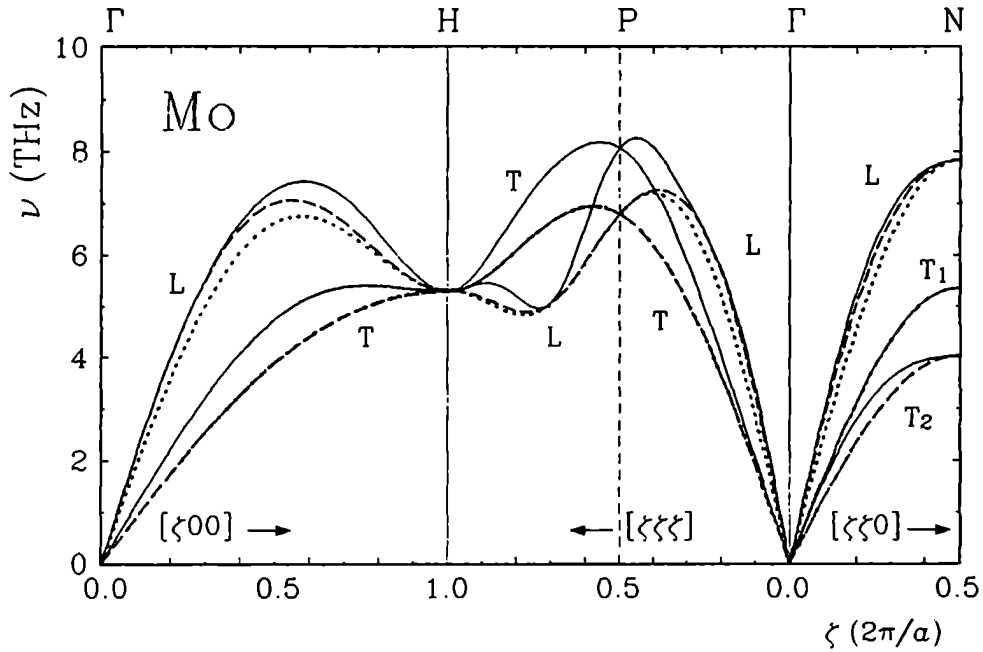


Figura 4.4 Curvas de dispersión de fonones para MoED calculadas con (ver texto): a) potencial efectivo de pares $V(R_{ij})$, b) --- potencial EAM efectivo $V(R_{ij}) + F(\rho)$ y c) — potencial ED completo.

En la Fig.4.4 también se observa que un efecto importante de la introducción de término $G(Y)$ en el potencial ED es el aumento de la frecuencia fonónica correspondiente al punto P, haciendo que los potenciales ED aquí utilizados sobreestimen el valor experimental de la frecuencia en este punto.

4.3 Limitaciones de los modelos

Dado que las frecuencias fonónicas en puntos de alta simetría de la ZB de una red cohesionada con potenciales ED tienen expresiones analíticas relativamente sencillas, se analizó la posibilidad de incorporar alguno de estos valores en el ajuste de los potenciales. En la sec.3.2 hemos visto que en la construcción de los potenciales ED se debe asignar un valor al parámetro ξ , contribución de los términos de muchos cuerpos a la energía de formación de vacancia, ec.(3.30). El ajuste de este parámetro a alguna propiedad del material medida experimentalmente daría una mayor consistencia al proceso de ajuste del potencial y podría mejorar su capacidad para reproducir los resultados experimentales. Sin embargo, se observó que, contrariamente a lo sugerido en [85, 21] para potenciales del tipo EAM, un ajuste simultáneo a las constantes elásticas y a las frecuencias fonónicas correspondientes a puntos de alta simetría en la ZB, no es posible en general, tanto para los EAM como para los ED.

El hecho de que en el punto H sólo el término de pares $V(R_{ij})$ contribuya a $\omega^2(\vec{k})$ hace que la expresión analítica para esta frecuencia sea especialmente sencilla. Si la interacción de pares llega hasta *segundos vecinos*, la expresión para la frecuencia en el punto H es (ver Apéndice 4)

$$M\omega_H^2 = \frac{16}{3} \left(V_1'' + 2 \frac{V_1'}{R_1} \right) , \quad (4.2)$$

donde V_1' y V_1'' son, respectivamente, la primera y segunda derivada de $V(R_{ij})$ sobre los primeros vecinos. Por otro lado, una expresión similar que incluye los mismos parámetros se obtiene de la ec.(3.28) para la contribución de este término al módulo de corte c_{44} . Para una interacción de pares de *equilibrio* se obtiene:

$$\Omega c_{44} [V] = \frac{4}{9} (R_1^2 V_1'' - R_1 V_1') \quad (4.3)$$

Para los potenciales EAM, $c_{44} [V]$ coincide con el valor de c_{44} ajustado experimentalmente debido a que los módulos de corte no involucran al término $F(\rho)$, ver ecs.(3.27) y (3.28). Para los potenciales ED, $c_{44} [V] < c_{44}$, ya que la contribución del término $G(Y)$ a c_{44} es positiva. En la Tabla 3.V se encuentran los valores de las constantes elásticas que reproduce la interacción de

pares de los potenciales EAM y ED, incluyendo los valores de $c_{44} [V]$.

Los potenciales de pares de equilibrio con interacciones hasta segundos vecinos deben presentar un mínimo entre los primeros y segundos vecinos (ver Figs. 3.1-3.2, por ejemplo). Asimismo, se espera que las funciones varíen suavemente con la distancia y que no presenten oscilaciones, por lo que se tiene que $v_1'' > 0$ y $v_1' < 0$. Como consecuencia, de las ecs.(4.2) y (4.3) se deriva la siguiente desigualdad para los valores reproducidos por los potenciales:

$$\omega_H^2 \leq \frac{12 \Omega c_{44} [V]}{MR_1^2} \leq \frac{12 \Omega c_{44}}{MR_1^2} \quad (4.4)$$

Por lo tanto, si esta relación no se cumple experimentalmente, concluimos que no se podrán ajustar, simultáneamente, las magnitudes ω_H^2 y c_{44} .

En el caso de una red *fcc*, se puede derivar una relación similar para la frecuencia del modo transversal en el punto $\bar{k} = 2\pi/a(100)$ (punto X), en la que en vez del factor 12 de la ecuación de arriba, aparece un factor 8:

$$\omega_X^2 \leq \frac{8 \Omega c_{44} [V]}{MR_1^2} \leq \frac{8 \Omega c_{44}}{MR_1^2} \quad (4.5)$$

En la Tabla 4.I se presenta la cantidad $\gamma_{bcc} = \frac{12 \Omega c_{44}}{MR_1^2 \omega_H^2}$ para los metales de transición de estructura *bcc*, y la cantidad $\gamma_{fcc} = \frac{8 \Omega c_{44}}{MR_1^2 \omega_X^2}$ para los de estructura *fcc*. Un valor negativo en la Tabla indica que un potencial EAM no puede reproducir simultáneamente c_{44} y $\omega_{\bar{k} = \frac{2\pi}{a}(100)}^2$.

Observamos en la Tabla que para los metales Fe, V, Nb, Ta, Au, Pd y Pt se obtiene $\gamma_{bcc, fcc} < 0$ y como consecuencia, un potencial EAM subestimaré siempre la frecuencia fonónica en el punto en cuestión. En estos casos, el ajuste con un potencial ED sería aún peor, debido a que el $c_{44} [V]$ correspondiente es menor que c_{44} . Este hecho se manifiesta para los potenciales FeED, MoED y CrED, para los que el valor de γ_{bcc} resulta siempre negativo. Por el contrario, un valor positivo en la Tabla significa que un ajuste empleando tanto potenciales EAM como ED puede ser satisfactorio. En el caso de Cr, para el cual sólo se pueden construir potenciales ED debido a su presión de Cauchy negativa, el valor que se obtiene utilizando c_{44} experimental es positivo. Sin embargo, el peso del término angular es tal que la primera desigualdad de la ec.(4.4) no puede satisfacerse, con la consecuencia de que la curva calculada predice menores frecuencias que las experimentales en las cercanías del punto H. Por otro lado, en Fe, el valor negativo relativamente pequeño (en módulo) permite un ajuste razonable en H, si bien por defecto, cuando se usa un potencial EAM.

4.4 Discusión

Una característica general de los espectros de fonones de los metales bcc es que la frecuencia longitudinal correspondiente a $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$, $L_{2/3}(111)$, es relativamente baja, lo que puede tener importancia en los procesos de difusión [86]. Esta disminución de frecuencia se ve claramente en el caso del Fe, siendo menor el efecto en Cr y Mo. El hecho tiene origen geométrico puesto que en este modo, los átomos en la dirección [111] se desplazan rígidamente en filas sin alterar la distancia de primeros vecinos (ver Figs.4.5 y 4.6). Si se supone que la fuerza entre primeros vecinos es la dominante, la frecuencia correspondiente a este modo debe ser baja. Existe, por ejemplo, un incremento sistemático de la frecuencia $L_{2/3}(111)$ entre los metales de transición $3d$ (β -Zr, Nb y Mo), controlado por la ocupación de los estados d . La mayor contribución de los electrones d a la cohesión (lo que implica mayor angularidad de las interacciones) produce mayor acoplamiento entre cadenas de átomos en las direcciones [111] [87], elevando la frecuencia de este modo. En cuanto a nuestros cálculos, en la Fig.4.4 o analizando las expresiones analíticas del Apéndice 4, vemos que el término angular del potencial ED no contribuye a la frecuencia $L_{2/3}(111)$. De hecho, el término de pares es el único que contribuye, produciendo que los potenciales ED para Mo y Fe predigan una menor frecuencia $L_{2/3}(111)$ que los EAM correspondientes, por lo que el endurecimiento de esta frecuencia no es reproducido por los potenciales ED.

En Mo y Cr, existe un ablandamiento fonónico de las ramas L en el punto H, atribuido a interacciones electrón-fonón [83]. En nuestro modelo ED, este ablandamiento es debido a que la introducción del término $G(Y)$ implica que $c_{ij}[V]$ toma un valor menor que la constante experimental y por lo tanto se reduce la contribución del término de pares a la pendiente en el punto Γ . Esto, a su vez, de acuerdo con la ec.(4.4), disminuye el máximo valor al que puede llegar $\omega_{\vec{k}}^2 = \frac{2\pi}{a}(100)$.

Foiles [88] desarrolló un potencial con términos angulares basados en los momentos de cuarto orden de la densidad de estados, de manera similar al método de Carlsson [13]. En [88], el autor realizó cálculos de frecuencias fonónicas para Mo y W y encontró que aumentando la contribución de los términos angulares a la energía, algunas frecuencias de los bordes de zona disminuían. Concluyó que el ajuste a los datos experimentales no mejoraba con la inclusión de los términos angulares respecto del modelo EAM.

Cálculos realizados por otros autores con potenciales del tipo EAM [85, 21, 22] son consistentes con nuestra predicción de que las frecuencias resultantes en H o X según corresponda, para Nb, V y Ta, entre los bcc y Pt, Pd y Au, entre los fcc, son menores que las mediciones experimentales. Por otro lado, la restricción dada por las ecs.(4.4) y (4.5) para lograr un buen ajuste pareciera ser válida para interacciones de mayor alcance que los segundos vecinos,

para las que fue derivada: cálculos realizados con potenciales del tipo EAM con interacciones que llegan más allá de los segundos vecinos [89, 90], arrojan resultados consistentes con este argumento para casi todos los metales de transición considerados en la Tabla.

Tabla 4.I Valores de γ_{bcc} y γ_{fcc} correspondientes a los metales de transición. Entre paréntesis, los valores que se obtienen reemplazando c_{ii} por $c_{ii}[V]$ correspondientes a los potenciales ED (ver texto).

bcc	Fe	Mo	Cr	W	V	Nb	Ta
γ_{bcc}	-0.01 (-0.34)	0.49 (-0.07)	0.10 (-0.41)	0.22	-0.50	-1.42	-0.26
fcc	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	
γ_{fcc}	0.07	0.04	-0.24	0.25	-0.26	-0.36	

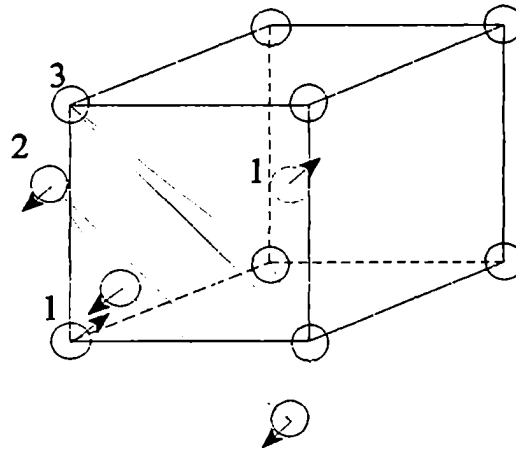


Figura 4.5 Desplazamientos atómicos de los planos (111) asociados al modo $L(2/3, 2/3, 2/3)$.

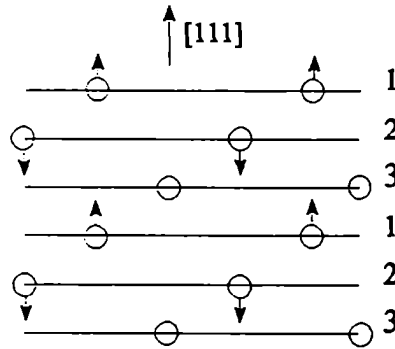


Figura 4.6 Idem Fig.4.5 visto sobre un plano (110). La distancia entre vecinos en la dirección [111] no se altera.

4.5 Síntesis y conclusiones

Se han calculado las frecuencias fonónicas en direcciones de alta simetría de la ZB con los potenciales FeEAM2, FeED, MoEAM, Mo ED y Cr. Los potenciales FeEAM2 y MoED son los que mejor reproducen los resultados experimentales.

Se han analizado las contribuciones de los distintos términos de los potenciales a $\omega(\vec{k})$, encontrándolas consistentes con las contribuciones correspondientes a las constantes elásticas asociadas a las diferentes ramas.

Se han encontrado limitaciones para el ajuste simultáneo de constantes elásticas y frecuencias fonónicas en bordes de la ZB, tanto con potenciales EAM como con potenciales ED, para metales de estructura bcc y fcc.

No ha sido posible determinar mediante el ajuste a datos experimentales de frecuencias fonónicas el valor del parámetro ξ para potenciales ED. Salvo para el Mo, los valores de ξ necesarios para reproducir la frecuencia en H producirían potenciales inaceptables físicamente ($\xi < 0$ ó $F_0'' < 0$). Concluimos que el rango de valores posibles de ξ para los potenciales ED queda determinado de antemano por las constantes elásticas. El valor utilizado por nosotros, $\xi=0.2$, si bien no es el óptimo, resulta adecuado.

Capítulo 5

Propiedades estáticas de la vacancia

En este Capítulo estudiaremos propiedades estáticas de la vacancia en Fe, Mo y Cr calculadas con los potenciales FeEAM1 (incluiremos resultados del FeEAM2 en algunos casos), FeED, MoEAM, MoED y CrED, descritos en el Capítulo 3. Comenzaremos caracterizando la distorsión de la red inducida por el defecto (sec.5.1) y obtendremos la energía de formación (sec.5.2) y el volumen de relajación (sec.5.3) correspondiente. Analizaremos las contribuciones de los distintos términos de los potenciales a estas propiedades. En particular, el cálculo del volumen de relajación se encarará de diversas formas, obteniendo información complementaria en cada caso y haciendo evidente la consistencia de los resultados según el modelo de potencial utilizado. Por último, en la sec.5.4 haremos una síntesis del Capítulo y daremos algunas conclusiones.

5.1 Distorsión de la red

Para simular una vacancia en un cristal se extrae el átomo del centro del bloque de simulación (zona I, ver sec.2.2.3) y se permite que la red relaje de manera de llegar a una configuración de fuerzas nulas que minimice la energía del sistema. Como consecuencia, en la configuración de equilibrio los átomos se encuentran desplazados de sus posiciones de red perfecta. Estos desplazamientos son máximos para los vecinos más cercanos a la vacancia y, dada la simetría del defecto, tienen gran componente radial.

En la Fig.5.1 se muestran los desplazamientos radiales inducidos por una vacancia en Fe en función de las distintas capas de vecinos a la misma, calculados con los potenciales FeEAM1 y FeED. El comportamiento oscilatorio observado es común a los campos de desplazamientos calculados con potenciales semi-empíricos, ya sea mediante la técnica de la función de Green discreta o la de simulación [31, 33]. Para las primeras capas de vecinos, este resultado se puede interpretar como consecuencia del carácter oscilatorio de las fuerzas inducidas por la vacancia en

una red no relajada, como veremos en la sec.5.3.2. Por otro lado, el campo de desplazamientos lejano al defecto no depende de los detalles de la estructura del mismo, sino que queda determinado por la función de Green de la red. Ésta, a su vez, se comporta como la función correspondiente del continuo, incluyendo su carácter oscilatorio para valores "intermedios" de la distancia al origen [31].

Con respecto a los desplazamientos calculados con los potenciales FeEAM1 y FeED, en la Fig. 5.1 se observa que los patrones son cualitativamente similares, encontrándose un menor valor de los desplazamientos para vecinos cercanos al defecto con el potencial ED, y un mayor desplazamiento de los vecinos más lejanos en la dirección compacta $\langle 111 \rangle$ (5^{ta} y 10^{ma} capas).

Como se hiciera en [91], con el objetivo de analizar otras características de la distorsión de la red, en las Figs. 5.2 a) y b) se han graficado los parámetros $\tilde{\rho}$ e \tilde{Y} , relacionados en cada sitio i a los argumentos ρ_i e Y_i de las funciones de muchos cuerpos del potencial, $F(\rho)$ y $G(Y)$:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_i &= \rho_i - 1 \\ \tilde{Y}_i &= \sqrt{3/5} Y_i\end{aligned}\tag{5.1}$$

De esta manera, $\tilde{\rho}$ da la variación local de densidad electrónica, mientras que \tilde{Y} tiene en cuenta las distorsiones angulares (desviación de la simetría cúbica). La forma especial de este último se debe a razones de escala.

Tanto para el potencial FeEAM1, Fig. 5.2 a) como para el FeED, Fig. 5.2 b), se observa un comportamiento oscilatorio de $\tilde{\rho}$ en función de la capa atómica. Excluyendo los vecinos más cercanos al defecto, estas oscilaciones en la densidad siguen el patrón de desplazamientos radiales de la Fig.5.1, consistente con que la función de densidad electrónica Φ involucrada en estos potenciales, ec.(3.32), decrece monótonamente con la distancia. A partir de la cuarta capa de vecinos, la variable \tilde{Y} también sigue aproximadamente las oscilaciones del campo de desplazamientos.

A diferencia del modelo EAM, el ED depende explícitamente de la variable \tilde{Y} , por lo que se esperaría que la relajación de la red tendiera a disminuir el valor de \tilde{Y} para este último potencial. Aunque para algunas capas (ver la 5^{ta}) resulta un menor valor \tilde{Y} con el potencial FeED que el obtenido con el potencial FeEAM1, no se observa una disminución global de este parámetro con el modelo ED. Esto se debe a que, como veremos en la sección siguiente, en el Fe, es el término de pares el que domina la relajación.

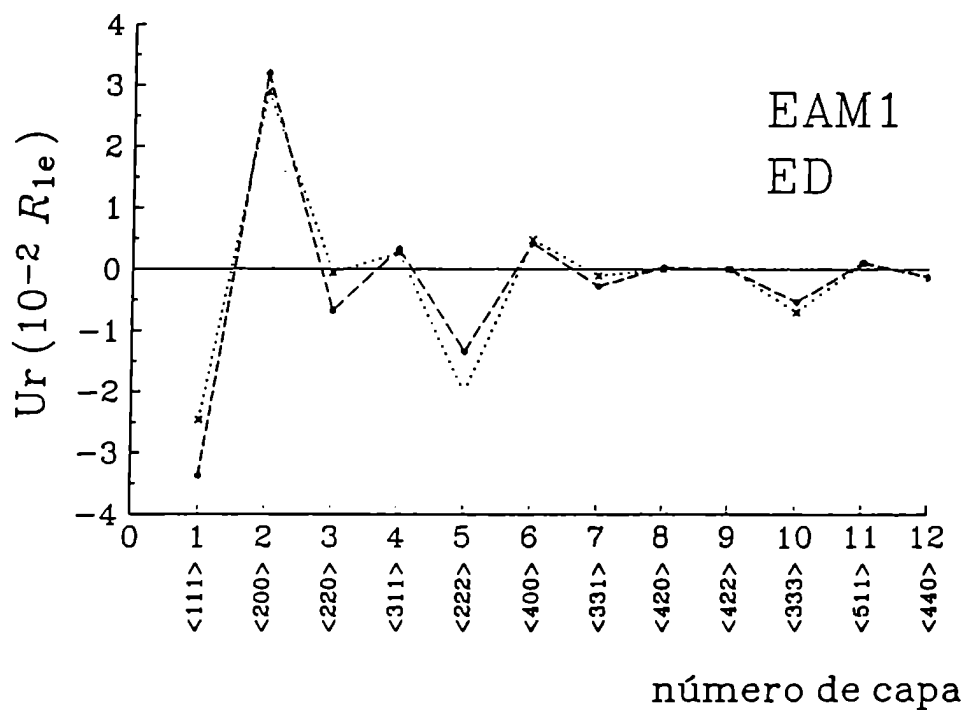


Figura 5.1 Desplazamientos radiales debidos a una vacancia en Fe calculados con los potenciales FeEAM1 y FeED.

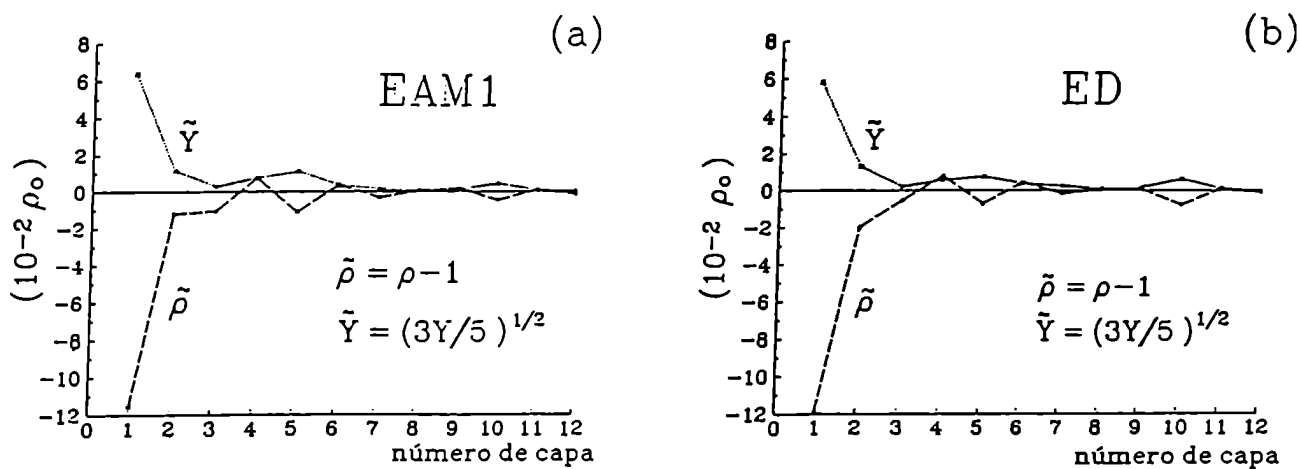


Figura 5.2 Valores de $\tilde{\rho}$ e \tilde{Y} (ver texto) en función de la capa atómica calculados con los potenciales a) FeEAM1 y b) FeED.

5.2 Energía de formación

Las energías de formación de vacancia E_f^v , se calculan a través de la ec.(2.47):

$$E_f^v = \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}-1} E_i(\mathbf{R}^D) - \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}} E_i(\mathbf{R}^0) + E_{coh} \quad , \quad (5.2)$$

donde \mathbf{R}^D , \mathbf{R}^0 son vectores de dimensión $3N^{TOT}$ que contienen las coordenadas atómicas en la configuración de equilibrio de la vacancia y en la de red perfecta, respectivamente, siendo N^{TOT} el número de átomos en las zonas I y II (ver Apéndice 1) y la E_{coh} debe sumarse para compensar la diferencia de átomos en las dos configuraciones. La E_f^v se independiza del tamaño del bloque de simulación para $N \sim 1000$ átomos en la zona I si el bloque es esférico; en esta sección utilizamos $N \sim 1000 - 3000$. Los valores de E_f^v obtenidos con los potenciales EAM y ED de Fe, Mo y Cr se reportan en la Tabla 5.I¹, junto con los datos experimentales correspondientes.

Por otro lado, es posible calcular la contribución de los distintos términos de los potenciales a la E_f^v . Para el término de pares tenemos,

$$E_f^v [V] = \frac{1}{2} \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}-1} \sum_{j \neq i} V(R_{ij}^D) - \frac{1}{2} \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}} \sum_{j \neq i} V(R_{ij}^0) + E_{coh} [V] \quad , \quad (5.3)$$

donde ^D y ⁰ tienen los mismos significados que en la ec.(5.2) y $E_{coh} [V]$ es la contribución de la interacción de pares a la energía de cohesión, ver Tabla 3.V. Análogamente, para los términos de muchos cuerpos,

$$E_f^v [F] = \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}-1} F(\rho_i^D) - \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}} F(\rho_i^0) + E_{coh}[F] \quad (5.4)$$

y

$$E_f^v [G] = \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}-1} G(Y_i^D) \quad (5.5)$$

(¹Nota: en general, las cifras significativas con que se presentan los resultados de las simulaciones no representan la precisión de la técnica, sino que se utilizan para comparaciones relativas o para caracterizar los potenciales).

Debemos destacar que los cálculos de las contribuciones de los distintos términos de los potenciales a E_f^v se realizan sobre la configuración de equilibrio del defecto obtenida con el potencial *completo*, por lo que no representan cálculos independientes. Las contribuciones mencionadas se presentan en la Tabla 5.II, junto con los valores de las energías de formación de vacancias en la red no relajada (E_f^{vNR}) y las contribuciones a esta última cantidad.

En la Tabla 5.I observamos, en general, un buen acuerdo entre las E_f^v calculadas y los valores experimentales: excluyendo el caso del Fe, los valores reproducidos por nuestros potenciales están dentro del rango del error experimental. El potencial FeEAM2 predice un valor un poco mayor de la E_f^v que el FeEAM1 debido a que las fuerzas en la configuración no relajada resultan menores en el primer caso que en el segundo, produciendo una menor relajación (ver sec. 5.3.2). Sin embargo, la diferencia no es significativa. Por otro lado, valores de la literatura sobre E_f^v en Fe y Mo calculados utilizando potenciales de muchos cuerpos [19, 22] coinciden aproximadamente con nuestros resultados.

Con respecto a la Tabla 5.II, como al construir los potenciales se ajusta la E_f^{vNR} , ec.(3.15), estas energías arrojan valores similares para cada metal con los distintos modelos de potencial. Sin embargo, al permitir la relajación, los potenciales ED relajan menos, lo que resulta en valores ligeramente mayores de E_f^v respecto de los EAM. La menor relajación de los potenciales ED está relacionada con menores fuerzas no relajadas, como mostraremos en la sec.5.3.2 comparando las fuerzas correspondientes a los potenciales FeEAM1 y FeED.

La Tabla 5.II muestra que como consecuencia de haber fijado el valor de la contribución de muchos cuerpos a la E_f^{vNR} $\xi=0.2$ para los potenciales ED y obtener $\xi \sim 0.014$ para los EAM, la contribución de muchos cuerpos a E_f^v es menor para los potenciales EAM que para los ED. En este último caso, la mayor contribución proviene del término angular. Por otro lado, notamos que para ambos modelos de potencial, la contribución del término F aumenta su valor cuando se produce la relajación. Esto indica que para los potenciales EAM la contribución a la energía del término de pares es la fuerza impulsora de la relajación.

Para los potenciales ED, la contribución a la E_f^v del término angular G es significativa y, al igual que la energía del término de pares, disminuye una cantidad no despreciable con la relajación de la red. Incluso, en el caso del MoED, la relajación de la energía debida al término G (Y) es mayor que la del término de pares (ver Tabla 5.II).

Para los potenciales FeEAM1 y FeED se presentan en las Fig. 5.3 las contribuciones de los distintos términos a la E_f^v calculadas para cada sitio atómico. Éstas se calculan como la diferencia entre la contribución de V , F o G a la energía por sitio en la configuración de la vacancia relajada y la configuración de red perfecta (ecs.(5.3)-(5.5) sin realizar la suma sobre

sitios). En la Fig.5.3(a) se grafican las contribuciones del término efectivo de pares en función del número de capa de vecinos y en la Fig.5.3(b) se grafican las correspondientes a los términos de muchos cuerpos. Puede observarse que en estos casos la contribución de pares no sólo es la más importante, sino también similar para ambos potenciales. Debe notarse que las oscilaciones en la Fig.5.3(a) no se correlacionan con la de los desplazamientos de la Fig.5.1, contrariamente a lo que sucede con los cambios de densidad, Fig.5.2. Esto se debe a que el potencial de pares V de la ec.(3.32) no es monótono como la función Φ .

Tabla 5.I Energías de formación de la vacancia E_f^v [eV] en Fe, Mo y Cr, calculadas con los potenciales EAM y ED, junto con los datos experimentales correspondientes. (a) Ref.[71] para fase paramagnética, (b) Ref.[71] corregido para fase ferromagnética, (c) Ref.[75], (d) Ref.[78].

	FeEAM1	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
E_f^v	1.567	1.606	1.634	2.862	2.894	1.858
E_f^v exp.	1.79±0.1 (a), 2.0±0.2 (b)			3.0±0.2 (c)		2.0±0.2 (d)

Tabla 5.II Energías de formación de la vacancia E_f^v [eV] en Fe, Mo y Cr. $E_f^v[V]$, $E_f^v[F]$ y $E_f^v[G]$ son las contribuciones a E_f^v de la interacción de pares V y las de muchos cuerpos F y G , respectivamente. Se presentan los valores para la red no relajada (NR) y la red relajada.

	E_f^{vNR} / E_f^v			
	TOTAL	[V]	[F]	[G]
FeEAM1	1.815 / 1.567	1.799 / 1.547	0.016 / 0.020	-----
FeEAM2	1.797 / 1.606	1.778 / 1.582	0.019 / 0.024	-----
FeED	1.808 / 1.634	1.440 / 1.273	0.054 / 0.079	0.314 / 0.282
MoEAM	2.999 / 2.862	2.960 / 2.814	0.039 / 0.045	-----
MoED	2.993 / 2.894	2.400 / 2.352	0.081 / 0.100	0.512 / 0.442
CrED	2.002 / 1.858	1.600 / 1.512	0.014 / 0.026	0.388 / 0.320

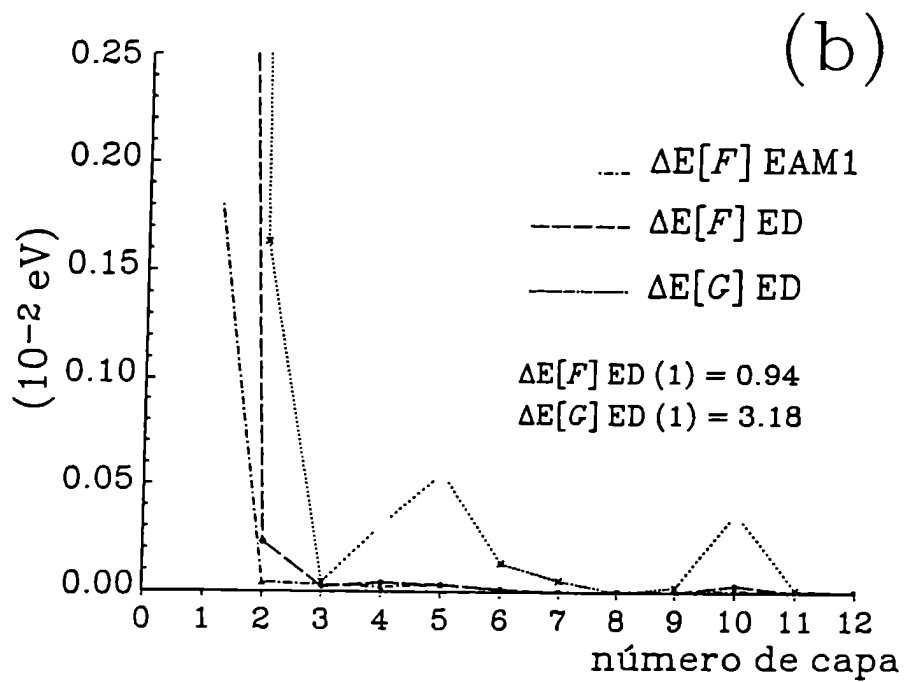
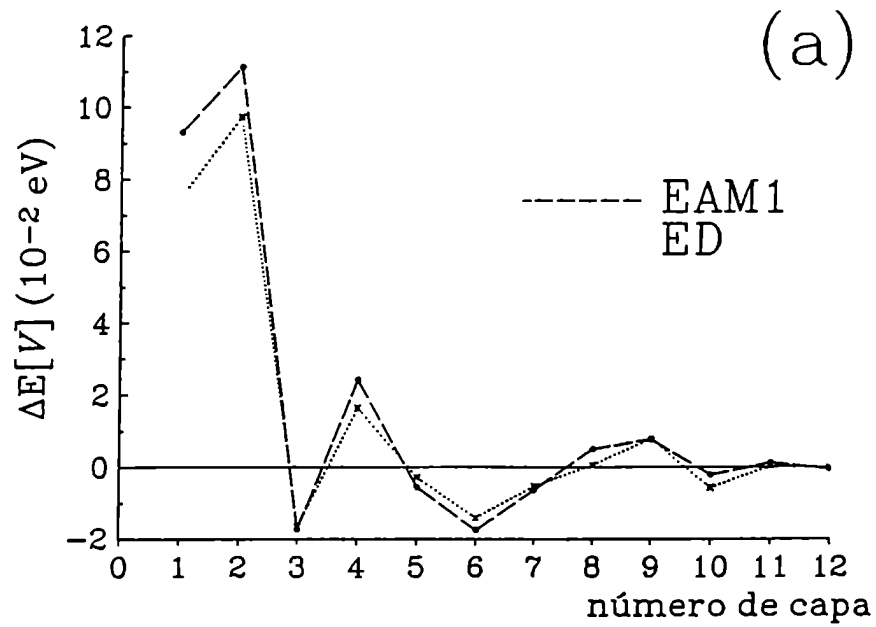


Figura 5.3 Contribuciones por sitio del término de pares (a) y de los de muchos cuerpos (b) a la E_f^v calculadas con FeEAM1 y FeED.

5.3 Volumen de relajación

Como mencionáramos en la sec.2.2.2, el tensor dipolar \bar{P} de un defecto puntual determina el campo de desplazamientos de largo alcance inducido por el mismo. Debido a ello, el volumen de relajación del defecto ΔV puede calcularse como [43]

$$\Delta V = \frac{\text{Tr } \bar{P}}{3B} \quad (2.46)$$

El cálculo de \bar{P} se puede realizar a través de las ecs.(2.43) ó (2.49) :

$$P_{\alpha\beta} = \sum_j R_j^\alpha K_j^\beta \quad (2.43)$$

y

$$P_{\alpha\beta} = - \sum_{j \in \Pi} R_j^\alpha F_{\alpha\alpha j}^\beta \quad (2.49)$$

\bar{P} es isótropo para una vacancia en una red cúbica y la relación entre ΔV y \bar{P} es biunívoca. Por lo tanto, en este Capítulo citaremos en general valores de $\Delta V/\Omega$ (Ω es el volumen atómico). El grado de acuerdo entre las ecuaciones de arriba es un criterio para establecer si la zona I de simulación contiene toda la anarmonicidad de la red inducida por el defecto [49]. Por otro lado, en las sec.5.3.2 y 5.3.3 analizaremos de maneras diferentes cómo contribuyen los distintos términos de los potenciales a $\Delta V/\Omega$. Debe tenerse en cuenta que dicho análisis no se puede realizar a través de las ecs.(2.43) o (2.49) debido a que, en esos casos, se obtiene la participación de los términos de la energía al módulo de volumen o a la matriz de constantes de fuerza, propias del material y no del defecto. Por el contrario, nuestro interés será analizar la "fuente" de perturbación y no la "respuesta" a la misma.

