

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

*Simulación mediante dinámica molecular de
óxidos metálicos en materiales refractarios.*

Tesis Doctoral presentada por
Miguel Ángel San Miguel Barrera
Sevilla, 26 Febrero 1998

1048709

Dpto de Química Física
Facultad de Química

20 de marzo de 1998

4 de Mayo de 1998
Dpto de Química Física

X/674

Tesis Doctoral
en Ciencias Químicas
(Química Física)

85

6

02 MAR. 1998

Fdo. Miguel Ángel San Miguel Barrera

Directores

D. Javier Fernández Sanz
Profesor Titular de
Química Física de la
Universidad de Sevilla

D. José Antonio Odriozola Gordon
Catedrático de Química Inorgánica
de la Universidad de Sevilla



ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO II. MÉTODO DE DINÁMICA MOLECULAR

1. FUNDAMENTOS	2
1.1. Ecuaciones del movimiento	2
1.2. Métodos de integración	6
1.3. Etapas de la simulación	8
1.4. Condiciones periódicas	9
1.5. Tablas de potenciales y fuerzas	12
1.6. Listas de vecinos	14
2. POTENCIALES INTERATÓMICOS	15
2.1. Potencial de corto alcance	15
2.2. Potencial de largo rango	21
3. ANÁLISIS DE PROPIEDADES	25
3.1. Temperatura	26
3.2. Presión	27
3.3. Funciones de correlación	28
3.4. Propiedades estructurales	30
3.4.1. <i>Funciones de distribución de pares</i>	30
3.4.2. <i>Factores de estructura estáticos</i>	32
3.5. Propiedades dinámicas	37
3.5.1. <i>Funciones de correlación de van Hove</i>	37
3.5.2. <i>Factores de estructura dinámicos</i>	39
3.5.3. <i>Coefficientes de difusión</i>	40
3.5.4. <i>Espectro de potencia</i>	45
3.6. Estudio de superficies	46
4. CÓDIGO DE DINÁMICA MOLECULAR: SIMULA	51
5. REFERENCIAS	53

CAPÍTULO III. ESTRUCTURA DE ÓXIDOS

1. CORINDÓN	2
1.1. Descripción general	2
1.2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3
1.2.1. <i>Ionicidad</i>	3
1.2.2. <i>Potenciales de interacción</i>	4
1.2.3. <i>Estructura</i>	8
1.2.4. <i>Superficies</i>	14
1.3. Cr_2O_3	22
1.3.1. <i>Ionicidad</i>	22
1.3.2. <i>Potenciales de interacción</i>	23
1.3.3. <i>Estructura</i>	24
1.3.4. <i>Superficies</i>	30
2. ÓXIDO DE LANTANO	39
2.1. Introducción	39
2.2. $\text{A-La}_2\text{O}_3$	40
2.3. $\text{C-La}_2\text{O}_3$	48
3. PEROVSKITAS	50
3.1. Descripción general	50
3.2. LaAlO_3	52
3.2.1. <i>Introducción</i>	52
3.2.2. <i>Potenciales de interacción</i>	53
3.2.3. <i>Estructura</i>	57
3.2.4. <i>Superficie</i>	59
3.3. LaCrO_3	70
3.3.1. <i>Introducción</i>	70
3.3.2. <i>Potenciales de interacción</i>	70
3.3.3. <i>Simulaciones de la estructura cúbica</i>	71
3.3.4. <i>Simulaciones de la estructura ortorrómbica</i>	75
4. REFERENCIAS	78

CAPÍTULO IV. PROCESOS SUPERFICIALES A ALTAS TEMPERATURAS

1. INTRODUCCIÓN	2
2. CALENTAMIENTO DE SUPERFICIES	2
2.1. Introducción	2
2.2. α -Cr ₂ O ₃ (0001)	4
2.2.1. <i>Detalles computacionales</i>	4
2.2.2. <i>Resultados y discusión</i>	6
2.3. α -Al ₂ O ₃ (0001)	19
3. DEFECTOS SUPERFICIALES	22
3.1. Introducción	22
3.2. Modelos de superficies con defectos	23
3.3. Esquema de las simulaciones	25
3.4. Estabilidad térmica	27
3.5. Difusión a 900° C	30
3.6. Fusión de sistemas con superficies defectuosas	38
4. ADICIÓN DE ELEMENTOS REACTIVOS. LÍMITES DE GRANO	40
4.1. Introducción	40
4.2. Detalles de las simulaciones	40
4.3. Resultados y discusión	41
4.4. Conclusiones	45
5. MACROPARTÍCULAS	46
5.1. Introducción	46
5.2. α -Al ₂ O ₃	46
5.3. α -Cr ₂ O ₃	52
5.4. Conclusiones	57
6. REFERENCIAS	58

CAPÍTULO V. ÓXIDO DE ALUMINIO LÍQUIDO

1. INTRODUCCIÓN	2
2. MÉTODO DE SIMULACIÓN	4
2.1. Detalles computacionales	4
2.2. Obtención del estado fundido	4
2.3. Potenciales de interacción	6
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	6
3.1. Funciones de distribución radial	6
3.2. Números de coordinación	8
3.3. Modelo estructural	13
3.4. Factores de estructura	18
4. CONCLUSIONES	20
5. REFERENCIAS	21

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES FINALES

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Capítulo I. Introducción

Desde la antigüedad el hombre ha sentido atracción por piedras preciosas y minerales constituidos por óxidos metálicos, al mismo tiempo que ha luchado contra los procesos de corrosión que dan lugar a la aparición de óxidos que deterioran los materiales metálicos. En la actualidad, los óxidos metálicos constituyen uno de los grandes campos de estudio de la Ciencia de Superficies, ya que debido a sus variadas propiedades electrónicas se pueden emplear en aplicaciones tecnológicas muy diversas.

Las propiedades particulares de los aceros austeníticos hace de éstos los más aptos en la aplicación a aleaciones con carácter refractario. El sometimiento de un acero a un proceso de calentamiento a altas temperaturas, va conduciendo a lo largo del tiempo a la aparición de una variada gama de óxidos simples y complejos debido a la difusión de aniones O^{2-} procedentes del oxígeno atmosférico y a la difusión catiónica de iones metálicos presentes en la matriz del acero. La capacidad para resistir altas temperaturas viene determinada por la formación de una capa protectora de óxidos metálicos, generalmente de Cr_2O_3 , en la superficie del material que impide una posterior y progresiva oxidación del resto de la aleación [1-12].

Desde hace mucho tiempo, es sabido que la adición superficial o por microaleado de pequeñas cantidades de elementos reactivos como lantano, cerio, hafnio, itrio, etc. permite incrementar considerablemente el rango de temperatura en el que la aleación es resistente a la temperatura. A este efecto se le conoce desde el primer momento como R.E.E. (*Reactive Element Effect*) o efecto del elemento reactivo. En este punto, los procesos de formación de nuevos óxidos son aún más complejos y aunque no han sido escasos los intentos de explicación del fenómeno, no se dispone aún de una teoría adecuada capaz de interpretarlo [13-26].

Desde hace unos años, el Grupo de Química de Superficies y Catálisis que dirige el Profesor D. José Antonio Odriozola Gordon y el Departamento de Investigación y Desarrollo dirigido por D. Jaime Botella Arboledas en Acerinox, S.A., han llevado a cabo importantes investigaciones en torno al efecto R.E.E., entre las que

destaca el desarrollo y la patente de un método novedoso en la aplicación de los elementos reactivos sobre la superficie de aceros inoxidable.

De su larga experiencia en este campo, así como de otros resultados obtenidos por otros autores y publicados en la bibliografía, podrían escribirse muchas páginas y de hecho han constituido fuente de estudio para muchos otros trabajos, sin embargo ahora, sólo nos gustaría destacar como punto de partida las siguientes conclusiones bien establecidas:

1. Los mejores recubrimientos superficiales con elementos reactivos se obtienen cuando se genera antes, sobre las probetas a ensayar, una fina capa de Cr_2O_3 mediante un tratamiento térmico de $900^\circ\text{C} / 2$ minutos.
2. El comportamiento de las diferentes probetas frente a los tratamientos térmicos a 900°C siempre sigue inicialmente, y durante un tiempo que depende del tipo de protección superficial ensayada, una cinética parabólica de tipo protectora que se ajusta a una ecuación del tipo $(W/S)=K*t^{1/2}$, (donde W/S es la ganancia de peso por unidad de superficie, t es el tiempo y K una constante para la que no existe una formulación teórica única). Más tarde se produce un punto de ruptura o *breakpoint* en el que la cinética pasa a ser lineal, $(W/S)=K*t$, posiblemente debido a la aparición de nódulos destructivos por los que se producen ganancias de oxígeno muy rápidamente y que concluyen en un descascarillado y una vuelta a la cinética parabólica inicial. Este proceso se va repitiendo sucesivamente hasta producirse un importante empobrecimiento en la zona superficial de la matriz de los cationes que difunden para formar las capas de óxidos, a la vez que éstas terminan por perder la coherencia permitiendo la difusión acelerada de oxígeno.
3. Observaciones detalladas de las distintas probetas apuntan a un mecanismo inicial de difusión aniónica (oxígeno atmosférico que penetra en la matriz austenítica difundiendo a través de la capa de eskolaíta), seguido de una difusión catiónica (salida de cationes de la matriz, principalmente los

mayoritarios y los de mayor coeficiente de difusión, hacia la interfase metal/óxido), para volver de nuevo al primer mecanismo. Así se van originando secuencialmente distintas capas de óxidos superficiales cuyas composiciones responden al orden de difusión catiónica, de manera que se observan básicamente una primera capa de Cr_2O_3 que ha engrosado su espesor, un óxido mixto LaCrO_3 de estructura perovskita, y superficialmente otro óxido mixto MnCr_2O_4 .

4. Debido al denso empaquetamiento de la estructura cristalina de la eskolaíta, la difusión en su seno sólo es posible a través de los defectos puntuales, que por otra parte, ha sido establecido que son escasos, y el óxido de cromo presenta una estructura muy próxima a la estequiometría ideal.
5. La estimación de los coeficientes de difusión de las especies iónicas en el seno del cristal y en los límites de grano, indica que en el primer caso son notablemente inferiores que en el segundo, y la adición de elementos reactivos afecta directamente a una reducción de los procesos difusivos en los límites de grano.
6. No existe evidencia alguna respecto a los valores absolutos de los coeficientes de difusión de las especies iónicas en el óxido de cromo, y los valores que se manejan se sitúan entre 10^{-8} y 10^{-20} cm^2/s . Tampoco se ha puesto de manifiesto con claridad si los aniones son más rápidos que los cationes o viceversa.

En los resultados experimentales hemos comprobado que el Cr_2O_3 es el óxido metálico que desempeña el papel más importante en los fenómenos de difusión, ya que se trata de una capa de gran adherencia, y lo suficientemente uniforme y coherente para impedir el trasiego de iones a través de ella en un amplio rango de temperaturas. Además, en condiciones más desfavorables en las que la temperatura se hace lo suficientemente alta (900°C o más), esta fase sirve de soporte o matriz a nuevos óxidos mixtos como MnCr_2O_4 o LaCrO_3 .

Capítulo I. Introducción

La comprensión de estos mecanismos, así como la de otros relacionados, requiere de técnicas de simulación capaces de reproducir muchas propiedades de la materia. Han sido diversos los modos de enfrentarse a estos problemas, y no parece existir un camino único para responder a todas las preguntas.

El estudio de problemas de estado sólido mediante métodos teóricos ha suscitado mucho interés en las últimas décadas. Esto fue motivado por excelentes resultados logrados en aspectos en los que las técnicas experimentales no eran adecuadas, y después ha ido en aumento conforme ordenadores más potentes han ido estando disponibles.

Existen diversas técnicas para tratar problemas de estado sólido. Unas basadas en tratamientos clásicos como la mecánica molecular o los métodos estadísticos, y otras que consideran las contribuciones cuánticas como los cálculos Hartree-Fock localizados o periódicos. Los métodos clásicos permiten el estudio de sistemas más grandes que los cuánticos, ya que hacen uso de aproximaciones mayores.

El objetivo de esta memoria se centra en la obtención de una metodología que permita simular las propiedades estructurales y dinámicas de distintos óxidos metálicos presentes en materiales usados como refractarios. El método de la dinámica molecular es el único que permite estudiar propiedades dinámicas dependientes de la temperatura [27]. Sin embargo, su aplicación al campo de los óxidos metálicos ha sido ciertamente escasa.

Por ello y en primer lugar, se describirán en el capítulo II las bases física y matemática del método y las herramientas técnicas necesarias para abordar los problemas implicados en este tipo de sistemas. Especialmente se insistirá en aquéllas que han sido implementadas en el programa SIMULA con el que se han llevado a cabo las simulaciones.

Capítulo I. Introducción

El capítulo III se centra en el estudio de dos óxidos como son el corindón y el óxido de cromo, los cuales aportan el carácter refractario de algunos materiales. También se describirán las estructuras del óxido de lantano, y los compuestos que resultan de su combinación con los anteriores: LaAlO_3 y LaCrO_3 , cuyo papel es de especial importancia como soporte catalítico en el primer caso, y como inhibidor de la corrosión en el segundo. Se discutirá la calidad de los potenciales disponibles y propondremos el uso de nuevos juegos de potenciales que permitan la simulación de las propiedades estructurales y dinámicas de los mismos.

En el capítulo IV se abordan propiamente algunos procesos superficiales que tienen lugar cuando el corindón y el Cr_2O_3 se someten a altas temperaturas. Se estudia entonces el proceso de difusión que sufre y el papel del óxido de lantano cuando se adiciona.

Por último, el capítulo V se ocupa de la simulación del óxido de aluminio en su estado fundido, cuyas propiedades estructurales se han medido muy recientemente, y por ello constituye un interesante reto en la aplicación de nuestros potenciales.

REFERENCIAS

1. Croll, J.E. y Wallwork, G.R. *Oxidation of Metals*, 1 (1969) 55.
2. Yearian, H.J., Randell, E.C. y Longo, T.A. *Corr.* 12 (1956) 515.
3. Yearian, H.J., Boren, H.E. y Warr, R.E. *Corr.* 12 (1956) 561.
4. Yearian, H.J., Derbyshire, W.D. y Radavich, J.F. *Corr.* 13 (1957) 597.
5. Wood, G.C. *Corr. Sci.* 2, (1962) 173.
6. Giggins, C.S. y Pettit, F.S. *Trans. Met. Soc.*, 245 (1969) 2509.
7. Adams, R.O. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1 (1983) 12.
8. Fernando, L.A. y Zaremski, D.R. *Met. Trans. A*, 19 (1988) 1083.
9. Muvrel, R. *Mat. Sci. Eng.*, A120 (1989) 13.
10. Duh, J.G. y Wang, C.J. *J. Mat. Sci.*, 25 (1990) 2063.

Capítulo I. Introducción

11. Groning, P., Nowak, S. y Schlapbach, L. *Appl. Surf. Sci.* 52 (1991) 333.
12. Quadackers, W.J., Elschner, A., Speier, W. y Nickel, H. *Appl. Surf. Sci.*, 52 (1991) 271.
13. Bennet, M.J., Bellamy, B.A., Knights, C.F., Meadows, N. y Eyre, N.J. *Mat. Sci. Eng.*, 69 (1985) 359.
14. Landkof, M., Levy, A.V., Boone, D.H., Gray, R. y Yaniv, E. *Corr.*, 41(1985) 344.
15. Cotell, C.M., Yurek, G.J., Hussey, R.J., Mitchell, D.F. y Graham, M.J. *J. Electrochem. Soc.*, (1987) 1871.
16. Yurek, G.J., Przybylski, K. y Garratt-Reed, A.J. *J. Electrochem. Soc.*, 134, (1987) 2643.
17. Hou, P.Y. y Stringer, *JMat.Sci.Eng.*, 87 (1987) 295.
18. Hou, P.Y. y Stringer, J. *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1836.
19. Przybylski, K., Garratt-Reed, A.J. y Yurek, G.J. *J.Electrochem.Soc.*, 135 (1988) 509.
20. Polman, E.A., Fransen, T. y Gellings J. *Phys.: Condens. Matter.*, 1 (1989) 4497.
21. Hussey, R.J., Papaiacovou, P., Shen, J., Mitchell, D.F. y Graham, M.J. *Mat. Sci. Eng.*, 120 (1989) 147.
22. Jedlinski, J., Godlewski, K. y Mrowec, S. *Mat. Sci. Eng.*, A121 (1989) 539.
23. Przybylski, K. *Mat. Sci. Eng.*, A121 (1989) 509.
24. Stringer, J. *Mat. Sci. Eng.*, 120 (1989) 129.
25. Srinivasan, V., Goodman, D.E. y Kraus, A.R. *Mat. Sci. Eng.* A121 (1989) 525.
26. Pieraggi, B. y Rapp, R.A. *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2844.
27. Allen M.P. y Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1987.

Capítulo II

**MÉTODO DE
DINÁMICA MOLECULAR**

1. FUNDAMENTOS

1.1. Ecuaciones del movimiento

El estado dinámico de un sistema aislado de N partículas en un instante t viene dado por $6N$ coordenadas: $3N$ correspondientes a las posiciones $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ y $3N$ a los momentos $\{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N\}$.

La método de dinámica molecular fue introducido por Alder y Wainwright (1959) y está basado en la suposición de que el movimiento de las partículas del sistema puede ser descrito en base a la mecánica clásica resolviendo las ecuaciones de Newton. Desde las primeras simulaciones de Alder y Wainwright han sido numerosos los sistemas que han sido abordados mediante esta técnica, y también las modificaciones y extensiones que se han ido proponiendo. Para una revisión más completa del método y sus aplicaciones recomendamos como referencias básicas los libros de Allen y Tildesley (1987) o Hansen y McDonald (1986). Otros textos importantes, pero menos citados en la bibliografía son los trabajos de Haile (1992), Jacobs y col. (1991), o Berendsen y col. (1986).

Para un sistema aislado de N partículas, las ecuaciones de los movimientos traslacionales vienen dadas por:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

donde m_i es la masa y r_i la posición de cada partícula i . F_i es la fuerza neta que actúa sobre la partícula sometida al potencial V en el instante t ,

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

La energía potencial de cualquier sistema puede ser expresada como una serie de términos de interacción de muchos cuerpos según:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i V_i + \sum_{i,j=1}^N V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k=1}^N V(i, j, k) + \dots$$

donde los dos últimos sumatorios se refieren a todos los pares i, j y a todos los tríos i, j, k . En compuestos con alto carácter iónico y con empaquetamiento denso, el último término, así como otros de mayor orden pueden ser omitidos en una primera y buena aproximación. Cuando el sistema presenta un importante carácter covalente, como podría ser el SiO_2 suele bastar con incorporar el término de tres cuerpos para obtener una descripción muy adecuada.

El primer término de la serie representa la auto-interacción de las partículas y es evaluado en el cálculo de la energía electrostática mediante el método de Ewald como se explicará más adelante.

En este trabajo, como tendremos ocasión de comprobar, los sistemas que se analizan tienen un alto grado de ionicidad, por lo que adoptaremos la aproximación de par de tal manera que podemos escribir:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{ij} V_{ij}(\vec{r}_{ij})$$

donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, y la fuerza que actúa sobre la partícula i

$$\vec{F}_i = \sum_j \vec{F}_{ij}$$

donde

$$\vec{F}_{ji} = -\vec{F}_{ij} = -\frac{\partial V_{ij}(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}}$$

Resulta útil separar la energía potencial de cada partícula V en dos términos: uno de corto alcance (V^c) y otro de largo alcance (V^l)

$$V_i = V_i^c + V_i^l$$

donde V_i^l corresponde a la parte coulombica de las interacciones interiónicas, y V_i^c incluye el resto de contribuciones y puede ser representado por muy diversas funciones como se verá más adelante. Por tanto, las fuerzas que experimenta cada partícula vendrán dadas por

$$\vec{F}_i = -\sum_{i \neq j} \frac{\partial V^c}{\partial r_{ij}} + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}^2}$$

Por tanto, dadas las posiciones y los momentos iniciales de las N partículas del sistema, podemos obtener otras posiciones y momentos posteriores como soluciones de las $3N$ ecuaciones diferenciales acopladas de segundo orden:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\sum_{i \neq j} \frac{\partial V^c}{\partial r_{ij}} + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}^2}$$

Otras formulaciones equivalentes, como las basadas en las ecuaciones de Hamilton o de Lagrange, han sido desarrolladas para describir el movimiento de las partículas del sistema, sin embargo, en esta memoria emplearemos la notación de Newton.

La mayoría de las propiedades termodinámicas de un sistema pueden expresarse como promedios estadísticos de funciones dependientes de las posiciones y los momentos de sus componentes. En un estado en equilibrio termodinámico dichos promedios deben ser independientes del tiempo.

Si $\Omega(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ es una función de las $6N$ coordenadas en el espacio de fase, y F es la propiedad termodinámica asociada a ella, entonces

$$F = \left\langle \Omega \left(\overrightarrow{r}^N, \overrightarrow{p}^N \right) \right\rangle$$

donde $\langle \rangle$ indica el promedio estadístico.

La manera más intuitiva de realizar este promedio consiste en evaluar la función Ω a lo largo del tiempo, por lo que puede ser expresado como una integral:

$$\langle \Omega \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \Omega \left[\overrightarrow{r}^N(t), \overrightarrow{p}^N(t) \right] dt .$$

Según los parámetros macroscópicos que definen un sistema termodinámico podemos hablar de diferentes colectivos gobernados por ecuaciones específicas. Implícitamente, el sistema que hemos mencionado hasta ahora se caracteriza por tener un número N de partículas encerradas en un volumen fijo V y aislado, es decir, que no intercambia masa ni energía con el entorno y por lo tanto, tiene una energía total E que es constante. Un sistema de estas características se denomina colectivo microcanónico. Otros colectivos importantes en termodinámica vienen definidos por diferentes parámetros como pueden ser por ejemplo: el isotérmico-isobárico en el que permanecen constantes el número de partículas (N), la temperatura (T) y la presión (P); el gran canónico, con el potencial químico (μ), volumen (V) y temperatura (T) constantes; o el canónico en el que N , V y T son los parámetros que no cambian.

La evaluación de las ecuaciones del movimiento tal como han sido formuladas hasta aquí, son estrictamente válidas para la representación del colectivo microcanónico, el único que consideraremos a lo largo de esta memoria. También han sido propuestos otros esquemas para aplicarlos a otros colectivos. El trabajo de Andersen (1980) sirvió de punto de partida para la extensión a otros casos, y fue especialmente adecuado para el colectivo isotérmico-isobárico. Heyes (1983) resumió los principales esquemas desarrollados para otros colectivos, y comprobó que las propiedades termodinámicas de primer orden eran independientes de los mismos a diferencia de las propiedades de segundo orden. Doan (1988) analizó mediante algunas de las extensiones diferentes sistemas metálicos con defectos y con cierto grado de

desorden, obteniendo destacables resultados muy acordes con los experimentos. Otros ejemplos más recientes son el trabajo de Lill (1994) quien propuso un esquema nuevo para distribuciones con N , T y una fuerza aplicada σ constantes, muy útil en el estudio de deformaciones rápidas de cristales como las transformaciones Martensíticas. Por otra parte, Lo y Palmer (1995) han discutido los algoritmos existentes para simulaciones del gran canónico y han desarrollado uno propio, reproduciendo bien el comportamiento de puntos de coexistencia entre líquido y vapor en fluidos Lennard-Jones.

No obstante, aunque en todos estos desarrollos la formulación matemática del hamiltoniano es correcta, y muchos de los resultados como los citados han sido muy efectivos, tienen el inconveniente de que hacen uso de parámetros cuyos valores son algo arbitrarios. De tal manera que a veces, los resultados pueden estar bastante condicionados y su interpretación física ser poco clara.

1.2. Métodos de integración

Existen varios métodos matemáticos para integrar las ecuaciones del movimiento. cada uno de ellos, con sus ventajas y sus inconvenientes. Aquí sólo expondremos los dos procedimientos que han sido implementados en el programa SIMULA, y por tanto que han sido usados en nuestras simulaciones.

El primer método que describimos es posiblemente uno de los más extendidos, y fue adoptado por Verlet (1967) de quien recibe el nombre. El algoritmo de Verlet resuelve directamente las ecuaciones de segundo orden por un procedimiento numérico que requiere de las posiciones $\vec{r}(t)$ y las aceleraciones $\vec{a}(t)$ en un paso t , y de las posiciones en el paso anterior $\vec{r}(t-dt)$. Podemos desarrollar las series de Taylor para las posiciones de las partículas en un paso posterior y uno previo al instante t , de manera que

$$\begin{aligned}\vec{r}(t+dt) &= \vec{r}(t) + dt\vec{v}(t) + \frac{1}{2}dt^2\vec{a}(t) + \dots \\ \vec{r}(t-dt) &= \vec{r}(t) - dt\vec{v}(t) - \frac{1}{2}dt^2\vec{a}(t) - \dots\end{aligned}$$

Si sumamos ambas expresiones obtenemos la ecuación para avanzar en las posiciones:

$$\vec{r}(t+dt) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-dt) + \vec{a}(t)dt^2.$$

Nótese que no aparecen las velocidades de las partículas, sin embargo éstas son útiles para el cálculo de la energía cinética y pueden ser obtenidas como

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t+dt) - \vec{r}(t-dt)}{2dt}.$$

De esta forma, los valores de las posiciones están sujetos a errores de orden dt^4 , mientras que las velocidades sufren un error dt^2 . Este método es bastante adecuado porque es sencillo de programar, la energía se conserva bien incluso para largos tiempos de simulación y es perfectamente reversible en el tiempo. Sin embargo, como hemos visto, las velocidades no son muy precisas y pueden introducir anomalías a lo largo de las simulaciones.

El algoritmo de Leap-Frog o salto de rana (Hockney, 1970) constituye una mejora de este método proponiendo las ecuaciones de avance en las velocidades y en las posiciones como

$$\begin{aligned}\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}dt\right) &= \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}dt\right) + \vec{a}(t)dt \\ \vec{r}(t+dt) &= \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}dt\right)dt\end{aligned}$$

De esta manera se van guardando las posiciones $\vec{r}(t)$ y aceleraciones $\vec{a}(t)$ actuales junto con las velocidades en la mitad del paso $\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}dt\right)$. Las velocidades en el paso actual se obtienen según

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2}\left(\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}dt\right) + \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}dt\right)\right).$$

de esta técnica para una situación en dos dimensiones. Las partículas de la celda central señalada en tono gris, experimentan las fuerzas entre ellas y con las partículas de las celdas réplica que la rodean.

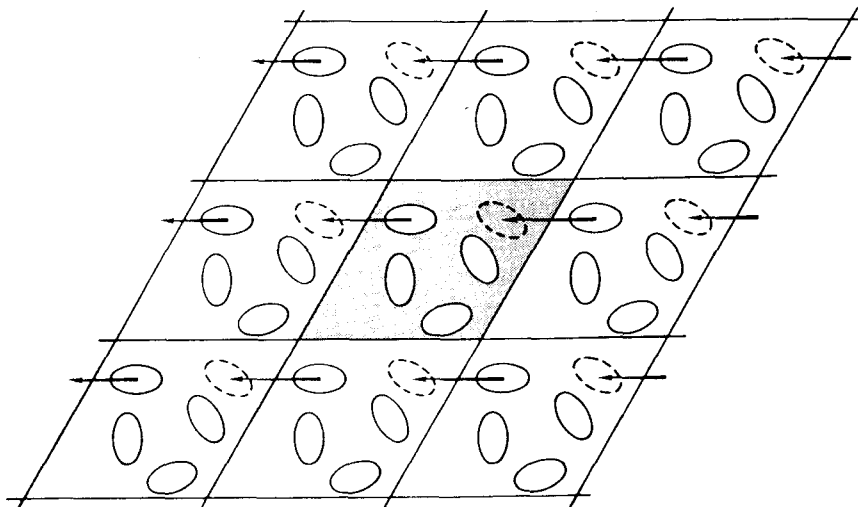


Figura 1. Condiciones periódicas de contorno en dos direcciones.

Sin embargo, hay que tener presente que las condiciones periódicas pueden inhibir fenómenos de largo alcance como tendremos ocasión de ver. Por tanto, dependiendo del tipo de propiedades que queramos estudiar determinaremos el tamaño de la celda computacional. Habitualmente la forma de la caja se escoge cúbica por ser la de mayor simplicidad. Esto siempre es posible para el caso de líquidos y gases. Sin embargo, para algunos sólidos cuyos átomos se empaquetan en redes de Bravais no cúbicas, es preciso hacer uso de cajas de diferente simetría.

Hay varios métodos para la implementación de las condiciones periódicas en las simulaciones. El más extendido y que emplearemos en este trabajo es el método de la imagen mínima. Consideremos una caja computacional de N partículas. Una partícula i interactuará con las $N-1$ partículas restantes de la caja y con todas las partículas de las

celdas vecinas, que por extenderse por todo el espacio se harían infinitas. La convención de la imagen mínima consiste en que centrándonos en cada partícula i podemos considerar una caja de N partículas equivalente a la de referencia con las que interacciona dicha partícula. Esto puede verse gráficamente en el esquema de la figura 1. Así, cada configuración implica la evaluación de $N(N-1)/2$ términos de fuerza.

Para el caso de las caja cúbicas este método se implementa fácilmente mediante las instrucciones:

```
RXIJ = RXIJ - BOXL * ANINT ( RXIJ / BOXL )  
RYIJ = RYIJ - BOXL * ANINT ( RYIJ / BOXL )  
RZIJ = RZIJ - BOXL * ANINT ( RZIJ / BOXL )
```

donde $RXIJ$, $RYIJ$ y $RZIJ$ son las componentes x , y y z de las distancias interatómicas entre las partículas i y j ; $BOXL$ es la dimensión para los lados de la caja cúbica, y $ANINT(x)$ es una función intrínseca en FORTRAN que devuelve el entero de tipo real más próximo a su argumento x . Estas instrucciones se incluyen en un doble bucle en el que para cada partícula i se recorren las $(N-i)$ partículas j .

Cuando nos ocupamos de cajas no cúbicas es preciso reformar las expresiones anteriores, alcanzándose otras cada vez más complicadas dependiendo del número de asimetrías que presente el sistema. Puesto que la evaluación de la función $ANINT(x)$ tiene un coste computacional relativamente alto, resulta más eficiente en las simulaciones escribir conjuntos de instrucciones diferentes para cada tipo de caja, que usar un único conjunto general para todos los sistemas, ya que implicaría la evaluación de funciones redundantes.

En esta memoria se ha abordado el estudio de problemas que hacen uso de cajas cúbicas, cajas hexagonales y macrosistemas en los que se han suprimido todas las condiciones periódicas de contorno. Las cajas hexagonales que se tratarán cumplen que los lados de la caja pueden ser de cualquier dimensión, los ángulos α y β serán iguales y de 90° y γ puede tener cualquier valor. Para estas cajas las expresiones que se han adoptado vienen dadas por

$$\begin{aligned}RXIJ &= RXIJ - BOXLY * COS(\gamma) \\ &\quad * ANINT (RYIJ / BOXLY / SIN(\gamma)) * BOXLX \\ &\quad * ANINT((RXIJ - RYIJ/TAN(\gamma)) / BOXLX) \\ RYIJ &= RYIJ - BOXLY * SIN(\gamma) \\ &\quad * ANINT (RYIJ / BOXLY / SIN(\gamma)) \\ RZIJ &= RZIJ - BOXLZ * ANINT (RZIJ / BOXLZ)\end{aligned}$$

1.5. Tablas de potenciales y fuerzas

Como vimos anteriormente, la evaluación de las fuerzas implica el cálculo de la energía potencial del sistema. En una simulación de dinámica molecular para cada paso de tiempo, se tiene una configuración espacial, y por tanto, para tiempos largos son al menos miles, si no millones, de cálculos de energía potencial y fuerzas los que hay que llevar a cabo. En términos de coste computacional, esto implica más del 90% del tiempo de CPU, de manera que es en esta parte del código en la que se han invertido los esfuerzos más importantes de optimización.

Ya dijimos que podíamos distinguir dos contribuciones en la energía del sistema, una correspondiente al corto rango y otra culómbica, de largo rango. Esta distinción se establece en base a la dependencia del potencial con la distancia que es del tipo: $\frac{1}{r^n}$. Cuando n es grande, el potencial decae rápidamente con r y se habla de potencial de corto rango, mientras que cuando n es pequeño, o incluso vale 1, como en el caso electrostático, el potencial se extiende hasta largas distancias.

La parte de corto alcance viene dada habitualmente por una función analítica más o menos complicada. Una caja computacional de N partículas implicaría N(N-1) interacciones para cada configuración, sin embargo el potencial de corto rango decae a cero muy rápidamente, de manera que si la caja es suficientemente grande, la mayor parte de las interacciones pueden ser despreciadas. Por ello, es habitual definir para

cada sistema una distancia, llamada radio de corte (r_c), de tal manera que sólo serán evaluadas aquellas interacciones que correspondan a pares de partículas que estén a una distancia inferior al radio de corte.

Una forma de evitar el cálculo directo de la función analítica para cada configuración consiste en elaborar al comienzo de la simulación una tabla con los valores de la función para distintas distancias separadas por intervalos pequeños, desde r_{\min} hasta r_c , donde r_{\min} sería una distancia mínima que evitaría el cálculo de la función para distancias extremadamente cortas en las que se provocarían desbordamientos numéricos. Este método fue empleado por Barker y colaboradores por primera vez en 1971.

El cálculo de la distancia entre partículas implica la evaluación de la función SQRT (raíz cuadrada) con el coste computacional que ello supone, sin embargo esto puede evitarse simplemente trabajando con los cuadrados de las distancias ($s = r_{ij}^2$). De esta manera, inicialmente se tabulan los valores de potencial para cuadrados de distancias en lugar de para las propias distancias, y así, durante la simulación, para cada valor de s se extrae el potencial correspondiente por interpolación de los valores tabulados, empleando para ello el algoritmo de Newton-Gregory:

$$v(s) \approx v_k + \xi \delta v_k + \frac{1}{2} \xi (\xi - 1) \delta^2 v_k$$

donde v_k son los valores tabulados del potencial, δv_k son las primeras diferencias ($v_{k+1} - v_k$) y $\delta^2 v_k$ las diferencias segundas ($\delta v_{k+1} - \delta v_k$).

De manera análoga se procede con las contribuciones a las fuerzas de corto rango. Para aquellos valores de s inferiores al cuadrado del radio de corte, r_c^2 , las fuerzas correspondientes se calculan por diferenciación de la expresión para el potencial interpolado.

Puesto que las fuerzas de rango largo debidas a interacciones entre partículas cargadas, se extienden a distancias grandes, el procedimiento del radio de corte presenta

serias dificultades y no es usado, sino que el problema se resuelve de formas más complicadas y de las que hablaremos cuando tratemos los potenciales de largo rango.

1.6. Listas de vecinos

Otra implementación más que supone un ahorro computacional importante en la evaluación del potencial y las fuerzas es el método de las listas de vecinos. Verlet (1967) fue el primer autor que lo empleó y de quien recibe el nombre. La técnica consiste básicamente en considerar un segundo radio de corte r_l , mayor que el primero y construir para cada partícula una lista de todas las partículas que la rodean dentro de r_l . De esta manera, la lista sólo será necesario reconstruirla cuando los desplazamientos de las partículas sean superiores a $r_l - r_c$, y como no es previsible que esto ocurra para cada paso de tiempo, el método resulta especialmente eficiente en aquellos sistemas de reducida movilidad atómica.

En la figura 2 se representa un esquema de la situación. Centrándonos en la partícula 1, al calcular las fuerzas que actúan sobre ella, sólo necesitamos examinar la lista en la que se guardan los índices de las partículas 2, 3, 4, 5 y 6, las cuales se encontraban a una distancia inferior al radio r_l en el paso anterior, y de ellas sólo contribuirán al potencial las partículas 2, 3 y 4, ya que sólo éstas se encuentran a una distancia más corta que el radio de corte r_c .

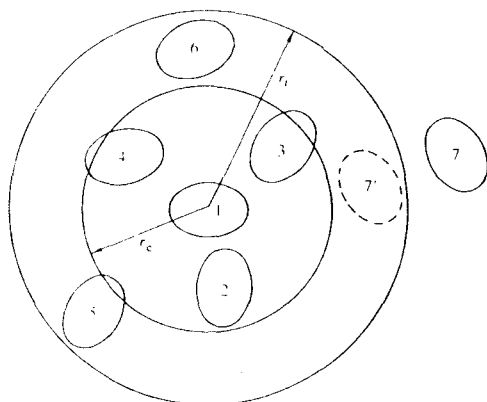


Figura 2. Método de la lista de vecinos de Verlet.

2. POTENCIALES INTERATÓMICOS

Ya explicamos previamente en la sección anterior que la energía potencial puede ser partida en dos contribuciones de naturaleza física bien distinta. Por un lado, cuando los átomos componentes de un sistema tienen asociada una carga efectiva, experimentan fuerzas electrostáticas que se extienden hasta largas distancias y cuya magnitud viene expresada por la ley de Coulomb. Por otra parte, las fuerzas provenientes de efectos como el intercambio o la correlación electrónicos, decaen rápidamente con la distancia y suelen ser incluidos en un potencial de corto rango. En esta sección analizaremos con detalle el significado físico y la forma de determinar cada una de estas contribuciones.

2.1. Potencial de corto alcance

El aspecto que probablemente suscita una mayor controversia en la simulación de materiales, ya sea mediante MM, MC o DM es la elección de un adecuado potencial de interacción de corto rango. Ha habido muchos intentos de sistematizar el modo de obtener estas funciones, sin embargo no se ha alcanzado una posición definitiva y sigue constituyendo un campo de discusión científica.

El estudio de cualquier sistema implica la evaluación de estas funciones un número elevado de veces, de manera que siempre se ha procurado el empleo de potenciales ajustados a formas funcionales relativamente sencillas.

Las interacciones de corto rango tienen su origen en el solapamiento de las nubes electrónicas de los átomos. Las fuerzas resultantes presentan dos componentes: uno repulsivo debido a la impenetrabilidad de las nubes, y otro atractivo de carácter mucho más débil, y que corresponde a las fuerzas de dispersión provocadas por la aparición de momentos dipolares instantáneos e inducidos en los componentes del sistema.

Capítulo II. Método de dinámica molecular

La manera más sencilla de representar al primero es mediante un modelo de esferas duras, en el que el potencial puede tomar sólo dos valores:

$$V(r)=\infty, \quad r<\theta$$

$$V(r)=0, \quad r>\theta$$

donde θ sería la suma de los radios de los átomos (σ_i) que interaccionan.

Un modelo más adecuado se obtiene mediante el potencial de Born (1954):

$$V(r) = \frac{\lambda}{r^n}.$$

Sin embargo, análisis detallados mediante cálculos cuánticos han permitido determinar que la expresión más adecuada a este tipo de fuerzas es la propuesta por Born y Mayer (1932):

$$V(r) = e^{-\frac{r}{r_0}}$$

donde r_0 es un parámetro específico de cada sistema.

No obstante, debido a que la derivada de la última función, así como su propia evaluación resultan más costosos en tiempo de cálculo que las correspondientes al potencial de Born previamente dicho, el uso de éste ha sido el preferido por muchos autores. Además, aunque siendo rigurosos esta adaptación sea más imprecisa, los resultados que se obtienen son muy satisfactorios, especialmente en aquellos sólidos que presentan un importante carácter iónico.

Por otra parte, las componentes atractivas debidas a interacciones dipolo-dipolo inducido varían según r^{-6} , mientras, que las de mayor orden pierden importancia frente a ésta. Por ejemplo, el término dipolo-cuadrupolo varía con r^{-8} , y el correspondiente a cuadrupolo-cuadrupolo con r^{-10} .

En el caso de sistemas cristalinos, los métodos más empleados en la obtención de potenciales de par han consistido básicamente en la elección de alguna de las

funciones matemáticas antes mencionadas, y mediante ajustes a propiedades experimentales del cristal tales como las constantes elásticas o dieléctricas, obtener los parámetros específicos.

Desde que Gordon y Kim establecieron una base matemática para el tratamiento de las fuerzas de corto rango mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) han sido muchos los autores que han pretendido aplicar y extender el método a sistemas cada vez más complicados. Los primeros intentos se centraron en átomos de capas cerradas, y en moléculas. La disponibilidad de ordenadores cada vez más potentes ha permitido el tratamiento de sistemas cada vez más grandes y complicados, de manera que en la última década han sido extraídos potenciales de par de calidad *ab initio* para algunos sistemas sólidos. No obstante, aunque los métodos basados en DFT han sido los más empleados, también los cálculos Hartree-Fock han tenido su importancia al respecto desde que Catlow y Hayns los introdujeran por primera vez. Sin embargo, la principal dificultad con la que se enfrentan estos métodos en su aplicación al estado sólido, hace referencia al problema de muchos cuerpos. Efectivamente, en un empaquetamiento denso resulta difícil recorrer una superficie de energía potencial entre dos especies sin verse afectado el entorno. Por ello, dependiendo de cada sistema, los rangos de distancia para los que son extraídos los potenciales de par suelen ser muy limitados, al mismo tiempo que se discute fuertemente el grado de arbitrariedad asumido en las particiones de las contribuciones a la energía total. En este sentido resulta de interés el trabajo de Recio y col. (1993), los cuales aplicaron su propio método aiPI (ab initio perturbed ion), basado en la teoría de la separabilidad electrónica (TES), a la obtención de potenciales de par en sistemas con estructura NaCl.

La ventaja de los métodos empíricos frente a los teóricos radica en que, con la abundante información experimental disponible, resulta mucho más sencillo extraer potenciales ajustados a ésta, que realizar cálculo químico-cuántico muy costosos. Sin embargo, los potenciales empíricos, al ser obtenidos a partir de propiedades medidas en cristales regulares, no ofrecen garantías al ser en situaciones apartadas del equilibrio, las

cuales, que por otra parte, suelen ser las responsables de la mayoría de las propiedades en las que nos interesamos en las simulaciones.

Entre los trabajos que se han ocupado de proponer potenciales empíricos para óxidos muy iónicos hay que destacar el de Lewis y Catlow (1985). Eligieron un potencial originalmente empleado por Buckingham (1938), en el que aparece un término repulsivo tipo Born-Mayer y otro atractivo tipo Born:

$$V_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6},$$

donde A_{ij} , ρ_{ij} y C_{ij} son los parámetros ajustables para cada par de átomos que interaccionen. Supusieron que los óxidos estudiados eran completamente iónicos, de manera que asignaron cargas formales a sus componentes, e incorporaron la polarizabilidad mediante el modelo de *shell*.

En este modelo (Dick y Overhauser, 1958) se considera cada átomo formado por un *core* que soporta toda la masa y un *shell* sin masa a él ligado mediante un resorte elástico. La carga del ión es repartida entre los dos componentes según se haya establecido en el procedimiento de ajuste del potencial. De esta manera, la posición de cada átomo viene dada por su centro de masas fijado en el *core* igual que ocurre en los modelos rígidos, pero la separación de carga dentro de cada átomo, da origen a nuevas interacciones que reflejan de algún modo la polarizabilidad del sistema.

Aunque este modelo ha sido ampliamente usado en los métodos de mecánica molecular y, más recientemente, ha sido incorporado también a la dinámica molecular (Lindan y Gillan, 1993), presenta la limitación de que no existen criterios claros para establecer la separación de carga entre el *core* y el *shell*, pues el modelo no se corresponde exactamente con ninguna propiedad experimental, y los métodos químico-cuánticos no han establecido relación con magnitud calculable alguna.

El procedimiento de ajuste mediante mínimos cuadrados puede resultar adecuado cuando se dispone de numerosos datos experimentales. Sin embargo, esto no

es frecuente y se precisa de suposiciones adicionales. Por ello, Lewis y Catlow (1985) adoptaron algunas simplificaciones ya propuestas anteriormente en otros trabajos (Catlow, 1977 y Sangster y Stoneham, 1980) y consistentes en que:

- se asume que las interacciones catión-catión son puramente electrostáticas,
- se adopta que la interacción $O^{2-} - O^{2-}$ es la misma para todos los compuestos,
- se considera un único término, de tipo Born-Mayer para las interacciones

$$\text{catión-anión: } V_{+-} = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right).$$

Estas aproximaciones cuyo sentido físico es fácilmente defendible, simplifican de forma notable el método de ajuste de los potenciales, y posteriormente reducen el coste computacional de los cálculos en las simulaciones.

De esta manera, Lewis y Catlow tabularon un gran número de potenciales empíricos para óxidos metálicos binarios con estructuras corindón y NaCl principalmente, y también propusieron otros para óxidos ternarios de tipo espinelas y perovskitas. Desde entonces, todos ellos han sido usados en MM con notables resultados en muchos casos, especialmente en los sistemas binarios, ya que para los ternarios las dificultades en obtenerlos son mayores y también la fiabilidad en el uso de los potenciales es más discutida.

Más recientemente, Bush y colaboradores (1994) derivaron un conjunto de potenciales para un número mayor de óxidos metálicos. El objeto del trabajo fue obtener potenciales transferibles a diferentes sistemas a expensas de perder algo de calidad en la simulación específica de alguno de ellos. También se adoptaron las cargas formales en las contribuciones electrostáticas, y la polarizabilidad fue incluida mediante el modelo de *shell*.

Por otra parte, se ha sugerido para sistemas sólidos el empleo de funciones tipo Pauling en las que existe una dependencia potencial dada por:

$$V(r_{ij}) = \frac{1}{\sigma_i + \sigma_j} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^n$$

donde σ representa a los radios iónicos de cada especie y n un exponente cuyos valores suelen estar entre 9 y 15. Adams y McDonald (1979) propusieron para n un valor de 9 en sistemas fuertemente iónicos.

Evidentemente, este tipo de potenciales presenta la ventaja frente a los anteriores, de que no requiere de un procedimiento de ajuste de la función a propiedades experimentales para obtener algunos parámetros específicos, sino que sólo se necesitan los radios iónicos en función del número de coordinación.

Existen diversas tablas con valores para los radios iónicos y que han sido propuestos por diferentes autores. Las más extendidas corresponden a Pauling (1968), Goldschmidt (Cotton y Wilkinson, 1975), y Shannon y Prewitt (1969). Como puede desprenderse, la elección de los radios iónicos resulta ser una cuestión algo arbitraria, puesto que no existen valores bien definidos para ellos, y además la posibilidad de cambios en los números de coordinación durante los procesos que se estudien dificulta aún más esta elección.

En cuanto a la parte electrostática, en los potenciales tipo Pauling se emplean cargas efectivas en lugar de formales, cuyos valores diferirán más cuanto más carácter covalente presente el sistema. La determinación del grado de ionicidad de un sistema, y por tanto, de cargas efectivas para sus componentes no resulta sencilla. El método más extendido para calcular estas cargas es a partir de las poblaciones de Mülliken (Szabo y Ostlund, 1989). Si bien, dado que la partición es arbitraria, los resultados son dependientes tanto del método mecano-cuántico seguido, como de la calidad de las funciones de base empleadas.

No obstante, y a pesar de esas dificultades, en esta memoria mostraremos cómo superándolas adecuadamente, los potenciales propuestos por Pauling permiten obtener

resultados muy interesantes en la simulación de fenómenos estáticos y dinámicos en óxidos metálicos binarios y ternarios de estructuras cristalinas bien diferentes.

2.2. Potencial de largo rango

La energía electrostática total de un sistema de N partículas viene dada por

$$V^l = \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \sum_{\vec{n}} \frac{Q_i Q_j}{r_{i,j\vec{n}}},$$

donde Q son las cargas efectivas de las partículas, \vec{n} se extiende por todo el espacio a través de las cajas réplicas de la de referencia y la prima sobre el primer sumatorio excluye los términos para $i = j$ cuando $\vec{n} = (0,0,0)$. Con objeto de simplificar la notación se ha adoptado el criterio de excluir el término $4\pi\epsilon_0$ del denominador.

Puesto que \vec{n} se extiende hasta el infinito, es preciso truncar el segundo sumatorio a un número limitado de sumandos, sin embargo la serie es condicionalmente convergente, y dependiendo del número de términos que introdujéramos, los resultados podrían ser muy diferentes (Burrows y Kettle, 1975). Además, definir un radio de corte alrededor de cada partícula daría lugar a esferas que podrían no ser electroneutras, con lo que la situación se complica más.

Ewald (1921) demostró que esta serie puede ser reemplazada por otras dos series rápidamente convergentes, una en el espacio real y otra en el espacio recíproco,

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_{\vec{n}} Q_i Q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{i,j\vec{n}})}{r_{i,j\vec{n}}} \\ &+ \frac{2\pi}{L^3} \sum_{i,j}^N Q_i Q_j \sum_{q \neq 0} \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \\ &- \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N Q_i^2 \end{aligned}$$

donde el primer sumando corresponde al término en el espacio real, el segundo al espacio recíproco y el tercero es un término constante que no contribuye a las fuerzas pero corrige la energía restando la parte correspondiente a $\vec{q}=(0,0,0)$ cuando $i=j$ en el espacio recíproco, y que equivaldría a una energía de interacción ficticia de cada partícula consigo misma. Una deducción matemática de la expresión anterior más clara y asequible que el trabajo original de Ewald puede verse en el trabajo de Jackson y Catlow (1988).

La forma más habitual de introducir el potencial de largo rango en las simulaciones ha consistido en la evaluación directa de la expresión anterior. Aunque nosotros seguiremos este procedimiento, existen otras técnicas alternativas que han sido empleadas en otros trabajos. Así por ejemplo, el *método del campo de reacción* (Barker y Watts, 1973) hace uso de un radio de corte que define esferas alrededor de cada carga que son tratadas como una cavidad dentro de un continuo dieléctrico. Las cargas polarizan el continuo, el cual produce un campo de reacción dentro de la cavidad. Otros métodos que han sido aplicados en menor extensión son: *PPPM* o *Particle-Particle, Particle-Mesh* (Eastwood y col., 1980); *FMM* o *Fast Multipole Method* (Ambrosiano y col., 1988); el método de Appel (1985) o el de Greengard (1987). Esselink (1995) comparó a nivel computacional algunos de ellos.

La interpretación física del método de Ewald responde a rodear cada ion por una distribución gaussiana de carga de igual magnitud pero de signo contrario, de tal manera que ahora las interacciones son de corto rango y la suma en el espacio real converge rápidamente. Y por otra parte se añade una segunda distribución de carga del mismo signo que las cargas originales y que se suma en el espacio recíproco (Kittel, 1974). Esto puede verse en la figura 3. Heyes ha discutido también otros desarrollos equivalentes a partir de distribuciones de carga no gaussianas (Heyes, 1981).

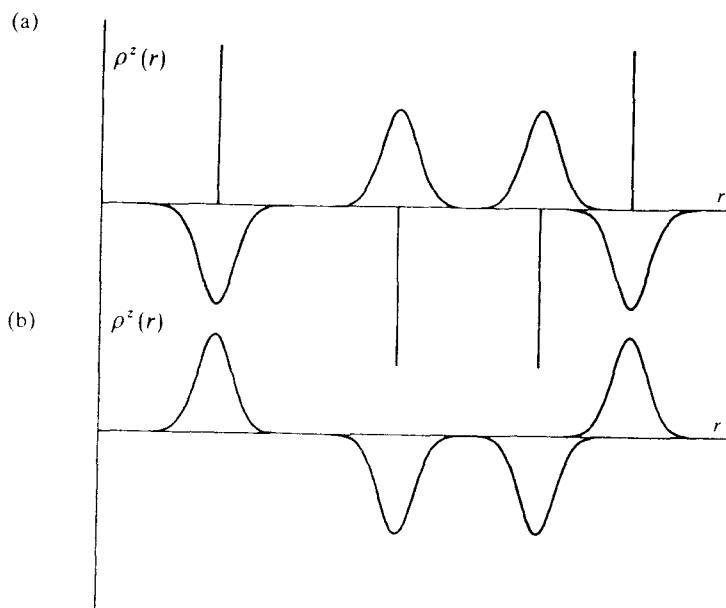


Figura 3. Distribución de cargas en la suma de Ewald. (a) Cargas puntuales originales más la distribución que las apantalla. (b) Distribución de carga que compensa a la de apantallamiento.

En la expresión anterior se ha supuesto que la caja es cúbica y por tanto L es el lado de la caja computacional; \vec{q} es un vector de onda en el espacio recíproco y q su módulo $|\vec{q}|$; $erfc(x)$ es la función de error complementaria que viene dada por

$$erfc(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$$

que disminuye rápidamente cuando crece el valor de x y α es el parámetro de convergencia de Ewald, cuyo valor permite controlar la velocidad de convergencia de cada serie. Así, para grandes valores de α la parte real converge rápidamente, sin embargo, la parte recíproca requerirá un mayor número de vectores \vec{q} , y resultará muy costoso su cálculo. Por ello, en la práctica el valor de α se elige de tal manera que

ambos términos de la energía sean igualmente precisos y requieran el mismo tiempo de cálculo. Fue probado (Nijboer y De Wette, 1957) que esto sucede para $\alpha = \pi/L$, sin embargo como conviene relacionar α con el radio de corte r_c , Kolafa y Perram (1992) propusieron como parámetros óptimos la elección del radio de corte como $r_c = L\pi^{1/2} / N^{1/6}$, y entonces $\alpha = \pi/r_c$ y $|q| = \alpha^{1/2} N^{1/6}$.

Es frecuente definir los parámetros:

$$\alpha_L = \alpha * BOXMIN,$$

$$K_L = |q| * BOXMIN / 2\pi$$

$$R_{CD} = r_c / (BOXMIN/2),$$

donde *BOXMIN* es el lado más pequeño de la caja computacional. De esta manera R_{CD} está normalizado a un valor máximo de 1.

Haciendo uso de esta terminología, Fincham (1994) distingue entre sistemas pequeños, en los que se debe elegir el radio de corte máximo ($R_{CD} = 1$), y sistemas grandes en los que el radio de corte no es necesario que sea tan grande ($R_{CD} < 1$). Entonces propone elegir para los primeros:

$$\alpha_L = K_L = 2\pi \quad \text{y} \quad R_{CD} = 1,$$

y para sistemas grandes:

$$\alpha_L = K_L = \pi^{1/2} N^{1/6} \quad \text{y} \quad R_{CD} = 2\pi^{1/2} N^{1/6}.$$

Por otra parte, se ha demostrado (Rycerz, 1992 y Rycerz y Jacobs, 1992) que para sistemas suficientemente grandes (con unas 1000 partículas o más), puede elegirse un valor para el parámetro α_L tal que la parte recíproca puede despreciarse, alcanzándose así un notable incremento en la velocidad de cálculo de la energía electrostática. Existen dos valores límites para α_L dados por

$$\alpha_{L \min.} \approx \frac{4.5}{R_{CD}} \quad \text{y} \quad \alpha_{L \max.} \approx N^{1/3}$$

entre los cuales, la energía de largo alcance viene dominada por la contribución de la parte real, pudiéndose despreciar la parte recíproca sin cometer error apreciable en la simulación.

Siguiendo estas sugerencias de Rycerz, en esta memoria hemos determinado para cada sistema un valor α_L dado por

$$\alpha_L = \frac{1}{2} \left(N^{1/3} + \frac{4.5}{R_{CD}} \right)$$

y que nos ha permitido acelerar las simulaciones evitando el cálculo de la contribución de la parte recíproca a la energía coulombica.

Karasawa y Goddard III (1989), basándose en el método de Ewald, han propuesto variaciones matemáticas de la técnica que permiten una aceleración en la convergencia de las sumas.

También es preciso tener en cuenta las condiciones periódicas de contorno en el cálculo de las sumas de Ewald, de manera que para un sistema cúbico resulta particularmente sencilla la implementación del método, mientras que para otro tipo de simetrías las expresiones se hacen más complicadas. Smith y Fincham (1993) propusieron las modificaciones necesarias para celdas octaédricas truncadas y dodecaédricas rómbicas. Por nuestra parte, el programa SIMULA, originalmente adaptado a cajas cúbicas, ha sido extendido al tratamiento de cajas hexagonales.

3. ANÁLISIS DE PROPIEDADES

El método de la dinámica molecular resulta especialmente válido para el cálculo de magnitudes que dependen directamente de las posiciones o las velocidades de las partículas del sistema como la energía, la temperatura (T), algunas propiedades estáticas y otras dinámicas a las que dedicaremos las secciones siguientes. Sin embargo, existen otras propiedades de la termodinámica que dependen de funciones derivadas y que

también pueden determinarse como la presión (P), la capacidad calorífica a volumen constante (C_v).

No obstante, estas últimas están sujetas a mayores fluctuaciones que las primeras, y los valores así obtenidos son muy dependientes del tamaño del sistema, así como del radio de corte empleado en el cálculo de las interacciones.

La descripción detallada de todas las propiedades que pueden ser calculadas escapa del objetivo de este trabajo, y por ello en esta sección sólo nos restringiremos a aquellas propiedades cuya determinación se ha precisado en algún momento de esta memoria.

3.1. Temperatura

Según el principio de equipartición ,

$$\left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle = 3Nk_B T$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, y la temperatura T del sistema implica un promedio en el tiempo de la energía cinética de todas las partículas del colectivo (κ). También se puede definir una *temperatura cinética* instantánea para cada tiempo,

$$\Gamma = \frac{2\kappa}{3Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$$

y cuyo promedio en el tiempo será igual a T .

Utilizando estas expresiones, podemos estudiar sistemas a diferentes temperaturas controlando las velocidades de las partículas. En la práctica, esto se suele realizar en la primera etapa de la simulación multiplicando dichas velocidades por un factor determinado en cada paso de integración de las ecuaciones del movimiento. Puede comprobarse que las fluctuaciones de energía cuando el control de temperatura está activado pueden alcanzar hasta el 6%, por lo que una vez equilibrado el sistema, se

suele avanzar en la simulación durante unos miles de pasos más sin dicho control para permitir que el sistema evolucione por sí mismo. Finalmente, y una vez relajado el sistema, se realiza el cálculo de propiedades estadísticas, pudiéndose observar que las fluctuaciones de temperatura son inferiores al 0.01%.

3.2. Presión

La función de Clausius del virial viene dada por

$$v = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i$$

donde \vec{F}_i es la fuerza total que actúa sobre la partícula i . v es el virial instantáneo para una configuración espacial dada, por lo tanto si integramos a lo largo del tiempo para obtener un valor promediado, tendremos

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^N \vec{r}_i m_i \vec{a}_i \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^N m_i |\vec{v}_i|^2 \\ &= -3NKT \end{aligned}$$

Podemos separar la función total del virial en dos partes correspondientes a las fuerzas internas entre las partículas, y otra debida a las fuerzas externas.

$$\langle v_{tot} \rangle = \langle v_{ext} \rangle + \langle v_{int} \rangle$$

Si consideramos una caja cúbica de lado L , y volumen (V), L^3 , las últimas vienen dadas por la presión ejercida por las paredes de área L^2 , siendo su contribución a la función virial, $v_{ext} = -3PV$. Por tanto, sustituyendo en la expresión anterior tendremos

$$\begin{aligned} -3NKT &= -3PV + \langle v_{int} \rangle, \\ PV &= NKT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{\nabla}_i V_i \right\rangle. \end{aligned}$$

3.3. Funciones de correlación

Antes de proseguir, expondremos unas breves ideas generales sobre las funciones de correlación, sobre las cuales se basan en gran medida los métodos de determinación de las propiedades que veremos.

Una variable dinámica $A(t)$ de un sistema compuesto de N partículas, es cualquier función que dependa de alguna o de todas las coordenadas \vec{r}_i y de los momentos \vec{q}_i , es decir:

$$A(t) \equiv A\left[\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)\right]$$

En mecánica estadística clásica, la función de correlación de tiempo de dos funciones dinámicas, $A(t)$ y $B(t)$, se define como:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B(t'') \rangle$$

donde los corchetes angulares indican el promedio del colectivo en el tiempo

$$\langle A(t')B(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t'+t)B(t''+t)dt.$$

Si el sistema ha alcanzado el equilibrio, el promedio estadístico es independiente del origen de tiempo t'' , y la función $C_{AB}(t', t'')$ es invariante respecto a translaciones en el tiempo. Sustituyendo $t''=s$ y $t'=s+t$, tenemos que la función de correlación sólo depende de la diferencia de tiempo t , y se dice que es estacionaria respecto de s . Tomando $s=0$, tenemos:

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle \equiv \langle A(t)B \rangle$$

lo que implica diferentes propiedades matemáticas que pueden ser vistas en detalle en McDonald (1986).

Un significado especial tienen las funciones de correlación cuando A y B son la misma, entonces se habla de funciones de autocorrelación $C_{AA}(t)$. Por definición, si A es compleja:

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A^* \rangle.$$

Lo cual implica que $C_{AA}(t)$ es real para todo t, y es claro,

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB \rangle$$

donde $\langle AB \rangle$ es la función de correlación estática. De la inecuación de Schwarz resulta:

$$|\operatorname{Re}\langle A(t)B^* \rangle| \leq \left[\langle AA^* \rangle \langle BB^* \rangle \right]^{1/2},$$

y por tanto, para funciones de autocorrelación:

$$|C_{AA}(t)| \leq \langle AA^* \rangle = C_{AA}(0).$$

Como cabría esperar, el límite superior es su valor inicial que decae en el tiempo, indicando como varían las fluctuaciones espontáneas del sistema.

Para tiempos grandes,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle$$

A veces es conveniente excluir el valor medio de la función para considerar únicamente las fluctuaciones, teniendo entonces,

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle] [B - \langle B \rangle] \rangle.$$

Esto tiene la ventaja de que $\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = 0$, lo que físicamente corresponde a que a tiempos largos la correlación entre las partes fluctuantes desaparece completamente.

3.4. Propiedades estructurales

3.4.1. Funciones de distribución de pares

Resulta interesante definir el concepto de densidad local de partícula en términos de la función de Dirac δ como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

donde N es el número de partículas del sistema y \vec{r} es un vector N -dimensional en el espacio, de manera que si consideramos que el sistema se extiende en todo el espacio y por tanto δ tendrá dimensiones L^{-3} , podemos integrar la expresión anterior para todo el volumen V resultando

$$\rho(V) = \int_0^V \sum_{i=0}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) d\vec{r} = N$$

Ahora podemos definir la función de autocorrelación de densidades locales como

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1 + \vec{r}) \rangle d\vec{r}_1$$

cuyo significado físico corresponde a la probabilidad de encontrar una partícula en el espacio dado por $\vec{r}_1 + \vec{r}$ si ya hay otra partícula en \vec{r}_1 .

Desarrollando la ecuación anterior

$$\begin{aligned} G(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_i^N \sum_j^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_1 + \vec{r} - \vec{r}_j) d\vec{r}_1 \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_{i=j}^N \sum_j^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_1 + \vec{r} - \vec{r}_i) d\vec{r}_1 \right\rangle + \\ &+ \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_1 + \vec{r} - \vec{r}_j) d\vec{r}_1 \right\rangle \end{aligned}$$

si el sistema es homogéneo, la ecuación es invariable con el origen de espacio \vec{r}_1 , y por tanto, integrando tendremos

$$G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle = \delta(\vec{r}) + \rho_0 g(\vec{r})$$

donde $\delta(\vec{r})$ corresponde a los elementos diagonales (self-part) y el segundo sumando (distinct part) nos ha permitido definir la función de distribución de pares como

$$g(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0}$$

siendo $\rho_0 = N/V$. Por tanto, $\delta(\vec{r})$ es la relación entre la densidad local en \vec{r} y la densidad del sistema, de manera que cuando \vec{r} tienda a V , $g(\vec{r})$ tenderá a 1.

Para un sistema isotrópico, la distribución de las partículas en el espacio sólo depende de la separación entre ellas, es decir de $r = |\vec{r}|$, de manera que suele hablarse entonces de *función de distribución radial*, $g(r)$, cuyo límite será

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1.$$

Considerando la presencia de diferentes especies en el sistema y haciendo uso de una definición equivalente de la función de distribución radial tenemos,

$$g_{\alpha\beta}(r)\Delta r = \frac{\langle n_{\alpha\beta} \rangle \Delta r}{4\pi r^2 \rho c_\beta}$$

donde c_β es la concentración de partículas β en el sistema dada por N_β/N ; $\langle n_{\alpha\beta} \rangle$ es el promedio estadístico de pares de partículas α y β encontrados a una distancia entre r y $r+dr$, y por tanto $g_{\alpha\beta}(r)$ representa la probabilidad de encontrar partículas de tipo β alrededor de una partícula α en una rodaja entre r y $r+dr$.

La integral directa de la función de distribución radial se corresponde con el *número de coordinación*,

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

cuyo valor corresponde al número de átomos de tipo β que se encuentran alrededor de un átomo α a una distancia inferior a R .

3.4.2. Factores de estructura estáticos

Podemos definir la función de correlación total $h(\vec{r})$ a partir de $g(\vec{r})$, como una medida de las fluctuaciones de ésta: $h(\vec{r})$.

De la misma manera, si definimos la función $H(\vec{r})$ como la función de autocorrelación de las fluctuaciones de las densidades estáticas.

$$\begin{aligned} H(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \int \left\langle \left[\rho(\vec{r}_i) - \langle \rho(\vec{r}_i) \rangle \right] \left[\rho(\vec{r}_i + \vec{r}) - \langle \rho(\vec{r}_i + \vec{r}) \rangle \right] \right\rangle d\vec{r}_i \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) + \delta(\vec{r}) - \rho \right\rangle \\ &= \rho h(\vec{r}) + \delta(\vec{r}) \end{aligned}$$

Y las transformadas directas de Fourier de $H(\vec{r})$ y $h(\vec{r})$ son

$$\begin{aligned} G(\vec{q}) &= 1 + \rho h(\vec{q}) + (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) \\ H(\vec{q}) &= 1 + \rho h(\vec{q}) \end{aligned}$$

De manera análoga a como hemos procedido hasta aquí, podemos hacerlo en el espacio recíproco. Así, definimos las densidades locales como transformadas directas de Fourier de las densidades equivalentes en el espacio real,

$$\rho_{\vec{q}} = FT^{-1}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \exp(-i\vec{q}\vec{r}_i).$$

Entonces, se define el *factor de estructura* como la función de autocorrelación de estas densidades,

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}} \rangle$$

La evaluación de esta función puede llevarse a cabo desde dos enfoques diferentes:

- a) Considerando que $S(\vec{q})$ corresponde a la transformada de Fourier de $G(\vec{r})$ y por tanto,

$$S(\vec{q}) = FT^{-1}[G(\vec{r})] = 1 + \rho h(\vec{q}) + (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q})$$

donde la función $\delta(\vec{r})$ del último término se relaciona únicamente con la densidad promedio de la muestra y no se relaciona experimentalmente con ningún proceso de transferencia de momento, y por tanto, no aporta información estructural. Por ello suele excluirse de la expresión anterior, teniendo entonces,

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho h(\vec{q}) \equiv FT^{-1}[H(\vec{r})].$$

De esta forma puede calcularse $S(\vec{q})$ a partir de la transformada de Fourier de la función de correlación total $h(\vec{r})$,

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int h(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} = 1 + \rho \int [g(\vec{r}) - 1] \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}$$

Para un sistema isotrópico tridimensional, la transformada de Fourier de cualquier función $h(\vec{r})$ depende sólo de $r = |\vec{r}|$ y $q = |\vec{q}|$, y viene dada por:

$$F(q) \equiv F(\vec{q}) = FT^{-1}[f(\vec{r})] = 4\pi \int f(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr.$$

Por tanto, la expresión para $S(\vec{q})$ puede ser volverse a escribir como

$$S(q) = 1 + 4\pi \int h(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr = 1 + 4\pi \int [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr.$$

b) Evaluando directamente la función de autocorrelación (*método discreto*):

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}) &= \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} e^{i\vec{q}\vec{r}_i} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{i=j}^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \right\rangle = \\
 &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_i-\vec{r}_j)} \right\rangle \\
 &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \int \int e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \delta(\vec{r}'-\vec{r}_j) d\vec{r} d\vec{r}' \right\rangle \\
 &= 1 + \frac{1}{N} \int \int e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} \rho(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \\
 &= 1 + \rho \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} g(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned}$$

De manera equivalente, en notación trigonométrica:

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}) &= \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_{i=1}^N (\cos \vec{q}\vec{r}_i + i \operatorname{sen} \vec{q}\vec{r}_i) \right] \left[\sum_{i=1}^N (\cos \vec{q}\vec{r}_i - i \operatorname{sen} \vec{q}\vec{r}_i) \right] \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \left[\sum_{i=1}^N (\cos \vec{q}\vec{r}_i) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^N (\operatorname{sen} \vec{q}\vec{r}_i) \right]^2 \right\rangle
 \end{aligned}$$

El factor de estructura posee una gran importancia porque puede ser determinado experimentalmente a partir de medidas de secciones de cruce en la dispersión de neutrones o rayos X, en función del ángulo de dispersión.

Para el caso de los neutrones, la variación de la sección de cruce θ con el ángulo sólido Ω viene dado por:

$$\frac{d\theta}{d\Omega} = Nb_{inc}^2 + Nb_{coh}^2 S(\vec{q})$$

donde N es el número de núcleos dispersivos y b son las longitudes de dispersión coherente e incoherente de cada núcleo (*scattering length*) que vienen dadas por:

$$\begin{aligned}
 b_{inc}^2 &= \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \\
 b_{coh}^2 &= \langle b \rangle^2
 \end{aligned}$$

La información estructural acerca del sistema está contenida únicamente en la contribución coherente a la sección de cruce, de manera que en medidas en las que la parte incoherente no esté presente, bien porque la muestra tenga una única especie isotópica de espín nuclear cero, o bien, porque haya sido restada, podemos obtener medidas directas del factor de estructura que nos permitirán evaluar los determinados a partir de las simulaciones.

Cuando en lugar de emplear neutrones empleamos rayos X, llegamos a una expresión similar que nos relaciona las secciones de cruce con los factores de estructura, sin embargo, los parámetros b son sustituidos por los factores de forma $f(\vec{q})$ que son dependientes del vector de onda \vec{q} , y además no aparece la separación entre la parte coherente y la incoherente. Por tanto, se tiene que

$$\frac{d\theta}{d\Omega} \propto I(q)$$

Si consideramos que los vectores de onda de los rayos X incidentes y dispersados vienen dados por \vec{q}_0 y \vec{q}' , el factor de fase de los rayos X dispersados en la posición \vec{r} , es expresado por $\exp(-i(\vec{q}' - \vec{q}_0)\vec{r})$. Además puede deducirse que

$$q = |\vec{q}' - \vec{q}_0| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

donde θ es la mitad del ángulo de dispersión y λ la longitud de onda de los rayos X incidentes.

La amplitud de los rayos X dispersados se expresa como

$$F(\vec{q}) = \sum_i f_i(\vec{q}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_i)$$

donde $\vec{q} = \vec{q}' - \vec{q}_0$ y $f_i(\vec{q})$ son los factores de forma para cada átomo i localizado en la posición \vec{r}_i . Por tanto, la intensidad de dispersión será:

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \langle F(\vec{q})F^*(\vec{q}) \rangle = \langle F|\vec{q}|^2 \rangle \\
 &= \left\langle \sum_i \sum_j f_i(\vec{q})f_j(\vec{q}) \exp[-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right\rangle \\
 &= Nf^2(\vec{q})S(\vec{q})
 \end{aligned}$$

Todo lo dicho hasta aquí es válido para un sistema con un único componente. Para sistemas con más de una especie es preciso introducir los factores parciales de estructura. Han sido distintas las definiciones dadas para ellos como puede verse en el libro de Waseda (1980), sin embargo la más común y la que seguiremos en este trabajo es la propuesta por Ashcroft y Langreth (1967).

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha}} \frac{1}{\sqrt{N_\beta}} \langle S_\alpha(\vec{q})S_\beta(-\vec{q}) \rangle$$

Que en notación compleja resulta,

$$\begin{aligned}
 S_{\alpha\beta}(\vec{q}) &= \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \left\langle \left(\sum_\alpha e^{-i\vec{q}\vec{r}_\alpha} \sum_\beta e^{-i\vec{q}\vec{r}_\beta} \right) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \left\langle \sum_\alpha \sum_\beta e^{-i\vec{q}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)} \right\rangle
 \end{aligned}$$

A grandes valores de $|\vec{q}|$, $S_{\alpha\beta}(\vec{q}) \rightarrow \delta_{\alpha\beta}$.

El factor total de estructura para las N partículas del sistema, viene dado por la combinación lineal de los factores parciales:

$$S_{tot}(\vec{q}) = N \sum_\alpha \sum_\beta (c_\alpha c_\beta)^{1/2} f_\alpha(\vec{q})f_\beta(\vec{q})S_{\alpha\beta}(\vec{q})$$

De esta manera, a altos valores de $|\vec{q}|$ tendremos:

$$S_{tot}(\vec{q}) \rightarrow c_1 f_1^2(\vec{q}) + c_2 f_2^2(\vec{q}) + \dots + c_n f_n^2(\vec{q}) = \langle f^2(\vec{q}) \rangle$$



Por lo que resulta frecuente normalizar $S_{tot}(\vec{q})$ por este factor para que siga tendiendo a $\delta_{\alpha\beta}$, y por el número total de partículas, N:

$$S_{tot}(\vec{q}) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (c_{\alpha} c_{\beta})^{1/2} \frac{f_{\alpha}(\vec{q}) f_{\beta}(\vec{q})}{\langle f^2(\vec{q}) \rangle} S_{\alpha\beta}(\vec{q})$$

3.5. Propiedades dinámicas

3.5.1. Funciones de correlación de van Hove

Podemos generalizar la definición de densidad estática local a una densidad dinámica, es decir, dependiente del tiempo y que vendría dada por:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

y la correspondiente función de correlación:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(\vec{r}_1 + \vec{r}, t) \rho(\vec{r}, 0) \rangle d\vec{r}_1$$

y después de integrar

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle$$

donde hemos llegado a la expresión para la función de distribución generalizada en el tiempo y en el espacio, y que fue introducida por van Hove (1954) de quien recibe su nombre.

De nuevo podemos separar el segundo sumando en dos términos:

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t)$$

donde

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \right\rangle$$

de manera que si $t=0$, alcanzamos las expresiones estáticas:

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad \text{y} \quad G_d(\vec{r}, 0) = \rho g(\vec{r})$$

Puesto que δ tiene dimensiones de V^{-1} , $G(\vec{r}, t)$ tendrá unidades de densidad de partículas. Su significado físico es que $G(\vec{r}, t) d\vec{r}$ es proporcional a la probabilidad de que un átomo i esté en la posición \vec{r} en el tiempo t , dado que otro átomo j estuviera en el origen $\vec{r} = 0$ en un tiempo inicial $t=0$.

Por tanto, $G_s(\vec{r}, t)$ corresponde a las correlaciones en las que los átomos i y j antes mencionados, fueran la misma partícula, y $G_d(\vec{r}, t)$ para aquellas en que fueran diferentes.

Dado que la posición de un átomo a grandes distancias y largos tiempos no estará correlacionada ni con su propia posición original ni con la de otros átomos diferentes, los límites de $G(\vec{r}, t)$ serán:

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \approx 0$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \rho$$

3.5.2. Factores de estructura dinámicos

También podemos introducir las densidades temporales en el espacio recíproco,

$$\rho_{\vec{q}}(t) = FT^{-1} [\rho(\vec{r}, t)] = \sum_{i=1}^N \exp[-i\vec{q}\vec{r}_i(t)]$$

La correspondiente función de autocorrelación a distintos tiempos se denomina función de dispersión intermedia (*intermediate scattering function*),

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{q}}(0) \rho_{-\vec{q}}(t) \rangle$$

o también,

$$F(\vec{q}, t) = \int G(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}$$

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j \exp\{-i\vec{q}[\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)]\} \right\rangle$$

y su transformada de Fourier se conoce como el factor de estructura dinámico $S(\vec{q}, \omega)$:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{q}, t) \exp(i\omega t) dt$$

cuya importancia radica en que puede ser medido a partir de experimentos de dispersión inelástica de neutrones de acuerdo a la relación:

$$\frac{d^2\theta}{d\Omega d\omega} = Nb^2 \left(\frac{q_f}{q_i} \right) S(\vec{q}, \omega)$$

donde q_i y q_f son los números de onda de los haces de neutrones incidente y final.

A diferencia del factor de estructura estático que se relacionaba con la dispersión elástica, y en la que no había transferencia de energía entre los neutrones incidentes y la muestra, ahora $S(\vec{q}, \omega)$ da cuenta de la dispersión inelástica. Por tanto, si integramos la última expresión para todas las transferencias de energía, podemos relacionar $S(\vec{q}, \omega)$ con $S(\vec{q})$ según:

$$\frac{d\theta}{d\Omega} = \int \frac{d^2\theta}{d\Omega d\omega} d\omega \propto \int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{q}, \omega) d\omega = F(\vec{q}, 0) = S(\vec{q})$$

lo que se conoce como la regla de la suma elástica.

La ecuación para la sección de cruce en la dispersión inelástica, puede ser dividida de nuevo en una parte coherente y otra incoherente:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\theta}{d\Omega d\omega} &= \left(\frac{d^2\theta}{d\Omega d\omega}\right)^{inc} + \left(\frac{d^2\theta}{d\Omega d\omega}\right)^{coh} \\ \left(\frac{d^2\theta}{d\Omega d\omega}\right)^{inc} &= Nb_{inc}^2 \left(\frac{q_f}{q_i}\right) S^s(\vec{q}, \omega) \\ \left(\frac{d^2\theta}{d\Omega d\omega}\right)^{coh} &= Nb_{coh}^2 \left(\frac{q_f}{q_i}\right) S(\vec{q}, \omega)\end{aligned}$$

3.5.3. Coeficientes de difusión

Una de las propiedades que hace de la dinámica molecular un método especialmente atractivo es el coeficiente de transporte. La ley más importante que gobierna los fenómenos de difusión fue dada por Fick. Antes de su formulación debemos introducir la definición general de variable dinámica local como:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)]$$

donde $\vec{a}_i(t)$ es cualquier magnitud física, de manera que si la igualamos a la unidad,

$\vec{A}(\vec{r}, t)$ llega a ser la densidad de partículas local vista anteriormente. Y si $\vec{a}_i(t)$ es la

velocidad de la partícula i , $\vec{v}_i(t)$, entonces $\vec{A}(\vec{r}, t)$ se define como la corriente de

partícula:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)]$$

y su correspondiente componente en el espacio recíproco es

$$\vec{j}_k(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \exp[-i\vec{q}\vec{r}_i(t)].$$

Una variable dinámica local $\vec{A}(\vec{r}, t)$ es *conservativa* si satisface la ecuación de continuidad de la forma:

$$\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}^A(\vec{r}, t) = 0$$

La ley de Fick para la difusión de las partículas de una especie en un sistema viene dada por la ecuación:

$$\vec{j}^s(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla} \rho^s(\vec{r}, t)$$

Donde D es el coeficiente de auto-difusión de la especie considerada y el superíndice s indica que no hay correlaciones cruzadas sino que cada expresión se enuncia cada vez para especies separadas. Combinando las dos expresiones anteriores llegamos a:

$$\frac{\partial \rho^s(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho^s(\vec{r}, t)$$

O también, en el espacio recíproco:

$$\frac{\partial \rho_q^s(t)}{\partial t} = -Dq^2 \rho_q^s(t)$$

que una vez integrada resulta:

$$\rho_q^s(t) = \rho_q^s \exp(-Dq^2 t)$$

donde ρ_q^s es la componente de Fourier de la densidad de partícula de la especie considerada en el tiempo t=0. Si multiplicamos ambos lados de la última expresión por ρ_{-q}^s y promediamos de forma habitual para todo el colectivo, tendremos que la función de correlación normalizada por el número de partículas n de la especie dada es

$$\frac{1}{n} \langle \rho_q^s(t) \rho_{-q}^s \rangle = \frac{1}{n} \langle \rho_q^s \rho_{-q}^s \rangle \exp(-Dq^2 t) = \exp(-Dq^2 t)$$

donde la última igualdad es cierta en el límite hidrodinámico en el que las posiciones de las partículas de la misma especie no están correlacionadas entre sí. Por tanto la función de correlación intermedia $F^s(\vec{q}, t)$ en esas condiciones es:

$$F^s(\vec{q}, t) = \exp(-Dq^2 t).$$

Y por tanto, el coeficiente de autodifusión puede ser obtenido a partir de ahí como:

$$D = -\frac{1}{q^2 t} \ln F^s(\vec{q}, t).$$

El límite hidrodinámico está relacionado con una transferencia de energía muy pequeña, y por tanto el proceso difusivo viene descrito por un pico llamado cuasi-elástico que aparece en el factor de estructura dinámico, $S^s(\vec{q}, \omega)$, centrado en $\omega=0$, y a partir del cual puede determinarse el valor del coeficiente de auto-difusión.

La transformada de Fourier de $\rho_q(t)$ da el límite de baja frecuencia a la función de autocorrelación de van Hove:

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{[\Delta\vec{r}(t)]^2}{4Dt}\right\}.$$

Como puede verse, la función $G_s(\vec{r}, t)$ tiene un comportamiento gaussiano, y por tanto podemos establecer la relación con los momentos pares:

$$\left\langle [\Delta\vec{r}(t)]^{2n} \right\rangle = \left\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^{2n} \right\rangle = 4\pi \int_0^\infty \Delta r^{2n} G_s(r, t) r^2 dr.$$

De manera que para el caso particular de los momentos segundos, y sustituyendo el valor de $G_s(\vec{r}, t)$ llegamos a la expresión de Einstein.

$$\left\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \right\rangle = 6Dt$$

Esta relación permite un cálculo directo del coeficiente de autodifusión como función lineal del tiempo a partir de los desplazamientos cuadráticos medios, los cuales pueden ser obtenidos a partir de las posiciones guardadas a lo largo de una simulación de dinámica molecular.

Como ya hemos dicho anteriormente, en el equilibrio termodinámico el sistema es independiente del origen de tiempo que se elija, y es por ello más interesante emplear

una expresión equivalente en la que se toman orígenes distintos de manera que se reduce el ruido del promedio estadístico:

$$\left\langle \left| \vec{r}(t_0 + t) - \vec{r}(t_0) \right|^2 \right\rangle = 6Dt.$$

Alder y col. (1970) propusieron que D puede ser más fácilmente determinado a partir del gradiente de los MSD:

$$D = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \left\langle \left| \vec{r}(t_0 + t) - \vec{r}(t_0) \right|^2 \right\rangle.$$

De la misma manera sustituyendo el valor de D en la expresión de $F_s(\vec{q}, t)$ llegamos a

$$F_s(\vec{q}, t) = \exp \left[-\frac{1}{6} q^2 \left\langle \left| \vec{r}(t_0 + t) - \vec{r}(t_0) \right|^2 \right\rangle \right].$$

Evidentemente, son muchas las relaciones de momentos pares que pueden ser calculadas, sin embargo, además de los momentos segundos suelen determinarse únicamente los momentos cuartos, cuya relación suele identificarse como P y verifica:

$$P(t) \equiv \frac{3 \left\langle \left| \vec{r}(t_0 + t) - \vec{r}(t_0) \right|^4 \right\rangle}{5 \left\langle \left| \vec{r}(t_0 + t) - \vec{r}(t_0) \right|^2 \right\rangle^2} = 1.$$

Como ya hemos dicho, estos resultados suponen un comportamiento gaussiano de las partículas, lo cual es exacto para gases ideales y prácticamente lo mismo para los líquidos, sin embargo, en el caso de difusión por saltos discretos como en la mayoría de los sólidos defectuosos, el comportamiento de las partículas deja de ser gaussiano y la relación de momentos P se aparta de la unidad.

En esta memoria estamos especialmente interesados en los fenómenos de difusión que tienen lugar en las superficies y en el seno de algunos óxidos metálicos presentes en los aceros inoxidables. Estos son sometidos a condiciones de temperatura

especialmente severas, y su crecimiento a lo largo del tiempo se va apartando de su empaquetamiento ideal introduciendo una mayor proporción de defectos puntuales en su estructura, de tal manera que los fenómenos de difusión predominantes cabe esperar sean por medio de saltos discretos. Por ello, nos resultarán muy útiles las expresiones anteriores. Por un lado, la relación P nos servirá como un parámetro sencillo para distinguir aquellas etapas de las simulaciones en las que aparezcan esos procesos. Por otra parte, la función de autocorrelación de van Hove además de confirmar esos resultados, nos permite determinar la extensión que alcanzan dichos saltos, así como la frecuencia temporal en la que tienen lugar.

Otra función interesante en dinámica molecular es la función de autocorrelación de velocidades (VAF, *Velocity Autocorrelation Function*), definida como:

$$C(t) = \left\langle \vec{v}_i(t_0) \vec{v}_i(t_0 + t) \right\rangle$$

donde el promedio estadístico se realiza para diferentes orígenes de tiempo.

De acuerdo a la indistinguibilidad de los átomos de la misma especie, podemos mejorar la estadística promediando según:

$$C(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \vec{v}_i(t_0) \vec{v}_i(t_0 + t) \right\rangle.$$

Esta función está limitada a $t=0$ por

$$C(0) = \frac{3kT}{m}.$$

Y como a largos tiempos los movimientos llegan a ser caóticos y dejan de estar correlacionados, el límite superior será $C(\infty) = 0$. Por tanto, esta función dará cuenta de la pérdida de correlación entre los movimientos de las partículas desde un valor inicial, proporcional a la temperatura del sistema. Por ello, es frecuente el análisis de VAF a partir de la función normalizada por el valor del límite inferior:

$$C(t) = \frac{1}{N} \frac{\left\langle \sum_i^N \vec{v}_i(t_0) \vec{v}_i(t_0 + t) \right\rangle}{\left\langle \sum_i^N [\vec{v}_i(t_0)]^2 \right\rangle}$$

Green (1954) y Kubo (1957) establecieron la relación general existente entre la integral de la función de autocorrelación de funciones dependientes del tiempo y los desplazamientos cuadráticos medios. Para el caso particular de las VAFs se tiene:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\left\langle \left| \vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_i(t_0) \right|^2 \right\rangle}{6t} = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \left\langle \vec{v}_i(t_0 + t) \vec{v}_i(t_0) \right\rangle dt = D$$

De esta manera quedan relacionadas directamente la expresión de Einstein y la fórmula de Green-Kubo, constituyendo dos métodos alternativos en la determinación de los coeficientes de auto-difusión.

3.5.4. Espectro de potencia

La función $C(t)$ antes definida tiene una importancia doble, ya que además de relacionarse con el coeficiente de difusión, su transformada de Fourier es proporcional a la densidad de los modos normales en un sistema armónico puro. Es por ello, por lo que a veces en la bibliografía, se habla de forma imprecisa de *densidad de estados*, refiriéndose a esta función.

$$G(\omega) = FT^{-1}[C(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Dentro de la aproximación clásica $C(t)$ es una función par, y por tanto,

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) \cos(\omega t) dt = 2 \int_0^{\infty} C(t) \cos(\omega t) dt.$$

Como los sistemas que han sido estudiados en esta memoria, especialmente lo que se refiere al estado cristalino, tienen un comportamiento armónico, calcularemos la función $G(\omega)$ y la usaremos para relacionarla con el espectro vibracional experimental.

3.6. Estudio de superficies

Una aplicación muy importante de la dinámica molecular en el campo de la simulación de materiales sólidos, es el referente al estudio de las superficies y los fenómenos relacionados con ellas.

Al estudiar mediante DM la evolución de un sistema a lo largo del tiempo, sería posible en un primer término, estudiar la estabilidad relativa de las distintas caras de un cristal, efectos de reconstrucción superficial, fenómenos de difusión y absorción de especies, etc. Sin embargo, es preciso indicar con detalle algunos problemas implícitos que restringen de algún modo todas esas posibilidades.

Para empezar, existen básicamente tres tipos de superficies en los cristales iónicos y que han sido perfectamente descritas por Tasker (1979). La figura [] muestra un esquema de cada una de ellas. La superficie tipo I es neutra y posee el mismo número de cationes y aniones en cada plano. Como cada plano es electroneutro, no contribuye al potencial creado por el cristal en el punto A. Las superficies $\langle 100 \rangle$ o $\langle 110 \rangle$ de sistemas con la estructura del NaCl corresponden a este tipo.

En el caso II, cada plano está cargado, pero la suma de tres planos consecutivos es eléctricamente neutra y el momento dipolar perpendicular a la superficie es nulo. De esta forma, basta con elegir pocas unidades planares de este tipo para que el potencial de Madelung en A converja rápidamente.

Por último, las superficies de tipo III exhiben una secuencia de planos cargados positiva y negativamente de manera alternativa, y en la que la celda unidad presenta un momento dipolar perpendicular a la superficie distinto de cero. Bertaut (1958) demostró que la energía de estas superficies se hace infinita puesto que la suma sucesiva de las contribuciones al potencial dadas por cada plano no se cancelan y provocan una divergencia en la energía superficial. Este último tipo de superficie no es estable, y sólo es posible su existencia cuando se absorben átomos o moléculas que compensen el

momento dipolar o se produzcan fuertes reconstrucciones que lo eliminen. Este caso se presenta por ejemplo, en la cara $\langle 111 \rangle$ del NaCl o en las superficies (100) de compuestos MX_2 con la estructura de la fluorita.

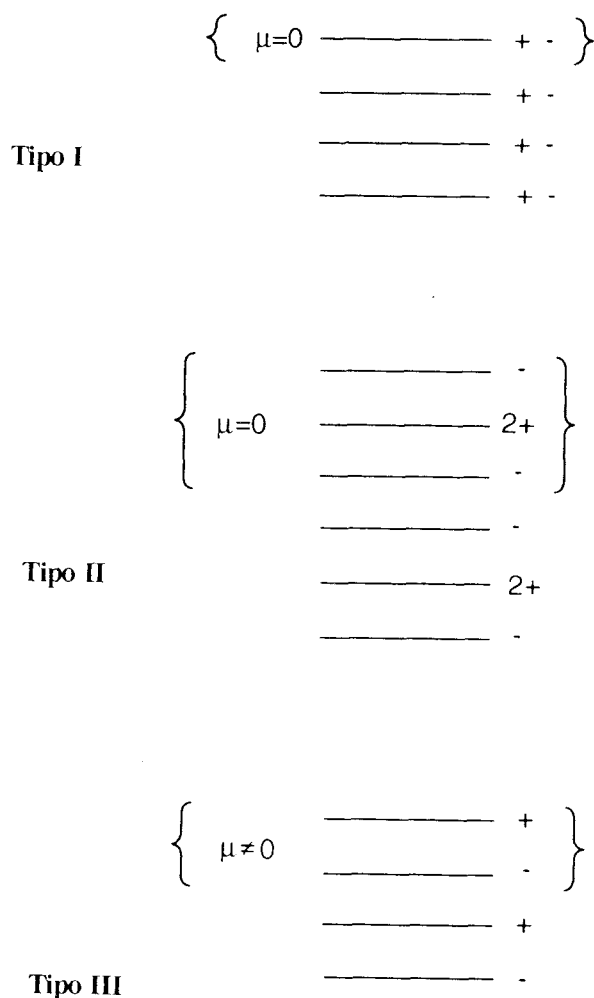


Figura 4. Tipos de superficies.

La estabilidad relativa de las superficies puede ser cuantificada mediante la energía superficial, que se define como:

$$\gamma_{\text{sup}} = \frac{E_s - E_b}{A}$$

donde E_s es la energía total del sistema exhibiendo una superficie libre de área A , y E_b es la energía total que correspondería a las mismas partículas en el seno del cristal. Usualmente, γ_{sup} se expresa en unidades de J/m^2 . Habitualmente toma valores positivos, es decir, que hay que realizar un trabajo para formar la superficie. Cuanto mayor sea su valor más trabajo costará obtenerla, y por lo tanto, menos frecuente será la superficie.

Hasta ahora hemos aplicado la dinámica molecular a sistemas con condiciones de contorno en las tres direcciones del espacio, o lo que es lo mismo, nos hemos referido a la simulación del seno del cristal. En el caso particular de las superficies, hay periodicidad en dos direcciones, mientras que la restante permanece libre. Metodológicamente, esto no implica grandes modificaciones excepto en lo relativo a las sumas de Ewald cuyas ecuaciones fueron desarrolladas para sistemas infinitos en las tres dimensiones.

Parry (1975, 1976) fue el primero en sugerir una modificación del método de Ewald para tratar las superficies de sistemas iónicos. Más tarde, Heyes y col. (1977) presentaron de una forma más clara la misma formulación dada por Parry. Estas ecuaciones fueron implementadas en algunos programas de mecánica molecular como MIDAS (Tasker, 1978), y más recientemente en MARVIN (Gay y Rohl, 1995), adaptado para relajar superficies y calcular sus energías, y METADISE (Watson y col., 1996), como extensión al estudio de defectos planos (dislocaciones y límites de grano). También han sido propuestos por otros autores, aunque han tenido una menor extensión, desarrollos alternativos para estudiar las interacciones coulombicas en las superficies (Rhee y col., 1989 y Haytman y Klein, 1992).

Sin embargo, debido al incremento en complejidad que suponen todos estos esquemas, ninguno de ellos ha sido adaptado a códigos de dinámica molecular. En ésta, la estrategia más empleada, consiste en considerar una caja computacional tridimensional infinita, en la que se introduce un espacio de vacío en la dirección perpendicular a la superficie simulada, y con un espesor de al menos la distancia del radio de corte empleado en el cálculo de las fuerzas. En la figura 5 aparece un esquema

de la técnica, donde las partículas en la rebanada central interactúan con las celdas réplicas separadas por espacios vacíos que permiten simular superficies libres.

Este artificio que permite emplear las mismas ecuaciones de Ewald desarrolladas para el seno del cristal, sólo presenta el inconveniente frente a las expresiones propuestas por Parry que los valores de energía calculados, oscilan más respecto del valor medio, necesitándose sistemas de mayor tamaño para alcanzar la convergencia. También hay que tener en cuenta, que el hecho de introducir vacío en una de las direcciones del espacio implica que son dos las superficies que se tienen en la caja computacional. Por ello es necesario que el espesor de la tajada sea como mínimo mayor que el radio de corte, para que las partículas más exteriores de una de las caras no interactúen con el vacío al que queda exhibida la cara opuesta.

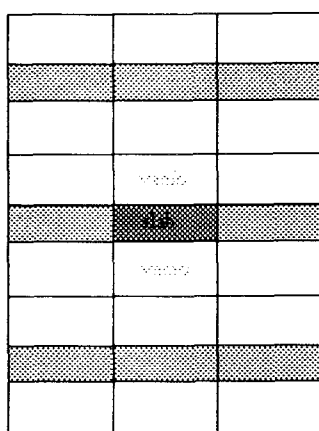


Figura 5. Método del *slab* en la simulación de superficies libres.

Lo más adecuado es asegurarse de que las partículas del centro de la tajada sólo están rodeadas a una distancia igual al radio de corte, por partículas que a lo largo de la simulación mantienen la estructura del seno del cristal y no son afectadas por ningún efecto superficial.

Una estrategia alternativa y que hemos adoptado en algunas partes de esta memoria, consiste en dividir el sistema en dos regiones a las que denominaremos Fija y Móvil, de tal manera que se considera sólo la evolución de los átomos de la parte Móvil, aunque teniendo en cuenta las interacciones con los átomos de la otra parte y que permanecen en sus posiciones originales durante toda la simulación. La figura 6 representa una caja computacional compuesta de estas dos partes.

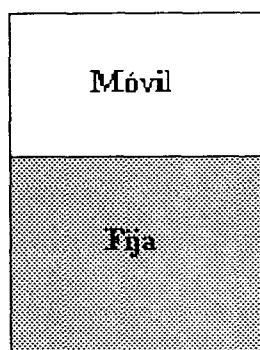


Figura 6. Método de la caja con regiones Móvil y Fija en la simulación de superficies libres.

Este método tiene las ventajas de que no se precisan tamaños de sistemas tan grandes como en el caso anterior, puesto que sólo se considera una única superficie, y los átomos del interior, al ser inmóviles, no se introducen en las ecuaciones de movimiento.

No obstante, es muy conveniente probar distintos tamaños de partes móviles hasta alcanzar convergencia en los resultados, a la vez que se elige una parte fija de espesor no inferior al radio de corte.

4. CÓDIGO DE DINÁMICA MOLECULAR: SIMULA

Para poder llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular de sólidos se requiere de un software adecuado. Existen algunos códigos en el mercado, pero orientados principalmente al estudio de líquidos. En estos sistemas las condiciones de contorno que suelen emplearse son cúbicas, y el tipo de propiedades que se determinan distan de las deseadas en los sólidos. Como ya hemos visto, el coste computacional de las simulaciones es elevado, de manera que el cálculo redundante de operaciones encarecen notablemente este tipo de técnica. Por otra parte, el uso de códigos de simulación como cajas negras de cálculo, pueden conducir al investigador a resultados imprevisibles y a veces no deseados. Es por todo ello, por lo que se procedió a la adaptación y desarrollo del código SIMULA, desarrollado por el investigador Luis Javier Alvarez de la Universidad Nacional Autónoma de México, quien ya se había enfrentado anteriormente al estudio de otros sistemas sólidos, entre los que se encontraba como óxido metálico la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Este programa permitía simulaciones de dinámica molecular en el colectivo microcanónico, empleando el método de la imagen mínima para aplicar condiciones de contorno periódicas en una simetría cúbica, e integrando las ecuaciones del movimiento mediante el algoritmo de Verlet o el de Leap-Frog. Las implementaciones principales que se han llevado a cabo sobre el código SIMULA en colaboración con D. Jaime Oviedo López, y que han sido empleadas a lo largo de esta memoria pueden resumirse en las siguientes puntos:

- Entrada general para los datos iniciales de la simulación: configuración estructural de partida, información térmica, detalles del cálculo, etc. De esta manera la labor de iniciar el estudio de nuevos sistemas se realiza de una manera óptima.
- Adaptación del método de la imagen mínima a cualquier simetría, con el consiguiente desarrollo de las ecuaciones correspondientes en la parte del espacio recíproco a la contribución de las interacciones de largo alcance.

- Determinación y empleo del parámetro de Ewald adecuado para omitir el cálculo directo de las fuerzas electrostáticas en el espacio recíproco.
- Simulación de macropartículas sin condiciones de periodicidad.
- Opción al estudio de superficies del sistema, tanto por el método de la rebanada como por el que separa una parte fija y otra móvil.
- Adecuación de múltiples analizadores de propiedades estadísticas a partir de las posiciones y velocidades guardadas en un fichero de *backup* a lo largo de las simulaciones. Estas propiedades pueden determinarse para el sistema en su totalidad, o bien, para capas diferentes definidas previamente:
 - ◆ análisis de coordinaciones,
 - ◆ perfiles de densidad,
 - ◆ factores de estructura parciales y totales,
 - ◆ funciones de distribución radial,
 - ◆ funciones de distribución angulares,
 - ◆ coeficientes de difusión,
 - ◆ relación de momentos, P_α ,
 - ◆ funciones de autocorrelación de velocidades, y su correspondiente transformada de Fourier por distintos métodos para obtener los espectros de vibración,
 - ◆ funciones de correlación de van Hove.

5. REFERENCIAS

1. Adams, D.J. y Dubey, G.S. *J. Comput. Phys.*, 72 (1987) 156.
2. Adams, D.J. y McDonald, I.R. *Physica B* 79 (1979) 159.
3. Alder, B.J., Gass, D.M. y Wainwright, T.E. *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 3813.
4. Alder, B.J. y Wainwright, T.E. *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 459.
5. Allen, M.P. y Tildesley, D.J. *Computer Simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
6. Ambrosiano, J., Greengard, L. y Rokhlin, V. *Comp. Phys. Comm.* 48 (1988) 117.
7. Andersen, H.C. *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2384.
8. Appel, A.W. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 6 (1985) 85.
9. Ashcroft, N.W. y Langreth, D.C. *Phys. Rev.*, 159 (1967) 500.
10. Barker, J.A., Fisher, R.A. y Watts, R.O. *Mol. Phys.* 21 (1971) 657.
11. Barker, J.A. y Watts, R.O. *Mol. Phys.* 26 (1973) 789.
12. Berendsen, H.J., Cicotti, G. y Hoover, W.G. *Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems*, North-Holland, Amsterdam, 1986.
13. Bertaut, F. *Compt. Rendu.*, 246 (1958) 3447.
14. Born, M. y Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford Univ. Press, Londres y Nueva York, 1954.
15. Born, M. y Mayer, J.E. *Z. Phys.* 75 (1932) 1.
16. Buckingham, R.A. *Proc. Roy. Soc. A*168 (1938) 264.
17. Burrows, E.L. y Kettle, S.F.A. *J. Chem. Edu.* 52 (1975) 58.
18. Bush, T.S., Gale, J.D., Catlow, C.R.A. y Battle, P.D. *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 831.
19. Catlow, C.R.A. *Proc. R. Soc. A*333 (1977) 533.
20. Catlow, C.R.A. y Hayns, M.R. *J. Phys., C*, 5 (1972) L237.
21. Collins, D.R., Smith, W., Harrison, N.M. y Forester, T.R. *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1385.
22. Cotton, F.A. y Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa, México, 1975.
23. Dick, B.G. y Overhauser, A.W. *Phys. Rev.* 112 (1958) 90.

24. Doan, N.V. *Phil. Mag. A*, 58 (1988) 179.
25. Dornford-Smith, A. y Grimes, R.W. *Phil. Mag. B*, 72 (1995) 563.
26. Eastwood, J.W., Hockney, R.W. y Lawrence, D. *Comp. Phys. Comm.*, 19 (1980) 215.
27. Esselink, K. *Comp. Phys. Comm.* 87 (1995) 375.
28. Ewald, P.P. *Ann. Physik* 64 (1921) 253.
29. Fincham, D. *Molec. Simulation* 13 (1994) 1.
30. Gay, D.H. y Rohl, A.L. *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 925.
31. Gordon, R.G. y Kim, Y.S. *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3122.
32. Green, M.S. *J.Chem. Phys.* 22 (1954) 398.
33. Greengard, L. y Rokhlin, V. *J. Comput. Phys.* 73 (1987) 325.
34. Haile, J.M. *Molecular dynamics simulation: elementary methods*, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
35. Hansen, J.-P. y McDonald, I.R. *Theory of Simple Liquids*, 2nd edn., Academic Press, Londres, 1986.
36. Hautman, J. y Klein, M.L. *Mol. Phys.*, 75 (1992) 379.
37. Heyes, D.M. *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1924.
38. Heyes, D.M. *Chem. Phys.*, 82 (1983) 285.
39. Heyes, D.M., Barber, M. y Clarke, J.H.R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 73 (1977) 1485.
40. Hockney, R.W. *Methods Comput. Phys.* 9 (1970) 136.
41. Jackson, R.A. y Catlow, C.R.A. *Molec. Simulation*, 1 (1988) 207.
42. Jacobs, P.W.M., Rycerz, Z.A. y Moćciński, J. *Advances in Solid-State Chemistry*, 2 (1991) 113.
43. Karasawa, N. y Goddard III, W.A. *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7320.
44. Kittel, C. *Introduction to solid state physics*, Wiley, Nueva York, 1974.
45. Kolafa, J. y Perram, J.W. 9 (1992) 351.
46. Kubo, R. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12 (1957) 570.
47. Lewis, G.V. y Catlow, C.R.A. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 (1985) 1149.
48. Lill, J.V. *Comp. Phys. Comm.*, 79 (1994) 219.
49. Lindan, P.J.D. y Gillan, M.J. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5 (1993) 1019.

50. Lo, C. y Palmer, B. J. Chem. Phys. 102 (1995) 925.
51. Nijboer, B.R.A. y De Wette, F.W. Physica, 23 (1957) 309.
52. Parry, D.E. Surf. Sci., 49 (1975) 433.
53. Parry, D.E. Surf. Sci., 54 (1976) 195.
54. Pauling, L. *The nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca-Nueva York, 1960.
55. Recio, J.M., Francisco, E., Flórez, M. y Martín Pendás, A. J. Phys.: Condens. Matter, 5 (1993) 4975.
56. Rhee, Y.-J., Halley, J.W., Hautman, J. y Rahman, A., Phys. Rev. B, 40 (1989) 36.
57. Rycerz, Z.A. Molec. Simulation, 9 (1992) 327.
58. Rycerz, Z.A. y Jacobs, P.W.M. Molec. Simulation, 8 (1992) 197.
59. Sangster, M.J.L. y Dixon, M. Adv. Phys., 25 (1976) 247.
60. Sangster, M.J.L. y Stoneham, A.M. Phil. Mag. 43 (1980) 597.
61. Shanon, R.D. y Prewitt, C.T. Acta Cryst., B25 (1969) 925.
62. Smith, W. y Fincham, D. Molec. Simulation, 10 (1993) 67.
63. Szabo, A. y Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill, 1989.
64. Tasker, P.W. J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979) 4977.
65. van Hove, L. Phys. Rev., 95 (1954) 249.
66. Verlet, L. Phys. Rev. 159 (1967) 98.
67. Waseda, Y. *The structure of non-crystalline materials*, McGraw-Hill Inc., 1980.
68. Watson, G.W., Kelsey, E.T., de Leeuw, N.H., Harris, D.J. y Parker, S.C. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92 (1996) 433.

Capítulo III

ESTRUCTURAS DE ÓXIDOS

1. CORINDÓN

1.1. Descripción general

Aunque el nombre de corindón corresponde al cristal de alúmina en su fase α , también se asigna este nombre genérico a las estructuras análogas que presentan otros óxidos metálicos cristalinos como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ti_2O_3 y V_2O_3 . Los iones óxido forman un empaquetamiento compacto hexagonal (hcp) donde dos tercios de los huecos octaédricos son ocupados por los iones metálicos. Por tanto, todos los cationes presentan una coordinación octaédrica, aunque algo distorsionada apareciendo dos distancias diferentes metal-oxígeno. Por otra parte, todos los iones óxido tienen un número de coordinación igual a cuatro.

Las distorsiones de los octaedros se entienden bien si observamos en la figura 1 como a lo largo del eje c se apilan los octaedros de oxígenos, en los cuales dos de cada tres son ocupados por los metales. Esto provoca que dos cationes compartan una triada de oxígenos, mientras que las triadas que completan sus octaedros son adyacentes a huecos vacíos. Por tanto, las fuerzas repulsivas entre los iones metálicos los forzarán a separarse lo más posible, dando lugar a dos distancias diferentes: una más larga a los oxígenos compartidos (d_1) y otra más corta a los oxígenos opuestos (d_2).

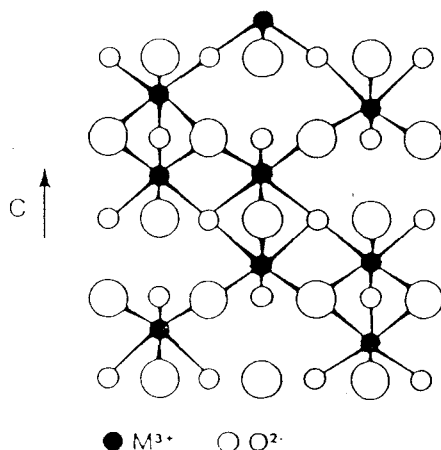


Figura 1. Estructura del cristal de corindón.

La celda unidad pertenece al grupo espacial $R\bar{3}C$ (D_{3d}^6 o número 167) y sus átomos generadores son un átomo metálico que se localizan en $(0,0,w)$ y un oxígeno en $(u,0,1/4)$. La celda posee un total de 30 átomos y consiste en un paralelepípedo con sus lados a y b iguales y distintos de c , y sus ángulos α y β de 90° y γ igual a 120° .

En una estructura corindón ideal hexagonal compacta, u y w serían iguales a $1/3$, y la relación $c/a = 2.833$. Es por ello usual indicar estos tres parámetros para referirse a las desviaciones respecto de la ideal. También puede representarse la estructura en el sistema romboédrico.

1.2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

1.2.1. Ionicidad

Aunque clásicamente se ha considerado al corindón como un compuesto altamente iónico, existe aún una importante controversia al respecto. Los resultados tanto experimentales como teóricos no muestran una tendencia clara. Unos indican la presencia de un fuerte carácter covalente, mientras que otros lo presentan como un compuesto predominantemente iónico.

Lewis y col. (1982) obtuvieron a partir de los factores de estructura de rayos X y de datos de gradientes de campo eléctrico una carga atómica de $+1.32$ e para el aluminio y -0.88 e para el oxígeno en el corindón.

Los cálculos teóricos que se han realizado han sido en su totalidad a nivel Hartree-Fock, y de manera particular empleando la metodología desarrollada en CRYSTAL. Causà y col. (1987) emplearon bases mínimas STO-3G y obtuvieron cargas de $+1.09$ y -0.73 e, lo que volvía a indicar un fuerte carácter covalente. Sin embargo, refinamientos posteriores usando la misma metodología pero mejorando la

calidad de las bases apuntaron hacia una dirección opuesta. Salasco y col. (1991) describieron los átomos mediante bases 621-G con lo que aumentó la ionicidad del sistema alcanzando cargas atómicas de +2.024 y -1.350 e. Estos valores se reducían hasta +1.775 y -1.186 e si se añadían funciones d de polarización a los átomos de aluminio, mientras que permanecían prácticamente iguales (+2.055 y -1.370 e) si la polarización se permitía únicamente en los oxígenos.

Posteriormente, la extensión que ha llegado a alcanzar la metodología CRYSTAL ha permitido el desarrollo de bases atómicas más adecuadas a los sistemas cristalinos. De esta manera, Catti y col. (1994) usaron bases 8-511G* para los átomos de aluminio y 8-411G* para los oxígenos y obtuvieron nuevamente un incremento de la ionicidad respecto de los resultados previos. Así, las cargas que resultaron fueron de +2.297 y -1.531 e. Gale y col. (1992) empleando la misma metodología pero bases algo diferentes consiguieron valores muy similares: +2.25 y -1.50 e.

Por otra parte, Sousa y col. (1993) estudiaron la ionicidad del corindón mediante modelos de clusters inmersos en redes de cargas puntuales, y cálculos *ab initio* empleando funciones de onda Hartree-Fock SCF y CI (*configuration interaction*). Un análisis posterior de las funciones obtenidas en base a análisis CSOV (*constrained space orbital variations*) y técnicas de operadores de proyección les permitió concluir un predominio de carácter iónico en el sistema, resultando una carga atómica en los aluminios superior a +2.7 e.

1.2.2. Potenciales de interacción

Para representar las interacciones entre pares de partículas en la α -Al₂O₃ se han ensayado dos clases de potenciales diferentes. El primero, ajustado por Catlow y Lewis (1985) para reproducir propiedades experimentales en el bulk, y al que llamaremos en lo sucesivo potencial CAT, se ha empleado restringiéndonos

únicamente a la parte rígida y eliminando la contribución al *shell*, obviando de este modo la polarización del sistema. El potencial tiene la forma clásica de los potenciales de tipo Buckingham y los parámetros se recogen en la tabla 1. La otra clase de potenciales son de tipo Pauling, en los que en base a la discusión anterior sobre la ionicidad del sistema, se han elegido tres cargas atómicas diferentes que de algún modo recogen las diferentes tendencias sobre el grado de covalencia que presenta el sistema. Para todos los casos los radios atómicos elegidos son los mismos y corresponden a los propuestos por Shannon y Prewitt (1969). Todos los parámetros pueden verse en la tabla 1. En el potencial PAU1, las cargas atómicas corresponden a las obtenidas por Salasco y col. (1991). En PAU2 empleamos las propuestas por Gale y col. (1992), y por último las de mayor valor en PAU3 fueron elegidas ligeramente superiores a las obtenidas por Catti y col. (1994), pero bastante menores que los valores de +2.7 e y -1.8 e sugeridos por Sousa y col. (1993).

Tabla 1. Parámetros de los potenciales

Tipo Pauling				
Átomo	Radio (Å)	Cargas (e)		
		PAU1	PAU2	PAU3
Al	0.67	+2.055	+2.25	+2.325
O	1.20	-1.370	-1.50	-1.550

Tipo Buckingham			
Par	A (eV)	CAT	
		ρ (Å)	C(eV Å ⁶)
Al-O	1114.9	0.3118	0.0
O-O	22764.3	0.1490	27.88

Capítulo III. Estructura de óxidos

La figura 2 muestra los potenciales de par correspondientes a las interacciones de corto rango y las totales. Puesto que la diferencia entre los distintos potenciales de tipo Pauling está exclusivamente en las cargas efectivas empleadas, la parte de corto rango es equivalente en los tres casos y es representada en la figura con el nombre genérico PAU. En estos potenciales, las fuerzas de corto rango tienen un carácter repulsivo para los tres pares de iones y responden a una función con la misma forma, sólo que desplazada más o menos según los radios iónicos de las especies. En el potencial CAT, las repulsiones metal-metal son puramente electrostáticas, las interacciones Al-O tienen un componente repulsivo de corto rango que se aparece a distancias mayores que en los casos PAU, mientras que en los pares O-O las fuerzas de dispersión tienen un carácter atractivo a muy cortas distancias.

Al considerar las fuerzas coulombicas, los perfiles de los potenciales totales adquieren hábitos muy similares para todos los potenciales. La principal diferencia aparece en los pares Al-O, en los que para potenciales CAT, el pozo de energía es mucho más profundo que para los otros casos, debido a las diferencias importantes en los valores de las cargas. Además la distancia de mínimo es ligeramente inferior que en los potenciales PAU, mientras que en los potenciales totales para los pares O-O y Al-Al las paredes repulsivas aparecen a distancias mayores en las funciones tipo Pauling.

Por otra parte, las diferencias entre los distintos potenciales PAU son poco apreciables en la gráfica, y puede verse que siempre presentan la misma forma y se va desplazando en función de los valores de las cargas, de manera que PAU2 es siempre una curva situada entre PAU1 y PAU3. Puestos a señalar una diferencia entre ellas, habría que situarla en los mínimos de los potenciales para la pareja Al-O, puesto que el pozo más profundo, correspondiente a PAU3, está a unos 3 eV por debajo de PAU1.

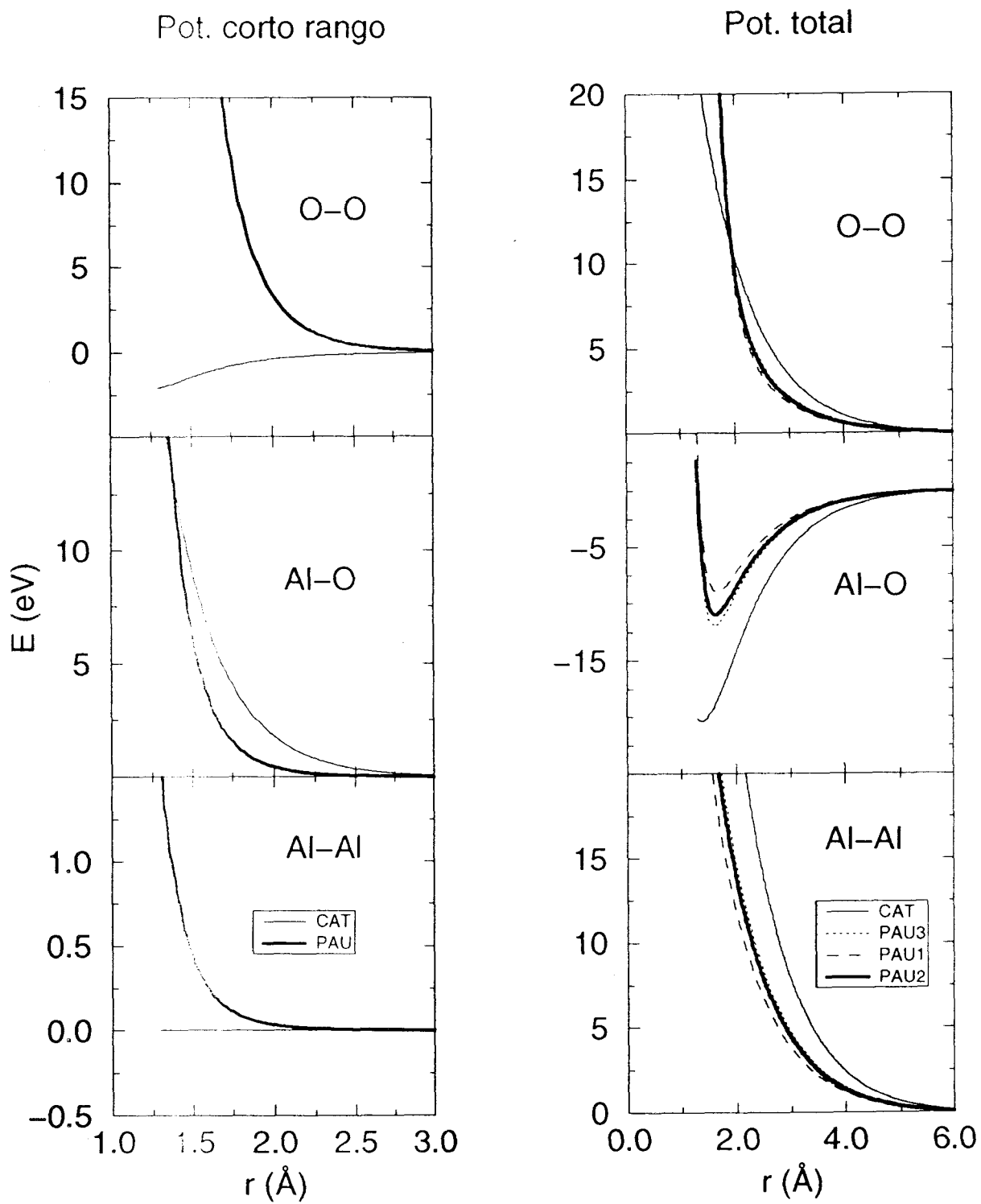


Figura 2. Funciones para los potenciales de par en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.2.3. Estructura

La estructura cristalina de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es bien conocida desde hace muchos años, y sus parámetros han sido determinados por diferentes autores (Pauling y Hendricks, 1925; Newnham y de Haan, 1962; d'Amour y col., 1978; Ishizawa y col., 1980 y Lewis y col., 1982).

A partir de los parámetros estructurales de la celda unidad obtenidos por Lewis y col. que pueden verse en la tabla 2 construimos para las simulaciones de DM, una caja computacional de $4 \times 4 \times 2$ celdas, de manera que resulta un paralelepípedo de lados $a=b=19.041 \text{ \AA}$, y $c=25.99 \text{ \AA}$, y ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$. La caja contiene 960 partículas de las cuales 384 corresponden a átomos de aluminio y 576 a átomos de oxígeno. En la figura 3 se presenta una vista transversal de la caja, en la que se señala una celda unidad. Las bolas oscuras pequeñas representan a los aluminio, mientras que las blancas corresponden a los átomos de oxígeno.

Tabla 2. Parámetros estructurales de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$a = 4.7602 \text{ \AA}$	$c/a = 2.7296$
$c = 12.9933 \text{ \AA}$	$u = 0.35216$
$V = 254.98 \text{ \AA}^3$	$v = 0.30624$
$Z = 6$	

Para simular el seno del cristal, se establecieron condiciones periódicas en las tres direcciones del espacio para la caja computacional indicada. Sin embargo, los estudios superficiales se realizaron empleando la misma caja de 960 partículas a la que se aplican condiciones de contorno en las tres direcciones, pero introduciendo un espacio vacío de 100 \AA en c , de manera que al replicar el sistema, tenemos tajadas separadas que no interaccionan entre ellas.

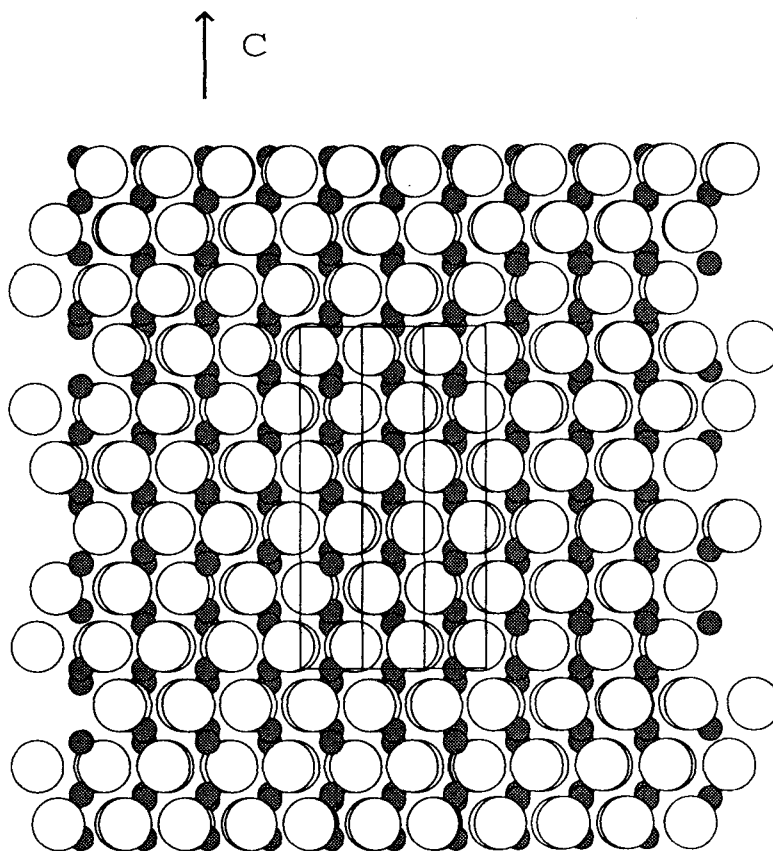


Figura 3. Vista transversal de la caja computacional.

Las tres etapas de la simulación consistieron en: una primera etapa de 10 ps con control de temperatura para equilibrar el sistema a 300 K; una segunda de 5 ps sin control térmico para asegurar el sistema alcanza el equilibrio termodinámico, y una última etapa de 10 ps en la que se determinaron las propiedades estadísticas. Las ecuaciones de movimiento se integraron empleando el algoritmo de Leap-Frog con un paso de tiempo de 1 fs. La conservación de la energía fue del orden de 10^{-5} % alrededor del valor medio, y las fluctuaciones de la temperatura en el equilibrio fueron inferiores a 1K.

Capítulo III. Estructura de óxidos

La figura 4 muestra las tres funciones de distribución radial (FDR) obtenidas con cada uno de los potenciales ensayados. También se indican con estrellas los valores experimentales obtenidos por Ishizawa (1980) mediante medidas de difracción de rayos X en cristales de corindón a temperatura ambiente. Aunque en ninguna de las funciones simuladas se observan desviaciones importantes respecto de los experimentos, un análisis detallado de las mismas nos permite discutir acerca de la calidad de los potenciales empleados.

Comenzamos por detenernos en los pares Al-Al. Los valores experimentales indican tres picos a 2.66, 2.79 y 3.50 Å. Todos los potenciales muestran señales a esas distancias y además predicen un pico a 3.2 Å no presentado en el trabajo experimental. El potencial empírico CAT, sólo exhibe un primer pico a 2.7 Å, mientras que los demás potenciales muestran ese mismo pico con un mayor ensanchamiento y que va desdoblándose conforme la carga efectiva se va haciendo menor, de tal manera que para el caso del potencial PAU2 se observa el mayor acuerdo con los valores experimentales. Por su parte, el pico a 3.5 Å es bien reproducido por todos los potenciales, aunque resulta ser ligeramente más agudo para los casos que emplean cargas efectivas menores.

Los dos picos a 1.85 y 1.97 Å correspondientes a las distancias Al-O son mejor reproducidos por los potenciales PAU1 y PAU2, que exhiben dos picos agudos a esas mismas distancias, mientras que PAU3 sólo predice un pico ancho no resuelto, y CAT aunque reproduce bien el primero, el segundo lo desplaza ligeramente hacia una distancia mayor.

Por último, una situación análoga se da en los pares O-O. Los potenciales PAU1 y PAU2 muestran una ancha banda en la que se distinguen más nítidamente tres picos y un cuarto como hombro de uno de ellos, y que coinciden bastante bien con los valores experimentales. Sin embargo, PAU3 muestra una única banda en la misma posición pero sin resolverse, y el potencial CAT presenta el primer pico desplazado hacia una distancia inferior a la observada por Ishizawa.