En este trabajo hemos calculado $\Delta V/\Omega$ utilizando las ecs.(2.43) y (2.49), encontrando coincidencia hasta la segunda cifra decimal en los resultados obtenidos. Esto muestra que en el bloque de simulación utilizado, la zona I ($N \sim 3000$) contiene toda la anarmonicidad de la red con defecto. La extensión de la región anarmónica será estudiada con mayor detalle en la sección siguiente.

En la Tabla 5.III se presentan los resultados de volumen de relajación de la vacancia obtenidos para Fe, Mo y Cr. Se consignan, además, los datos experimentales disponibles.

Se observa que el volumen de relajación predicho por los potenciales EAM es menor

(mayor en módulo) que los correspondientes a los potenciales ED. Un extremo de esta tendencia es el caso del Cr, en el que el $\Delta V/\Omega > 0$. Este resultado es singular, ya que no se tiene conocimiento de que $\Delta V/\Omega > 0$ haya sido observado experimentalmente en metales [1]. Como veremos más adelante, en el modelo ED, esto último se puede interpretar como una consecuencia del valor negativo de la presión de Cauchy de este material.

En Fe y Mo, cálculos de la literatura arrojan resultados similares a los nuestros: Harder y Bacon [19] calcularon $\Delta V/\Omega$ para varios metales de transición de estructura bcc con potenciales de FS [11] modificados, dando valores de $\Delta V/\Omega = -0.15$ para Fe, y $\Delta V/\Omega = -0.27$ para Mo. No se dispone de cálculos de esta cantidad en Cr.

Tabla 5.III. Volumen de relajación $\Delta V/\Omega$ de la red con una vacancia, calculado a través de las ecs.(2.46) y (2.43) o (2.49). En la última fila se presentan los datos experimentales disponibles. (a) Ref.[92], (b) Ref.[93]

	FeEAM1	FeEAM2	FeED	Mo EAM	MoED	CrED
$\Delta V/\Omega$	-0.13	-0.15	-0.11	-0.09	-0.06	0.14
$\Delta V/\Omega$ exp.	-0.05 (a)		-0.10 (b)		-----	

5.3.1 Extensión del núcleo del defecto.

El tamaño de la región de comportamiento anarmónico alrededor del defecto se puede determinar utilizando un procedimiento alternativo a la ec.(2.48) para calcular las fuerzas de Kanzaki, desarrollado en [91]. Este procedimiento se deriva del método de Kanzaki [40] y no requiere del conocimiento de la matriz de constantes de fuerzas de la red.

Siguiendo a [40], las fuerzas de Kanzaki se pueden obtener a través del gradiente del potencial de interacción entre el defecto y la red. Para calcularlo, nos valdremos del esquema de la Fig.5.4. Conocida la configuración de equilibrio del defecto (una vacancia en este caso), Fig.5.4(c), se define una nueva red en la que el átomo faltante es repuesto en el sitio de red perfecta, Fig.5.4(b). El potencial de interacción entre el defecto y la red se define como la diferencia de energía entre las configuraciones (c) y (b), $E(c)-E(b)$. En el modelo de Kanzaki, la red responde *armónicamente* y el núcleo del defecto se restringe únicamente al átomo faltante. Sin embargo, los efectos anarmónicos pueden extenderse sobre una región mayor, incluso para defectos relativamente "débiles" como la vacancia, por lo que las fuerzas en la configuración (b)

serán sólo una *aproximación* a las fuerzas de Kanzaki. El procedimiento de la Fig.5.4(b) se generaliza al de la Fig.5.4(d), es decir, no sólo se repone el átomo faltante sino también se vuelven a sus posiciones de red perfecta a sus vecinos. El método puede ser aplicado en sucesivos grados de aproximación: la aproximación de orden cero para la vacancia consiste en considerar al defecto representado únicamente por el átomo faltante, el primer orden incluye en el núcleo a los primeros vecinos al sitio vacante, etc. Las fuerzas resultantes en las configuraciones correspondientes a las sucesivas aproximaciones son utilizadas en una ecuación como la (2.43) para obtener \bar{P} . Eventualmente, el tensor dipolar calculado de esta manera converge al obtenido mediante las ecs.(2.43) o (2.49), y el tamaño de la zona anarmónica o núcleo del defecto puede ser determinado consistentemente.

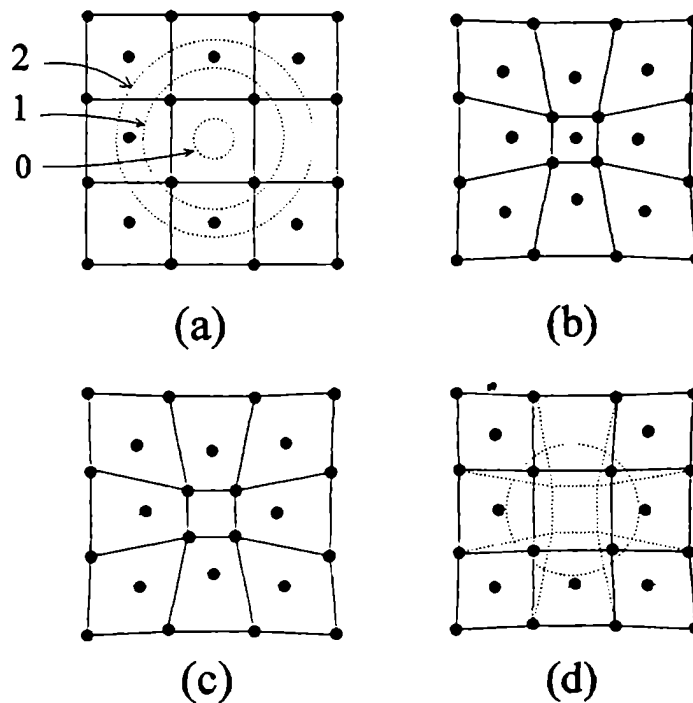


Figura 5.4 Esquema de Kanzaki para calcular el potencial de interacción entre la red y el defecto, para una vacancia en una red fcc plana. (a) Red perfecta; 0, 1, 2 muestran las capas atómicas que constituyen el núcleo en las asprox de orden 0, 1, etc. (b) Red relajada con el átomo vacante repuesto. (c) Red relajada con vacancia. (d) Esquema extendido hasta el primer orden (ver texto).

Debe notarse que el procedimiento descrito es simétrico al correspondiente a la ec.(2.49) pero con diferentes significados para la zona I y la zona II. Aquí, la zona I es una red perfecta rígida y la zona II contiene los desplazamientos armónicos de un sólido con un defecto en el centro. Las fuerzas quedan de esta manera concentradas entre la zona I y la zona II.

En la Tabla 5.IV se presentan los resultados de los volúmenes de relajación de la vacancia calculados según el procedimiento propuesto, para las aproximaciones de orden 0, 1, 2, Se observa que la aproximación de orden 0 da una buena estimación del resultado de $\Delta V/\Omega$ de la última fila de la Tabla, salvo para FeED y CrED, para los que se necesita incluir hasta la 5^a capa de vecinos (segundos vecinos del tipo $\langle 111 \rangle$) para lograr una convergencia aceptable. En Fe, el hecho de que la extensión de la zona anarmónica con el potencial EAM sea menor que con el ED, es consistente con la magnitud de los desplazamientos inducidos por la vacancia con uno y otro potencial para vecinos no cercanos. En Mo, con ambos modelos de potencial se converge rápidamente al valor de simulación.

Tabla 5.IV $\Delta V/\Omega$ calculados en las sucesivas aproximaciones (ver texto). En la última fila se transcriben de la Tabla 5.III los valores obtenidos mediante simulación.

orden de aprox.	Fe EAM1	FeED	MoEAM	MoED	CrED
0	-0.154	-0.207	-0.099	-0.058	0.087
1 ($\langle 111 \rangle$)	-0.129	-0.209	-0.103	-0.064	0.090
2 ($\langle 200 \rangle$)	-0.133	-0.156	-0.094	-0.060	0.123
3 ($\langle 220 \rangle$)	-0.132	-0.156	-0.094	-0.060	0.126
4 ($\langle 311 \rangle$)	-0.133	-0.152	-0.093	-0.060	0.127
5 ($\langle 222 \rangle$)	-0.130	-0.118	-0.093	-0.060	0.136
6 ($\langle 400 \rangle$)	-0.130	-0.117	-0.093	-0.060	0.139
10 ($\langle 333 \rangle$)	-0.130	-0.116	-0.093	-0.059	0.140
ec.(2.49)	-0.13	-0.11	-0.09	-0.06	0.14

5.3.2 Fuerzas debidas a una vacancia no relajada

Las fuerzas ejercidas por una vacancia en una red no relajada dan una primera estimación de la magnitud de la distorsión producida por la vacancia. Por otro lado, pueden interpretarse como una aproximación a las fuerzas de Kanzaki \bar{K}^0 , ec.(2.40), y ser utilizadas para calcular el cambio de volumen inducido por el defecto en una aproximación no relajada, $\Delta V^0/\Omega$. Debido a que en las fuerzas se separan naturalmente las contribuciones de los distintos términos de los potenciales, ec.(3.6), pueden obtenerse las contribuciones correspondientes a $\Delta V^0/\Omega$.

En la Tabla 5.V se presentan las expresiones de las fuerzas mencionadas para los modelos de potenciales EAM y ED. Dichas expresiones se deducen de las ecs.(3.7) - (3.9) considerando interacciones a segundos vecinos en una red bcc. Debido a la simetría del defecto estudiado, las fuerzas que se ejercen sobre átomos pertenecientes a una misma capa atómica, son equivalentes. Las fuerzas resultan nulas más allá de los sextos vecinos de la vacancia. A modo de ejemplo, en la Tabla se incluyen los valores numéricos de los módulos de las fuerzas correspondientes a los potenciales FeEAM1 y FeED. Con respecto al FeEAM2, mencionamos que las fuerzas de pares dan valores $\nu'_1 = -85.41 \cdot 10^{-2} \text{ eV}/R_{1e}$ y $\nu'_2 = 98.91 \cdot 10^{-2} \text{ eV}/R_{1e}$. Debido a que estas contribuciones son dominantes, las fuerzas no relajadas resultan menores que las correspondientes al FeEAM1, como mencionáramos en la sec.5.2.

De las expresiones en la Tabla 5.V se observa que el término de pares ejerce una fuerza en dirección de la vacancia para los primeros vecinos de la misma ($\nu'_1 < 0$) y hacia afuera para los segundos ($\nu'_2 > 0$), que no es compensada por las fuerzas provenientes de los términos de muchos cuerpos. Estas fuerzas son compatibles con las oscilaciones en los desplazamientos de las primeras capas de vecinos, ver Fig. 5.1. Con respecto al término de muchos cuerpos $F(\rho)$, encontramos que contribuye siempre a la fuerza en dirección a la vacancia, si bien para las dos primeras capas de vecinos esto no es evidente en las expresiones analíticas. Por último, la contribución del término angular $G(Y)$, es mayormente hacia afuera de la vacancia y cambia de signo para la 5^a y 6^a capa de vecinos. Debemos notar las fuerzas debidas a $G(Y)$ dependen únicamente de G'_0 (Φ es fijo para todos los potenciales utilizados en este Capítulo), por lo que para los potenciales ED de Mo y Cr, las contribuciones correspondientes son proporcionales a los valores presentados en la Tabla.

Con respecto a la magnitud relativa de las contribuciones observamos que, si bien las fuerzas provenientes de la interacción de pares son dominantes, las del término angular son significativas y decrecen más lentamente. El resultado neto es que a partir de la tercera capa de vecinos, las fuerzas con el potencial FeED son mayores que las correspondientes al potencial FeEAM1, consistente con una mayor extensión del núcleo del defecto en el primer caso.

Tabla.5.V Fuerzas sobre los vecinos de una vacancia para una red no relajada. Los subíndices 1 y 2 se refieren a los primeros y segundos vecinos de la vacancia, respectivamente. Como ejemplo se dan los valores de los módulos en unidades de 10^{-2} eV/ R_{1e} para FeEAM1 y FeED; para la capa [3,1,1] la fuerza no es radial y se da el vector completo.

capa	contribuciones a las fuerzas de	FeEAM1	FeED
$V(R_{ij})$			
[1,1,1]	$V'_1 [111]/\sqrt{3}$	-97.27	-77.28
[2,0,0]	$V'_2 [100]$	112.32	89.24
$F(\rho_i)$			
[1,1,1]	$[(F'_1 - F'_2) \Phi'_1 - \sqrt{3} F'_1 \Phi'_2] [111]/\sqrt{3}$	-0.64	-1.05
[2,0,0]	$(-4 F'_1 \Phi'_1/\sqrt{3} + F'_2 \Phi'_2) [100]$	-3.22	-16.65
[2,2,0]	$-\sqrt{2} (2 F'_1 \Phi'_1/\sqrt{3} + F'_2 \Phi'_2) [110]/\sqrt{2}$	-3.23	-11.44
[3,1,1]	$-F'_2 \Phi'_1 [111]/\sqrt{3} - F'_1 \Phi'_2 [100]$	-[1.29,0.56,0.56]	-[5.79,1.57,1.57]
[2,2,2]	$-F'_1 \Phi'_1 [111]/\sqrt{3}$	-1.59	-7.74
[4,0,0]	$-F'_2 \Phi'_2 [100]$	-0.44	-1.23
$G(Y_i)$			
[1,1,1]	$-\frac{4}{3} G'_0 \Phi_1 (\Phi'_1 + 7 \Phi_2/R_{1e}) [111]/\sqrt{3}$		22.93
[2,0,0]	$-\frac{4}{3} G'_0 \left(\frac{4}{3\sqrt{3}} \Phi'_1 \Phi_1 + \Phi'_2 \Phi_2 + \frac{16}{3\sqrt{3}} \Phi_1^2/R_{1e} \right) [100]$	---	18.34
[2,2,0]	$2\sqrt{2} G'_0 \left(\frac{4}{9\sqrt{3}} \Phi'_1 \Phi_1 + \Phi'_2 \Phi_2/3 - \frac{8}{9\sqrt{3}} \Phi_1^2/R_{1e} \right) [110]/\sqrt{2}$	---	35.96
[3,1,1]	$2\sqrt{\frac{2}{3}} G'_0 \Phi_1 \Phi_2/R_{1e} [411]/\sqrt{18}$	---	[3.18,0.80,0.80]
[2,2,2]	$4 G'_0 \Phi'_1 \Phi_1/3 [111]/\sqrt{3}$	---	-42.24
[4,0,0]	$4 G'_0 \Phi'_2 \Phi_2/3 [100]$	---	-7.50

Como se comentara en la secc.3.1, las fuerzas sobre cada átomo provenientes de los términos de muchos cuerpos F y G pueden ser pensadas como compuestas de dos contribuciones: una debida al hecho que cuando se mueve el átomo considerado su propia densidad ρ_i o Y_i es modificada ("auto fuerza") y la otra debida a la variación de ρ_j e Y_j de los vecinos. En el término F , la primera contribución lleva al átomo a alejarse de la vacancia hacia el volumen y es interpretada como un refuerzo de enlaces [28, 94] mientras que la segunda contribución da una fuerza neta hacia la vacancia. Una situación similar se encuentra para el término angular con respecto a la primera contribución, mientras que el efecto de la segunda es más complicado, produciendo una fuerza mayormente hacia fuera de la vacancia. Esta es una característica distinta del modelo ED respecto del EAM y responsable de un menor volumen de relajación para el primero.

Es interesante comparar las fuerzas de la Tabla 5.V con cálculos del campo de fuerzas alrededor de una vacancia no relajada utilizando un modelo más refinado de cohesión, el "tight-binding bond model" (TBB) [94]. Algunos aspectos de sus resultados tienen puntos en común con los obtenidos por nosotros usando el potencial ED, en particular, una gran fuerza hacia la vacancia para los quintos vecinos; por el contrario la fuerza hacia la vacancia para los segundos vecinos que obtuvieron los autores mencionados no es reproducida por nosotros (solamente F contribuye en ese sentido en nuestro modelo).

Cálculo de $\Delta V^0/\Omega$

Si utilizamos las fuerzas $\bar{\kappa}^0$ de la Tabla 5.V para calcular el tensor dipolar y el volumen de relajación, separando las contribuciones a $\Delta V^0/\Omega$ de los términos V , F y G obtenemos,

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} = \frac{\Delta V^0}{\Omega} [V] + \frac{\Delta V^0}{\Omega} [F] + \frac{\Delta V^0}{\Omega} [G] \quad (5.6)$$

donde

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} [V] = 0 \quad (5.7)$$

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} [F] = -\frac{8}{3B\Omega} [(7F'_1 + 6F'_2) \Phi'_1 + (8F'_1 + 5F'_2) \frac{\sqrt{3}}{2} \Phi'_2] \quad (5.8)$$

y

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} [G] = -\frac{32 G_0'}{9B \Omega} \left(\Phi_1 \Phi_1' + \frac{\sqrt{3}}{2} \Phi_2 \Phi_2' \right) \quad (5.9)$$

Estas expresiones son idénticas a las que se derivan utilizando la aproximación de orden cero propuesta por Maysenhölder [95]:

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} = -\frac{a}{3\Omega B} \frac{dE_f^{vNR}}{da} \quad (5.10)$$

Los valores numéricos correspondientes para los potenciales de Fe, Mo y Cr se presentan en la Tabla 5.VI.

El hecho que el término de pares no contribuya a $\Delta V^0/\Omega$ es una consecuencia de su carácter de *potencial de equilibrio* ec.(3.17). Por lo tanto, los términos de muchos cuerpos son los responsables del cambio de volumen en esta aproximación. El término F contribuye con un valor $\Delta V^0/\Omega < 0$, mientras que el término angular G lo hace de manera positiva.

Relación de $\Delta V^0/\Omega$ con las constantes elásticas.

En la aproximación de red no relajada se pueden relacionar las contribuciones a $\Delta V^0/\Omega$ con las constantes elásticas de los materiales, lo que permite justificar el resultado singular obtenido en Cr.

Suponiendo que las variaciones en la densidad electrónica respecto del valor de red perfecta inducidas por la vacancia son pequeñas, se puede aproximar

$$F'_{1,2} = F'_0 + F''_0 \Delta \rho_{1,2} = -F''_0 \Phi'_{1,2}$$

y la ec.(5.8) resulta

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} [F] = \frac{8 F_0''}{3B \Omega} \left[(7\Phi_1 + 6\Phi_2) \Phi_1' + (8\Phi_1 + 5\Phi_2) \frac{\sqrt{3}}{2} \Phi_2' \right] , \quad (5.11)$$

donde el primer y segundo paréntesis corresponden, respectivamente, a la densidad electrónica en un sitio primero y segundo vecino de la vacancia no relajada. El corchete del segundo miembro de esta ecuación es una función exclusiva de la densidad electrónica Φ . Como $F_0'' > 0$ y $\Phi'_{1,2} < 0$, resulta $\Delta V^0/\Omega [F] < 0$.

Por otro lado, la ec (3.29) para la presión de Cauchy es

$$P_c = \frac{1}{2\Omega} F_0'' P_1^2 - \frac{1}{6\Omega} G_0' (2P_2^2 + 3P_3^2) \quad (3.29)$$

donde P_i^2 , definidas en el Capítulo 3, son también funciones sólo de Φ .

Despejando F_0'' y G_0' de las ecs. (5.9) y (5.11) y reemplazando en la ecuación de arriba, se encuentra la relación entre P_c y las contribuciones de muchos cuerpos a $\Delta V^0/\Omega$,

$$\frac{P_c}{B} \approx A(\Phi) \frac{\Delta V^0}{\Omega} [F] + B(\Phi) \frac{\Delta V^0}{\Omega} [G] \quad (5.12)$$

Evaluando las constantes A y B para la función Φ de los potenciales utilizados se obtiene

$$A(\Phi) \sim B(\Phi) \sim -1.1 \quad ,$$

con un error menor al 3%. Se puede concluir entonces que

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} = \frac{\Delta V^0}{\Omega} [F] + \frac{\Delta V^0}{\Omega} [G] \sim -0.9 \frac{P_c}{B} \quad (5.13)$$

Para los potenciales EAM, $\Delta V^0/\Omega [G] = 0$ en la ec.(5.13).

La importancia de la ec. (5.13) reside en que (en la aproximación no relajada) el cambio de volumen para los modelos EAM y ED está determinado por la P_c del material. Es interesante notar que para *potenciales de pares de no equilibrio* existe también una relación entre $\Delta V^0/\Omega$ y P_c [95, 96] :

$$\frac{\Delta V^0}{\Omega} = - \frac{2P_c}{B} \quad (5.14)$$

Ambas ecuaciones predicen un cambio de volumen positivo para Cr ($P_c < 0$).

En la Tabla 5.VI comparamos los resultados obtenidos de $\Delta V^0/\Omega$, ecs.(5.8) y (5.9) con los obtenidos de la ec.(5.13). En general, observamos un buen acuerdo entre ambos valores salvo para los potenciales FeEAM1 y FeEAM2, indicando que en esos casos las aproximaciones realizadas sobre $F'_{1,2}$ no son adecuadas, es decir, F se comporta anarmónicamente incluso para pequeñas variaciones de ρ .

Tabla 5.VI Contribuciones al volumen de relajación calculadas utilizando las fuerzas inducidas por la vacancia no relajada, $\Delta V^0/\Omega = \Delta V^0/\Omega [F] + \Delta V^0/\Omega [G]$. $\Delta V^0/\Omega$ se compara con $-0.9 P_c / B$, ec.(5.13).

	FeEAM1	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
$\frac{\Delta V^0}{\Omega} [F]$	-0.05	-0.05	-0.20	-0.07	-0.14	-0.06
$\frac{\Delta V^0}{\Omega} [G]$	-----	-----	0.10	-----	0.08	0.13
$\frac{\Delta V^0}{\Omega}$	-0.05	-0.05	-0.10	-0.07	-0.06	0.07
$-0.9 P_c / B$		-0.09		-0.08		0.08

5.3.3 Cálculo de $\Delta V/\Omega$ a través de las tensiones locales

En esta sección calcularemos el volumen de relajación a través de las *tensiones locales* inducidas en la red por la presencia del defecto. Estudiando la contribución de las sucesivas capas atómicas a $\Delta V/\Omega$ podremos determinar la región de comportamiento elástico de la red y estimar el valor de $\Delta V^0/\Omega$ (ver sec.2.2.1). A su vez, se podrán separar consistentemente las contribuciones de los distintos términos del potencial a esta última magnitud.

Relación entre las tensiones locales y $\Delta V/\Omega$

La tensión $\bar{\sigma}_i$ en el sitio i es (ver ec.(2.8))

$$\Omega_i \bar{\sigma}_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} \otimes (\vec{R}_j - \vec{R}_i) \quad , \quad (5.15)$$

donde $\Omega_i \sim \Omega$ es el volumen atómico asociado al sitio i , j varía sobre todos los átomos interactuantes con i , \vec{F}_{ij} es la fuerza interatómica y \otimes indica producto diádico entre vectores: $(\vec{A} \otimes \vec{B})^{\alpha\beta} = A^\alpha B^\beta$.

Teniendo en cuenta que las fuerzas \vec{F}_i en la zona I son nulas,

$$\sum_{i \in \Pi, \Pi'} \vec{F}_{ext} \otimes \vec{R}_i = - \sum_{i \in \Pi, \Pi'} \vec{F}_i \otimes \vec{R}_i = - \sum_{i \in \Pi, \Pi'} \left[\sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} \right] \otimes \vec{R}_i \quad , \quad (5.16)$$

donde II, II' se refieren a la zona rígida en las que las fuerzas son diferentes de cero (ver Apéndice1) y j indica los átomos interactuantes con i . Como $\vec{F}_y = -\vec{F}_y$, desdoblado la sumatoria sobre j del último miembro de la ec. (5.16) obtenemos

$$-\sum_{i \in II, II'} \vec{F}_i \otimes \vec{R}_i = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I, II, II' \\ j \in I, II, II'}} \vec{F}_y \otimes (\vec{R}_i - \vec{R}_j) - \sum_{\substack{i \in I, II, II' \\ j \in III}} \vec{F}_y \otimes \vec{R}_i, \quad (5.17)$$

donde la región III es la necesaria para completar los vecinos de la región II'. El segundo término de la derecha de la ecuación anterior se puede escribir

$$\sum_{\substack{i \in I, II, II' \\ j \in III}} \vec{F}_y \otimes \vec{R}_i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I, II, II' \\ j \in III}} \vec{F}_y \otimes (\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I, II, II' \\ j \in III}} \vec{F}_y \otimes (\vec{R}_i + \vec{R}_j) \quad (5.18)$$

De las ecs. (5.17), (5.18) y (5.15) se obtiene:

$$-\sum_{i \in II, II'} \vec{F}_i \otimes \vec{R}_i = \Omega \sum_{i \in I, II, II'} \bar{\sigma}_i - \sum_{\substack{i \in I, II, II' \\ j \in III}} \vec{F}_y \otimes (\vec{R}_i + \vec{R}_j) \quad (5.19)$$

Sin embargo, el último término de esta ecuación es nulo: para una red perfecta, tanto el primer miembro como el primer término del segundo miembro de la ecuación de arriba se anulan. Como consecuencia, también lo hace el término en discusión al que, por otro lado, sólo contribuye el término de pares, ya que $\vec{F}_y [F]$ y $\vec{F}_y [G]$ son nulas en la red perfecta. Para la configuración relajada, como j está en la región III, la contribución de muchos cuerpos a \vec{F}_y también es nula. Esto se debe a que \vec{F}_y sólo acopla átomos i que están en la región II' (ver ecs.(3.8) y (3.9)), en la que los argumentos ρ_i e Y_i toman valores de red perfecta. Asimismo, las posiciones de dichos átomos son las de red perfecta, por lo que si la contribución de pares a ese término se anula en la red perfecta, también lo hace en la red relajada.

Finalmente tenemos que

$$\Omega \sum_{i \in I, II, II'} \bar{\sigma}_i = - \sum_{i \in II, II'} \vec{F}_i \otimes \vec{R}_i = \sum_{i \in II, II'} \vec{F}_{\text{ext } i} \otimes \vec{R}_i = -\bar{P} \quad (5.20)$$

Un resultado similar fue obtenido por Nishioka et al. para potenciales de pares [97].

Como consecuencia, de la ec.(2.46), se puede calcular $\Delta V/\Omega$ como

$$\frac{\Delta V}{\Omega} = \frac{-\sum_i \text{Tr } \bar{\sigma}_i}{3B}, \quad (5.21)$$

relación similar a la encontrada en la secc.2.2.1.

Resultados obtenidos

Hemos calculado las contribuciones de los diferentes términos de los potenciales a $-\Omega \text{Tr} \sum \bar{\sigma}_i / 3 = \text{Tr} \sum \bar{P} / 3$, de manera de obtener las contribuciones correspondientes a $B\Delta V$ y hemos estudiado la variación de esta sumatoria con la incorporación de sucesivos sitios atómicos. En las Figs.5.5 y 5.6 se encuentran los resultados correspondientes para los potenciales FeED y CrED. El valor final de la sumatoria coincide con el valor de $\text{Tr } \bar{P} / 3$, obtenido a partir de las ec.(2.43) o (2.49). Observamos que en la región cercana al origen, donde se ubica el defecto, las diferentes contribuciones presentan oscilaciones y luego se toman lineales, para $N \sim 1000$. En la región lineal, $1000 < N < 3000$, las pendientes p de estas contribuciones resultan directamente proporcionales a su contribución al módulo de volumen, como se muestra en la Tabla 5.VII. Como veremos más adelante, esto indica un comportamiento elástico de la red en esa región. Asimismo, el signo positivo de la pendiente en Cr es consistente con este comportamiento.

Tabla 5.VII Contribuciones de los distintos términos de los potenciales a la pendiente p de $-\Omega \text{Tr} \sum \bar{\sigma}_i / 3$ vs. N , en 10^{-3} eV. θ_1 es la contribución a B del término F (G no contribuye a B , ver ' Cap.3.).

	FeEAM1	FeED	MoEAM	MoED	CrED
p	-0.283	-0.255	-0.437	-0.406	0.254
$p[V]/p$	0.818	0.518	0.849	0.683	0.870
$p[F]/p$	0.182	0.482	0.151	0.317	0.130
$p[G]/p$	----	0	----	0	0
θ_1	0.193	0.410	0.181	0.362	0.104

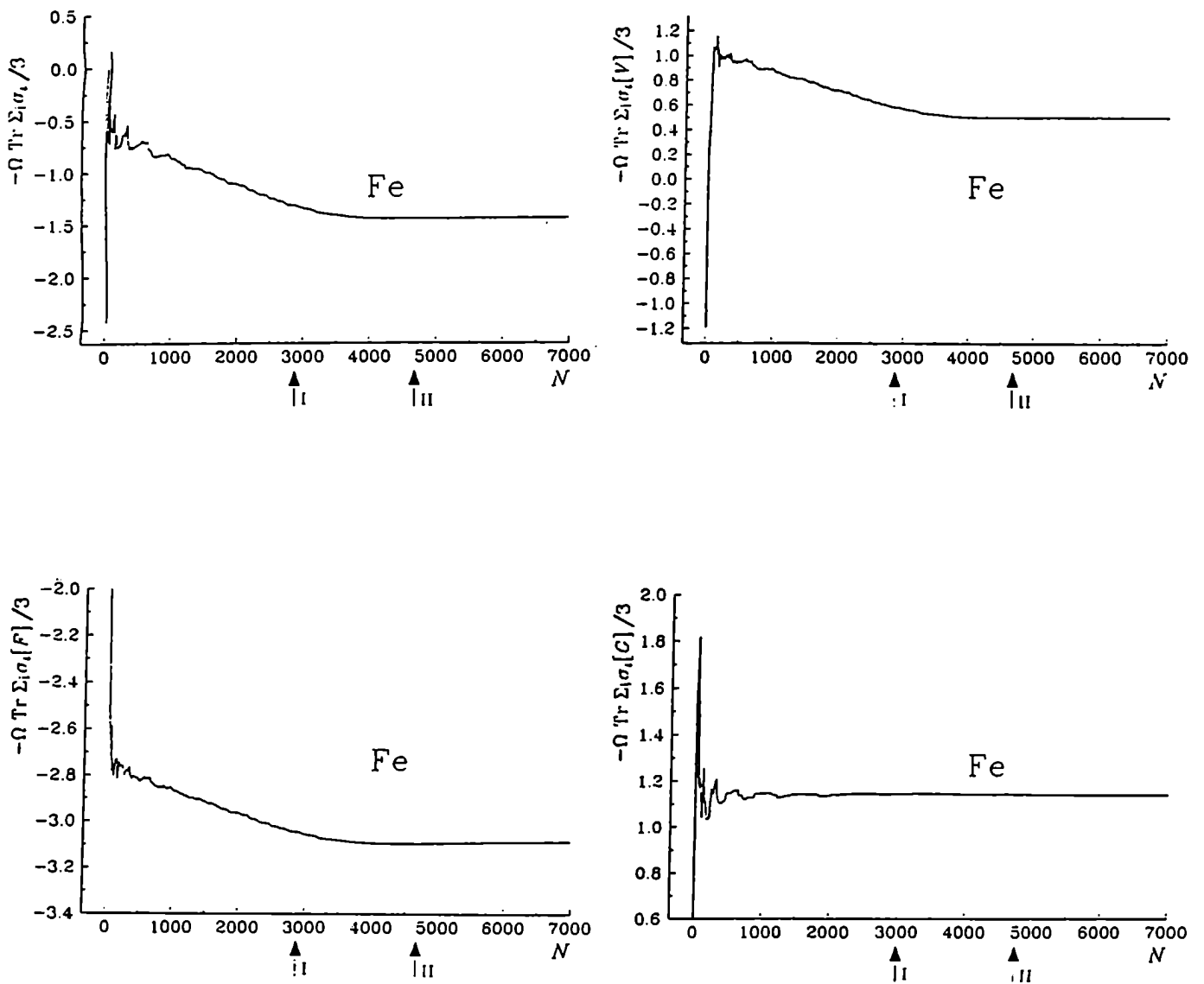


Figura 5.5 $-\Omega \text{Tr} \Sigma_i \bar{\sigma}_i / 3$ [eV] vs. N y contribuciones de los distintos términos del potencial a esta magnitud calculadas con FeED. Se indican los límites de las zonas I y II. Notar la diferencia de escala de los gráficos.

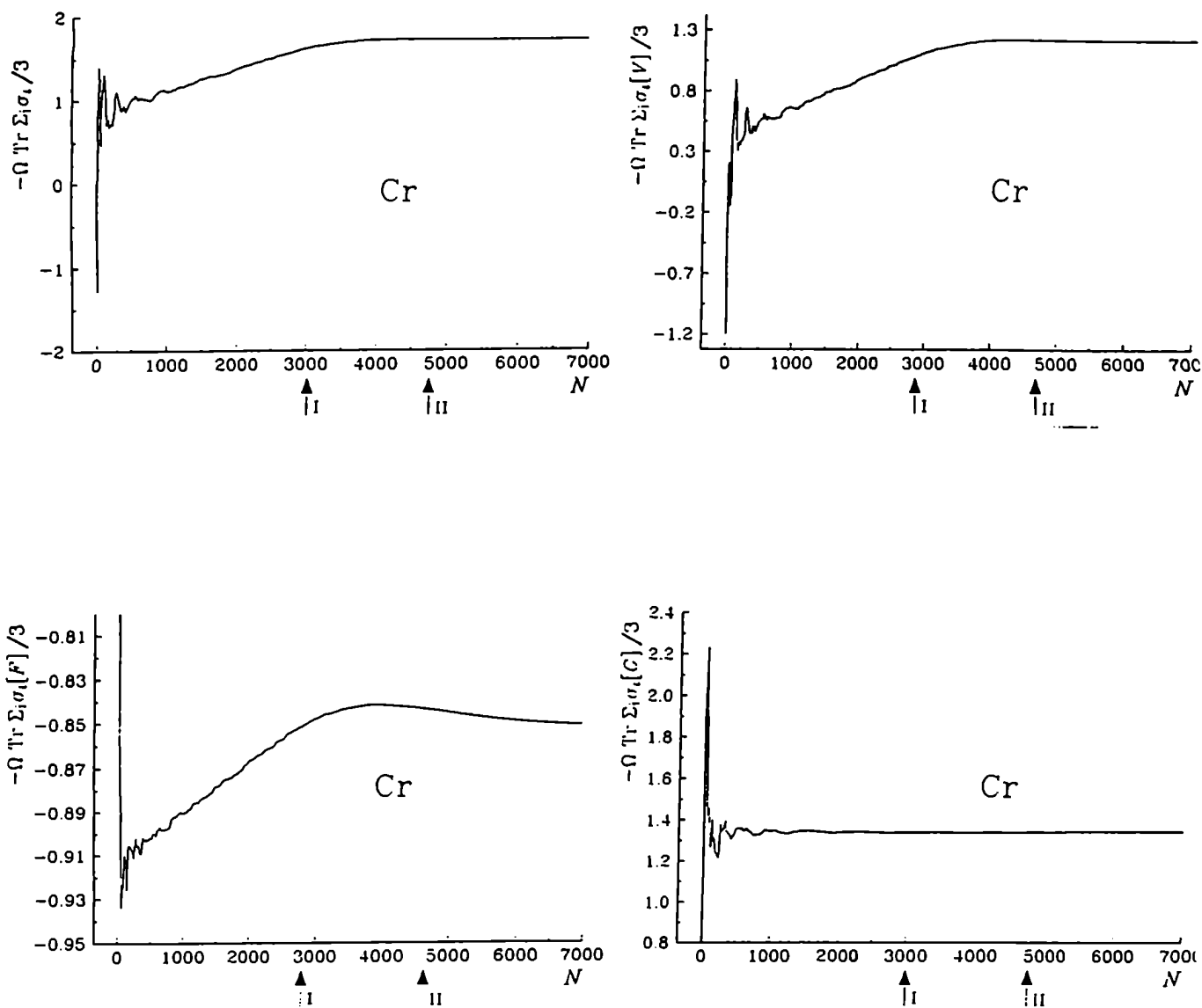


Figura 5.6 Idem Fig.5.5 con el potencial CrED. $p \neq 0$ para $N \geq 4000$ para los términos V y F debido a pequeñas desviaciones de los mismos de la condición de equilibrio que se compensan entre sí. Esto no afecta otros resultados de este trabajo.