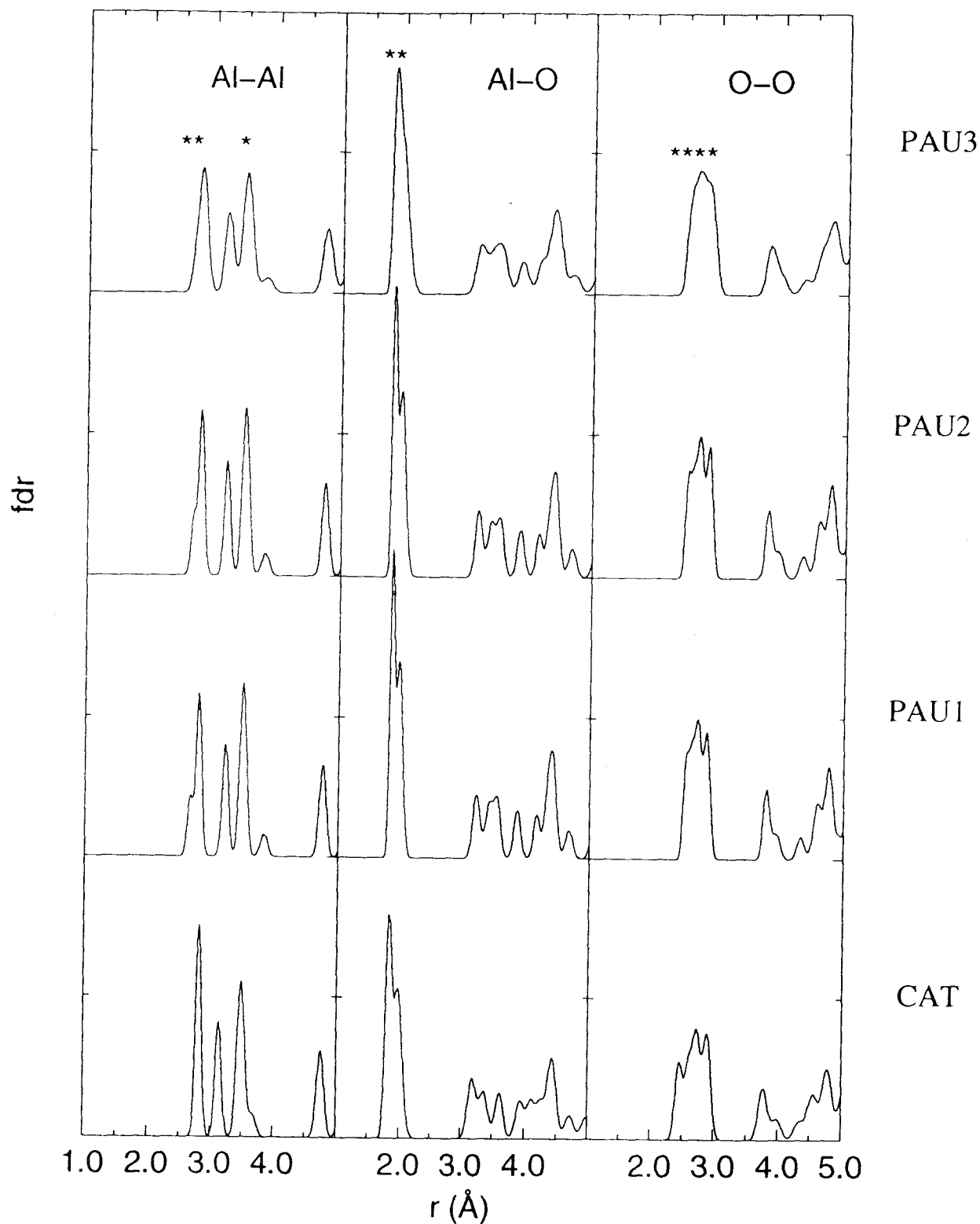


Figura 4. Funciones de distribución radial.

Capítulo III. Estructura de óxidos

La agudeza de los picos y la caída de los mismos hasta cero, indican que todos los átomos del sistema conservan posiciones regulares en el cristal, como ocurre en la fase α de la alúmina a esa temperatura.

La figura 5 muestra las funciones de distribución de ángulos (FDA) para dos triadas de átomos y se comparan con los resultados experimentales de Ishizawa indicados con estrellas. La situación es prácticamente idéntica a la discutida en las FDR.

Los potenciales PAU1, PAU2 y PAU3 reproducen los cuatro valores medidos, aunque PAU3 presenta picos más anchos que los otros potenciales cuyas funciones son muy similares. Por otra parte, para el ángulo Al-O-Al, CAT sólo presenta un pico a 85° en el que se distingue ligeramente un hombro, en lugar de dos picos bien resueltos a 85° y 94° como indican los resultados experimentales, y predicen los otros potenciales.

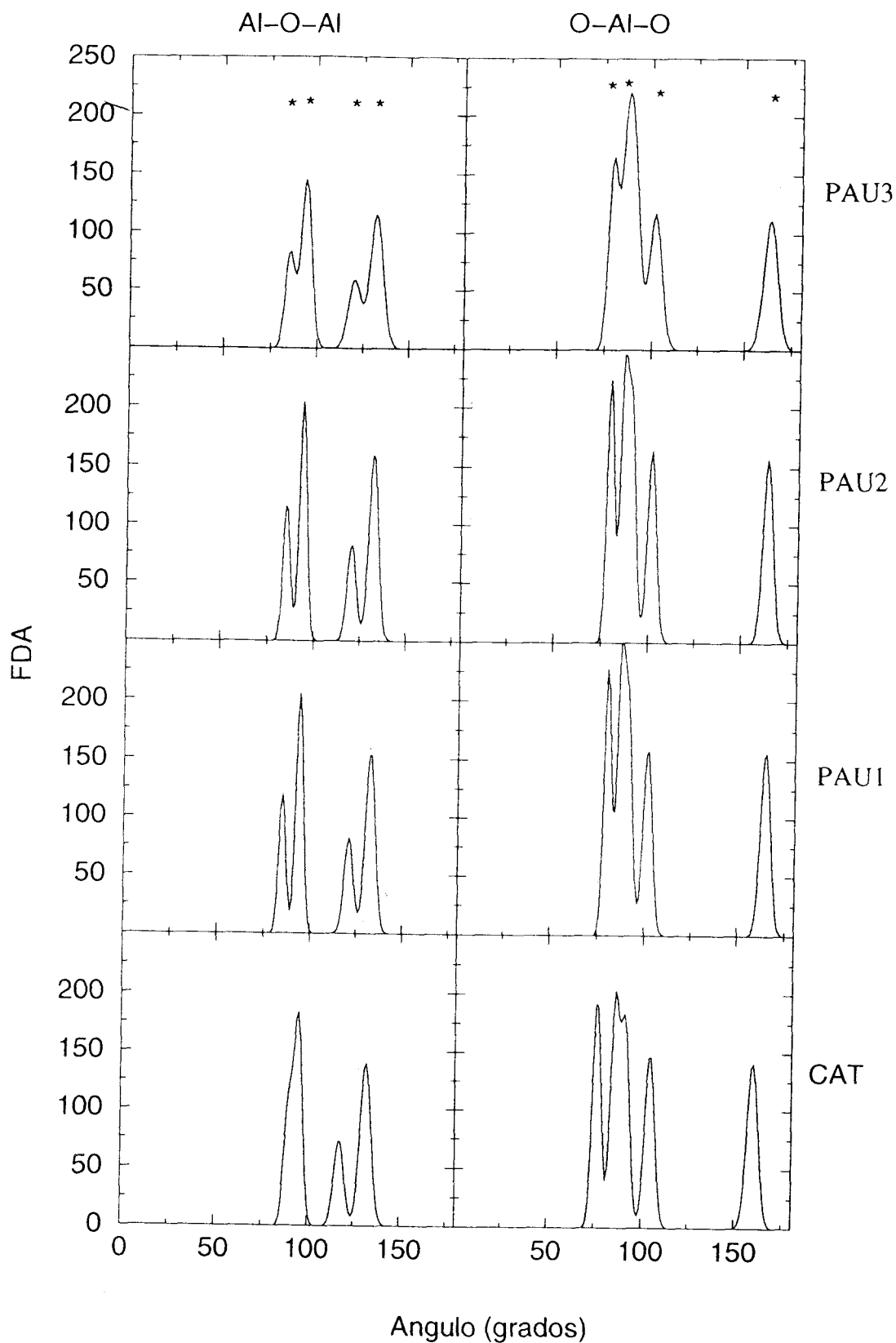


Figura 5. Funciones de distribución de ángulos.

1.2.4. Superficies

Las superficies con los índices de Miller más pequeños corresponden a aquéllas en las que las distancias interplanares son menores y la estabilidad relativa es mayor. Son numerosas las posibles combinaciones en las que en un primer momento podría pensarse, sin embargo todas ellas no se corresponden con superficies que hayan sido estudiadas, bien por métodos teóricos, o bien caracterizadas por algún procedimiento experimental. Las superficies que mejor han sido estudiadas por métodos teóricos son las siguientes: $(1\bar{1}\bar{2}0)$, $(10\bar{1}\bar{1})$, $(10\bar{1}\bar{2})$, $(10\bar{1}\bar{0})$ y (0001) . Sin embargo, no ha habido consistencia en los resultados sobre el orden de estabilidad termodinámica de la serie. Mackrodt (1987, 1989 y 1992) a partir de simulaciones con mecánica molecular y empleando potenciales de par extraídos a partir de cálculos DFT y que incluyen el modelo de *shell*, concluyeron que las energías superficiales para las estructuras relajadas siguen el orden:

$$(0001) < (10\bar{1}\bar{0}) \cong (10\bar{1}\bar{2}) < (1\bar{1}\bar{2}0) \cong (10\bar{1}\bar{1}) .$$

Hartman (1989) a partir de esas energías y otras calculadas por él mismo unos años antes (1980) establece la morfología cristalina de la alúmina. Más tarde, Manassidis y col. (1993 y 1994; Gillan y col., 1994) mediante cálculos DFT obtuvieron:

$$(10\bar{1}\bar{0}) < (0001) < (1\bar{1}\bar{2}0) < (10\bar{1}\bar{2}) < (10\bar{1}\bar{1}) .$$

Y en 1994, Streitz y col. propusieron un nuevo procedimiento para obtener potenciales de par de calidad ab initio en sistemas parcialmente covalentes como los óxidos metálicos. La aplicación del método al corindón dio como resultado la secuencia:

$$(10\bar{1}\bar{0}) < (10\bar{1}\bar{2}) \cong (1\bar{1}\bar{2}0) < (10\bar{1}\bar{1}) < (0001) .$$

Tampoco a partir de resultados de otros autores podemos establecer con claridad cuál es la superficie más favorecida. Causà y col. (1989) mediante cálculos Hartree-Fock periódicos con CRYSTAL concluyeron que la superficie (0001) era más estable que la $(10\bar{1}0)$. Blonski y col. (1993) a partir de simulaciones de dinámica molecular obtuvieron la serie:

$$(10\bar{1}0) < (11\bar{2}0) < (10\bar{1}1).$$

Guo y col. (1992) mediante el método SCF DV (*self-consistent-field discrete variational*) basado en la teoría DFT obtuvieron una energía de 7.4 J/m^2 para la superficie (0001) terminada en aluminio y 5.9 J/m^2 para la superficie $(1\bar{1}02)$ terminada en oxígeno. Aunque estos valores correspondían a la estructura ideal, apuntaron que algunos cálculos realizados por ellos mismos considerando la relajación del sistema, no afectaban de forma importante ni invertían el orden en las estabilidades relativas.

El orden en las estabilidades no sólo es dependiente de las técnicas de cálculo empleadas, sino que incluso, en aquéllas que emplean potenciales de par, es dependiente de los mismos. Por ejemplo, Gay y Rohl (1995) tras desarrollar el programa MARVIN para el estudio mediante mecánica molecular de superficies probaron tres tipos de potenciales diferentes para calcular las energías superficiales de varias caras del corindón y obtuvieron tres secuencias de estabilidades también diferentes. Para un potencial empleado por Lewis y Catlow (1982) para el estudio de defectos en corindón, la serie siguió el orden:

$$(0001) < (10\bar{1}0) < (10\bar{1}2) < (11\bar{2}0) < (10\bar{1}1).$$

Los otros dos potenciales dados por Gale (1992) fueron extraídos por ajustes empíricos a propiedades experimentales en un caso, y derivados a partir de cálculos ab initio en el otro. Con ellos las secuencias que se obtuvieron fueron, respectivamente:

Cuando cortamos el bulk de manera que exponga un plano de oxígeno, obtenemos una estructura que presenta momento dipolar distinto de cero en la dirección perpendicular al corte. Por otra parte, el corte exponiendo dos planos de átomos de aluminio en la superficie conduce a una situación con el mismo problema. Estas superficies serían inestables, y sufrirían procesos de reconstrucción hacia otras estructuras estables. Sin embargo, es posible estabilizar dichas terminaciones eliminando de la superficie la carga necesaria para reducir el momento dipolar. En la superficie terminada en átomos de aluminio, esto es posible simplemente si el corte se realizara entre los dos planos catiónicos desplazados. Como ambos planos contienen el mismo número de átomos de aluminio, el resultado es una superficie (1x1) no polar que expone átomos de aluminio tricoordinados. En la figura 7 se muestra una vista de esta situación en la que se indica la celda unidad en el plano.

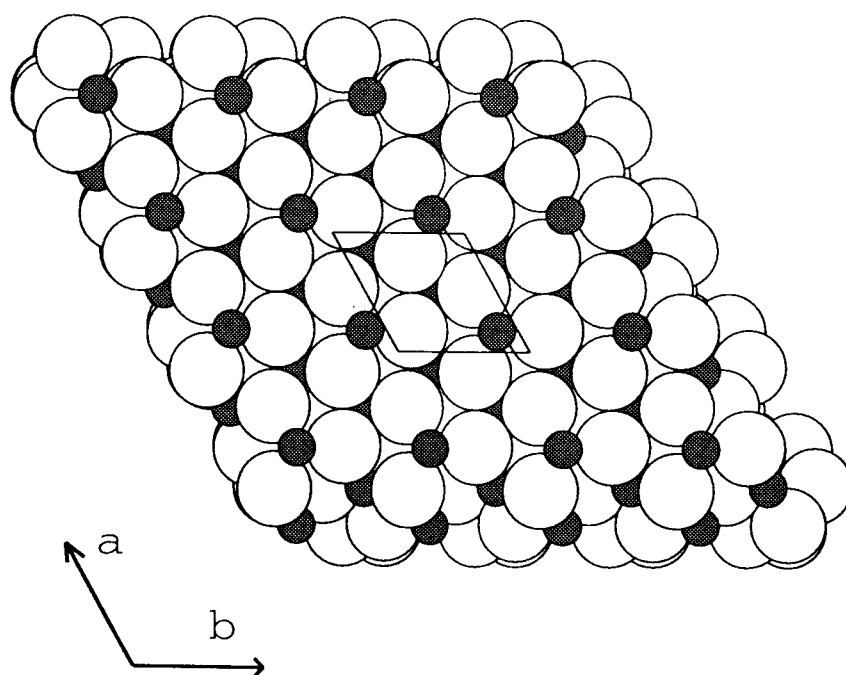


Figura 7. Vista superior de la superficie (0001) terminada en cationes de la caja computacional. En el centro se indica la celda unidad.

En cuanto a la superficie terminada en oxígenos, la eliminación de la polaridad implica quitar la mitad de los átomos de oxígeno de la superficie. Como todos ellos están en el mismo plano, esto puede hacerse de diferentes formas conduciendo a terminaciones ordenadas o desordenadas. Un estudio más detallado de este tipo de superficies se presentará en el capítulo siguiente.

Hasta la fecha, ha sido prácticamente asumido por todos los autores que la superficie terminada en aluminio es la más abundante, y a ella se refieren todos los resultados tanto teóricos como experimentales. La caracterización de esta superficie mediante cualquier técnica experimental, implica el aislamiento de la misma. Desafortunadamente, el cristal de corindón no se rompe en esta dirección, por lo que sólo es posible prepararla cortando las muestras en una orientación determinada y puliéndolas posteriormente. Heffelfinger y col. han demostrado recientemente que este procedimiento deja una primera capa superficial dañada que es necesario eliminar por calentamiento a altas temperaturas durante varias horas. Sin embargo, esto produce finalmente una estructura de valles y colinas que depende estrechamente de la orientación original de la muestra.

Algunos trabajos empleando LEED (*Low-Energy Electron Diffraction*) se han ocupado de la evolución de esta superficie con la temperatura. Se ha observado que hasta unos 1000° C, la estructura de la superficie es (1x1), similar al corte del *bulk* descrito anteriormente. Se ha sugerido que al calentar hasta 1400° C se produce una reconstrucción $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R \pm 9^\circ$ ha sido sugerida, la cual tiene gran importancia porque parece ser que mejora el crecimiento epitaxial y la adhesión en algunas circunstancias. Por otro lado, se han observado a temperaturas entre 1000 y 1400° C, otras reconstrucciones: (2x2), $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$. Sin embargo, la estructura exacta de todas estas reconstrucciones no es bien conocida, puesto que los patrones LEED sólo dan información sobre la simetría superficial y no sobre la posición exacta de los átomos. Por ello, sólo en algunos casos, y no sin ambigüedad, se han propuesto modelos estructurales para dichas reconstrucciones.

Los trabajos teóricos basados en la superficie no polar terminada en aluminio predijeron una fuerte contracción de los átomos de aluminio tricoordinados hacia el interior, así como una expansión de la siguiente distancia interplanar (O-Al) y un nuevo acercamiento entre los planos Al-Al. Estas relajaciones han sido recientemente medidas mediante difracción de rayos X. En la figura 8 puede verse gráficamente las relajaciones a las que nos referimos. La tabla 3 muestra las posiciones de los planos en la superficie relajada mediante las simulaciones de dinámica molecular empleando los potenciales descritos anteriormente, y comparadas con los valores experimentales. También se indican las distancias interplanares Al-O y Al-Al en el *bulk*. Puede observarse, que los valores que se apartan más de los resultados experimentales son los obtenidos con el potencial empírico. Los potenciales de Pauling dan valores de interespaciado en el *bulk* prácticamente idénticos a los experimentales, y las relajaciones están en muy buen acuerdo, especialmente los casos en los que las cargas efectivas son menores.

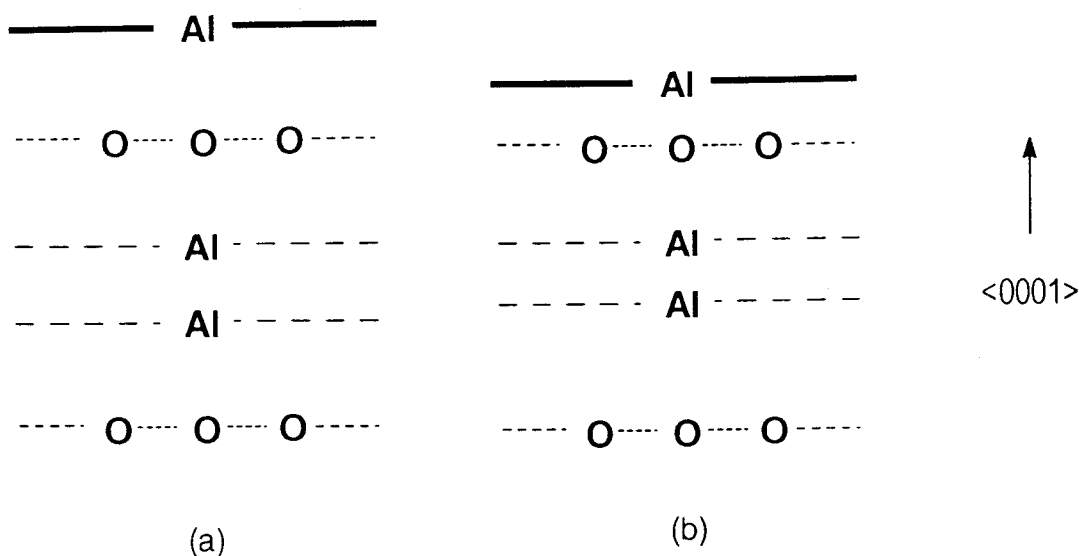


Figura 8. Esquema de la relajación de la superficie (0001).

Tabla 3. Relajación de la superficie (0001) de la α -Al₂O₃.

	Capa	Exp.	CAT	PAU1	PAU2	PAU3
Superficie	Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	O	0.41	0.32	0.50	0.41	0.38
	Al	1.38	1.02	1.47	1.33	1.27
	Al	1.72	1.35	1.62	1.56	1.50
	O	2.73	2.23	2.68	2.59	2.51
Bulk	Al-O	0.84	0.76	0.84	0.83	0.83
	Al-Al	0.485	0.65	0.50	0.51	0.52

Otra magnitud a la que se ha aludido en numerosos trabajos teóricos es la energía superficial, cuyo valor disminuye apreciablemente tras la fuerte relajación que sufre esta superficie. Ya que no se dispone de valores experimentales, en la tabla 4 hemos querido recoger las energías superficiales calculadas por diversos autores y compararlas con los valores obtenidos a partir de nuestras simulaciones.

Tabla 4. Energías superficiales en J/m² para la cara (0001) del Al₂O₃.

	MM ^a	DFT ^b	DFT ^c	MD ^d	HF ^e	CAT	PAU1	PAU2	PAU3
No relajada	5.95	3.20	3.71	5.04	6.53	5.87	2.70	3.39	4.03
Relajada	2.03	2.00	1.76	2.04	5.32	2.14	.031	1.59	1.89

^a Mecánica molecular. Mackodt, 1989.

^b Cálculos DFT. Mackodt, 1992.

^c Cálculos DFT. Manassidis y Gillan, 1994.

^d Simulaciones de dinámica molecular. Blonski y Garofallini, 1993.

^e Cálculos HF periódico. Causà y col., 1989.

1.3. Cr₂O₃

1.3.1. Ionicidad

Los óxidos metálicos de estructura corindón de la primera serie de transición poseen importantes propiedades electrónicas, ya que muestran una tendencia similar a los óxidos MO de estructura NaCl, por la que a medida que disminuye el número atómico, el carácter de aislador se debilita y el comportamiento metálico aumenta. Así, por ejemplo, α -Fe₂O₃ o hematite, presenta un fuerte carácter de aislador antiferromagnético, con sus electrones d bien localizados, mientras que el α -Cr₂O₃ ocupando una posición intermedia en la serie de transición, presenta un comportamiento intermedio.

El estudio teórico del óxido de cromo resulta más complejo que el de la α -Al₂O₃, ya que su estado formal de oxidación implica una configuración electrónica de valencia d³ con capas abiertas. Puesto que hasta que apareció la versión CRISTAL-95 no era posible realizar cálculos UHF periódicos, el número de trabajos teóricos que tratan el Cr₂O₃ es ciertamente escaso.

En el primero de ellos Catti y col. (1996) empleando unas bases atómicas 8-6-411G y 8-411G* para cromo y oxígeno, respectivamente, obtuvieron unas cargas Mulliken de +2.325 e para los átomos de cromo y -1.550 e para los oxígenos. Estos valores indican un importante grado de ionicidad en el sistema y valores muy próximos a algunos de los obtenidos en el caso de la α -Al₂O₃.

1.3.2. Potenciales de interacción

Puesto que el Cr_2O_3 es el compuesto que recibirá especial atención en esta tesis, hemos querido ensayar un mayor número de potenciales de par. Del trabajo de Lewis y Catlow (1985) hemos extraído los parámetros del modelo rígido para un potencial de tipo Buckingham de naturaleza empírica, y al que denominaremos CAT. Por otra parte, Lawrence (1988) presenta en su tesis valores de energía total por pares extraídos a partir de cálculos DFT utilizando los programas desarrollados por Harding (1982) en los laboratorios Harwell. Nosotros hemos empleado dichos valores de energía para ajustar funciones de tipo Buckingham, de manera que disponemos de un conjunto de potenciales de par no empíricos, o de calidad *ab initio*, a los que denominaremos DFT. Y por último, basándonos en las controversias existentes en torno a la ionicidad del óxido de cromo, hemos construido tres potenciales de tipo Pauling en los que hemos empleado tres juegos de cargas atómicas diferentes. El grupo PAU3 emplea cargas +2.40 e para los iones cromo; los potenciales PAU1 +2,10 e y el conjunto PAU2 la carga obtenida por Catti y col. (1996) de +2.325 e. Pensamos que el potencial PAU2, sería el más razonable en cuanto que constituye un buen promedio para un sistema altamente iónico, pero en el que los cationes del bulk presentan una mayor carga que los de la superficie. Por su parte, los potenciales PAU1 y PAU3 representan cargas extremas. Los parámetros para todos los potenciales pueden verse en la tabla 5.

En la figura 9 se muestran las funciones para los diferentes potenciales empleados. Todo lo dicho al respecto en la alúmina es aplicable a este caso. Ahora se ha incluido el potencial obtenido por cálculos DFT. Para éste, se han asumido repulsiones intermetálicas exclusivamente coulombicas como en el caso CAT. Las interacciones de corto rango Cr-O son muy similares a las previstas por CAT, mientras que el par O-O no presentan componente atractivo, y sí repulsivo, aunque mucho más suave que en los casos PAU si no se tienen en cuenta las fuerzas electrostáticas, puesto que entonces, como puede verse en la figura, el potencial DFT para O-O es el más repulsivo de todos. En cuanto al pozo definido para Cr-O, está en el orden del previsto por CAT, aunque

con una distancia de mínimo más próximo a los dados por PAU. Por último, la pared repulsiva Cr-Cr, coincide completamente con la correspondiente al potencial CAT, ya que emplean las mismas cargas formales en las interacciones electrostáticas y prescinden de otros términos de corto rango adicionales.

Tabla 5. Parámetros de los potenciales

Tipo Pauling

Átomo	Radio (Å)	Cargas (e)		
		PAU1	PAU2	PAU3
Cr	0.755	+2.10	+2.325	+2.40
O	1.20	-1.40	-1.550	-1.60

Tipo Buckingham

Par	A (eV)	CAT	
		ρ (Å)	C(eV Å ⁶)
Cr-O	1734.1	0.3010	0.0
O-O	22764.3	0.1490	27.88

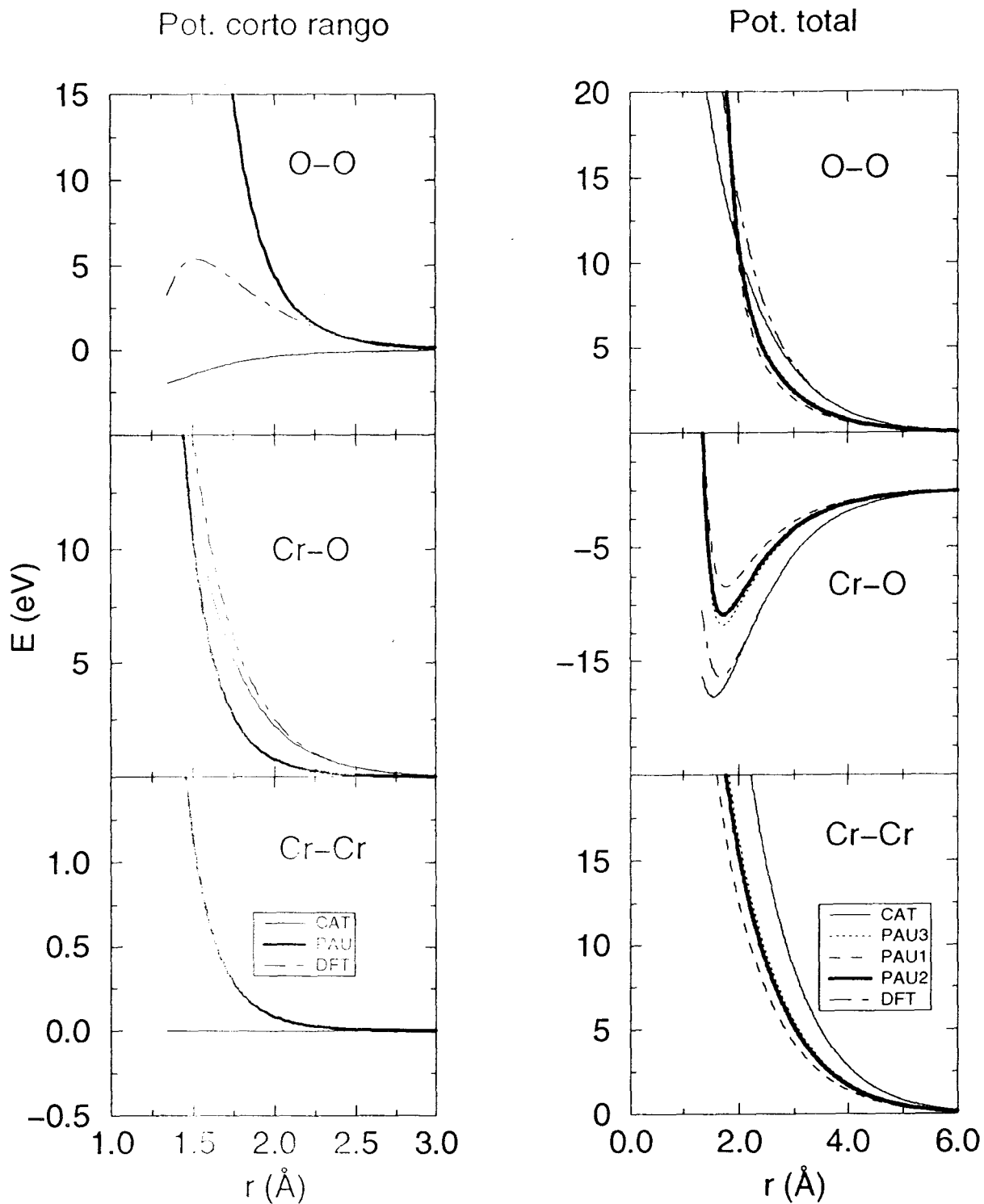


Figura 9. Funciones para los potenciales de par en el óxido de cromo.

1.3.3. Estructura

Al igual que para el caso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los parámetros estructurales del óxido de cromo han sido determinados por diferentes autores (Graham, 1960; Saalfeld, 1964; Newnham y de Haan, 1962; Finger y Hazen, 1980). En la tabla 6 mostramos los valores correspondientes a Finger y Hazen, y que serán los que empleemos en la construcción de la caja computacional. Esta consistió en una réplica $4 \times 4 \times 2$ de la celda unidad, de tal manera que resultó una caja de 960 partículas y de dimensiones $a=b=19.803 \text{ \AA}$ y $c=27.131 \text{ \AA}$. Las condiciones de las simulaciones fueron idénticas a las explicadas para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que omitimos los detalles de las mismas.

Tabla 6. Parámetros estructurales de la $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

$a = 4.9507 \text{ \AA}$	$c/a = 2.7400$
$c = 13.5656 \text{ \AA}$	$u = 0.34766$
$V = 287.98 \text{ \AA}^3$	$w = 0.30510$
$Z = 6$	

Como hicimos anteriormente para el caso de la alúmina, trataremos de discutir la calidad de los potenciales de par ensayados para simular el óxido de cromo en base a sus propiedades estructurales. En la figura 10 se muestran las funciones de distribución radial correspondientes a cada par y obtenidas con los distintos potenciales. Mediante estrellas se indican los principales valores experimentales determinados por Finger y Hazen (1980).

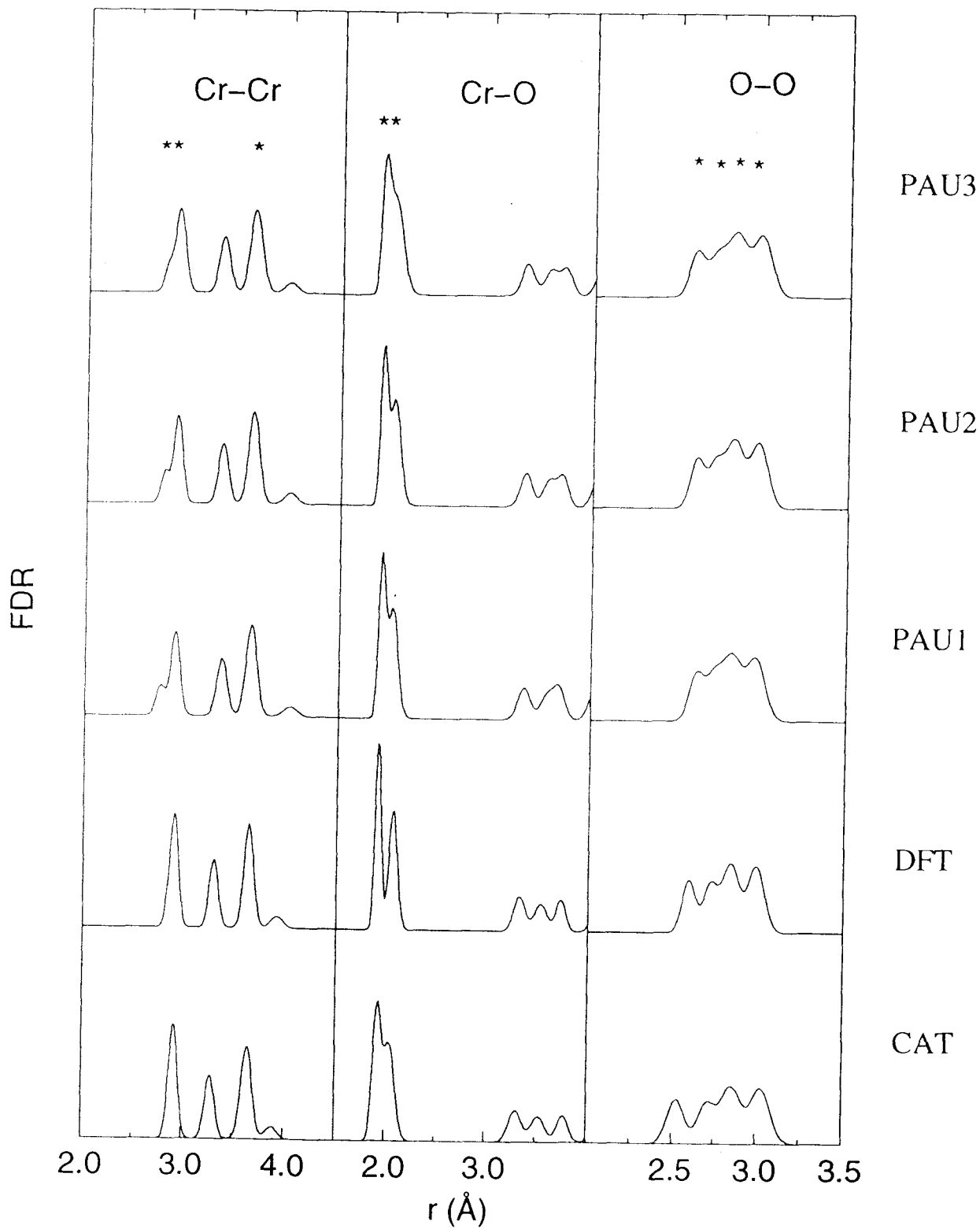


Figura 10. Funciones de distribución radial.

Capítulo III. Estructura de óxidos

En el caso de distancias Cr-Cr, puede observarse que sólo los potenciales de tipo Pauling reproducen los dos picos observados por Finger, mientras que tanto el potencial CAT como el DFT sólo predicen el valor de distancia más grande.

En cuanto a los pares Cr-O, en todos los casos aparecen dos picos, cuyos valores están en muy buen acuerdo con los experimentales, excepto para el caso del potencial DFT, en el que el primer pico se desplaza ligeramente a una distancia menor, mientras que el segundo lo hace en sentido contrario.

Por último, las cuatro distancias O-O medidas experimentalmente, son muy bien predichas por todos los potenciales excepto por el potencial empírico CAT, cuyos resultados sufren desplazamientos, especialmente el primer y el cuarto pico.

En cuanto a la distribución de ángulos, en la figura 10 se muestran las correspondientes funciones para los tríos Cr-O-Cr y O-Cr-O, aunque sólo aparecen valores experimentales para el segundo. Los potenciales CAT y DFT resuelven bien todos los picos, aunque los desplaza ligeramente respecto de los valores medidos, sin embargo, los potenciales tipo Pauling reproducen muy bien los valores, especialmente en los casos de mayores cargas efectivas, puesto que en PAU1 el segundo pico a 87° incluye en un sutil hombro el valor de 91° , el cual no aparecía en la alúmina.

En resumen, como ocurría en el caso de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los potenciales tipo Pauling reproducen mejor que el potencial tipo Buckingham las propiedades estructurales del óxido de cromo.

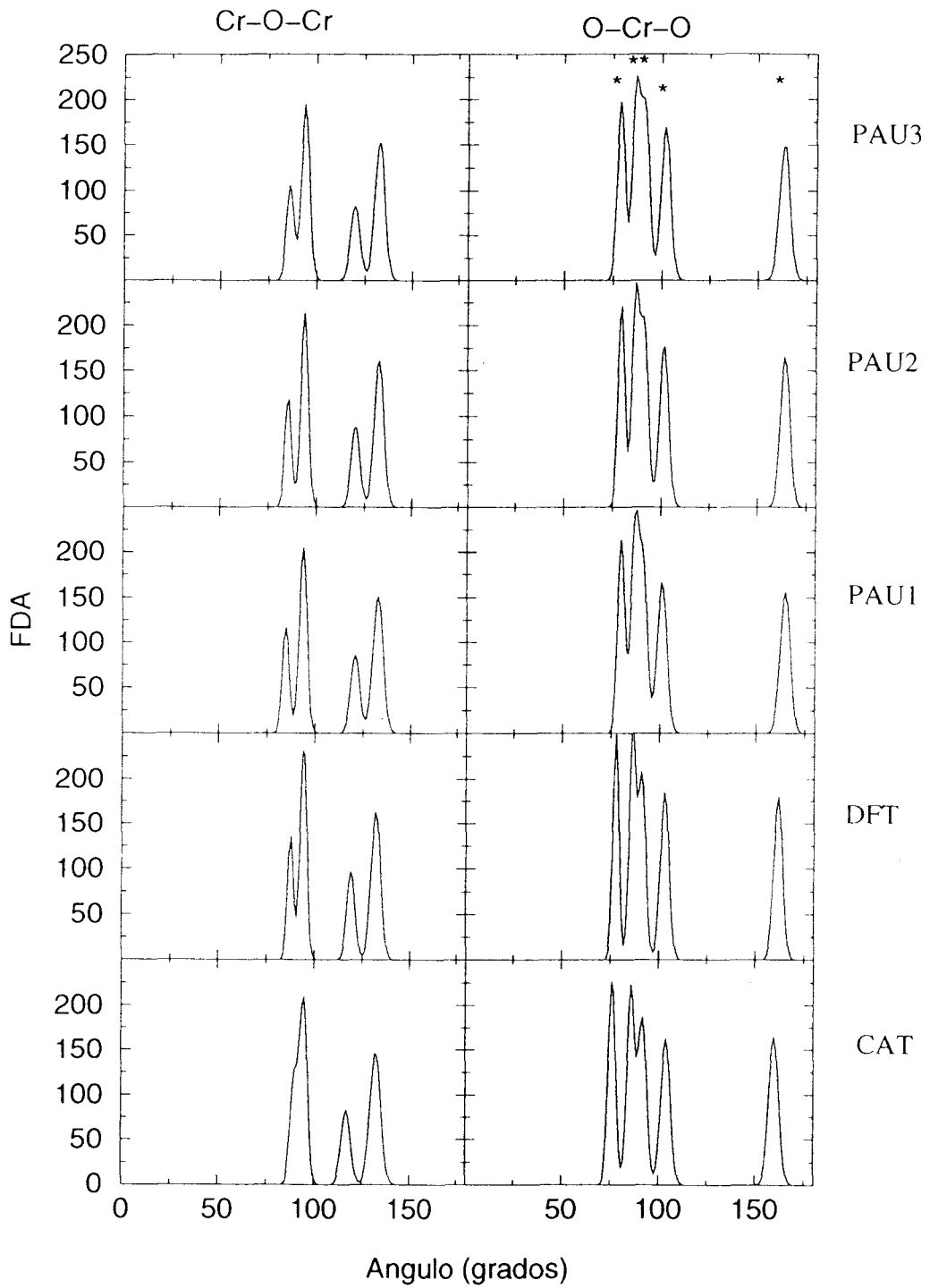


Figura 11. Funciones de distribución de ángulos.

1.3.4. Superficies

A diferencia de la α - Al_2O_3 no existen demasiados trabajos de investigación en torno a las diferentes superficies que se pueden presentar. En cuanto a los estudios experimentales, excepto las escasas referencias a la superficie $(10\bar{1}2)$, que resulta ser una dirección natural de corte del cristal, todos los demás se centran en la superficie basal (0001) . El procedimiento habitual de obtener esta última superficie ha sido empleado desde hace más de dos décadas (Kennett y Lee, 1972; Michel y Jardin, 1973; Ekelund y Leygraf, 1973) y consiste en hacerla crecer por oxidación de una superficie pulida de Cr(110). No obstante, el mecanismo de crecimiento epitaxial de la capa de óxidos no ha sido bien conocida hasta no hace mucho, cuando Stierle y col. (1995) estudiaron el proceso empleando técnicas de dispersión de rayos X.

Esta superficie es muy reactiva (Freund y col. 1993) y en ella se han estudiado fenómenos de adsorción de NO y NO₂ (Xu y col., 1991), CO (Xu y col., 1991), CO₂ (Kuhlenbeck y col. 1992), O₂ (Foord y Lambert, 1986; Davidov, 1991), grupos OH (Cappus y col., 1993), Na (Ventrice y col. 1992), Mg (Bender y col., 1996). Para ello han sido empleadas muy variadas técnicas de caracterización superficial y el lector interesado en ellas puede dirigirse al libro de Henrich y Cox (1992) y a la revisión más reciente de Freund y col. (1996).

De todos los resultados que se presentan en esos trabajos, parece claro que los átomos de cromo superficiales presentan un estado de oxidación en torno a +2, mientras que en el *bulk* el estado de oxidación formalmente sería de +3. De aquí se desprende que nos encontramos ante un sistema de mayor complejidad que la α - Al_2O_3 en la que los cationes de la superficie y del *bulk* presentan una carga efectiva más parecida. Sin embargo, en nuestras simulaciones de dinámica molecular emplearemos potenciales de par en los que todos los átomos de cromo serán tratados de la misma manera. Aunque esto pueda parecer una importante simplificación, veremos que nuestros resultados reproducen en buena medida distintos fenómenos superficiales.

En cuanto a la morfología estructural de la superficie (0001), el trabajo de Bender y col. (1995) constituyó un importante paso. En él se realizaron medidas LEED de esta superficie a distintas temperaturas y observaron que a temperatura ambiente la superficie mostraba un patrón LEED (1x1) que se conservaba mientras se enfriaba la muestra hasta 150 K, temperatura a la cual, ocurre una transformación hacia una superestructura de patrón $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, recuperando el patrón (1x1) en torno a los 90-100 K. Por otra parte, Cappus y col. (1995) emplearon métodos de espectroscopia electrónica tales como XPS, EELS y LEED para investigar la estructura geométrica y electrónica de esta superficie y su papel como modelo de catalizador heterogéneo.

Más recientemente, Rohr y col. (1997) mediante técnicas dinámicas LEED han determinado fuertes relajaciones de los planos atómicos superficiales semejantes a las observadas en el corindón, como puede verse en la figura 12. En la tabla 7 se comparan estos resultados con los obtenidos en nuestras simulaciones empleando los distintos potenciales de par, y con otros valores determinados por Rehbein (1996) mediante cálculos Hartree-Fock periódicos.

Como puede observarse, en todos los casos se predicen fuertes contracciones de las primeras capas superficiales, y las desviaciones en las posiciones son tan pequeñas que prácticamente están dentro del error de las medidas experimentales. En todas nuestras simulaciones, las relajaciones afectan sólo a los cinco planos indicados en la tabla, al igual que ocurre en los experimentos LEED, sin embargo los cálculos HF sólo muestran movimientos de los dos primeros planos.

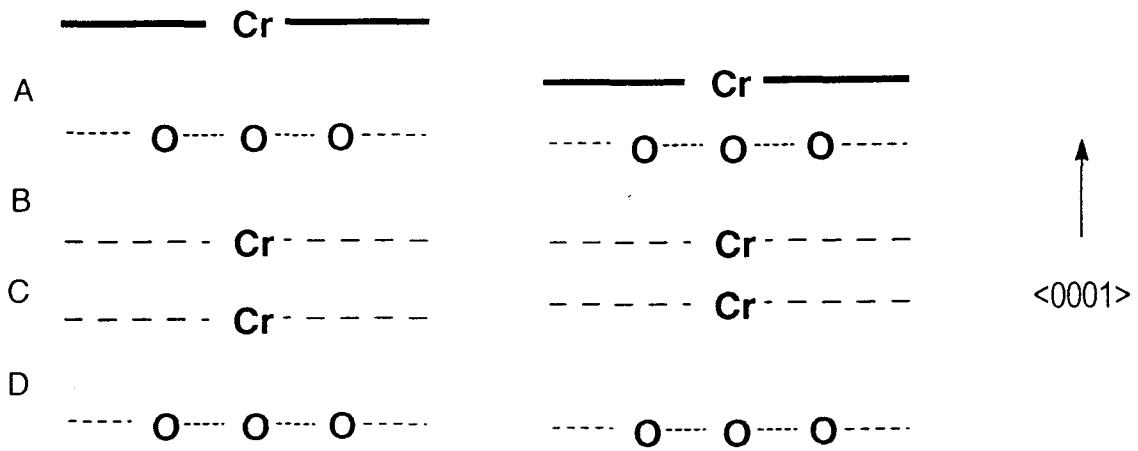


Figura 12. Relajación de la superficie (0001).

Tabla 7. Distancias (\AA) desde las capas superficiales más externas en el Cr_2O_3 .

	Capa	Exp.	HF	DFT	CAT	PAU1	PAU2	PAU3
Superficie	Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	O	0.58	0.45	0.70	0.45	0.62	0.50	0.36
	Cr	1.32	1.38	1.70	1.26	1.67	1.48	1.25
	Cr	1.61	1.85	3.10	1.62	1.89	1.72	1.50
	O	2.65	2.75	4.20	2.58	3.03	2.80	2.51
Bulk	Cr-O	0.94	0.90	0.82	0.80	0.89	0.88	0.86
	Cr-Cr	0.39	0.47	0.61	0.65	0.49	0.51	0.54

Respecto de las distancias interplanares en el seno del cristal, el potencial empírico CAT, predice una distancia Cr-O ligeramente inferior a la experimental y a las obtenidas con los potenciales Pauling (PAU), mientras que sobrestima la distancia Cr-Cr. Obviamente, esto se atribuye al efecto de emplear cargas formales provocando interacciones atractivas y repulsivas más acentuadas que en el caso de las cargas efectivas.

En cuanto al orden en la estabilidad para las distintas superficies de índices Miller más bajos, sólo hemos encontrado el trabajo de Lawrence (1988), en el que a partir de cálculos empleando mecánica molecular se muestra una fuerte dependencia con el tipo de potencial de par usado, y por lo tanto, no se pueden extraer conclusiones al respecto. Lawrence ensayó dos potenciales de par bien diferentes. El primero que denominaremos MM1, utiliza la expresión empírica dada por Lewis y Catlow (1985) incluyendo los términos de polarización a través del modelo de *shell*. En el segundo (MM2), se ajustó una función de tipo Buckingham a valores de energía obtenidos a partir de cálculos DFT.

Antes de relajar las superficies, Lawrence obtuvo energías superficiales muy similares para ambos potenciales y la misma secuencia en los órdenes de estabilidad:

$$(10\bar{1}2) < (11\bar{2}0) < (10\bar{1}1) < (0001) < (10\bar{1}0).$$

Sin embargo, tras la relajación del sistema, los valores de las energías difieren apreciablemente al igual que las estabilidades relativas de las superficies, siguiendo el orden:

Potencial empírico, MM1: $(0001) \cong (10\bar{1}2) < (11\bar{2}0) < (10\bar{1}1) \cong (10\bar{1}0).$

Potencial no empírico, MM2: $(10\bar{1}2) < (0001) \cong (10\bar{1}0) \cong (11\bar{2}0) < (10\bar{1}1).$

No obstante, a partir de estos resultados puede extraerse la conclusión importante de que las superficies (0001) y (10 $\bar{1}2$) son las más estables, lo cual corresponde bien con las escasas referencias experimentales de las que hemos hablado.

En la tabla 8 se comparan las energías superficiales para la cara (0001) obtenidas para cada uno de nuestros potenciales y algunos otros resultados de la bibliografía.

Tabla 8. Energías superficiales en J/m^2 para la cara (0001) del Cr_2O_3 .

	HF	MM1	MM2	CAT	DFT	PAU1	PAU2	PAU3
No relajada	9.3	4.6	4.8	5.2	4.0	2.3	4.0	2.7
Relajada	3.1	1.6	2.2	3.4	-2.8	0.5	1.7	1.9

Como puede verse existe una considerable dispersión de los valores de las energías superficiales obtenidas por los diferentes métodos. La razón fundamental se debe al hecho de que éstos son esencialmente diferentes. Por ejemplo, tanto los cálculos MM como los HF, no tienen en cuenta la temperatura y serían comparables con experimentos a 0 K, mientras que las simulaciones de DM se realizaron a 300 K. Otro factor a tener en cuenta, además de la naturaleza del potencial, es el tamaño del sistema. Esta situación, junto con la no disponibilidad de datos experimentales hace imposible analizar la fiabilidad de un método u otro, sin embargo, sí que puede observarse en todos los casos una clara disminución de la energía superficial al relajar la superficie.

Como se ha mencionado al hablar de la alúmina, la superficie (0001) de referencia terminada en cationes, es aquella en la que tras el corte en del cristal, se obtienen dos terminaciones equivalentes con el mismo número de cationes tricoordinados. En el caso particular de nuestras simulaciones, la caja computacional acababa en 16 iones metálicos en cada terminación a lo largo del eje c. Con objeto de analizar el comportamiento dinámico del sistema con terminaciones diferentes, hemos considerado una lámina a lo largo de la dirección (0001) en la que una terminación

consistió en un plano de oxígenos y la otra de átomos de cromo, de tal manera que el sistema resultante presenta un momento dipolar apreciable perpendicular a la superficies libres.

Aunque este sistema es poco realista si se piensa en términos de un cristal aislado, es interesante considerarlo porque puede ofrecer una imagen muy intuitiva de lo que ocurre en las interfaces metal-óxido metálico presentes de manera especial en los aceros inoxidable. En éstos aparece un substrato metálico en la matriz del material sobre la que crece coherentemente la capa de óxido, que es expuesta a la atmósfera de oxígeno externa. Cuando el oxígeno molecular se absorbe en la superficie del óxido de cromo y se reduce, átomos de cromo de la matriz metálica se oxidan, pudiendo aparecer entornos locales con momento dipolar total distinto de cero y que pueden asemejarse de alguna manera al sistema que estamos considerando.

En estas simulaciones, durante las primeras etapas de la relajación del sistema, el momento dipolar actúa como una fuerza que induce a los átomos de cromo a moverse en la dirección de la terminación en oxígenos. En el seno del cristal, dos de cada tres posiciones octaédricas a lo largo del eje C_3 están ocupadas por átomos de cromo. Conforme la simulación avanza, los iones cromo, se mueven a lo largo de dicho eje, produciendo un exceso de cromo en la capa contigua, mientras que la capa que abandonan se queda desocupada y deficiente en iones metálicos. Esto vuelve a inducir el movimiento de nuevos átomos de cromo contiguos para conservar la estequiometría. El proceso continúa de la misma forma hasta cancelar el momento dipolar y dar lugar a un lámina terminada en átomos de cromo a ambos lados, y que se corresponde con el sistema que ya hemos estudiado anteriormente. La figura 13 muestra una vista transversal del sistema en la posición inicial con las dos terminaciones diferentes, y otra con el sistema ya relajado en el que ambas terminaciones en cromo son equivalentes.

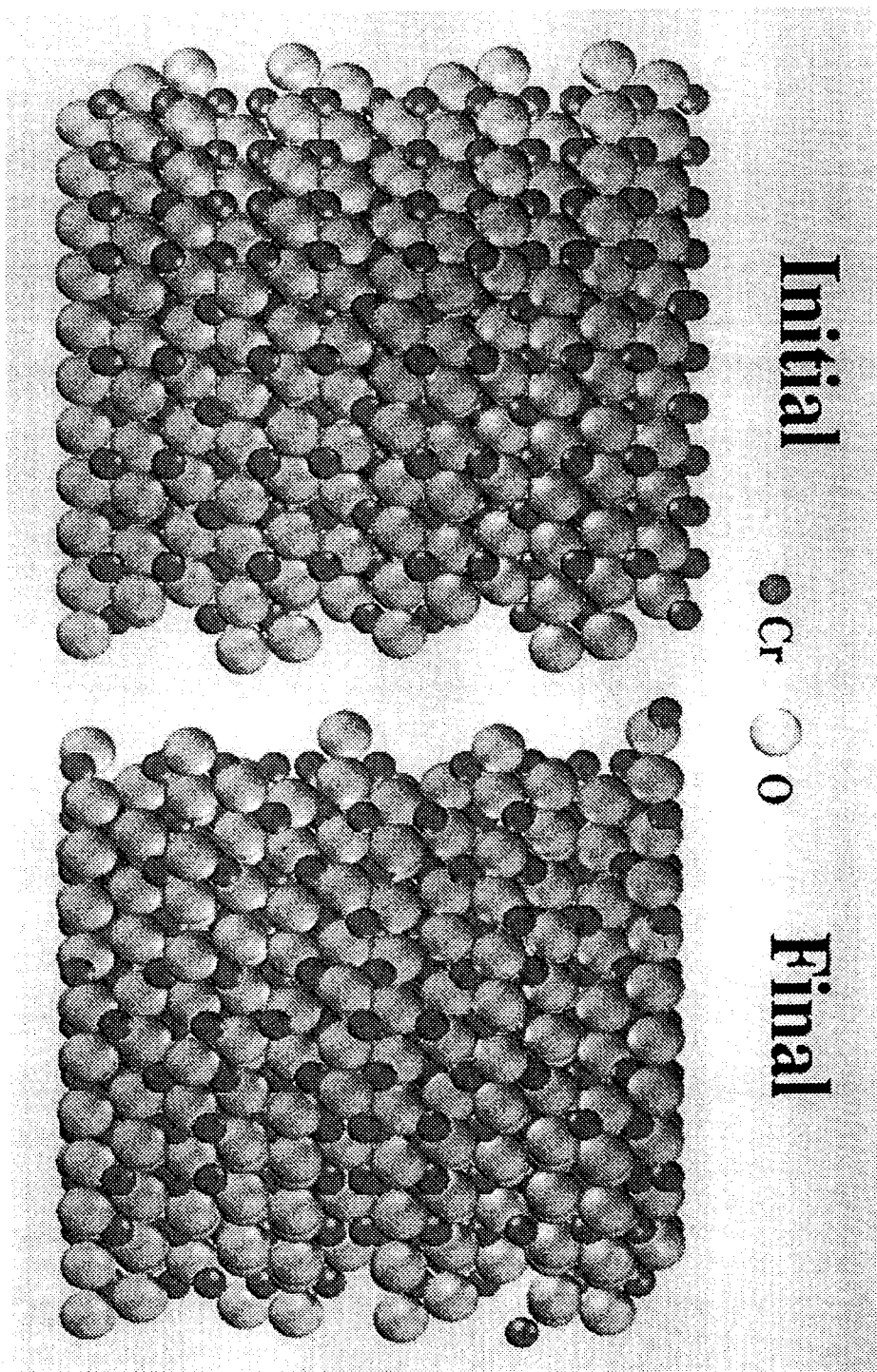


Figura 13. Vista transversal de la caja computacional con una terminación en cromo y otra en oxígeno inicialmente, y con dos terminaciones iguales en cromo tras la simulación.

Capítulo III. Estructura de óxidos

Por otra parte, el proceso de relajación puede visualizarse en la figura 14, en la que aparecen cinco instantáneas a lo largo de la simulación. Con objeto de una mayor claridad en las imágenes, sólo se han mostrado los átomos dentro de un espesor de 3 Å en la dirección **b**. La primera configuración corresponde a la situación inicial. La imagen siguiente muestra cómo los átomos de cromo de la capa inferior han saltado hasta la segunda capa, y todas las demás capas de cromo se han desplazado hacia arriba. En la configuración número tres se observa una compactación de las tres primeras capas de oxígeno en las que los átomos de cromo ocupan todos los sitios octaédricos. Estas tres capas que se separan del resto del sistema conservan una relación estequiométrica. El mismo proceso comienza a ocurrir en las capas superiores. En la cuarta configuración, al segundo grupo de tres capas de oxígeno ya le ha ocurrido lo mismo, y algunos átomos de cromo han comenzado a saltar hacia arriba en las capas superiores. La última configuración muestra la situación final, en la que los átomos de cromo han alcanzado el extremo superior del sistema. La aparente falta de iones cromo en la parte inferior de la imagen se debe al hecho de estar representando únicamente un corte de 3 Å de espesor, y realmente dichos iones se encuentran en la lámina adyacente.

En resumen, en estas simulaciones se pone de manifiesto un mecanismo de difusión de átomos metálicos a través de la red de óxido de cromo, por el cual, los átomos de oxígeno se desplazan sólo lateralmente mediante movimientos de compresión y expansión, mientras que los átomos de cromo se mueven hacia arriba a lo largo de la dirección del eje C_3 , desde una zona rica en iones metálicos como podría ser la matriz metálica de un acero, hacia la superficie deficiente en átomos de cromo y enriquecida con los iones óxido absorbidos.

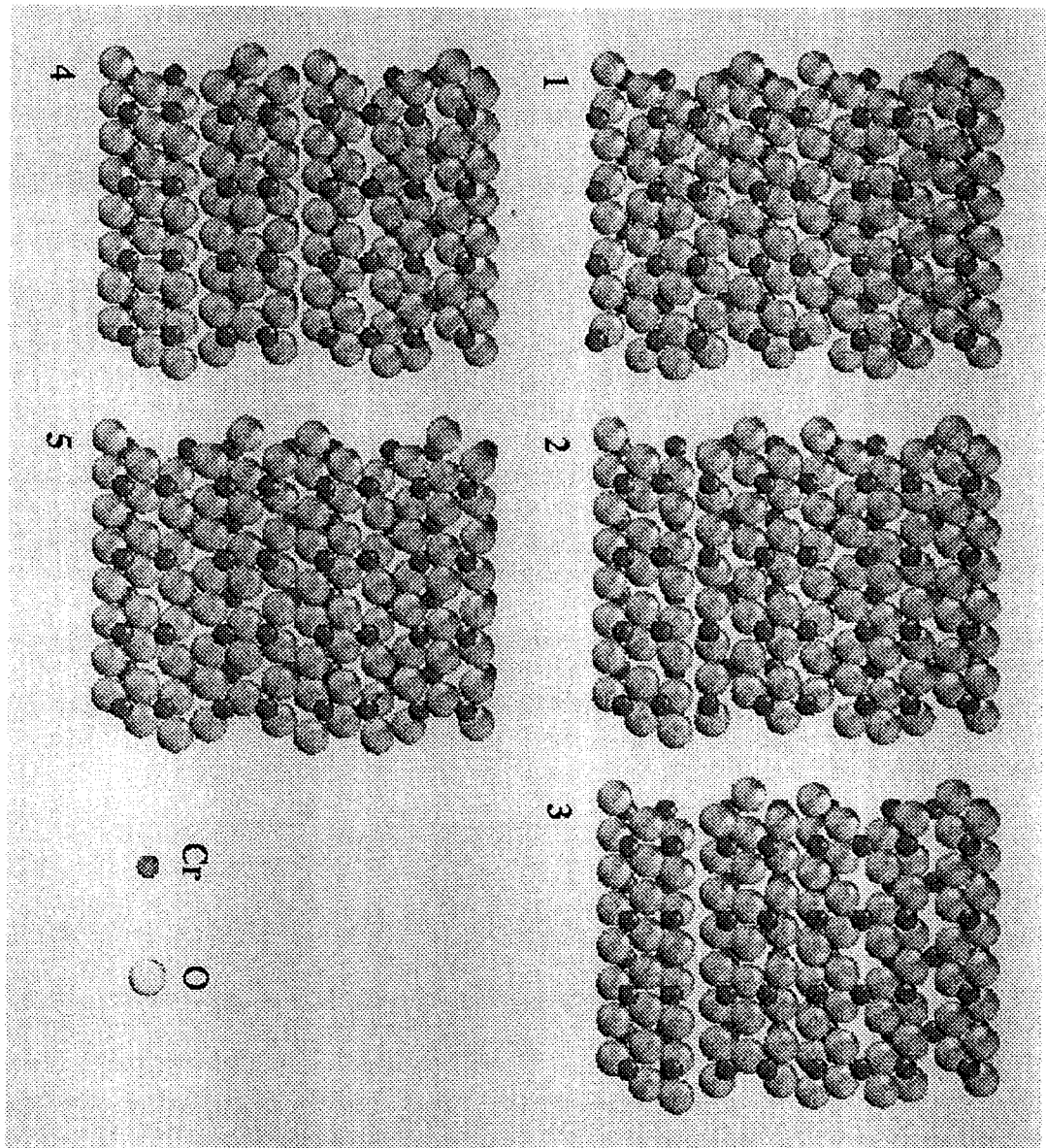


Figura 14. Instantáneas en el proceso de eliminación del momento dipolar.

2. ÓXIDO DE LANTANO

2.1. Introducción

El sesquióxido de lantano es considerado como un importante catalizador selectivo en algunas reacciones como el acoplamiento oxidativo de metano para dar productos de hidrocarburos más alargados. Sin embargo, en lo que nos ocupa en esta tesis, hemos decidido su estudio por el papel que desempeña en *el efecto del elemento reactivo*. Cuando se adiciona sobre la superficie de los aceros inoxidable convencionales, lantano en alguna de sus formas comerciales como hidróxido o nitrato, y someterlo a procesos de calentamiento a altas temperaturas como 900°C, el lantano pasa a formar óxidos.

Es conocido desde 1924, el polimorfismo que presentan los óxidos de elementos lantánidos (Goldschmidt y col., 1924), de manera que son tres estructuras cristalinas básicas en las que se pueden dar dependiendo de la temperatura a la que se sometan. Ha habido intentos de caracterizar otras fases diferentes, y parece que se han determinado a temperaturas próximas al punto de fusión. La figura [] muestra un diagrama en el que se señalan cinco fases diferentes. Las correspondientes a temperaturas más bajas son las mejor conocidas, y de ellas sólo las estructuras A y C son presentadas por el sesquióxido de lantano que nos ocupa. Por ello, en los apartados siguientes presentaremos las simulaciones que hemos llevado a cabo sobre estas estructuras, y si el lector está interesado en información adicional sobre óxidos de elementos lantánidos puede recurrir a la revisión de Lejus y Collongues (1980), en la que se tratan con profusión aspectos estructurales, propiedades mecánicas y físicas.