Tensiones en un continuo elástico con un defecto puntual

Atribuyendo la linealidad de los gráficos de las Figs.5.5 y 5.6 al comportamiento elástico de la red con defecto, se puede obtener información sobre las contribuciones de las interacciones de pares y de muchos cuerpos al volumen de relajación del defecto en el sólido infinito $\Delta V^*/\Omega$. Para desarrollar este concepto, a continuación utilizaremos resultados obtenidos en la sec.2.2.1 sobre un defecto puntual en un continuo elástico.

El campo de desplazamientos de un defecto en un sólido infinito, ec.(2.23), tiene asociada una presión $\text{Tr } \bar{\sigma}(r) = 0$ para $r \neq 0$ y un flujo a través de cualquier superficie que encierre al defecto, $\Delta V^*/\Omega$. Por otro lado, la condición de volumen constante impuesta por el borde rígido del bloque de simulación se logra superponiendo un campo de desplazamientos que contribuye con $\bar{\sigma}(r)$ tal que

$$\text{Tr } \bar{\sigma}(r) = -3B \frac{\Delta V^*}{V}, \quad (5.22)$$

donde V es el volumen que se mantiene constante. La ec.(5.22) origina una dependencia lineal de $\text{Tr } \int \bar{\sigma} dr^3$ con el volumen de integración, análoga a la dependencia lineal observada en los gráficos de las Figs.5.5 y 5.6 para $-\Omega \text{Tr } \sum_i \bar{\sigma}_i / 3$. La pendiente correspondiente a las figuras es entonces $p = B\Delta V^* / V$, proporcional a B , como se obtuvo en la Tabla 5.VII.

En la región cercana al defecto, las diferentes contribuciones caracterizan una propiedad del *defecto* y no de la respuesta elástica de la red; en este sentido, se la puede asociar con contribuciones a $\Delta V^*/\Omega$. Para cuantificarlas calculamos la ordenada al origen correspondiente a la recta que describe el comportamiento lineal de $-\Omega \text{Tr } \sum_i \bar{\sigma}_i / 3$ en regiones alejadas del defecto. En la Tabla 5.VIII presentamos el volumen de relajación correspondiente a estas ordenadas al origen, $\Delta V_{r=0}$.

Tabla 5.VIII Contribuciones de V , F , y G a $\Delta V_{r=0} / \Omega$ (ver texto) obtenidas de las ordenadas al origen de los gráficos de $-\Omega \text{Tr } \sum_i \bar{\sigma}_i / 3$ vs. N . En la última fila se presenta el valor total.

	FeEAM1	FeED	MoEAM	MoED	CrED
$\Delta V_{r=0} [V]/\Omega$	-0.015	0.078	0.033	0.042	0.035
$\Delta V_{r=0} [F]/\Omega$	-0.038	-0.211	-0.070	-0.127	-0.073
$\Delta V_{r=0} [G]/\Omega$	----	0.086	----	0.072	0.108
$\Delta V_{r=0} / \Omega$	-0.053	-0.047	-0.037	-0.015	0.070

En la Tabla observamos que, en general, las contribuciones de los términos de muchos cuerpos a $\Delta V_{r=0}/\Omega$ son cercanas a las contribuciones $\Delta V^0/\Omega$ de la Tabla 5.VI y conservan su signo, por lo que la aproximación no relajada da una buena estimación del volumen de relajación del sólido infinito para los términos de muchos cuerpos. Para el término de pares, vemos que su contribución es menor que la de los otros términos y que, salvo para el FeEAM1, es positiva. Sin embargo, debemos notar que, al igual que $\Delta V^0/\Omega$, $\Delta V_{r=0}/\Omega$ total es positivo únicamente en el caso del Cr, dominado por la contribución del término G .

5.4 Síntesis y conclusiones

Se han estudiado propiedades estáticas de la vacancia (distorsión de la red, energía de formación, volumen de relajación) en Fe, Mo y Cr simulada con potenciales EAM y ED de corto alcance. Se han desarrollado métodos para analizar la extensión del núcleo del defecto y evaluar contribuciones de los distintos términos de los potenciales al cambio de volumen, tanto en la configuración de una vacancia no relajada como en la relajada.

Se encontró que con los potenciales ED se obtienen menores fuerzas sobre los primeros vecinos de una vacancia no relajada que con los EAM correspondientes, con lo que los primeros predicen valores levemente mayores de E_f^v . Por otro lado, los potenciales ED arrojan mayores $\Delta V/\Omega$ que los EAM debido a que el término G contribuye positivamente a esta magnitud.

Se ha podido interpretar el valor positivo de $\Delta V^0/\Omega$ en Cr como consecuencia de la $P_c < 0$ de este material, ec.(5.13). A su vez, a través del cálculo de las tensiones locales, se ha visto que para los términos F y G , $\Delta V^0/\Omega$ es una buena estimación de $\Delta V^*/\Omega$ en la red relajada y que la contribución de estos términos es dominante. Debido a que un $\Delta V^*/\Omega$ positivo produce un $\Delta V/\Omega > 0$ en una simulación a volumen constante, según las ecs.(5.21) y (5.22), en nuestro modelo, el $\Delta V/\Omega > 0$ obtenido en Cr es consistente con su $P_c < 0$.

Capítulo 6

Propiedades dinámicas de la vacancia

En este Capítulo utilizaremos la teoría del *estado de transición* (ver sec.2.4.2) para calcular el coeficiente de difusión correspondiente a un mecanismo de vacancias con los potenciales FeEAM2, FeED, MoEAM, MoED y CrED. En la sección 6.1 calcularemos las energías de migración de la vacancia E_m^v que, junto con los resultados ya obtenidos de energías de formación, E_f^v , determinan los valores de energía de activación Q para la difusión en cada material. Los cálculos de los factores preexponenciales D_0 correspondientes se presentarán en la sec.6.2, junto con las entropías de formación S_f^v y migración S_m^v de las vacancias y el coeficiente $f \Delta K$ del efecto isotópico. En la sec.6.3 haremos una síntesis y daremos las conclusiones del Capítulo.

6.1 Energía de migración

6.1.1 Método de cálculo

La energía de migración de un defecto corresponde a la mínima barrera que debe sobrepasar el mismo para alcanzar una configuración final de equilibrio desplazada de la configuración de partida, también de equilibrio. En el caso de la migración de la vacancia en una red bcc, el desplazamiento favorecido consiste en intercambiar posiciones con un átomo primer vecino [18].

Tomando como configuración de partida una red en equilibrio con una vacancia ubicada en el origen y como configuración final, la red con la vacancia ubicada en $(111)a/2$, el proceso de transformación de una configuración a otra puede pensarse como la migración del átomo ubicado en el sitio $(111)a/2$ en la configuración inicial, hacia el sitio (000) en la configuración final. Para determinar el máximo de la barrera de energía para este salto partimos de una red perfecta con una divacancia en (000) y $(111)a/2$ y un intersticial ubicado en $\alpha [(000) - (111) a/2]$ con $0 \leq \alpha \leq 1$, ver Fig. 6.1. De esta manera la configuración inicial es la que se obtiene de relajar

la configuración correspondiente a $\alpha = 0$ y la final, a $\alpha = 1$. Luego se minimiza la energía de las configuraciones determinadas por α imponiendo que la fuerza sobre el átomo que salta tenga componente nula en la dirección del salto (minimización en un hiperplano), de manera de impedir el desplazamiento del átomo hacia la vacancia más próxima. El máximo de la barrera obtenida en función de α corresponde al punto de ensilladura (PE) (ver sec.2.4.2). La diferencia entre la *energía configuracional* en el máximo de la barrera y en la posición inicial de equilibrio da la energía de migración de la vacancia, E_m^v . En el Capítulo 7 veremos que no siempre se puede obtener la configuración de ensilladura con un método como el descrito. Si la geometría del salto no puede ser predicha a priori, este método da eventualmente una configuración aproximada a la del punto de ensilladura.

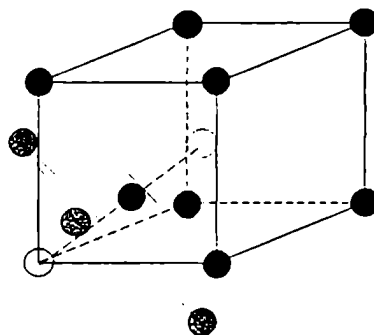


Figura 6.1 Salto de la vacancia a un sitio primer vecino. Se muestran los planos de átomos que debe cruzar. ○ vacancias, ● átomos que pertenecen a la celda unidad, ● átomos que pertenecen a celdas vecinas.

6.1.2 Resultados y discusión

Hemos calculado la energía de migración de la vacancia E_m^v con los potenciales FeEAM2, FeED, MoEAM, MoED y CrED. En la figura 6.2 se muestra, para cada potencial, la barrera de la energía obtenida en función de α para el salto de la vacancia. En la Tabla 6.I se presentan los valores de E_m^v correspondientes, junto con las contribuciones de los distintos términos de los potenciales a dicha magnitud. Estas contribuciones se calculan de la misma manera que en la sec.5.2, por lo que no representan cálculos independientes. Asimismo, en la Tabla se reportan los valores de volumen de migración $\Delta V^m/\Omega$ calculados. $\Delta V^m/\Omega$ es una característica del salto de

la vacancia y se obtiene como la diferencia entre el volumen de relajación para la configuración del PE, calculado a través de las ecs.(2.46) y (2.49), y el volumen de relajación de la vacancia, calculado de la misma manera (ver Tabla 5.III). En la Tabla 6.II se presentan también los valores experimentales de E_m^v y los estimados con la relación de Flynn [60] $E_m^v = c \Omega \delta^2$ (ec.2.94).

Encontramos que para el salto de la vacancia en la red bcc existen dos PE desplazados simétricamente de la posición intermedia ($\alpha = 0.5$) entre la configuración inicial y la final. El hecho de que haya dos máximos de energía en el camino se debe a la repulsión que ejercen los dos triángulos de vecinos (ver Fig. 6.1), que dificulta el paso del átomo que salta [98].

Tabla 6.I. Energías de migración de la vacancia E_m^v en [eV] obtenidas con los potenciales que se indican en la primera fila. Se presentan separadamente las contribuciones del término de pares, $E_m^v [V]$ y de los términos de muchos cuerpos, $E_m^v [F]$ y $E_m^v [G]$. $\Delta V^m / \Omega = \Delta V^{PE} / \Omega - \Delta V / \Omega$ es el volumen de migración.

	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
E_m^v	0.8	0.9	1.57	1.82	1.2
$E_m^v [V]$	0.787	0.558	1.533	1.274	0.848
$E_m^v [F]$	0.009	0.051	0.032	0.075	0.030
$E_m^v [G]$	-----	0.291	-----	0.472	0.321
$\Delta V^m / \Omega$	-0.07	0.07	-0.04	-0.02	0.17

Tabla 6.II Valores experimentales de E_m^v y valores estimados por el modelo de Flynn, ec.(2.95), utilizando con $\delta^2 = 0.0409$ [6], c de la ec.(2.94) y Ω correspondiente al valor de a de la Tabla 3.II. (a) Ref.[99], (b) Ref.[100] y (c) Ref.[101]

	Fe	Mo	Cr
E_m^v exp.	0.55(a)	1.35 (b)	0.95 (c)
E_m^v ec.(2.94)	0.53	1.34	0.89

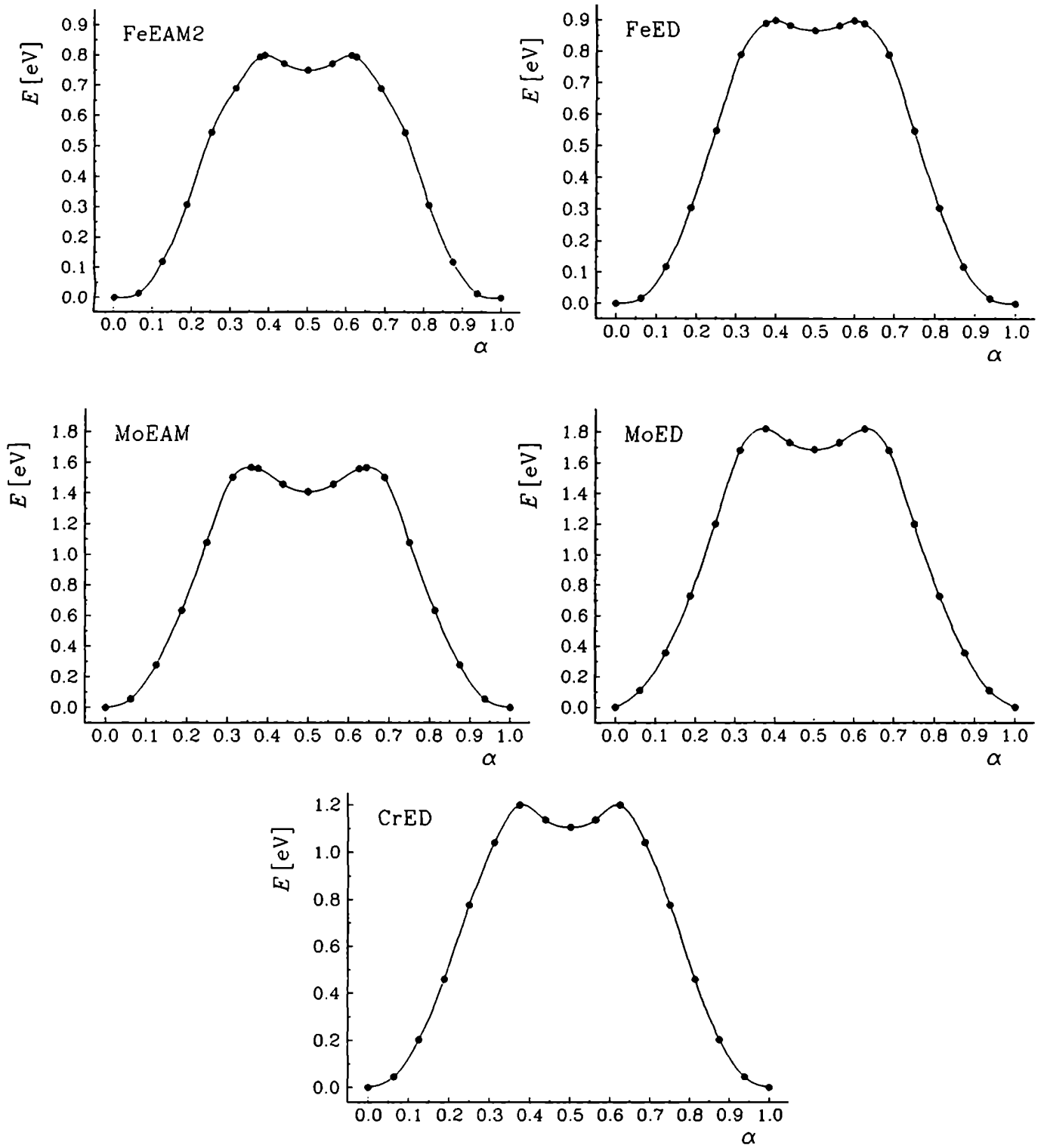


Figura 6.2 Barrera de energía para el salto de la vacancia hacia un sitio primer vecino (ver texto). Los máximos corresponden a la E_m^v .

Observamos que la tendencia de nuestros resultados es que los potenciales predicen valores de E_m^v un poco mayores que los experimentales y que los potenciales ED predicen valores mayores que los EAM. Esto último está relacionado con la gran contribución del término angular $G(Y)$ a la E_m^v (ver Tabla 6.I). Por otro lado, los valores obtenidos de $\Delta V^m / \Omega$, con los potenciales ED son consistentes con una contribución positiva a esta magnitud del término angular $G(Y)$.

Debemos destacar que en la comparación de los cálculos con los datos experimentales hay que tener en cuenta la dispersión entre los valores obtenidos de los experimentos.

En Fe, la E_m^v presentada en la Tabla fue obtenida de mediciones del espectro de aniquilación de positrones (PAS) de una muestra irradiada con electrones [99]. En ese trabajo se determinó la temperatura correspondiente a la etapa III ($T_m = 220K$) y se interpretó a ésta como debida a la migración de las vacancias. Esta interpretación está relacionada con la discusión de la validez de los modelos de uno y dos intersticiales para analizar los espectros de recuperación de materiales irradiados a bajas temperaturas (ver Cap.1) y el valor de E_m^v mencionado es cuestionado por los defensores del modelo de dos intersticiales [9]. Sin embargo, la experiencia realizada por Vehanen et al [99] es concluyente en el sentido que la técnica empleada es sensible al contenido de vacancias en la muestra y es prácticamente insensible a la presencia de intersticiales [102]. De esta manera, los picos de recuperación observados por PAS no podrían ser asignados a la migración de intersticiales. Si bien el valor $E_m^v = 0.55$ eV da una relación entre energía migración y de formación llamativamente baja (se esperaría $E_m^v / E_f^v \sim 0.45$ [6]), está en buen acuerdo con la estimación del modelo elástico de Flynn, ec.(2.94). A pesar de que este modelo se vale de un parámetro que debe fijarse para cada estructura, el valor utilizado para estimar la E_m^v en el Fe da un excelente acuerdo con las mediciones experimentales de esta magnitud en otros metales de estructura bcc [6], realizadas incluso mediante técnicas diferentes a PAS. Otros valores experimentales de E_m^v en Fe fueron obtenidos de mediciones de la energía de activación para la difusión y la energía de formación de vacancia, $E_m^v = Q - E_f^v$ [1]. Un valor representativo de las E_m^v determinadas de esta manera es el dado por H. Schaefer et al. [103], $E_m^v = 1.28$ eV para la fase ferromagnética, significativamente mayor que el dado en [99]. Sin embargo, debido a la transición magnética que realiza el Fe bcc a $T = 1043$ K, el gráfico de Arrhenius no es lineal para este metal y, como discutiremos en la sec.6.2 no queda claro qué valor de Q le corresponde.

En resumen, si bien aún hay discusión acerca de cuál es el valor de E_m^v en Fe, el consignado en la Tabla está mejor fundamentado. Comparando nuestros resultados con este valor obtenemos que los potenciales FeEAM2 y FeED predicen valores un poco mayores que los experimentales. La misma tendencia se observa en los cálculos de la literatura: Johnson [18]

obtuvo una doble barrera con una depresión de 0.04 eV en el medio y $E_m^v = 0.68$ eV, Marchese et al. [98], utilizando el potencial de FS para Fe [11] obtuvieron $E_m^v = 0.90$ eV y una depresión de 0.02 eV ; Guellil y Adams [22] obtuvieron $E_m^v = 0.81$ eV con potenciales del tipo EAM y Ackland et al. [104] calcularon $E_m^v = 0.78$ con los potenciales de FS modificados para cortas distancias. Una excepción a esta tendencia es el valor obtenido mediante dinámica molecular (DM) por Osetsky y Serra [105], $E_m^v = 0.49$ eV. Sin embargo, como comentaremos en el Cap. 7, los cálculos de DM pueden producir resultados cualitativamente diferentes a los de estática.

Para Mo, el valor de E_m^v obtenido con el potencial MoEAM no difiere significativamente de los resultados experimentales si se tiene en cuenta que Suezawa et al. [106] midieron $E_m^v = 1.62 \pm 0.27$ y que el valor de la Tabla no contradice esta predicción. Ambos autores midieron la recuperación de la resistividad en muestras templadas. Si bien la E_m^v calculada con el potencial MoED se encuentra en el rango de la medición realizada en [106], consideramos que es excesiva. Otros cálculos de la literatura, predicen $E_m^v = 1.62$ eV [22] y $E_m^v = 1.32$ eV, utilizando el potencial de FS original [19] y el modificado para cortas distancias [107].

En el caso del Cr, la E_m^v calculada sobreestima levemente el valor experimental dado en la Tabla. Sin embargo, $E_m^v \sim 0.95$ eV se deduce interpretando que a la etapa III de una muestra irradiada con electrones le corresponde $T_{III} = 350$ K [101] y en el mismo trabajo se propone como alternativa $T_{III} = 500$ K. Este último valor daría una E_m^v mayor. En la Tabla presentamos $E_m^v \sim 0.95$ de acuerdo a Schultz [6] puesto que de esta manera la E_m^v resulta en muy buen acuerdo con la estimación del modelo de Flynn. No se han encontrado cálculos de esta magnitud en la literatura.

Por último, debemos mencionar que Marchese et al. [98] analizaron el efecto producido sobre la doble barrera para el salto de la vacancia en la red bcc, al variar la repulsión de la interacción de pares del potencial de FS para Fe, lo que lograron aumentando la distancia de corte de dicha interacción. Observaron que disminuyendo la repulsión, la estructura de doble pico se transforma en sólo uno. Sin embargo, los resultados más realistas de efecto isotópico en Fe los obtuvieron con el potencial más repulsivo, es decir, con el que presentaba una doble barrera. Esta doble barrera puede afectar el análisis de la difusión según la profundidad de la depresión que presenta y la temperatura a la que se analice el salto. Si la temperatura es mayor que la correspondiente a la diferencia de energías entre el máximo y el mínimo central de la barrera, la estructura puede obviarse. Por el contrario, si la temperatura es baja, el salto puede pensarse en dos etapas: en la primera, el intersticial "cae" en la configuración metaestable correspondiente a $\alpha=0.5$ y en la segunda, salta de esa configuración a una nueva posición de equilibrio, equivalente pero desplazada de la configuración de partida [98].

6.2 Coeficiente de difusión, entropías de formación y migración, efecto isotópico

6.2.1 Método de cálculo

El coeficiente de difusión para un mecanismo de vacancias, ec.(2.100), está caracterizado por una energía de activación Q

$$Q = E_f^v + E_m^v \quad (6.1)$$

y un factor preexponencial D_0

$$D_0 = a^2 f \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^0}{\prod_{\alpha=1}^{3N-1} \omega'_{\alpha}} \equiv a^2 f v^* \quad (6.2)$$

donde ω_{α}^0 corresponden a las $3N$ frecuencias de la red perfecta y ω'_{α} a las $3N-1$ frecuencias en el punto de ensilladura.

Por otro lado, para calcular la entropía de formación de vacancia, ec.(2.99), es necesario conocer las frecuencias de la red con la vacancia relajada.

El cálculo de las frecuencias de las diferentes configuraciones se realiza diagonalizando la correspondiente matriz $\bar{D} = \bar{\phi}/M$ en el espacio real (ver sec 2.3.1), de dimensión $3N_c \times 3N_c$ si N_c es el número de átomos que vibran.

Como fuera adelantado en la Capítulo 4, para el potencial ED, la expresión analítica de la matriz de constantes de fuerza $\bar{\phi}_{lm}$ entre los átomos l y m para una configuración general es compleja de derivar y de utilizar. Como alternativa, para calcular las frecuencias involucradas en el proceso de salto (red perfecta, vacancia relajada, punto de ensilladura) se desarrolló un código que calcula $\bar{\phi}_{lm}$ numéricamente, ec.(4.1), arma la matriz \bar{D} en el espacio real y la diagonaliza. Debe tenerse en cuenta que en el caso general, $\bar{\phi}_{lm}$ depende tanto de l como de m por lo que la ec.(4.1) debe aplicarse a todos los átomos que se consideren para el cálculo de las frecuencias, desplazándolos en tres direcciones independientes y calculando las fuerzas ejercidas sobre cada uno de sus vecinos.

Las coordenadas atómicas utilizadas para realizar los cálculos en este Capítulo se obtuvieron de la relajación numérica de una región (zona I) de $N \sim 8400$ átomos. Dentro de dicha región se permitió la vibración de N_c átomos rodeando al defecto, mientras que los restantes fueron mantenidos fijos en sus posiciones relajadas. Variando N_c se puede encontrar la dependencia de las magnitudes a calcular con el número de átomos vibrantes y extrapolar su valor para $N_c \rightarrow N$.

Los cálculos de las frecuencias del cristal pueden realizarse en la aproximación de Einstein (osciladores independientes), en la que se impone que $\bar{\phi}_{lm} = 0$ si $l \neq m$, o en la aproximación acoplada, en la que son tenidos en cuenta todos los elementos $\bar{\phi}_{lm}$ de $\bar{\phi}$ [63].

Tanto para el cálculo del factor preexponencial D_0 como para el de S_f , deben evaluarse productorias de frecuencias, por lo que es suficiente con calcular el determinante de la matriz \bar{D}

$$\det(\bar{D}^0) = \prod_{\beta=1}^{3N} \omega_{\beta}^2 \quad (6.3)$$

donde \bar{D}^0 y ω_{β}^0 corresponden en este caso a la configuración de red perfecta. Una relación análoga a la ecuación de arriba se encuentra para la configuración de la vacancia y la del punto de ensilladura.

La frecuencia de salto ν^* en la ec.(6.2) puede escribirse entonces,

$$\ln 2\pi\nu^* = \frac{1}{2} [\ln \det(\bar{D}^0) - \ln \det(\bar{D}^{PE})] \quad , \quad (6.4)$$

donde llamamos \bar{D}^{PE} a la matriz correspondiente a la configuración del punto de ensilladura PE.

Para la entropía de formación resulta,

$$S_f = \frac{k}{2} [\ln \det(\bar{D}^0) - \ln \det(\bar{D}^{\nu})] \quad , \quad (6.5)$$

con \bar{D}^{ν} la matriz de la red con la vacancia relajada.

En la ec.(6.5) debe tenerse en cuenta que cuando se genera un defecto puntual en una región finita del cristal, se varía el número de átomos contenido en dicha región. En el caso de la vacancia, se tendrá un átomo menos que en la red perfecta. Como el $\det(\bar{D})$ depende del tamaño y de la forma del conjunto de átomos que está vibrando, en la ec.(6.5) deben tomarse regiones equivalentes en la red perfecta y en la red con defecto, incluyendo adecuadamente la diferencia en número de modos. Una aproximación posible para pesar la diferencia consiste en evaluar el determinante para la misma región en ambas redes y, en el caso de una vacancia, multiplicar el valor obtenido para la red perfecta por $(N_c - 1) / N_c$ [63]. El error introducido por esta normalización disminuye con el crecimiento de N_c . La entropía se calcula entonces,

$$S_f = \frac{k}{2} \left[\frac{N_c - 1}{N_c} \ln \det(\bar{D}^0) - \ln \det(\bar{D}^v) \right] \quad (6.6)$$

Finalmente, la entropía de migración S_m se calcula utilizando

$$v^* = \bar{v} e^{(S_m + S_f)/k} \quad (6.7)$$

con \bar{v} la frecuencia de vibración de un átomo primer vecino a la vacancia en la dirección hacia ella.

En la aproximación de Einstein la matriz \bar{D} es diagonal por bloques de dimensión 3×3 , por lo que la obtención del determinante es sencilla y pueden calcularse las frecuencias para valores de N_c muy grandes. En nuestro caso, se llegó a $N_c \sim 2800$. La matriz correspondiente a la red perfecta es completamente degenerada, dando una única frecuencia característica. En la aproximación acoplada, \bar{D} es una matriz de $3N_c \times 3N_c$ que, si bien tiene varios elementos nulos, éstos, en principio, no siguen un patrón determinado. Para calcular las frecuencias en este caso, la dimensión de la matriz es un factor limitante y hemos tomado conjuntos de átomos vibrantes hasta $N_c \sim 600$.

En un cristal real las vibraciones de los átomos lejanos al defecto y lejanos a la superficie, deben ser similares a las vibraciones en la red perfecta, haciendo que $\ln 2\pi v^*$ y S_f converjan para N_c suficientemente grande. En las simulaciones realizadas imponemos que la red con defecto mantenga su volumen constante y como se muestra más adelante en las Figs. 6.3 y 6.4, dicha convergencia no se produce. Un fenómeno similar se observó en el Capítulo anterior con las tensiones de la red con defecto. A continuación desarrollaremos un modelo elástico que justifica lo observado en las figuras mencionadas y da un método para calcular $\ln 2\pi v^*$ y S_f

consistentemente con las condiciones de simulación. Para ello, utilizaremos conceptos de elasticidad de la sec.2.2.1 y de termodinámica clásica, ver por ejemplo [57].

El campo de desplazamientos de largo alcance de un defecto puntual en un sólido infinito varía como $1/r^2$, ec (2.23) y toda región que contenga al defecto sufrirá un cambio de volumen ΔV^* . La diferencia de entropía entre la configuración defectuosa y la de red perfecta, S , se puede calcular a través de la dependencia con la temperatura de la variación de energía libre de Helmholtz,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

A partir de esta expresión puede demostrarse que para un defecto puntual la contribución elástica a la entropía en el cristal infinito de la región fuera de una esfera de radio r , varía como $1/r^3$ (o $1/N$, donde N es el número de átomos que participan en el cálculo de S) [63]:

$$S(\infty) = S(N) + \frac{cte}{N} \quad (6.8)$$

Por otro lado, para mantener el volumen constante es necesario aplicar una presión sobre una esfera de radio R que contiene N átomos (que asociamos con la zona I del bloque de simulación) de manera de anular los desplazamientos sobre ella y compensar el ΔV^* producido por el defecto en el sólido infinito. Equivalentemente, esta presión puede atribuirse al campo de desplazamientos lineal en r de la ec.(2.25). Dado que la variación de volumen entre la configuración del defecto en el sólido infinito a volumen constante es $-\Delta V^*$, la variación de entropía correspondiente resulta,

$$S_V - S(\infty) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T (-\Delta V^*) = -B \alpha \Delta V^* \quad , \quad (6.9)$$

donde B es el módulo de volumen, α es el coeficiente de dilatación y se ha utilizado que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = B \alpha$$

Una ecuación como la ec.(6.9) puede utilizarse para calcular en general la variación de entropía entre dos configuraciones que difieran en su volumen si $-\Delta V^*$ se reemplaza por la diferencia de volumen correspondiente.

En una esfera que contiene $N_c < N$ (siendo N los átomos que se mantienen a V constante), el cambio de volumen respecto del defecto en el sólido infinito es $\Delta V_V(N_c) = -N_c \Delta V^* / N$,

por lo que

$$S_v(N_c) = S(\infty) - B \alpha \frac{N_c}{N} \Delta V^* \quad , \quad (6.10)$$

de acuerdo con la dependencia lineal observada en la Fig.6.4 entre la entropía calculada y el número de átomos que se consideran para el cálculo. La ec.(6.10) será entonces utilizada para obtener el valor de entropía a volumen constante $S_v(N)$, calculando la ec.(6.6) para diferentes valores de $N_c < N$, extrapolando para $N_c = N$ y tomando a $S(\infty)$ de la ec.(6.8) como una constante, puesto que su dependencia con N es depreciable para N grande [108].

Por otro lado, para el caso de que el cristal con defecto se encuentre en condiciones de presión constante nula sobre una esfera que contiene N átomos, la diferencia de volumen con respecto al sólido infinito para una esfera que contiene $N_c < N$ átomos es $\Delta V_p(N_c) = N_c \frac{4\mu}{3} \Delta V^* / 3BN$ (ver ec.(2.24)). Entonces,

$$S_p(N_c) = S(\infty) + \alpha \frac{N_c}{N} \frac{4\mu}{3} \Delta V^* \quad (6.11)$$

De las ecs. (6.10) y (6.11) se deduce que para $N_c = N$

$$S_p(N) = S_v(N) + B \alpha \left(1 + \frac{4\mu}{3B} \right) \Delta V^* \equiv S_v(N) + B \alpha \Delta V^{TOT} \quad (6.12)$$

donde ΔV^{TOT} es el cambio de volumen producido en el sólido a presión constante y es el dado por la ec.(2.46). La ec. (6.12) será utilizada para calcular $S_p(N)$, magnitud comparable con datos experimentales.

Debemos mencionar que la ec.(6.12) puede expresarse alternativamente, en función del calor específico a volumen constante C_v y el parámetro de Grüneisen γ [108],

$$S_p(N) = S_v(N) + C_v \gamma \Delta V^{TOT} \quad (6.13)$$

Para el logaritmo de la frecuencia de salto, ec (6.4), se espera un comportamiento similar al de la entropía en función de N_c , con un ΔV^{TOT} correspondiente al volumen de relajación en el punto de ensilladura.

Con respecto al factor isotópico, la fracción de energía cinética que lleva el átomo que salta, ΔK , en el marco de la teoría de Vineyard se calcula:

$$\Delta K = \frac{\sum_{k=1}^3 a_k^2}{\sum_{k=1}^{3N} a_k^2}, \quad (6.14)$$

donde el numerador es la suma de los cuadrados de los coeficientes del autovector inestable correspondientes al átomo que salta y el denominador es igual a 1.

6.2.2 Resultados y discusión

Coefficiente de difusión

En la Tabla 6.III se presentan las energías de activación $Q = E_f^v + E_m^v$ obtenidas con los potenciales FeEAM2, FeED, MoEAM, MoED y CrED (E_f^v de Tabla 5.I y E_m^v de Tabla 6.I), junto con los resultados experimentales.

Presentamos asimismo en la Tabla los factores preexponenciales D_0 calculados en la aproximación de Einstein (u osciladores independientes) a volumen constante y corregidos para condiciones de presión constante. El número de átomos utilizado en la aproximación acoplada (N_c máximo=536) resultó insuficiente para determinar el comportamiento asintótico del $\ln 2\pi v^*$. Sin embargo, en la región de comportamiento elástico de la red, la dependencia lineal con N_c debe ser la misma tanto en la aproximación acoplada como en la de Einstein. Debido a ello, hemos continuado el gráfico de $\ln 2\pi v^*$ vs. N_c de la aproximación acoplada utilizando los resultados obtenidos en la aproximación de Einstein para $N_c > 536$. De esta manera se puede extrapolar el valor de $\ln 2\pi v^*$ a volumen constante dado por esta aproximación acoplada y corregirlo para presión constante. En la Fig. 6.3 se muestra para CrED los gráficos de $\ln 2\pi v^*$ vs. N_c en la aproximación de Einstein y en la aproximación acoplada recién descrita. La pendiente negativa de estos gráficos se debe al valor positivo del volumen de relajación de la vacancia en Cr. En la Tabla se presentan los valores de D_0 correspondientes para todos los potenciales utilizados en este Capítulo.

Tabla 6.III. Energías de activación Q [eV] y factores preexponenciales D_0 [cm²/seg] calculados en la aproximación de osciladores independientes y en la de osciladores acoplados (ver texto), junto con los resultados experimentales. (a) valor representativo de varias mediciones experimentales (ver texto), (b) Ref.[109], (c) Ref.[5]

	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
Q [eV]	2.40	2.53	4.42	4.71	3.06
Q exp [eV]	2.9 (a)		4.53 (b)		4.58 (c)
$D_0 _{\nu}$ (indep.)	0.0047	0.0033	1.14	0.69	0.70
$D_0 _{\rho}$ (indep.)	0.0034	0.0031	0.93	0.61	0.86
$D_0 _{\nu}$ (acopl.)	0.0036	0.0123	2.03	1.24	4.03
$D_0 _{\rho}$ (acopl.)	0.0026	0.0115	1.66	1.10	4.97
D_0 exp.	1 (a)		0.13 (b)		1280 (c)

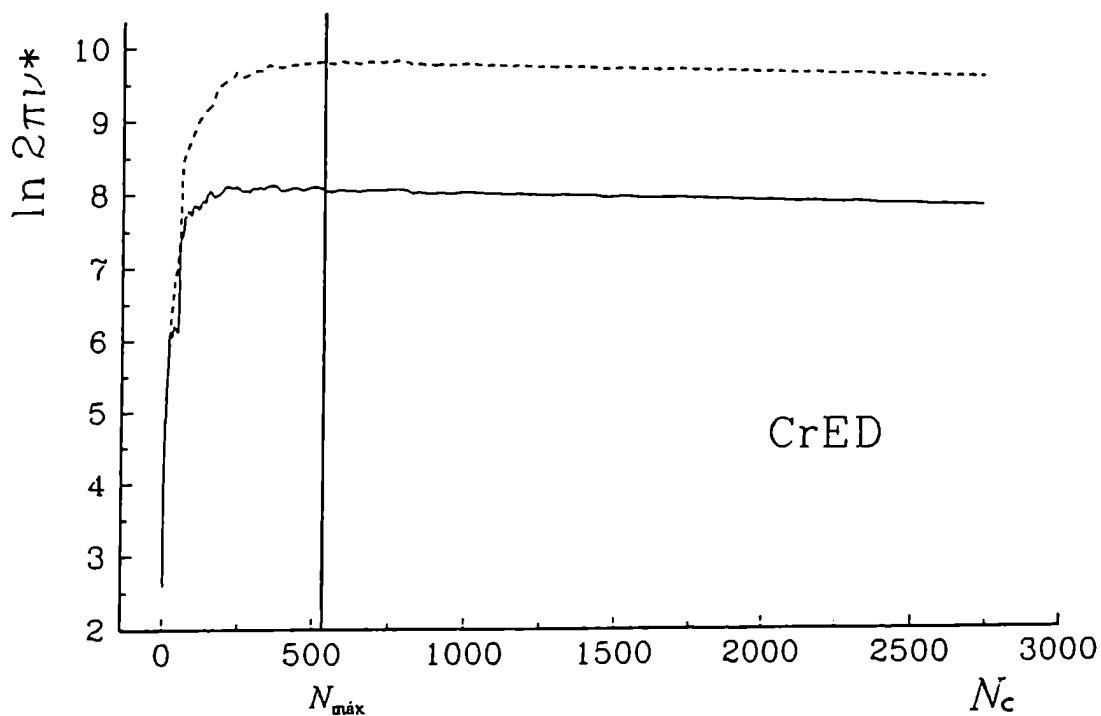


Figura 6.3 Se grafica $\ln 2\pi\nu^*$ vs. N_c obtenido con CrED. $N_{\text{máx}}$ corresponde al máximo número de átomos considerado en la aprox. acoplada (—), ver texto. ——— aprox. de Einstein. La pendiente negativa se debe a que $\Delta V > 0$.

Observamos en la Fig.6.3 que si bien, estrictamente, el comportamiento lineal se encuentra para $N_C \geq 800$, a partir de $N_C \approx 400$ la aproximación de Einstein y la acoplada contribuyen de la misma manera a $\ln 2\pi v^*$, dando curvas aproximadamente paralelas entre sí. En resumen, la mayor diferencia entre ambas aproximaciones se produce para los vecinos cercanos al defecto. Con los otros potenciales utilizados en los cálculos se observaron comportamientos similares.

Para la comparación de los resultados de Q y D_0 con los valores experimentales, en el caso del Fe, debe tenerse en cuenta que estos últimos tienen gran dispersión debido a las transformaciones de fase en el estado sólido que presenta este metal, ver sec.3.4.

En la fase ferromagnética, el gráfico de Arrhenius se desvía de la linealidad debido al ordenamiento magnético [110]. En esta fase suele describirse la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura mediante [111]

$$D(T) = D_{0p} e^{-Q_p(1 + \alpha R^2(T))/kT} \quad (6.15)$$

donde D_{0p} es el factor preexponencial de la fase paramagnética, $R(T)$ es un parámetro de orden magnético medible experimentalmente y α es una constante que debe ser determinada. Como $R(T) \rightarrow 1$ a bajas temperaturas, la cantidad $Q_p(1 + \alpha)$ es, por definición, la energía de activación Q_f de la fase ferromagnética. Debido a que el rango de temperaturas de existencia de la fase Fe bcc paramagnética es pequeño, la determinación de Q_p también presenta dificultades.

Utilizando mediciones anteriores realizadas tanto en la fase ferro como en la paramagnética y mediciones propias, Hettich et al. [110] encontraron $Q_p = 2.46$ eV, $Q_f = 2.99$ eV, $D_{0p} = 0.99$ cm²/seg. De Schepper [112], descartando datos que consideraba imprecisos y tomando únicamente los valores medidos en la fase paramagnética para determinar los parámetros correspondientes a esta fase, obtuvo $Q_p = 2.37$ eV y $D_{0p} = 0.57$ cm²/seg. Para la fase ferromagnética propuso que el factor preexponencial correspondiente no debía ser necesariamente igual a D_{0p} , encontrando $D_{0f} = 0.1$ cm²/seg y $Q_f = 2.75$ eV, entre la temperatura de Curie T_C y $0.75 T_C$. Por otro lado, Geise y Herzig [113] obtuvieron para la fase paramagnética valores de D_{0p} y de Q_{0p} muy superiores a los mencionados anteriormente, $D_{0p} = 121$ cm²/seg y $Q_p = 2.92$ eV.

Iijima et al. [114] realizaron mediciones de $D(T)$ entre 766 y 1148 K, pudiendo expresar sus resultados mediante una ecuación del tipo de la ec.(6.15) con $D_{0p} \sim 1$ cm²/seg, $Q_p \sim 2.6$ eV y $Q_p(1 + \alpha) = Q_f \sim 3$ eV.

Mehrer y Lübbehusen [115] midieron $D(T)$ en monocristales dislocados y dedujeron valores correspondientes a la difusión en volumen que están de acuerdo con [110] y [114]. Sobre esa base, Lübbehusen y Mehrer [116] reportan valores para Q_f entre 2.95 y 3.10 eV y entre 7 y

27 cm²/seg para D_{of} , según el modelo utilizado. Para la fase paramagnética encuentran que $2.57 \text{ eV} \leq Q_p \leq 2.68 \text{ eV}$ y $7 \text{ cm}^2/\text{seg} \leq D_{op} \leq 12 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Por otro lado, Schultz [6] cuestionó la asignación de una energía de activación a un gráfico de Arrhenius no lineal y propuso que se tomara como valor de Q_f la suma de la energía de formación de la vacancia correspondiente a esa fase, $E_f^v = 2.0 \text{ eV}$ [71] y la de migración, $E_f^m = 0.55 \text{ eV}$ [99]. Esto daría $Q_f = 2.55 \text{ eV}$.

Si bien la dispersión de los datos es considerable, podemos concluir que $Q_p < Q_f$ y tomaremos como valores representativos $Q_p = 2.5 \text{ eV}$ y $Q_f = 2.9 \text{ eV}$. Este último valor es el que presentamos en la Tabla. Sobre D_0 se puede concluir que tanto para la fase ferromagnética como para la paramagnética se obtiene, $D_0 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Con respecto a nuestros resultados en Fe, observamos que los valores de Q obtenidos se asemejan más a Q_p que a Q_f . Esto se debe en parte a que el valor de E_f^v que reproducen los potenciales es menor que el correspondiente a la fase ferromagnética $E_f^v = 2.0 \text{ eV}$ [71].

Los factores preexponenciales D_0 calculados con nuestros potenciales de Fe resultan menores que el valor experimental y no se encuentran diferencias significativas entre el potencial FeEAM2 y FeED, tanto en el cálculo realizado a V constante como para los valores corregidos a P constante.

Con respecto a la corrección para presión constante, mencionamos que el valor de coeficiente de dilatación utilizado fue obtenido de tablas ($\alpha_{Fe} \sim 10^{-5} / \text{K}$ [117]) y no corresponde necesariamente al predicho por el potencial. En este sentido, la corrección para P constante debe tomarse como una estimación de la misma. Un cálculo más consistente se puede realizar calculando α_{Fe} a partir del parámetro de Grüneisen [108], pero esto no introduciría diferencias cualitativas en los resultados.

En cuanto a los resultados de Mo, los metales refractarios bcc (con excepción del Cr) presentan un aumento de la difusión a temperaturas cercanas a la $T_{fusión}$ de un factor 10 con respecto al valor extrapolado de bajas temperaturas. Si este incremento se interpreta como dos mecanismos operando a diferentes temperaturas se pueden derivar parámetros Q y D_0 para cada uno de ellos. En Mo, Maier et al. [109] atribuyeron la curvatura del gráfico de Arrhenius correspondiente a la participación de vacancias y divacancias en el proceso de difusión. A bajas temperaturas dominan las vacancias, con los valores de Q y D_0 presentados en la Tabla. Existen mediciones anteriores de $D(T)$ [1] en Mo y si bien hay cierta dispersión en los resultados, el valor de Q mencionado está dentro del rango de valores obtenidos por otros autores. Con respecto a D_0 el reportado por Maier et al. es uno de los valores más bajos. Concluimos que los resultados de Q y D_0 obtenidos con nuestros potenciales son cercanos a las mediciones experimentales.

Observamos que las pequeñas diferencias entre las predicciones del potencial MoEAM y del MoED siguen la misma tendencia que las de los potenciales de Fe: mayor Q y menor D_0 predichos por el modelo ED. Menor D_0 implica mayores frecuencias en el PE.

Para la corrección a P constante utilizamos $\alpha_{Mo} \sim 0.5 \cdot 10^{-5} / ^\circ K$ [117]. Al igual que en Fe, D_0 a P constante resulta menor que el calculado a V constante, debido a que $\Delta V^{PE} < 0$.

El caso del Cr es totalmente distinto. Este material presenta un gráfico de Arrhenius lineal en el rango de temperaturas medido ($0.5 \leq T/T_{fusión} \leq 0.97$) al que le corresponden los parámetros que figuran en la Tabla. Mediciones anteriores habían arrojado valores menores de D_0 y Q [3], pero éstas pudieron haber estado influidas por la presencia de impurezas [4]. Como veremos a continuación, la dependencia $D(T)$ en este material no se puede interpretar a través de un mecanismo de vacancias.

Según Siegel et al. [118] el comportamiento de la difusión en Cr parecería estar dominado por un mecanismo de altas temperaturas. Esto se debe a que los valores de Q y D_0 medidos son más cercanos a los parámetros correspondientes al mecanismo de altas temperaturas en los otros metales bcc refractarios que a un mecanismo de vacancias, para el cual se ha medido $E_f^v + E_m^v \sim 2.95$ eV [78,101]. Sin embargo, estos autores no proponen un mecanismo alternativo que sea responsable de la difusión en este metal. Herzig [86] sostiene que la difusión en los metales bcc se debe a un único mecanismo: la vacancia. Interpreta el incremento sistemático del coeficiente de difusión y de la curvatura del gráfico de Arrhenius desde el grupo VI al grupo IV como una variación de la E_m^v debida a la gran anarmonicidad de los modos fonónicos de baja energía relevantes para la difusión (modos $L2/3[111]$ y $T_1/2[110]$, ver sec.4.4). Incluso correlaciona la variación de las energías de estos modos al aumentar la temperatura con el comportamiento del factor isotópico $E = f \Delta K$, concluyendo que el mecanismo operante es la vacancia y que ΔK varía con la temperatura (en oposición a la variación de f por la activación de un mecanismo alternativo para la difusión a altas temperaturas). En particular, para Cr, encuentra que E_m^v depende suavemente de la temperatura, con lo que justifica la linealidad del gráfico de Arrhenius de este metal. Sin embargo, no menciona que el valor correspondiente de E_m^v debería ser extraordinariamente grande para alcanzar la energía de activación medida, en desacuerdo a los resultados de [101].

Por otro lado, Seeger [119] nota que el factor preexponencial correspondiente al Cr es excesivo para ser atribuido a un mecanismo de vacancias y considera la posibilidad de que en los metales bcc contribuyan a la difusión mecanismos que no involucren defectos (intercambio directo de átomos o mecanismos de anillos). Sin embargo este autor nota que en Fe y en Cr los valores del coeficiente isotópico medidos experimentalmente son excesivos para ser compatibles con su modelo. En el caso del Cr, el autor lo atribuye a que las mediciones en este metal pudieron

haber sido realizadas en muestras de pureza insuficiente.

En resumen, existen varios modelos para explicar el comportamiento de $D(T)$ en metales de estructura bcc y, en particular, el descrito en [86] es el mejor fundamentado. Sin embargo, ninguno de estos modelos puede responder sobre cuál es el mecanismo responsable de la difusión en Cr, solamente se observa que no podría ser la vacancia.

Como consecuencia, nuestro resultado de Q y D_0 , calculados para un mecanismo de vacancias, no serían comparables con los valores experimentales. En este sentido, la discrepancia entre ambos valores indicaría que, efectivamente, las vacancias no son las responsables de la difusión en Cr. Con respecto a D_0 , el valor calculado en la aproximación de osciladores independientes es cercano al estimado por Mundy [5] siguiendo la tendencia de factores preexponenciales observada en los metales refractarios para un mecanismo de vacancias, $D_{0\ est} = 0.9\ \text{cm}^2/\text{seg}$. En este metal, D_0 a V constante resulta menor que el corregido para P constante ($\alpha_{Cr} \sim 0.5 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{K}$ [118]) debido a que $\Delta V^{PE} > 0$.

Entropías de formación y migración

En la Tabla 6.IV se presentan los resultados de entropías de formación de la vacancia, S_f^v , calculadas a V constante y corregidas para condiciones de P constante. Al igual que para el cálculo de D_0 , el número de átomos utilizado en la aproximación acoplada resultó insuficiente para obtener el valor asintótico de S_f^v y se utilizó el resultado de la aproximación de Einstein en la región $N_C > 536$ para determinar la magnitud mencionada. Los valores obtenidos de S_f^v en la aproximación de Einstein y en la aproximación acoplada descrita se encuentran en la Tabla 6.IV. Asimismo, se incluyen en dicha Tabla los resultados del cálculo de las contribuciones de los distintos términos de los potenciales a la S_f^v en la aproximación de Einstein para la red no relajada.

En la Fig.6.4 se grafica S_f^v vs. N_C en la aproximación de Einstein para los potenciales de Fe utilizados, haciendo evidente la relación lineal entre estas magnitudes a partir de $N_C \sim 1000$.

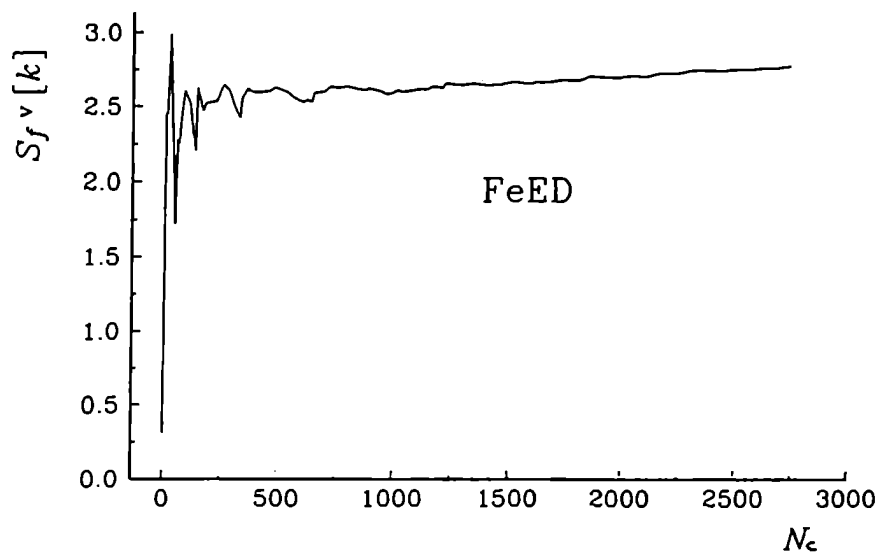
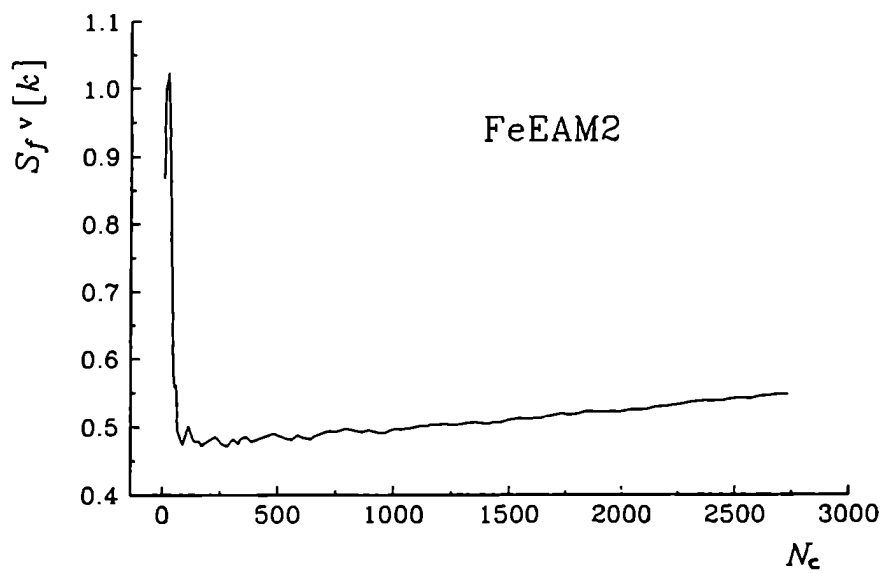


Figura 6.4 S_f^v vs. N_c en la aproximación de Einstein para los potenciales FeEAM2 y FeED.

Tabla 6.IV. Entropías de formación S_f^v de la vacancia en unidades de la constante de Boltzmann [k], calculadas en la aproximación de osciladores independientes y acoplados (ver texto). $S_f^{vNR} [V]$ corresponde a la contribución del potencial de pares al cálculo realizado para una vacancia no relajada. $S_f^{vNR} [V+F]$ incluye la contribución del término $F(\rho)$, etc.

	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
$S_f^v _v$ (indep.)	0.7	3.2	2.9	2.0	2.2
$S_f^v _p$ (indep.)	0.5	3.0	2.7	1.9	2.3
$S_f^v _v$ (acopl.)	0.5	3.7	3.1	2.2	2.5
$S_f^v _p$ (acopl.)	0.3	3.5	2.9	2.1	2.6
S_f^v exp.	-----			1.6	-----
$S_f^{vNR} [V]$	1.75	1.72	1.70	1.70	1.73
$S_f^{vNR} [V+F]$	1.95	2.03	1.83	2.08	1.77
$S_f^{vNR} [V+F+G]$	-----	1.38	-----	1.51	1.15

Los datos experimentales de entropía de formación de vacancia son escasos en metales de estructura bcc. En elementos fcc hay varias mediciones de esta magnitud, con gran dispersión entre las mismas. En general, S_f^v resulta comprendida entre 0.5k y 2.5k [1]. En metales de estructura bcc, sólo se conocen los valores para Mo, $S_f^v = 1.6k$ [120] y W, $S_f^v = 3.2k$ [121]. Este último valor es grande comparado con las mediciones en los fcc pero puede ser interpretado como producido por la mayor relajación de la red alrededor de la vacancia, debido a que la estructura bcc es más abierta que la fcc.

Los valores obtenidos de S_f^v con nuestros potenciales FeED, MoEAM y ED y Cr están dentro de lo esperado, resultando la predicción del FeEAM2 un poco pequeña. Con respecto a las correcciones para P constante, en general no son significativas y en el caso del Cr producen un aumento de S_f^v , al igual que para D_0 . Si bien los resultados de las aproximaciones de Einstein y acoplada son diferentes, esta diferencia es sólo cuantitativa. En general, la aproximación acoplada da una mayor S_f^v que la de Einstein, con la excepción del FeEAM2.

Con respecto a la precisión de los cálculos de S_f^v y D_0 debemos mencionar que nuestros potenciales fueron construidos ajustando propiedades de los materiales que no suministran información acerca de la variación de la matriz de constantes de fuerza para configuraciones diferentes a la de red perfecta. Es decir, no se ha ajustado la derivada tercera de los potenciales. Por otro lado, la diferencia de entropía entre dos configuraciones cercanas está influida por la

derivada tercera de los potenciales, ya que las frecuencias están relacionadas con las derivadas segundas.

Si se realiza el cálculo de entropía para la vacancia en una red no relajada, se encuentra que las S_f^{vNR} están dentro de lo esperado, incluyendo la predicha por el potencial FeEAM2 (ver Tabla) debido a que en este caso las frecuencias están relacionadas con las constantes elásticas de los materiales. Una vez producida la relajación, los valores calculados pueden depender de detalles funcionales de los potenciales. Observamos que el único potencial con el que se obtiene $S_f^{vNR} > S_f^v$ es el FeEAM2. Calculando las contribuciones de los diferentes términos de los potenciales a S_f^{vNR} se observa que el término angular G tiende a aumentar las frecuencias en la configuración de la vacancia (disminuir S_f^{vNR}), mientras que el término F produce el efecto contrario. Este hecho puede correlacionarse con los valores de D_0 obtenidos con ambos modelos de potencial, suponiendo que los diferentes términos contribuyan de la misma manera a las frecuencias en el PE.

En la Tabla 6.IV se presentan los resultados obtenidos de entropías de migración de la vacancia, S_m^v , calculadas a través de ec.(2.91). En la Tabla se presentan también los valores de $\bar{\nu}$ utilizados ($\bar{\nu}$: frecuencia de un átomo primer vecino a la vacancia en su movimiento vibratorio hacia ella).

Tabla 6.IV. Entropías de migración S_m^v de la vacancia en unidades de la constante de Boltzmann [k], calculadas en la aproximaciones de osciladores independientes y acoplados.

	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
$\bar{\nu}$ [Thz] (indep.)	5.494	5.027	5.176	5.247	6.328
$S_m^v _v$ (indep.)	-0.32	-3.09	2.82	3.20	3.01
$S_m^v _p$ (indep.)	-0.46	-2.95	2.82	3.19	3.13
$\bar{\nu}$ [Thz] (acopl.)	4.012	3.733	3.871	3.627	4.143
$S_m^v _v$ (acopl.)	-0.11	-1.99	3.49	3.97	4.88
$S_m^v _p$ (acopl.)	-0.25	-1.85	3.49	3.96	5.00

Los valores calculados de \bar{v} para todos los potenciales no presentan grandes diferencias entre sí. Sin embargo, se encuentran diferencias entre los valores obtenidos de S_m^v . En particular, en Fe, las S_m^v resultan negativas. Al respecto comentamos que Fernández et al. [122] obtuvieron valores positivos o negativos de S_m^v en α -Ti, según el potencial utilizado en el cálculo. Observaron que, para un mismo material, una mayor repulsión del potencial produce mayores frecuencias en el punto de ensilladura y por lo tanto, entropías de migración más bajas, incluso negativas. Según Zener [123], la S_m^v está relacionada con la variación de las constantes elásticas con la temperatura y valores negativos de esta magnitud no serían posibles en Fe. Siguiendo a Fernández et al., los resultados obtenidos indicarían que los potenciales de Fe son repulsivos en exceso. Esta característica también sería responsable de los bajos valores de D_0 calculados. Sin embargo, los cálculos realizados en esta Tesis de otras propiedades de defectos en Fe con estos potenciales no indican que sean excesivamente repulsivos.

Efecto isotópico

En la Tabla 6.V presentamos los valores de $E = f \Delta K$ calculados con nuestros potenciales, utilizando la ec. (6.14). El cálculo se realizó en la aproximación acoplada, para un conjunto de $N_c \sim 530$ átomos vibrantes.

Los resultados obtenidos presentan buen acuerdo con los datos experimentales disponibles correspondientes a bajas temperaturas, presentados también en la Tabla. Iijima [114] midió el efecto isotópico en Fe bcc encontrando que $f \Delta k$ aumenta al disminuir la temperatura, el valor de la Tabla corresponde a $T = 0.7 T_m$. Mundy [5] encontró en Cr un comportamiento de $f \Delta k$ similar al del Fe, aunque la dependencia con T es más fuerte en este caso y midió hasta $T = 0.8 T_m$.

Tabla 6.V. Factores isotópicos $E = f \Delta K$ calculados. Los datos experimentales son de (a) Ref.[114] y (b) Ref.[4].

	FeEAM2	Fe ED	MoEAM	MoED	CrED
ΔK	0.84	0.78	0.84	0.80	0.80
$f \Delta K$	0.61	0.57	0.61	0.58	0.58
$f \Delta K$ exp.	0.60 (a)		-----		0.52 (b)

En los resultados obtenidos con nuestros potenciales no se observan diferencias significativas entre los distintos modelos y los distintos metales, sin bien, tanto en Fe como en Mo, el $f\Delta K$ calculado con el potencial EAM es mayor que el correspondiente al ED. Consideramos que los valores obtenidos son aceptables para un mecanismo de vacancias en una red bcc. En el caso del Cr, debido a la indeterminación del mecanismo operante en la difusión, el resultado experimental no sería comparable con el nuestro.

Debemos destacar que estos resultados muestran que, contrariamente a lo sugerido en la literatura [124, 98], la teoría del estado de transición puede predecir valores aceptables de factor $E = f\Delta K$ del efecto isotópico. En nuestra opinión, es probable que Huntington et al. [124] hayan concluido que esta teoría predice $\Delta K \sim 1$ debido a las características del potencial interatómico utilizado y las aproximaciones del cálculo realizadas.

6.3 Síntesis y conclusiones

Se ha estudiado la difusión a través de un mecanismo de vacancias en Fe, Mo y Cr con potenciales EAM y ED. Para ello se calcularon las E_m^v correspondientes (E_f^v fue calculada en el Cap.5), factores D_0 , entropías de formación y migración S_f^v y S_m^v y factor isotópico $f\Delta K$.

Las E_m^v calculadas sobreestiman levemente los resultados experimentales, encontrando el mejor acuerdo con el potencial MoEAM.

Los cálculos de D_0 , S_f^v y S_m^v se realizaron de manera consistente con las condiciones de simulación (V constante) y se corrigieron para P constante para hacerlos comparables con los valores experimentales. Estas correcciones no introducen cambios cualitativos en los resultados.

Los factores preexponenciales calculados son muy inferiores a los valores experimentales en Fe, se encuentran en relativo acuerdo con los correspondientes a Mo y no son comparables con los valores en Cr.

Los valores de D_0 , S_f^v y S_m^v calculados en la aproximación acoplada y en la aproximación de Einstein no presentan grandes diferencias entre sí, correspondiendo mayores valores a los obtenidos en la aproximación acoplada, excepto para el FeEAM2.

Debido a que los potenciales no son ajustados a propiedades relacionadas con variaciones de frecuencias de vibración para diferentes configuraciones de la red, los resultados de D_0 , S_f^v y S_m^v son muy dependientes de los detalles funcionales de los potenciales.

Los factores isotópicos $f\Delta K$ calculados están en buen acuerdo los valores experimentales para un mecanismo de vacancias en una red bcc.

Capítulo 7

Propiedades de intersticiales

En este capítulo estudiaremos propiedades de configuraciones de autointersticiales en Fe, Mo y Cr utilizando los potenciales construidos en el Capítulo 3. Comenzaremos en la sec. 7.1 calculando las energías de formación E_f , el tensor dipolar \bar{P} y el volumen de relajación $\Delta V / \Omega$ de las configuraciones usualmente analizadas en redes bcc. Determinaremos la estabilidad de las mismas mediante el análisis de las frecuencias de vibración correspondientes, analizaremos la influencia del rango del potencial en la estabilidad de las configuraciones y mostraremos las características generales de los espectros de vibración de los intersticiales describiendo los modos relevantes del dumbbell $\langle 110 \rangle$. En la sec.7.2 haremos un estudio sistemático para Fe de la configuración intersticial de menor energía, el dumbbell $\langle 110 \rangle$, analizando diferencias en las propiedades calculadas según el modelo de potencial utilizado y comparando con resultados obtenidos con otros potenciales de la literatura. En la sec. 7.3 estudiaremos la migración de dicha configuración y por último, en la secc.7.4 haremos una síntesis y daremos algunas conclusiones del Capítulo.

7.1 Energía de formación y tensor dipolar. Análisis de estabilidad

7.1.1. Método de cálculo

Las configuraciones intersticiales analizadas en este trabajo, consideradas ya por Johnson en el año 1964 [18], son los dumbbell $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$, el crowdion a lo largo de una dirección compacta $\langle 111 \rangle$ y los intersticiales ubicados en sitios octaedrales y tetraedrales, todas ellas mostradas en la Fig.7.1. Las configuraciones de dumbbell están constituidas por dos intersticiales que comparten un sitio de red y el crowdion consiste en un átomo intersticial ubicado en $a/4\langle 111 \rangle$, siendo a el parámetro de red.

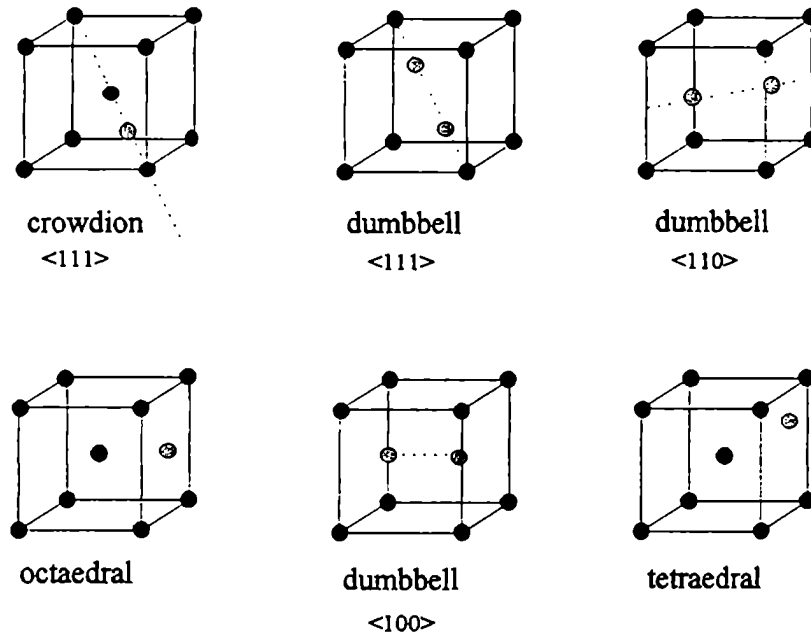


Figura 7.1 Configuraciones intersticiales estudiadas.

La energía de formación E_f de estas configuraciones se calcula de manera similar al caso de la vacancia: se crea el defecto en el origen de la red, se busca la configuración que minimice la energía y se calcula la diferencia de energía entre esta red defectuosa relajada y la red perfecta con la misma cantidad de átomos ($N^{TOT} + 1$):

$$E_f = \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}, 1} E_i(\mathbf{R}^D) - \sum_{i \in I, II}^{N^{TOT}} E_i(\mathbf{R}^0) - E_{coh} \quad , \quad (7.1)$$

donde \mathbf{R}^D , \mathbf{R}^0 y N^{TOT} tienen el mismo significado que en la ec.(5.2) y E_{coh} debe sustraerse para compensar la diferencia en número de átomos entre las dos configuraciones. Las contribuciones de los distintos términos de los potenciales a la E_f de los intersticiales pueden calcularse de manera similar a lo realizado para la vacancia.

El tensor dipolar se calcula a través de las ecs.(2.43) o (2.49) y el volumen de relajación se calcula utilizando la ec.(2.46).

Para realizar los cálculos de esta sección, hemos utilizado bloques de simulación esféricos de unos 3000 átomos libres (zona I). El tamaño mencionado es suficiente para obtener valores de E_f y \bar{P} independientes del mismo.

Debemos notar que la creación del defecto en el origen del bloque de simulación conserva algunas simetrías del grupo puntual de las redes bcc, por lo que inicialmente las fuerzas en determinadas direcciones resultan nulas. Durante la minimización de la energía los átomos son desplazados según las fuerzas ejercidas sobre ellos (ver Apéndice 2), por lo que este proceso no puede romper la simetría impuesta inicialmente. La minimización concluye al encontrar una configuración extremo de la energía, en la que se anulan todas las fuerzas. Sin embargo, este extremo puede corresponder a un mínimo en m direcciones y un máximo en las $3N-m$ restantes. En ese caso, la perturbación del sistema en alguna de las $3N - m$ direcciones producirá una disminución de su energía y la configuración hallada se denomina *inestable*. Por otro lado, si al perturbar el sistema en cualquier dirección del espacio de configuraciones se observa que su energía aumenta ($m=3N$), el extremo hallado efectivamente corresponde a un mínimo y la configuración es *metaestable* o *estable*, según se trate de un mínimo local o absoluto, respectivamente. Como vimos en la sec.2.3.1, para analizar la estabilidad de las configuraciones deben calcularse los autovalores ω_i^2 de la matriz $\bar{D} = \bar{\phi}/M$, ec.(2.51). Una configuración resulta estable o metaestable si $\omega_i^2 > 0 \forall i$, y es inestable si existe algún i para el cual $\omega_i^2 < 0$.

Para construir $\bar{\phi}$ y calcular las frecuencias ω correspondientes a las configuraciones de intersticiales se utilizó el mismo procedimiento numérico que para el estudio de propiedades dinámicas de la vacancia, descrito en la sec.6.2.1. En este caso, el signo de los autovalores ω^2 de \bar{D} se determinó diagonalizando la matriz en la aproximación acoplada. La aproximación acoplada se hace necesaria debido a que el hecho de obtener autovalores positivos en la aproximación de Einstein no garantiza la estabilidad de la configuración si la contribución de modos colectivos domina sobre la de modos localizados [125]. En nuestro caso, en la aproximación de Einstein no hemos obtenido frecuencias negativas [126], pero para la mayoría de las configuraciones, unos pocos átomos vibrando en conjunto ($N_c \sim 20$) fueron suficientes para determinar el carácter estable o inestable de las mismas. Los resultados aquí presentados fueron obtenidos con $N_c \sim 170$.

Además de calcular las propiedades de los intersticiales con los potenciales de corto alcance utilizados en los Capítulos 4, 5 y 6 (FeEAM1, FeEAM2, FeED, MoEAM, MoED y CrED), hemos calculado las E_f y analizado la estabilidad de las configuraciones con los potenciales de largo alcance para Fe y Mo construidos en el Capítulo 3 (FeEAML y MoEAML). Como mencionáramos entonces, del presente análisis concluimos que los potenciales de corto rango son más apropiados para la simulación de defectos en metales de estructura bcc y esa es la razón por la cual a lo largo de la Tesis hemos utilizado únicamente potenciales de corto alcance.

Los modos de baja energía de la configuración estable obtenida con cada potencial interesan para el análisis de la migración de intersticiales. En esta sección, describiremos los

modos de bajas y altas frecuencias calculados con el potencial FeEAM2 para el dumbbell $\langle 110 \rangle$, como ejemplo de los espectros obtenidos de estas configuraciones, característicos de una red con defectos puntuales (sec.2.3.2).

7.1.2 Resultados y discusión

En la Tabla 7.I se resumen las características principales de las configuraciones intersticiales estudiadas con potenciales de corto rango y se indican con * las configuraciones que resultaron inestables. En la Tabla 7.II se presentan los resultados de E_f y estabilidad obtenidos con los potenciales de largo alcance. En la Tabla 7.III se dan los escasos valores experimentales disponibles de las propiedades de intersticiales estudiadas. Estos se refieren únicamente a la configuración estable, dumbbell $\langle 110 \rangle$, determinada experimentalmente mediante la técnica de relajación magnética para Fe [127] y de dispersión difusa de rayos X, para Mo [128]. Respecto del Cr, no se disponen de datos experimentales.

Discutiremos primero la influencia del rango de los potenciales sobre la estabilidad relativa de las configuraciones intersticiales. Observamos en la Tabla 7.I que todos los potenciales de corto alcance (interacciones cortadas entre segundos y terceros vecinos, ver Cap.3) predicen al dumbbell $\langle 110 \rangle$ como la configuración de menor energía de formación, la que, evidentemente, es estable. Por el contrario, en la Tabla 7.II, las configuraciones favorecidas con los potenciales FeEAML y MoEAML (interacciones cortadas entre terceros y cuartos vecinos) son el dumbbell $\langle 111 \rangle$ en Fe y el crowdion a lo largo de esta dirección, en Mo.