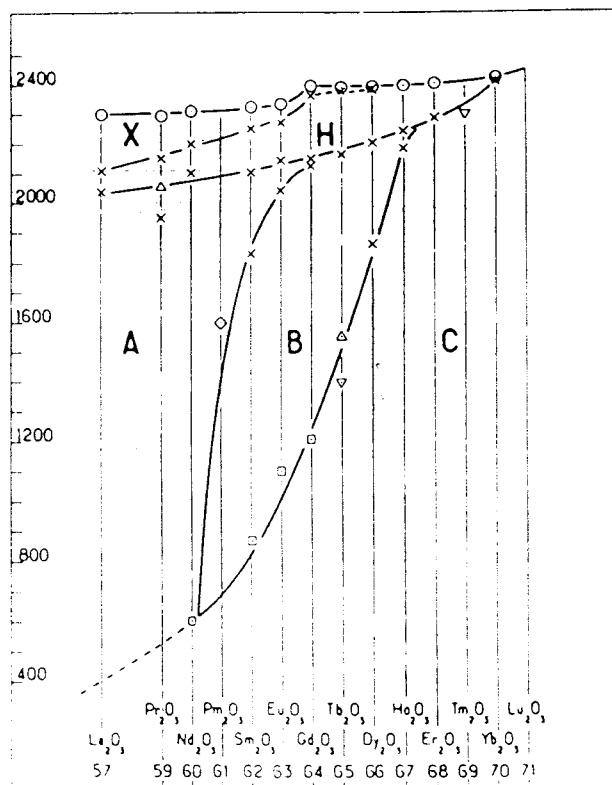


Figura 15. Diagrama de fases de sesquióxidos de lantánidos.

2.2. A-La₂O₃

La fase A, la más estable a temperaturas superiores a los 400°C, es una estructura hexagonal de simetría espacial dada por el grupo $P\bar{3}m1$, número 164, cuyos parámetros de red son $a=b=3.94\text{Å}$ y $c=6.13\text{Å}$ (Koehler y Wollan, 1953). Para nuestras simulaciones construimos una caja computacional de $6 \times 6 \times 4$ celdas unidad, y por lo tanto con 720 partículas ($\text{La}_{288}\text{O}_{432}$), de manera que las dimensiones de la misma son: $23.640 \times 23.640 \times 24.520\text{Å}$. La figura 16 muestra distintas vistas de la caja en cuyo centro se ha señalado la celda unidad. La estructura puede entenderse como una superposición de planos de oxígeno y planos de lantano, en la que los átomos metálicos presentan una atípica coordinación de siete.

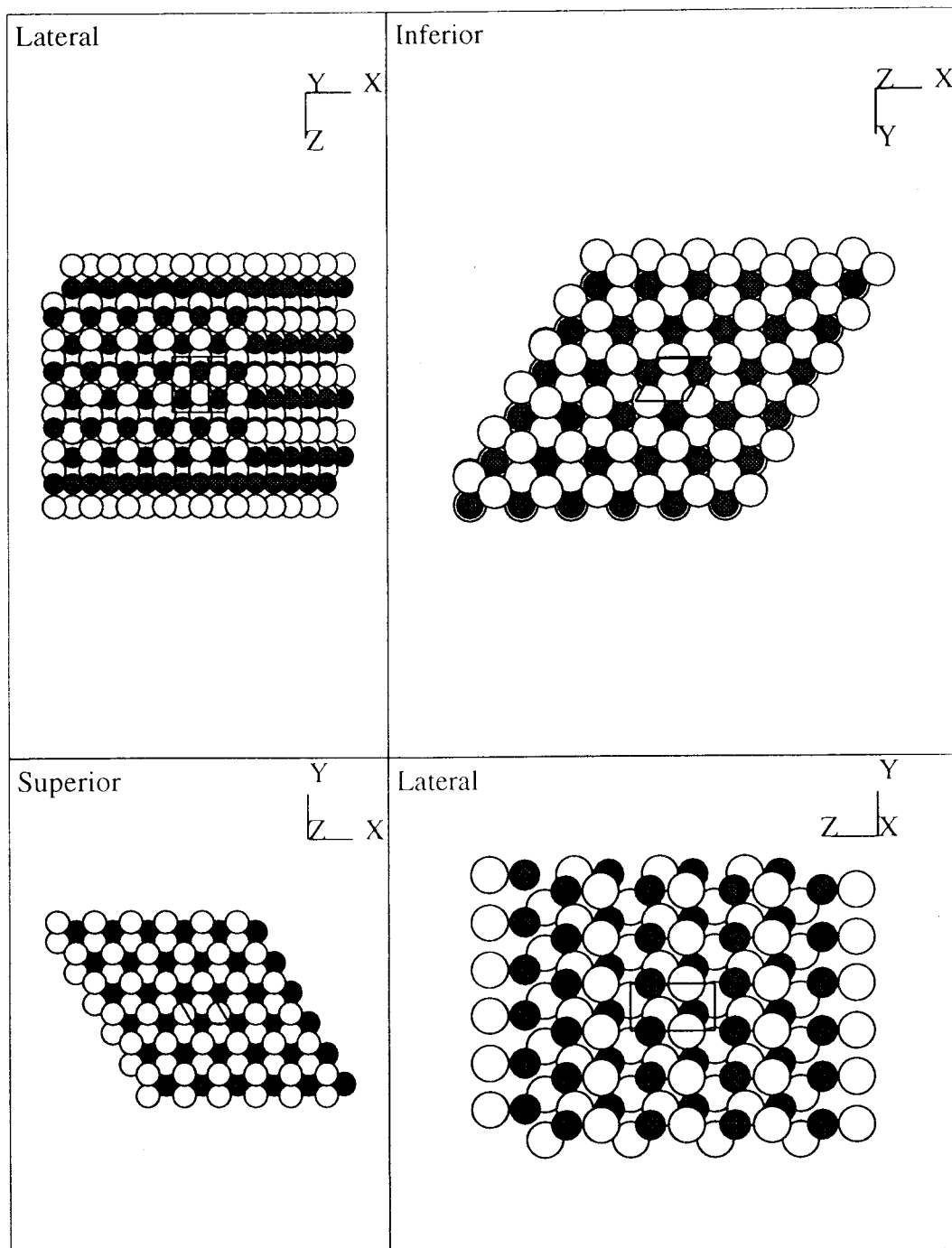


Figura 16. Vistas de la caja computacional para la estructura A-La₂O₃.

Como ya hemos visto en el diagrama, esta fase es la más estable a temperaturas del orden de los 900°C, y ha sido bien observada en procesos de calentamiento de otros precursores como $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (Ali y col., 1996), y en la propia caracterización superficial de los aceros inoxidable tratados con elementos reactivos mediante aspersion con nitrato o con pyrosol empleadas en los laboratorios de Cartuja, Acerinox, etc. Por todo ello, esta estructura es la que requiere un mayor empeño de estudio por nuestra parte.

Al igual que hemos hecho para los compuestos anteriores, compararemos resultados obtenidos en simulaciones en las que hemos empleado potenciales de par de diferente naturaleza. Por un lado, acudimos a la referencia de Lewis y Catlow (1985) para tomar los parámetros para un potencial de tipo Buckingham al que hemos suprimido la parte correspondiente a la polarizabilidad iónica. De nuevo nos referiremos a este potencial como CAT.

Con objeto de construir un potencial de tipo Pauling, necesitamos extraer cargas efectivas de los iones en el cristal. No hemos encontrado estudio alguno que se refiera al grado de covalencia del compuesto. Por ello, hemos realizado cálculos Hartree-Fock periódicos a nivel RHF. Para ello empleamos el código CRYSTAL92. En la descripción del sistema empleamos para los iones de oxígeno bases atómicas de tipo 8-411G* (Catti y col., 1994), en las que los exponentes de la capa 4sp y de la función de polarización de tipo d fueron ajustados a unos valores de 0.221 y 0.371, respectivamente. Mientras que para los iones lantano usamos la misma base Hay-Wadt que describimos para el aluminato de lantano.

A partir del análisis de población Mülliken hemos obtenido una carga de +2.467 e para los átomos de lantano, -1.725 e para dos de los iones óxido, y -1.484 e para el oxígeno restante. Estos resultados indican un fuerte carácter iónico, y el valor de +2.467e para el caso de los iones metálicos, es bastante similar al obtenido en el caso del sesquióxido de cromo, para el cual, los resultados de los cálculos con CRYSTAL daban una carga de +2.325 e en el caso del metal. En base a estas

consideraciones, hemos comparado cuatro potenciales de par de tipo Pauling, en los que los radios iónicos tomados de Shannon y Prewitt (1969) fueron para todos los casos de 1.40 Å para el lantano y 1.20 Å para el oxígeno, y las cargas efectivas se eligieron para los iones metálicos desde un valor de +2.10 e, marcadamente covalente, hasta +2.79 e, extremando un comportamiento iónico. La tabla 9 muestra los parámetros de cada potencial, así como el nombre con el que nos referiremos en lo sucesivo.

Tabla 9. Parámetros de los potenciales

Tipo Pauling

Átomo	Radio (Å)	Cargas (e)			
		PAU1	PAU2	PAU3	PAU4
La	1.40	+2.10	+2.325	+2.475	+2.79
O	1.20	-1.40	-1.550	-1.65	-1.86

Tipo Buckingham

Par	A (eV)	CAT	
		ρ (Å)	C(eV Å ⁶)
La-O	1439.7	0.3651	0.0
O-O	22764.3	0.1490	27.88

En la figura 17 hemos representado las curvas de energía potencial de corto rango y total correspondientes a las funciones de potencial. Las repulsiones metal-metal se restringen a la componente coulombica en el caso del potencial empírico CAT, mientras que todas las funciones Pauling presentan una importante pared a unos 2.5 Å de separación. En las interacciones metal-oxígeno aparecen paredes repulsivas muy similares, que junto a la componente electrostática da lugar a pozos de potencial de mayor o menor profundidad en función de los valores de la carga efectiva. Por último, las interacciones entre los iones óxido son siempre repulsivas en los potenciales de tipo Pauling, mientras que la función CAT incorpora un término atractivo de corto rango muy débil, y que junto a las fuerzas coulombicas da lugar a una pared repulsiva similar a la de los otros potenciales, aunque ligeramente desplazada hacia distancias mayores que el resto.

Con estos potenciales y la caja computacional descrita más arriba, se realizaron simulaciones de DM empleando un radio de corte de 11.229 Å y un parámetro de Ewald igual a 6.7526, seleccionado de tal forma que pudiera omitirse el cálculo de las fuerzas correspondiente a la parte recíproca. El paso de tiempo en la integración de las ecuaciones del movimiento fue de 1 fs. Como sólo estamos interesados en las propiedades estructurales en el seno del cristal, establecimos condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones del espacio. Un estudio con mecánica molecular de las superficies (001) y (011) puede encontrarse en el trabajo de Islam y col. (1994).

Dada la ausencia de movilidad iónica en el sistema, así como la gran estabilidad estructural, en las simulaciones fue suficiente con seguir un esquema de calentamiento de 5 ps con control térmico, otros 5 ps de relajación, y 10 ps finales para el cálculo de propiedades estadísticas. La energía se conservó hasta un 0.001% y la energía fluctuó por debajo de 0.1 K.

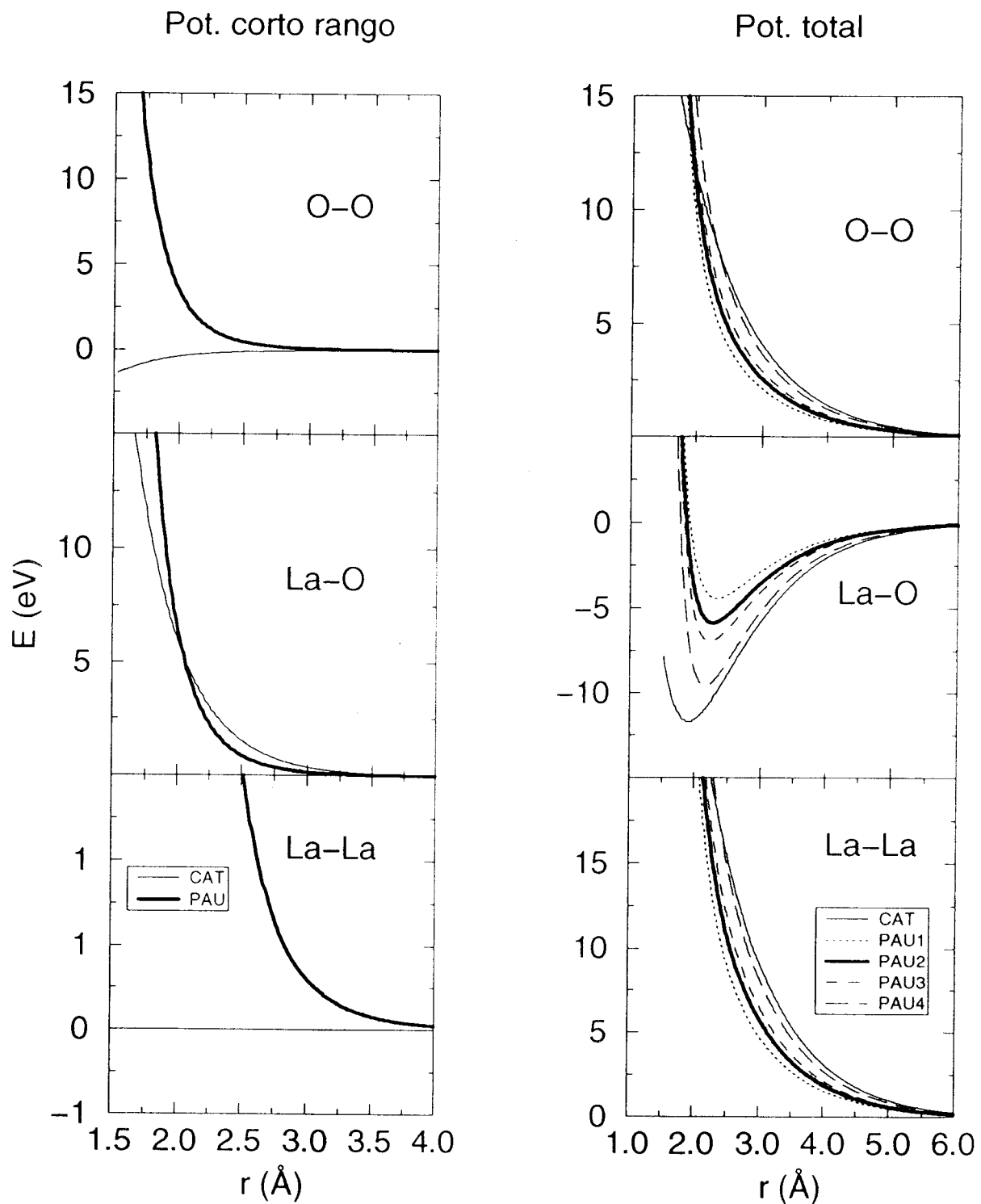


Figura 17. Funciones de los potenciales de par para el óxido de lantano.

Capítulo III. Estructura de óxidos

La figura 18 muestra las funciones de distribución radial obtenidas con cada potencial a 300 K, y en la tabla 10 se comparan las distancias de los picos principales con otros calculados con mecánica molecular y con los correspondientes valores experimentales (Ilett y Islam, 1993). Puede observarse que los potenciales PAU2 y PAU3 son los que reproducen con mejor acuerdo dichos valores. Estos resultados nos servirán de base en lo sucesivo cuando simulemos sistemas en los que aparezcan combinaciones de óxidos de cromo y de lantano, de manera que en una primera aproximación, podremos emplear cargas efectivas iguales tanto para los átomos de cromo como de lantano. Hemos prescindido de la representación de las funciones a otras temperaturas superiores a las que se realizaron las simulaciones, puesto que las curvas que se obtienen son muy similares, y el ensanchamiento de los picos es prácticamente despreciable. Esto no debe sorprendernos puesto que ya demostraron Krestov y Krestova (1970) que la variación de la distancia La-O en este compuesto aumenta tan sólo 0.014 Å al pasar de 300 a 1200 K.

Tabla 10. Distancias interatómicas principales.

Par	EXP.	MM	PAU1	PAU2	PAU3	PAU4	CAT
La-O	2.371	2.378	2.37	2.40	2.39	2.39	2.37
	2.451	2.335	-	2.45	2.50	-	-
	2.720	2.724	2.66	2.80	-	-	-
O-O	2.886	2.791	-	-	-	-	-
	3.147	3.173	3.08	3.08	3.04	3.02	3.00
La-La	3.865	3.799	3.64	3.86	3.85	3.79	3.80
			3.96				

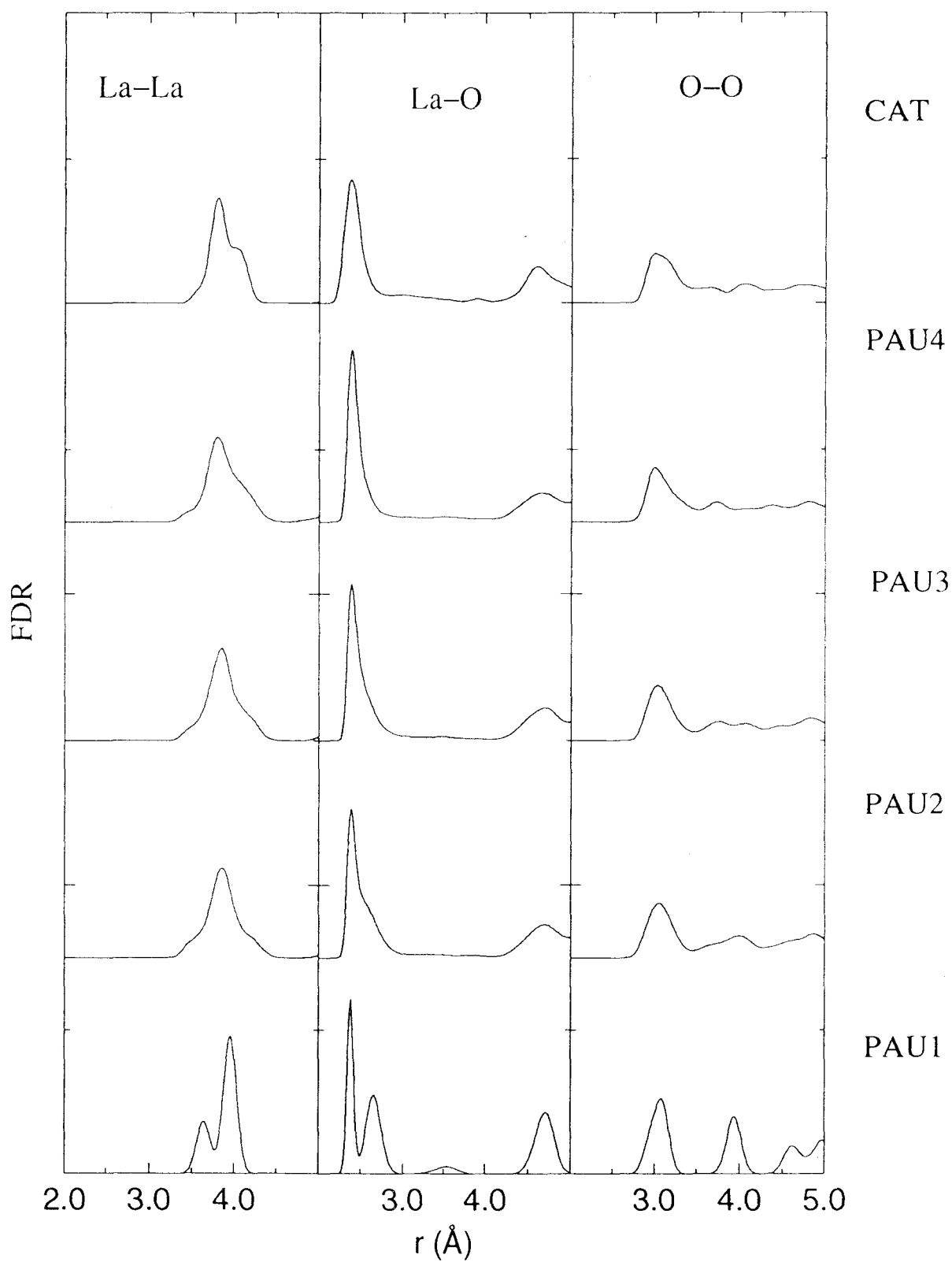


Figura 18. Funciones de distribución radial para A-La₂O₃.

3.3. C-La₂O₃

La fase C del sesquióxido de lantano consiste en una estructura cúbica de lados iguales y grupo espacial de simetría Ia3, número 206, en la que los tres átomos de la celda asimétrica se sitúan en las coordenadas (1/4, 1/4, 1/4), (*u*, 0, 1/4) y (*x*, *y*, *z*), y en las que los valores de *u*, *x*, *y* y *z* dependen para cada compuesto de esta simetría. No hemos encontrado valores específicos para el La₂O₃, sin embargo de los estudios de Gashurov y Sovers (1970) se concluye que hay pocas variaciones en un amplio rango de óxidos de lantánidos y pueden asumirse sin errores apreciables las posiciones generales de *u*= -0.033, *x*= 0.39, *y*= 0.152 y *z*= 0.38. En las dos primeras posiciones se sitúan átomos de lantano que generan tras las operaciones de simetría otros 7 y 23 átomos, respectivamente, mientras que la tercera de las posiciones es para un átomo de oxígeno que dará lugar a otros 47 iones. De manera que la celda unidad, de parámetro de red 11.24 Å, está compuesta de 16 unidades La₂O₃, es decir, 80 átomos (La₃₂O₄₈). Para nuestras simulaciones construimos una caja computacional 2x2x2 de 640 átomos y un volumen de 11360 Å³. En la figura 19 se muestra una vista lateral en el plano XZ, en cuyo centro se representa la celda unidad. Puede observarse que esta estructura está compuesta de planos alternados de cationes y aniones con distintos tipos de alteraciones, y en la que los iones metálicos presentan dos tipos de coordinaciones seis.

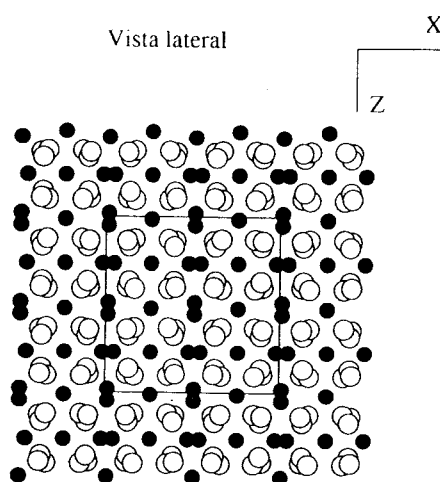


Figura 19. Vista lateral de la caja computacional para la estructura C-La₂O₃.

Los potenciales empleados para simular esta estructura fueron los mismos que para la fase A, y el esquema de las simulaciones fue también el mismo: tres etapas de 5, 5 y 10 ps cada una. El radio de corte empleado fue de 10.678 Å y el parámetro de Ewald adimensional de 6.5855.

Las funciones de distribución radial que se obtuvieron se han representado en la figura 20, donde puede observarse que igual que para la estructura anterior, los potenciales PAU2, PAU3 y PAU4 son los que dan lugar a picos más agudos y definidos. Como no hemos encontrados otros valores teóricos ni experimentales con los que compararlos, presumimos que el potencial PAU2 es válido para emplearlo en este sistema.

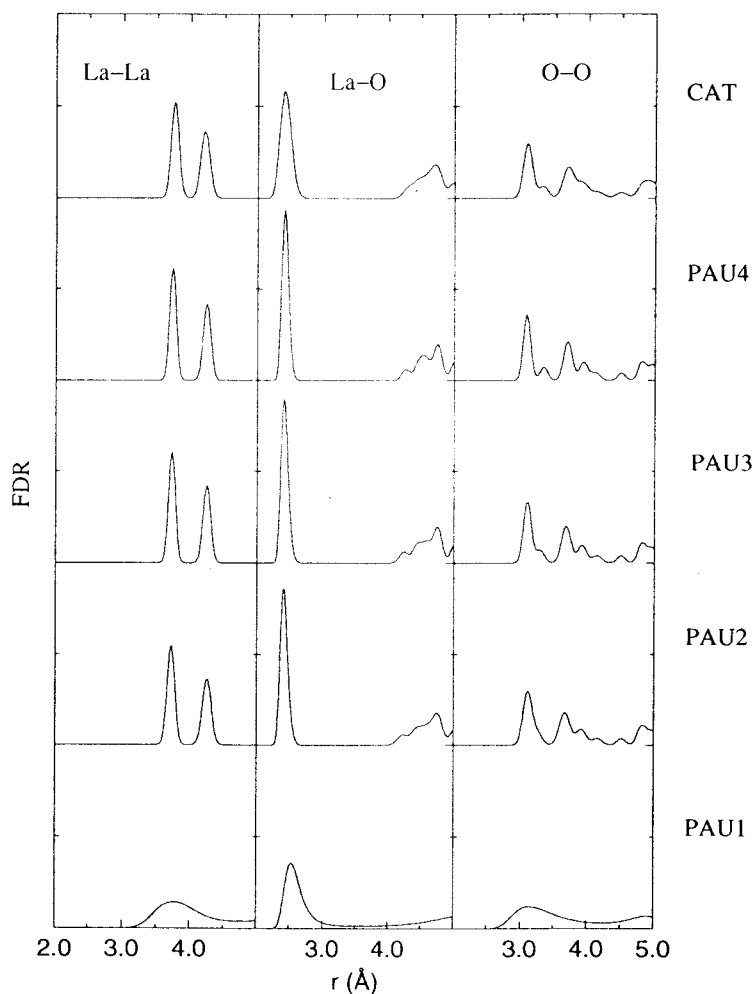


Figura 20. Funciones de distribución radial para C-La₂O₃.

3. PEROVSKITAS

3.1. Descripción general

Los óxidos mixtos de metales constituyen un importante campo en Ciencias de los Materiales, y son muy numerosos los trabajos de investigación que se han llevado a cabo sobre ellos. Sin embargo, debido a la complejidad que encierran frente a otros sistemas más sencillos como los metales puros, o los óxidos simples, son aún poco conocidos y existen muchas cuestiones abiertas en torno a ellos.

Entre los óxidos mixtos, son muy numerosos los que presentan estructura tipo perovskita. La estructura cúbica ideal de estequiometría ABO_3 consiste en un empaquetamiento cúbico compacto (ccp) de iones óxido y átomos del tipo A. Estos últimos ocupan sitios regulares en dicho empaquetamiento y se coordinan con doce átomos de oxígeno, mientras que los átomos de tipo B ocupan los huecos octaédricos formados por los iones óxido. La figura 21 muestra un modelo de esta estructura ideal que no es muy habitual, y casi todos los compuestos como $LaMO_3$ ($M=Al, Cr, Mn, Fe, Co$), $MTiO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$) están ligeramente distorsionados. Debido a esas desviaciones, estos sistemas presentan una simetría muy baja que les confiere importantes propiedades magnéticas y eléctricas. Además, a partir de este modelo es posible construir superestructuras muy diversas que constituyen la base de los superconductores.

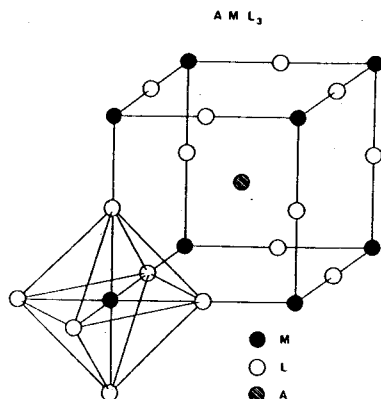


Figura 21. Modelo de la estructura de perovskita cúbica ideal.

Goldschmidt (1926) definió un factor de tolerancia t , que permite en una primera aproximación establecer la estabilidad relativa de la estructura perovskita para un compuesto dado. De esta manera, t viene dado por:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

donde r se refiere a los radios iónicos de las distintas especies en el compuesto ABO_3 , siendo A el átomo más voluminoso. Este factor llega a valer 1 en el caso de la estructura ideal, indica que el sistema es estable cuando $0.89 < t < 1.0$ y que aparece de forma distorsionada cuando $0.8 < t < 0.89$. Sin embargo, esta relación presupone la ausencia de vacantes catiónicas y aniónicas, las cuales llegan a ser muy importantes en algunos sistemas, y también hace uso de los radios iónicos que son dependientes del estado de oxidación, por todo ello este parámetro llegó a ser importante en épocas pasadas pero su uso se ha limitado en la actualidad a una primera estimación (Reller, 1993).

Las aplicaciones industriales de las perovskitas van aumentando de forma acelerada, y es que estos compuestos exhiben propiedades físicas y químicas que van desde la actividad catalítica, la piezoelectricidad, la piroelectricidad, el transporte rápido de oxígeno (usado en membranas de estado sólido y en celdas de combustible), los procesos de corrosión térmica, hasta la superconductividad a altas temperaturas críticas, T_c .

A continuación se estudian dos compuestos lantánidos que presentan estructura de perovskita: $LaAlO_3$ y $LaCrO_3$. Aunque estamos especialmente interesados en el segundo compuesto, debido a los escasos estudios experimentales sobre sus superficies, hemos incluido un estudio detallado del aluminato de lantano, del que sí se dispone de importantes resultados empíricos, con objeto de comprobar el alcance de los potenciales de tipo Pauling propuestos en esta tesis para el estudio de óxidos metálicos con alto índice de ionicidad. Una simulación adecuada de sistemas de esta complejidad supone un verdadero reto en la Ciencia de los Materiales.

3.2. LaAlO₃

3.2.3. Introducción

LaAlO₃ presenta una estructura de perovskita, ligeramente distorsionada respecto de la cúbica ideal. Sus parámetros de red son $a=b=c=3.789 \text{ \AA}$ y todos sus ángulos de 90.066° (Geller y Bala, 1956; Fedulov y col., 1962; Berkstresser y col., 1991). Esta estructura romboédrica centrada en las caras y de grupo espacial de simetría $R3mr$ (número 160), suele ser referida a una celda unidad de simetría $Pm\bar{3}m$ (grupo espacial número 221), en la que todos los lados son iguales a 3.788 \AA y sus ángulos de 90° . En ambos casos los átomos generadores son un lantano que se coloca en la posición (0,0,0), un aluminio en (1/2,1/2,1/2) y un oxígeno en (1/2,1/2,0), de tal manera, que la celda obtenida tras las operaciones de simetría contiene una unidad LaAlO₃, de densidad 6.53 g/cm^3 .

Además de su uso en catálisis como mencionamos previamente, el aluminato de lantano es uno de los mejores sustratos para el crecimiento epitaxial de capas delgadas superconductoras de YBa₂Cu₃O_{7-x} (Simon y col., 1988; Lowndes y col., 1992). Se piensa que eso es debido a que ambas estructuras tienen un parámetro de red muy similar (menos del 2% más pequeña en el caso del LaAlO₃) y a que la actividad interfacial del aluminato es escasa. Hasta la fecha, los únicos estudios que conocemos sobre la morfología superficial del LaAlO₃ han sido realizados por Wang y Shapiro (1995 y 1996). Estos autores caracterizaron mediante microscopía electrónica de reflexión (REM, *Reflection Electron Microscopy*) la superficie (100) de este material, y mostraron que en gran parte de ella aparecen escalones [010] y [001]. También demostraron que esta superficie termina en una capa LaO o AlO₂, pero nunca se pueden dar ambas puesto que implicaría un cambio de contraste que no se observa en las fotografías del microscopio electrónico. Al mismo tiempo, registraron zonas de la superficie en la que aparecían reconstrucciones (5x5).

En esta sección se describirá el método que hemos seguido en la simulación de este sistema. Se discutirán las propiedades del seno del cristal, la estructura y la estabilidad de las dos terminaciones posibles para la superficie (100), y se abordará el proceso de reconstrucción (5x5) observado experimentalmente.

3.2.2. Potenciales de interacción

Este aluminato de lantano no ha sido estudiado a nivel teórico por ningún autor hasta la fecha, y por ello no disponemos de resultados que nos den una medida aproximada del grado de ionicidad del compuesto. Tampoco han sido extraídos potenciales empíricos específicos para el mismo, sin embargo nos remitimos al trabajo de Lewis y Catlow (1985) del que hemos tomado los valores allí presentados para el empleo de un potencial tipo Buckingham como hemos hecho para los sistemas anteriores, y al que nos referiremos con el nombre de CAT. Ya vimos que para los sistemas binarios anteriores, los potenciales empíricos CAT que empleamos reproducían bien, aunque con peor calidad que los potenciales PAU, algunas propiedades estructurales, sin embargo, ahora cabe esperar peores resultados aún, puesto que la extrapolación de este tipo de funciones a sistemas ternarios y en especial, óxidos metálicos, suele ser inválida y conducir a resultados inesperados. Además, es previsible que en base a la rigidez de los potenciales empíricos para reproducir las propiedades dinámicas, el potencial CAT no sea lo suficientemente adecuado para describir los fenómenos de reconstrucción superficial que perseguimos para este compuesto.

Con objeto de obtener cargas efectivas para construir un potencial tipo Pauling, hemos realizado cálculos SCF (*Self Consistent Field*) Hartree-Fock periódicos mediante el programa CRYSTAL 92 (Dovesi y col., 1992). Para ello, hemos empleado diferentes bases atómicas en la descripción del sistema. En el caso del lantano hemos usado un pseudo potencial propuesto por Hay y Wadt (1985) para los electrones de *core*. Para los electrones de valencia han sido descritos con funciones gaussianas (GTOs) cuyos

coeficientes y exponentes pueden verse en la tabla 11. Las bases empleadas para todos los electrones de los átomos de aluminio fueron de tipo STO-3G (Hehre y col., 1970), y en las que los exponentes fueron optimizados en cálculos atómicos. Por último, para los aniones óxido y para tener en cuenta el efecto de la polarización, se adoptaron funciones estándar 6-21G* (Hehre y col., 1972). El exponente de la función d adicional se optimizó dentro del propio sistema, resultando un valor de 0.6. A partir de las poblaciones Mülliken obtenidas de los cálculos RHF se extrajeron unas cargas efectivas promedio para cada especie y cuyos valores se muestran en la tabla 12. Los resultados indican que el grado de ionicidad del sistema es elevado, y muy similar al de los compuestos de estructura corindón estudiados previamente. Sobre todo, si consideramos que los potenciales intermedios PAU2 presentaban una carga de -1.50 e para la alúmina y -1.55 e para el óxido de cromo, mientras que ahora para el aluminato, el valor se reduce sólo hasta -1.46 e.

Tabla 11. Exponentes y coeficientes de las funciones gaussianas (GTOs) adoptadas para la base atómica del lantano.

Capa	Exponentes	Coeficientes	
		<i>s</i>	<i>p</i>
<i>sp</i>	9.173	-0.0548	-9.798E-03
	3.120	0.6766	2.313E-01
	2.104	-1.034	-6.012E-01
	1.320	-0.5189	1.952E-01
	0.496	1.6320	6.439E-01
<i>sp</i>	0.618	-0.1071	-3.689E-02
	0.100	1.0330	1.006

A partir de esas cargas efectivas y los radios iónicos tomados de Shannon y Prewitt (1969), también presentados en la tabla 12, construimos un juego de potenciales de tipo Pauling para cada pareja de especies interaccionando, al que denominaremos PAU. En la parte izquierda la figura 22 se presentan las contribuciones al potencial de corto rango dadas por esas funciones tipo Pauling, y en la parte derecha aparecen las funciones para el potencial total con las contribuciones electrostáticas ya incluidas.

Tabla 12. Parámetros de los potenciales.

Tipo Pauling

Átomo	Radio (Å)	Cargas (e)
La	1.40	+2.23
Al	0.67	+1.97
O	1.20	-1.46

Tipo Buckingham

CAT			
Par	A (eV)	ρ (Å)	C(eV Å ⁶)
La-O	1439.7	0.3651	0.0
Al-O	1114.9	0.3118	0.0
O-O	22764.3	0.1490	27.88

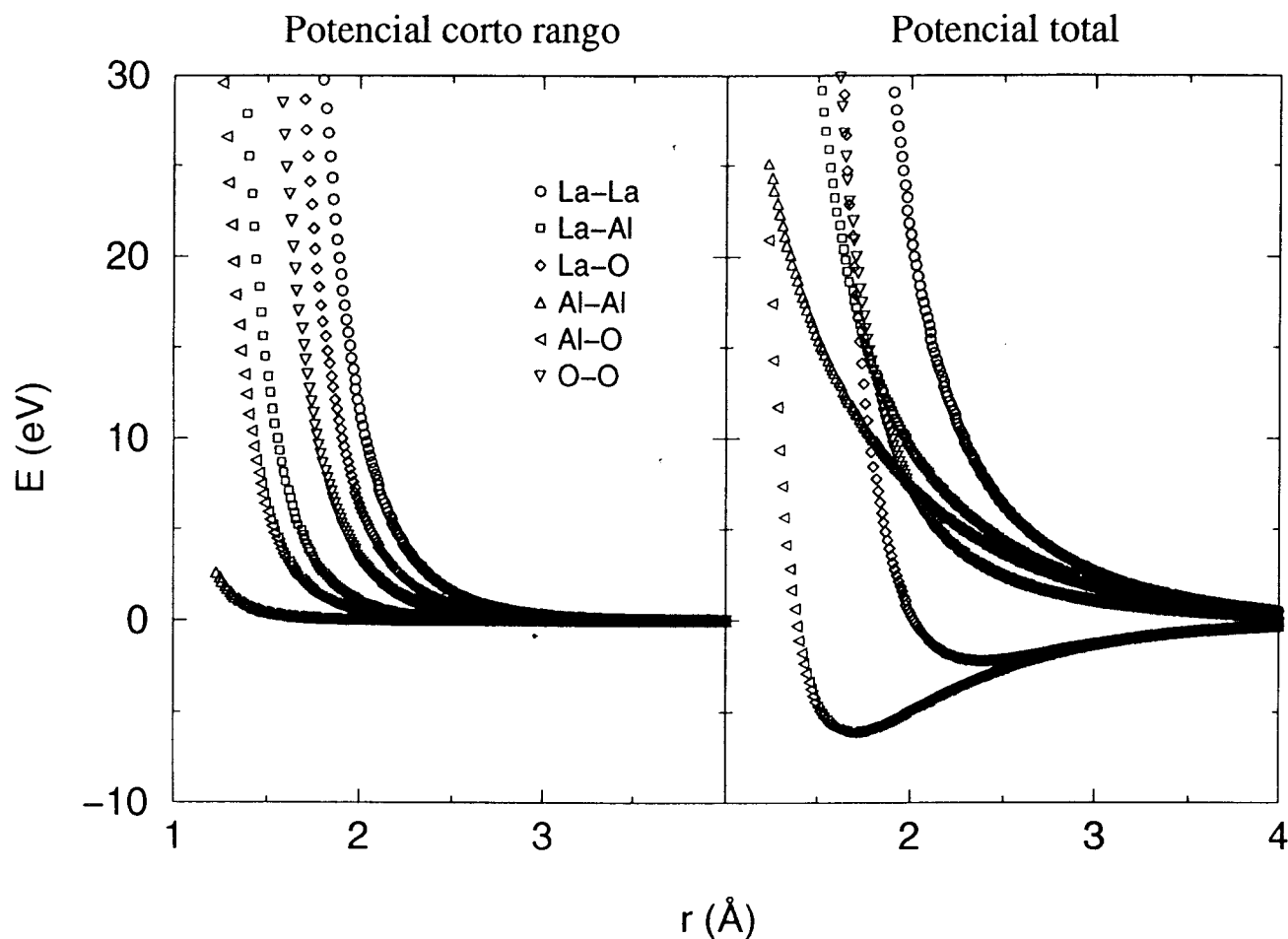


Figura 22. Funciones de potenciales de par de tipo Pauling para LaAlO_3 .

Puede observarse que la forma de los potenciales de corto rango es siempre la misma pared repulsiva, la cual se va desplazando hacia distancias mayores, conforme la suma de los radios iónicos crece.

Por otra parte, las parejas Al-O y La-O son como cabe esperar, las únicas que dan lugar a potenciales con pozos bien definidos, especialmente en el primer caso, cuyo mínimo es mucho más profundo y se sitúa a una distancia mucho menor que para la pareja La-O. Esto hará que los átomos de oxígeno que pertenezcan a esferas de coordinación de átomos de aluminio estarán más cerca y más fuertemente unidos a éstos, de lo que lo harán los que se unan a átomos de lantano, que por otra parte, se rodearán de un mayor número de oxígenos que los átomos de aluminio.

Las paredes repulsivas son moduladas por la componente coulombica y la situación se complica más que para el corto rango. De manera que ahora empiezan a aparecer las repulsiones a distancias mayores (3 \AA), aunque sin una pendiente muy importante hasta alcanzar la región del corto rango (aproximadamente unos 2.2 \AA).

3.2.3. Estructura

Las simulaciones del cristal se realizaron empleando una caja computacional tetragonal de lados $a=b=26.516 \text{ \AA}$ y $c=34.092 \text{ \AA}$. El sistema consistía de 2835 partículas, de las cuales 567 representaban átomos de aluminio, otras 567 para lantano y 1701 para los iones óxido. Para simular el sólido infinito en el seno del cristal, se introdujeron condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones del cristal empleando el método de la imagen mínima. Las ecuaciones del movimiento se integraron empleando el algoritmo de Verlet con un paso de tiempo de 1 fs. Se adoptó un radio de corte de 8.62 \AA para considerar las fuerzas de corto rango, y un parámetro de Ewald α de 10.353 de manera que la omisión de la parte recíproca en el cálculo de la energía y las fuerzas no introducía diferencias significativas, y sin embargo el tiempo empleado en las simulaciones se redujo de forma muy apreciable. El empleo del método de la lista de Verlet en el cálculo de las fuerzas usando un radio de 0.7 \AA permitió también una importante reducción del tiempo computacional. La conservación de la energía fue del orden de $10^{-3} \%$ respecto del valor medio, y las fluctuaciones de la temperatura en el equilibrio fueron en torno a 1 K.

Todas las simulaciones se realizaron a 300 K según un esquema de tres etapas: una primera de 10 ps, en la que se escalaban las velocidades de las partículas a cada paso de tiempo, una segunda etapa de 5 ps sin control de las velocidades, para permitir que el sistema se relajara por sí mismo, y una última etapa de 10 ps en la que se calcularon las funciones de distribución radial. La figura 23 muestra dichas funciones obtenidas con los dos potenciales, CAT y PAU. Puede observarse que el potencial tipo

Pauling reproduce bien la estructura cristalina característica de las perovskitas en la que aparecen picos muy definidos para todos los pares. Por su parte, el potencial empírico CAT presenta irregularidades en aquellas parejas en las que intervienen los átomos de oxígeno. Muy probablemente, en este caso la importancia de la parte de *shell* para tener en cuenta la polarizabilidad de los óxidos sea significativa, y su omisión conduce a un modelo de ion rígido insuficiente para representar el sistema.

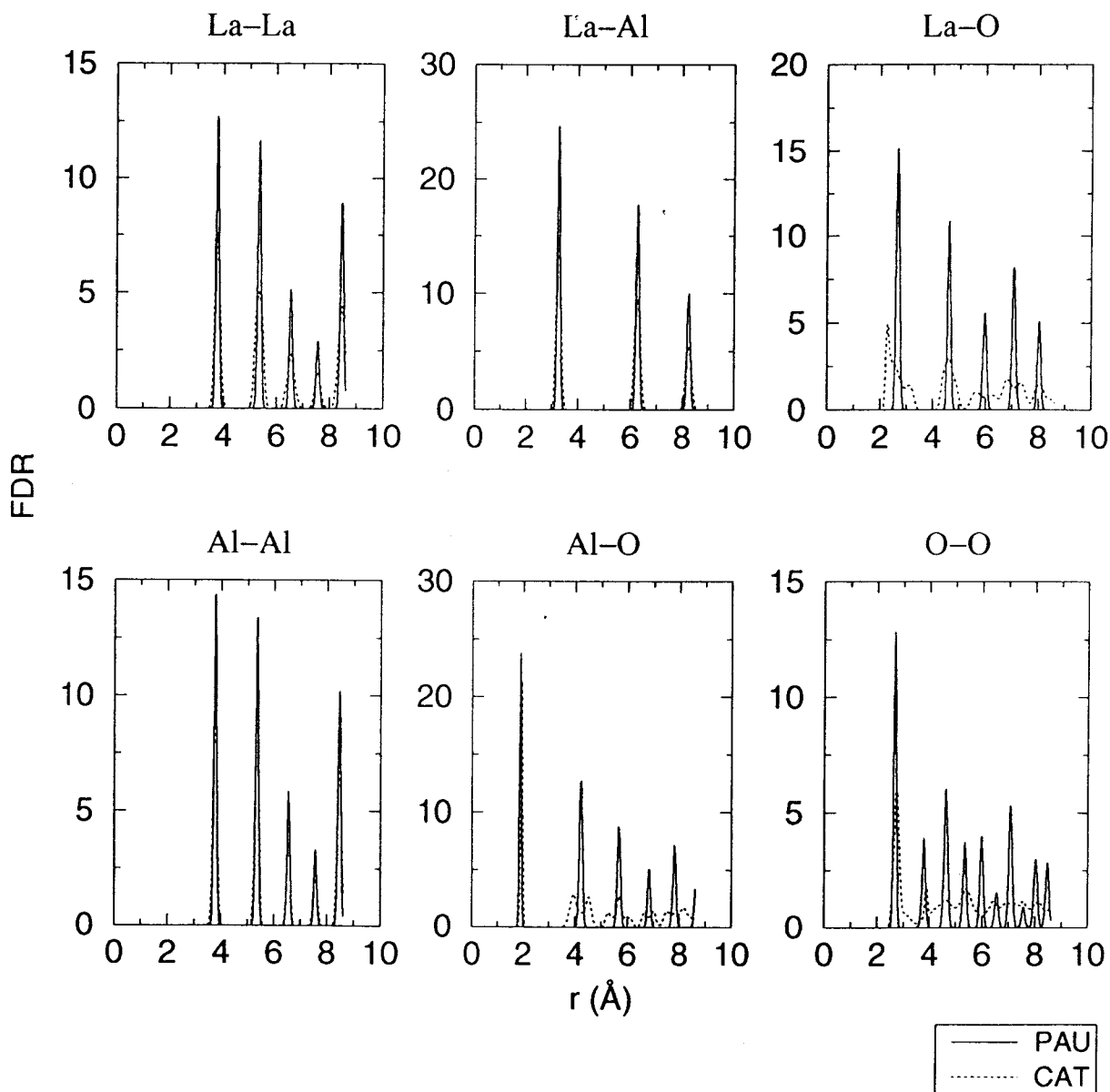


Figura 23. Funciones de distribución radial.

3.2.4. Superficie

El corte de la celda unidad del aluminato de lantano en las direcciones equivalentes (100), (010) y (001) conduce a una superficie del tipo III, en la que aparece un fuerte momento dipolar perpendicular a ella. En la figura 24 puede verse un corte transversal de la caja computacional de 2835 partículas en la que pueden observarse dos terminaciones diferentes en la dirección *c*, que son también mostradas en dos vistas. La vista superior corresponde a una capa constituida de átomos de lantano coordinados de doce oxígenos de los cuales cuatro sobresalen dando lugar a filas prominentes de iones óxido en la superficie. La superficie opuesta mostrada en la vista inferior, es una terminación en átomos de aluminio y oxígeno coplanares, en los que los primeros reducen su número de coordinación seis en el seno a cinco en la superficie.

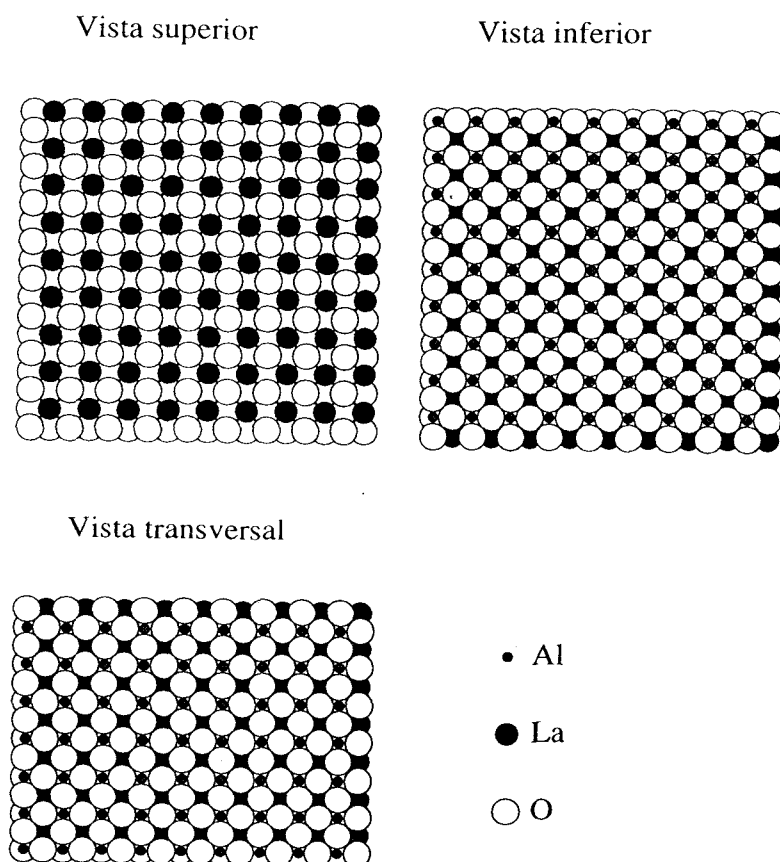


Figura 24. Vistas de la caja computacional inicial de LaAlO_3 .

Para simular las dos superficies se eliminaron las condiciones de contorno en la dirección c , permitiéndose el movimiento de todas las partículas del sistema. La caja computacional descrita arriba es electroneutra, pero al presentar un momento dipolar perpendicular a la superficie, la energía superficial diverge, y además cualquier valor que pudiera estimarse sería promedio de los dos tipos diferentes de terminaciones. Con objeto de determinar la energía correspondiente de cada una de ellas se construyeron dos estructuras adicionales. Una con dos terminaciones La-O con 2592 partículas a partir de la caja original eliminando 243 átomos de la terminación AlO_2 , y otra configuración de 2673 partículas con dos superficies AlO_2 , y para la que se tuvieron que eliminar los 162 átomos de la terminación LaO de la caja original.

Estas configuraciones estructurales nos permiten estimar en una primera aproximación las energías superficiales para cada caso. Para ello empleamos el esquema seguido por Uppenbrink y col. (1994) en el que la energía superficial viene dada por:

$$\gamma_{surf} = \frac{E_s - NE_b}{2A}$$

donde E_s es la energía total de la lámina, A el área superficial de una de las caras, N el número de partículas de la lámina y E_b la energía total de esas mismas partículas en el seno del cristal. Aunque estos cálculos presentan las limitaciones de que los sistemas considerados no son electroneutros, ni tienen un número entero de celdas unidad, las energías resultantes permiten establecer una primera aproximación a las tendencias energéticas. Los valores que se obtuvieron para las estructuras iniciales sin relajar, fueron 1.37 J/m^2 para la terminación LaO y 1.79 J/m^2 para la superficie AlO_2 . Estos resultados apuntan a una mayor estabilidad para el caso de la superficie LaO, lo que coincide con las observaciones de Wang y Zhang (1995). Sin embargo, debido a la proximidad en los valores, así como al hecho de tratarse de estructuras ideales, fenómenos de relajación o reconstrucción superficial podrían invertir fácilmente el orden de estabildades relativas.

Con objeto de estudiar esas posibilidades se realizaron simulaciones de DM con las tres estructuras a 300 K, siguiendo un esquema similar a los que ya hemos explicado anteriormente. Una primera etapa de 10 ps para equilibrar el sistema, seguida de otra de 5 ps para permitir la relajación, y una última de 10 ps de producción en la que se miden las propiedades estadísticas.

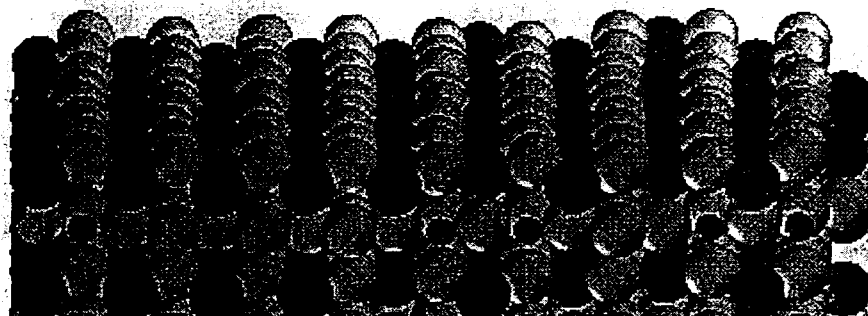
Los resultados de las simulaciones revelan en todos los casos, una superficie LaO en la que los átomos de oxígeno se relajan de forma importante hacia el exterior dando lugar a una estructura corrugada, y una superficie AlO₂ que sufre un drástico proceso de reconstrucción que puede asignarse a la superficie (5x5) caracterizada mediante microscopía electrónica de reflexión por Wang y Shapiro.

La figura 25 muestra la terminación LaO tras las simulaciones. En ella puede observarse que los átomos de lantano y de oxígeno que se encontraban inicialmente en un mismo plano, sufren una relajación por la que los átomos de oxígeno se mueven hacia el exterior dando lugar a una superficie corrugada. Este efecto es similar al observado por Mackodt (1989) mediante simulaciones de mecánica molecular de SrTiO₃, en el que aparece una fuerte corrugación en la terminación SrO. De esta manera, los iones metálicos más voluminosos (La y Sr) distribuyen sus enlaces con los átomos de oxígeno de una forma más homogénea.

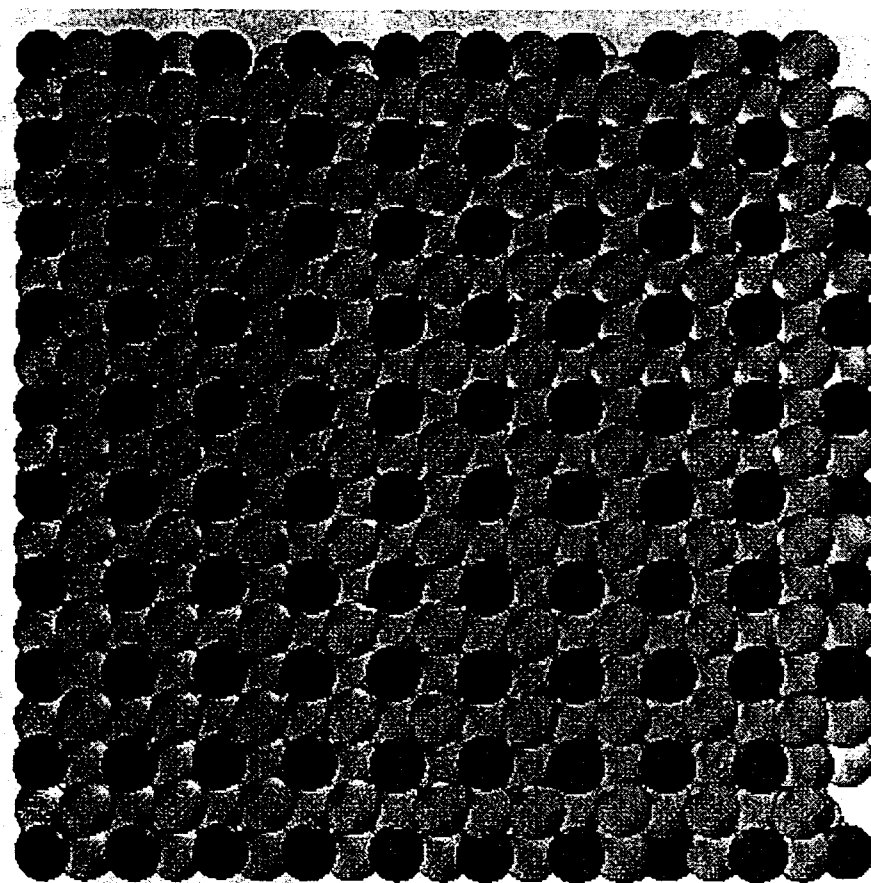
En cuanto a la terminación AlO₂, tras el corte del cristal, los átomos de aluminio que quedan expuestos en la superficie reducen su número de coordinación de seis a cinco. Esta situación es menos estable que las posiciones tetraédricas u octaédricas. Debido a la falta de átomos de oxígeno en el sistema, los iones aluminio tienden a buscar la coordinación tetraédrica dando lugar a una fuerte reconstrucción superficial que implica la formación de poros y defectos. En la figura 26 se muestra el estado de esta terminación tras las simulaciones.

$\text{LaAlO}_3(100) - \text{LaO}$

Vista lateral



Vista superior



La

Al

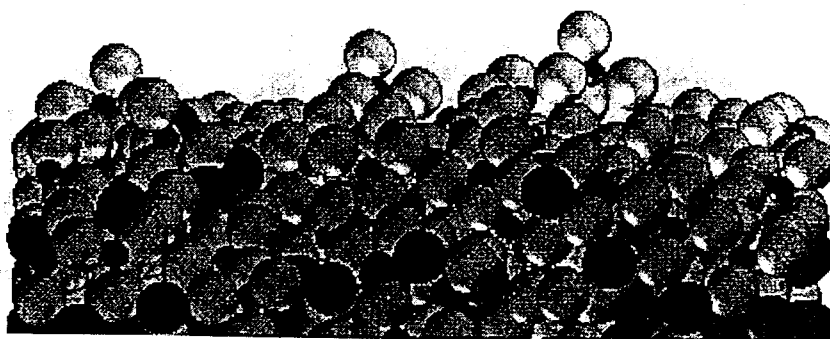
O



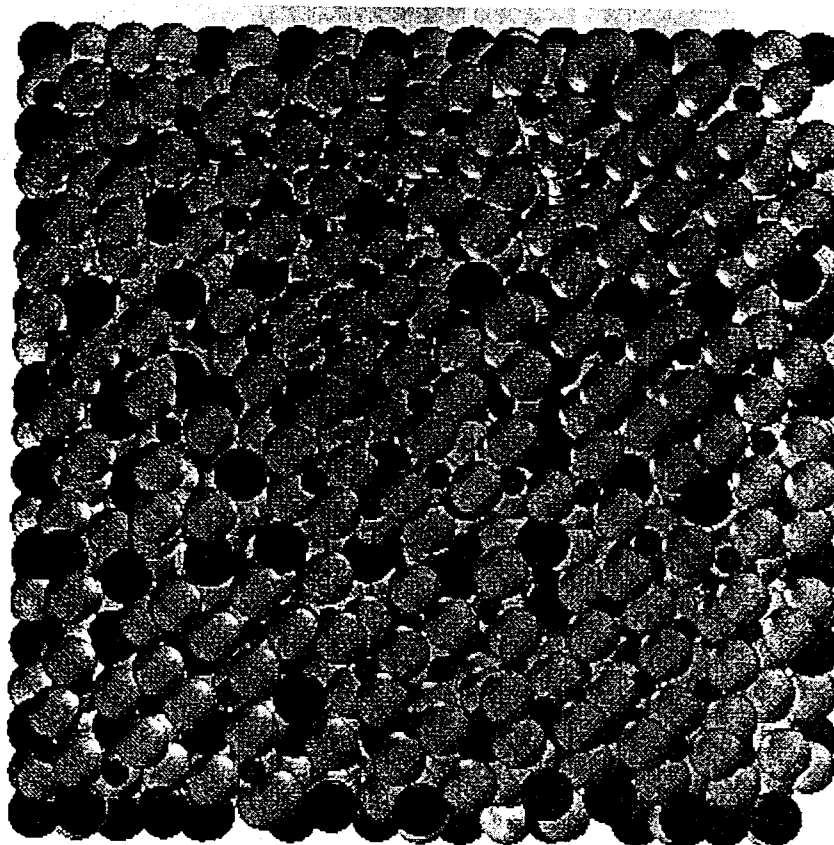
Figura 25. Terminación LaO relajada.



Vista lateral



Vista superior



La

Al

O



Figura 26. Terminación AlO_2 reconstruida.

Capítulo III. Estructura de óxidos

Aparentemente el mecanismo de reconstrucción es impulsado por la aparición de insaturaciones de enlaces a lo largo de la dirección z y en la superficie. En un trabajo previo (Álvarez y col., 1995) el que se estudió la estructura de un microcristal de γ -alúmina, se observó que alrededor de unos 20 Å de espesor de la superficie de la muestra se amorfizaban mientras que el interior conservaba su estructura cristalina. La explicación de estos hechos se basa en la presencia de átomos de aluminio de baja coordinación en la superficie, y que en el proceso de aumentar el número de enlaces con iones óxido se alteraba la estructura original para dar lugar a un estado amorfo. En el sistema presente, las capas superiores de AlO_2 se comportan de manera similar. De esta manera aunque las predicciones energéticas apuntaban a una mayor estabilidad en la terminación LaO en las estructuras ideales, la reconstrucción de la superficie AlO_2 da lugar a una terminación posiblemente más estable y además más abundante, como finalmente concluyeron Wang y Shapiro.

En las simulaciones manejamos un número constante de partículas mientras que experimentalmente, la calcinación de la muestra implica siempre una adición de átomos de oxígeno extras, aunque los experimentos se realicen en vacío. El pulido de las muestras supone modificaciones estructurales importantes que no se consideran en las simulaciones. Por último, el proceso de reconstrucción es de naturaleza química debido a que son numerosos los enlaces que se rompen y se forman, y en nuestras simulaciones restringimos todas las posibles interacciones a un único modelo de potencial por cada pareja de especies.

Sin embargo, y a pesar de estas diferencias entre los experimentos y las simulaciones, los resultados de éstas manifiestan con enorme claridad la presencia de una superficie reconstruida 5×5 que surge a partir de la terminación AlO_2 .

La figura 27 muestra un detalle del estado final de esta terminación. En ella aparecen una serie de dominios, los cuales presentan una traslación $5a$ en la dirección x . En la dirección y , el tamaño de la traslación no es suficientemente claro debido a la formación de defectos porosos que alcanzan algo más de las dos capas superficiales. De

los iones aluminio de la primera capa, 81 en total, el 86.25 % aparece con coordinación cuatro; 11.25% con números de coordinación dos o tres, y sólo el 2.5% mantienen la pentacoordinación original. Los iones con número de coordinación menor se sitúan siempre en la propia superficie del sistema o en la superficie de alguno de los poros que se forman. En el sistema real, éstos iones presentarían probablemente un número de coordinación superior debido a los nuevos enlaces que pudieran originarse con los átomos de oxígeno extra del ambiente.

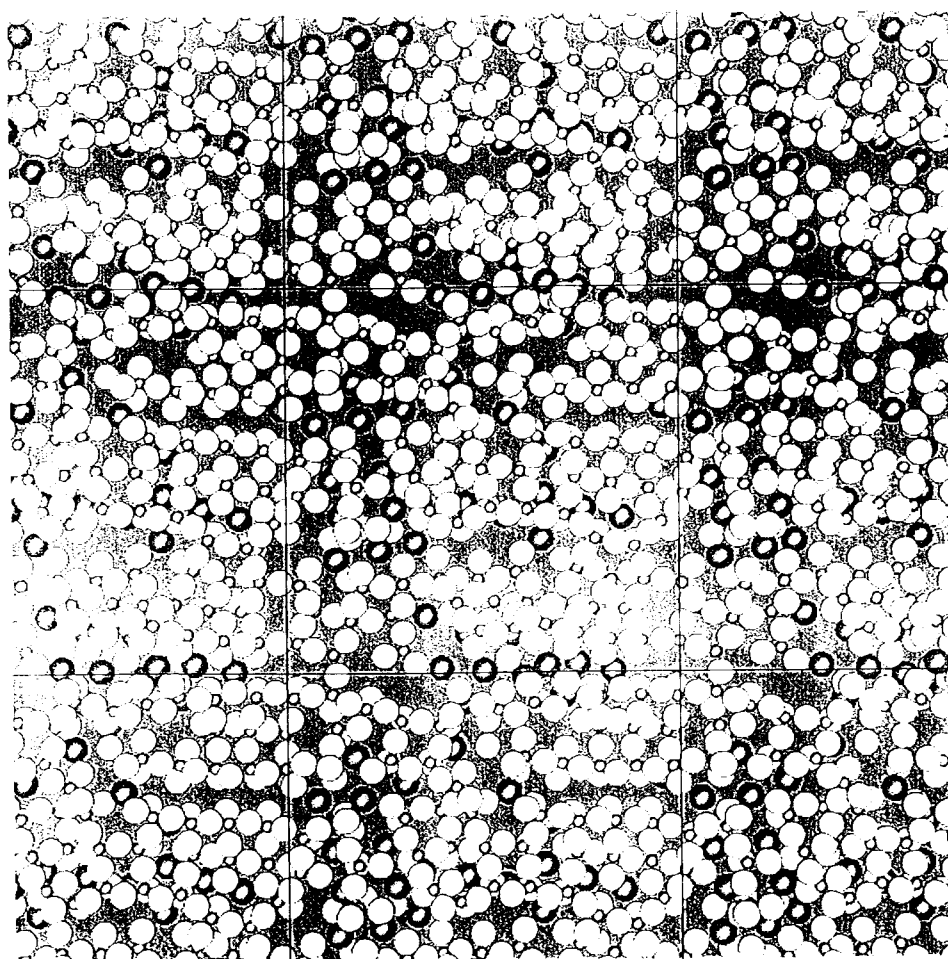


Figura 27. Vista superior de la reconstrucción 5x5 de la terminación AlO_2 . Las esferas blancas representan átomos de oxígeno, las esferas negras grandes átomos de lantano, y las más pequeñas, átomos de aluminio.

Por otra parte, los iones lantano de la superficie aparecen como puentes entre dos tipos de dominios, y presentan un número de coordinación inferior a ocho. Esta baja coordinación es debida a la amorfización de la superficie que al introducir defectos y romper el orden cristalino, reduce el grado de empaquetamiento. La figura 28 muestra las mismas capas superficiales vistas desde abajo. Sólo se han dibujado los enlaces entre átomos de aluminio y oxígeno, y las esferas blancas grandes representan los huecos que aparecen después del proceso de reconstrucción. Puede verse que los iones lantano se localizan entre cúmulos de AlO_2 . En esta figura se distinguen mejor los dominios separados por los lantano, los cuales juegan un papel similar al desempeñado en la alúmina como estabilizadores de la superficie.

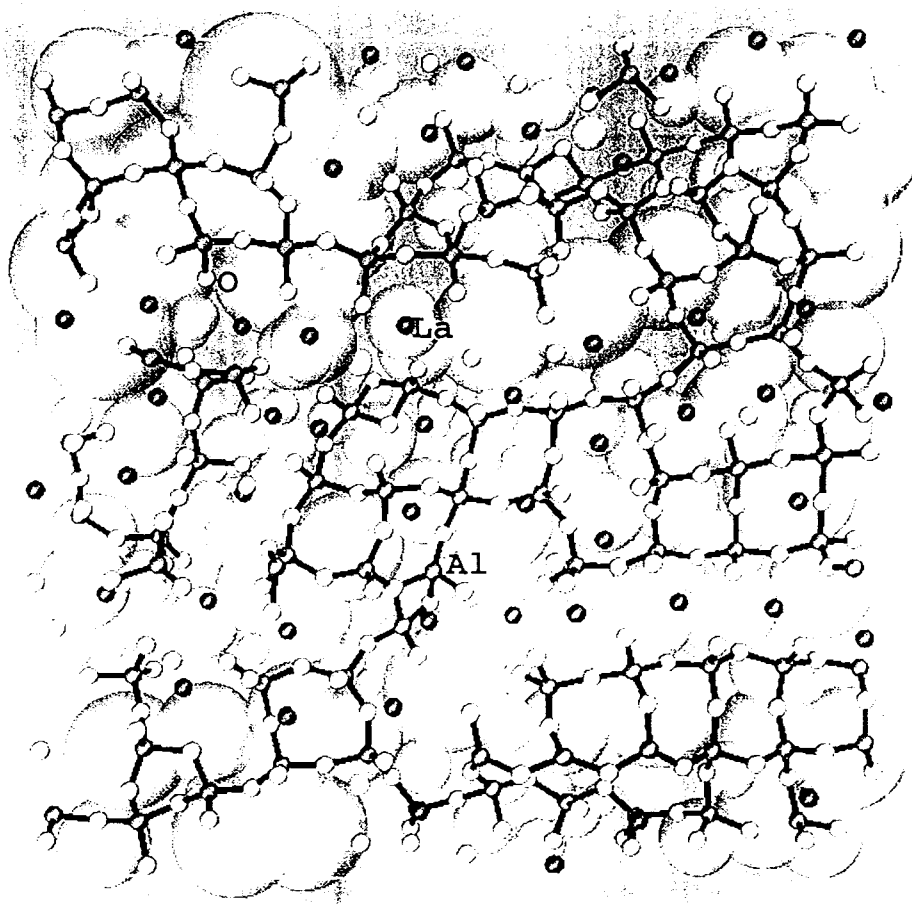


Figura 28. Vista inferior de la reconstrucción 5x5 de la terminación AlO_2 .

Capítulo III. Estructura de óxidos

En la figura 29 se han representado los perfiles de densidad obtenidos con el potencial PAU y en la figura 30 los correspondientes al potencial CAT. Puede observarse en el primer caso la reconstrucción estructural sufrida en la terminación AlO_2 , así como la corrugación de los átomos de lantano en la superficie opuesta, mientras que el seno del cristal, aunque mantiene la secuencia de capas alternadas LaO y AlO_2 , éstas se separan ligeramente entre ellas. Por otra parte, el potencial CAT, predice una expansión notable del sistema, por la cual, dichas capas se separan considerablemente entre ellas, así como las monocapas originales de AlO_2 se separan en tres planos Al-O-Al. De nuevo, estas evidencias nos indican un mayor poder predictivo de las propiedades estructurales por parte del potencial de tipo Pauling, mientras que el potencial empírico CAT se muestra inadecuado.

En base a nuestras simulaciones podemos concluir que la terminación más estable de la superficie limpia (100) del LaAlO_3 , es de tipo LaO , y es la que se observa en las zonas sin reconstruir de las imágenes de microscopía electrónica de reflexión (REM). Sin embargo, también son observadas otras regiones en las que se distingue un proceso de reconstrucción 5×5 que hemos podido identificar en nuestras simulaciones como una transformación de la terminación AlO_2 .

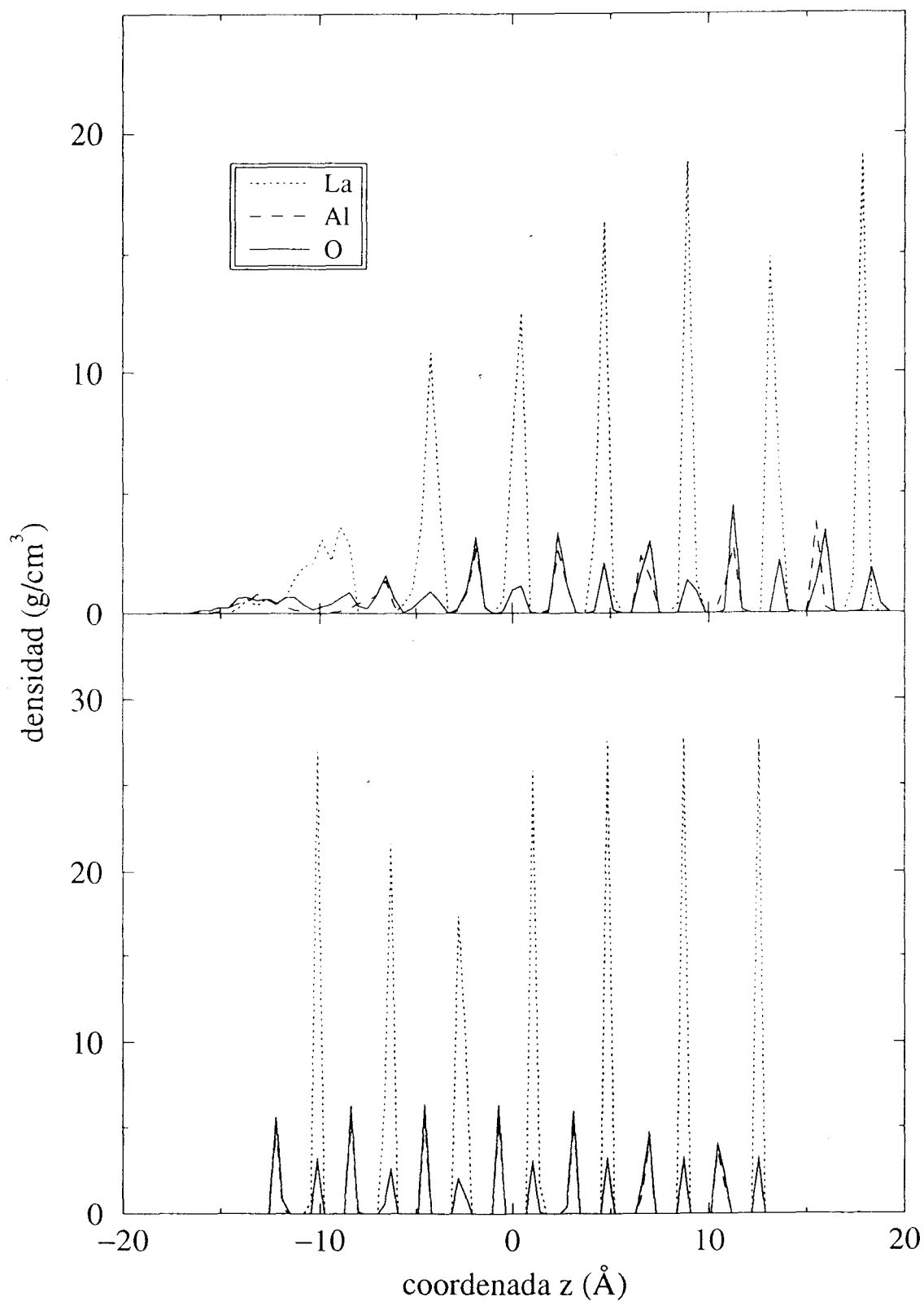


Figura 29. Perfiles de densidad obtenidos con el potencial tipo Pauling (PAU).

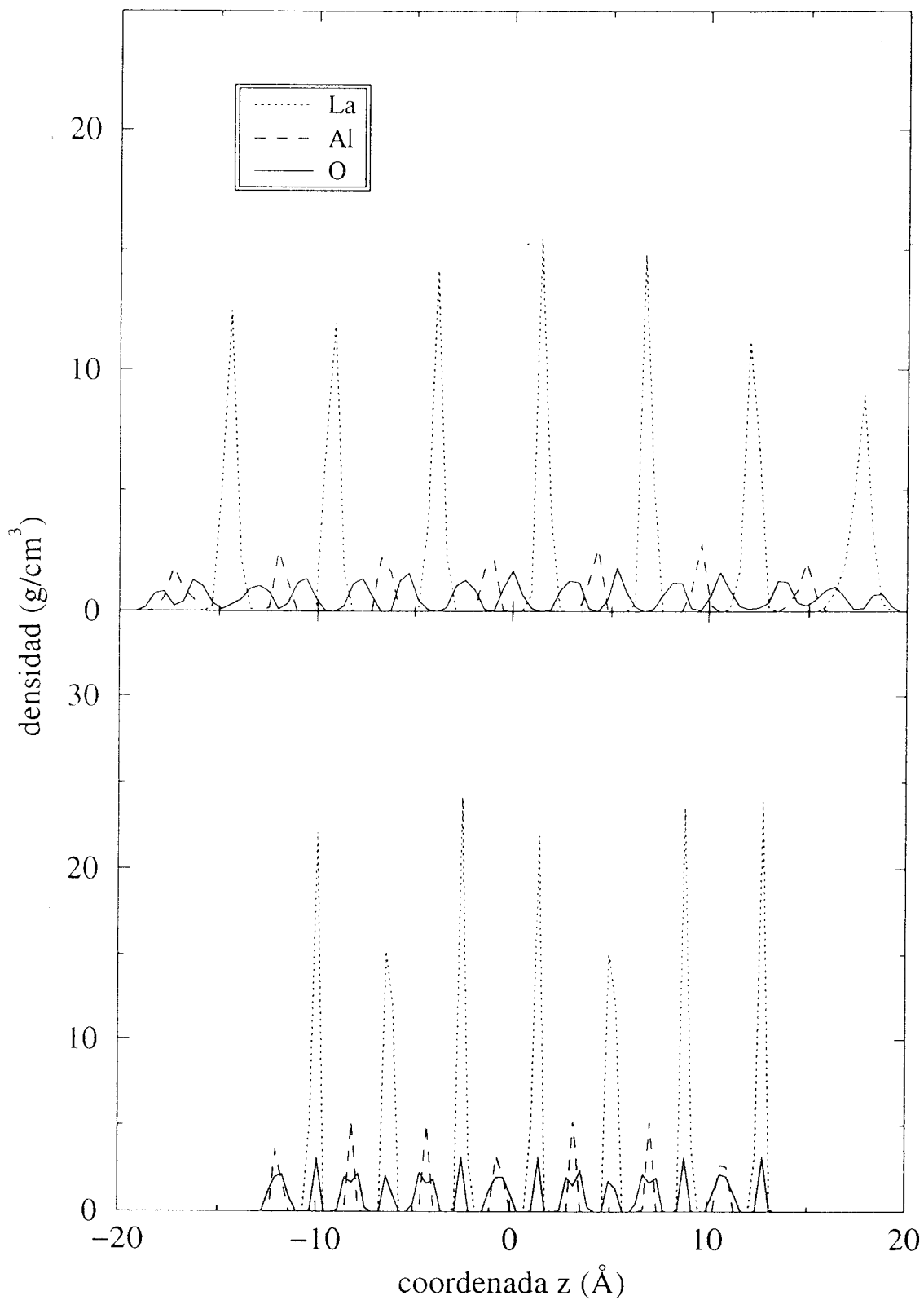


Figura 30. Perfiles de densidad obtenidos con el potencial tipo Buckingham (CAT).

3.3. LaCrO_3

3.3.1. *Introducción*

La perovskita de lantano y cromo puede presentar básicamente dos tipos de estructuras cristalinas. La menos estable, de simetría ortorrómbica, ha sido caracterizada por Khattak y Cox (1977) y contiene cuatro unidades LaCrO_3 en su celda unidad de parámetros de red $a=5.479 \text{ \AA}$, $b=5.513 \text{ \AA}$ y $c=7.756 \text{ \AA}$, y sus tres ángulos de 90° . Sin embargo, más frecuente resulta la estructura cúbica de perovskita ideal en la que todos sus lados miden 3.90 \AA según el estudio de Wold y Ward (1954), y sus ángulos son rectos sin distorsión. De esta manera, este compuesto sí que se presenta en la forma ideal a la que habíamos aproximado la estructura del aluminato de lantano.

3.3.2. *Potenciales de interacción*

Al igual que para el LaAlO_3 , no existen estudios teóricos sobre su grado de ionicidad. Sin embargo, en este momento no estamos interesados en ellos, sino más bien, queremos comprobar si es posible extrapolar la utilización de los potenciales desarrollados para el óxido de cromo, en la simulación de esta estructura. Esto nos permitiría en los sucesivos abordar el estudio de la superficie del Cr_2O_3 , dopado con La_2O_3 y observar la posible aparición de nuevas fases cristalinas sin necesidad de emplear potenciales de par específicos a cada una. Evidentemente, el desarrollo de potenciales particulares a cada tipo de compuesto nos proporcionaría una mayor calidad en la reproducción de sus propiedades estructurales, sin embargo nos restringe y limita la predicción de los efectos responsables del aumento de la resistencia a la corrosión térmica.

3.3.3. Simulaciones de la estructura cúbica

En la simulación de la perovskita cúbica de LaCrO_3 empleamos una caja computacional de 2835 partículas semejante a la usada para el LaAlO_3 , obtenida por replicación en el espacio de $9 \times 9 \times 7$ celdas unidad. De esta manera, las dimensiones de la caja fueron de $a=b=35.10 \text{ \AA}$ y $c=27.30 \text{ \AA}$, el radio de corte empleado en el cálculo de las fuerzas fue de 12.968 \AA y el parámetro adimensional de Ewald con un valor de 12.968.

Para este compuesto tan sólo ensayamos con dos potenciales de par. Uno de tipo Buckingham con los parámetros extraídos del trabajo de Lewis y Catlow (1985) y ya usado anteriormente, y otro de tipo Pauling en el que los radios iónicos fueron los mismos que ya hemos empleado para el Cr_2O_3 y La_2O_3 , y las cargas efectivas las elegimos las mismas para los metales con un valor de 2.325 e y -1.550 e para el oxígeno. Los radios iónicos empleados predicen un factor de tolerancia t igual a 0.94, lo que supone un valor algo superior al calculado para el LaAlO_3 , y por lo tanto implicando una mayor estabilidad para esta nueva estructura de perovskita.

Siguiendo un esquema de simulación idéntico al empleado para el LaAlO_3 y consistente en tres etapas de 10, 5 y 10 ps, se obtienen para el seno del cristal las funciones de distribución radial que se representan en la figura 31, cuyos picos principales se comparan en la tabla 13 con los obtenidos experimentalmente por Wold y Ward (1954). Aunque los dos potenciales reproducen bien la estructura de capas alternadas de LaO y CrO_2 como puede observarse en los perfiles de densidad de la figura 32, y además la mayoría de los picos de las FDRs presentan los mismos valores, sólo en aquellos pares en los que participa el oxígeno aparecen ligeras discrepancias, resultando un mayor acuerdo con los experimentales aquellos calculados con los potenciales PAU. De nuevo comprobamos que los potenciales empíricos predicen picos anchos en interacciones con átomos de oxígeno, lo que supone una excesiva rigidez y puede estar reclamando la incorporación de la polarizabilidad iónica a través de un modelo como el de *shell*, o bien, el uso de un potencial más flexible como resultan ser

los de tipo Pauling, cuyas predicciones concuerdan notablemente con los valores medidos experimentalmente.

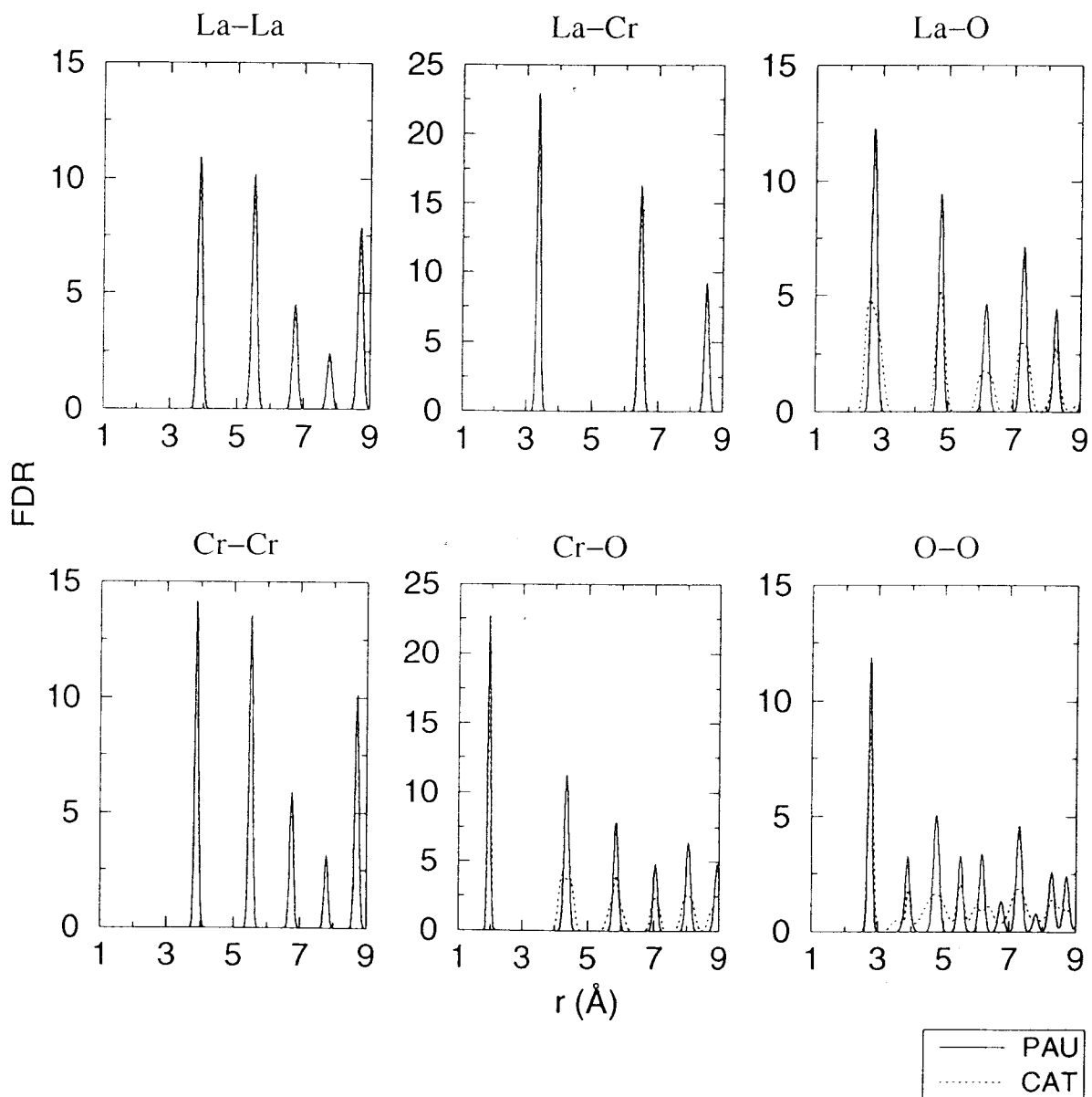


Figura 31. Funciones de distribución radial de la estructura cúbica.

Tabla 13. Distancias interatómicas en la perovskita cúbica de LaCrO_3 .

Par	Exp.	PAU	CAT	Par	Exp.	PAU	CAT
La-La	3.90	3.90	3.90	Cr-Cr	3.90	3.90	3.90
	5.515	5.52	5.51		5.515	5.52	5.51
	6.755	6.75	6.76		6.755	6.75	6.76
	7.80	7.80	7.79		7.80	7.80	7.79
La-Cr	3.378	3.38	3.38	Cr-O	1.950	1.95	1.96
	6.467	6.46	6.46		4.36	4.36	4.25
La-O	2.758	2.74	2.62	O-O	3.90	3.90	3.55
	4.777	4.78	4.77		5.515	5.52	5.99
	6.166	6.17	6.09		6.755	6.75	6.38
	7.296	7.29	7.24		7.80	7.80	7.81

A diferencia del LaAlO_3 , no conocemos datos en torno a la morfología estructural de la superficie (100), sin embargo hemos realizado algunas simulaciones con objeto de establecer si ocurren procesos de reconstrucción en la terminación CrO_2 , así como fenómenos de corrugación en la terminación LaO . El resultado de las simulaciones fue el mismo empleando ambos potenciales: los iones lantano emergen ligeramente a la superficie de manera similar a como ocurría para el aluminato aunque en una menor medida, mientras que la terminación CrO_2 no sufre alteraciones importantes conservando su estructura original. Esto último tiene su explicación en que al aumentar el radio iónico del metal, (recordemos: 0.755 Å para el cromo y 0.67 Å para el aluminio), la tendencia de los átomos superficiales pentacoordinados a adquirir una coordinación tetraédrica se hace menor.

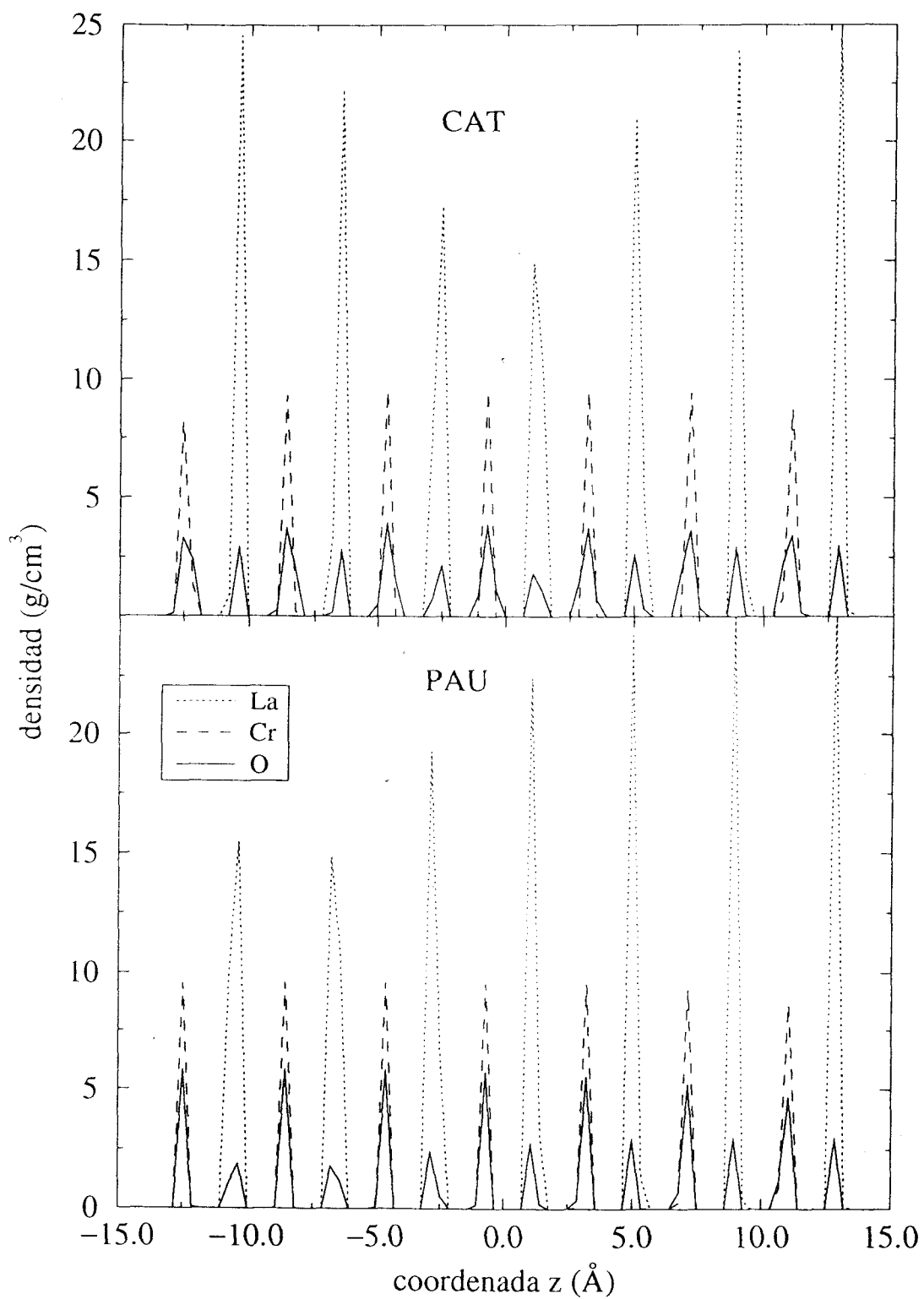


Figura 32. Perfiles de densidad de la estructura cúbica.

3.3.4. Simulaciones de la estructura ortorrómbica

En las simulaciones de la perovskita ortorrómbica empleamos una caja computacional construida a partir de una replica 6x6x4 celdas unidad, de manera que las dimensiones de la misma fueron de 32.856, 33.072 y 31.008 Å, conteniendo 2880 partículas, de las cuales 576 representaron átomos de lantano, otras tantas átomos de cromo, y 1728 para los iones óxido. La figura 33 muestra distintas vistas de esta caja. El radio de corte elegido para el cálculo de las fuerzas fue de 10.083 Å, y el parámetro de Ewald, α_L , adoptó un valor de 10.389. Como en el caso anterior, sólo hemos considerado el seno del cristal imponiendo condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones espaciales. Las simulaciones se realizaron también según un esquema de tres etapas de 5, 5 y 10 ps, obteniéndose en la etapa de estadística fluctuaciones de energía inferiores a 1 K, y una conservación de la energía del orden de 10^{-4} % alrededor del valor medio.

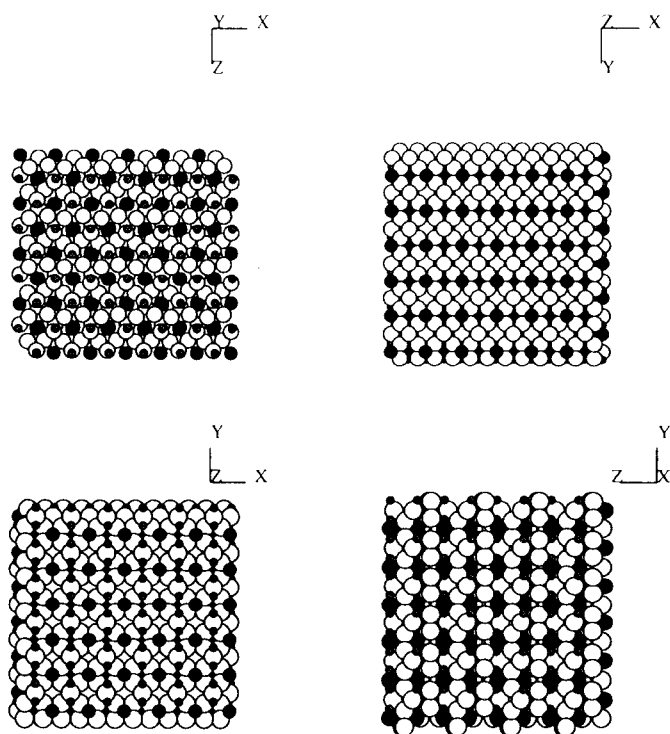


Figura 33. Diferentes vistas de la caja computacional de la estructura ortorrómbica del LaCrO_3 . Las esferas oscuras grandes representan a los átomos de lantano, las pequeñas a los iones cromo y las blancas a los iones óxido.

En la figura 34 hemos representado los perfiles de densidad promedio obtenidos para la estructura en equilibrio termodinámico a 300 K. En ellos puede destacarse que el potencial empírico CAT obtiene una estructura compuesta de planos alternados que contienen las tres especies, mientras que para el caso del potencial PAU, el sistema resultante presenta picos más agudos correspondiendo igualmente a secuencias de planos en los que los iones lantano forman planos ligeramente desplazados respecto de los otros formados de iones de cromo y oxígeno, y otros más pequeños de oxígeno.

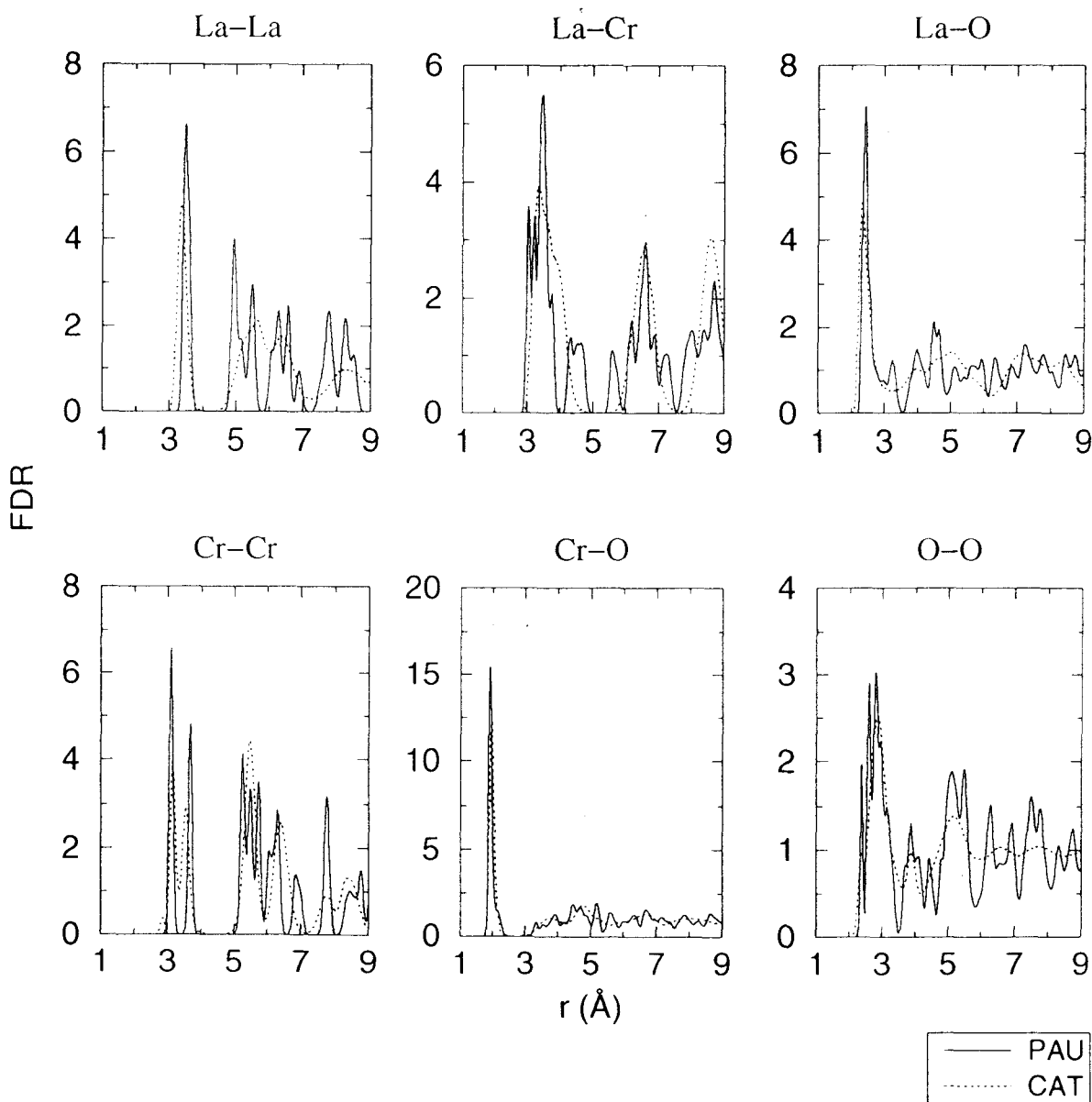


Figura 34. Funciones de distribución radial de la estructura ortorrómbica.

Por último, en la figura 35 se muestran las funciones de distribución radial obtenidas con cada potencial. De nuevo, en el caso PAU se consiguen picos más agudos y resueltos que concuerdan mejor con los valores experimentales correspondientes, mientras que en el caso CAT, los picos se ensanchan perdiendo resolución.

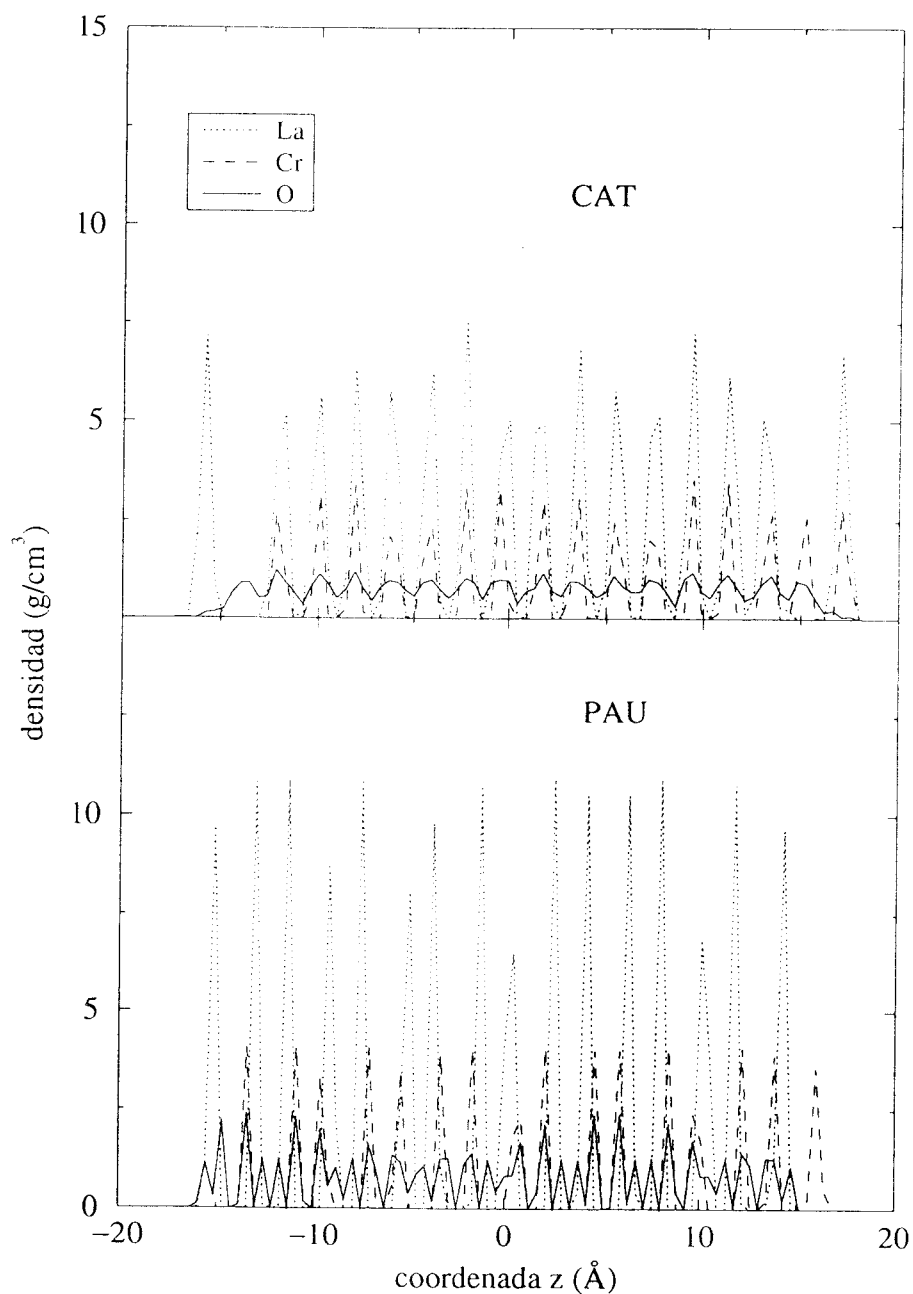


Figura 35. Perfiles de densidad de la estructura ortorrómbica.

En base a estos resultados, podemos concluir que los potenciales PAU permiten una simulación adecuada de los dos tipos de perovskitas principales en las que se puede presentar el sistema LaCrO_3 . Evidentemente sólo nos hemos referido al aspecto estructural, y no se han tenido en cuenta las propiedades dinámicas. Sin embargo, de momento no nos interesamos en éstas pues no disponemos de suficiente información experimental con la que comparar nuestros resultados, así como tampoco entran directamente en los objetivos de este trabajo.

4. REFERENCIAS

1. Ali, F., Smith, M.E., Steuernagel, S. y Whitfield, H.J. *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 261.
2. Álvarez, L.J., León, L.E., Fernández-Sanz, J., Capitán, M.J. y Odriozola, J.A. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 17872.
3. Bender, M., Ehrlich, D., Yakovkin, I.N., Rohr, F., Bäumer, M., Kuhlenbeck H., Freund, H.-J., y Staemmler, V. *J. Phys.: Condens. Matter*, 7 (1995) 5289.
4. Bender, M., Yakovkin, I.N. y Freund, H.-J. *Surf. Sci.*, 365 (1996) 394.
5. Berkstresser, G.W., Valentino, A.J. y Brandle, C.D. *J. Crystal Growth*, 109 (1991) 467.
6. Blonski, S. y Garofalini, S.H. *Surf. Sci.*, 295 (1993) 263.
7. Cappus, D., Menges, M., Xu, C., Ehrlich, D., Dillmann, B., Ventrice Jr., C.A., Libuda, J., Bäumer, M., Wohlrab, S., Winkelmann, F., Kuhlenbeck H. y Freund, H.-J. *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.*, 68 (1994) 347.
8. Cappus, D., Xu, C., Ehrlich, D., Dillmann, B., Ventrice Jr., C.A., Al Shamery, K., Kuhlenbeck H. y Freund, H.-J. *Chem. Phys.*, 177 (1993) 533.
9. Catti, M., Sandrone, G., Valerio, G. y Dovesi, R. *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1735.
10. Catti, M., Valerio, G., Dovesi, R. y Causà, M. *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 14179.
11. Causà, M., Dovesi, R., Pisani, C. y Roetti, C. *Surf. Sci.*, 215 (1989) 259.
12. Causà, M., Dovesi, R. y Roetti, C. *Chem. Phys. Lett.*, 140 (1987) 120.

13. d'Amour, H. J. Appl. Phys. 49 (1978) 4411.
14. Davydov, A.A. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 913.
15. Dovesi, R., Saunders, V.R. y C.Roetti, C. *CRYSTAL 92 user documentation*, Università di Torino y CLRC Daresbury Laboratory, 1992.
16. Ekelund S. y Leygraf, C. Surf. Sci. 40 (1973) 179.
17. Fedulov, S.A., Venevtsev, Y.N., Dzmukhadze, D.F. Kristallografiya, 7 (1962) 408.
18. Finger, L.W. y Hazen, R.M. J. Appl. Phys. 51 (1980) 5362.
19. Foord, J.S. y Lambert, R.M. Surf. Sci., 169 (1986) 327.
20. Freund, H.-J., Dillmann, B., Ehrlich, D., Haßel, M., Jaeger, R.M., Kuhlenbeck, H., Ventrice Jr., C.A., Winkelmann, F., Wohlrab, S., Xu, C., Bertrams, Th., Brodde, A. y Neddermeyer, H. J. Mol. Catal. 82 (1993) 143.
21. Freund, H.-J., Kuhlenbeck H. y Staemmler, V. Rep. Prog. Phys. 59 (1996) 283.
22. Gale, J.D., Catlow, C.R.A. y Mackrodt, W.C. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 1 (1992) 73.
23. Gashurov, G. y Sovers, O.J. Acta Cryst., B26 (1970) 938.
24. Gay, D.H. y Rohl, A.L. J.Chem. Soc. Faraday Trans., 91 (1995) 925.
25. Geller, S. y Bala, V.B. Acta Cryst., 9 (1951) 768.
26. Gillan, M.J., Manassidis, I. y De Vita, A. Phil. Mag. B, 69 (1994) 879.
27. Goldschmidt, V.M., Ulrich, F. y Barth, T. Mat. Natur., K1 (1924) 5.
28. Graham, J. J. Phys. Chem. of Solids, 17 (1960) 18.
29. Guo, J., Ellis, D.E. y Lam, D.J. Phys. Rev. B, 45 (1992) 13647.
30. Harding, J.H. y Harker, A.H. Harwell Rept. R10425 (1982), Harwell Lab., U.K.
31. Hartman, P. J. Crystal Growth, 49 (1980) 166.
32. Hartman, P. J. Crystal Growth, 96 (1989) 667.
33. Hay, P.J. y Wadt, W.R. J. Chem. Phys., 82 (1985) 299.
34. Hehre, W.J., Ditchfield, R. y Pople, J.A. J. Chem. Phys., 56 (1972) 2257.
35. Hehre, W.J., Ditchfield, R., Steward, R.F. y Pople, J.A. J. Chem. Phys., 52 (1970) 2769.
36. Ilett, D.J. y Islam, M.S. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89 (1993) 3833.
37. Islam, M.S., Ilett, D.J. y Parker, S.C. J. Phys. Chem., 98 (1994) 9637.

Capítulo III. Estructura de óxidos

38. Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I., Marumo, F. y Iwai, S. *Acta Cryst.* B36 (1980) 228.
39. Jacobs, J.-P., San Miguel, M.A. y Álvarez, L.J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 390 (1997) 193.
40. Jacobs, J.-P., San Miguel, M.A., Sánchez-Sánchez, J.E. y Álvarez, L.J. *Surf. Sci. Lett.* 389 (1997) L1147.
41. Khattak, C.P. y Cox, D.E. *Materials Research Bulletin*, 12 (1977) 463.
42. Kennett, H.M. y Lee, A.E. *Surf. Sci.* 33 (1972) 377.
43. Koehler, W.C. y Wollan, E.O. *Acta Cryst.*, 6 (1953) 741.
44. Krestov, G.A. y Krestova, N.V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (1970) 157.
45. Kühlenbeck, H. Xu, C., Dillmann, B., Haßel, M., Adam, B., Ehrlich, D., Wohlrab, S., Freund, H.-J., Ditzinger, U.A., Neddermeyer, H. Neuber, M. y Neumann, M. *Phys. Chem.*, 96 (1992) 15.
46. Lawrence, P.J. PhD Thesis, Universidad de Bath, UK, (1988).
47. Lejus, A.M. y Collongues, R. *Current Topics in Materials Science*, 4 (1980) 481.
48. Lewis, J., Schwarzenbach, D. y Flack, H.D. *Acta Cryst.*, A38 (1982) 733.
49. Lewis, G.V. y Catlow, C.R.A. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 18 (1985) 1149.
50. Lowndes, D.H., Zheng, X.Y., Zhu, S., Budai, J.D. y Warmack, R.J. *Appl. Phys. Lett.* 17 (1992) 852.
51. Mackrodt, W.C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 85 (1989) 541.
52. Mackrodt, W.C. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A341 (1992) 301.
53. Mackrodt, W.C., Davey, R.J., Black, S.N. y Docherty, R. *J. Crystal Growth*, 80 (1987) 441.
54. Manassidis, I., De Vita, A. y Gillan, M.J. *Surf. Sci. Lett.* 285 (1993) L517.
55. Manassidis, I. y Gillan, M.J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 335.
56. Michel, P. y Jardin, Ch. *Surf. Sci.* 36 (1973) 478.
57. Newnham, R.E. y de Haan, Y.M. *Zeitschrift für Kristallographie* 117 (1962) 235.
58. Pauling, L. y Hendricks, B. *J. Am. Chem. Soc.* 47 (1925) 781.
59. Rehbein, C., Harrison, N.M. y Wander, A. *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 14066.
60. Reller, A. *Phil. Mag. A*, 68 (1993) 641.

Capítulo III. Estructura de óxidos

61. Rohr, F., Bäumer, M., Freund, H.-J., Mejías, J.A., Staemmler, V., Müller, S., Hammer, L. y Heinz, K. Surf. Sci. 372 (1997) L291.
62. Saalfeld, H. Zeitschrift für Kristallographie 120 (1964) 342.
63. Salasco, L., Dovesi, R., Orlando, R., Causà, M. y Saunders, V.R. Mol. Phys. 72 (1991) 267.
64. Shanon, R.D. y Prewitt, C.T. Acta Cryst., B25 (1969) 925.
65. Simon, R.K., Platt, C.E., Daly, K.P., Lee, A.E. y Wagner, M.K. Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 2677.
66. Sousa, C., Illas, F. y Pacchioni, G. J. Chem. Phys., 99 (1993) 6818.
67. Stierle, A., Bödeker, P. y Zabel, H. Surf. Sci., 327 (1995) 9.
68. Streitz, F.H. y Mintmire, J.W. Phys. Rev. B, 50 (1994) 11996.
69. Upperbrink, J., Johnston, R.L. y Murrel, J.N. Surf. Sci., 304 (1994) 223.
70. Ventrice Jr., C.A., Ehrlich, D., Garfunkel, E.L., Dillmann, B., Heskett, D. y Freund, H.-J. Phys. Rev. B, 46 (1992) 12892.
71. Wang, Z.L. Surf. Sci. 360 (1996) 180.
72. Wang, Z.L. y Shapiro, A.J. Surf. Sci. 328 (1995) 141.
73. Wang, Z.L. y Shapiro, A.J. Surf. Sci. 328 (1995) 159.
74. Wang, Z.L. y Zhang, J. Philos. Mag. A, 72 (1995) 1513.
75. Wold, A. y Ward, R. J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 1029.
76. Xu, C., Dillmann, B., Kühlenbeck, H. y Freund, H.-J. Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 3551.
77. Xu, C., Hassel, M., Kühlenbeck, H. y Freund, H.-J. Surf. Sci., 258 (1991) 23.

Capítulo IV

PROCESOS SUPERFICIALES

A ALTAS TEMPERATURAS

1. INTRODUCCIÓN

La estabilidad termodinámica de los óxidos metálicos suele resultar en general muy alta, incluso en condiciones de presión y temperatura extremas. En el capítulo anterior hemos visto cómo es posible la simulación de estos materiales mediante técnicas de dinámica molecular. Sin embargo, la mayor parte de las propiedades de interés industrial están relacionadas con la dependencia de estos sistemas con la temperatura. Así, por ejemplo, procesos de difusión en el seno del cristal o en la superficie, reconstrucciones superficiales, transiciones de fase o la propia fusión del material, son propiedades que dependen directamente de la temperatura. Por ello, en este capítulo nos ocuparemos de algunas de estas cuestiones.

2. CALENTAMIENTO DE SUPERFICIES

2.1. Introducción

El proceso de fusión de un sistema constituye una transición de fase de primer orden, en la que las partículas del mismo, pasan de una situación de movilidad muy reducida, a otra en la que experimentan desplazamientos importantes. La simulación mediante dinámica molecular de este proceso ha sido objeto de algunos estudios y se ha logrado un considerable avance al respecto.

La idea más intuitiva e inmediata en la que uno podría pensar para abordar el problema consistiría en el progresivo calentamiento del sistema escalando las velocidades de las partículas durante un tiempo, para a continuación relajar el sistema permitiendo que se movieran sin modificar sus momentos. Sin embargo, si se realiza esto, encontramos que el punto de fusión estimado se suele encontrar en torno a los 1000 K por encima del valor experimental. Esta sobrestimación sistemática se debe al empleo de las condiciones periódicas, las cuales por el simple hecho del

empaquetamiento impiden el movimiento desordenado propio de los líquidos hasta temperaturas muy elevadas.

Un método alternativo que ha dado mejores resultados consiste en el calentamiento del sistema exponiendo superficies libres, especialmente aquellas que por su mayor estabilidad son las más frecuentes en la naturaleza.

Entre los óxidos metálicos, el MgO ha sido el compuesto que ha recibido mayor atención en los últimos años (Matsui, 1989; Fernyhough y col., 1994; Cohen y Gong, 1994; Fincham y col., 1994; Vožadlo y Price, 1996). También se han abordado sólidos de gases raros empleando potenciales de par Lennard-Jones (Ciccotti y col., 1983; Bastiaansen y Knops, 1996). Los metales se han estudiado normalmente combinando técnicas de DM clásica junto con otros formalismos. Por ejemplo, Chen y col. (Chen y col., 1990) estudiaron el desorden y la fusión en la superficie (110) de níquel realizando simulaciones de DM y el método del *átomo-embutido*, el cual, es más apropiado para describir las interacciones atómicas en los metales que los potenciales de par convencionales. Mediante la teoría del medio efectivo se han estudiado algunas superficies de bajo índice en el cobre (Häkkinen y Manninen, 1992) y la cara (110) del aluminio (Stoltze y col., 1988; 1989). Y el modelo del *pegamento* se usó con éxito en la simulación de la cara (111) del oro (Carnevali y col., 1987).

En todos estos trabajos cobraron particular interés los fenómenos llamados de pre-fusión, los cuales, suponen importantes cambios estructurales a temperaturas inferiores pero próximas al punto de fusión. Estos procesos pueden darse de dos formas diferentes. Una de ellas consiste en la formación de una capa delgada en la que los átomos presentan un comportamiento dinámico intermedio entre una fase sólida y una líquida. Es por esta razón por la que en la bibliografía suelen referirse los autores a esta fase con el nombre de *capa cuasi-líquida*. Otra manifestación de los procesos de pre-fusión es la formación de corrugación superficial, la cual ocurre cuando aparecen nuevas estructuras en la superficie, tales como escalones, arrugas o terrazas (Oliver y col., 1995; Lindan, 1995).

La determinación del punto de fusión de los óxidos de estructura corindón a partir del calentamiento del sistema exponiendo el plano basal (0001), constituye un método razonable para evaluar la capacidad de los potenciales de par en la simulación de propiedades dinámicas lejos de situaciones de equilibrio en el seno del cristal. Por ello, en esta sección nos ocupamos de estudiar el comportamiento de esta superficie en los sistemas $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en un rango entre 300 K y temperaturas muy por encima del punto de fusión. Con ello intentaremos analizar la estabilidad térmica del sistema, se abordará la simulación del proceso de fusión, y el cálculo de propiedades dinámicas pondrá a prueba la calidad de los potenciales de par analizados en el capítulo anterior.

2.2. $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (0001)

2.2.1. Detalles computacionales

Las simulaciones de DM se realizaron empleando una caja computacional idéntica a la descrita en el capítulo anterior. Se trata de una celda hexagonal de lados $a=b=19.803 \text{ \AA}$ y $c=27.131 \text{ \AA}$, y ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$. En ella se colocaron 960 partículas, de las cuales 384 representaron átomos de cromo y 576 átomos de oxígeno.

Aunque podría objetarse que para el estudio de propiedades dinámicas como las de este capítulo, habría que elegir un tamaño de sistema mayor que el empleado en el análisis estructural, hay que decir, que ya entonces preferimos usar una caja suficientemente grande para el estudio de todas las propiedades. Esta caja, próxima al millar de partículas supone un compromiso entre cajas más pequeñas como las empleadas en la mayoría de los trabajos publicados sobre aspectos similares, y otras cajas más grandes (por ejemplo, réplicas de $5 \times 5 \times 2$ celdas unidad con 1500 partículas, o $5 \times 5 \times 3$ de 2250 átomos) que sin modificar nuestros resultados supondrían un

importante aumento en el coste computacional. Piénsese que el tiempo de cálculo en las simulaciones aumenta con el cuadrado del número de partículas, de manera que pasar de 960 a 1500 partículas, equivale a un incremento mayor del doble en el tiempo de cálculo.

Para simular la superficie libre en la dirección basal, se establecieron condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones, pero introduciendo un espacio vacío de 100 Å de espesor en el eje *c*. La integración de las ecuaciones de Newton se realizó empleando el algoritmo de salto de rana, con un paso de tiempo de 1 fs. La conservación de la energía fue del orden del 0.001 % respecto del valor medio en simulaciones dentro del equilibrio termodinámico de 10,000 pasos.

El esquema de calentamiento que se siguió en las simulaciones consistió de los siguientes pasos: una rampa de calentamiento desde 300 K hasta 1500 K, en la que cada 200 K se incrementaba la temperatura escalando las velocidades de las partículas durante 5 ps. Una vez que el sistema estuvo equilibrado a 1500 K, los incrementos de temperatura fueron de 100 K, y para cada una de las temperaturas se siguieron tres etapas. Una primera durante 10 ps, en la que el sistema se equilibraba térmicamente controlando las velocidades de las partículas, después durante 5 ps se relajaba el sistema permitiendo que evolucionara por sí mismo, y por último, durante 10 ps en los que el sistema permanecía en equilibrio termodinámico, se almacenaron las posiciones de las partículas cada 10 pasos de tiempo para su posterior análisis de las propiedades estadísticas.

Como se observará en los resultados que se irán presentando, aparecen unos desplazamientos de unos ± 20 K en las temperaturas correspondientes a las primeras etapas de relajación y de ± 60 K en las zonas de pre-fusión y fusión del material que se deben al incremento en la movilidad de las partículas. Estas oscilaciones no deben inducir a pensar que el sistema no hubiera alcanzado el equilibrio térmico, ni que los tiempos de simulación fuesen excesivamente cortos, puesto que estos dos factores los hemos considerado realizando largas simulaciones de más de 100 ps en las que comprobamos que efectivamente las oscilaciones persistían y las propiedades

dinámicas y estructurales entonces calculadas eran semejantes a las correspondientes para los tiempos cortos. También hay que pensar que al trabajar con superficies libres y permitir que las partículas ocupen un espacio inicialmente vacío, estamos de algún modo incrementando los grados de libertad de las mismas, lo que supone un aumento de las oscilaciones en la temperatura, que por otra parte y en términos relativos, no son superiores al 0.03 %.

2.2.2. Resultados y discusión

El esquema de las simulaciones se siguió para los cinco tipos de potenciales de par que se describieron en el capítulo anterior. Aunque vimos que las propiedades estructurales eran reproducidas en un mayor o menor grado, las propiedades dinámicas varían apreciablemente en función del potencial.

Una duda que nos puede asaltar en este punto es si resulta necesario el tratamiento explícito de la polarizabilidad iónica en el estudio de las propiedades dinámicas. Como ya hemos comprobado en el capítulo anterior, para describir la estructura cristalina de los óxidos metálicos estudiados, basta con modelos rígidos para conseguir excelentes resultados. Sin lugar a dudas, los procesos dinámicos resultan especialmente dificultosos, y son numerosos los efectos que entran en juego. Mediante dinámica molecular clásica, es posible introducir la polarizabilidad iónica a través del modelo de *shell*, sin embargo, esto supone un considerable esfuerzo computacional y además, Ferneyhough (1994) y Fincham (1993), ya comprobaron que su incorporación no introducía importantes modificaciones en los resultados acerca de la fusión del MgO. Otros autores como Oliver y col. (1995), en sus estudios sobre la pre-fusión de superficies de NiO, así lo asumieron igualmente, y adoptaron un modelo de ión rígido.

En este trabajo hemos ensayado distintas funciones de potencial que responden todas ellas al modelo del ión rígido, y por tanto no hemos tenido en cuenta de forma explícita los efectos de polarización local durante los procesos.

El potencial empírico CAT, obtenido por ajustes a propiedades observadas experimentalmente, se presenta excesivamente duro, de manera que el sistema no sufre procesos difusivos superficiales hasta temperaturas superiores a los 2400 K, y no alcanza el punto de fusión hasta más allá de los 3300 K. Esto supone una importante sobrestimación puesto que el óxido de cromo funde a los 2556 K.

De manera completamente contraria se comporta el potencial DFT, que presenta una superficie altamente inestable incluso a temperaturas muy bajas. Esto es debido a que el potencial fue diseñado para el estudio de defectos puntuales dentro del seno del cristal, de manera que al permitir de forma sobrestimada la movilidad iónica resulta excesivamente inestable en la simulación de las superficies libres.

Por otra parte, los potenciales PAU dan lugar a situaciones diferentes. El caso PAU1 presenta una superficie (0001) terminada en metales estable a bajas temperaturas, pero que al calentamiento funde antes de alcanzar los 1500 K. El potencial PAU3, con cargas efectivas más grandes, muestra una excesiva dureza en el sistema, apareciendo la movilidad superficial a los 2300 K, y no fundiendo antes de los 3000 K. Sin embargo, el potencial PAU2 da lugar a resultados excepcionales, muy acordes con las evidencias experimentales.

A continuación, analizaremos con detalle las propiedades dinámicas que nos permiten determinar la presencia de procesos pre-fusivos y la estimación del punto de fusión. Para ello, sólo nos referiremos al potencial PAU2. Aunque existen distintas formas y parámetros que pueden ser analizados, y sin pretensiones de querer mencionarlos todos, describiremos con detalle algunos de los más importantes y que nos revelan de manera unívoca las características dinámicas del sistema.

La forma más sencilla de detectar posibles desórdenes inducidos en la estructura del cristal original, consiste simplemente en visualizar las distintas configuraciones espaciales que va tomando el sistema a lo largo del tiempo. La figura 1 muestra cinco vistas del sistema entre 1700 y 2590 K. En la primera puede observarse cómo se conserva la estructura cristalina original. Conforme al

temperatura aumenta, las capas más externas se desordenan a partir de los 1980 K en un proceso de pre-fusión que se prolonga hasta los 2590 K, cuando el desorden se extiende a las capas interiores y el sistema funde.