En [79] encontramos que no es posible estabilizar al dumbbell $\langle 110 \rangle$ frente al $\langle 111 \rangle$ con potenciales EAM para Fe con interacciones que incluyen a los terceros vecinos, construidos según el esquema del Cap.3. Asimismo, obtuvimos resultados similares utilizando potenciales del tipo EAM de la literatura [80]. En la Tabla 7.IV resumimos los cálculos realizados en el trabajo mencionado.

Más recientemente, Osetsky et al. [105,129] analizaron la dependencia de las energías de formación del dumbbell $\langle 110 \rangle$ y el crowdion $\langle 111 \rangle$ con el rango del potencial de Fe utilizado y, para el caso de potenciales de pares concluyeron lo mismo que nosotros en [79]. La Tabla 7.II muestra que las observaciones en Fe se extienden para Mo. Notamos que a pesar de que la diferencia de energías $E_{f_{crow}} - E_{f_{\langle 110 \rangle}}$ predicha por el potencial MoEAM es significativamente mayor que la correspondiente en Fe, el potencial MoEAML favorece la configuración de crowdion. Para comprender las diferencias en la predicción de ambos potenciales, en la Fig.7.2 se presentan las energías de formación por sitio para las dos configuraciones en cuestión, calculadas con los potenciales MoEAM y MoEAML. Observamos que en la configuración $\langle 110 \rangle$

no hay diferencias significativas entre ambos potenciales. Sin embargo, en el crowdion, con el potencial de corto alcance, los primeros vecinos al intersticial tienen una contribución a la E_f significativamente mayor que con el potencial de largo alcance. Debido al mayor rango del MoEAML, esta relación se invierte para vecinos más alejados, especialmente para los que se encuentran en la dirección compacta $\langle 111 \rangle$, sin que se llegue a compensar la diferencia mencionada. El resultado neto es que el potencial MoEAML predice una E_f del crowdion menor que el potencial MoEAM.

Tabla 7.I. Energía de formación E_f [eV] (con * se indican las configuraciones inestables), distancia entre átomos más cercanos δ [R_{1d}], autovalores del tensor dipolar P_i [eV] y volumen de relajación $\Delta V/\Omega$ de las configuraciones intersticiales estudiadas. P_i corresponden a las direcciones (1,1,0), (-1,1,0) y (0,0,1) para el dumbbell <110>, (1,1,1), (-1,1,0) y (-1,-1,2) para el crowdion y el dumbbell <111> y las direcciones cartesianas para las demás configuraciones.

	FeEAM1	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
<110> E_f	4.15	4.23	4.36	6.96	6.16	4.12
δ	0.815	0.829	0.860	0.834	0.852	0.848
P_1	19.4	20.9	28.1	36.0	32.4	16.8
P_2	10.2	11.1	17.0	26.7	24.7	11.3
P_3	16.8	18.4	26.2	34.7	34.0	20.0
$\Delta V/\Omega$	1.18	1.28	1.82	1.25	1.17	1.29
crowdion E_f	4.32	4.51	decae a un dumbbell <111>	7.69	7.36*	5.17*
δ	0.814	0.825		0.820	0.859	0.846
P_1	27.0	29.8		50.6	47.6	32.3
$P_2 = P_3$	10.8	10.9		22.4	16.9	9.7
$\Delta V/\Omega$	1.23	1.31		1.22	1.05	1.38
<111> E_f	4.34*	4.53*	4.66	7.71*	7.37*	5.18*
δ	0.812	0.829	0.867	0.822	0.859	0.856
P_1	24.8	27.4	41.9	44.7	46.8	31.1
$P_2 = P_3$	10.0	10.1	16.9	19.9	16.4	10.2
$\Delta V/\Omega$	1.14	1.21	1.92	1.09	1.02	1.38
<100> E_f	5.54*	5.57*	5.88*	8.57*	7.17*	5.00*
δ	0.737	0.764	0.831	0.766	0.808	0.792
P_1	18.7	19.8	26.4	33.1	28.6	15.1
$P_2 = P_3$	10.8	12.3	17.4	22.9	20.0	7.5
$\Delta V/\Omega$	1.02	1.13	1.56	1.01	0.88	0.81
tetraedral E_f	4.96*	5.06*	5.08*	8.12*	7.01*	4.88*
$P_1 = P_2$	13.9	15.2	22.1	27.6	27.2	13.8
P_3	13.0	13.6	21.2	24.4	23.5	10.1
$\Delta V/\Omega$	1.04	1.12	1.66	1.02	1.00	1.01
octaedral E_f	5.39*	5.36*	5.46*	8.14	6.85	4.78
$P_1 = P_2$	9.5	10.5	16.9	19.4	18.5	57.7
P_3	18.3	19.3	25.3	34.0	31.2	15.2
$\Delta V/\Omega$	0.95	1.02	1.50	0.94	0.88	3.51

Tabla 7.II. Energía de formación E_f [eV] de las configuraciones intersticiales calculadas con potenciales de largo alcance, las configuraciones inestables se indican con *.

	FeEAML	MoEAML
<110>	3.66*	6.79*
crowdion	decae a un dumbbell <111>	6.53
<111>	3.54	6.56*
<100>	4.49*	7.95*
tetraedral	4.11*	7.53*
octaedral	4.50*	8.09*

Tabla 7.III Autovalores del tensor dipolar P_i [eV] y volumen de relajación $\Delta V / \Omega$ obtenidos experimentalmente para el dumbbell <110>. (a) Ref.[92], (b) Ref. [93]

<110>	Fe (a)	Mo (b)
P_1	17.3	34.5
P_2	7.3	10.0
P_3	16.4	42.6
$\Delta V / \Omega$	1.1	1.1

Tabla 7.IV E_f [eV] de configuraciones intersticiales en Fe calculadas en [79] con potenciales de corto (FeEAM1, FeC) y largo (FeEAML, FeA) alcance. Se destacan las configuraciones de menor E_f . FeC, FeA son potenciales desarrollados por Harrison et al.[80].

	FeEAML	FeEAM1	FeA	FeC
<111>	3.54	4.32	4.41	4.48
<110>	3.66	4.15	4.71	4.10
<100>	4.49	5.54	4.28	decae al dumb. <110>
tetraedral	4.11	4.96	3.20	4.68
octaedral	4.50	5.46	3.68	4.63

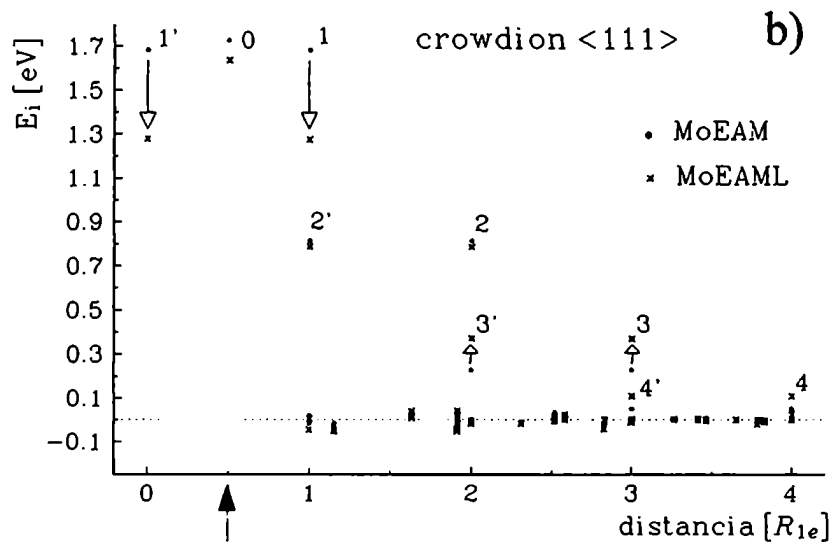
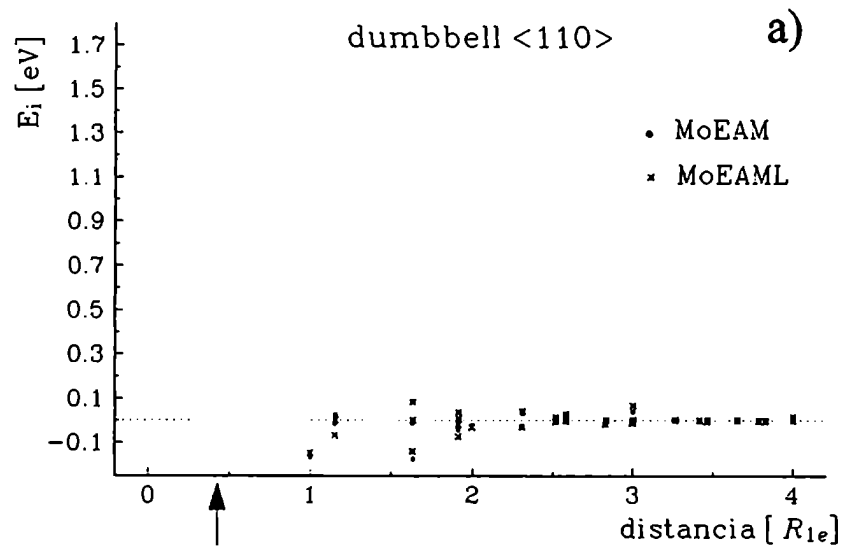


Figura 7.2 Contribución a la E_f por átomo para a) el dumbbell <110> y b) el crowdion <111> con los potenciales MoEAM y MoEAML. Las distancias de los átomos corresponden a las de red perfecta. Se indican con flechas negras la posición de los intersticiales. En b), se marcan con flechas las mayores diferencias en energía obtenidas. 1,1', etc. se refieren a los vecinos del crowdion en la dirección <111>.

Debido a que los potenciales de largo alcance no predicen un dumbbell $\langle 110 \rangle$ estable, nos concentraremos en la Tabla 7.I para la discusión de las propiedades de intersticiales calculadas, consistentemente con lo realizado a lo largo del presente trabajo.

Los potenciales de la Tabla 7.I predicen al dumbbell $\langle 110 \rangle$ como la configuración de menor E_f , pero los valores absolutos de las E_f calculadas son dependientes de los detalles del potencial utilizado, en especial de la repulsión de la interacción efectiva de pares. En general, una mayor repulsión (ver Figs.3.1-3.3) se correlaciona con una mayor energía de formación, un mayor δ y un mayor volumen de relajación. La introducción del término angular tiene un efecto similar a la repulsión en el caso del Fe. En Mo este efecto no es evidente debido a la gran diferencia entre las interacciones de pares correspondientes a los potenciales MoEAM y MoED, pese a lo cual el potencial MoED produce mayores δ . Las diferencias de E_f entre las distintas configuraciones no muestran tanta dependencia con estos detalles y tenemos por ejemplo que para Fe, los tres potenciales predicen el mismo orden en energías de las configuraciones analizadas.

Sobre la estabilidad de las configuraciones, destacamos que el dumbbell $\langle 110 \rangle$ resulta claramente estable con todos los potenciales de corto alcance utilizados. Esto significa que las frecuencias más bajas obtenidas para esta configuración son cercanas a las correspondientes a un cristalito de red perfecta conteniendo la misma cantidad de átomos. Otras configuraciones estables halladas son el crowdion calculado con los potenciales FeEAM1, FeEAM2, y MoEAM, el dumbbell $\langle 111 \rangle$ con el FeED y el intersticial octaedral para los potenciales MoEAM, MoED y CrED. Con el potencial FeED la configuración de crowdion no pudo ser retenida en el proceso de minimización, haciendo evidente su inestabilidad frente al dumbbell $\langle 111 \rangle$ que, en este caso, es estable.

La comparación con los datos experimentales muestra un buen acuerdo entre el volumen de relajación del dumbbell $\langle 110 \rangle$ en Fe de la Tabla 7.III y los dados por los potenciales FeEAM1 y FeEAM2. La predicción del potencial FeED es algo excesiva. En Mo, ambos potenciales dan una buena estimación del valor experimental correspondiente, pero llama la atención que con MoED $P_1 < P_3$, de acuerdo con el resultado experimental y resulta $P_1 > P_3$ con MoEAM. Por otro lado, tanto para Fe como para Mo, las componentes calculadas resultan un poco más isotropas que las experimentales. Debemos aclarar que en Fe existen dos mediciones de la anisotropía de esta configuración: una de fricción interna realizada por Hivert et al. [130] y otra, presentada en la Tabla, de dispersión difusa de rayos X de Huang [92]. Como discutiremos en la sección siguiente, consideramos más precisa esta última medición.

Con respecto a las otras configuraciones, consideramos que los valores obtenidos de $\Delta V/\Omega$ están dentro de las expectativas. Son excepciones los resultados del potencial FeED que parecen sobreestimar esta propiedad y el $\Delta V/\Omega$ obtenido para la configuración octaedral en Cr,

que es sorprendentemente grande.

Por otro lado, existen en la literatura varios cálculos previos a los nuestros, cuyos resultados más relevantes resumimos en la Tabla 7.V. Johnson [18], utilizando un potencial de pares para Fe obtuvo al dumbbell $\langle 110 \rangle$ como la configuración de menor energía de formación y un orden en E_f crecientes similar al nuestro. Harder y Bacon [19], utilizando el potencial de muchos cuerpos de FS también obtuvieron al dumbbell $\langle 110 \rangle$ como la configuración de menor E_f con un $\Delta V/\Omega$ menor que el experimental, probablemente debido a que los potenciales de FS no reproducen adecuadamente las interacciones para cortas distancias [20, 107]. Calder y Bacon (CB) [131] adaptaron el potencial de FS para la simulación de daño por radiación, haciendo el potencial más repulsivo, por lo que encontraron valores mayores de E_f y $\Delta V/\Omega$ que Harder y Bacon [19]. Wirth et al. [132] utilizaron el mismo potencial que CB para sus cálculos. El potencial de [104] es original de ese trabajo. En Mo, Harder y Bacon [19] calcularon las E_f de las diferentes configuraciones intersticiales con los potenciales de FS, encontrando que la configuración de menor energía es un dumbbell apartado de la simetría $\langle 110 \rangle$, con coordenadas $(\pm 0.37, \pm 0.22, 0)$ y $E_f = 6.95$ eV, seguido por el dumbbell $\langle 110 \rangle$, con $E_f = 7.05$ eV. Las modificaciones de este potencial introducidas en [20, 107] no producen cambios cualitativos en los resultados. Debemos mencionar que en ninguno de estos trabajos se analiza la estabilidad de las configuraciones.

No hemos encontrado cálculos para Cr de las propiedades aquí analizadas.

Tabla 7.V Propiedades de intersticiales en Fe y Mo calculadas por otros autores. (a) Ref. [18], reporta E_f relativas al dumbbell $\langle 110 \rangle$, (b) Ref. [19], (c) Ref. [131], (d) Ref. [132], (e) Ref. [104] y (f) Ref. [19], [†] corresponde a una configuración apartada de la simetría $\langle 110 \rangle$, ver texto.

	Fe (a)	Fe (b)	Fe (c)	Fe (d)	Fe (e)	Mo (f)
$\langle 111 \rangle E_f$	0.32	3.98		4.87	4.999	7.25
$\Delta V/\Omega$					1.63	
$\langle 110 \rangle E_f$	0.0	3.93	4.85	4.76	4.87	7.05, 6.95 [†]
$\Delta V/\Omega$		0.87	1.33		1.76	1.14
crow E_f	0.36	3.99		4.91	4.996	7.21
$\Delta V/\Omega$		0.76			1.64	1.08
$\langle 100 \rangle E_f$	1.29	4.75				7.20
tetra E_f	0.85	4.43				7.55
octa E_f	1.12	4.77				7.58

Notamos que los potenciales de la literatura mencionados, que predicen al dumbbell $\langle 110 \rangle$ como la configuración de menor energía de formación, se anulan entre los segundos y terceros vecinos de la red bcc.

Por otro lado, tanto en Fe como en Mo, los cálculos realizados por nosotros y los de la literatura predicen diferencias muy pequeñas entre las energías de formación del dumbbell $\langle 111 \rangle$ y el crowdion. Como discutiremos en la secc.7.3, esto indica que la dirección compacta $\langle 111 \rangle$ puede ser un camino para la difusión de los intersticiales, especialmente si se tiene en cuenta que, salvo para MoED y CrED, las configuraciones $\langle 111 \rangle$ resultan las de menor energía de formación después del dumbbell $\langle 110 \rangle$.

Hemos investigado la existencia de configuraciones dumbbell apartadas de las direcciones de alta simetría de la red, como las halladas con los potenciales de FS [19]. Confirmamos la existencia de la configuración reportada en [19] utilizando el potencial de FS de Mo y no hemos encontrado ninguna de este tipo utilizando nuestros potenciales de corto alcance, lo que sugiere que estas configuraciones están relacionadas con características de los potenciales empleados y no necesariamente con una propiedad del Mo. Sin embargo, sí hemos encontrado una configuración levemente apartada de la simetría $\langle 111 \rangle$ con el potencial MoEAML (largo alcance). Con este potencial, al dumbbell $\langle 111 \rangle$ le corresponde una $E_f = 6.560$ eV (inestable) y a los átomos que lo conforman, coordenadas $\pm 0.2375 (1,1,1) a/2$. La configuración hallada tiene una energía de formación levemente menor, $E_f = 6.556$ eV, coordenadas $\pm (0.1967, 0.2566, 0.2566) a/2$ y es estable. La existencia de la misma se debe a que el dumbbell $\langle 111 \rangle$ es inestable en direcciones perpendiculares a su eje [126] y que la única configuración estable predicha por este potencial es el crowdion $\langle 111 \rangle$, por lo que los modos inestables mencionados deben llevar al dumbbell a una configuración de menor energía que éste, apartada de la simetría $\langle 111 \rangle$.

Por último, en la Fig.7.3 se presentan las frecuencias y esquematizan los movimientos que realizan el defecto y sus primeros vecinos para los modos característicos del dumbbell $\langle 110 \rangle$, calculados con el potencial FeEAM2. La nomenclatura utilizada en la figura para indicar la simetría se denomina notación de Schönflies, ver por ejemplo [133]. Destacamos que las frecuencias correspondientes a estos modos son del orden de la menor frecuencia de la red perfecta (modos resonantes) o frecuencias mayores que la máxima de la red perfecta (modos localizados), ver secc.2.3.2. Los modos de baja frecuencia involucran movimientos de los átomos del entorno del defecto aproximadamente en fase, mientras que los segundos lo hacen en contrafase. En ambos casos, puede observarse que las amplitudes de vibración disminuyen

rápida­mente con la distancia al defecto y que se encuentran localizados en las cercanías del mismo¹. Notamos además que el movimiento de los átomos del dumbbell para los modos resonantes, de interés para la migración de la configuración intersticial, corresponden a tres direcciones independientes. Resultados cualitativamente similares para el dumbbell <110> se obtienen con el resto de los potenciales.

(¹Nota: Al analizar los espectros de vibración de las configuraciones intersticiales calculados con $N_C < \infty$, se debe tener en cuenta que para bajas frecuencias aparecen modos correspondientes a traslaciones y rotaciones rígidas (que tienden a tener frecuencia 0 para $N_C \rightarrow \infty$). Estos modos no fueron representados en la Fig. 7.3 y se diferencian de los modos resonantes en que tienen componentes que decaen lentamente con la distancia al defecto.)

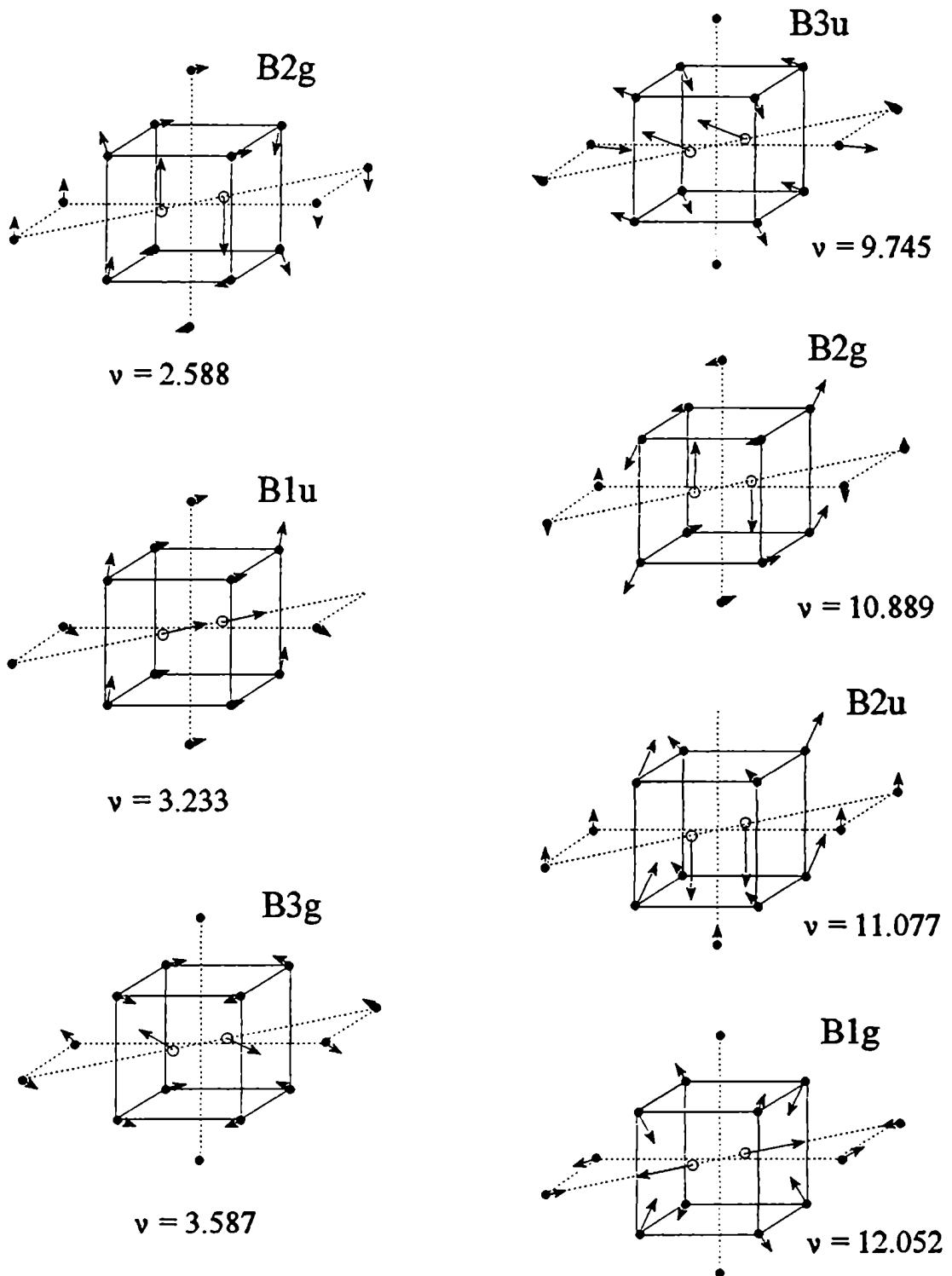


Figura 7.3 Modos característicos del dumbbell $\langle 110 \rangle$ con el potencial FeEAM2. El tamaño de las flechas es solamente indicativo de los desplazamientos de los átomos. ν en THz . En red perfecta, $\nu_{\min} = 2.394$ y $\nu_{\max} = 8.930$.

7.2 Características estáticas del dumbbell <110> en Fe según el potencial utilizado

En esta sección analizaremos la influencia del potencial utilizado en los cálculos de propiedades de la configuración intersticial de menor energía, el dumbbell <110>, para el caso del Fe, como lo hicieramos en [134]. Estudiaremos las diferencias en los resultados obtenidos de energías de formación E_f , tensor dipolar \bar{P} y volumen de relajación $\Delta V / \Omega$ con potenciales EAM y ED desarrollados por nosotros y con potenciales del tipo EAM de la literatura. De manera similar a lo realizado para la vacancia en el Capítulo 5, utilizando los potenciales FeEAM1 y FeED estudiaremos la distorsión inducida en la red por el defecto, analizaremos las contribuciones relativas de los términos de pares y de muchos cuerpos a la E_f y a las fuerzas en la red no relajada y determinaremos el tamaño de núcleo del defecto.

Los potenciales para Fe desarrollados por otros autores que utilizaremos aquí son el construido por Calder y Bacon [131] (CB, en adelante), el de Harrison et al. de corto alcance FeC [80], ambos mencionados en la sección anterior y el de Guellil y Adams [22], quienes ajustaron el potencial de Johnson y Oh [135] a un valor diferente de la E_f^* de modo de reproducir la energía de activación Q para la vacancia medida experimentalmente. A este último potencial lo llamaremos JO. Para todos estos potenciales las interacciones se anulan entre segundos y terceros vecinos. Debemos mencionar que hemos tenido que modificarlos levemente respecto de las publicaciones originales para mejorar la continuidad de las funciones y el ajuste a los datos experimentales. Los detalles de estas correcciones se encuentran en el Apéndice 5. Los valores experimentales a los que fueron ajustados los potenciales de la literatura se encuentran en la Tabla 7.VI. Por completitud, presentamos también los valores correspondientes a nuestros potenciales FeEAM1 y FeED.

En la Fig.7.4 se representan las interacciones efectivas de pares de todos los potenciales utilizados en esta sección. Solamente las correspondientes a FeEAM1, FeED y JO fueron reportadas como interacciones efectivas, para los otros potenciales se calcularon como $V_{ef}(x) = V(x) + 2 F_0' \Phi(x)$, con F_0' la derivada de la función $F(\rho)$ respecto de la variable ρ para el valor de red perfecta de este argumento (utilizamos en todos los casos $\rho_{perf} = 1$). Consistentemente, las funciones de muchos cuerpos efectivas se calcularon como $F_{ef}(\rho) = F(\rho) - F_0' \rho$ (ver secs.2.1.4 y 3.2 para mayor detalle). En la Fig.7.4 se grafican $F_{ef}(\rho)$ en el rango de ρ relevante a la simulación de defectos puntuales para cada potencial.

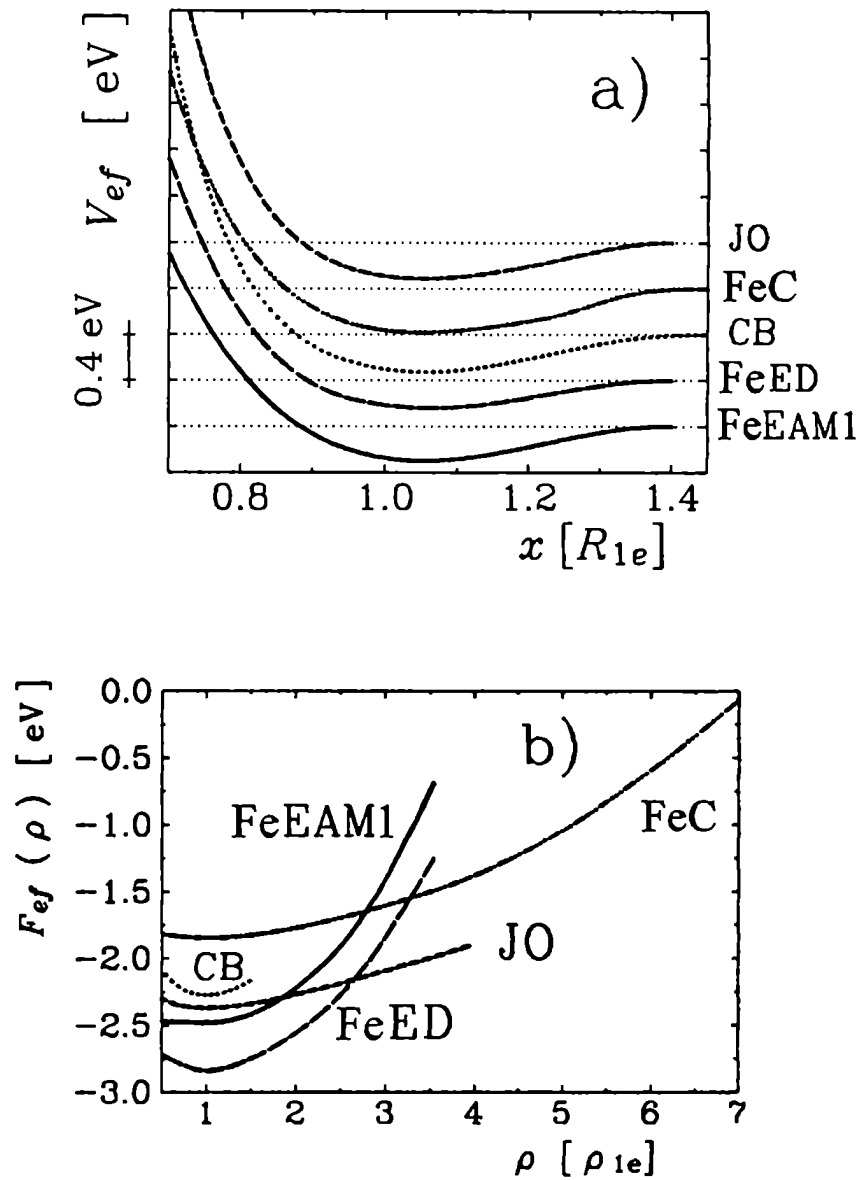


Figura 7.4 a) Interacción efectiva de pares y b) función de muchos cuerpos $F(\rho)$ correspondientes a los potenciales utilizados en la sección 7.2. En a) se desplazó el cero de energía para cada potencial para una mejor visualización de los mismos.

Tabla 7.VI Valores de propiedades del Fe a los que fueron ajustados los potenciales utilizados. Constantes elásticas, en [eV/Å³]. La dispersión en los datos experimentales se debe a las distintas fuentes utilizadas por los autores. Se indica con * los valores predichos por los potenciales de propiedades a las que no fueron ajustados y con ** los valores que, calculados por nosotros, difieren de los reportados en los artículos originales [131, 80, 22].

	FeEAM1	FeED	CB	FeC	JO
a [Å]	2.867	2.867	2.867	2.870	2.867
$B=(c_{11}+2c_{12})/3$	1.113	1.113	1.082	1.082	1.041
$(c_{11}-c_{12})/2$	0.298	0.298	0.328	0.209*	0.293
c_{44}	0.699	0.699	0.761	0.736*	0.728
E_{coh} [eV]	4.28	4.28	4.28	4.28	4.29
E_f^{vNR} [eV]	1.80	1.80	2.05*	2.44* **	1.92
$E_{fcc} - E_{bcc}$ [eV]	0.007*	0.015*	0.05*	0.15*	0.06*

7.2.1 Desplazamientos

En la Fig. 7.5 mostramos la distorsión inducida por el dumbbell <110> calculada con los potenciales FeEAM1 y FeED. En dicha figura se grafica para algunas capas de vecinos del defecto la diferencia entre la distancia al origen de los átomos en las posiciones de red perfecta y en la red relajada con defecto. Debido a que la introducción del defecto rompe algunas simetrías de la red bcc, los desplazamientos inducidos pueden ser diferentes para átomos pertenecientes a una misma capa atómica. Por ejemplo, si el defecto se extiende en la dirección [110], para la primer capa de vecinos (capa <111>) se producen mayores desplazamientos de los átomos en el plano (1 $\bar{1}$ 0), es decir, para los que se encuentran ubicados en $(1,1,1)a/2$, $(-1,-1,-1)a/2$, $(1,1,-1)a/2$ y $(-1,-1,1)a/2$. A los cuatro vecinos restantes pertenecientes a dicha capa, en el plano (110), les corresponde un desplazamiento menor.

Observamos que el potencial FeED produce mayor distorsión que el potencial FeEAM1, pero los campos de desplazamientos correspondientes son cualitativamente similares. Para ambos potenciales, los átomos más desplazados se encuentran en las direcciones más compactas en la red bcc (direcciones <111>).

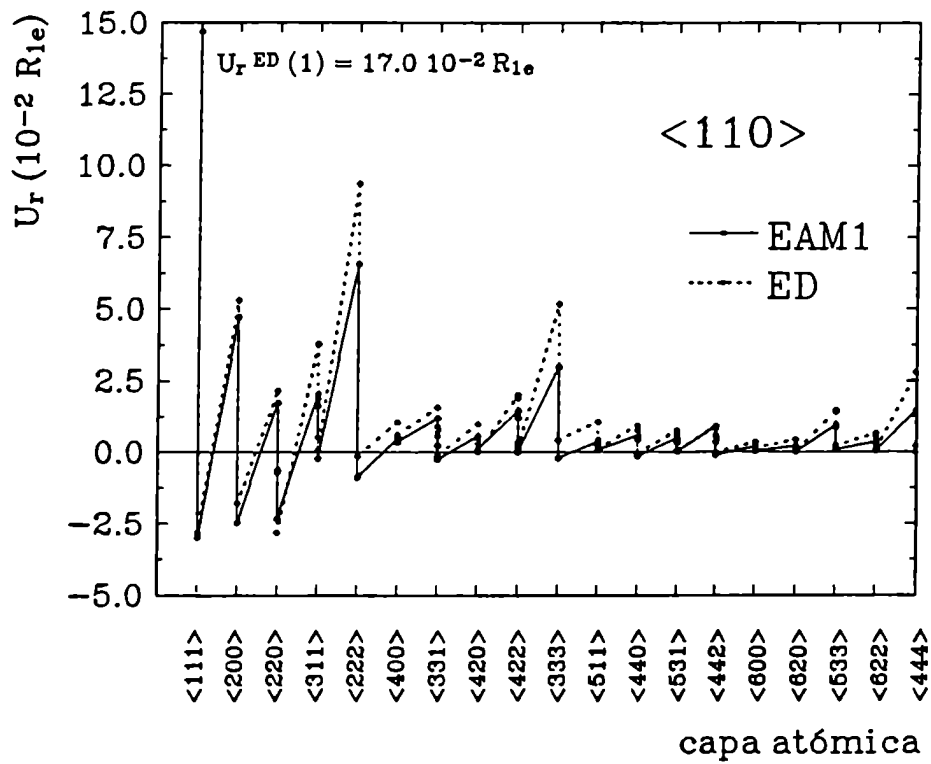


Figura 7.5 Desplazamientos (ver texto) inducidos por el dumbbell $\langle 110 \rangle$ calculados con los potenciales FeEAM1 y FeED.

7.2.2 Energía de formación y tensor dipolar. Comparación con otros potenciales

En las Tabla 7.VII se presentan por separado las contribuciones de las interacciones de pares y de muchos cuerpos a la energía de formación del defecto calculadas con los potenciales FeEAM1 y FeED. En la Tabla 7.VIII se presentan la energía de formación, separación entre átomos δ , tensor dipolar y volumen de relajación para el dumbbell $\langle 110 \rangle$, calculados con todos los potenciales utilizados en la sección 7.2.

Tabla 7.VII Energía de formación E_f [eV] del dumbbell $\langle 110 \rangle$. $E_f[V]$, $E_f[F]$ y $E_f[G]$ son, respectivamente, las contribuciones a E_f de la interacción de pares V , de la función de muchos cuerpos F y del término angular G .

	E_f	$E_f[V]$	$E_f[F]$	$E_f[G]$
FeEAM1	4.15	4.04	0.11	----
FeED	4.36	3.59	0.11	0.66

Tabla 7.VIII Energía de formación E_f [eV], separación entre átomos del dumbbell δ [R_{1e}], autovalores del tensor dipolar P_i [eV] (ver Tabla 7.I para los autovectores) y volumen de relajación $\Delta V/\Omega$ de la configuración $\langle 110 \rangle$. En las primeras columnas se presentan resultados experimentales (ver texto): (a) Ref.[92], dispersión difusa de rayos X y (b) Ref.[130], fricción interna. * indica que los valores aquí calculados difieren de los reportados en [131].

	Exp. (a)	Exp. (b)	FeEAM1	FeED	CB	FeC	JO
E_f	----	----	4.15	4.36	4.20*	4.10	4.34
δ	----	----	1.411	1.488	1.442	1.448	1.456
P_1	17.3	15.4	19.4	28.1	19.2	22.3	22.5
P_2	7.3	13.0	10.2	17.0	8.5	12.2	11.5
P_3	16.4	14.9	16.8	26.2	16.3	19.9	20.0
$\Delta V/\Omega$	1.1	1.1	1.18	1.82	1.15*	1.42	1.47

La Tabla 7.VII muestra que para configuraciones intersticiales, al igual que para la vacancia, el término de interacción de pares es el que tiene mayor contribución a la E_f , seguido por el término angular G , en el caso del potencial FeED.