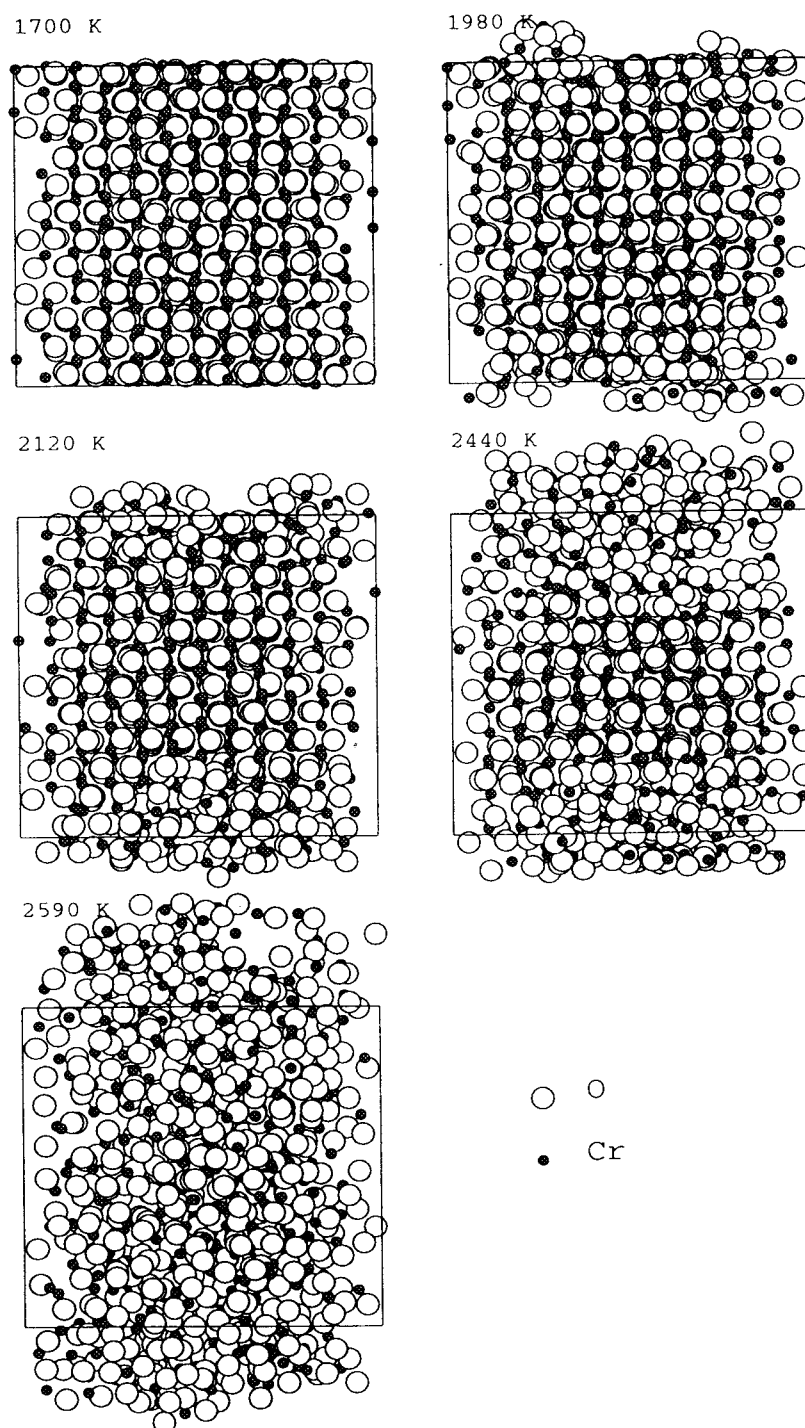


Figura 1. Proceso de fusión del Cr_2O_3 .

Evidentemente, esta temperatura de fusión correspondería al límite superior en nuestras simulaciones, ya que en ese punto el sistema está completamente fundido, y no podemos precisar el momento preciso de fusión. No obstante, si es algo inferior y teniendo en cuenta que el punto de fusión experimental es de 2556 K, el acuerdo es excelente. Podría pensarse, que esto se debe a que los tiempos empleados son relativamente cortos. Para descartar esta posible deficiencia, se realizaron simulaciones adicionales a partir de 2300 K, siguiendo un esquema de 20, 10 y 100 ps para cada etapa, y prolongándolo hasta 2800 K, con intervalos de 100 K. Esto nos permitió comprobar, que efectivamente, los resultados en ambos procedimientos eran análogos, y el comportamiento del sistema responde igualmente a los cambios estructurales predichos por las simulaciones más cortas que serán en las que nos basaremos en el resto de la exposición.

A la hora de analizar las propiedades estructurales para comprobar la existencia o no de fenómenos de pre-fusión, el parámetro más recomendado en la bibliografía es el perfil de densidad total del sistema en función de la temperatura. La figura 2 muestra estos perfiles a lo largo del eje *c*, obtenidos como promedio de todas las configuraciones almacenadas a cada temperatura para mejorar la estadística del resultado.

A 300 K el sistema presenta picos muy delgados y definidos que corresponden a la estructura cristalina que ya describimos, y en la que entre cada dos planos de oxígeno, se separan los átomos de cromo en dos planos muy próximos. Cuando el sistema es calentado hasta 1980 K, el aumento de la energía cinética hace que los átomos de cromo se muevan suficientemente y dichos planos se hacen tan próximos que dan lugar a un único pico de densidad. Puede observarse también que el incremento de temperatura conduce a una dilatación del sistema en la dirección *c*.

Un detalle interesante a destacar se refiere al pico prominente que aparece en el perfil a 1980 K. Se trata de un brusco aumento de la densidad en uno de los planos más externos. La inspección de los datos revela que corresponde a un plano formado

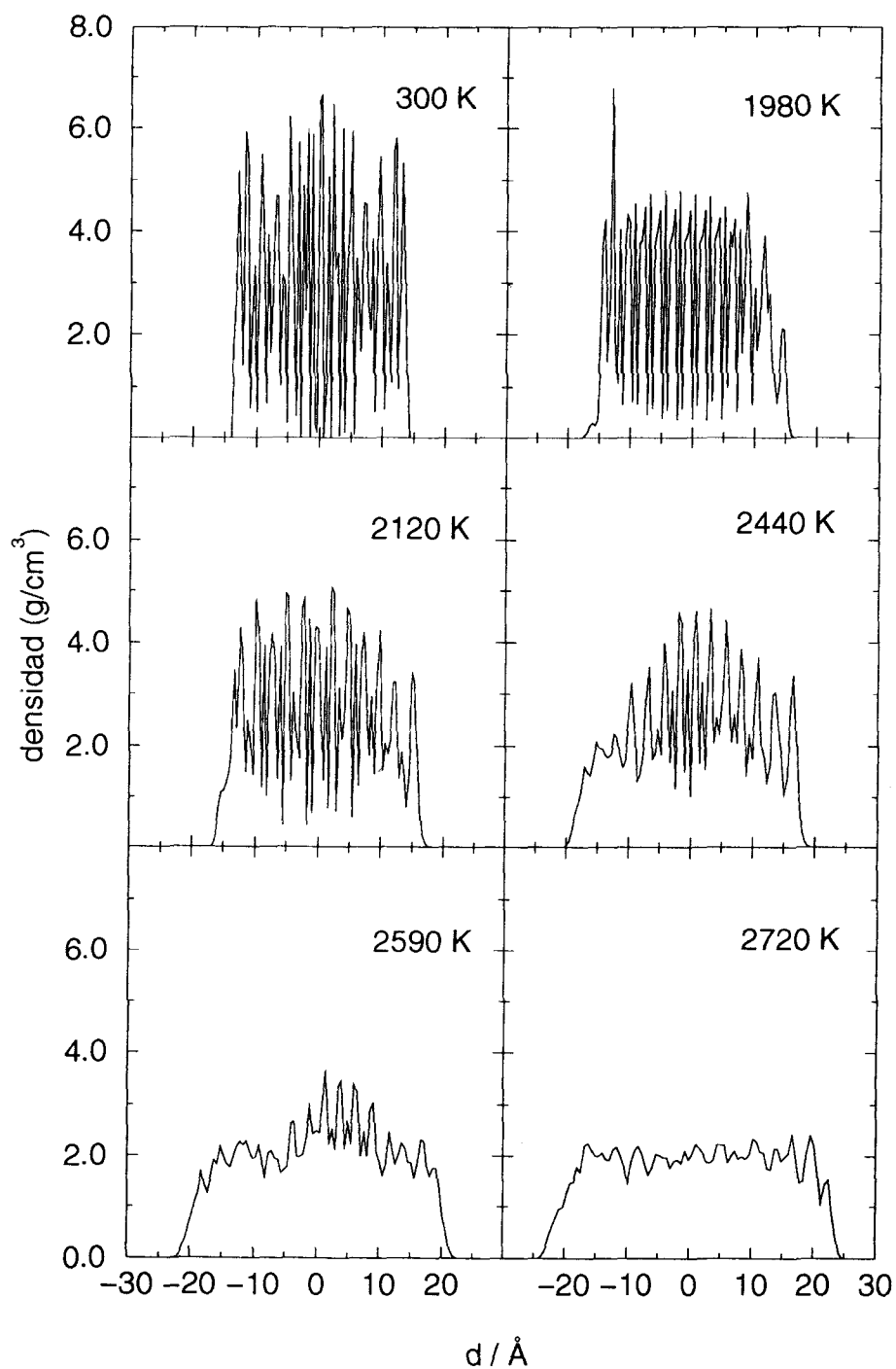


Figura 2. Perfiles de densidad total a diferentes temperaturas.

por átomos de cromo segregados principalmente desde capas más internas. Dicho pico desaparece a temperaturas más altas en las que los fenómenos de pre-fusión comienzan a tener lugar.

A 2440 K, el desorden de la superficie comienza a afectar a las capas siguientes, sin embargo aún se observa una importante estructura cristalina en la parte central. A 2590 K el sistema puede considerarse completamente fundido, de manera que realmente la temperatura de fusión simulada sería inferior a ésta. Por otra parte, comprobamos que en la etapa de equilibrado alrededor de los 2440 K, la estructura permanecía así incluso a tiempos muy largos, y lo mismo sucede cuando equilibramos a 2500 K, el sistema conserva su estructura cristalina, pero en el momento en que permitimos que se relaje (y sobre todo en las simulaciones más largas puede observarse con algo más de claridad), el sistema sufre un enfriamiento hasta unos 2450 K y termina por fundir. Por tanto, de esta manera encontramos los dos valores límite entre los que acotaríamos el punto de fusión simulado. Este intervalo entre 2450 y 2590 K, no debe pensarse que resulta amplio, sino todo lo contrario, ya que el medio de 2520 K es muy próximo al valor experimental, y además hay que tener en cuenta las dificultades que acompañan a cualquier intento de modelar una transición de fase como el caso de los procesos de fusión.

En la figura 3 se presentan los desplazamientos totales frente al número de partícula en función de la temperatura. Las partículas se numeraron desde $-c$ hasta c en orden ascendente, de manera que los extremos de las gráficas corresponden a átomos situados en las capas más externas. A 1700 K, los desplazamientos son del orden de 0.5 Å, lo que corresponde a las vibraciones térmicas de las partículas. A 2120 K puede observarse una importante movilidad de los átomos más externos en una profundidad de unos 5 Å, mientras que toda la zona interna presenta una forma idéntica a la correspondiente a 1700 K. Este perfil es análogo para temperaturas superiores hasta alcanzar el punto de fusión, y caracteriza bien el proceso de pre-fusión que ya hemos comentado.

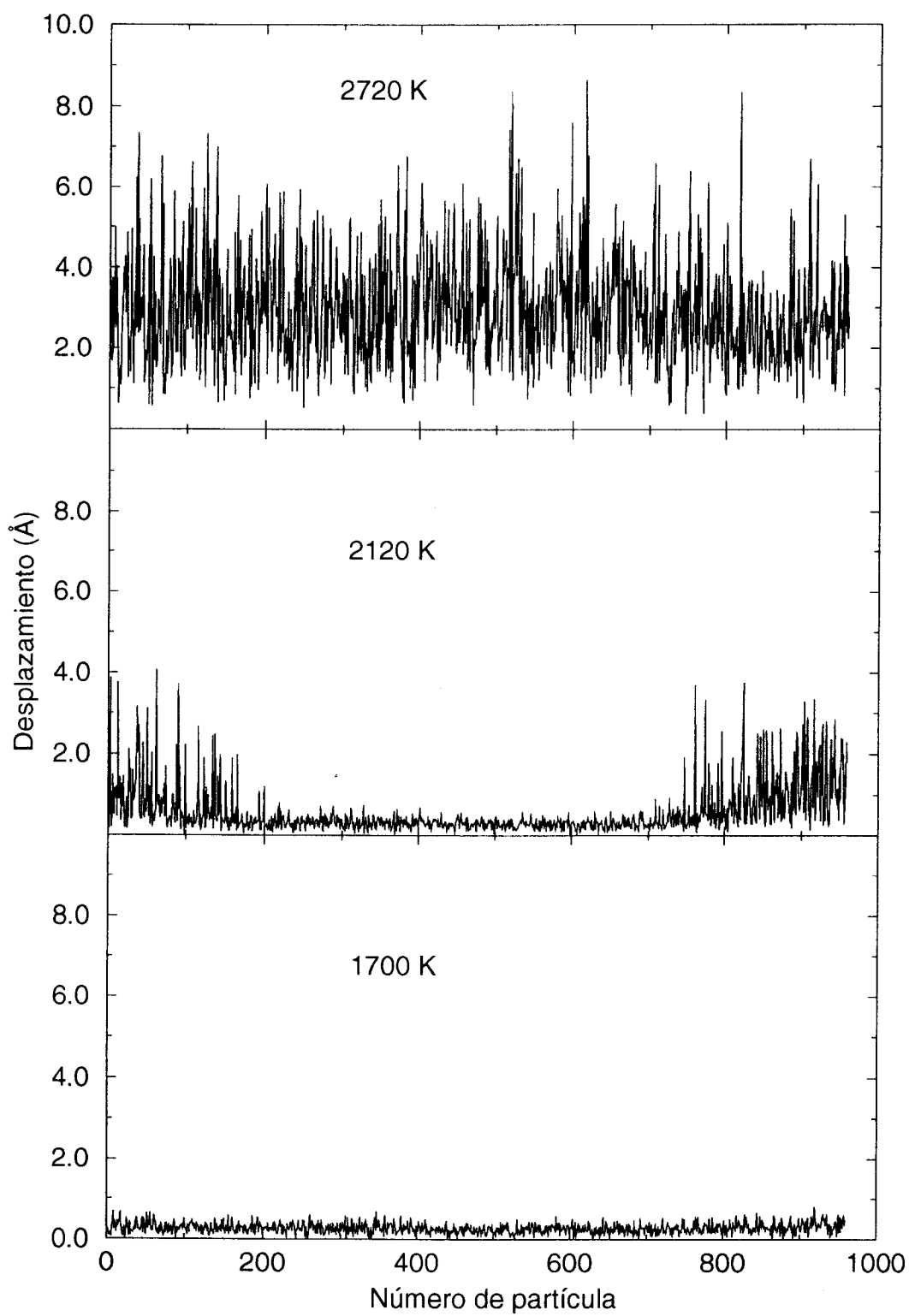


Figura 3. Desplazamientos absolutos de las partículas del sistema después de 10 ps de simulación.

Cuando el sistema está completamente líquido a 2720 K, los desplazamientos de las partículas alcanzan en algunos casos hasta los 8 Å después de 10 ps, mientras que algunas partículas apenas alcanzan los 3 Å de movilidad. Un análisis de estos desplazamientos muestra que los átomos con desplazamientos más bajos son siempre de cromo, mientras que los de oxígeno son los que se mueven con mayor libertad en el sistema.

El proceso de fusión también puede ser seguido mediante el estudio de las funciones de distribución radiales parciales, $g(r_{Cr-Cr})$, $g(r_{Cr-O})$ y $g(r_{O-O})$, las cuales hemos representado en la figura 4 para tres temperaturas.

A 300 K, las curvas presentan picos agudos y bien definidos a las distancias experimentales como vimos en el capítulo anterior. Hay señalar que la función $g(r_{Cr-O})$ presenta un primer pico a 1.76 Å que no aparecía en las simulaciones en el seno del cristal, y que corresponde a las distancias de los átomos de cromo superficiales y que están tricoordinados.

A 2440 K la forma de las curvas es típica de un sistema cuasi-líquido. Esto puede verse en el ensanchamiento de los picos, los cuales pierden el detalle que aparece en las estructuras cristalinas, y además los picos correspondientes a distancias a primeros vecinos nunca caen a cero. Sin embargo, la presencia de un importante número de picos para cada pareja muestra también un importante carácter regular en el sistema.

Por último, a 2590 K, una vez alcanzado el punto de fusión, las características de las curvas son típicas de un líquido. Prácticamente en las tres curvas, el número de picos se reduce a sólo tres con pequeños hombros en algunos casos. Ninguno de ellos cae a cero, y a grandes distancias las curvas tenderían a la unidad, pero no la alcanzan debido a la dilatación que sufre el sistema, lo que implica un aumento del volumen final respecto del original.

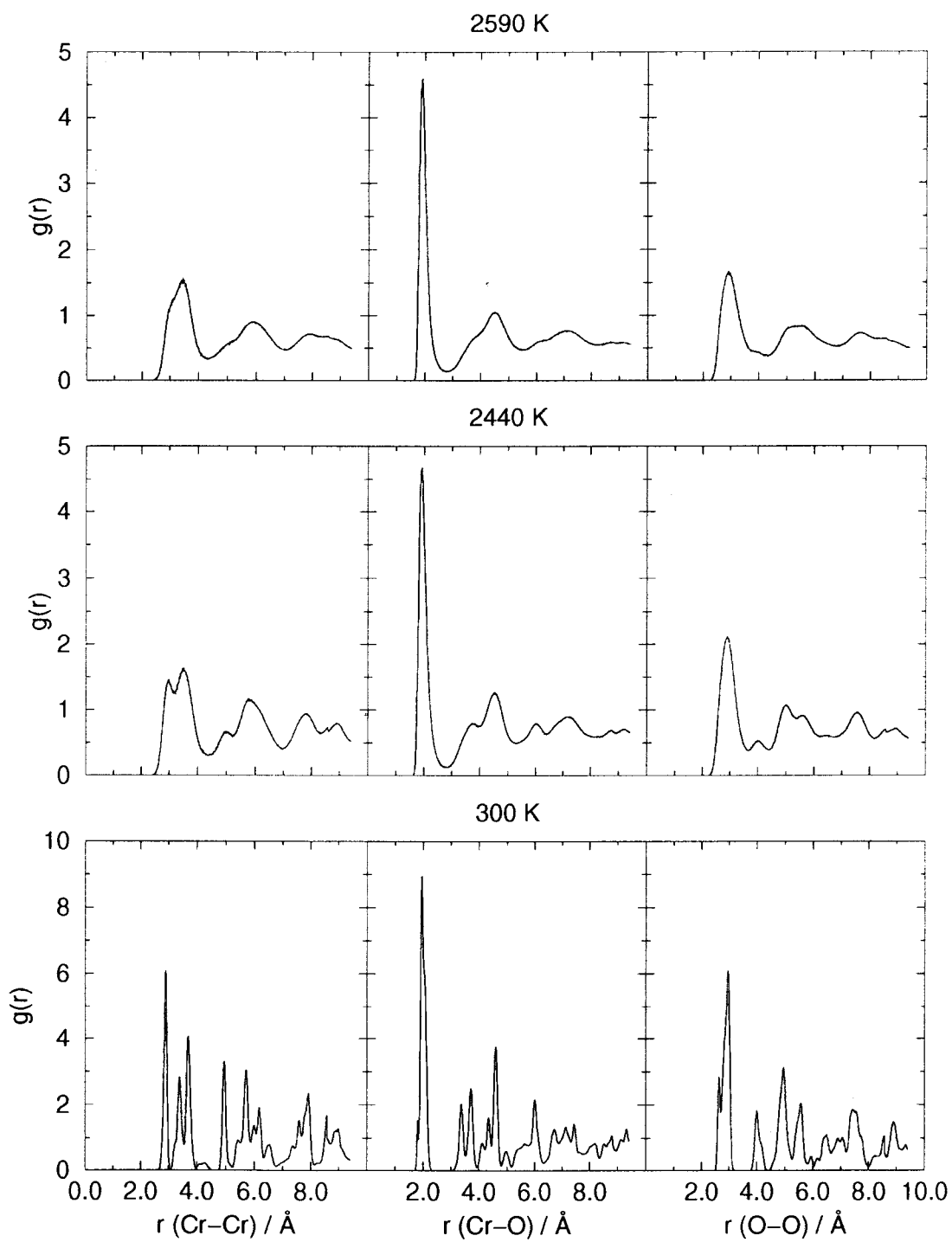


Figura 4. Funciones de distribución radial a diferentes temperaturas.

Para estudiar detalladamente el movimiento de los átomos, hemos calculado los coeficientes de difusión D_α para ambas especies en las primeras cuatro capas del sistema de forma separada y en función de la temperatura, en un rango entre 2000 y 2800 K, usando la expresión de Einstein:

$$D_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\left\langle \sum_i^{N_\alpha} |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle}{6N_\alpha t},$$

donde N_α representa el número de átomos de cada especie en cada plano. Las simulaciones de 100 ps a las que nos referimos anteriormente, permitieron establecer que el tiempo de 10 ps resultaba ser suficiente para obtener una medida estable de los coeficientes de difusión. Los resultados obtenidos empleando los potenciales PAU2 y CAT se muestran en la figura 5.

Refiriéndonos al caso PAU2, las gráficas correspondientes a los átomos de oxígeno muestran que los de la primera y segunda capa comienzan a difundir casi al mismo tiempo, mientras que los de la tercera capa mantienen sus posiciones regulares en la red hasta los 2500 K y los de la cuarta capa hasta los 2600 K.

Los átomos de cromo de la primera capa son los responsables del proceso de pre-fusión, ya que comienzan a difundir a 2200 K, y como están fuertemente unidos a la primera capa de átomos de oxígeno, arrastran de ellos durante el proceso. Sin embargo, a unos 2300 K el coeficiente de difusión de esos átomos de cromo decae porque la segunda capa de oxígeno comienza también a moverse restringiendo los movimientos de los átomos superiores. Cuando la energía cinética es suficientemente grande para permitir de nuevo el movimiento de los átomos de cromo más externos, entre 2440 y 2500 K, los oxígenos de la tercera y cuarta capas comienzan a difundir. En otras palabras, las capas superiores parecen adquirir una estructura desordenada que permite el movimiento de los átomos más ligeros, los cuales difunden a través de los canales superficiales formados por los átomos de cromo. De esta manera, podemos intuir que el mecanismo de difusión de los oxígeno es como en un líquido, mientras que el de los cromo es por saltos de unas posiciones regulares a otras.

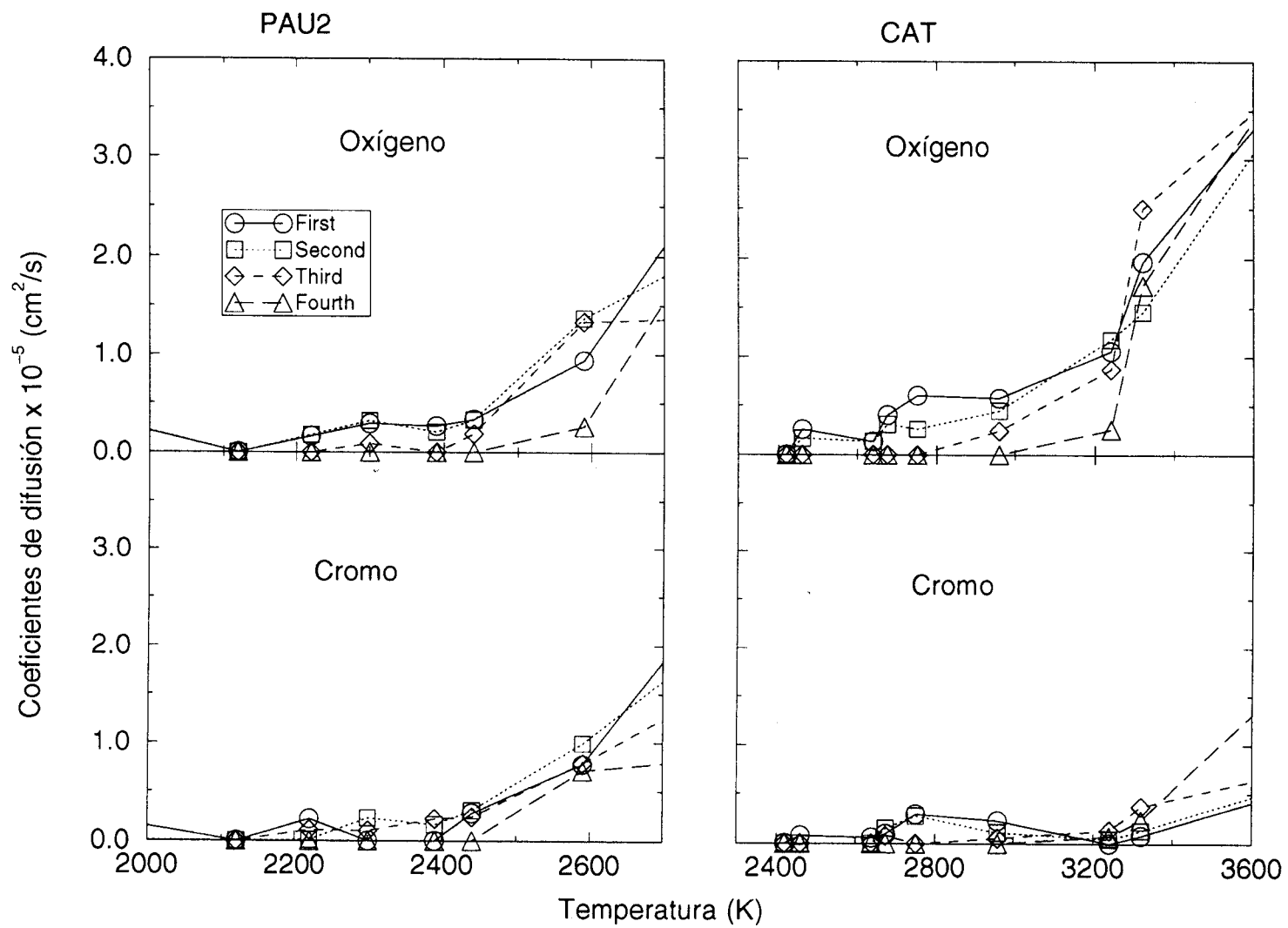


Figura 5. Coeficientes de difusión para los átomos situados en diferentes capas del Cr₂O₃.

Los resultados obtenidos mediante el potencial CAT muestran que aunque el las temperaturas a las que se producen los fenómenos son bastante más elevadas y el intervalo entre ellas es más amplio, la naturaleza del proceso es muy similar. Esto demuestra que el proceso de pre-fusión no procede de forma artificiosa de la naturaleza del potencial. Además el excelente acuerdo entre los puntos de fusión, el experimental y el simulado con el potencial PAU2, es una prueba más de confianza en las propiedades dinámicas que revelan las simulaciones a temperaturas inferiores.

Existe una forma de determinar si el mecanismo de difusión de una especie dada en un sistema es como en un líquido o por medio de saltos, desde unas posiciones del cristal a otras. El método consiste en calcular la relación entre el momento cuarto de los desplazamientos frente al momento segundo de los desplazamientos cuadráticos medios. De manera que cuando el sistema se comporta como un líquido o simplemente las partículas vibran armónicamente en sus posiciones regulares, dicha relación tiende a $\frac{5}{3}$, mientras que cualquier comportamiento diferente a ese, como podrían ser movimientos difusivos por saltos, provocará un apartamiento de dicha relación hacia valores más altos. En la figura 6 hemos representado el valor de P_α a lo largo de la simulaciones a tres temperaturas diferentes y calculado según

$$P_\alpha(t) = \frac{3\langle[\Delta\vec{r}(t)]_\alpha^4\rangle}{5\langle[\Delta\vec{r}(t)]_\alpha^2\rangle^2} = 1,$$

donde los incrementos fueron tomados sobre orígenes de tiempo diferentes, de manera que por ello en simulaciones de 10 ps, el tiempo máximo sólo alcanza hasta 7.5 ps.

A 1700 K el sistema mantiene su estructura original, y los átomos vibran en sus posiciones regulares de la red, de manera que P_α oscila alrededor de la unidad. Cuando el sistema ha entrado en el proceso de pre-fusión a 2440 K, la curva correspondiente a los átomos de cromo se aparta de la unidad debido a sus movimientos por saltos, y la curva para los oxígeno muestra una fuerte correlación

con la de los cromo, ya que los primeros en sus saltos arrastran de los átomos de oxígeno vecinos más próximos. Finalmente, a 2720 K el comportamiento del sistema es el característico de un líquido y la relación de momentos P_α se aplanan considerablemente y se mantiene en la unidad.

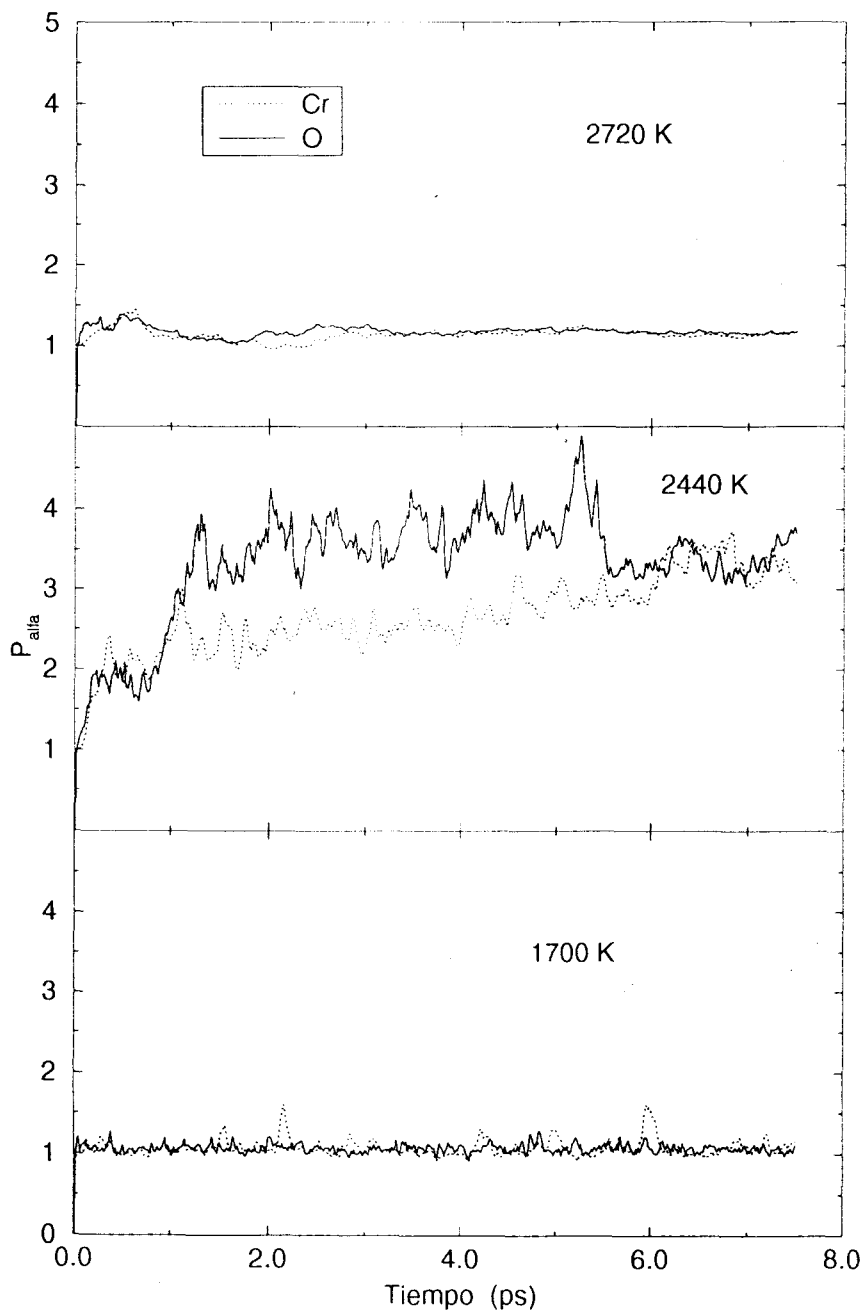


Figura 6. Relación de momentos (P_α) para el óxido de cromo cristalino, en proceso de pre-fusión, y líquido.

2.3. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Con objeto de reproducir el proceso de fusión del corindón, hemos aplicado la misma metodología empleada para la superficie (0001) del óxido de cromo a esta misma dirección de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En las simulaciones hemos empleado la misma caja computacional de 960 partículas ya descrita anteriormente, así como un esquema de calentamiento análogo al aplicado en el óxido de cromo. Los potenciales que se ensayaron también han sido explicados cuando estudiamos la estructura cristalina del corindón en el capítulo II.

El análisis detallado de los parámetros que permiten determinar la movilidad iónica superficial muestra que, el proceso de fusión es muy similar al que ocurre en el óxido de cromo. Aparece una gran estabilidad térmica y la difusión de los átomos de la superficie no es prácticamente nula hasta temperaturas muy altas, a las que un proceso de pre-fusión comienza a tener lugar.

El potencial empírico CAT se comporta de forma excesivamente dura, y el punto de fusión al que da lugar se sitúa por encima de los 3000 K, lo que supone un valor muy superior al experimental de 2288 K. También predice un proceso de pre-fusión que comienza a los 2400 K.

Por otra parte, los potenciales de tipo Pauling, tienen comportamientos muy similares, aunque con un mayor acercamiento al valor experimental. PAU1 es el potencial más blando y reproduce una fusión a unos 1900 K con un proceso de difusión rápida que comienza a los 1400 K. El potencial PAU3 resulta ligeramente duro y funde a temperatura bastante superior a la experimental, mientras que el potencial PAU2 vuelve a presentarse como el más adecuado para describir las propiedades del corindón, ya que predice un punto de fusión entre 2250 y 2500 K. Aunque esto hemos podido constatarlo mediante todos los parámetros que se describieron en la sección anterior, resultaría reiterativa la presentación de todos ellos en este lugar. Por ello, sólo mostramos en la figura 7 diferentes vistas de la caja computacional a lo largo del calentamiento.

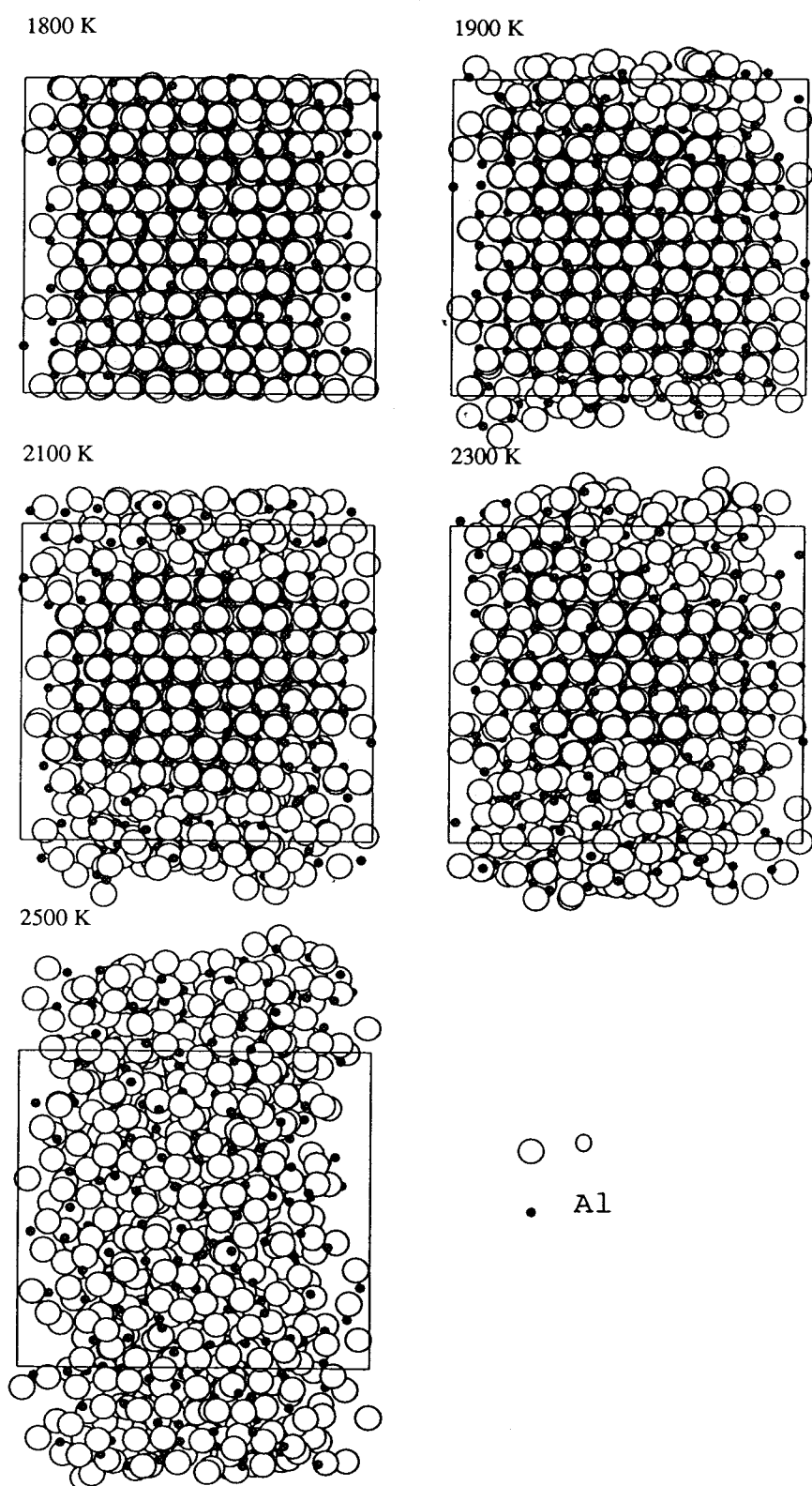


Figura 7. Proceso de fusión de la α - Al_2O_3 .

Puede observarse que desde los 1900 K aparecen procesos de desorden relacionados con una elevada movilidad iónica, y que son muy similares a los que vimos en el óxido de cromo. También puede determinarse el punto de fusión de una manera bastante evidente a partir de la representación de la energía total del cristal frente a la temperatura. Esto puede verse en la figura 8. La energía mantiene un comportamiento lineal con la misma pendiente hasta los 2250 K, entonces sufre un aumento brusco hasta los 2500 K, momento en que el sistema está completamente líquido y entra de nuevo en otro tramo lineal de pendiente más elevada que la primera. La zona intermedia corresponde a la transición sólido-líquido y en ella podría establecerse de forma aproximada el punto de fusión tomando el valor promedio de 2375 K, lo que supone un gran acercamiento al valor experimental.

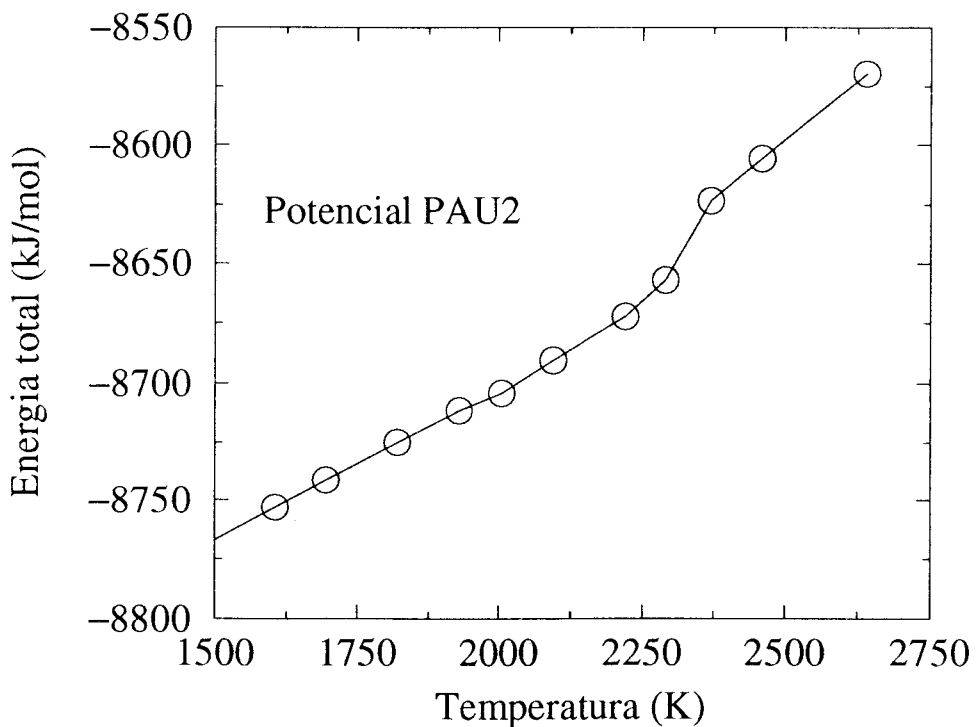


Figura 8. Variación de la energías total de la α - Al_2O_3 con la temperatura.

3. DEFECTOS SUPERFICIALES

3.1. Introducción

Hemos estudiado en la sección anterior el comportamiento de la superficie (0001) del óxido de cromo y de la alúmina a altas temperaturas. Esta superficie terminada en iones metálicos exhibe una gran estabilidad, y en ella se dan procesos de pre-fusión con importante movilidad superficial sólo a partir de temperaturas muy elevadas. Estos materiales juegan un papel esencial como preventivos de la corrosión térmica en aceros inoxidable o en algunos sistemas cerámicos.

Centrándonos en el caso de los aceros, se observa experimentalmente que la resistencia térmica alcanza hasta unos 1200 K, entonces mecanismos de difusión iónica conducen a la corrosión del material. Si suponemos que el óxido de cromo expone su plano basal terminado en átomos de cromo tal como hemos visto, entonces no encontramos explicación a esos fenómenos difusivos a 1200 K. Cuando nos ocupamos de la estructura del seno del óxido de cromo en el capítulo anterior, hicimos mención a que el corte del cristal en la dirección (0001) podía realizarse exhibiendo iones metálicos en la superficie, o bien, dejando un plano de átomos de oxígeno en una de las caras, y una capa doble de átomos de cromo en la cara opuesta. Esto implicaba la aparición de un momento dipolar perpendicular a la superficie que podía actuar de fuerza propulsora de una reconstrucción que terminaba en un sistema terminado en cromo en las dos caras.

Sin embargo, también podemos eliminar el momento dipolar construyendo un sistema, de tal forma que la mitad de los átomos de oxígeno de una de las caras sea removida hasta la cara opuesta terminada en cromo, de manera que ahora el momento dipolar se hace nulo. Esto corresponde en la realidad con una superficie orientada en la dirección basal pero terminada en una capa incompleta de átomos de oxígeno, o si se prefiere, una superficie defectuosa en oxígeno. La importancia de este tipo de terminaciones radica en que en el sistema real, sometido a una

determinada presión de oxígeno atmosférico, es muy probable la absorción de éste en la superficie con la consiguiente oxidación de iones metálicos del interior, de manera que resultaría más probable la presencia de terminaciones en iones óxido que aquellas acabadas en iones cromo como se ha supuesto en los estudios teóricos precedentes, y que no se han ocupado de estos procesos reales.

3.2. Modelos de superficies con defectos

En base a estas consideraciones, en esta sección estudiaremos la estabilidad térmica de la superficie (0001) terminada en oxígeno para el óxido de cromo, así como su comportamiento en las proximidades del punto de fusión con objeto de detectar la presencia posible de fenómenos de pre-fusión como los que vimos en el caso de la terminada en cromo.

Evidentemente, la estructura de la superficie defectuosa en oxígeno no tiene una forma única, sino que las vacantes pueden distribuirse en ella de diversas maneras. En nuestras simulaciones hemos considerado tres modelos diferentes de terminaciones.

Hemos empleado una caja computacional idéntica a la de la sección anterior, en la que el corte del cristal expuso inicialmente una capa de 48 átomos de oxígeno por un lado, y una capa doble con 32 átomos de cromo en total por la cara opuesta. De los 48 átomos de oxígeno, 24 fueron trasladados hasta el lado contrario para dar lugar a tres estructuras diferentes que pueden verse en la figura 9. Con objeto de una mayor claridad, en la figura sólo hemos representado un espesor de 3 Å por cada lado.

- La configuración A fue construida creando vacantes de oxígeno a lo largo de la dirección $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ eliminando una fila de cada dos.

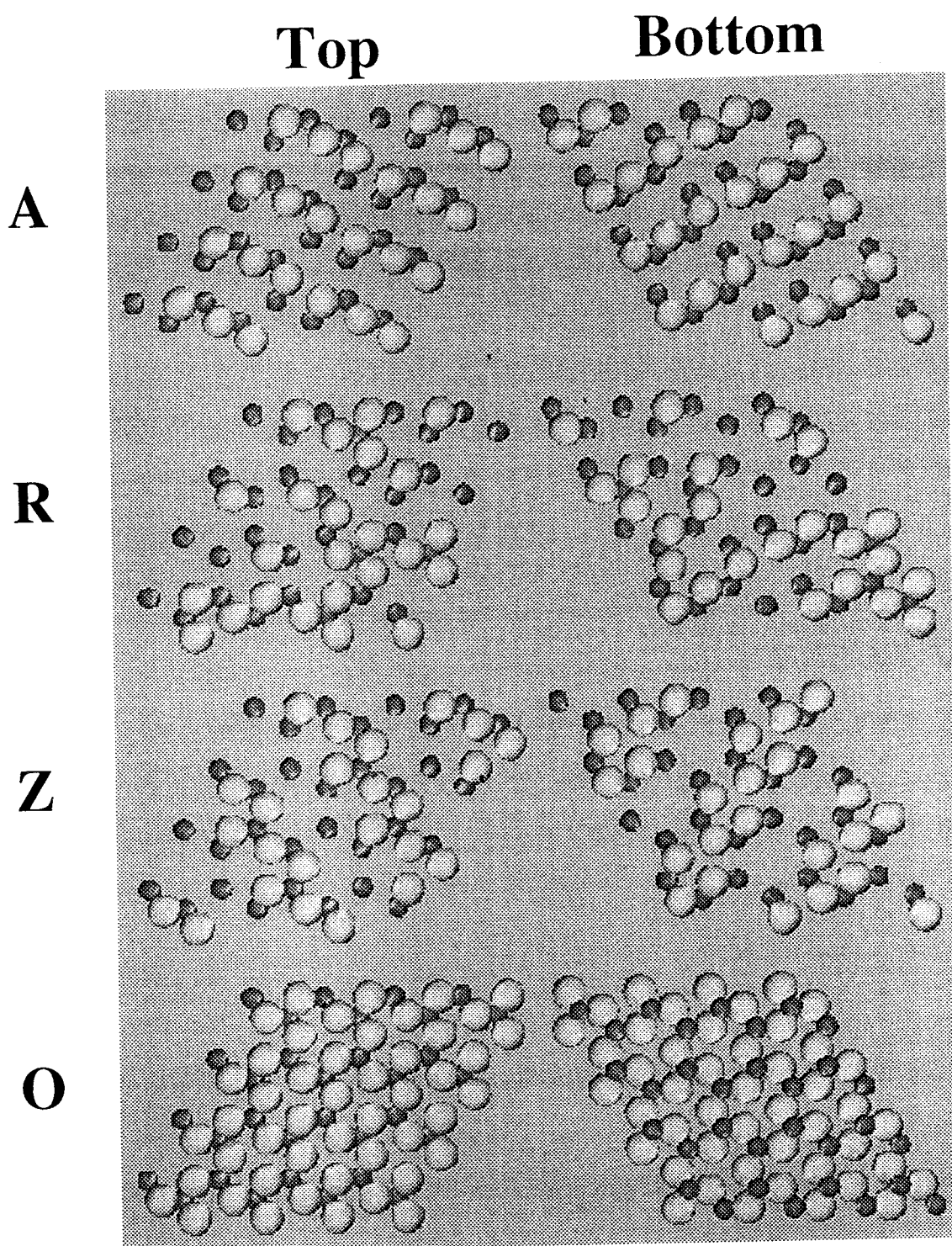


Figura 9. Modelos de las superficies terminadas en oxígeno (A, R y Z) y en cromo (O) antes de la relajación.

- El caso denominado Z, se obtuvo eliminando alternativamente tres filas de oxígeno en la dirección $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ y conservando las tres siguientes. En esta configuración los átomos de cromo superficiales presentan números de coordinación que van desde tres hasta seis.
- El caso R corresponde a una configuración en la que los átomos de oxígeno fueron removidos de manera aleatoria, por lo que ésta será la única situación en la que originalmente no aparece un patrón de simetría.

Por último, en la figura también se ha incluido una cuarta configuración a la que hemos denominado caso O, que corresponde a las dos terminaciones iniciales tras el corte del cristal y a partir de la cual se han construido las demás configuraciones. La terminación superior representa a la superficie acabada en oxígeno y sin defectos, y la inferior es una cara terminada en la capa doble de cromo.

Puede observarse que las tres configuraciones con defectos de oxígeno presentan dos terminaciones equivalentes, sin embargo, dado el carácter aleatorio de las velocidades asignadas en las etapas de equilibrado térmico y ya que se trata de superficies defectuosas altamente inestables en la situación de partida, cabe esperar que el comportamiento de ambas a lo largo de las simulaciones no sea exactamente el mismo. En la figura 10 pueden verse los perfiles de densidad parciales promediados en el equilibrio a 300 K. Sólo para el caso O, se observa una perfecta equivalencia, mientras que para las otras configuraciones aparecen ya a la temperatura ambiente discrepancias más o menos significativas.

3.3. Esquema de las simulaciones

Todas las simulaciones se llevaron a cabo siguiendo las mismas condiciones que se emplearon en la superficie terminada en cationes. Por ello nos remitimos para los detalles a la sección anterior. A la vista de los resultados precedentes respecto al uso de los diferentes potenciales, nos hemos restringido a la comparación entre los potenciales PAU2 y CAT, los cuales representan modelos de interacción muy

diferentes, mientras que los potenciales PAU1 y PAU3, además de tener una naturaleza similar a PAU2, no reproducen bien las propiedades dinámicas del sistema.

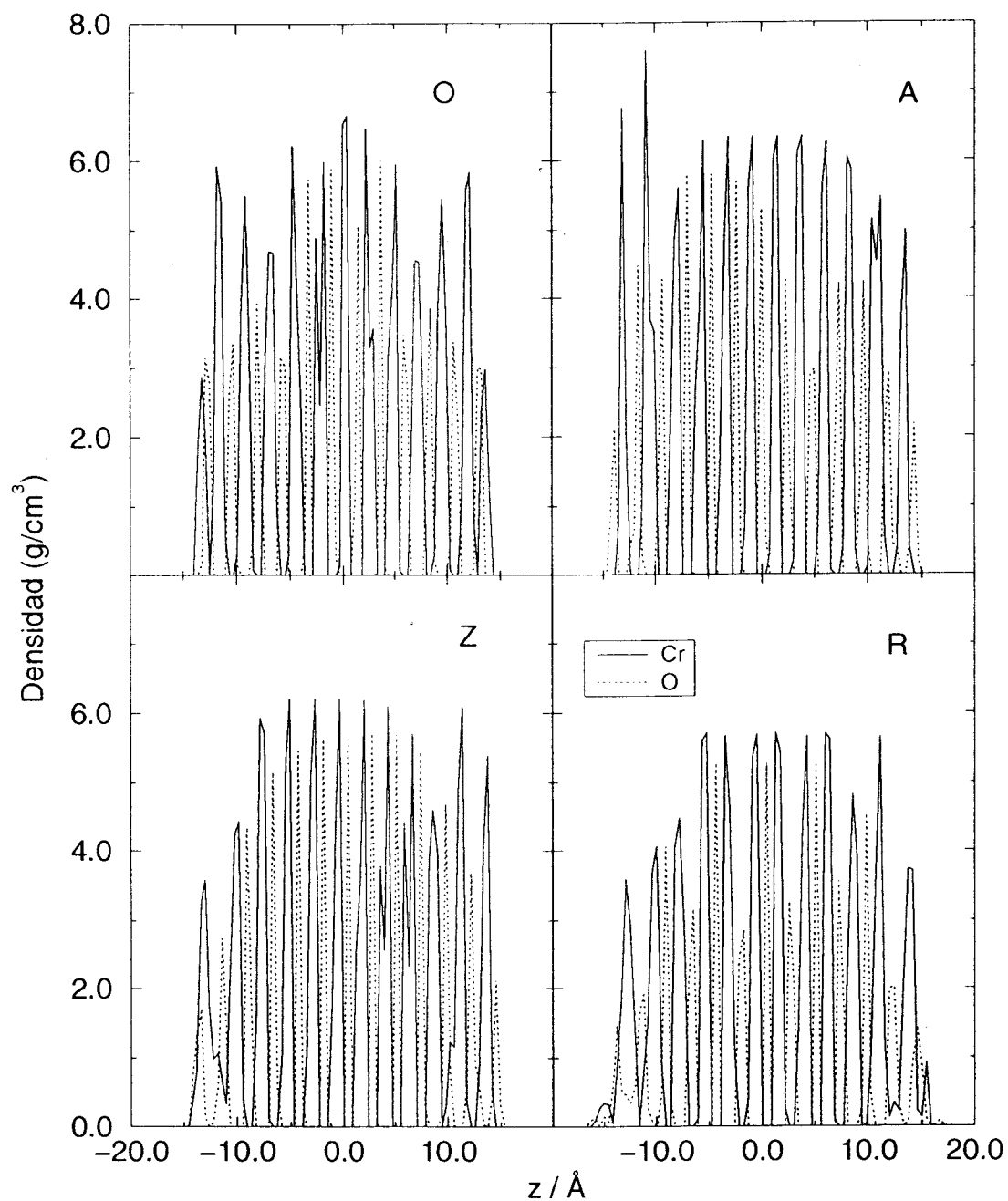


Figura 10. Perfiles de densidad parcial promedio a 300 K.

3.4. Estabilidad térmica

En primer lugar, hemos comparado la estabilidad relativa de todas las configuraciones mediante el cálculo de las energías superficiales γ a distintas temperaturas. Aunque como hemos visto, las superficies libres del sistema no son estrictamente equivalentes, pero dado que para cada caso, ambas terminaciones representan configuraciones inducidas desde situaciones idénticas, hemos empleado la expresión siguiente en el cálculo de las energías superficiales:

$$\gamma = \frac{E_s - E_b}{2A},$$

donde E_s es la energía total del sistema simulado, E_b la energía total para un sistema con el mismo número de partículas pero en el seno del cristal, y A es el área de la superficie libre expuesta en una de las caras.

En la tabla 1 se indican las energías superficiales para cada caso a diferentes temperaturas. Puede observarse que efectivamente, las situaciones de partida presentan una alta inestabilidad indicada en valores elevados de energías superficiales. A temperatura ambiente, todas las terminaciones en oxígeno sufren una fuerte relajación con la consiguiente reducción en las energías, mientras que como ya vimos anteriormente, la superficie terminada en cromo muestra una gran estabilidad desde el primer momento y a lo largo de un amplio rango de temperatura.

En el capítulo III discutimos los valores absolutos de las energías superficiales, y comprobamos que resultaban mayores para el potencial empírico CAT como volvemos a ver en la tabla 1. Sin embargo, hay que destacar que las tendencias mostradas por los dos potenciales son bastante similares. Hay una importante disminución tras las primeras relajaciones, pero conforme aumenta la temperatura, las energías superficiales para los sistemas con defectos, se van haciendo cada vez más parecidas entre ellas y al mismo tiempo se acercan al valor constante presentado por las terminaciones en cromo.

Tabla 1. Energías superficiales γ para los distintos tipos de superficies en función de la temperatura.

	O		A		Z		R	
T (K)	PAU2	CAT	PAU2	CAT	PAU2	CAT	PAU2	CAT
Inicial	-	-	4.66	8.11	6.33	10.73	6.42	10.78
300	1.74	3.37	2.07	3.64	1.93	3.95	1.90	3.74
600	1.45	3.38	1.92	3.64	1.77	3.89	1.66	3.68
1000	1.59	3.40	1.63	3.63	1.55	3.81	1.57	3.59
1200	1.75	3.41	1.76	3.63	1.91	3.75	1.63	3.55
1400	2.01	3.41	1.63	3.63	1.97	3.73	1.91	3.50

Los procesos de relajación y estabilización que tienen lugar pueden ser entendidos en términos de las esferas de coordinación presentadas por los iones metálicos. La tabla 2 muestra el porcentaje de átomos superficiales, promediado para las dos terminaciones de cada caso y en equilibrio térmico a 300 y 1200 K, que presentan diferentes números de coordinación. También se indican los valores correspondientes a la situación de partida (i), y en todos los casos nos estamos refiriendo a los 56 átomos que originalmente se encuentran en los 3 Å más superficiales de cada terminación, pero que a lo largo de las simulaciones podrían ocupar posiciones más profundas, así como otros átomos inicialmente más internos pueden ser segregados a la superficie.

Puede observarse en todos los casos un claro predominio de átomos de cromo tetraédricos, cuyo número se mantiene prácticamente constante desde los 300 hasta los 1200 K, y que resultan ser los cationes unidos directamente a los iones óxidos más superficiales. Mientras que los metales con número de coordinación igual a 5, suelen estar algo más internos buscando una coordinación octaédrica más estable, pero que no alcanzan dada la presencia de los defectos de oxígeno superficiales. Por

otra parte, los átomos minoritarios que sí exhiben un número de coordinación igual a seis son aquellos que difunden hasta el interior del sistema ocupando alguna de las vacantes octaédricas.

Tabla 2. Porcentaje de átomos superficiales con diferentes números de coordinación en la situación inicial y a 300 y 1200 K.

		A			Z			R		
Át.	N.C.	i	300	1200	i	300	1200	i	300	1200
Cr	3	-	-	1	25	-	-	9	3	-
	4	50	48	57	25	63	65	43	60	60
	5	50	29	29	25	28	35	28	30	40
	6	-	23	13	25	9	-	20	7	-
O	2	100	100	55	100	70	35	100	60	35
	3	-	-	45	-	30	65	-	40	65
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Todos los valores están referidos al potencial PAU2, y resultados similares se obtienen con a partir del potencial CAT. Sin embargo, en este segundo caso, al estar sobrestimadas las fuerzas atractivas Cr-O y dar lugar a un comportamiento excesivamente duro, aparece una fuerte tendencia en los cationes a formar esferas de coordinación algo más amplias. De esta manera, los átomos de cromo pentacoordinados llegan a ser incluso más frecuentes que los tetraédricos en algunos casos.

La figura 11 muestra una vista de las distintas superficies a 300 y 1200 K. El hecho de presentar una sola configuración para cada caso, no quiere indicar que no existan otras probables, simplemente se trata de ilustrar cómo a bajas temperaturas las terminaciones A y Z exhiben un patrón de simetría (2x2) que se pierde cuando el sistema se calienta. En esta ocasión con objeto de lograr una mayor claridad, hemos representado sólo aquellos átomos que se encuentran a una profundidad máxima de 3 Å, de tal manera que, átomos que originalmente se encontraban en la superficie, han pasado a posiciones más internas, y ahora no aparecen en la figura.

3.5. Difusión a 900° C

Volvamos al hecho de que a altas temperaturas, las energías superficiales para las terminaciones defectuosas en oxígeno y las acabadas en cromo sean similares. Este resultado es de gran importancia, ya que indica que aunque como se ha presentado siempre en la bibliografía y discutimos en el capítulo anterior, las terminaciones en cromo para la superficie (0001) son sólo las más estables a bajas temperaturas. Esto podría tener implicaciones en los procesos difusivos en los aceros inoxidable. Aunque indudablemente, el número de parámetros influyentes es muy elevado y resulta imposible considerarlos todos en un modelo teórico más o menos complicado, es evidente que gran parte de la movilidad iónica implicada en los procesos transcurre en la superficie del óxido de cromo. Hemos visto que dicha movilidad queda inhibida en la terminación en cromo. Por otra parte, es fácil entender que los procesos de oxidación térmica tienen lugar en una atmósfera rica en oxígeno molecular que se adsorbe a las superficies reduciéndose, de manera que las terminaciones en oxígeno, además de ver aumentada su estabilidad con las temperaturas elevadas, se van haciendo las más frecuentes.

Ahora estamos interesados en estudiar la difusividad iónica de estas superficies a la temperatura de 900° C, ya que en esas condiciones se observa un aumento brusco de la corrosión térmica del acero inoxidable.

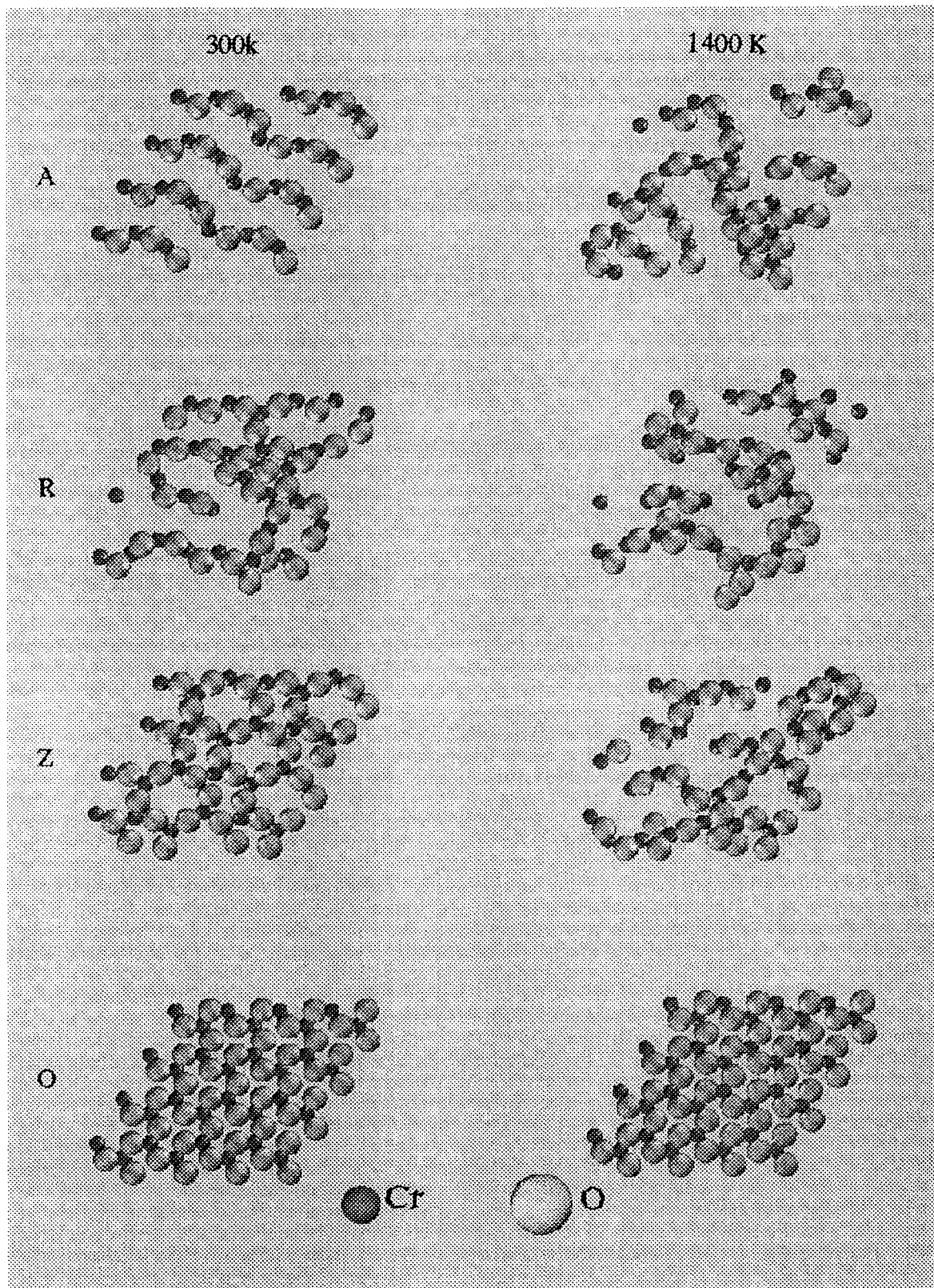


Figura 11. Superficies relajadas a 300 y 1200 K.

Con objeto de determinar si tienen lugar procesos difusivos importantes, se llevaron a cabo largas simulaciones de 100 ps, una vez alcanzado el equilibrio térmico a 1200 K para cada caso. Todo ello se realizó tanto para el potencial de tipo Pauling (PAU2) como para el de tipo Buckingham (CAT).

La figura 12 muestra los desplazamientos absolutos después de los 100 ps, de todas las partículas numeradas en orden ascendente en la dirección *c*. Puede observarse que las terminaciones en átomos de oxígeno presentan importante movilidad frente la terminación en cromo, y los valores absolutos de los máximos desplazamientos son muy similares y próximos a los 3 Å.

El cálculo de los coeficientes de difusión a partir de los desplazamientos cuadráticos medios, no aporta suficiente luz al entendimiento de este mecanismo de difusión. Por una parte, los desplazamientos no son suficientemente grandes para estos tiempos de simulación y por otro lado y sobre todo, porque los movimientos de los átomos no se dan de forma colectiva y lineal como en un líquido, sino más bien son sólo algunos iones los que emprenden un recorrido y lo hacen de manera brusca, saltando desde una posición en el cristal hasta otra.

Este tipo de movilidad, muy propia de sistemas sólidos cristalinos con defectos, puede ser analizado a partir de la función de autocorrelación de van Hove, ya definida y descrita en el capítulo de metodología. Mediante esta técnica pudo ser elucidado el mecanismo de difusión de los aniones en un conductor superiónico como el CaF₂, y en el que los iones F⁻ se desplazan mediante saltos entre posiciones regulares y a lo largo de las direcciones (100) del cristal (Rahman, 1976; Jacucci y Rahman, 1978; Dixon y Gillan, 1978).

La figura 13 muestra la forma de esta función para cada especie en los distintos tipos de terminaciones, y calculada a partir de los átomos correspondientes a la capa superficial de mayor movilidad (aquella que presenta mayores desplazamientos absolutos en la figura 12) y para un tiempo de 80 ps.

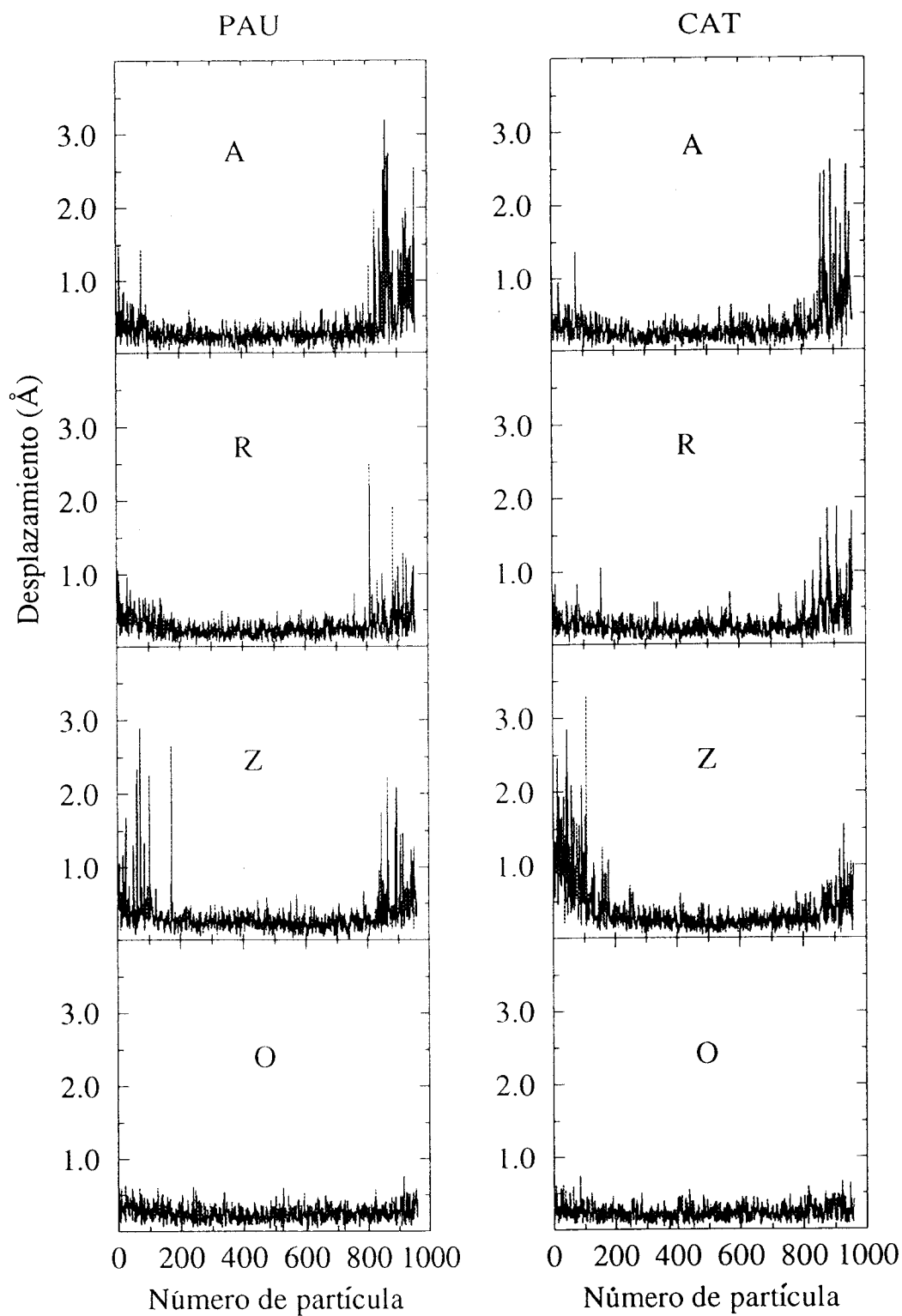


Figura 12. Desplazamientos absolutos de las partículas del sistema en equilibrio a 1200 K después de 100 ps.

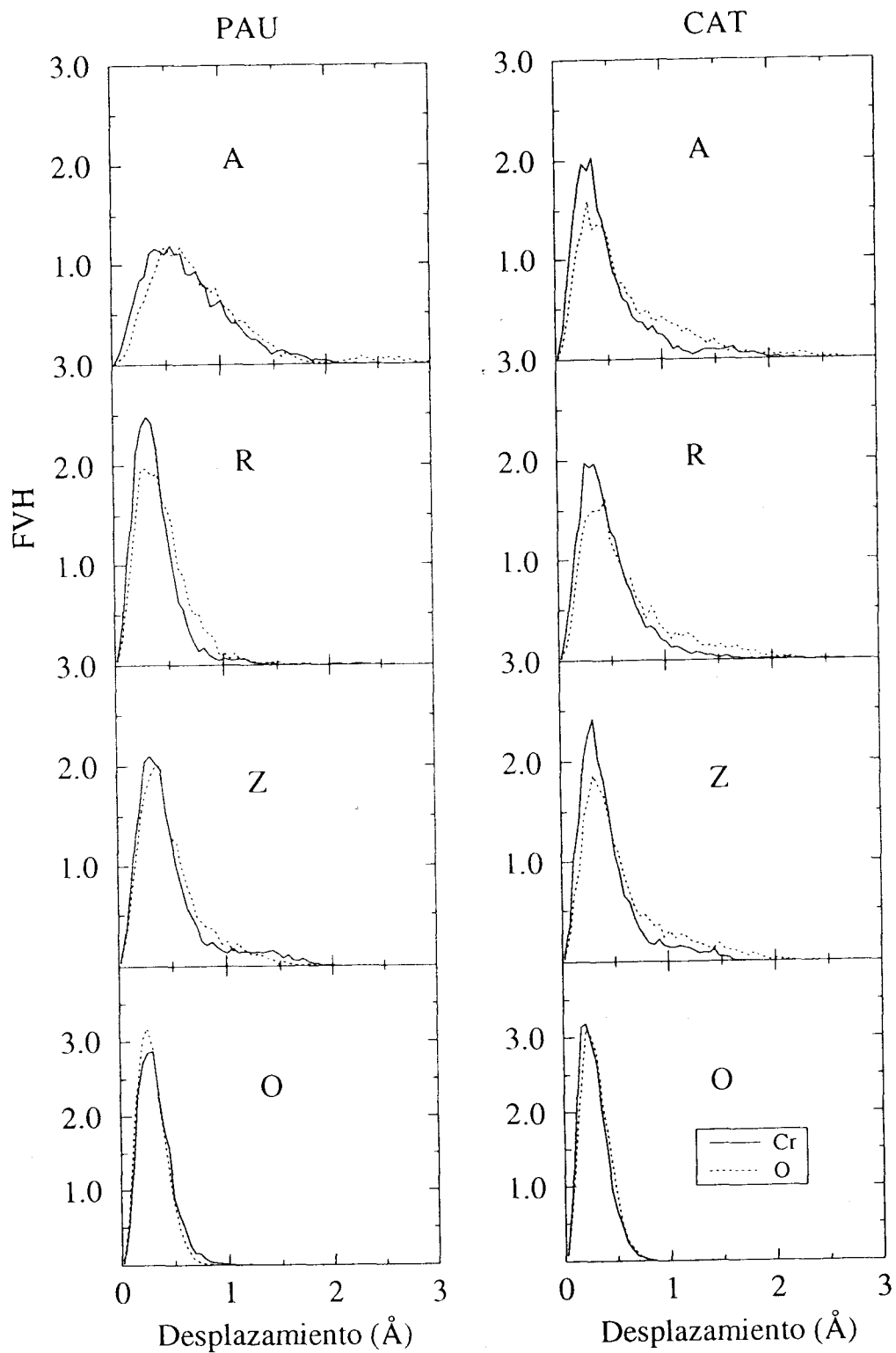


Figura 13. Funciones de autocorrelación de van Hove (FVH) a 1200 K.

Sólo en el caso O en el que la difusión está completamente inhibida, aparecen dos picos bastante agudos con un máximo inferior a los 0.5 Å y correspondientes a las vibraciones atómicas de cada especie. Para los otros tipos de terminaciones, aparecen colas más o menos largas, que corresponden a átomos que abandonan su posición original y van a ocupar otros lugares vecinos, puesto que en ningún caso, los desplazamientos son superiores a los 3 Å.

Otro parámetro que permite confirmar un movimiento de *hopping* o por saltos como el que estamos viendo, es la relación de momentos P_α de la que ya hemos hecho uso anteriormente. La figura 14 muestra la evolución de este parámetro a lo largo de 80 ps de la simulación empleando el potencial de Pauling (PAU2).

En el caso O, se mantiene un perfil constante en la unidad, mientras que el resto de los casos muestran formas algo diferentes. P_α se aparta de uno cuando aparecen saltos discretos de iones desde unas posiciones en la red hasta otras, mientras que si la movilidad es importante y la función de van Hove (FVH) va adquiriendo una forma gaussiana, o bien, los átomos vibran de forma armónica en sus posiciones de equilibrio, entonces la relación de momentos presenta un perfil plano y próximo a la unidad.

Por ello, en el caso R, en el que sólo se dan algunos saltos y principalmente de átomos de cromo, pero a distancias hasta de 2.5 Å, aparecen los mayores apartamientos del valor de uno. Para el caso A, que presenta una función FVH más ensanchada que el resto, y en la que los saltos son más abundantes, se observa el perfil más plano. El caso Z puede verse como una combinación entre las situaciones A y R. En ella aparecen saltos a distancias cortas entre 1.0 y 1.5 Å, que son más numerosos que en el caso R pero menos que en la terminación A, y eso da lugar a los tramos planos por encima de la unidad. Por otra parte, los saltos puntuales a largas distancias son más escasos que en el caso R y por ello los apartamientos bruscos son también inferiores.

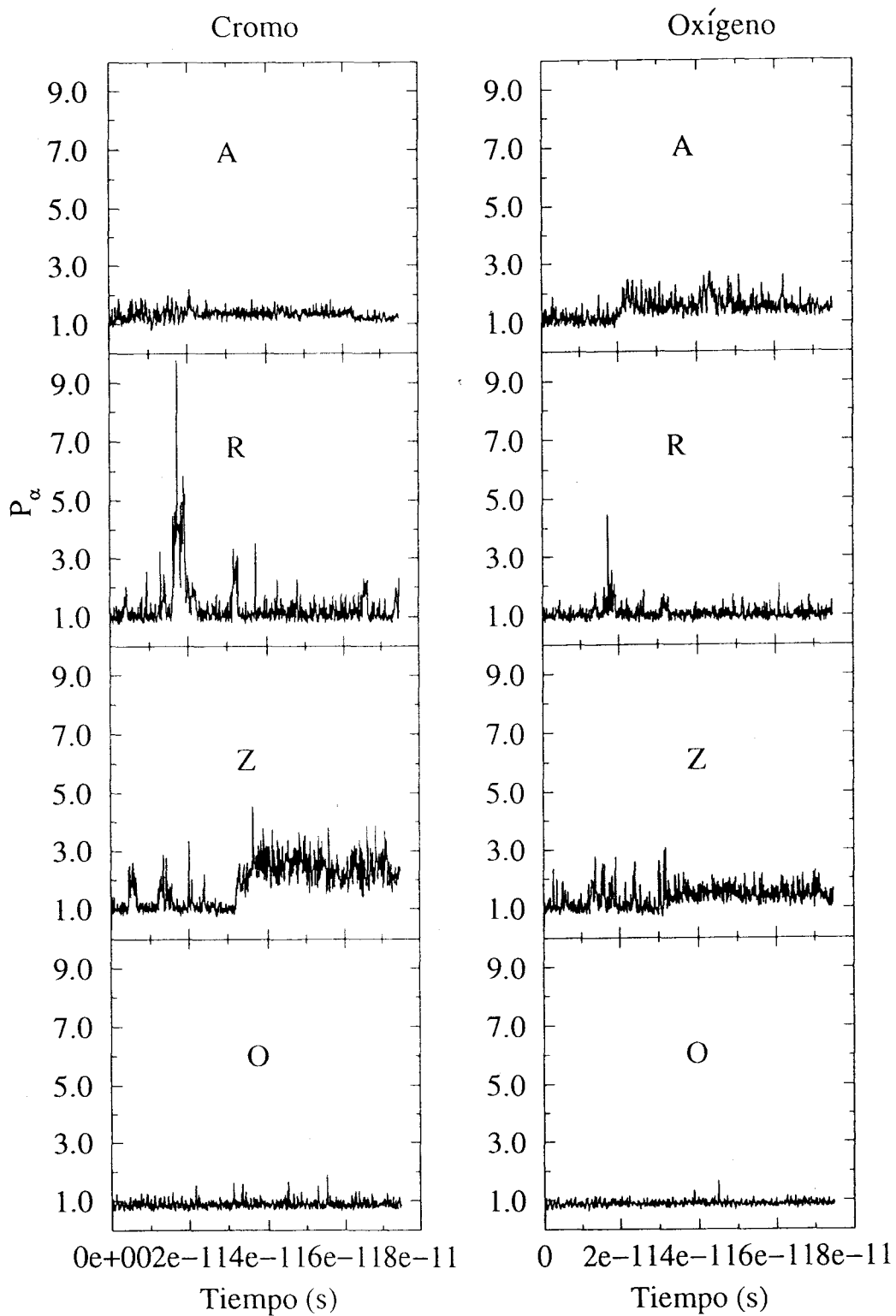


Figura 14. Relación de momentos P_α de los átomos en distintas superficies a 1200 K.

En base a estos resultados, es posible establecer un intento de explicación cualitativa de algunas de las propiedades de los microcristales de Cr_2O_3 observadas en la superficie de los aceros inoxidable. La figura 15-a muestra una fotografía de la superficie de un acero estándar AISI-304, tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electronic Microscopy*) y a 200 aumentos. La figura 15-b muestra un detalle de la misma muestra aumentada 5000 veces. En la figura 15-a los pequeños cristales blancos alargados corresponden a Cr_2O_3 . En el detalle de la figura 15-b pueden distinguirse dos tipos de microcristales de Cr_2O_3 , y algunas espinelas $(\text{Mn,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Estas últimas han podido ser identificadas mediante un análisis de espectroscopia EDX (*Energy Dispersive X-ray*) (Luna y col., 1996). El primer tipo de microcristales de Cr_2O_3 que se puede distinguir son los más pequeños y sobresalen de las espinelas, mientras que el segundo tipo corresponde a otros cristales de mayor tamaño y que aparecen aislados.

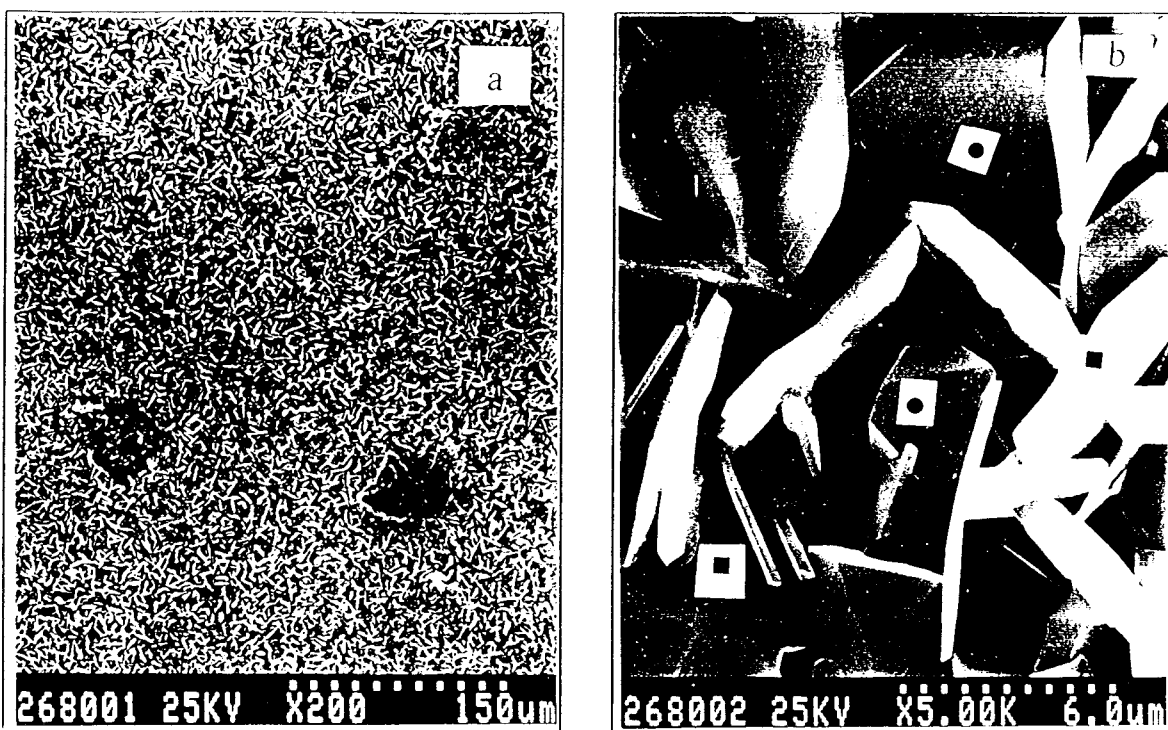


Figura 15. a) Vista al microscopio electrónico de barrido de la superficie de una muestra de acero inoxidable AISI-304 (200 aumentos). b) Detalle de la misma muestra (5000 aumentos).

A partir de las imágenes SEM y los procesos difusivos observados en nuestras simulaciones, sugerimos un mecanismo por el cual los microcristales de Cr_2O_3 se formarían por segregación de átomos de cromo desde la matriz del acero. Cuando el material se somete a calentamiento térmico como el experimentado en la muestra de la figura (1130 K durante 80 horas), la difusión superficial de cationes y aniones mediante saltos discretos de los átomos va conduciendo, por una parte a la generación de espinelas en los casos de óxidos mixtos de metales, y por otra al crecimiento de los microcristales de Cr_2O_3 .

3.6. Fusión de sistemas con superficies defectuosas

El hecho de que a temperaturas inferiores a las que observamos en las superficies terminadas en cromo se den procesos difusivos, no debe inducirnos a pensar también en una reducción del punto de fusión, puesto que éste es característico de cada sistema y debe ser independiente de la presencia o no de defectos superficiales. Un efecto contrario observado debe hacernos pensar más bien en una limitación del modelo empleado.

Para comprobar que el sistema está adecuadamente representado por nuestro modelo, hemos seguido un esquema de calentamiento similar al que usamos en el caso de la superficie O para determinar el punto de fusión. El resultado ha sido el mismo para las tres terminaciones, obteniéndose valores idénticos para el punto de fusión. En la figura 16 se representan las energías totales calculadas en las simulaciones frente a la temperatura. Puede observarse que las cuatro terminaciones presentan perfiles semejantes, en los que un primer tramo lineal corresponde al calentamiento del sistema en su estado cristalino, seguido de un aumento brusco de la energía que conecta con el tramo lineal del sistema líquido. El valor medio de la zona de transición situado a 2500 K, nos ofrece en todos los casos una buena estimación del punto de fusión muy cercana a los 2556 K observados experimentalmente.

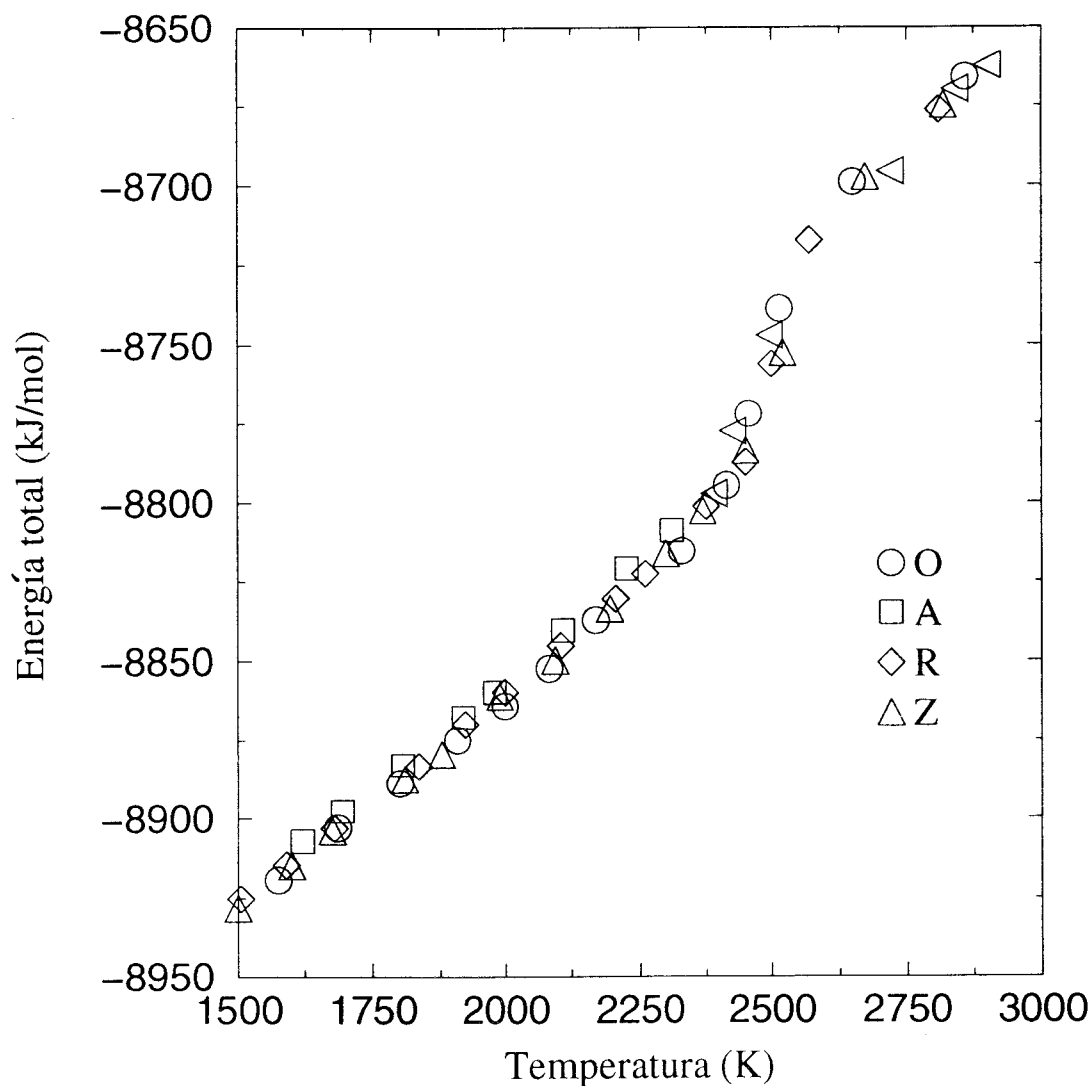


Figura 16. Energía total de láminas con diferentes terminaciones en función de la temperatura.

4. ADICIÓN DE ELEMENTOS REACTIVOS. LÍMITES DE GRANO

4.1. Introducción

Las medidas experimentales encaminadas a la determinación de los coeficientes de difusión en los óxidos superficiales de los aceros inoxidable, muestran valores superiores en aquellos casos en los que los iones se desplazan a través de los límites de grano. Por esto algunos autores relacionan el efecto del elemento reactivo (REE) con algún mecanismo de inhibición de la difusión por estos conductos. La naturaleza de éstos es bien diversa, y pueden originarse por muy distintos motivos. Por ello, la simulación de este tipo de sistemas resulta limitada.

En esta memoria introduciremos simulaciones de dinámica molecular en este sentido, con objeto de examinar el papel del lantano en la difusión sobre las superficies de óxido de cromo.

4.2. Detalles de las simulaciones

Aunque hemos realizado diferentes tipos de simulaciones empleando los potenciales empíricos y de tipo Pauling que ya hemos descrito, además de ensayar con diferentes modelos de límites de grano, los resultados más importantes los obtuvimos usando la caja computacional de 960 partículas que empleamos anteriormente. En esta caja expusimos sus superficies con terminaciones defectuosas de tipo A, y depositamos sobre una de ellas tres unidades La_2O_3 en las filas de las vacantes de oxígeno. De manera que tenemos un sistema consistente en 975 partículas. Para simular una grieta, impusimos condiciones de contorno en las tres direcciones pero introduciendo antes un espacio de vacío de 5 Å, de manera que los átomos de lantano depositados en una terminación, verían una réplica de los iones de oxígeno de la cara opuesta a 5 Å de distancia.

Para comparar las modificaciones que introducen las especies adicionadas sobre la superficie, llevamos a cabo las simulaciones también en un sistema equivalente sin depositar óxido de lantano. Los potenciales que empleamos fueron los correspondientes a PAU2 en el caso del óxido de cromo. Ya vimos que las propiedades estructurales del óxido de lantano se reproducían bien empleando el potencial PAU3, en el que las cargas se hacían coincidir con las del potencial PAU2 del Cr_2O_3 . En esta sección emplearemos estos potenciales para describir todas las interacciones. El radio de corte para el cálculo de las fuerzas fue de 9.406 \AA y el parámetro de Ewald igual a 6.

Los sistemas se equilibraron a 1200 K , temperatura a la cual comienza a entrar en juego el papel de los elementos reactivos en la inhibición de la corrosión térmica. Durante esta primera etapa de 10 ps se escalan las velocidades de las partículas cada paso de tiempo (1 fs). Después se permite que el sistema se relaje durante otros 10 ps sin aplicar el control de la temperatura. Por último, una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio se realizaron simulaciones muy largas de 200 ps con objeto de observar cualquier cambio estructural que se pudiera producir.

4.3. Resultados y discusión

La figura 17 muestra las vistas de los sistemas en el equilibrio térmico. Puede observarse fases cristalinas que rodean a una zona central en la que el desorden es apreciable.

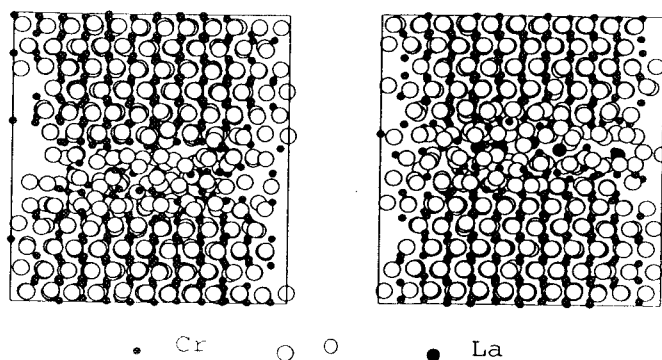


Figura 17. Vistas de un límite de grano a 1200 K sin óxido de lantano a la izquierda, y con tres unidades de La_2O_3 en la vista de la derecha.

En la figura 18 se han representado los desplazamientos que presentan los átomos del sistema tras 100 ps de simulación en estado de equilibrio. Las partículas se numeraron a lo largo de la dirección c , de manera que, los extremos que presentan una mayor movilidad corresponden a las terminaciones y por tanto, a los átomos en el límite de grano. Puede observarse que la movilidad en el óxido de cromo puro es mucho más apreciable que en el sistema dopado con lantano.

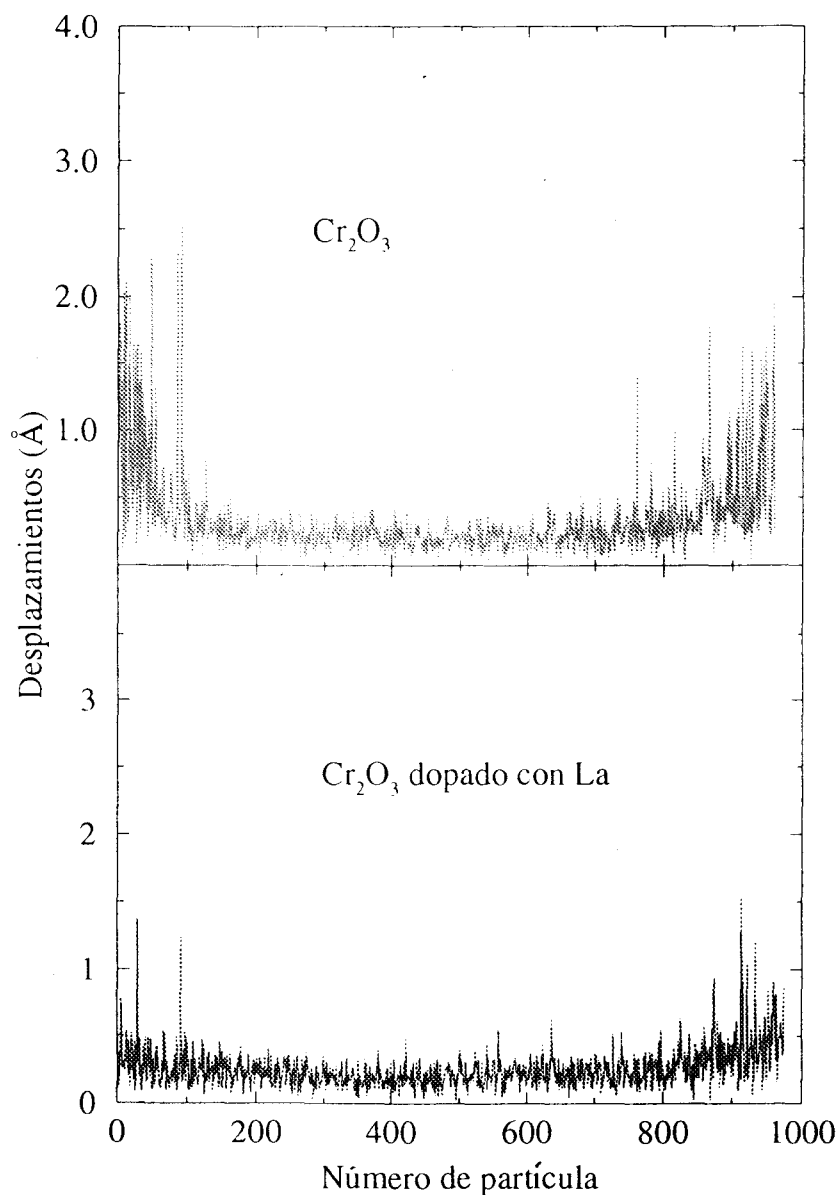


Figura 18. Desplazamientos absolutos de los átomos en los sistemas tras 100 ps a 1200 K.

Para analizar con mayor detenimiento el tipo de movimientos que aparecen en el sistema, presentamos en la figura 19 las funciones de autocorrelación de van Hove correspondientes a los átomos implicados en el límite de grano. Hay que señalar que para el óxido de cromo puro, la curva correspondiente a los átomos de oxígeno exhibe una cola más apreciable que en el sistema dopado, mientras que la curva para los cationes prácticamente no varía. Este resultado es importante puesto que por una parte, muestra que en los límites de grano sin elementos reactivos, la difusión de los aniones es mayor que la de los cationes, mientras que cuando se adiciona lantano, se produce una inhibición en la difusión de los aniones, de tal manera que los cationes son ahora los que presentan una mayor movilidad.

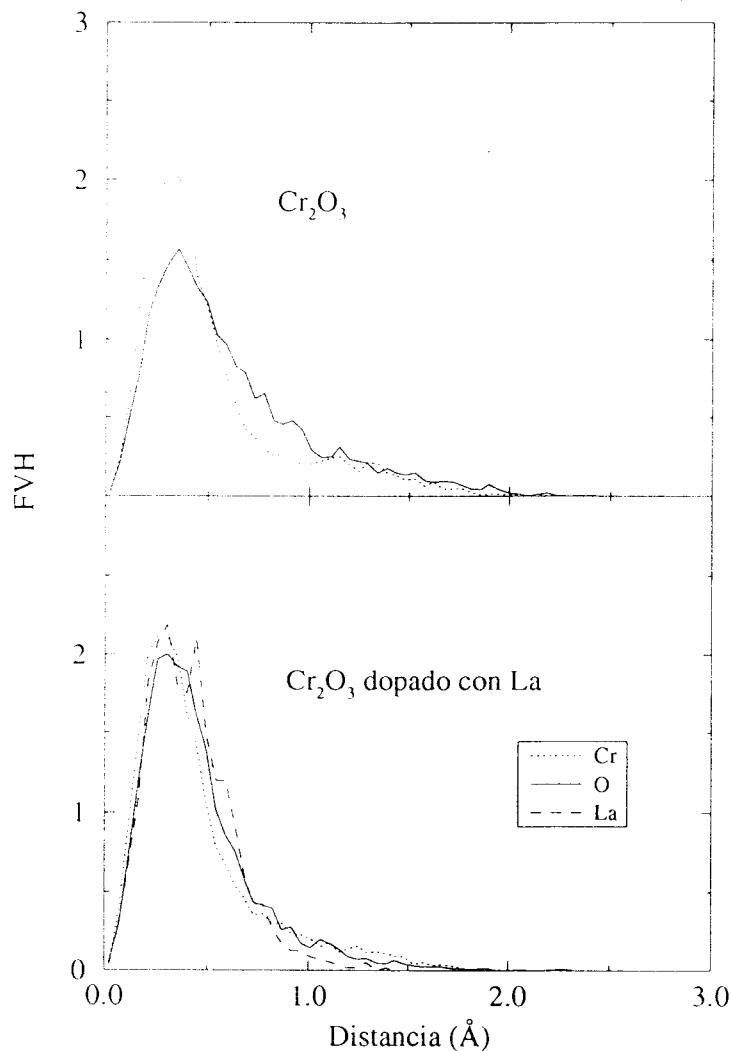


Figura 19. Funciones de autocorrelación de van Hove a 1200 K.

Hemos analizado las modificaciones que se producen en las propiedades dinámicas, sin embargo, no hemos determinado una causa estructural que las pueda justificar. Algunos autores asocian la reducción de movilidad con la aparición de óxidos mixtos de cromo y lantano con estructuras ordenadas de tipo perovskitas, que de manera alguna sellan el trasiego iónico.

La figura 20 nos muestra las funciones de distribución radial para los átomos en el límite de grano, y se comparan con las funciones correspondientes a las perovskitas de cromo y lantano de estructuras ortorrómbica y cúbica.

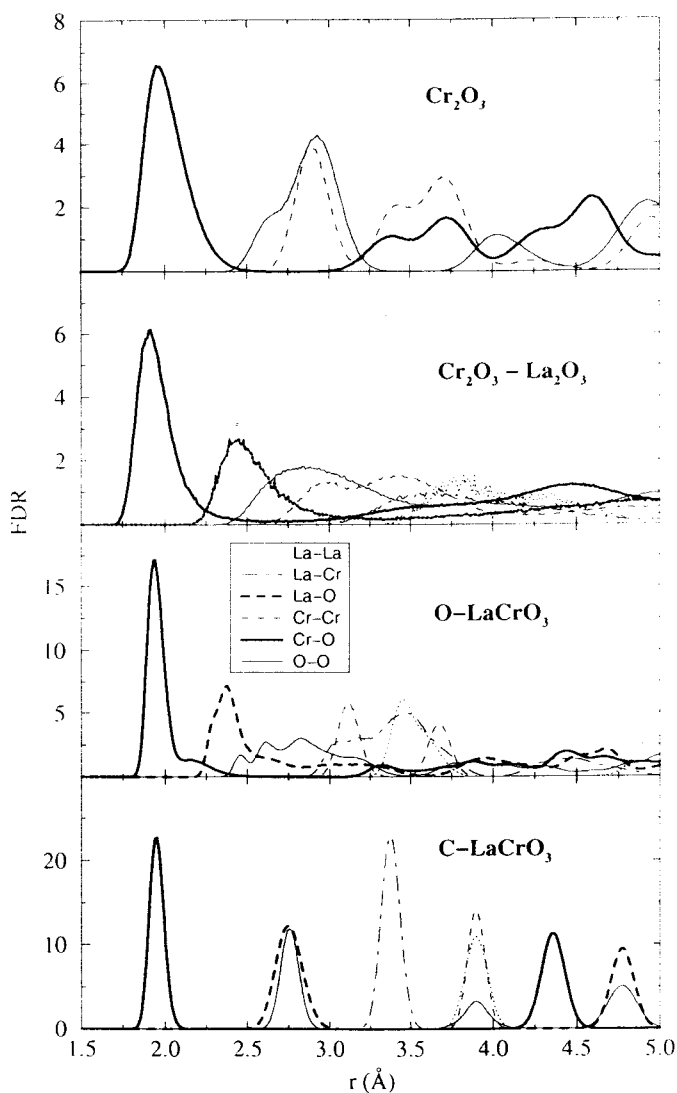


Figura 20. Funciones de distribución radial para los átomos en el límite de grano.

Puede observarse que, aunque el desorden es apreciable en el límite de grano tanto con lantano como sin él, las curvas del sistema Cr₂O₃-La₂O₃ se parecen bastante a las correspondientes a las de la perovskita ortorrómbica, y se distancian mucho de las originales sin lantano.

4.4. Conclusiones

En esta sección hemos abordado el estudio del efecto del elemento reactivo simulando un límite de grano en el óxido de cromo, el cual se determinaron sus propiedades estructurales y dinámicas, y se compararon con las observadas tras adicionar sobre el mismo óxido de lantano.

Los resultados indican la aparición de una nueva fase de estructura perovskita que inhibe la movilidad aniónica en el sistema. Esto se encuentra en buen acuerdo con algunos los resultados experimentales.

5. MACROPARTÍCULAS

5. 1. Introducción

Hemos mencionado anteriormente que las condiciones de contorno impuestas a los sistemas para simular sólidos infinitos en dos o tres direcciones, constituye una herramienta valiosa. Sin embargo, esta técnica puede restringir el estudio de algunas propiedades si no se seleccionan bien las condiciones de partida. Por ello, es reciente el estudio de macropartículas esféricas sin condiciones de contorno a las que se somete a rampas de temperatura.

Aunque estos sistemas no tienen por qué representar una situación real, sí que nos aportan información a partir de la morfología superficial que van exhibiendo a las distintas temperaturas, ya que al no estar condicionados por la propia periodicidad tenderán a mostrar aquellos planos de mayor estabilidad.

En esta sección estudiaremos el comportamiento de dos macropartículas, una de óxido de aluminio y otra de óxido de cromo, con la temperatura.

5. 2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para obtener un sistema de partida en nuestras simulaciones, construimos una esfera de 16.82 Å de radio a partir de un cristal de corindón. Puesto que el sistema resultante no conservaba la electroneutralidad, se hizo una selección de partículas superficiales que se desecharon, de manera que la esfera de partida consistió en 1505 átomos de los cuales 602 fueron de aluminio y 903 de oxígeno.

Distinguiremos los átomos internos de los superficiales, a partir de la configuración de partida. Llamaremos átomos internos a aquellos que se encuentren a una distancia inferior a 12.7491 Å del centro de la esfera, mientras que al resto,

más lejanos, los llamaremos átomos superficiales. Las posiciones de los átomos no se reexaminan a lo largo de las simulaciones, de manera que no se considera la posibilidad real de que un átomo originalmente externo se acerque al centro de la esfera o viceversa.

Simulaciones preliminares nos permitieron seleccionar un paso de tiempo de 3 fs, en la integración de las ecuaciones del movimiento, alcanzándose una adecuada conservación de la energía. La elección de un paso de tiempo más largo que en los capítulos anteriores, fue motivado porque en este tipo de simulaciones en las que el grado de libertad del sistema es mayor, y se pueden esperar transformaciones estructurales importantes, es muy importante permitir que el sistema evolucione durante tiempos muy largos. Por ello, se adoptó un esquema de calentamiento en el que las etapas de equilibrado consistieron en 30,000 pasos controlando la temperatura, 10,000 para relajar el sistema, y 100,000 para determinar las propiedades estadísticas.

Aunque hemos ensayado con los potenciales PAU2, PAU3 y CAT, y se han obtenido resultados muy similares cualitativamente, de nuevo el potencial PAU2 ha respondido a un sentido físico más realista en cuanto a los valores cuantitativos se refiere. Por ello, sólo expondremos los resultados correspondientes a este potencial.

La figura 21 muestra distintas instantáneas del sistema a las temperaturas de simulación. En ellas puede verse que ya a 300 K se forma una terraza significativa en la dirección *c* y que persiste hasta los 1500 K. Temperatura a partir de la cual, la movilidad iónica sufre un aumento considerable, y la estructura cristalina desaparece. Por otra parte, el resto de la superficie del microcristal presenta un aspecto redondeado, y no resulta fácil apreciar si se exhiben otros planos.

Además de por inspección visual, se puede realizar un análisis del tipo de terraza que se presenta a partir de los perfiles de densidad a lo largo de la dirección *c*. La figura 21 muestra tanto los perfiles parciales como los totales a diferentes temperaturas. Puede verse que efectivamente, la estructura cristalina se conserva

hasta los 1500 K. Próximo a la terminación de la terraza se produce un aumento de la densidad que corresponde a la segregación de átomos de aluminio.

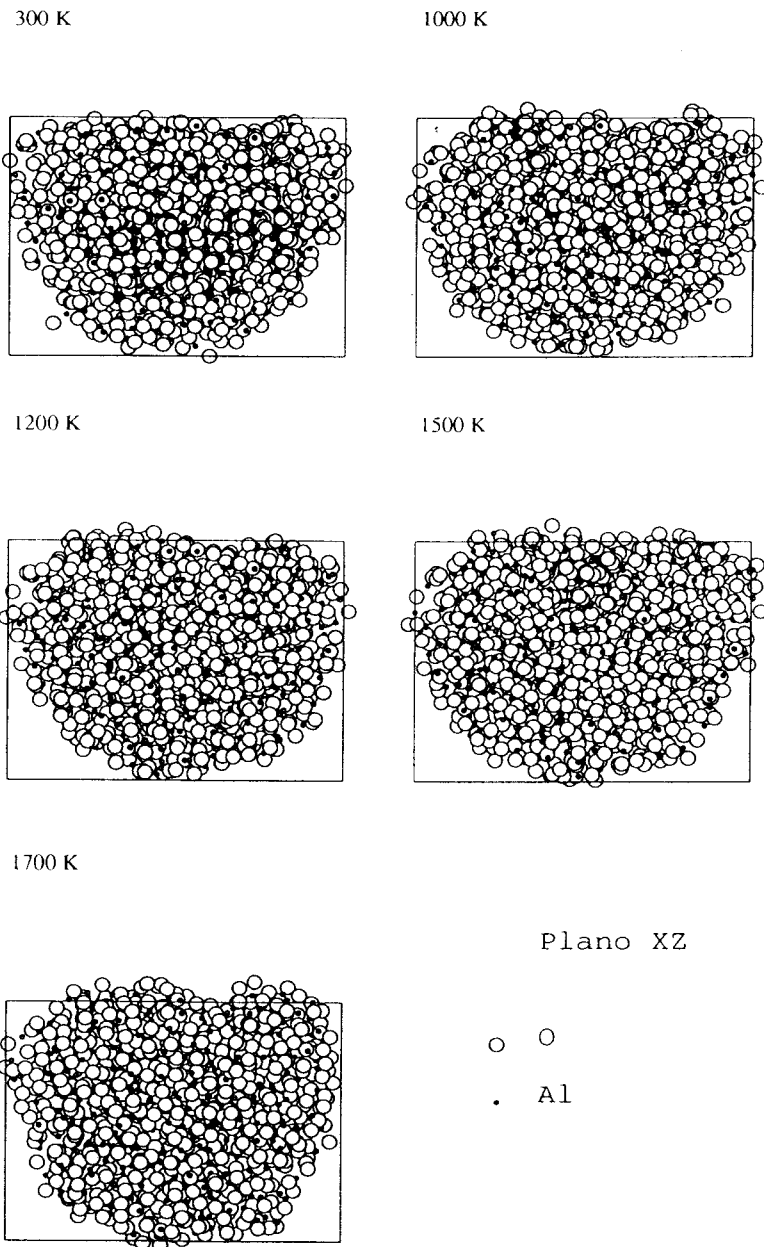


Figura 20. Instantáneas del microcristal a diferentes temperaturas.

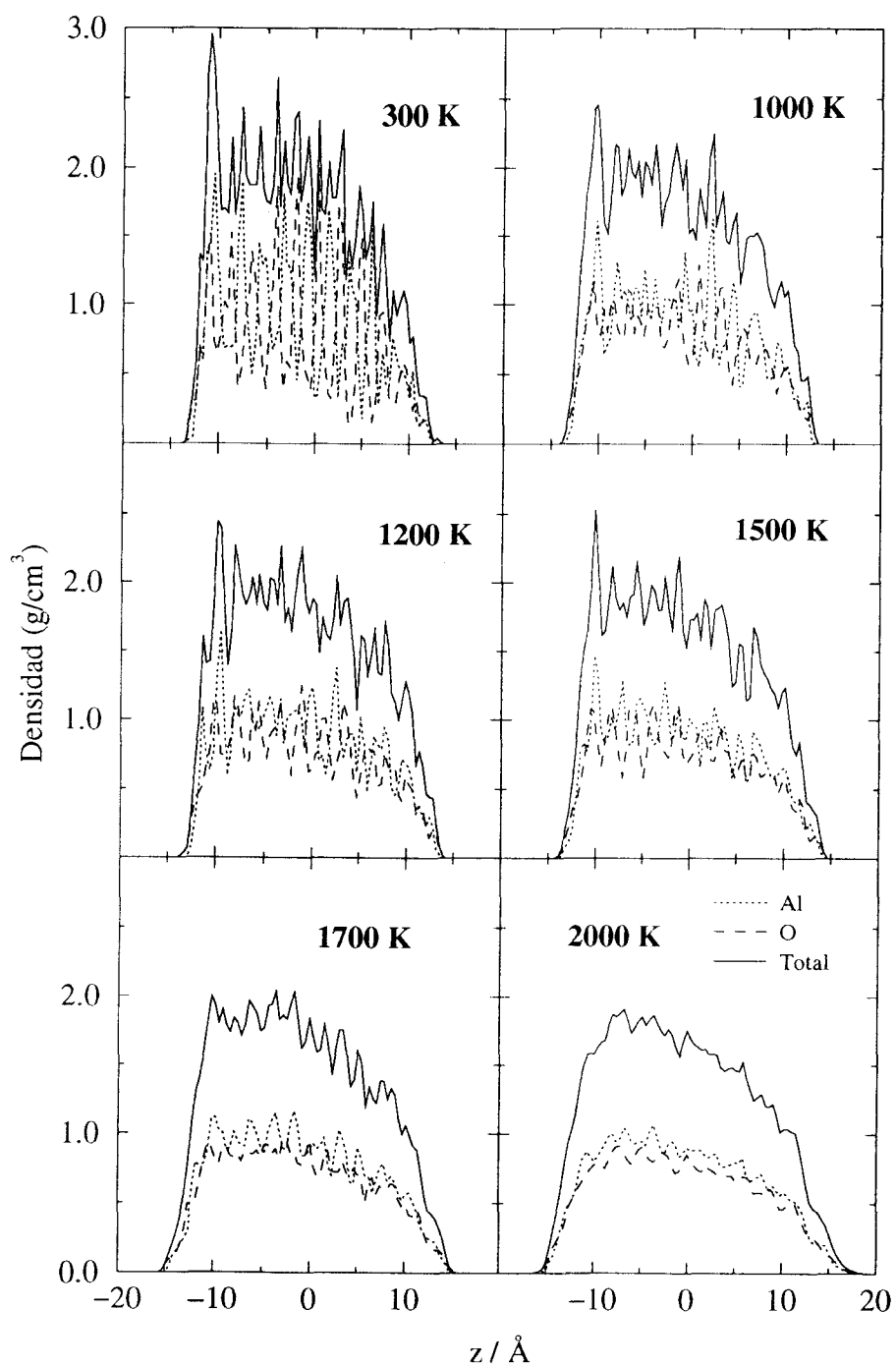


Figura 21. Perfiles de densidad parciales y totales.

Capítulo IV. Procesos superficiales a altas temperaturas

En la tabla 3 se muestran los números de coordinación correspondientes a los átomos internos y superficiales conforme aumenta la temperatura. Puede observarse que el número de átomos de baja coordinación en el seno del cristal va creciendo con la temperatura y se va pareciendo al de átomos superficiales. Mientras que las coordinaciones altas van reduciéndose con la temperatura. Esto tiene su explicación en el hecho de que al aumentar la movilidad iónica y producirse los fenómenos de pre-fusión, el sistema se comporta como un líquido en la superficie. En este microcristal, al exhibir una superficie muy amplia, la estructura de *bulk* no se conserva en cuanto aparecen estos procesos, y por ello las dos regiones llegan a confundirse.

Es importante destacar, que los átomos superficiales en toda la esfera corresponden a iones óxido, de manera que las terminaciones catiónicas se hacen minoritarias.

Tabla 3. Porcentaje de átomos que presentan distintos números de coordinación a cinco temperaturas diferentes en un microcristal de óxido de aluminio.

N.C.	Átomos internos					Átomos superficiales				
	300	1000	1200	1500	1700	300	1000	1200	1500	1700
Al										
3	1.1	1.1	0.8	1.1	1.9	4.8	4.3	4.5	5.6	6.7
4	40.9	59.8	64.3	69.9	71.8	72.8	80.3	81.6	80.7	81.4
5	29.5	33.3	31.8	27.9	25.5	18.6	15.2	13.7	13.5	11.8
6	28.4	5.8	3.0	1.1	0.8	3.8	0.1	0.2	0.2	0.2
O										
2	6.8	9.8	11.6	14.2	16.2	33.7	37.9	37.5	37.6	39.4
3	54.3	76.4	78.5	78.6	77.5	57.8	58.1	58.8	59.4	57.0
4	38.3	13.3	9.6	6.9	6.0	7.8	3.8	3.4	2.7	3.3
5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	0.1	0.1

En la figura 22 se muestran las funciones de autocorrelación de van Hove a un tiempo de 240 ps para los átomos del microcristal a distintas temperaturas. En ellas se distingue una cola muy pequeña a 300 K, pero que se hace destacable a los 1000 K, lo que indica una movilidad por saltos en el sistema, y que a partir de los 1700 K evoluciona hacia un régimen difusivo más parecido al de los líquidos. Hay que señalar, que las curvas son idénticas para los átomos de aluminio y de oxígeno.

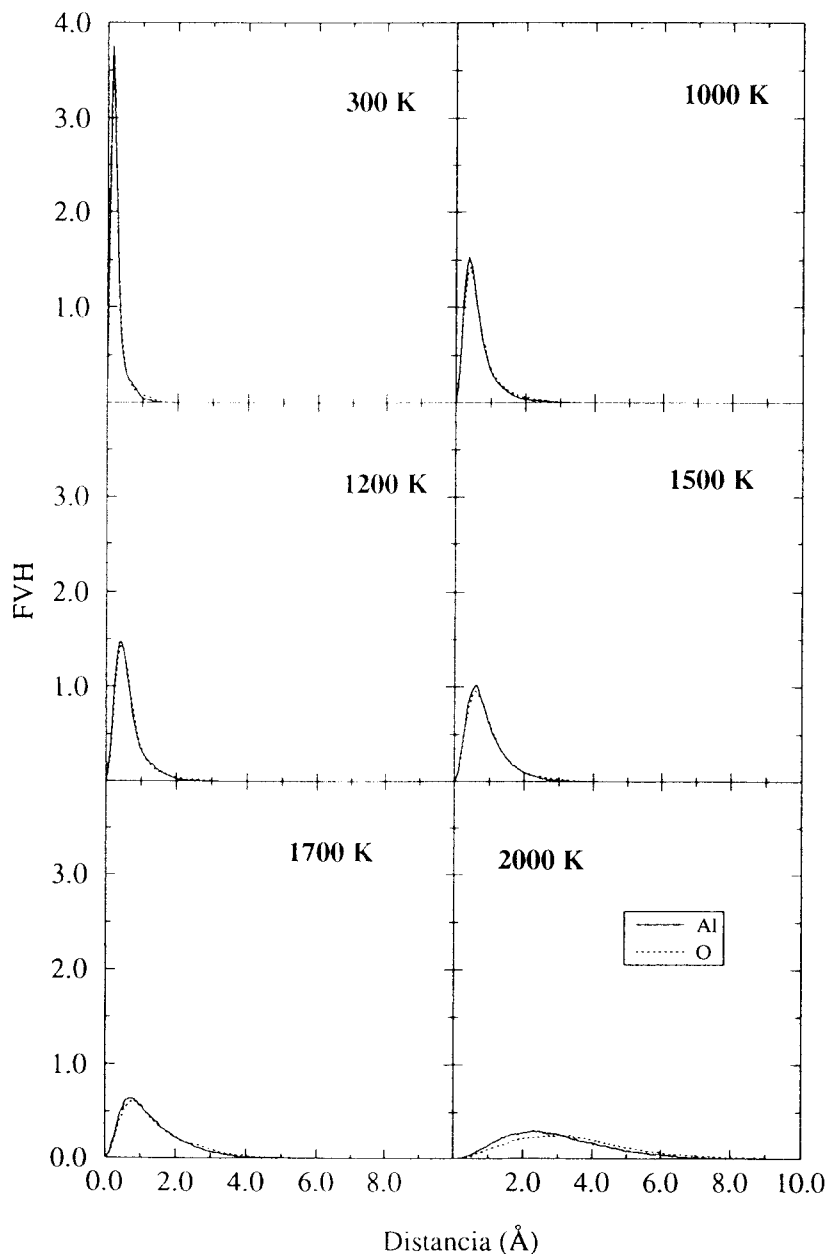


Figura 22. Funciones de autocorrelación de van Hove a 240 ps.

5.1.3. α -Cr₂O₃

Antes de extraer conclusiones acerca de estas simulaciones, vamos a estudiar el comportamiento del óxido de cromo en un sistema similar.

El microcristal se construyó a partir de una estructura cristalina de óxido de cromo de la que extrajimos una esfera de 15.33 Å de radio, y eliminamos algunos de los átomos superficiales de manera que obtuvimos un sistema electroneutro consistente en 1495 partículas, de las cuales, 598 representaron átomos de cromo y 897 átomos de oxígeno.

El esquema de calentamiento y el paso de tiempo empleado en las simulaciones fueron idénticos a los del corindón. Aunque también hemos probado con diferentes funciones de potencial, los resultados que presentamos corresponden a los obtenidos a partir del potencial PAU2 usado en el estudio del óxido de cromo.

La figura 24 muestra instantáneas a distintas temperaturas. En ellas se observa como en el caso del óxido de aluminio, la aparición de una terraza en la dirección *c*, de estructura similar a la que veíamos entonces. Sin embargo, puede destacarse una morfología superficial más poligonal, y es fácil observar una estructura octaédrica en la que aparecen varios planos muy similares que se conservan hasta los 1700 K. Todos ellos responden a superficies terminadas en átomos de oxígeno. Aunque el tamaño de estos microcristales es ciertamente pequeño, la morfología que exhiben, es muy similar a aquella que se observa en los cristales más abundantes en las superficies de los aceros inoxidable.

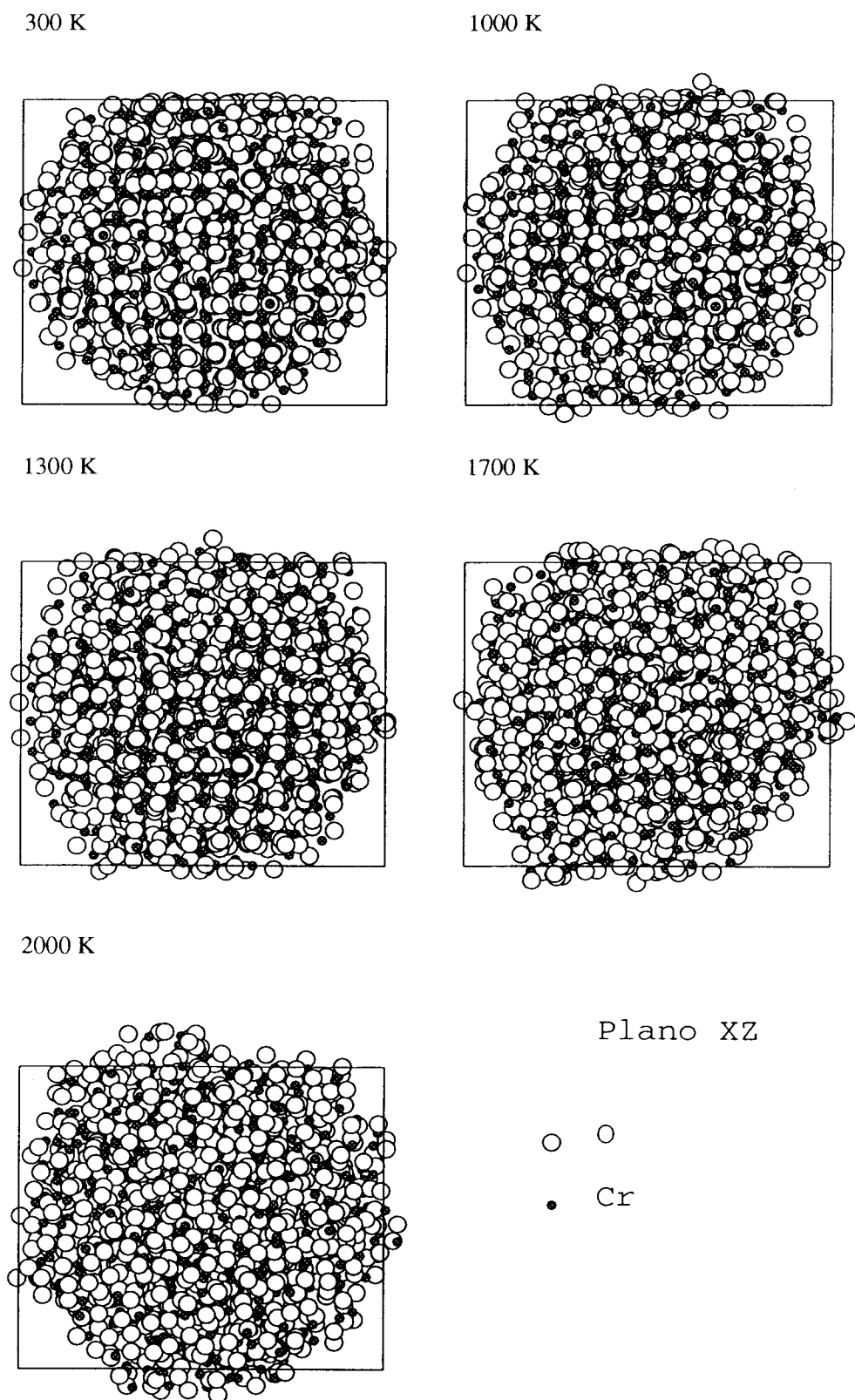


Figura 24. Instantáneas de un microcristal de Cr_2O_3 a distintas temperaturas.

En la figura 25 se muestran los perfiles de densidad. En ellos se observa una estructuración más regular que para el caso del corindón, de tal manera que los extremos a lo largo de z son bastante similares. Además, el orden cristalino de todo el sistema se conserva hasta los 1300 K.