En la Tabla 7.VIII se puede observar que los resultados para todos los potenciales del tipo EAM: FeEAM1, CB, FeC, JO difieren poco entre sí (en no más de un 30%). El potencial FeED predice una energía de formación similar a los otros potenciales pero mayores componentes del tensor dipolar y, en consecuencia, un mayor volumen de relajación .

Como mencionáramos en la sección anterior, las componentes del tensor dipolar del dumbbell $\langle 110 \rangle$ en Fe fueron medidas por Ehrhart utilizando la técnica de dispersión difusa de rayos X de Huang [92]. Esta técnica permite obtener los valores absolutos de las componentes del tensor dipolar, conocida la concentración de defectos [92]. Los resultados de [92], ya expuestos en la Tabla 7.III, se incluyen en la Tabla 7.VIII. Existe una medición anterior de la anisotropía de la configuración $\langle 110 \rangle$ en Fe realizada por Hivert et al. [130] utilizando la técnica de fricción interna. Las mediciones de relajación mecánica, entre las que se incluyen las de fricción interna, solamente pueden evaluar la anisotropía de una configuración a través de los coeficientes $\Pi^{(2)}$ y $\Pi^{(3)}$ relacionados con las componentes P_{ij} del tensor dipolar en la base cartesiana [92]:

$$\Pi^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} (P_{ii} - P_{jj})^2$$

y

$$\Pi^{(3)} = \frac{2}{3} \sum_{i>j} P_{ij}^2 ,$$

por lo que deben valerse de una medición de $\Delta V / \Omega$, ec.(2.46), para determinar las componentes de \bar{P} . Hivert et al. utilizaron en su trabajo el valor de $\Delta V / \Omega$ calculado en [18] para dar valores de P_{ij} . En la Tabla 7.VIII presentamos los valores de las componentes de \bar{P} calculadas utilizando los datos experimentales de [130] pero el mismo $\Delta V / \Omega$ que el utilizado en [92], de manera de hacer comparables ambas mediciones. Notamos que los valores así obtenidos son significativamente distintos de los de [92], ya que el tensor dipolar es mucho más isótropo en el primer caso. Sin embargo, los resultados de fricción interna deben analizarse con cuidado: al contrario de lo que sucede en la dispersión de Huang, la información obtenida con la primer técnica se basa en modelos de la dinámica de migración de los defectos y la interpretación de los picos se dificulta si más de un tipo de defecto contribuye a la relajación (por ejemplo, en [93,136,137,17] se discuten las discrepancias observadas entre dispersión de Huang y fricción

interna en el caso de Mo). Se observa que el acuerdo de los datos de Ehrhart [92] con los valores calculados con cualquiera de los potenciales del tipo EAM es aceptable.

7.2.3 Extensión del núcleo del defecto.

En la sección 5.3.1 se desarrolló un procedimiento alternativo a las ecs.(2.48) y (2.43) para calcular el tensor dipolar del defecto y que utiliza los desplazamientos atómicos. Dicho método permite además determinar el tamaño del núcleo del defecto. Aplicado al caso de una configuración intersticial, la aproximación de orden cero a la que se hace referencia en la sec.5.3.1 consiste en eliminar el intersticial de la configuración de equilibrio correspondiente y tomar a las fuerzas resultantes como las fuerzas de Kanzaki. En la aproximación de orden uno, además de eliminar el intersticial, se reponen en sus sitios de red perfecta a los primeros vecinos, etc. Cuando se reponen en sus sitios de red perfecta a todos los átomos que se encuentran en la zona de comportamiento anarmónico de la red o núcleo del defecto, el tensor dipolar calculado con este método converge al valor obtenido en la Tabla 7.I.

En esta sección, estudiamos el tamaño del núcleo del defecto, para la configuración de dumbbell $\langle 110 \rangle$ con los potenciales FeEAM1 y FeED, utilizando el método mencionado. Las simulaciones se realizaron en bloques esféricos de unos 9000 átomos libres (zona I), por lo que se asegura que el borde no influye sobre el campo de desplazamientos de los átomos para regiones relativamente lejanas al defecto.

En la Tabla 7.IX se presentan los volúmenes de relajación calculados suponiendo tamaños crecientes de zona anarmónica. El orden de aproximación indica la capa más externa que es repuesta en su posición de red perfecta. Se observa que el potencial FeEAM1 alcanza la convergencia al valor de $\Delta V/\Omega$ de la Tabla 7.I para una zona que abarca hasta la capa (333) (incluso la (222) da un resultado razonable). Para el potencial FeED, la convergencia con una precisión similar a la anterior se alcanza recién para la capa (444). Esto es consistente con los mayores desplazamientos producidos por el potencial FeED sobre átomos lejanos al defecto y con el mayor tensor dipolar predicho por este potencial. Resumiendo, el núcleo del defecto es más pequeño con el potencial FeEAM1 que con el FeED.

Tabla 7.IX Volumen de relajación calculado con las aproximaciones que se explican en el texto.

orden de aprox.	FeEAM1	Fe ED
0	0.76	0.87
1 (<111>)	1.12	1.36
5 (<222>)	1.17	1.66
10 (<333>)	1.18	1.75
19 (<444>)	1.18	1.78

7.2.4 Fuerzas de Kanzaki

Por otro lado, la perturbación de la red introducida por el defecto puede ser analizada calculando las fuerzas de Kanzaki sobre las distintas capas atómicas. Dichas fuerzas se obtienen de los desplazamientos inducidos por el defecto y la matriz de constantes de fuerza de la red perfecta, ec.(2.48). Una estimación de orden cero de estas fuerzas se puede realizar calculando las fuerzas en una red no relajada con una configuración de átomos dumbbell (separados la distancia que se obtiene como resultado de la simulación), ubicados en el origen. Un cálculo equivalente fue realizado analíticamente y numéricamente para la vacancia en la sec.5.3.2. El cálculo de las fuerzas en la red no relajada tiene la ventaja de que permite evaluar aproximadamente las contribuciones de los diferentes términos del potencial al tensor dipolar, si bien en el caso del dumbbell, la aproximación es grosera debido a que la distorsión producida por el defecto es bastante grande (comparar los valores de las Tablas 7.X y 7.XI con los de la Tabla 7.XII más adelante). A pesar de ello, es interesante observar, por ejemplo, que la contribución del término angular G es importante para el potencial FeED. En las Tablas 7.X y 7.XI se presentan por separado las contribuciones de los términos V, F, G a las fuerzas no relajadas.

Tabla 7.X. Fuerzas no relajadas [eV / R_{1e}] para el dumbbell <110> con el potencial FeEAM1. La base a la que se refieren es la $\{ 1/\sqrt{2}(1,1,0), 1/\sqrt{2}(-1,1,0), (0,0,1) \}$. El signo corresponde al primer átomo en cada grupo. Identificando a los átomos por sus posiciones en red perfecta (en unidades de $a/2$), los grupos son los siguientes: 0: $\pm 0.499(110)$ (los átomos que constituyen el dumbbell), 1a: $111, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, 11\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1$, 1b: $1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, 1\bar{1}1$, 2a: $200, \bar{2}00, 020, 0\bar{2}0$, 2b: $002, 00\bar{2}$, 3a: $220, \bar{2}\bar{2}0, 3b: 202, \bar{2}0\bar{2}, 022, 0\bar{2}\bar{2}, 20\bar{2}, \bar{2}02, 02\bar{2}, 0\bar{2}2$, 3c: $2\bar{2}0, \bar{2}20$, 4a: $311, 31\bar{1}, 131, 13\bar{1}, \bar{3}\bar{1}1, \bar{3}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{3}1, \bar{1}\bar{3}\bar{1}$, 4b: $113, 11\bar{3}, \bar{1}\bar{1}3, \bar{1}\bar{1}\bar{3}$, 4c: $3\bar{1}1, 3\bar{1}\bar{1}, \bar{3}11, \bar{3}1\bar{1}, \bar{1}31, \bar{1}3\bar{1}, 1\bar{3}1, 1\bar{3}\bar{1}$, 4d: $1\bar{1}3, 1\bar{1}\bar{3}, \bar{1}13, \bar{1}1\bar{3}$, 5a: $222, \bar{2}\bar{2}\bar{2}, 22\bar{2}, \bar{2}\bar{2}2$ y 5b: $2\bar{2}\bar{2}, \bar{2}22, \bar{2}\bar{2}\bar{2}, 2\bar{2}2$. Las fuerzas que son nulas por simetría se expresan sin decimales.

capa N°	fuerza $V(R)$	fuerza $F(\rho)$	fuerza total
0	-11.7 0 0	-1.7 0 0	-13.4 0 0
1a	6.1 0 9.6	1.7 0 2.5	7.8 0 12.1
1b	0 1.4 0.9	0 -0.4 -0.3	0 1.0 0.7
2a	2.7 -3.5 0	0.3 -0.8 0	2.4 -4.3 0
2b	0 0 -1.4	0 0 0.4	0 0 -1.0
3a	-1.3 0 0	0.4 0 0	-0.9 0 0
3b	----	0.0 -0.1 0.1	0.0 -0.1 0.1
3c	----	0 0.0 0	0 0.0 0
4a	----	0.1 -0.1 0.0	0.1 -0.1 0.0
4b	----	0.0 0 0.1	0.0 0 0.1
4c	----	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0
4d	----	0 0.0 0.0	0 0.0 0.0
5a	----	0.1 0 0.1	0.1 0 0.1
5b		0 0.0 0.0	0 0.0 0.0

Tabla 7.XI. Lo mismo que la Tabla 7.X para el potencial FeED. El grupo 0 en este caso corresponde a los átomos en $\pm 0.526(110) a/2$.

capa N°	fuerza $V(R)$	fuerza $F(\rho)$	fuerza $G(Y)$	fuerza total
0	-18.7 0 0	-2.7 0 0	-31.1 0 0	-52.5 0 0
1a	9.5 0 15.0	1.8 0 2.9	15.7 0 21.0	27.0 0 18.9
1b	0 1.1 0.8	0 -0.4 -0.3	0 0.4 0.8	0 1.1 1.3
2a	2.0 -3.6 0	0.3 -0.9 0	-0.7 1.4 0	1.6 -3.1 0
2b	0 0 -1.1	0 0 0.4	0 0 -0.5	0 0 -1.2
3a	-1.1 0 0	0.5 0 0	-1.8 0 0	-2.4 0 0
3b	----	0.0 -0.2 0.1	-0.3 0.0 -0.6	-0.3 -0.2 -0.5
3c	----	0 -0.1 0	0 0.2 0	0 0.1 0
4a	----	0.1 -0.1 0.1	-0.5 0.3 -0.3	-0.4 0.2 -0.2
4b	----	0.0 0 0.1	-0.2 0 0.7	-0.2 0 0.8
4c	----	0.0 -0.1 0.0	-0.1 -0.1 0.2	-0.1 -0.2 0.2
4d	----	0 0.0 0.0	0 0.0 0.0	0 0.0 0.0
5a	----	0.1 0 0.1	1.8 0 0.6	1.9 0 0.7
5b		0 0.0 0.0	0 0.0 0.0	0 0.0 0.0

Con respecto a los signos de estas contribuciones, observamos que la contribución a la fuerza interatómica del término de pares efectivo resulta repulsiva o atractiva dependiendo si la distancia entre los átomos considerados es menor o mayor que la correspondiente al mínimo del potencial. Para nuestros potenciales, de equilibrio y con interacciones hasta segundos vecinos, el mínimo se encuentra entre los primeros y los segundos vecinos en la red perfecta. Por lo tanto, pensando al defecto como un átomo faltante en el origen y dos átomos extra alineados en la dirección [110], se puede deducir el signo de la contribución de pares a las fuerzas no relajadas para cada capa de vecinos. Por otro lado, la densidad en los sitios vecinos al defecto es siempre

mayor que la correspondiente a la red perfecta (valor para el que la función $F(\rho)$ tiene su mínimo), por lo que la contribución del término de muchos cuerpos no angular es siempre repulsiva. El efecto global de este incremento de densidad es entonces el de repeler a los átomos vecinos del defecto. El signo de la contribución del término angular $G(Y)$ no es fácilmente deducible. Las fuerzas inducidas por este término tratan de llevar los átomos a una configuración que reduzca el valor local del argumento Y , el que llega a su mínimo valor (cero) para una simetría cúbica. En la contribución de este término se evidencia la importancia de las interacciones "indirectas" de los potenciales de muchos cuerpos. Por ejemplo, hemos observado que para los átomos en la fila 2b de la Tabla 7.XI, a pesar de que la fuerza debida a los átomos del dumbbell es repulsiva (interacción "directa"), la interacción con sus propios vecinos (interacción "indirecta") apunta hacia el defecto, siendo esta última la dominante.

Finalmente, en la Tabla 7.XII se presentan para varias capas atómicas las fuerzas de Kanzaki calculadas para la configuración relajada del dumbbell $\langle 110 \rangle$ con los potenciales FeEAM1 y FeED, y su contribución acumulada al tensor dipolar $\bar{\bar{P}}$. En la Fig.7.6 se representan estas fuerzas para algunos vecinos cercanos. Como se mencionara anteriormente, las fuerzas de Kanzaki así calculadas, difieren significativamente de las calculadas con la red no relajada. El potencial FeED, salvo para algunas capas cercanas al origen, predice mayores fuerzas de Kanzaki que el potencial FeEAM1, y con un decaimiento más lento. Esto también se manifiesta comparando las contribuciones a $\bar{\bar{P}}$ con el valor convergido de la Tabla 7.XII. Observamos que la convergencia se encuentra para distancias relativamente grandes del defecto, siendo este efecto más importante para el potencial FeED que para el FeEAM1.

En la Fig.7.6 se puede observar que los patrones de fuerzas de Kanzaki son cualitativamente similares para los dos potenciales. Algunas diferencias cuantitativas pueden entenderse a través de las fuerzas no relajadas presentadas en las Tablas 7.X y 7.XI. Por ejemplo, para la configuración $\langle 110 \rangle$, las fuerzas en el plano (110) son hacia el defecto. El término de pares de la interacción, que es el dominante, contribuye en esta dirección, mientras que, como se mencionara, $F(\rho)$ siempre repele a los átomos del origen. El término angular $G(Y)$ también contribuye hacia el defecto en este caso y, por lo tanto, las fuerzas predichas por el potencial FeED son necesariamente más grandes que las del FeEAM1. Razonamientos similares pueden aplicarse a los otros vecinos.

En [134] hemos realizado un análisis similar al aquí presentado de algunas propiedades de la configuración de dumbbell $\langle 111 \rangle$, encontrando cualitativamente las mismas diferencias de comportamiento según el potencial utilizado que en el caso del dumbbell $\langle 110 \rangle$.

Tabla 7.XII Fuerzas de Kanzaki [eV / R_{1e}], y su contribución acumulada a las componentes del tensor dipolar P_i [eV]. La base utilizada es la misma que en las Tablas anteriores.

capa N ^o	EAM			ED		
	Kanzaki	P_1 P_2 P_3	Kanzaki	P_1 P_2 P_3		
1a	4.1 0 7.2	13.4 0 16.6	3.8 0 8.5	12.4 0 19.6		
1b	0 0.7 0.6	13.4 -2.3 15.2	0 1.0 1.1	12.4 -3.2 17.1		
2a	1.9 -3.1 0	19.6 7.8 15.2	2.0 -3.2 0	18.9 7.2 17.1		
2b	0 0 -1.5	19.6 7.8 11.8	0 0 -1.9	18.9 7.2 12.7		
3a	-1.4 0 0	15.0 7.8 11.8	-1.5 0 0	14.0 7.2 12.7		
3b	-0.2 -0.1 0.2	14.0 8.3 13.2	-0.3 -0.5 -0.2	12.6 9.6 11.3		
3c	0 0.0 0	14.0 8.4 13.2	0 0.2 0	12.6 9.0 11.3		
4a	0.1 0.0 0.1	15.3 8.6 13.7	-0.2 0.2 -0.1	10.0 7.7 10.8		
4b	-0.1 0 0.4	15.0 8.6 16.5	-0.3 0 1.1	9.0 7.7 18.4		
4c	0.0 0.0 0.0	15.0 9.0 16.6	-0.1 -0.3 0.3	8.3 11.6 19.8		
4d	0 0.0 0.0	15.0 8.9 16.6	0 0.0 0.0	8.3 11.5 19.9		
5a	0.5 0 0.2	18.3 8.9 17.5	1.9 0 0.6	20.7 11.5 22.7		
5b	0 0.0 0.0	18.3 8.9 17.4	0 0.1 0.0	20.7 10.9 22.9		
∞		19.4 10.2 16.8	---	28.1 17.0 26.2		

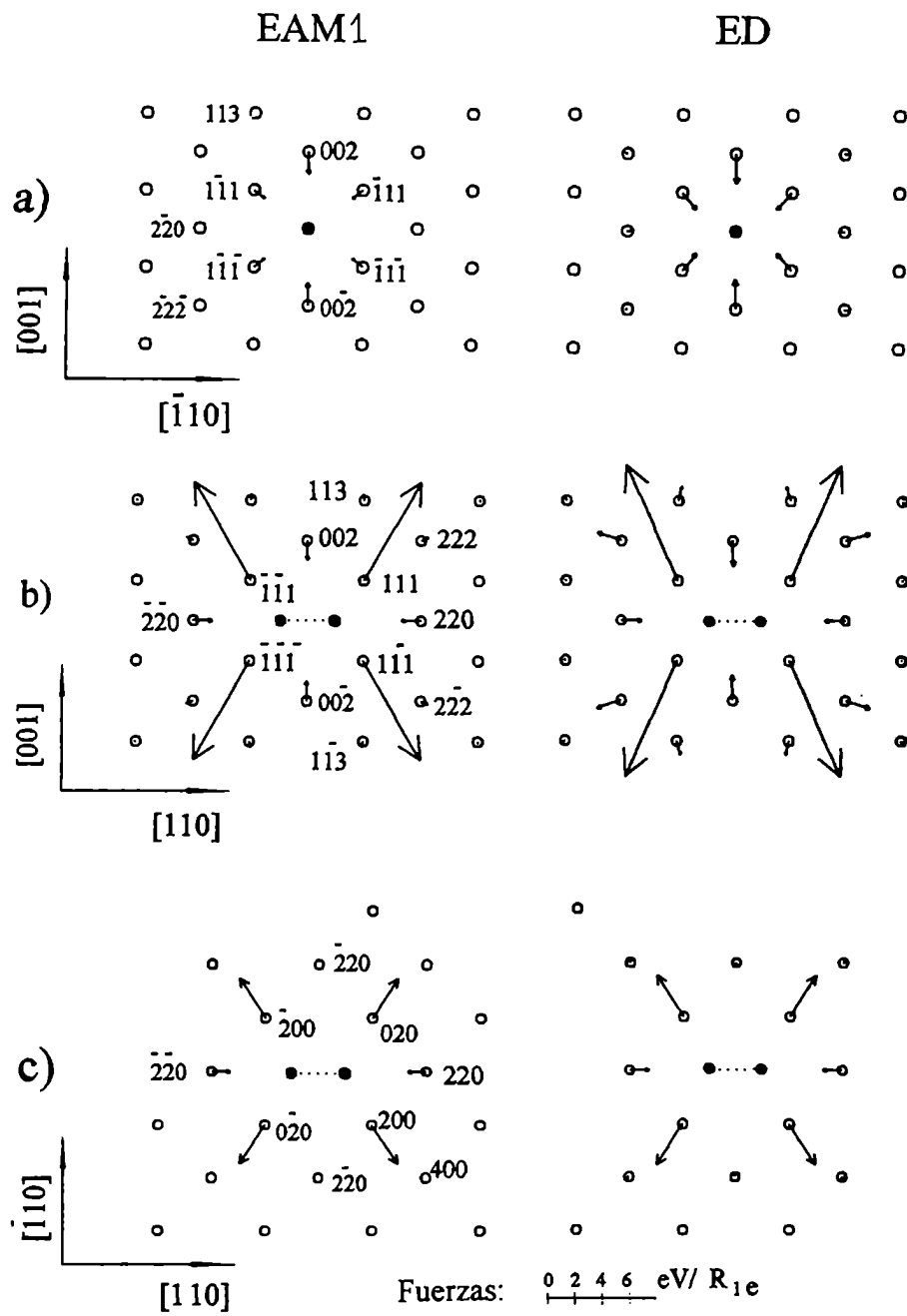


Figura 7.6 Fuerzas de Kanzaki sobre algunos vecinos cercanos al dumbbell $\langle 110 \rangle$ con los potenciales FeEAM1 y FeED.

7.3 Migración de intersticiales.

En esta sección calcularemos la energía de migración E_m de la configuración intersticial de menor energía de formación, el dumbbell $\langle 110 \rangle$, con los potenciales FeEAM2, FeED, MoEAM, MoED y CrED para diferentes geometrías de salto propuestas. El objetivo es aportar información sobre los procesos de migración de intersticiales, importantes por ejemplo, para la recuperación de los materiales sometidos a irradiación.

Para calcular la E_m de los intersticiales se deben considerar distintas configuraciones finales de salto y determinar en cada caso la mínima barrera de energía que debe sobrepasarse para alcanzarlas. Con un criterio estático (comparación de las E_m), el salto favorecido para la migración será el de menor E_m .

Las geometrías de salto del dumbbell $\langle 110 \rangle$ estudiadas son las que involucran menores desplazamientos de átomos y corresponden a los saltos comúnmente analizados en materiales de estructura bcc [18,132,138]. Por otro lado, el estudio realizado en la sec.7.1 muestra que los movimientos que realizan los átomos del dumbbell en los modos de bajas frecuencias se encuentran en tres direcciones independientes, por lo que no es posible evaluar de antemano cuál será el salto favorecido. Los saltos estudiados se presentan en la Fig.7.7 y se describen a continuación:

a) rotación (R): el dumbbell $\langle 110 \rangle$ centrado en el sitio (000) se transforma en un dumbbell $\langle 011 \rangle$ (o equivalente por simetría), es decir, el dumbbell se reorienta.

b) traslación con rotación (TR): el dumbbell $\langle 110 \rangle$ centrado en (000) pasa a un $\langle 011 \rangle$ centrado en $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ o equivalente. Este salto produce una migración en tres dimensiones (3D), involucrando tanto reorientación como desplazamiento del centro de masa del defecto.

c) traslación paralela (TP): el dumbbell $\langle 110 \rangle$ centrado en (000) pasa a un $\langle 110 \rangle$ centrado en $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ o equivalente. Este es un movimiento en dos dimensiones (2D), con traslación del centro de masa pero sin reorientación.

d) traslación en dos etapas (T2E): la primera etapa (T2E1) consiste en la rotación del dumbbell $\langle 110 \rangle$ centrado en (000) a un dumbbell $\langle 111 \rangle$, o en la traslación y rotación de dicha configuración a un crowdion $\langle 111 \rangle$ centrado en $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$. En la segunda etapa (T2E2) la configuración $\langle 111 \rangle$ migra a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$ hasta centrarse en $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ en el caso del dumbbell y en $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$ en el caso del crowdion. Eventualmente, la configuración $\langle 111 \rangle$ trasladada vuelve a decaer en un intersticial $\langle 110 \rangle$ o equivalente por simetría. Por lo tanto, este salto, además de producir un desplazamiento del centro de masa del defecto, puede involucrar reorientación o no. Para determinar la E_m de este salto debe conocerse la barrera de energía para la migración de la configuración metaestable dumbbell o crowdion $\langle 111 \rangle$.

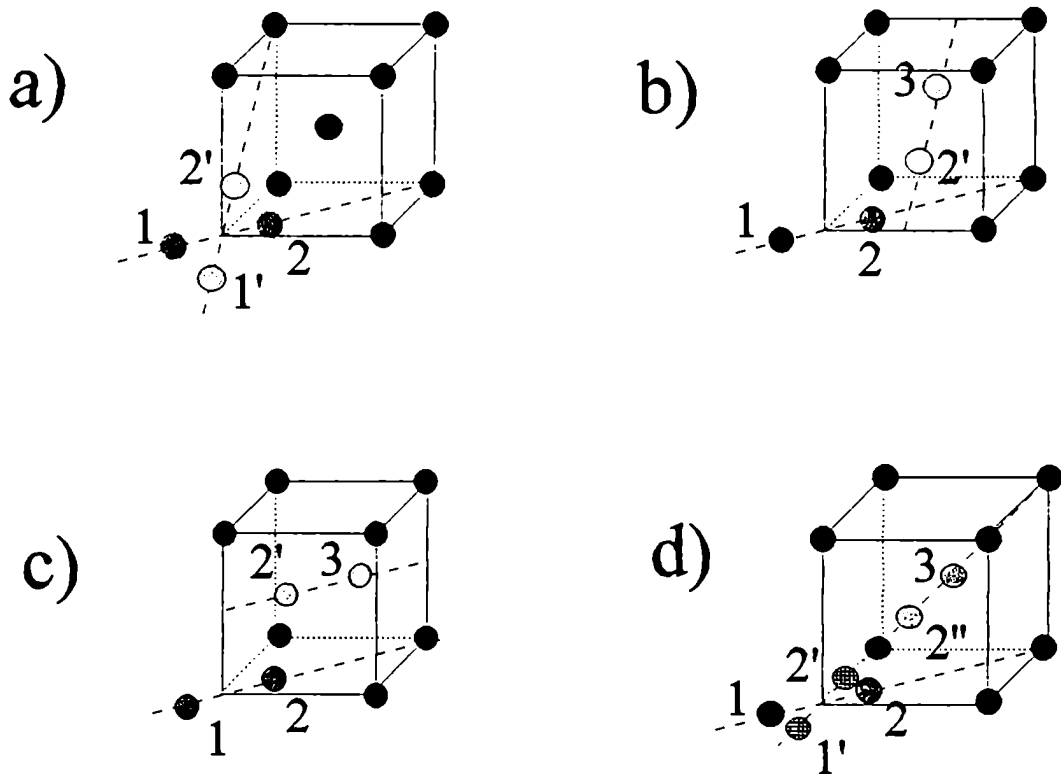


Figura 7.7 Geometrías de salto analizadas para la migración del dumbbell $\langle 110 \rangle$. a) rotación, b) traslación con rotación, c) traslación paralela y d) traslación en dos etapas. 1, 1', etc. indican distintas posiciones de un mismo átomo.

7.3.1 Método de cálculo

Para estudiar la migración del intersticial hemos extendido el método utilizado para determinar la E_m de la vacancia (sec.6.1) considerando que *todos* los átomos participan del salto, según se detalla a continuación:

1) Se determina la configuración *inicial de equilibrio* del intersticial y se almacenan las posiciones de los átomos correspondientes en el vector $3N$ dimensional C_i .

2) Se determina la configuración *final de equilibrio* del salto y se guardan las posiciones de los átomos correspondientes en el vector $3N$ dimensional C_f .

3) Se construyen configuraciones $C(\alpha)$ interpoladas linealmente entre C_i y C_f , $C(\alpha) = C_i + \alpha (C_f - C_i)$, con $0 \leq \alpha \leq 1$. $C(\alpha)$ no es una configuración de equilibrio.

4) Se minimiza la energía del sistema tomando a $C(\alpha)$ como configuración de partida y anulando la fuerza en la dirección del salto ($C_f - C_i$). Para ello, se debe imponer que la fuerza $3N$ dimensional F' sea $F' = F - [F \cdot (C_f - C_i)] (C_f - C_i) / (C_f - C_i)^2$, donde F es la fuerza que se ejerce sobre los átomos en ausencia de restricciones.

5) Se determina la configuración de *fuerzas nulas* que sea un máximo de energía con respecto a las configuraciones analizadas en función de α , $C_{\max}(\alpha)$.

6) Se analizan los autovalores y autovectores de la matriz de constantes de fuerza de $C_{\max}(\alpha)$. Si se encuentra un único autovalor negativo, dicha configuración es el PE buscado y la coordenada de reacción de la teoría de Vineyard (sec.2.4.2) es el autovector correspondiente al autovalor negativo. Se espera que dicho autovector posea una gran componente en la dirección de salto ($C_f - C_i$). En este caso, el procedimiento concluye calculando la energía de migración, $E_m = E[PE] - E[C_i]$. Si $C_{\max}(\alpha)$ tiene más de un autovalor negativo, dicha configuración es máximo de la energía para más de una dirección y el PE buscado debe corresponder a una configuración de menor energía que ésta. El proceso de búsqueda debe continuar.

7) Siguiendo las ideas de [139] a partir de $C_{\max}(\alpha)$, se imponen desplazamientos en la dirección de un autovector inestable, e_i , que no corresponda a la coordenada de reacción, es decir, que tenga sólo una pequeña componente en la dirección de salto ($C_f - C_i$).

8) Se minimiza la energía de la configuración construida en 7) impidiendo los desplazamientos en la/las otras direcciones inestables. De esta manera, se ubica el mínimo de la energía en la dirección de los desplazamientos impuestos e_i . Si la configuración obtenida resulta de *fuerzas nulas* y con una *única dirección inestable*, corresponde al PE buscado y se calcula la $E_m = E[PE] - E[C_i]$. Si dicha configuración no corresponde al PE, se puede continuar el proceso imponiendo desplazamientos adecuados y analizando los autovalores de la matriz de constantes de fuerza de las configuraciones resultantes, hasta encontrar la configuración de PE.

7.3.2 Resultados

Para cada tipo de salto propuesto se ha estudiado la variación de la energía en función de α (puntos 3) y 4) de la sección anterior). En las Figs.7.8-7.10 se grafican las curvas obtenidas. En la Tabla 7.XIII se da el valor de α correspondiente al máximo de la curva, la energía en dicho punto, $E = E[C_{\max}(\alpha)] - E[C_i]$ y la posición en la configuración $C_{\max}(\alpha)$ de los átomos relevantes para el salto.

Mediante el análisis de los autovalores de la matriz de constantes de fuerza de $C_{\text{máx}}(\alpha)$ se determinó si dicha configuración corresponde o no al punto de ensilladura (punto 6) del método). En caso negativo, se continuó con los puntos 7) y 8) del método. En la Tabla 7.XIV se dan las $E_m = E[\text{PE}] - E[\text{C}_i]$ para los PE encontrados y se caracterizan las configuraciones correspondientes. En las Figs.7.8-7.10 se ubican los valores de E_m , señalados con flechas, cuando los PE no coinciden con $C_{\text{máx}}(\alpha)$.

Mencionamos que la traslación en dos etapas se propuso únicamente cuando existe una configuración dumbbell o crowdion $\langle 111 \rangle$ metaestable (FeEAM2, FeED y MoEAM), ver Tabla 7.I. En estos casos, se analizaron independientemente la migración del dumbbell $\langle 110 \rangle$ al dumbbell $\langle 111 \rangle$ (FeED) o crowdion $\langle 111 \rangle$ (FeEAM2 y MoEAM), etapa T2E1 y la migración de este último, etapa T2E2. Debemos notar que las energías de la etapa T2E2 se toman respecto de la configuración de partida dumbbell o crowdion $\langle 111 \rangle$, por lo que corresponden a la barrera que debe sobrepasar dicha configuración para migrar. El valor de la energía en el máximo de la barrera para la T2E completa se da en la última fila de la Tabla 7.XIII.

Notamos en la Tabla 7.XIV que no en todos los casos ha sido posible determinar el PE para los saltos propuestos. Decimos que no existe (\nexists) dicho punto si al imponer desplazamientos en una dirección inestable ortogonal a la dirección del salto (puntos 7) y 8) de la sección anterior) se llega a una configuración de equilibrio. En el caso de la R con los potenciales FeED y MoED, si bien $C_{\text{máx}}(\alpha)$ presenta únicamente dos direcciones inestables, una paralela a la dirección de salto y otra perpendicular, al imponer los desplazamientos mencionados se obtiene un dumbbell $\langle 110 \rangle$ trasladado y rotado. En el caso de la T2E2, la $C_{\text{máx}}(\alpha)$ correspondiente presenta varias direcciones inestables y decae a un dumbbell $\langle 110 \rangle$. Para la T2E1 con el potencial ED no se pudo ubicar el PE: si bien la configuración desplazada adecuadamente de $C_{\text{máx}}(\alpha)$ no decae a una configuración de equilibrio, no se pudo determinar ningún extremo de la energía cercano. Por otro lado, destacamos que coinciden los PE de la TP y T2E1 tanto para el FeEAM2 como para el MoEAM.

De la Tabla 7.XIV se deduce que en todos los casos el salto favorecido para la migración del dumbbell $\langle 110 \rangle$ es la TR, para el que se determinó la menor E_m . Encontramos un buen acuerdo con los valores experimentales de E_m para los potenciales FeEAM2 y FeED, mientras que las E_m medidas en Mo y Cr son muy pequeñas y no son reproducidas por nuestros potenciales. Asimismo observamos que las mayores diferencias de energías para los caminos TR y TP se dan para los potenciales ED.

Tabla 7.XIII Energías $E = E[C_{\max}(\alpha)] - E[C_i]$ en eV. Se indica el valor de α a que corresponden y las posiciones en la configuración $C_{\max}(\alpha)$ de los átomos relevantes para el salto (1 y 2 en la Fig.7.7 o únicamente 2). Las energías para la T2E2 están dadas respecto de la configuración de dumbbell (FeED) o crowdion $\langle 111 \rangle$ (FeEAM2 y MoEAM), las restantes, respecto del dumbbell $\langle 110 \rangle$.

	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
R	$\alpha=0.5$ $E=0.283$ $\pm(0.213,$ $0.287,0.213)$	$\alpha=0.365$ $E=0.293$ $\pm(0.242,$ $0.322,0.161)$	$\alpha=0.5$ $E=0.718$ $\pm(0.211,$ $0.283,0.211)$	$\alpha=0.5$ $E=0.841$ $\pm(0.075,$ $0.398,0.075)$	$\alpha=0.5$ $E=0.750$ $\pm(0.168,$ $0.355,0.168)$
TR	$\alpha=0.5$ $E=0.275$ $(0.385,$ $0.288,0.192)$	$\alpha=0.5$ $E=0.211$ $(0.402,$ $0.288,0.174)$	$\alpha=0.5$ $E=0.625$ $(0.394,$ $0.288,0.182)$	$\alpha=0.5$ $E=0.597$ $(0.413, 0.288,$ $0.164)$	$\alpha=0.5$ $E=0.466$ $(0.416,$ $0.288,0.161)$
TP	$\alpha=0.405$ $E=0.293$ $(0.277,$ $0.277,0.250)$	$\alpha=0.5$ $E=0.320$ $(0.247,$ $0.247,0.274)$	$\alpha = 0.475$ $E=0.738$ $(0.302,$ $0.302,0.270)$	$\alpha=0.4325$ $E=1.016$ $(0.303,$ $0.303,0.250)$	$\alpha=0.5$ $E=1.000$ $(0.280,$ $0.280,0.292)$
T2E1	$\alpha=0.85$ $E=0.293$ $(0.277,$ $0.277,0.250)$	$\alpha=0.825$ $E=0.325$ $(0.273,$ $0.273,0.201)$	$\alpha = 0.95$ $E=0.738$ $(0.302,$ $0.302,0.270)$	----	----
T2E2	$\alpha=0.5$ $E=0.018$ dumbbell $\langle 111 \rangle$	$\alpha=0.5$ $E=0.021$ crowdion $\langle 111 \rangle$	$\alpha=0.25$ $E=0.021$ $(0.211,$ $0.211,0.211)$		----
T2E	$E=0.304$	$E=0.337$	$E=0.775$	----	---

Tabla 7.XIV Energías $E_m = E[\text{PE}] - E[\text{C}_i]$ en eV y posiciones en la configuración de PE de los átomos relevantes para el salto (mismos que en la Tabla 7.XIII). Se indican los casos en que el PE coincide con $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$. \cancel{A} indica que el salto correspondiente no es posible, IND, que no pudo determinarse (ver texto). En la última fila se consignan los valores experimentales. (a) Ref.[140], (b) Ref.[141], (c) Ref.[1]

	FeEAM2	FeED	MoEAM	MoED	CrED
R	$E_m=0.282$ (0.206,0.271, 0.206), (-0.219, -0.309,-0.219)	\cancel{A}	$E_m=0.652$ (0.254,0.281, 0.167), (-0.167, -0.281, -0.254)	\cancel{A}	$E_m=0.750$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$
TR	$E_m=0.275$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$	$E_m=0.211$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$	$E_m=0.625$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$	$E_m=0.597$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$	$E_m=0.466$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$
TP	$E_m=0.292$ (0.288, 0.270,0.255)	$E_m=0.320$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$	$E_m=0.738$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$	$E_m=1.016$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$	$E_m=1.000$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$
T2E1	$E_m=0.292$ (0.288, 0.270,0.255)	IND	$E_m=0.738$ $\text{C}_{\text{máx}}(\alpha)$		----
T2E2	\cancel{A}	\cancel{A}	\cancel{A}	----	---
$E_m \text{ exp.}$	0.30±0.05 (a)		0.08 (b)		<0.1 (c)

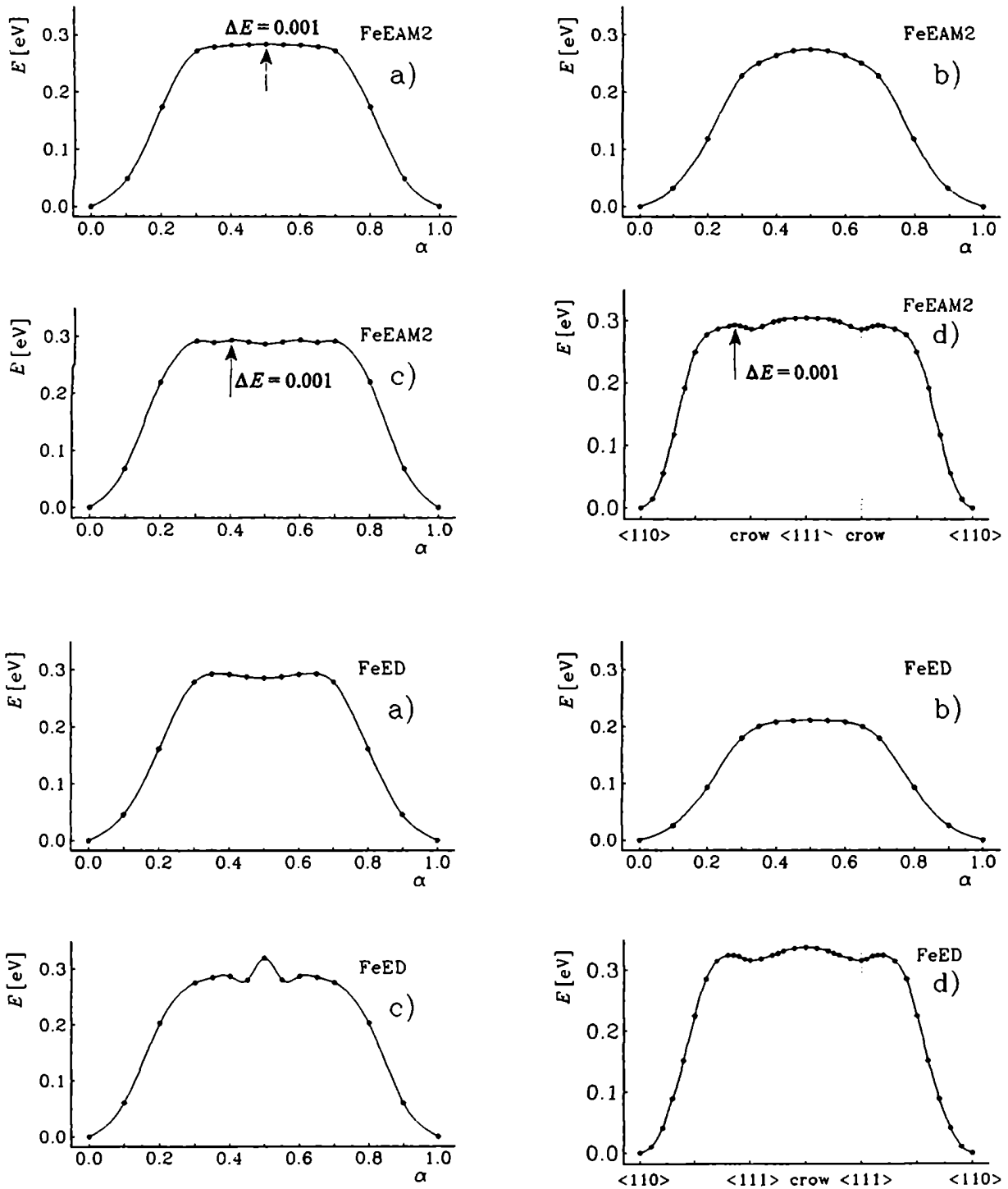


Figura 7.8 Barreras de energía para la migración del dumbbell $\langle 110 \rangle$ en Fe. a) rotación, b) tracción con rotación, c) traslación paralela y d) traslación en dos etapas. Se indica $\Delta E = E [C_{\text{máx}}(\alpha)] - E [\text{PE}]$, en eV, cuando $\text{PE} \neq C_{\text{máx}}(\alpha)$ (ver texto).

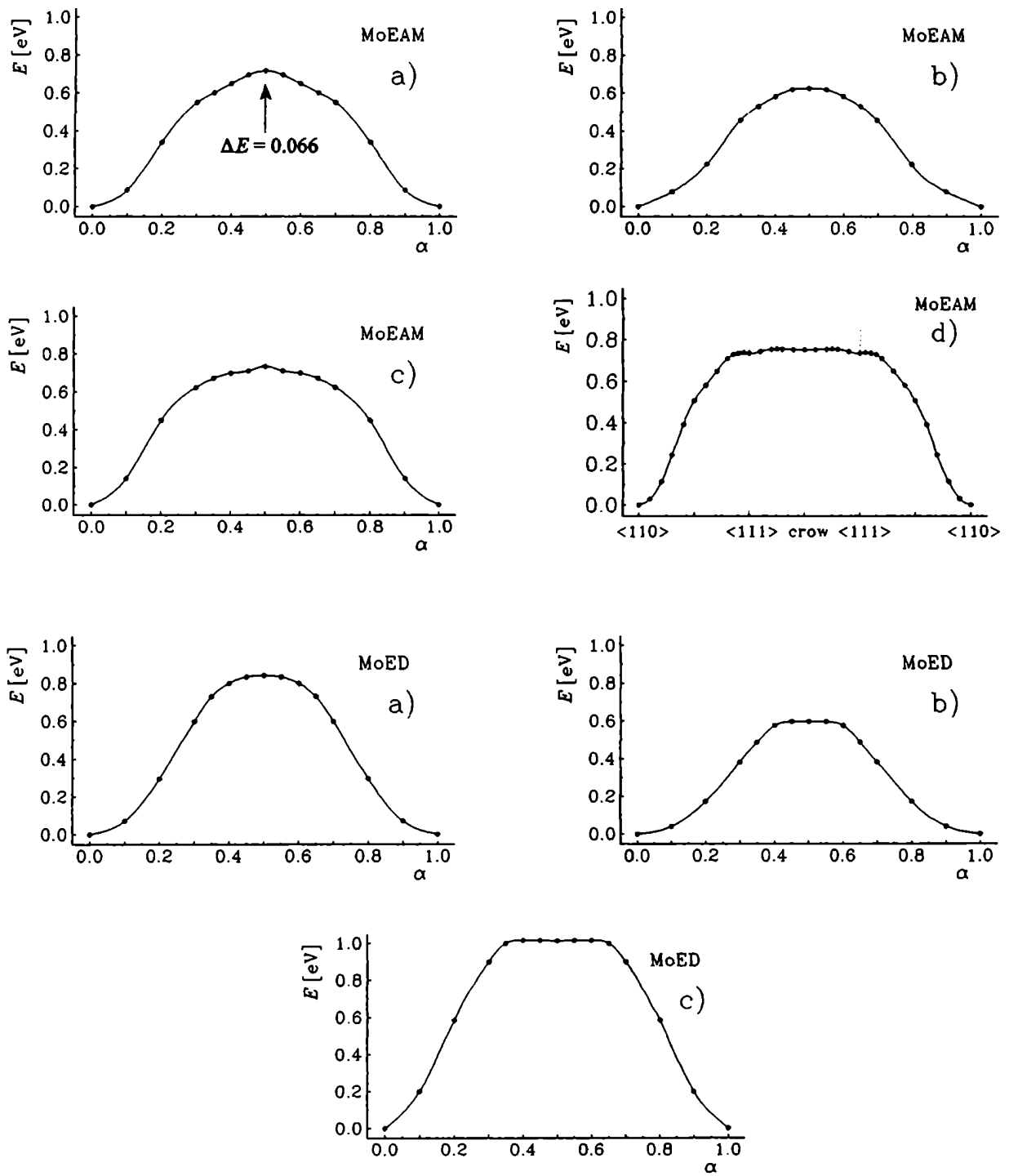


Figura 7.9 Idem figura 7.8 para Mo.

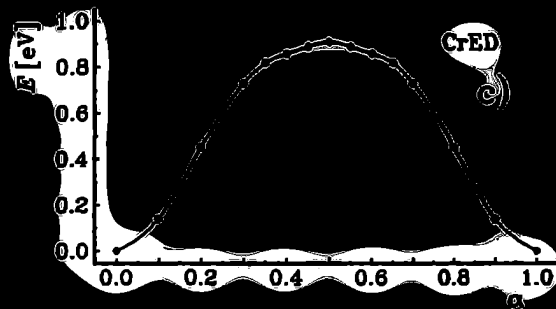
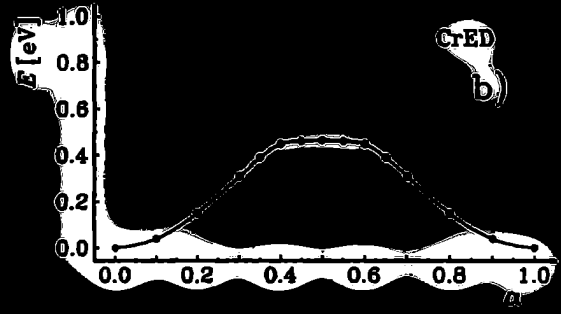
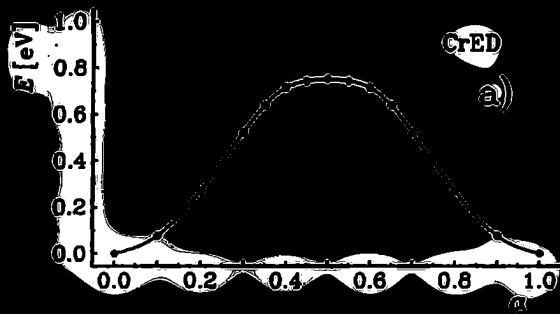


Figura 7.10 Idem figura 7.8 para Cr.

7.3.3 Discusión

La información experimental sobre migración de intersticiales en metales de estructura bcc no es concluyente respecto de la geometría del salto y/o de las energías involucradas en los mismos, a pesar de que elementos como Mo y Fe han sido extensamente estudiados [16,17,31, 136,137,138,142]. Las dificultades se deben principalmente a la interpretación de los mecanismos responsables de los fenómenos observados.

Las E_m de los defectos se obtienen generalmente interpretando los espectros de recuperación de los materiales irradiados a bajas temperaturas, ya sean de mediciones de resistividad residual o de relajación mecánica. Para describir dichos espectros se toma como modelo al Cu [7] y se refieren las distintas etapas de recuperación a lo que sucede en este material, aunque otros metales, especialmente si tienen estructura diferente, presenten diferencias. Como mencionáramos en el Capítulo 1, el modelo de un intersticial (OIM) [7] asigna la etapa I_E a la migración de la configuración intersticial estable y la etapa III, a la migración de la vacancia. El modelo de dos intersticiales (TIM)[8] asigna la etapa I_E a la migración de una configuración intersticial metaestable y la etapa III a la de la configuración estable.

Con respecto a nuestros cálculos, observamos que en Fe, la E_m del intersticial presenta un buen acuerdo con los datos experimentales obtenidos de mediciones de I_E ($T \sim 120K$) [1]. Si bien en este material encontramos una configuración intersticial metaestable, crowdion o dumbbell $\langle 111 \rangle$, analizando la T2E2, obtenemos que la migración de ésta no es posible. Por otro lado, $E = E[C_{m\acute{a}x}(\alpha)] - E[C_i]$ para la T2E2 es muy pequeña y, de haber podido determinar un PE para este salto, la E_m correspondiente hubiese sido mucho menor que la medida experimentalmente, por lo que la migración de la configuración metaestable no podría ser responsable de la etapa I_E . Como consecuencia, la interpretación del espectro de recuperación del Fe con el modelo de dos intersticiales no es adecuada en este caso.

En lo que se refiere a la geometría del salto, Hivert et al.[130], mediante mediciones de fricción interna obtuvieron valores iguales de energía de rotación y de migración del dumbbell $\langle 110 \rangle$. Por otro lado, Maury et al.[138], midiendo resistividad, propusieron la coexistencia de dos mecanismos:

- i) un salto sin rotación
- ii) una rotación sin salto

Nuestros resultados de Fe favorecen energéticamente la traslación con rotación, pero no excluyen los otros saltos propuestos, ya que las diferencias de energía entre ellos son relativamente pequeñas. Con el potencial FeEAM2 encontramos muy poca diferencia entre las energías de rotación y la de migración, de acuerdo con los resultados experimentales [130].

En Mo I_E se presenta a 30 - 40 K [17,142], manifestando la gran movilidad del defecto responsable de las misma. En la Tabla 7.XIV observamos que la $E_{m \text{ exp.}}$ del intersticial es menor que 0.1 eV. En este sentido, una interpretación en términos del TIM podría ser adecuada para explicar la discrepancia entre el valor de E_m calculado y el experimental. Sin embargo, nuestros resultados indican que la migración de la configuración metaestable, crowdion $\langle 111 \rangle$, no es posible para el potencial MoEAM y para el potencial MoED no existe dicha configuración. Por otro lado, una interpretación en términos del TIM implica que la vacancia no es el mecanismo responsable de la etapa III, en desacuerdo con las experiencias de aniquilación de positrones (PAS) [143].

En Mo, la gran anisotropía del dumbbell $\langle 110 \rangle$ [93] debería provocar relajaciones anelásticas considerables. Sin embargo, Jacques y Robrock [16], obtuvieron una pequeña relajación para los cuatro procesos que se manifestaron a una temperatura de 30 K aproximadamente y no observaron el pico de bajas temperaturas atribuido a la reorientación del dumbbell [144]. Estos autores interpretaron sus resultados como una migración en 2D del dumbbell $\langle 110 \rangle$ y propusieron el modelo de salto de TP. Por otro lado, Tanimoto et al. [17,137] realizaron mediciones de fricción interna en Mo irradiado a bajas dosis y concluyeron que el pico que observaron a $\sim 40\text{K}$ es producido por la migración en 3D del dumbbell $\langle 110 \rangle$, por lo que nuestro resultado estaría de acuerdo con la geometría del salto pero no con la energía correspondiente.

Con respecto al Cr, sólo se conoce que I_E se encuentra a $T \approx 35\text{K}$ [1], similar a lo que sucede en Mo. Encontramos que el valor calculado sobreestima la $E_{m \text{ exp.}}$.

Se han realizado varios cálculos sobre migración de intersticiales en metales de estructura bcc utilizando tanto la técnica de relajación estática [18,19,145,146] como, más recientemente, la de dinámica molecular [105,129,132,147]. En la Tabla 7.XV se resumen los resultados correspondientes a los elementos estudiados por nosotros.

En cuanto a los cálculos de relajación estática, debemos mencionar que los autores que calculan la $E_{m \langle 110 \rangle}$ con este método, no verifican que los máximos de energía para los saltos propuestos correspondan efectivamente a PE, ni realizan una búsqueda minuciosa de dicha configuración. Sin embargo, las $E_{m \langle 110 \rangle}$ que obtienen están en relativo acuerdo con nuestros resultados y en todos los casos el salto favorecido es la TR. La diferencia en las E_m encontradas se debe principalmente a propiedades de los potenciales utilizados. En la Tabla se presentan las $E_{f \text{ crowd}} - E_{f \langle 110 \rangle}$ predichas por los potenciales como forma de caracterizarlos. Observamos que las E_m correspondientes a la TP son cercanas a $E_{f \text{ crowd}} - E_{f \langle 110 \rangle}$ debido a que el PE para este salto es en general una configuración cercana al crowdion o dumbbell $\langle 111 \rangle$. La E_m de la TR es siempre menor que la de la TP. Los bajos valores de E_m en Mo obtenidos en [19,145] se deben a los

potenciales utilizados predicen una pequeña $E_{f_{\text{crow}}} - E_{f_{\langle 110 \rangle}}$. Observamos también en la Tabla que los potenciales predicen una pequeña $E_{m_{\text{crow}}}$, hecho relacionado con la pequeña diferencia de E_f del crowdion y del dumbbell $\langle 111 \rangle$.

Los resultados obtenidos con dinámica molecular son diferentes. La dinámica molecular permite una "visualización" del proceso de salto pero no permite la determinación de la energía correspondiente al PE con la precisión que lo hace la relajación estática. Es por ello que Wirth et al. [132] encontraron la geometría del salto favorecido para el dumbbell $\langle 110 \rangle$ en Fe con dinámica molecular y luego calcularon la $E_{m_{\langle 110 \rangle}}$ correspondiente mediante relajación estática. En este caso, el salto favorecido para la migración fue la T2E. En [105,129] los autores también utilizaron la técnica de dinámica molecular para estudiar la migración de los intersticiales en Fe y lo hicieron con potenciales de corto [18] y largo [148] alcance. Lo sorprendente es que, indistintamente de la configuración intersticial de menor energía de formación que predijeran los potenciales (dumbbell $\langle 110 \rangle$ con el potencial de corto alcance y crowdion $\langle 111 \rangle$ con el de largo alcance) se obtuvieron los mismos resultados con ambos potenciales: a bajas temperaturas la migración se realiza a través de un mecanismo de crowdion que migra unidimensionalmente en la dirección $\langle 111 \rangle$ y, a temperaturas mayores, el intersticial migra como dumbbell $\langle 110 \rangle$ en una T2E. En la Tabla se presentan los valores de E_m reportados para estos mecanismos. Notamos que estos resultados difieren de los obtenidos por Johnson [18] utilizando la técnica de relajación estática y el mismo potencial de corto alcance que en [105,129].

Tabla 7.XV. Resumen de cálculos en la literatura sobre migración de intersticiales en Fe y Mo (ver texto). E_f , E_m , en [eV]. El * indica que el valor corresponde a $E_{f<110>} - E_{f<110>}$ y a $E_{m<111>}$. Se resalta el camino favorecido para cada potencial. (a) Ref.[19], (b) Ref.[145], (c) Ref.[146], (d) Ref.[18], (e) Ref.[132], (f) Refs.[105, 129].

Metal	Mo (a)	Mo (b)	Mo (c)	Fe (d)	Fe (e)	Fe (f)
potencial	EAM/ pares	EAM	de 4 cuerpos	pares	EAM	pares corto/ largo
$E_{f<110>} - E_{f\text{ crow}}$	0.16/ 1.04	0.14	3.0	0.32	0.11*	0.28/ 0.14
$E_{m<110>}$	0.16(TR)/ 0.63(TR) 0.17(TP) / 1.03(TP)	0.23(TR) 0.25(TP)	0.76(TR) 2.52(TP)	0.33(TR)	0.25(T2E)	0.191 alta (T2E) 0.091 baja/ 0.158 alta (T2E) 0.074 baja
$E_{m\text{ crow}}$		0.036		0.04	0.04*	

7.4 Síntesis y conclusiones

Se estudiaron propiedades estáticas y se analizó la estabilidad de configuraciones intersticiales en Fe, Mo y Cr con potenciales EAM y ED. En particular, para Fe y Mo se utilizaron potenciales EAM de corto y largo alcance. En Fe, se analizaron los resultados según el modelo de potencial utilizado y se compararon con cálculos realizados con otros potenciales de la literatura. Por último, se estudió la migración del dumbbell $\langle 110 \rangle$.

Tanto en Fe como en Mo, se obtuvo que únicamente los potenciales cuyas interacciones se cortan entre segundos y terceros vecinos predicen al dumbbell $\langle 110 \rangle$ como la configuración de menor energía de formación. Resultados de la literatura con potenciales de largo alcance [89, 105, 129] indicarían que esta es una observación general para los metales de estructura bcc.

Los potenciales de Fe del tipo EAM utilizados predijeron propiedades similares de las configuraciones intersticiales. Con el potencial FeED se encuentran algunas diferencias en el cálculo del tensor dipolar de los defectos, consecuencia de los mayores desplazamientos de los átomos en regiones lejanas a los mismos, como se viera con detalle para el dumbbell $\langle 110 \rangle$. Consistentemente con la mayor distorsión introducida por el potencial FeED, se predicen mayores

tamaños de zona anarmónica con este potencial que con el FeEAM1.

Se desarrolló un método para ubicar con exactitud los puntos de ensilladura para la migración de intersticiales. La energía de migración del dumbbell $\langle 110 \rangle$ obtenida en Fe presenta un buen acuerdo con el valor experimental. En Mo y Cr, las E_m calculadas sobreestiman los valores experimentales. Para ninguno de los metales analizados la interpretación de los espectros de recuperación en términos del modelo de dos intersticiales es adecuada. Por último, comentamos que, a diferencia del Fe y Mo, en el caso del Cr nuestros resultados no descartan que en la autodifusión intervenga algún mecanismo de intersticiales, ya que la energía de activación del dumbbell $\langle 110 \rangle$, $Q_{\langle 110 \rangle} = E_{f\langle 110 \rangle} + E_{m\langle 110 \rangle}$ podría ser compatible con una energía de activación para la autodifusión, $Q_{\text{exp}} = 4.58 \text{ eV}$ si $E_{f\text{exp}\langle 110 \rangle} \approx 4.5 \text{ eV}$. Este valor de $E_{f\langle 110 \rangle}$ es cercano al calculado por nosotros.

Capítulo 8

Conclusiones

8.1 Potenciales interatómicos

En el desarrollo de este trabajo se ha utilizado por primera vez el modelo de potencial ED. El esquema de ajuste presentado para los potenciales EAM y ED para metales de estructura cúbica es el mismo, lo que permite un análisis sistemático de las diferencias en los resultados obtenidos con uno y otro modelo. Asimismo, debido a que las interacciones de pares y de muchos cuerpos constituyen diferentes términos en la expresión de la energía en los modelos EAM y ED, a partir de un potencial EAM se puede definir un potencial de pares efectivo de equilibrio y a partir de un potencial ED se pueden definir potenciales de pares y EAM efectivos de equilibrio. Estos potenciales ajustan diferentes constantes elásticas y diferentes valores de E_{coh} y E_f^{vnr} , pero reproducen el mismo parámetro de red. La utilización de los mismos resulta conveniente para analizar el efecto de cada uno de los términos sobre las propiedades estudiadas.

Se construyeron potenciales EAM y ED para Fe y Mo y ED para Cr. Se determinó que las interacciones de los potenciales EAM deben anularse entre segundos y terceros vecinos para reproducir la configuración intersticial de menor energía en metales de estructura bcc, el dumbbell $\langle 110 \rangle$.

Tanto para el modelo EAM como para el ED, se han encontrado limitaciones en los valores de constantes elásticas y frecuencias fonónicas en puntos de alta simetría de la ZB que pueden reproducir simultáneamente los potenciales tanto en redes bcc como en fcc. La limitación es más restrictiva para los potenciales ED.

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo sobre dinámica de la red perfecta y propiedades de defectos no muestran de manera general diferencias fundamentales entre los modelos EAM y ED. Sin embargo, el modelo ED presenta una gran ventaja respecto del EAM: puede reproducir el comportamiento elástico del Cr.

8.2 Métodos de evaluación de propiedades de defectos

Los diversos métodos de evaluación de propiedades de defectos desarrollados en este trabajo facilitan la interpretación de los resultados obtenidos y el análisis de las contribuciones de los diferentes términos de los potenciales sobre las propiedades calculadas.

El estudio de las fuerzas en la configuración no relajada de la vacancia permite cuantificar las contribuciones de los diferentes términos al volumen de relajación correspondiente, $\Delta V/\Omega$: el término $V(R_{ij})$ no contribuye, $F(\rho)$ lo hace de manera negativa y $G(Y)$ contribuye positivamente. Por otro lado, una cuantificación similar puede realizarse para la configuración relajada calculando $\Delta V/\Omega$ a través de las tensiones locales. En particular, en Cr, estos análisis permiten interpretar el resultado obtenido $\Delta V/\Omega > 0$ como una consecuencia de $P_c < 0$.

El cálculo de $\Delta V/\Omega$ utilizando las aproximaciones sucesivas que generalizan el método de Kanzaki permite determinar la extensión de la región de comportamiento anarmónico de la red con defecto.

En la literatura es poco usual el estudio de la estabilidad de las configuraciones de defectos mediante el análisis de las frecuencias de vibración correspondientes. En este trabajo, la determinación de la estabilidad de las configuraciones intersticiales permite analizar de manera consistente la migración de las mismas. El método utilizado para encontrar los puntos de ensilladura correspondientes es sistemático y preciso.

8.3 Resultados en Fe

El espectro de fonones en Fe fue calculado con los potenciales FeEAM2 y FeED. Debido a que en Fe la condición para que las constantes elásticas y frecuencias fonónicas puedan ser reproducidas simultáneamente por potenciales del tipo EAM no es satisfecha por una escasa cantidad, las curvas calculadas con el potencial FeEAM2 presentan un buen acuerdo con los valores experimentales.

La comparación con potenciales de la literatura muestra que los resultados de los potenciales del tipo EAM ajustados a un mismo conjunto de datos experimentales dan resultados similares. Por el contrario, el potencial FeED produce mayores desplazamientos en regiones alejadas al defecto y, consecuentemente, zonas de comportamiento anarmónico de la red más extensas.

Con respecto al estudio de la difusión de la vacancia, obtuvimos valores aceptables de energía de activación, pero los factores preexponenciales calculados resultaron mucho menores

que los experimentales, consecuencia de que las frecuencias en el punto de ensilladura correspondiente son excesivas. Relacionado con esto, las entropías de migración derivadas resultaron negativas.

Los potenciales de corto alcance de Fe utilizados en este trabajo predicen dos configuraciones intersticiales estables: el dumbbell $\langle 110 \rangle$ y el crowdion $\langle 111 \rangle$ (FeEAM1 y FeEAM2) y los dumbbells $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ (FeED). Debido a ello, en el estudio de la migración del intersticial con los potenciales FeEAM2 y FeED, se consideró un salto en dos etapas: el $\langle 110 \rangle$ pasa a una configuración $\langle 111 \rangle$ y luego ésta migra unidimensionalmente. Sin embargo, en ninguno de los casos se pudo determinar el punto de ensilladura correspondiente a la segunda etapa. Este resultado implica que una interpretación del espectro de recuperación del Fe mediante un modelo de dos intersticiales (TIM), no es posible. Con ambos potenciales, la traslación con rotación resulta levemente favorecida frente a la rotación y a la traslación paralela, con una E_m que presenta un buen acuerdo con el valor experimental correspondiente.

8.4 Resultados en Mo

El Mo presenta un ablandamiento fonónico en el punto H ($\vec{k} = 2\pi/a(100)$) de la ZB y los potenciales ED predicen frecuencias menores en ese punto que los EAM. Debido a ello el potencial MoED reproduce mejor las curvas experimentales de dispersión de fonones que el MoEAM.

El potencial MoEAM predice las configuraciones intersticiales estables dumbbell $\langle 110 \rangle$, crowdion $\langle 111 \rangle$ y tetraedral. Con MoED, el crowdion resulta inestable, por lo que no se estudió la migración en dos etapas con este potencial. Con MoEAM, se obtuvo que el crowdion $\langle 111 \rangle$ no puede migrar unidimensionalmente. De acuerdo con estos resultados, al igual que en Fe, en Mo no sería posible la interpretación de su espectro de recuperación con un modelo de dos intersticiales (TIM). Por otro lado, el salto favorecido para la migración del intersticial resultó la traslación con rotación, con una E_m que excede notablemente el valor experimental.

En general, no se encuentran diferencias significativas en las propiedades de defectos calculadas con los potenciales MoEAM y MoED. Esto se debe a que el término angular de los potenciales ED tiene un efecto similar a una mayor repulsión de la interacción de pares sobre algunas propiedades de defectos estudiadas y que el potencial MoEAM construido es mucho más repulsivo que el MoED, compensando las diferencias que pudieran surgir en los resultados. Sin embargo, el desempeño del MoED resulta levemente mejor que el del MoEAM.

8.5 Resultados en Cr

El potencial CrED reproduce pobremente las curvas experimentales de dispersión de fonones debido a que la gran contribución del término angular $G(Y)$ a c_{44} implica una reducción importante de la frecuencia predicha en el punto H.

Con respecto a la vacancia, obtuvimos $\Delta V/\Omega > 0$. Si bien no se tiene conocimiento de mediciones de volúmenes de relajación de la vacancia positivos en metales, se vio que este resultado es consistente con $P_c < 0$ de este metal.

Los datos experimentales sobre propiedades de defectos en Cr son escasos. Los resultados obtenidos con el potencial CrED no presentan diferencias cualitativas (excepto $\Delta V/\Omega$ de la vacancia) con las propiedades calculadas en Fe y Mo.

Los valores obtenidos de energía de activación para la difusión, factor preexponencial e isotópico están dentro de lo esperado para un mecanismo de vacancias en metales bcc. El desacuerdo con los valores experimentales en Cr es consistente con la hipótesis de que en este metal el mecanismo de difusión operante no es el de vacancias [5].

La E_m de intersticiales experimental no es reproducida por nuestro potencial de Cr.

8.6 Trabajos futuros

Verificar el volumen de relajación positivo de la vacancia en Cr. En este sentido, lo óptimo sería determinar esta propiedad experimentalmente. A nuestro alcance hay métodos de cálculo más refinados que los utilizados en esta Tesis que permitirían determinar ΔV en una aproximación no relajada y además, en la literatura existen cálculos de primeros principios de propiedades de defectos relajados [149].

Construir potenciales adecuados para el estudio de la difusión, verificando que reproduzcan correctamente propiedades como la dilatación térmica, en la que intervienen derivadas terceras de la energía.

Mejorar la calidad del ajuste de los potenciales introduciendo cálculos de primeros principios.

Comparar los cálculos de migración de defectos obtenidos aquí mediante estática con cálculos de dinámica molecular. Analizar las discrepancias entre los resultados obtenidos de E_m de intersticiales en Mo y Cr y los valores experimentales.

Considerar otros posibles mecanismos de difusión en Cr. Estudiar por qué la vacancia, siendo el defecto al que le corresponde menor energía de activación, no participa en los procesos de difusión en este metal.

Apéndice 1

Cálculo de energía y fuerzas con borde rígido

A1.1 Regiones del bloque de simulación

En la Fig.A1.1 se muestran las diferentes zonas que se encuentran en una simulación con borde rígido. La zona I abarca los átomos libres de moverse en el proceso de minimización y la zona II, los átomos vecinos a los de la zona I (hasta una vez el alcance del potencial). La zona II' existe únicamente con potenciales de muchos cuerpos (ver Cap.3) y contiene a los átomos que interactúan con los de la zona I pero que no varían su energía respecto de la configuración de red perfecta (se encuentran entre uno y dos alcances del potencial de la zona I) y los de la zona III son los que completan la capa de vecinos de los átomos de la zona II'. Si denominamos \vec{F}_i a las fuerzas sobre los átomos i dentro de cada región, \vec{u}_i a los desplazamientos correspondientes, $\vec{\sigma}_i$ a la tensión asociada con el sitio i , ec(5.15) y ΔE_i a la variación de energía respecto de la configuración de red perfecta en el sitio i , tenemos que las características de cada zona son:

zona I: $\vec{F}_i = 0$, $\Delta E_i \neq 0$, $\vec{u}_i \neq 0$ y $\vec{\sigma}_i \neq 0$

zona II: $\vec{F}_i \neq 0$, $\Delta E_i \neq 0$, $\vec{u}_i = 0$ y $\vec{\sigma}_i \neq 0$

zona II' (para potenciales de muchos cuerpos): $\vec{F}_i \neq 0$, $\Delta E_i = 0$, $\vec{u}_i = 0$ y $\vec{\sigma}_i \neq 0$

zona III: $\vec{F}_i = 0$, $\Delta E_i = 0$, $\vec{u}_i = 0$ y $\vec{\sigma}_i = 0$

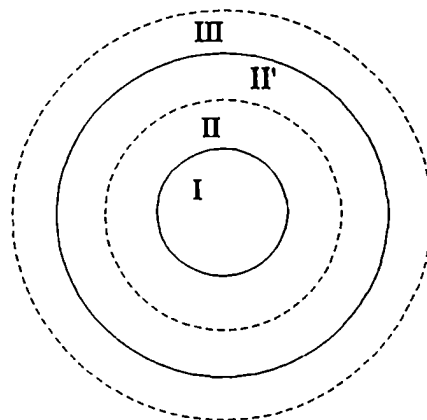


Figura A1.1: Regiones del cristal simulado.

A1.2 Cálculo de la energía de formación de un defecto.

La energía de formación E_f de un defecto se calcula a través de la ec.(2.47),

$$E_f = \lim_{N \rightarrow \infty} \{ E^N(\mathbf{R}^D) - E^N(\mathbf{R}^0) \} , \quad (2.47)$$

donde \mathbf{R}^D , \mathbf{R}^0 son vectores de dimensión $3N$ que contienen las coordenadas atómicas en la configuración de equilibrio del defecto y en la de red perfecta, respectivamente, siendo N el tamaño de la zona I. Para $N < \infty$ y potenciales interatómicos que permiten el cálculo de la energía sitio a sitio,

$$E_f = \sum_{i \in I, II} \{ E_i(\mathbf{R}^D) - E_i(\mathbf{R}^0) \} , \quad (A1.1)$$

donde i indica los sitios en los que ha variado la energía debido a la presencia del defecto (zonas I y II). Destacamos que para calcular la energía de los átomos de la zona II se deben conocer las posiciones atómicas de *todos* los vecinos correspondientes (incluyendo la zona II' en el caso de potenciales de muchos cuerpos o la zona III, para potenciales de pares). Sin embargo, no es necesario generar en la memoria de la máquina dichas posiciones debido a que estos átomos contribuyen al cálculo de la energía como los átomos de la red perfecta y esas contribuciones se pueden conocer de antemano.

A1.3 Cálculo de las fuerzas inducidas por un defecto.

En el cálculo del tensor dipolar \bar{P} a través de las fuerzas externas,

$$P_{\alpha\beta} = - \sum_{j \in II} R_j^\alpha F_{\alpha j}^\beta , \quad (2.49)$$

el índice de suma se refiere a los átomos en la zona rígida sobre los que se ejercen fuerzas, es decir, pertenecientes a las zonas II y II' para potenciales de muchos cuerpos.

Para el cálculo de \bar{P} mediante las tensiones locales,

$$\Omega \sum_{i \in I, II, II'} \bar{\sigma}_i = - \bar{P} \quad (5.20)$$

deben sumarse *todas* las tensiones ejercidas en el bloque de simulación, correspondientes a sitios *i* de las zonas I, II y II'.

En ambos casos, se deben calcular las fuerzas sobre los átomos en la zona II', para lo que es necesario conocer las posiciones atómicas de *todos* los vecinos correspondientes (incluyendo los pertenecientes a la zona III). Sin embargo, como las contribuciones a las fuerzas de los átomos en zona III pueden conocerse de antemano, no es necesario almacenar las coordenadas correspondientes [150].

Apéndice 2

Método de los gradientes conjugados

Un método de minimización conveniente para problemas dependientes de muchas variables es el de los gradientes conjugados debido a Fletcher y Reeves [48].