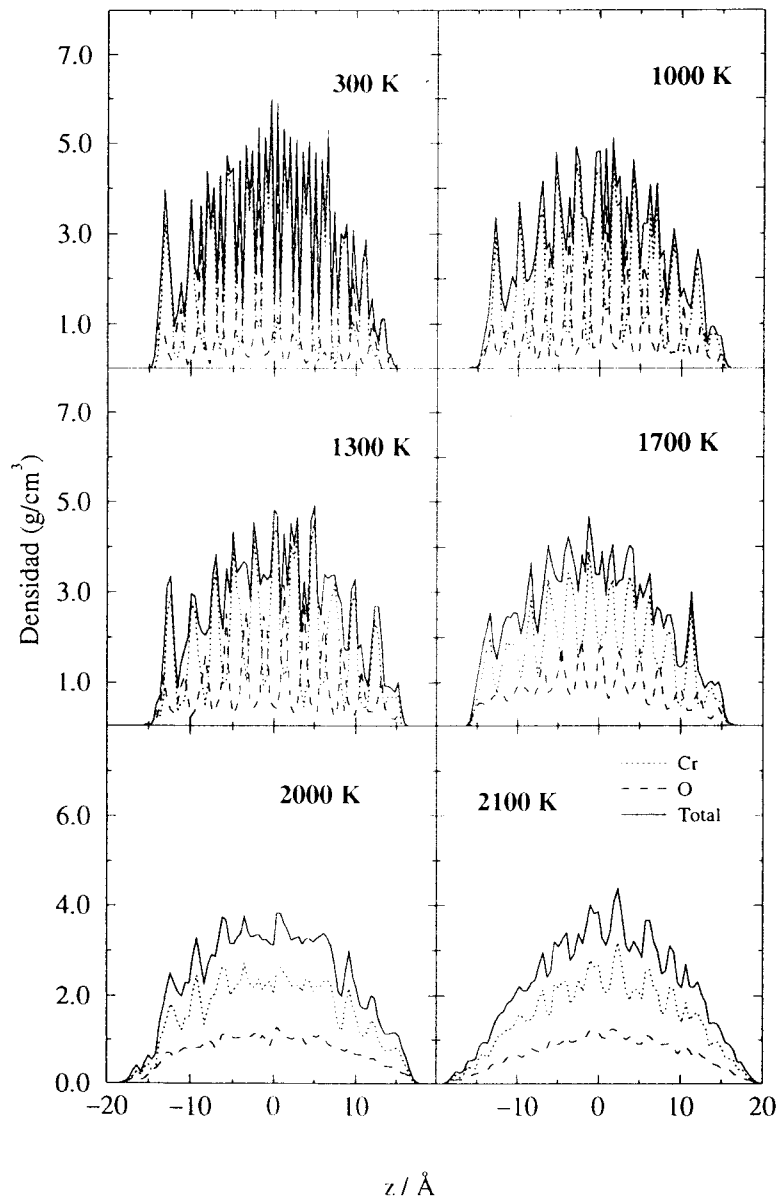


Figura 25. Perfiles de densidad parcial y total a lo largo de la dirección c .

Por último, las funciones de autocorrelación de van Hove indican una movilidad iónica a través de saltos muy inferior a la que se daba en el corindón. Y sólo muestran una cola muy pequeña hasta los 1200 K. A partir de los 1500 K, la difusión se hace apreciable, y ya a 1700 K el proceso de pre-fusión afecta a todo el sistema.

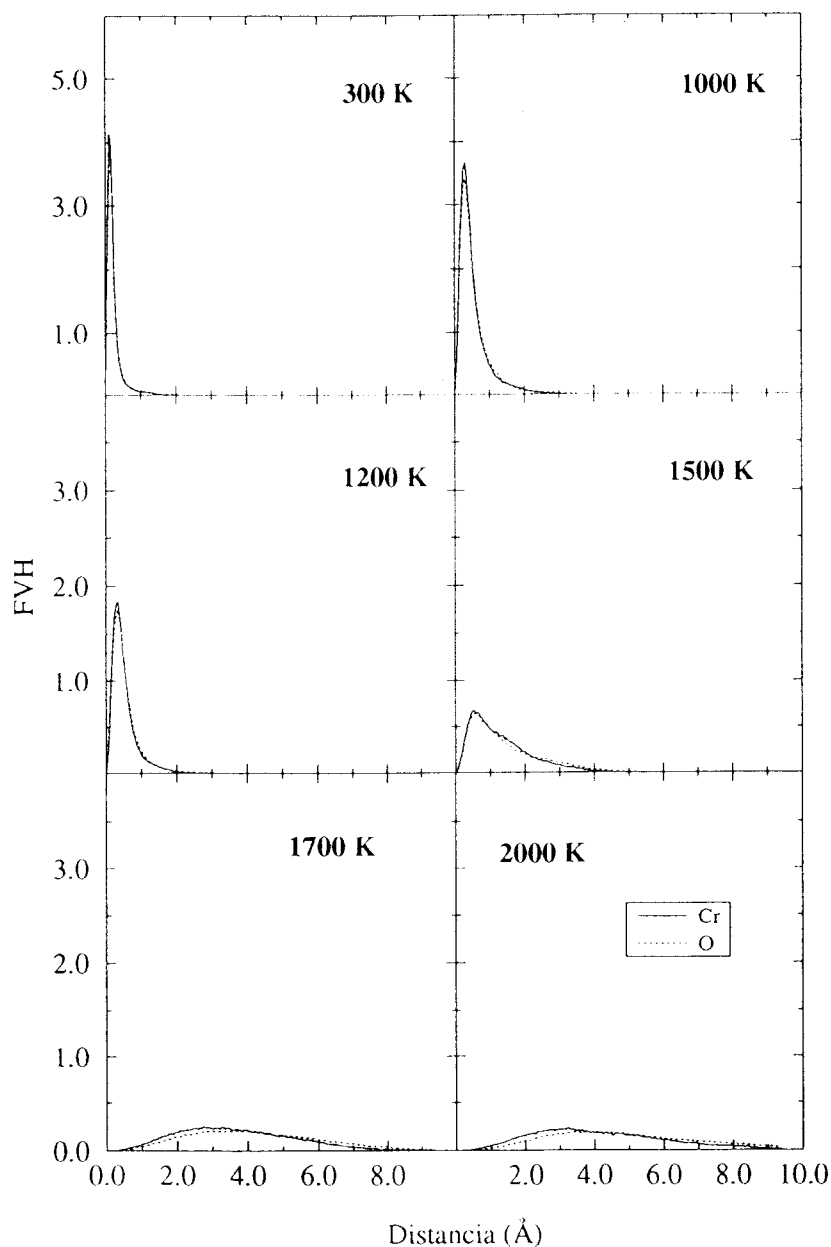


Figura 26. Funciones de autocorrelación de van Hove para 240 ps.

En la tabla 4 se muestran los porcentajes de átomos que exhiben distintos números de coordinación. En ella se observa la misma tendencia que para el óxido de aluminio. Cuando la temperatura se incrementa, la estructura del cristal se va licuando y las coordinaciones tetraédricas para los iones metálicos se van haciendo más significativas, mientras que las octaédricas se hacen minoritarias. Para los aniones la tendencia es la misma. Cuando el sistema se va haciendo líquido las especies di y tri-coordinadas se hacen más frecuentes desapareciendo completamente los átomos de oxígeno tetraédricos característicos del corindón.

Tabla 4. Porcentaje de átomos que presentan distintos números de coordinación a cinco temperaturas diferentes en un microcristal de óxido de cromo.

N.C.	Átomos internos					Átomos superficiales				
	300	1000	1200	1500	1700	300	1000	1200	1500	1700
Al										
3	-	0.3	0.1	0.3	2.1	1.7	2.9	2.2	4.2	6.6
4	9.3	19.0	23.1	41.0	62.8	64.9	75.4	78.9	80.1	70.9
5	23.9	30.4	30.4	39.7	32.6	27.9	20.0	17.2	15.2	21.5
6	66.5	50.0	46.1	18.7	2.1	5.5	1.8	1.6	0.4	1.0
O										
2	0.1	0.9	1.7	4.6	16.5	28.7	31.0	38.6	40.1	32.8
3	22.3	36.7	40.8	64.6	73.8	58.2	56.9	55.8	55.7	60.3
4	76.0	61.3	55.1	29.9	9.5	11.8	5.8	5.4	3.8	6.5
5	1.6	1.2	2.3	0.8	0.1	0.4	0.1	-	-	0.1

5. 4. Conclusiones

En esta sección hemos considerado la evolución estructural de microcristales de óxidos de aluminio y cromo con estructura corindón con respecto a la temperatura. El artificio metodológico de partir de un cristal esférico sin imponer condiciones de periodicidad, nos ha permitido observar:

- La aparición de una terraza importante en la dirección basal, cuya terminación es en aniones, y no en cationes tricoordinados como se ha sugerido en otros trabajos.
- El microcristal de óxido de cromo exhibe una morfología octaédrica muy similar a la observada en los cristales de las superficies de los aceros inoxidable.
- El grosor de los microcristales empleados es pequeño para el estudio del proceso de fusión, ya que la formación de películas cuasi-líquidas en la superficie, afecta directamente al seno del cristal, y por tanto, este proceso no se puede distinguir de la propia fusión.
- Se ha detectado movilidad atómica en los sistemas mediante mecanismos de difusión por saltos. Siendo más importantes en el caso del óxido de aluminio que exhibe una estructura con un menor orden cristalino.

6. REFERENCIAS

1. Bastiaansen, P.J.M. y Knops, H.J.F. *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 3822.
2. Carnevali, P., Ercolessi, F. y Tosatti, E. *Phys. Rev. B*, 36 (1987) 6701.
3. Carnevali, P., Ercolessi, F. y Tosatti, E. *Surf. Sci.*, 189/190 (1987) 645.
4. Chen, E.T., Barnett, R.N. y Landman, U. *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 439.
5. Ciccotti, G., Guillopé, M. y Pontikis, V. *Phys. Rev. B*, 27 (1983) 5576.
6. Cohen, R.E. y Gong, Z. *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 12301.
7. Dixon, M. y Gillan, M. J. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11 (1978) L165.
8. Ferneyhough, R., Fincham, D., Price, G.D. y Gillan, M.J. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2 (1994) 1101.
9. Fincham, D., Mackrodt, W.C. y Mitchell, P.J. *J. Phys.: Condens. Matter*, 6 (1994) 393.
10. Häkkinen, H. y Manninen, M. *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 1725.
11. Jacucci, G. y Rahman, A. *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 4117.
12. Lindan, P.J.D. *Phil. Mag. Letters*, 71 (1995) 75.
13. Lindan, P.J.D. *Phil. Mag. B*, 72 (1995) 601.
14. Luna, C., Botella, J. y Odriozola, J. A. datos sin publicar, (1996).
15. Matsui, M. *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 489.
16. Oliver, P. M., Watson, G. W. y Parker, S. C. *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 5323.
17. Rahman, A. *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 4845.
18. Stoltze, P., Nørskov, J. K. y Landman, U. *Phys. Rev. Letters*, 61 (1988) 440.
19. Stoltze, P., Nørskov, J. K. y Landman, U. *Surf. Sci.*, 220 (1989) L693.
20. Vožadlo, L. y Price, G. D. *Phys. Chem. Minerals*, 23 (1996) 42.

Capítulo V

**ÓXIDO DE
ALUMINIO LÍQUIDO**

1. INTRODUCCIÓN

El campo en el que la simulación mediante dinámica molecular ha encontrado sus más amplias aplicaciones, ha sido desde el principio, el estudio del estado líquido. Más tarde, la extensión a estados vítreos despertó mucho interés en numerosos científicos, y sólo en las últimas décadas se ha empleado en el estudio de sistemas sólidos.

A lo largo de esta tesis nos hemos ocupado de compuestos completamente cristalinos, aunque también hemos abordado situaciones como los procesos de pre-fusión en los que aparece un alto grado de desorden. Entre los sistemas seleccionados, hemos estudiado el óxido de aluminio en su estructura corindón. Resultaría redundante en este punto mencionar el papel desempeñado por los óxidos de aluminio como materiales cerámicos de numerosas aplicaciones tecnológicas (Dorre, 1984). Sin embargo, y aunque ha habido muchos estudios en torno a ellos, existen aún muchos aspectos por esclarecer.

Los óxidos de aluminio exhiben una amplia gama de fases cristalinas metaestables que pueden ser clasificadas en dos grupos principales según el empaquetamiento de los aniones: las series α y γ . Las fases α presentan la estructura corindón o modificaciones de ella, de modo que como ya vimos anteriormente, los iones metálicos ocupan siempre sitios octaédricos. Por otra parte, las fases γ se estructuran en redes de tipo espinela, en las que los átomos de aluminio se distribuyen de forma aleatoria en un 10% de los huecos tetraédricos y un 46.7 % de los octaédricos. La estructura de la γ -alúmina no está bien caracterizada experimentalmente y ha sido objeto de estudios teóricos mediante simulaciones de dinámica molecular en los últimos años (Álvarez y col., 1992; 1994 y 1995). En ellas se ha podido establecer, que el número de coordinación promedio que presentan los átomos de aluminio en el cristal a temperatura ambiente es de 5.4.

Ohkubo y Seno (1989) observaron que mediante radiación electromagnética puede inducirse una transformación de fase α a γ , y de γ hasta un estado amorfo. El proceso inverso ha sido más ampliamente estudiado por otros autores (McCallum y col., 1994; Yu y col., 1995). Estos investigadores establecieron que por calentamiento térmico puede transformarse la alúmina amorfa en α -Al₂O₃, pasando por una fase intermedia constituida principalmente por γ -Al₂O₃. Yu y col. (1995) en sus últimos trabajos mostraron que esta misma transformación puede tener lugar mediante bombardeo iónico a temperaturas muy inferiores a las empleadas por simple calentamiento. Sin embargo, en este último caso los resultados mostraban que al final del proceso sólo aparecía γ -Al₂O₃ y la fase α no se encontraba entre los productos de la reacción.

Muy recientemente, Ansell y col. (1997) realizaron medidas por difracción de rayos X de óxido de aluminio líquido superenfriado y obtuvieron el factor de estructura total y la correspondiente función de distribución radial. La caracterización de este tipo de sistemas bajo condiciones de muy altas temperaturas constituye una tarea de enorme dificultad, ya que aparecen numerosos problemas experimentales. Uno de los problemas más usuales es la reactividad del contenedor con el material a estudiar. De esta manera, las técnicas de simulación teóricas se presentan como herramientas muy útiles para resolver este tipo de cuestiones. En particular, el método de la dinámica molecular permite la consideración del efecto de la temperatura sobre las propiedades estáticas y dinámicas.

Puesto que en los capítulos anteriores hemos caracterizado el óxido de aluminio en su fase α y hemos logrado un buen acuerdo con las evidencias experimentales, en esta parte del trabajo queremos aprovechar las recientes medidas de Ansell y col. para poner a prueba la calidad de los potenciales de par que hemos ensayados para el corindón.

2. MÉTODO DE SIMULACIÓN

2.1. Detalles computacionales

Las simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo en el colectivo microcanónico empleando las técnicas ya explicadas en el capítulo metodológico. La caja computacional se construyó de tal manera que la densidad del sistema fuera 20% inferior al valor correspondiente para el corindón, según fue establecido por Tyrolerova y Lu (1969). De este modo, escogimos una caja cúbica de 21.4 Å de lado y en la que introdujimos 960 partículas, de las cuales 384 fueron átomos de aluminio y 576 átomos de oxígeno. Para simular un líquido infinito, se impusieron condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones del espacio según el método de la imagen mínima. El radio de corte que se escogió para considerar las fuerzas de corto rango fue de 9.0445 Å y el parámetro adimensional de Ewald tomó un valor de 6.0. Las ecuaciones de movimiento se integraron mediante el algoritmo de *Leap-Frog* y empleando un paso de tiempo de 1 fs.

2.2. Obtención del estado fundido

Es bien sabido que la obtención de estados fundidos a partir de la estructura cristalina del sistema, no es una cuestión trivial, y han sido propuestos diferentes métodos para lograrlo con el menor coste computacional (Vashista y col., 1989; 1990). La técnica más usual consiste en calentar el sistema durante largo tiempo a temperaturas muy superiores al punto de fusión, para una vez desordenada su estructura enfriarlo hasta la temperatura requerida. Esto presenta el inconveniente principal de un elevado tiempo de simulación, además de la dificultad para cada sistema de estimar los parámetros de red que se deben emplear en cada etapa. Otro método que puede resultar más económico computacionalmente, consistiría en asignar posiciones arbitrarias a todas las partículas dentro de la caja y llevar a cabo la

simulación a la temperatura deseada alargando la primera y segunda etapas para permitir que cada partícula rehaga su correspondiente esfera de coordinación.

En nuestras simulaciones hemos querido ensayar dos procedimientos diferentes con objeto de comparar su funcionalidad. El primero consistió en llevar al sistema hasta 6200 K durante 30 ps y sin condiciones de contorno para permitir que las partículas se desordenaran libremente. Posteriormente, los átomos se confinaron en la caja cúbica y se escalaron sus velocidades para reducir la temperatura 500 K cada vez y durante 30 ps, hasta alcanzar 2200 K. Entonces se permitió al sistema que se relajara por sí solo durante 150 ps.

El otro método requiere un menor esfuerzo de cálculo y de alguna manera se asemeja a la técnica de asignar posiciones aleatorias a las partículas. Consiste en confinar las partículas de la caja original hexagonal del corindón, en la caja cúbica dilatada del líquido. Como la segunda caja no encierra en su totalidad a la primera, al aplicar las condiciones periódicas, muchas partículas se pueden ver obligadas a ocupar posiciones en las que ya haya otros átomos o bien estén muy próximos, de manera que se induce un desorden que va acompañado de un aumento brusco de la energía potencial del sistema, y por tanto la memoria de la estructura de corindón original se pierde rápidamente. En esta situación, se realizó una simulación de 100 ps de duración en la que se escalaron las velocidades de las partículas para alcanzar una temperatura de 2200 K.

A partir del estado fundido a 2200 K se llevaron a cabo simulaciones a otras cuatro temperaturas más según un esquema consistente en una primera etapa de termalización en la que se escalan las velocidades durante 30 ps, una segunda etapa de relajación de 10 ps en la que se elimina el control de temperatura, y una última de 100 ps en la que se almacenan las posiciones de las partículas cada 100 fs para un posterior análisis estadístico de las propiedades estructurales del sistema.

2.3. Potenciales de interacción

El esquema de simulación se siguió empleando tres potenciales de par diferentes de los que ya describimos en el capítulo III. Un potencial empírico de tipo Buckingham al que denominamos CAT, y otros dos de tipo Pauling a los que asignamos los nombres de PAU2 y PAU3.

Muy frecuentemente, en el estudio de sistemas fundidos o estados vítreos se introducen potenciales de interacción que incorporan un término de tres cuerpos, sin embargo, este trabajo supone un intento de aplicación de los potenciales de par empleados en la descripción del corindón a su estado líquido. Ya que disponemos de medidas experimentales muy precisas, esta prueba resulta de gran importancia al poder comprobarse con claridad el alcance de las funciones de potencial.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Funciones de distribución radial

En la figura 1 hemos representado las funciones de distribución correspondientes a las simulaciones a 2300 K empleando tres potenciales diferentes. Puede observarse que los hábitos de las curvas son iguales y los picos principales de la función total, son prácticamente idénticos y coincidentes con los valores experimentales para los potenciales PAU2 y PAU3, mientras que los correspondientes al potencial CAT están ligeramente desplazados hacia distancias menores.

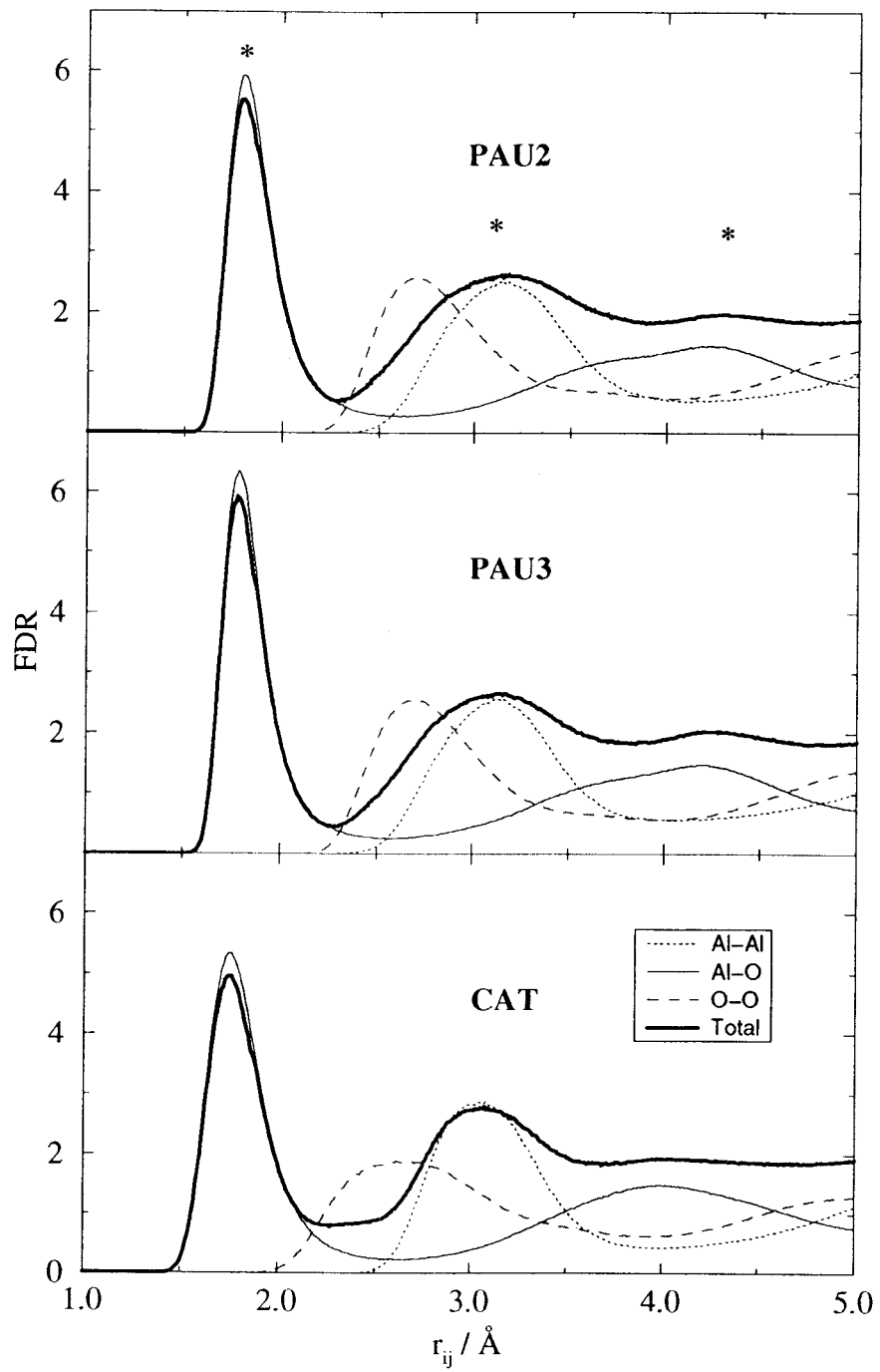


Figura 1. Funciones de distribución radial obtenidas a partir de diferentes potenciales y a 2300 K.

Mediante las simulaciones de dinámica molecular la función de distribución radial es obtenida a partir de las funciones parciales. Esto permite la asignación de los picos a los pares de especies que participan en ellos. A partir de la figura 1 comprobamos que los picos principales a 1.76 y 3.08 Å, son debidos a las distancias Al-O y Al-Al respectivamente, mientras que el tercero a 4.25 Å se relaciona con la segunda distancia Al-O. Esto constituye una reinterpretación de los resultados obtenidos por Ansell y col. (1997), que al no analizar las FDRs a partir de sus componentes parciales, asignaron los dos primeros picos correctamente, pero el tercero lo atribuyeron a distancias O-O. Sin embargo, puede comprobarse con nitidez en nuestras funciones que las parejas O-O se encuentran a una distancia alrededor de los 2.6 Å, y por lo tanto sólo contribuyen parcialmente junto a los pares Al-Al al segundo pico.

En la figura 2, se muestran las FDRs totales obtenidas mediante el potencial PAU2 a cinco temperaturas diferentes. En ella se observa que la forma y la posición de los picos son invariables con la temperatura. Este mismo efecto es reproducido por los otros potenciales, y está en perfecto acuerdo con los resultados experimentales mostrados en el artículo de Ansell y col. En este trabajo se exhibe la función de distribución radial a 2223 K y 2663 K, pudiéndose observar que son prácticamente equivalentes.

3.2. Números de coordinación

Como vimos en el capítulo II de metodología, a partir de la integración de las funciones de distribución radial, es posible obtener el número de coordinación de cada especie. La elección de la distancia para decidir si un átomo pertenece a la esfera de coordinación de otro, resulta un cuestión algo arbitraria. En este trabajo hemos adoptado el criterio de considerar aquella distancia a la que el primer pico de la FDR decae hasta cero. De esta manera, el número de coordinación que se obtiene para los átomos de aluminio considerando como distancia de enlace hasta 2.1 Å es de 4.4 para el potencial CAT, y 4.2 para PAU2 y PAU3.

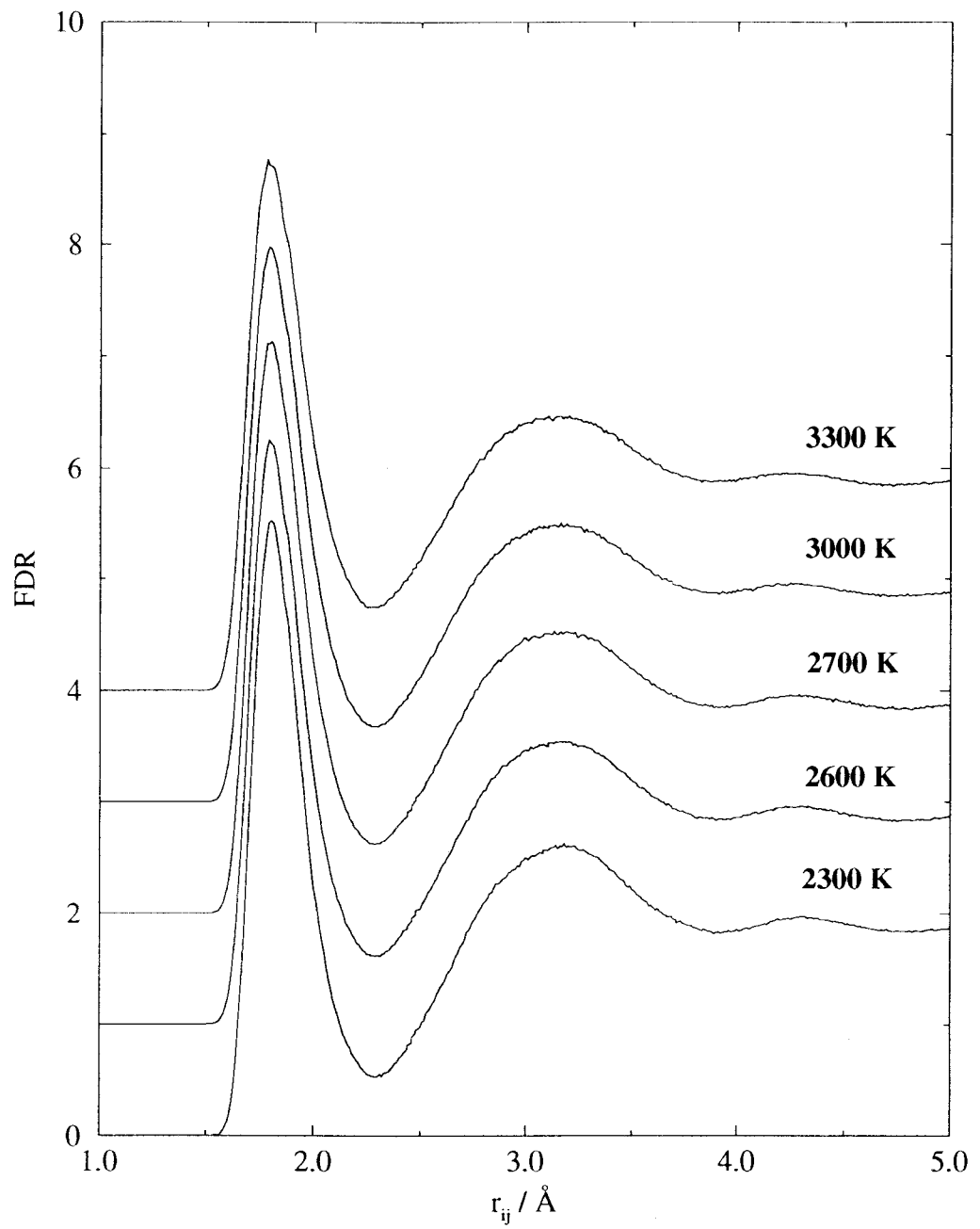


Figura 2. Funciones de distribución radial totales para el potencial PAU2 a diferentes temperaturas.

Estos valores están en perfecto acuerdo con los resultados experimentales (Ansell y col., 1997) que indican un valor de número de coordinación igual a 4.4 ± 1.0 para los átomos de aluminio.

El espectro RMN con ^{27}Al del óxido de aluminio muestra una única línea con un desplazamiento químico de 59 ppm. Este valor se encuentra entre los correspondientes a átomos de aluminio en lugares de coordinación cuatro y seis (Sato y col., 1991). Un año antes, Coutures y col. (1990) habían propuesto la presencia de iones metálicos tetra y octaédricos simultáneamente y sufriendo rápidos intercambios dando lugar a un número de coordinación promedio igual a 4.5. Más tarde, Poe y col. (1992), sugirieron la presencia de átomos de aluminio pentaédricos en el líquido. Nuestras simulaciones indican que otras coordinaciones inferiores para el aluminio pueden darse, y de hecho, como se verá más adelante, jugarían un papel muy importante en la estructura del líquido.

La tabla 1 presenta los porcentajes de los distintos números de coordinación presentados por las dos especies en el óxido de aluminio líquido a diferentes temperaturas. Aunque los valores obtenidos a partir de los diferentes potenciales de par no son exactamente iguales, es importante destacar que se aproximan bastante, y sobre todo, que las tendencias al variar la temperatura son las mismas. Los átomos de aluminio tetra-coordinados, son los más abundantes seguidos de los pentaédricos y después de los de número de coordinación igual a tres. En cuanto a los aniones, los átomos tricoordinados son los más frecuentes, y después los dicoordinados.

La figura 3 muestra de forma gráfica las tendencias con la temperatura. Los átomos de número de coordinación alto (para los potenciales de tipo Pauling a partir de 4, y para el potencial CAT a partir de 5, puesto que los cationes tetraédricos prácticamente permanecen constantes) disminuyen conforme la temperatura aumenta, mientras que los cationes de coordinación más baja aumentan con la temperatura, de forma especial los tricoordinados. Por su parte, los aniones experimentan la misma tendencia con la temperatura. Los átomos de números de

Capítulo V. Óxido de aluminio líquido

coordinación superiores, disminuyen, mientras que el resto aumentan al elevar la temperatura.

Át.	Coo.	2300			2600			2700			3000			3300		
		CAT	PAU2	PAU3	CAT	PAU2	PAU3	CAT	PAU2	PAU3	CAT	PAU2	PAU3	CAT	PAU2	PAU3
Al	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	0.3	0.5	0.3	0.5	0.9	0.5	0.5	1.0	0.7	0.8	1.4	1.1	1.0	1.9	1.3
	3	10.0	11.8	9.8	12.1	15.2	11.8	12.5	16.1	14.1	15.7	18.2	16.5	17.1	20.8	18.4
	4	53.5	58.1	59.7	54.3	57.2	59.3	54.5	56.9	58.9	55.0	56.2	58.1	54.9	54.9	57.2
	5	34.0	27.8	28.4	31.1	25.1	26.8	30.5	24.6	24.9	26.9	22.9	23.1	25.4	21.3	22.0
	6	2.3	1.8	1.8	1.9	1.5	1.6	1.9	1.5	1.4	1.6	1.3	1.2	1.6	1.1	1.1
O	1	0.4	1.2	0.8	0.6	1.8	1.1	0.6	2.0	1.5	1.0	2.4	1.9	1.1	3.0	2.2
	2	22.5	25.4	23.5	25.4	28.8	25.8	25.9	29.6	28.4	29.7	31.7	30.7	31.4	34.0	32.3
	3	68.4	66.5	69.3	66.1	62.9	66.8	65.8	61.9	64.1	62.5	59.6	61.7	60.9	57.0	59.7
	4	8.7	6.8	6.3	7.9	6.5	6.2	7.7	6.5	6.1	6.8	6.2	5.8	6.6	6.0	5.7

Tabla 1. Porcentaje de átomos con distintos números de coordinación obtenidos con diferentes potenciales y a cinco temperaturas.

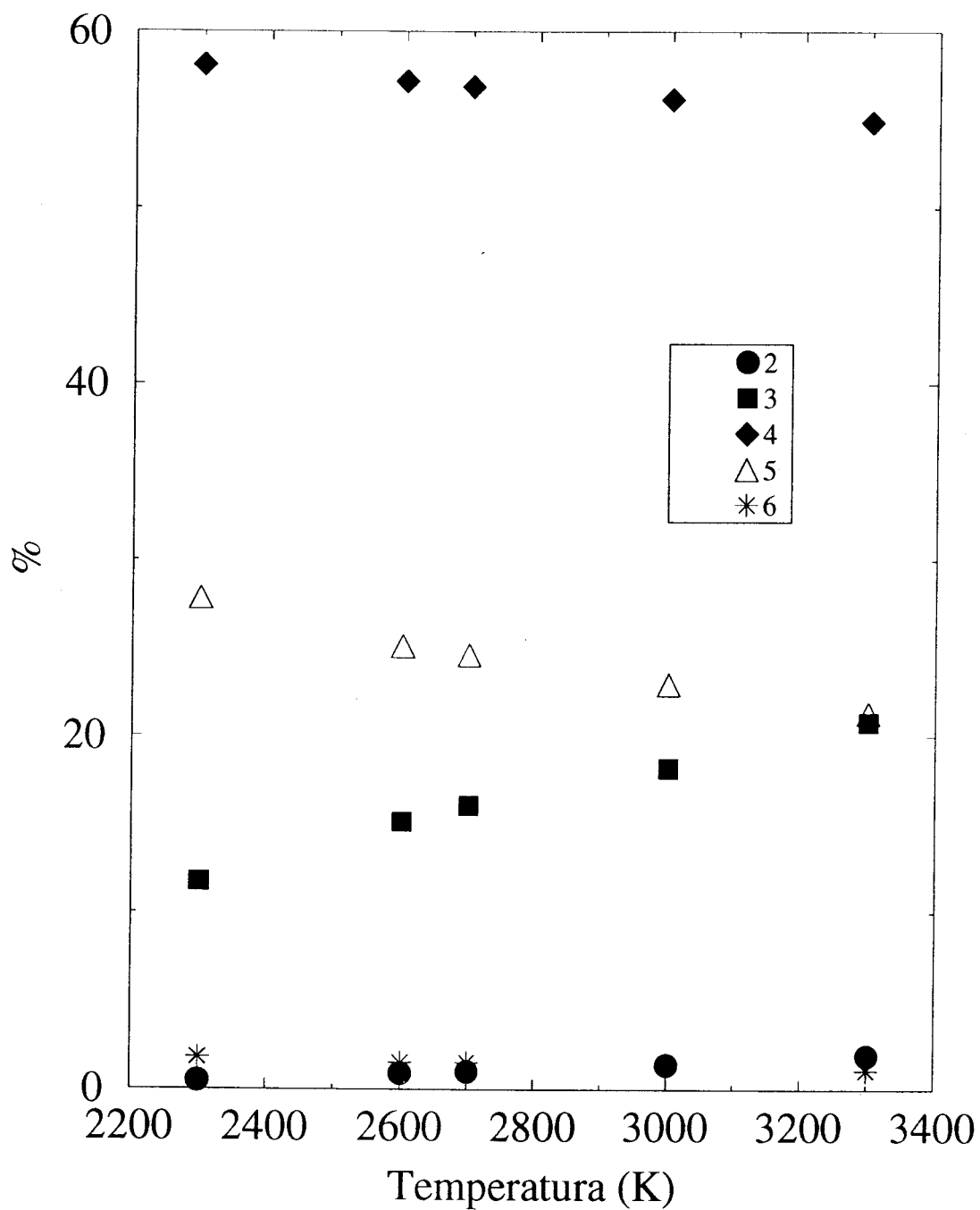


Figura 3. Variación del número de coordinación de los átomos de aluminio respecto de la temperatura. Valores correspondientes al potencial PAU3.

3.3. Modelo estructural

En la figura 4 se muestran las funciones de distribución angulares obtenidas a partir de los distintos potenciales a 2300 K. Estas funciones nos permiten conocer cómo se conectan los poliedros entre ellos. Los radios que hemos empleado en la definición de los tríos de átomos fueron de 2.1 Å para las distancias Al-O, y 3.5 Å para O-O y Al-Al.

Como puede observarse de nuevo, los perfiles son muy similares para todos los potenciales y las pequeñas diferencias son debidas exclusivamente a las distintas proporciones de los átomos de cada coordinación. Tampoco se han mostrado las curvas correspondientes a las temperaturas superiores puesto que son muy similares. A partir de estos resultados es fácil deducir que todos potenciales apuntan a una única estructura para el líquido, y que además es prácticamente invariable en un rango de temperatura entre 2300 y 3300 K.

La figura 5 muestra una imagen instantánea del óxido de aluminio líquido representado en la caja computacional cúbica de 960 partículas. Del análisis detallado de diferentes configuraciones ha sido posible extraer un modelo básico para la estructura de poliedros que se da en el sistema. En la figura 6 se representan tres vistas en las que aparecen distintos poliedros enlazados. La imagen superior constituye un modelo de la situación más frecuente y posiblemente la más estable. En este modelo existe una deficiencia de átomos metálicos y por ello no es estequiométrico. Sin embargo, los iones de aluminio que faltan, suelen aparecer en otros poliedros de baja coordinación que conectan con el oxígeno puente como el que se ha representado en la caja central. Por otra parte, los átomos de aluminio pentaédricos suelen aparecer en poliedros que comparten dos oxígeno puente como los de la caja inferior.

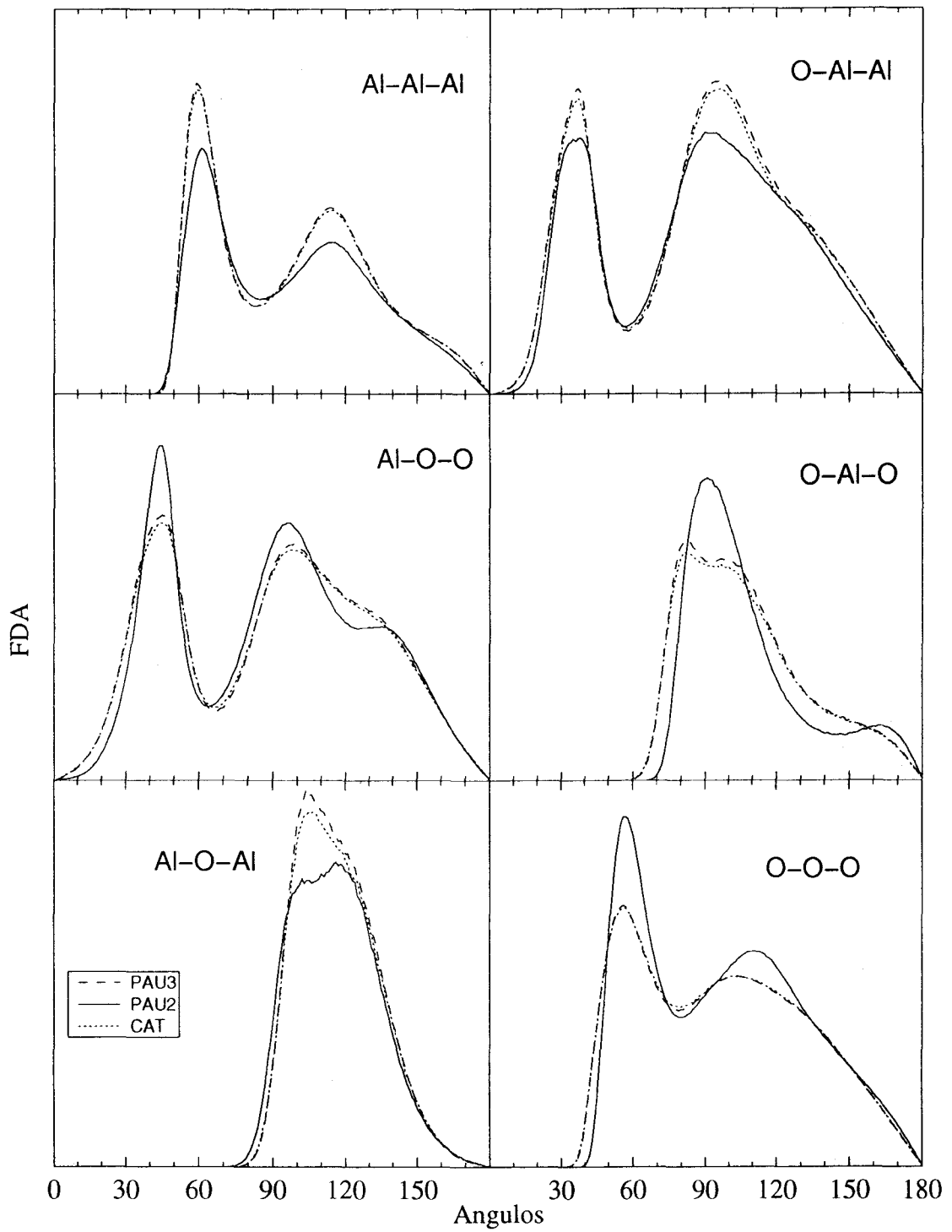


Figura 4. Funciones de distribución angulares.

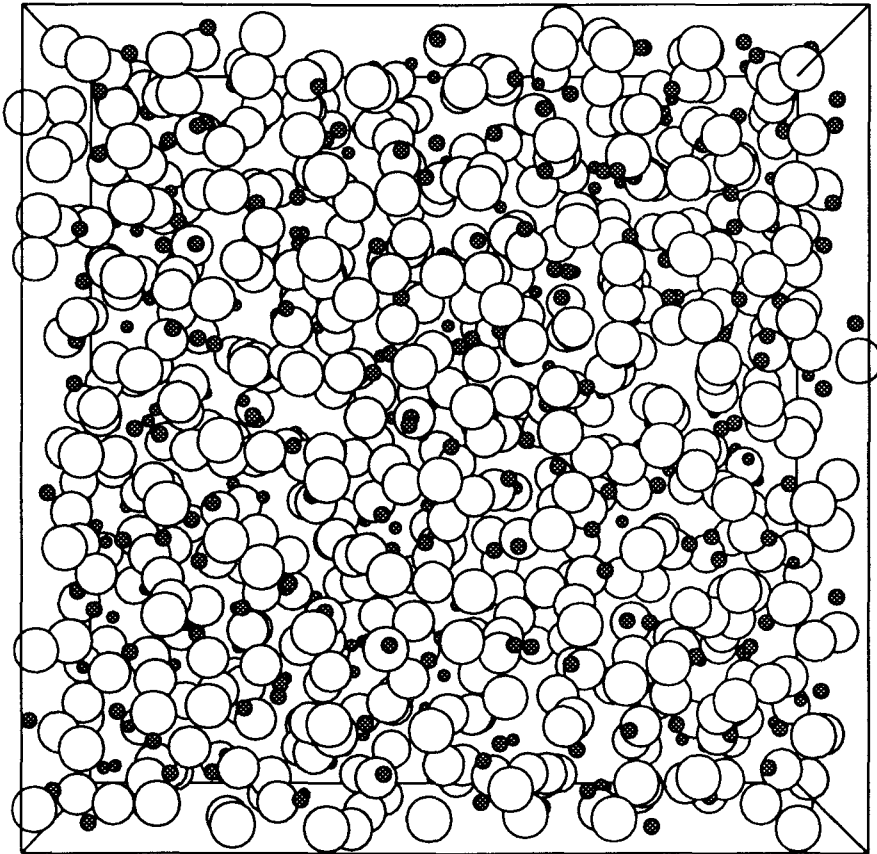


Figura 5. Óxido de aluminio líquido.

Estos modelos además de haber sido identificados por inspección visual a partir de las configuraciones estructurales, pueden ser confirmados mediante el análisis de las funciones de distribución angulares.

La presencia de poliedros diferentes a los tetraedros y que inducen deformaciones en éstos puede verse a partir de la distribución de ángulos O-Al-O. En la sílice vítrea en la que sólo se presentan tetraedros ideales (Vashista y col., 1990), aparece un único pico a 109° , mientras que en el óxido de aluminio aparece una banda ancha desde 70 hasta 120° indicando la presencia de tetraedros muy distorsionados.

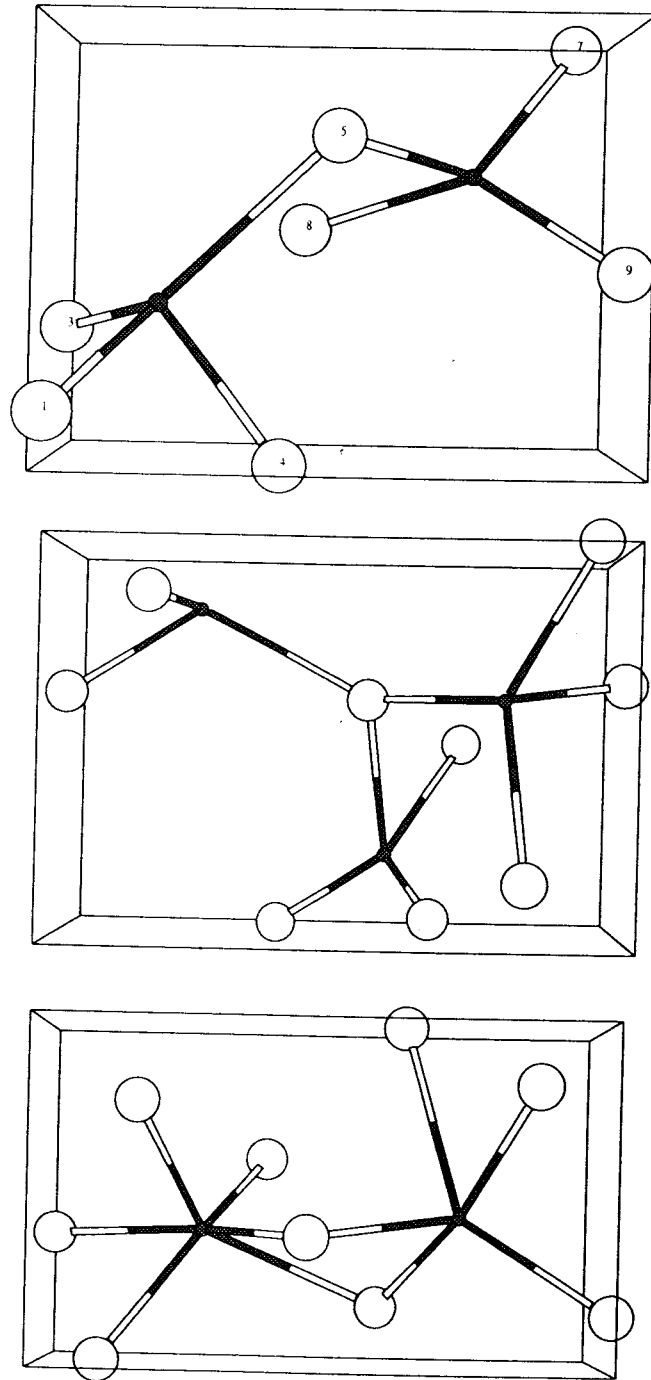


Figura 6. Modelos estructurales de los poliedros constituyentes del óxido de aluminio líquido.

Capítulo V. Óxido de aluminio líquido

La distribución O-O-O muestra el mismo aspecto. Para el SiO_2 aparece un pico muy agudo a 60° mientras que en el óxido de aluminio se hace más ancho debido a las deformaciones de los tetraedros. Además aparece una banda a partir de 90° que corresponde a los tetraedros compartiendo vértices como en el modelo.

La distribución de ángulos correspondiente al trío Al-O-Al, muestra una banda desde 90 hasta 140° con un máximo a 105° , el cual se relaciona con ángulos que implican dos átomos de aluminio en poliedros que comparten el átomo de oxígeno del trío.

Los ángulos de enlace mayores que 120° en la distribución de Al-O-O, pueden ser explicados también por la presencia de los tetraedros compartiendo un vértice. De manera que correspondería en nuestro modelo a un enlace entre el átomo metálico número 2, el oxígeno puente (etiquetado con el número 5), y cualquiera de los oxígenos del poliedro vecino (átomos número 7, 8 o 9).

Es interesante destacar, que en la distribución correspondiente a los ángulos Al-Al-Al, aparecen dos picos señalados a 60 y 115° , a la vez que en la función de distribución radial para el par Al-Al, aparecen otros dos picos a 3.0 y 5.5 \AA , lo cual es indicativo de que los átomos de aluminio con su primera esfera de coordinación conservan distancias muy similares entre sí. De esta manera, la estructura de este líquido puede ser vista como una especie de red en la que los átomos de aluminio se situarían en los nudos, a distancias parecidas unos de otros, mientras que los átomos de oxígeno constituirían las esferas de coordinación de ellos y se intercambiarían unos con otros con relativa facilidad.

3.4. Factores de estructura

Los factores de estructura estáticos pueden ser obtenidos directamente a partir de experimentos de difracción de neutrones o de rayos X como hicieron Ansell y col. para el óxido de aluminio líquido, y después, a partir de ellos, determinar las funciones de distribución radial. En las simulaciones de dinámica molecular, el procedimiento es justamente el contrario. Se determinan las FDRs a partir de las distintas configuraciones del sistema para después, mediante una transformada de Fourier obtener los factores de estructura estáticos. El procedimiento matemático se describió con detalle en el capítulo II.

Ya hemos visto que el acuerdo entre las FDRs calculadas en nuestras simulaciones y los valores experimentales están en muy buen acuerdo. Para comparar los factores de estructura estáticos totales, hemos empleado los factores de forma de rayos X reportados por Baró y col. (1994) y que también fueron usados por Ansell y col. en su trabajo.

La figura 7 muestra los factores de estructura parciales y totales obtenidos con los tres potenciales de par y a 2300 K. Puede observarse que los resultados son muy similares y los picos principales concuerdan bastante bien con los valores experimentales indicados con asteriscos.

El análisis de las funciones parciales que dan lugar al factor de estructura total muestra que, el pico más importante a 4.5 \AA^{-1} es asignado a los pares Al-O que constituyen los poliedros tetraédricos fundamentales del líquido. El segundo pico a 2.2 \AA^{-1} es típico de muchos líquidos y sistemas vítreos (Price y col., 1988), y ha sido clasificado como un pico que indica la presencia de orden en un rango intermedio. En nuestro sistema, las unidades tetraédricas básicas que comparten vértices, implican unas distancias entre átomos de aluminio más próximos de unos 3.2 \AA , lo que daría lugar a un pico agudo de difracción a 2.2 \AA^{-1} , tal y como se observa experimentalmente.

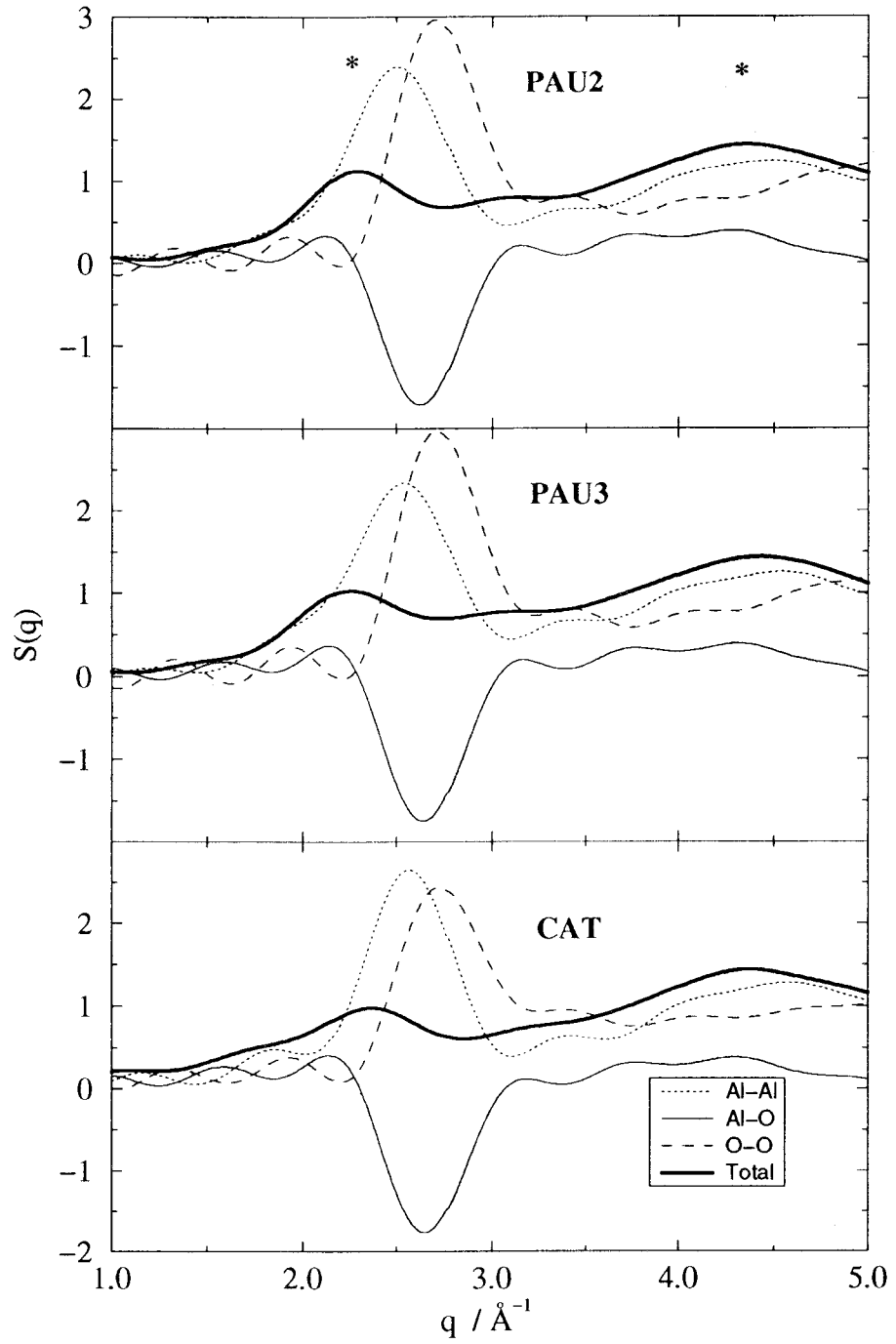


Figura 7. Factores de estructura obtenidos con diferentes potenciales de interacción a 2300 K.

4. CONCLUSIONES

A partir de las simulaciones que hemos llevado a cabo para el óxido de aluminio líquido, y que hemos ido exponiendo a lo largo de este capítulo, podemos terminar volviendo a destacar a modo de conclusiones, aquellos puntos que nos parecen de un mayor interés:

- El óxido de aluminio sufre una importante transformación estructural cuando pasa de su fase α , en la que todos los átomos de aluminio permanecen en una coordinación octaédrica, hasta su estado líquido donde el número de coordinación promedio pasa a valer alrededor de 4.4, y las posiciones tetraédricas son las más abundantes para los iones metálicos.
- Hemos alcanzado un excelente acuerdo entre las funciones de distribución radial y los factores de estructura obtenidos a partir de las simulaciones y las resultantes de las medidas experimentales. Los distintos potenciales de interacción empleados han dado lugar a resultados muy similares, apartándose sólo ligeramente de los experimentos el potencial empírico CAT.
- Se ha propuesto un modelo estructural para el óxido de aluminio líquido que responde muy bien a toda la información disponible tanto a partir de las simulaciones de DM como de las medidas experimentales. En él, se propone que los átomos de aluminio se presentan principalmente en tetraedros que comparten un vértice en los casos más frecuentes, y a veces dos, a la vez que los átomos de oxígeno puente enlazan con otros poliedros de menor coordinación, y así se conserva la estequiometría del sistema.

5. REFERENCIAS

1. Álvarez, L.J., León, L.E., Fernández Sanz, J., Capitán, M.J. y Odriozola, J.A. *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 2561.
2. Álvarez, L.J., León, L.E., Fernández Sanz, J., Capitán, M.J. y Odriozola, J.A. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 17872.
3. Ansell, S., Krishnan, S., Weber, J.K.R., Felten, J.J., Nordine, P.C., Beno, M.A., Price, D.L. y Saboungi, M-L. *Phys. Rev. Letters*, 78 (1997) 464.
4. Baró, J., Roteta, M., Fernández-Varea, J.M. y Salvat, F. *Radiat. Phys. Chem.*, 44 (1994) 531.
5. Coutures, J-P., Massiot, D., Bessada, C., Echegut, P., Rifflet, J-C., Taulelle, F.C. *R. Acad. Sci. Paris*, 310 (1990) 1041.
6. Dorre, E. *Alumina: Processing Properties and Applications*, Springer-Verlag, New York, 1984.
7. McCallum, J.C., Simpson, T.W. y Mitchell, I.V. *Nucl. Instrum. Methods B*, 91 (1994) 60.
8. Ohkubo, M. y Seno, Y. *Philos. Mag. Lett.*, 59 (1989) 171.
9. Poe, B.T., McMillan, P.F., Cote, B., Massiot, D. y Coutures, J-P. *J. Phys. Chem.*, 96, (1992) 8220.
10. Price, D.L., Moss, S.C., Reijers, R., Saboungi, M-L. y Susman, S. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, (1988) L1069.
11. Sato, R.K. McMillan, P.F. Dennison, P., y Dupree, R. *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4483.
12. Tyrolerova, P. y Lu, W.K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 77.
13. Vashista, P., Kalia, R.K. y Ebbsjo, I. *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 6034.
14. Vashista, P., Kalia, R.K. y Ebbsjo, I. *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 12197.
15. Yu, N., McIntyre, P.C. Nastasi, M. y Sickafus, K.E. *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 17518.
16. Yu, N., Simpson, T.W., McIntyre, P.C., Nastasi, M. y Mitchell, I.V. *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 924.
17. Yu, N., Wen, Q., Clarke, D.R., McIntyre, P.C., Kung, H., Nastasi, M., Simpson, T.W., Mitchell, I.V. y Li, D.J. *Appl. Phys.*, 78 (1995) 5412.

Capítulo VI

CONCLUSIONES

FINALES

Capítulo VI. Conclusiones

Las principales conclusiones que pueden extraerse de la presente memoria pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. Se han implementado nuevas herramientas en el programa SIMULA que permiten el análisis de algunas propiedades dinámicas y estáticas, con las cuales hemos caracterizado óxidos metálicos sólidos y líquidos.
2. Se han propuesto juegos de potenciales de par de tipo Pauling que han permitido el estudio de las propiedades estructurales tanto del seno del cristal como de alguna de las superficies más estables en los compuestos: Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , LaAlO_3 y LaCrO_3 .
3. Se ha caracterizado la reconstrucción superficial de patrón 5x5 que tiene lugar en la terminación AlO_2 del LaAlO_3 y que fue observada experimentalmente por Wang y Shapiro. Este proceso tiene su origen en la inestabilidad de los átomos de aluminio penta-coordinados que aparecen tras el corte del cristal, los cuales provocan dicha transformación después de alcanzar una coordinación tetraédrica.
4. Se ha simulado el proceso de fusión del Cr_2O_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se han obtenido unos puntos de fusión muy próximos a los experimentales. También se ha caracterizado en cada caso, un proceso de pre-fusión, por el cual, a temperaturas inferiores al punto de fusión, aparece una capa cuasi-líquida en la superficie en la que se da una movilidad iónica mayor que en el seno del cristal.

Capítulo VI. Conclusiones

5. Se ha demostrado que para la dirección basal en el Cr_2O_3 , las superficies con defectos terminadas en átomos de oxígeno pueden llegar a ser más estables que las terminadas en átomos de cromo. La mayor movilidad iónica de estas superficies a 1200 K explica el incremento en los coeficientes de difusión a esta temperatura, y el mecanismo de difusión por *hopping* o saltos ha sido bien caracterizado.
6. Se ha determinado el papel de los átomos lantánidos en el efecto del elemento reactivo (R.E.E.) mediante el modelo de un límite de grano en Cr_2O_3 a 1200 K. Así se determinó que la movilidad iónica en la grieta era inicialmente mayor para los aniones, mientras que cuando se introducía óxido de lantano, se inhibía la difusión de los óxidos. También pudo observarse la aparición de una estructura semejante a la perovskita ortorrómbica de LaCrO_3 que pudiera ser la causa de tal inhibición.
7. Se ha caracterizado la estructura del óxido de aluminio líquido, cuyo factor de estructura total fue determinado muy recientemente, pero la interpretación de las funciones de distribución radial extraídas no fue muy precisa. Mediante las simulaciones se ha podido asignar cada uno de los picos al par correspondiente y se ha propuesto un modelo estructural que explicaría los números de coordinación observados experimentalmente y mediante las propias simulaciones.

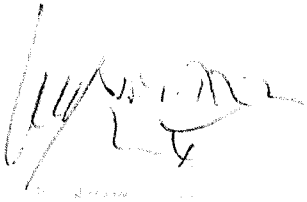
Miguel Angel San Miguel Barrer
Simulación mediante dinámica molecular de
oxidos metálicos en materiales refractorios

Apto. Cans Lande

8


Mayo

98

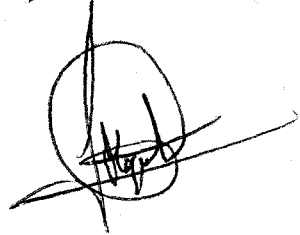


M. José Rodríguez

Miguel Barrer



Antonio Barrer



501048709

FQU I T/674