Se dice que los vectores d_i y d_j son conjugados respecto de una matriz $\bar{\phi}$ simétrica positiva si verifican la condición de ortogonalidad generalizada

$$d_i^T \bar{\phi} d_j = 0 \quad (\text{A2.1})$$

Si $\bar{\phi}$ es la matriz de derivadas segundas de una *función cuadrática* general de n variables, una secuencia de minimizaciones lineales en cada una de las n direcciones conjugadas permitirá obtener el mínimo de la función. Esto se debe a que, una vez que el gradiente ha sido puesto a cero en una dirección particular, no es alterado por la minimización del gradiente en otra dirección conjugada de la anterior.

La ventaja del método consiste en que la condición de conjugancia puede ser impuesta sin que se requiera una evaluación explícita de la matriz de derivadas segundas ya que en el caso de funciones cuadráticas se verifica que

$$\Delta g = \bar{\phi} \Delta x \quad , \quad (\text{A2.2})$$

donde Δg es la diferencia entre los valores que toma el gradiente en los puntos x_1 y x_0 cuya diferencia se indica con Δx . Cualquier vector d_i ortogonal a Δg será entonces conjugado de Δx .

Si se parte de la dirección inicial de "descenso rápido" (*steepest descent*) $d_0 = -g_0$, donde g_0 es el gradiente en el punto inicial x_0 y si x_1 es el mínimo de la función a lo largo de dicha dirección, la siguiente dirección de búsqueda d_1 se contruye de modo que resulte conjugada a d_0 . Proponiendo

$$d_1 = -g_1 + b d_0 \quad (\text{A2.3})$$

y utilizando las ecs. (A2.1) y (A2.2) se obtiene,

$$(-\mathbf{g}_1^\dagger - b \mathbf{d}_0^\dagger) (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_0) = 0 \quad (\text{A2.4})$$

Dado que \mathbf{x}_1 es un mínimo a lo largo de la dirección $\mathbf{d}_0 = -\mathbf{g}_0$, la dirección \mathbf{g}_0 es ortogonal al gradiente en \mathbf{x}_1 , es decir, $\mathbf{g}_1^T \cdot \mathbf{g}_0 = 0$. Esto, aplicado a la ec. (A2.4), permite obtener una expresión sencilla para b y determinar así completamente la nueva dirección conjugada. Este proceso puede ser continuado para generar n direcciones dadas por

$$\mathbf{d}_{i,1} = -\mathbf{g}_{i,1} + \frac{\mathbf{g}_{i,1}^\dagger \cdot \mathbf{g}_{i,1}}{\mathbf{g}_i^\dagger \cdot \mathbf{g}_i} \mathbf{d}_i \quad (\text{A2.5})$$

En este método, si \mathbf{x}_i es una aproximación a la configuración de equilibrio, una aproximación mejorada $\mathbf{x}_{i,1} = \mathbf{x}_i + \alpha \mathbf{d}_i$ es construida a fin de hallar el mínimo de la función a lo largo de la dirección de búsqueda \mathbf{d}_i .

Para funciones *generales* no es posible resolver este problema de búsqueda lineal exactamente en un número finito de pasos y debe aceptarse una solución aproximada. Un criterio razonable para determinar el valor de α es que el gradiente en la dirección de búsqueda sea reducido a una cantidad preestablecida ϵ , es decir,

$$\left| \frac{\mathbf{g}^\dagger(\mathbf{x}_i + \alpha \mathbf{d}_i) \cdot \mathbf{d}_i}{\mathbf{g}^\dagger(\mathbf{x}_i) \cdot \mathbf{d}_i} \right| < \epsilon < 1 \quad (\text{A2.6})$$

Si α es tal que la condición anterior es satisfecha, se elige una nueva dirección de búsqueda de acuerdo con la ec. (A2.5) y continúa el proceso. Si α es demasiado pequeña ($\mathbf{g}^\dagger(\mathbf{x}_i + \alpha \mathbf{d}_i) \cdot \mathbf{d}_i < 0$) y no satisface la ec. (A2.6), se toma un paso adicional cuya longitud se calcula sobre la suposición que $\mathbf{g}^\dagger \cdot \mathbf{d}_i$ varía linealmente con α . Por el contrario, si α es demasiado grande ($\mathbf{g}^\dagger(\mathbf{x}_i + \alpha \mathbf{d}_i) \cdot \mathbf{d}_i > 0$), se utiliza una forma de interpolación cúbica y se repite el paso. La estimación inicial de α está basada en la suposición que la reducción de la función en la iteración correspondiente debe ser igual a la de la iteración previa.

Apéndice 3

Matriz de constantes de fuerza del modelo ED: red perfecta

La matriz de constantes de fuerza se obtiene, ec.(2.52)

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i^\alpha \partial R_j^\beta} \quad (2.52)$$

En los modelos EAM y ED $\phi_{ij}^{\alpha\beta}$ está dada por las contribuciones de los distintos términos del potencial. Para un potencial ED, ecs.(3.4) y (2.17), contribuyen la interacción de pares $V(R_{ij})$ y las interacciones de muchos cuerpos $F(\rho_i)$ y $G(Y_i)$:

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta} = \phi_{ij}^{\alpha\beta}[V] + \phi_{ij}^{\alpha\beta}[F] + \phi_{ij}^{\alpha\beta}[G] \quad (A3.1)$$

Para un potencial EAM, solamente contribuirán los dos primeros términos de la derecha de la ec. (A3.1).

Suponiendo que la interacción de pares es un potencial efectivo de equilibrio (ver sec.2.1.4) se obtiene,

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta}[V] = r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \left[\frac{V'(R_{ij})}{R_{ij}} - V''(R_{ij}) \right] - \delta^{\alpha\beta} \frac{V'(R_{ij})}{R_{ij}}, \quad (A3.2)$$

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta}[F] = F' \sum_{l=i,j} r_{il}^\alpha r_{lj}^\beta \Phi'(R_{il}) \Phi'(R_{lj}), \quad (A3.3)$$

donde $r_{ij}^\alpha = R_{ij}^\alpha / R_{ij}$. Suponiendo una dependencia lineal de $G(Y_i)$:

$$\begin{aligned}
\Phi_{ij}^{\alpha\beta} [G] = G'_0 \sum_{i \neq j} \{ & r_{ii}^\alpha r_{jj}^\beta \left[-\frac{8}{3} K_{i0} K_{j0} - \frac{4}{3} (K'_{ii} K_{jj} + K_{ii} K'_{jj}) - \frac{2}{3} K'_{ii} K'_{jj} \right] \\
& + 4 r_{ii}^\beta r_{jj}^\alpha K_{ii} K_{jj} + 2 r_{ii}^\alpha r_{jj}^\beta \left(\sum_{\gamma} r_{ii}^\gamma r_{jj}^\gamma \right)^2 K'_{ii} K'_{jj} \\
& + 4 \left(\delta^{\alpha\beta} K_{ii} K_{jj} + r_{ii}^\alpha r_{ii}^\beta K'_{ii} K_{jj} + r_{jj}^\alpha r_{jj}^\beta K_{ii} K'_{jj} \right) \sum_{\gamma} r_{ii}^\gamma r_{jj}^\gamma \} ,
\end{aligned} \tag{A3.4}$$

donde definimos

$$K_{ii} = \frac{\Phi(R_{ii})}{R_{ii}} \tag{A3.5}$$

y

$$K'_{ii} = \Phi'(R_{ii}) - \frac{2\Phi(R_{ii})}{R_{ii}} \tag{A3.6}$$

Apéndice 4

Expresiones analíticas de las frecuencias fonónicas

Para cada una de la ramas $\omega^2(\vec{k})$, una longitudinal (L) y dos transversales (T), se puede escribir,

$$\omega^2(\vec{k}) = \omega^2(\vec{k})[V] + \omega^2(\vec{k})[F] + \omega^2(\vec{k})[G] \quad , \quad (\text{A4.1})$$

donde en el segundo miembro se han separado las contribuciones de la interacción de pares $V(R_j)$, y de las interacciones de muchos cuerpos $F(\rho)$ y $G(Y)$. En adelante denominamos h' y h'' a la primera y segunda derivada de la función h ($h = V, F$ o G) respecto de su argumento e indicaremos con subíndices 1, 2 a las funciones evaluadas en los primeros y segundos vecinos. El subíndice 0 se refiere al valor de la función en la red perfecta y K y K' son las funciones definidas a través de las ecs. (A3.5) y (A3.6).

En las expresiones analíticas que siguen notamos que los argumentos de los senos de las contribuciones a $\omega^2(\vec{k})$ de los términos de muchos cuerpos y de la interacción de pares son diferentes, por lo que en algunos puntos de la ZB este último término es el único que contribuye. Además, $\omega^2(\vec{k})[F]$ y $\omega^2(\vec{k})[G]$ son proporcionales a F_0'' y G_0' , respectivamente. El factor de proporcionalidad depende únicamente de la geometría de la red y de Φ , fija para todos los potenciales utilizados en el Capítulo 4. Por otro lado, si bien las expresiones de $\omega^2(\vec{k})[G]$ resultan complicadas, presentan repeticiones sistemáticas de algunos términos.

$$\vec{k} \propto [100]$$

Para $\vec{k} = \zeta [100]$, con $0 \leq \zeta \leq 2\pi/a$ se obtiene:

$$\omega_L^2[V] = \frac{16}{3M} \left[V_1'' + \frac{2V_1'}{R_1} \right] \text{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{4}\right) + \frac{4}{M} V_2'' \text{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \quad (\text{A4.2})$$

$$\omega_L^2[F] = \frac{F_0''}{M} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} \Phi_1' \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 \Phi_2' \text{sen}(\zeta a) \right]^2 \quad (\text{A4.3})$$

$$\begin{aligned}
\omega_L^2 [G] = & \frac{G'_0}{M} \left\{ -\frac{2}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K'_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K'_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 + \right. \\
& \frac{16}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 - \\
& \frac{8}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K'_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K'_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] + \\
& 8 \left[\frac{8}{3\sqrt{3}} K'_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K'_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] + \\
& \left. 2 \left[\frac{8}{3\sqrt{3}} K'_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K'_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 + 4 \left[\frac{8}{3\sqrt{3}} K'_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right]^2 \right\}
\end{aligned} \tag{A4.4}$$

$$\omega_r^2 [V] = \frac{16}{3M} \left[V'_1 + \frac{2V'_1}{R_1} \right] \operatorname{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{4}\right) + \frac{4}{M} \frac{V'_2}{R_2} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \tag{A4.5}$$

$$\omega_r^2 [F] = 0 \tag{A4.6}$$

$$\begin{aligned}
\omega_r^2 [G] = & \frac{G'_0}{M} \left\{ 4 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 + \right. \\
& 8 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{3\sqrt{3}} K'_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right] + \\
& \left. 4 \left[\frac{8}{3\sqrt{3}} K'_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right]^2 \right\}
\end{aligned} \tag{A4.7}$$

$$\vec{k} \propto [110]$$

Para $\vec{k} = \zeta [110]$, con $0 \leq \zeta \leq 2\pi/a$:

$$\omega_L^2[V] = \frac{4}{M} \left[\frac{4}{3} V_1'' + \frac{2}{3} \frac{V_1'}{R_1} + V_2'' + \frac{V_2'}{R_2} \right] \text{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \quad (\text{A4.8})$$

$$\omega_L^2[F] = \frac{2F_0''}{M} \left[\frac{4}{\sqrt{3}} \Phi_1' + 2 \Phi_2' \right]^2 \text{sen}^2(\zeta a) \quad (\text{A4.9})$$

$$\begin{aligned} \omega_L^2[G] = & \frac{G_0'}{M} \left\{ -\frac{2}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1' \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2' \text{sen}(\zeta a) \right]^2 + \right. \\ & \left. \frac{16}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \text{sen}(\zeta a) \right]^2 - \right. \\ & \left. \frac{8}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1' \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2' \text{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \text{sen}(\zeta a) \right] + \right. \\ & \left. 8 \left[\frac{16}{3\sqrt{6}} K_1' + \frac{2}{\sqrt{2}} K_2' \right] \text{sen}(\zeta a) \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \text{sen}(\zeta a) \right] + \right. \\ & \left. 8 \text{sen}^2(\zeta a) \left[\left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' + K_2'\right)^2 + 7 \left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1'\right)^2 + 2 \left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' + K_2'\right) \left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1'\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A4.10})$$

$$\omega_{r_1}^2 [V] = \frac{4}{M} \left[2 \frac{V_1'}{R_1} + V_2'' + \frac{V_2'}{R_2} \right] \text{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \quad (\text{A4.11})$$

$$\omega_{r_1}^2 [F] = 0 \quad (\text{A4.12})$$

$$\begin{aligned} \omega_{r_1}^2 [G] = & \frac{G_0'}{M} \left\{ 4 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \text{sen}(\zeta a) \right]^2 + \right. \\ & 8 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \text{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{2}{\sqrt{2}} K_2' \text{sen}(\zeta a) \right] + \\ & \left. 8 \text{sen}^2(\zeta a) \left[\left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' + K_2'\right)^2 + \left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1'\right)^2 - 2 \left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' + K_2'\right) \left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1'\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A4.13})$$

$$\omega_{r_2}^2 [V] = \frac{4}{M} \left[\frac{2}{3} V_1'' + \frac{4}{3} \frac{V_1'}{R_1} + 2 \frac{V_2'}{R_2} \right] \text{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \quad (\text{A4.14})$$

$$\omega_{r_2}^2 [F] = 0 \quad (\text{A4.15})$$

$$\begin{aligned} \omega_{r_2}^2 [G] = & \frac{G_0'}{M} \left\{ 4 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \text{sen}(\zeta a) \right]^2 + \right. \\ & 8 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \text{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \text{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{3\sqrt{6}} K_1' \text{sen}(\zeta a) \right] + \\ & \left. 32 \text{sen}^2(\zeta a) \left(\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1'\right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{A4.16})$$

$$\vec{k} \propto [111]$$

Para $\vec{k} = \zeta [111]$, con $0 \leq \zeta \leq 2\pi/a$:

$$\omega_L^2[V] = \frac{4}{M} \left\{ V_1'' \operatorname{sen}^2\left(\frac{3\zeta a}{4}\right) + \left[\frac{V_1''}{3} + \frac{8}{3} \frac{V_1'}{R_1} \right] \operatorname{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{4}\right) + \left[V_2'' + 2 \frac{V_2'}{R_2} \right] \operatorname{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right\} \quad (\text{A4.17})$$

$$\omega_L^2[F] = \frac{3F_0''}{M} \left[\frac{2}{\sqrt{3}} \Phi_1' \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 \Phi_2' \operatorname{sen}(\zeta a) + \frac{2}{\sqrt{3}} \Phi_1' \operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) \right]^2 \quad (\text{A4.18})$$

$$\begin{aligned} \omega_L^2[G] = & \frac{G_0'}{M} \left\{ -\frac{2}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1' \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 + \right. \\ & \left. \frac{16}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 - \right. \\ & \left. \frac{8}{3} \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1' \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] + \right. \\ & 8 \left[2 K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) + \frac{2}{\sqrt{3}} K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] + \\ & 24 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right]^2 + 4 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) - 3 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right]^2 + \\ & 2 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) + 2 K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 + \\ & 8 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right] \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) + 2 K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right] + \\ & \left. 16 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right] \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) - 3 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right] \right\} \quad (\text{A4.19}) \end{aligned}$$

$$\omega_T^2 [V] = \frac{4}{M} \left\{ \frac{V_1'}{R_1} \operatorname{sen}^2\left(\frac{3\zeta a}{4}\right) + \frac{3V_1'}{R_1} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{4}\right) + \left[V_2'' + 2 \frac{V_2'}{R_2} \right] \operatorname{sen}^2\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right\} \quad (\text{A4.20})$$

$$\omega_T^2 [F] = 0 \quad (\text{A4.21})$$

$$\begin{aligned} \omega_T^2 [G] = & \frac{G_0'}{M} \left\{ 4 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 + \right. \\ & 8 \left[\frac{8}{\sqrt{3}} K_1 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + 2 K_2 \operatorname{sen}(\zeta a) \right] \left[\frac{8}{9} K_1' \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) + \frac{2}{\sqrt{3}} K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right] + \\ & 6 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right]^2 + 4 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) - 3 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right]^2 + \\ & 2 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) + 2 K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right]^2 - \\ & 4 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right] \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) + 2 K_2' \operatorname{sen}(\zeta a) \right] - \\ & \left. 8 \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right] \left[\frac{2}{3\sqrt{3}} K_1' \left(\operatorname{sen}\left(\frac{3\zeta a}{2}\right) - 3 \operatorname{sen}\left(\frac{\zeta a}{2}\right) \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A4.22})$$

Apéndice 5

Correcciones a los potenciales de la literatura utilizados

Los parámetros de la interacción de pares dada por Calder y Bacon en [131] deben ser modificados para lograr una unión suave entre el potencial de FS [11] y el de Born-Mayer que utilizan para distancias menores que las de primeros vecinos. Utilizando los parámetros de [11, 131] se obtiene una discontinuidad en la interacción de pares. De hecho, en [131] CB modificaron el potencial de FS [151]. En este trabajo utilizamos $V_0 = 7250$ y $\gamma = -11.1$ para el potencial de Born-Mayer en lugar de los valores reportados en [131] y no modificamos la parte de potencial de FS.

El potencial de HVC [80] utilizado fue modificado para introducir un corte de las interacciones continuo hasta la derivada segunda. Siendo f la interacción de pares $V(R_{ij})$, la densidad electrónica $V(R_{ij})$ o la ecuación de Rose, ec.(3.36), hemos utilizado para la función corregida f_{suave}

$$f_{suave} = FC [f(x) - f(x_c)]$$

con FC una función de corte propuesta en [12]. FC tiene primeras y segundas derivadas nulas en el punto de empalme x_m y en el punto de corte x_c es continua e igual a 0 para $x > x_c$ e igual a 1 para $x < x_m$. Los valores de x_c y x_m utilizados aquí son mayores que la distancia de los segundos vecinos: $x_c = 1.4584$ y $x_m = 1.2$, en unidades de R_{1e} . Debido a ello, las propiedades de equilibrio no son afectadas por esta modificación.

El potencial JO utilizado difiere del dado por Guellil y Adams [22] en el valor del exponente β de la función de densidad electrónica. Esto se debe a que el valor reportado en [22] no ajusta exactamente el módulo de volumen del Fe. En este trabajo se utilizó $\beta = 0.38188$ en vez de $\beta = (1/8)^{1/2} = 0.35355$.

Referencias

1. " *Atomic Defects in Metals*", serie Landolt-Börnstein, Vol.III/25, editado por H. Ullmaier, Springer-Verlag, Berlin, 1991
2. R. W. Balluffi, MRS Bulletin, pág. 23, Feb. 1991
3. J. Askill, phys.stat.solidi (a) **8**, 587 (1971)
4. J. N. Mundy, C. W. Tse y W. D. McFall, Phys. Rev. B **13**, 2349 (1976)
5. J. N. Mundy, H. A. Hoff, J. Pelleg, S. J. Rothman, L. J. Nowicki y F. A. Schmidt, Phys. Rev. B **24**, 658 (1981)
6. H. Schultz, Mater.Sci. and Eng. **A141**, 149, (1991)
7. W. Schilling, P. Ehrhart y K. Sonnenberg en "*Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*", editado por M.T. Robinson y F.W. Young (Proc. of Intern. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, 1975), pág. 470.
8. A. Seeger en "*Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*", editado por M.T. Robinson y F.W. Young (Proc. of Intern. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, 1975), pág. 493.
9. A. Seeger, phys.sat.sol. (a) **167**, 289 (1998)
10. M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys.Rev.B **29**, 6443 (1984)
11. M.W. Finnis, J. E. Sinclair, Philos.Mag.A **50**, 45 (1984) y errata en **53**, 161 (1986)
12. M. I. Baskes, J. S. Nelson, A. F. Wright, Phys.Rev.B **40**, 6085 (1989)
13. A. E. Carlsson, Phys.Rev.B **44**, 6590 (1991)
14. M. I. Baskes, Phys.Rev.B **46**, 2727 (1992)
15. R. Pasianot, D. Farkas, E. J. Savino, Phys.Rev.B **43**, 6952 (1991) y errata en **47**, 4149 (1993)
16. H. Jacques, K. H. Robrock, J. Physique C **42**, 723 (1981)
17. H. Tanimoto, H. Mizubayashi, R. Masuda, S. Okuda, T. Iwata, H. Takeshita y H. Naramoto, phys.stat.sol.(a) **132**, 353 (1992)
18. R. A. Johnson, Phys.Rev. **134(5A)**, 1329 (1964)

19. J. M. Harder, D. J. Bacon, *Philos.Mag.A* **54**, 651 (1986)
20. G. J. Ackland, R. Thetford, *Philos.Mag.A* **56**, 15 (1987)
21. R. Rebonato, J.Q. Broughton, *Philos.Mag.Lett.* **55**, 225 (1987)
22. A.M. Guellil, J.B. Adams, *J. Mater. Res.* **7**, 639 (1992)
23. O. Madelung, *"Introduction to Solid-State Theory"*, Springer-Verlag, Berlin, 1981
24. J. H. Ziman, *"Electrons and Phonons"*, Oxford University Press, Oxford, 1960
25. N. W. Ashcroft y N. D. Mermin *"Solid State Physics"*, Holt-Saundersn International Editions, Japón, 1981.
26. W. A. Harrison, *"Pseudopotentials in the Theory of Metals"*, New York: Benjamin, 1966
27. R. A. Johnson, *J. Phys. F: Metal. Phys.* **3**, 295 (1973)
28. A.E. Carlsson, *"Beyond Pair Potentials in Elemental Transition Metals and Semiconductors"*, *Solid State Physics* **43**, 1 (1990)
29. V. Vitek, *Mater. Res. Soc. Bulletin*, Feb. 1996, págs. 20-23
30. M. Born y K. Huang, *"Dynamical Theory of Crystal Lattices"* (Oxford,Clarendon Press, 1956)
31. V.K. Tewary, *Adv. Phys.* **22**, 757 (1973)
32. E. J. Savino, D. Farkas, *Philos. Mag. A* **58**, 227 (1988)
33. A. M. Monti, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1982.
34. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
35. M. J. Stott y E. Zaremba, *Phys. Rev. B* **22**, 1564 (1980)
36. M.J. Puska, R. M. Nieminen, y M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **24**, 3037 (1981)
37. K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, y M.J. Puska, *Phys. Rev. B* **35**, 7423 (1987)
38. C.C. Matthai, P.J. Grout y N. H. March, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 317 (1981)
39. J. D. Eshelby, *Solid State Physics* **3**, 79 (1956)
40. H. Kanzaki, *J.Phys.Chem.Solids* **2**, 24 (1957)

41. C.P. Flynn, "*Point Defects and Diffusion*", Clarendon Press, Oxford, 1972
42. J. P. Hirth , J. Lothe, "*Theory of Dislocations*" 2da ed. Wiley & Sons, 1982
43. G. Leibfried, N. Breuer, "*Point Defects in Metals I*", Springer Tracts in Modern Phys. (Springer Verlag, Berlin, 1978)
44. A. W. Cochardt, G. S. Schoeck y H. Wiedersich, *Acta Metall.* **3**, 533 (1955)
45. D. W. Heermann, "*Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*", Springer Verlag, 2nd ed., 1990
46. G. E. Murch en "*Diffusion in Crystalline Solids*", editado por G. E. Murch y A. S. Nowick, New York, Academic Press, 1984, pág. 379
47. M. Norgett, R. Perrin, y E. J. Savino, *J. Phys. F* **2**, L73 (1972)
48. R. Fletcher, C. M. Reeves, *Comput. J.* **7**, 149, (1964)
49. H.R. Schöber, K.W. Ingle, *J.Phys.F* **10**, 575 (1980)
50. P.H. Dederichs, R. Zeller y K. Schroeder, "*Point Defects in Metals II: Dynamical Properties and Diffusion Controlled Reactions*", Springer Tracts in Modern Physics, vol. 87, 1980
51. A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 549 (1905)
52. J. R. Manning, "*Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*", editado por D. Van Nostrand Company, New jersey, 1968
53. F. Dymant, R. H. Tendler, A. Marajofsky, "*Defectos y Difusión en Metales, Compuestos Iónicos y Óxidos*", publicación de la CNEA para el Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales, Buenos Aires, 1987
54. Y. Adda y J. Philibert, "*La Diffussion dans les Solides*", Presses Universitaires de France, Paris, VI ed., 1966
55. C. A. Wert y C. Zener, *Phys. Rev.* **76**, 1169 (1949)
56. G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 121 (1957)
57. L. D. Landau y E. M. Lifshitz, "*Física Estadística*", Editorial Reverté, Barcelona, 1975
58. S. A. Rice, *Phys, Rev.* **112**, 804 (1958)
59. O. P. Manley y S. A. Rice, *Phys. Rev.* **117**, 632 (1960)

60. C. P. Flynn, Phys. Rev. **171**, 682 (1968)
61. H. Schultz, Scr. Metall. **8** , 721 (1974)
62. B. S. Bokshtein, "*Difusión en metales*", editorial Mir, Moscú, 1980
63. R. D. Hatcher, R. Zeller, y P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **19**, 5083 (1979)
64. S. Ishioka , H. Nakajima, y M. Koiwa, Philos. Mag. A **55**, 359 (1987)
65. B. S. Bokshtein, S. Z. Bokshtein y A. A. Zhukhovitskii, "*Thermodynamics and Kinetics of Diffusion in Solids*", (New Delhi, Oxonian Press, 1985)
66. J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, Phys.Rev.B, **29**, 2963 (1984)
67. G. W Ackland, G. Tichy, V. Vitek y M. W. Finnis, Philos. Mag.A **56**, 735 (1987)
68. "*Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*", ed. por H. Okamoto, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, The Materials Information Society, 1993
69. H. J. van Rijn, H. L. Alberts, J. Phys. F **13** , 1559 (1983)
70. K. W. Katahara, M. Nimalendran, M. H. Manghnani y E. S. Fisher, J.Phys.F: Metal Phys. **9**, 2167 (1979)
71. L. De Schepper, D. Segers, L. Dorinkens-Vanpraet, M. Dorinkens, G. Knuyt, L. M. Stals, y P. Moser, Phys. Rev. B **27**, 5257 (1983)
72. D. J. Dever, J. Appl. Phys. **43**, 3293 (1972)
73. F.H. Featherston y J.R Neighbours, Phys. Rev. **130**(4), 1324 (1963)
74. C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*", 5ta ed., J. Wiley & Sons Inc., 1976
75. K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. E. Schaefer y A. Seeger , Philos. Mag. A **40**, 701 (1979)
76. G. Simmons, H. Wang, "*Single Crystals Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handobook*", 2da ed. (MIT Press, Ca., Mass, 1971)
77. F. H. Featherston y J. R Neighbours, Phys. Rev. **130**(4), 1324 (1963)
78. G. D. Loper, L. C. Smedskjaer, M. K. Chason y R. W. Siegel, "*Positron Annihilation*", editado por. P.C. Jain, R.M. Singru y K.P. Gopinathan, 1985, World Scientific. Publ. Co., Singapore, pág 461.

79. G. Simonelli, R. Pasianot, E.J. Savino, "*Materials Theory and Modelling*", MRS Vol. 291 (Materials Research Society Meeting Proceedings, Boston (1992)), pág. 567
80. R. J. Harrison, A. F. Voter, S. P. Chen, "*Atomistic Simulation of Materials*", editado por V. Vitek y D. J. Srolovitz (Plenum, N.Y., 1989), pág. 219.
81. G. Simonelli, R. Pasianot, E. J. Savino, Phys.Rev.B **55**, 5570 (1997)
82. V. J. Minkiewicz, G. Shirane, R. Nathans, Phys.Rev. **162**, 528 (1967)
83. A. D. B. Woods y S. H. Chen, Solid State Commun. **2**, 233 (1964)
84. H. B. Møller, A. R. Mackintosh, en "*Inelastic Scattering of Neutrons*" (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965)
85. M. S. Daw, R. D. Hatcher, Solid State Commun. **56**, 697 (1985)
86. C. Herzig, Defect and Diffusion Forum **95/98**, 203 (1993)
87. K. M. Ho, C. L. Fu, y B. N. Harmon, Phys. Rev. B **28**, 6687 (1983)
88. S. M. Foiles, Phys.Rev.B **48**, 4287 (1993)
89. J. B. Adams, S. M. Foiles, Phys.Rev.B **41**, 3316 (1990)
90. F. Cleri, V. Rosato, Phys.Rev.B **48**, 22 (1993)
91. G. Simonelli, R. Pasianot, E. J. Savino, Phys.Rev.B **50**, 727 (1994)
92. P. Ehrhart, K. H. Robrock, y H. R. Schöber, en "*Physics of Radiation Effects in Crystals*", ed. por R. A. Johnson y A. N. Orlov, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1986
93. P. Ehrhart, J. Nucl. Mater. **69/70**, 200 (1978)
94. Y. Otha , M. W. Finnis, D. G. Pettifor y A. P. Sutton, J. Phys. F **17**, L273 (1987)
95. W. Maysenhölder Philos. Mag. A, **53**, 783 (1986)
96. K. M. Miller and P. T. Heald, phys.sat.sol. (b) **67**, 568 (1975)
97. K. Nishioka, T. Takai, K.Hata, Philos. Mag.A **65**, 227 (1992)
98. M. Marchese, G. Jacucci, y C. P. Flynn, Philos. Mag. Lett. **57**, 25 (1988)
99. A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kaupilla, y P. Moser, Phys. Rev. B **25**, 762 (1982)

100. I. A. Schwirtlich, H. Schulz, *Philos. Mag. A* **42**, 601 (1980)
101. J. Johansson, A. Vehanen, J. Yli-Kaupilla, y P. Hautojärvi, *Rad. Eff. Lett.* **58**, 31 (1981)
102. *"Positrons in Solids"*, Topics in Current Phys., ed. por P. Hautojärvi, Springer Verlag, 1979
103. H. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, y J. Diehl, *Scr. Metall* **11**, 803 (1977)
104. G. J. Ackland, D. J. Bacon, A. F. Calder, y T. Harry, *Philos. Mag. A* **75**, 713 (1997)
105. Yu. N. Osetsky, A. Serra, *Defect and Diffusion Forum* **143/147**, 155 (1997)
106. M. Suezawa, H. Kimura, *Philos. Mag.* **28**, 901 (1973)
107. R. Rebonato, D. O. Welch, R. D. Hatcher, y J. C. Bilello, *Philos. Mag. A* **56**, 735 (1987)
108. J. R. Fernández, A. M. Monti, R. C. Pasianot, *Anales AFA* 1997
109. K. Maier, H. Mehrer, y G. Rein, *Z. Metallkde.* **70**, 271 (1979)
110. G. Hettich, H. Mehrer, K. Maier, *Scripta Metall.* **11**, 795 (1977)
111. L. Ruch, D. R. Sain, H. L. Yeh, y L. A. Grifalco, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 649 (1976)
112. L. De Schepper, G. Knuyt, y L. M. Stals, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 171 (1983)
113. J. Geise, C. Herzig, *Z. Metallkde.* **78**, 291 (1987)
114. Y. Iijima, K. Kimura, y K. Hirano, *Acta metall.* **36**, 2811 (1988)
115. H. Mehrer y M. Lübbehusen, *Defect and Diff. For.* **66/69**, 591 (1989)
116. M. Lübbehusen y H. Mehrer, *Acta Met. et Mat.* **38**, 283 (1990)
117. *"Handbook of Thermophysical Properties of Solids"*, eds.: A. Goldsmith y T. E. Waterman, Hirsdom Macmillan Company, N. York, 1961
118. R. W. Siegel, J. N. Mundy y L. C. Smedskjaer, *Mater. Sci. Forum*, **15/18**, 451 (1987)
119. A. Seeger, *Ultra-High Purity Base Metals*, ed. por K. Abiko, K. Hirokawa y S. Takaki, The Japan Institute of Metals, 27 (1994)
120. I. A. Schwirtlich, H. Schultz, *Philos. Mag. A* **42**, 601 (1980)
121. J. Y. Park, H. C. Huang, R. W. Siegel, y R. W. Balluffi, *Philos. Mag. A* **48**, 397 (1983)
122. J. R. Fernandez, A. M. Monti, R. C. Pasianot, *Journal of Nuclear Materials*, **229**, 1 (1995)

123. C. Zener, "*Imperfections in Nearly Perfect Crystals*", ed. W. Shockley, J. H. Hollomon y F. Seitz (Willey, New York, 1952)
124. H. B. Huntington, M. D. Feit y D. Lortz, *Crystal Lattice Defects* **1**, 193 (1970)
125. A. J. Fendrik, A. M. Monti, E. J. Savino, *phys. stat. sol. (b)* **113**, 709 (1982)
126. G. Simonelli, R. Pasianot, E. J. Savino, enviado al *Journal of Nuclear Materials*, 1998
127. W. Chambron, J. Verdone, y P. Moser en "*Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*", editado por M.T. Robinson y F.W. Young (Proc. of Intern. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, 1975), pág.261
128. P. Ehrhart, en "*Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*", editado por M.T. Robinson y F.W. Young (Proc. of Intern. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, 1975) pág.302
129. Yu. N. Osetsky, M. Victoria, A. Serra, S. I. Golubov, V. Priego, *Journal of Nuclear Materials* **251**, 34 (1997)
130. V. Hivert, R. Pichon, R.H. Bilge, P. Bichon, J. Verdone, D. Dautreppe y P. Moser, *J.Phys.Chem.Solids* **31**, 1843 (1970)
131. A. F. Calder, D. J. Bacon, *Journal of Nuclear Materials* **207**, 25 (1993)
132. B. D. Wirth, G. R. Odette, D. Maroudas, G. E. Lucas, *Journal of Nuclear Materials* **244**, 185 (1997)
133. L. D. Landau y E. M. Lifshitz, "*Mecánica Cuántica (Teoría No-Relativista)*", Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1967
134. G. Simonelli, R. Pasianot, E. J. Savino, *phys.stat.sol. (b)*, **191**, 249 (1995)
135. R. A. Johnson y D.J. Oh, *J.Mater.Res.* **4**, 1195 (1989)
136. S. Okuda en "*Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*", editado por M.T. Robinson y F.W. Young (Proc. of Intern. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, 1975) pág. 361.
137. H. Tanimoto, H. Mizubayashi, R. Masuda, S. Okuda, Y. Tagishi, *phys.stat.sol.(a)* **129**, 343 (1992)
138. F. Maury, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Moser y Y. Loreaux, *J.Phys. F: Met. Phys* **15**, 1465 (1985)
139. E. J. Savino, A. M. Monti, *phys.stat.sol.(b)* **121**, 513 (1984)

140. H. E. Schaefer, D. Butteweg, W. Dander en "*Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*", editado por M.T. Robinson y F.W. Young (Proc. of Intern. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, 1975) pág. 459.
141. H. Kugler, I. A. Schwirlich, S. Takaki, U. Ziebart, H. Schultz en "*Point Defects and Defect Interactions in Metals*", Proc. of Yamada Conf., University of Tokio Press, 1982.
142. H. Mizubayashi, S. Okuda, phys.stat.sol.(a) **29**, K35 (1975)
143. K. Petersen, Philos. Mag. **36** (1977), 385
144. H. Mizubayashi, S.Okuda, Rad. Effects **33**, 221 (1977)
145. R. Thetford, "*Many Atom Interactions in Solids*", Springer Proceedings in Physics, Vol. 48, editores: R. M. Nieminen, M. J. Puska, M. J. Manninen, Springer Verlag, Berlin, 1990
146. W. Xu, J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **54**, 6941 (1996)
147. R. E. Stoller, G. R. Odette, B. D. Wirth, Journal of Nuclear Materials **251**, 49 (1997)
148. Yu. N. Osetsky, A. G. Mikhin, A. Serra, Philos. Mag. A **72**, 361 (1995)
149. B. J. Jesson, M. Foley y P. A. Madden, Phys. Rev. B **55**, 4941 (1997)
150. J. R. Fernández, Tesis Doctoral, FAMAF, U. N. Córdoba, 1994
151. A. F. Calder, comunicación privada