

11
2 es.



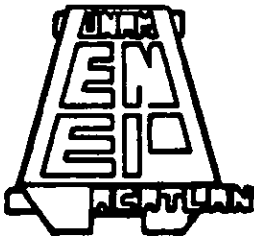
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
CAMPUS ACATLAN

ESTRUCTURA ATOMICA DE FRONTERA DE GRANO.

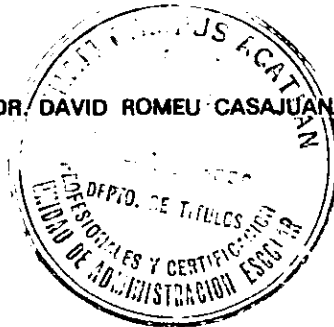
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
LICENCIADO EN MATEMATICAS
APLICADAS Y COMPUTACION
P R E S E N T A :
MARIA EUFEMIA FERNANDEZ GARCIA



MEXICO, D. F.

ASESOR: DR. DAVID ROMEU CASAJUANA.



1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2575-11



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTRUCTURA ATOMICA DE FRONTERA DE
GRANO

María Eufemia Fernández García
Asesor: Dr. David Romeu Casajuana

Tesis que para obtener el título de:
Licenciado en Matemáticas Aplicadas y Computación

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente y de manera muy especial al Dr. David Romeu Casajuana, asesor de la presente tesis, por el apoyo, confianza, amistad y paciencia.

A los Doctores José Luis Aragón Vera, Humberto Terrones Maldonado por el interés mostrado en la elaboración del presente trabajo, al Dr. Alfredo Gómez y al M en C. Luis Beltrán por el apoyo brindado.

Al Instituto de Física por aceptarme como estudiante asociado para elaboración de tesis. Y al proyecto DGAPA IN-107296.

A MIS PADRES

Adán Erasmo Fernández Rangel
Jovita Gabriela García Lechuga

Por su cariño, comprensión y paciencia.

A MIS HERMANOS

Jorge Adán

Liliana

y

Mariana Gabriela

Por quererme y apoyarme siempre.

Contenido

Proemio	1
Introducción	3
1. Importancia de las Fronteras de Grano	5
1.1 Introducción	5
1.1.1 Metales	5
1.1.2 Dislocaciones y otras imperfecciones de metales y sólidos	7
1.2 Conceptos Cristalográficos	10
1.3 Fronteras de Grano	13
1.3.1 Importancia de estudiar Fronteras de Grano	16
1.4 Modelos de la Frontera de Grano	17
1.4.1 Modelo de la estructura amorfa	17
1.4.2 Modelo de islas	18
1.4.3 Modelo de Dislocaciones	18
1.4.4 Modelo de Sitios de Coincidencia	20
1.4.5 Modelo de la "O-Lattice"	23
1.4.6 Modelo de la Unidad Estructural	24
1.4.7 Modelo Generalizado de Sitios de Coincidencia	25
1.5 Potencial	28
2. Simulación de Fronteras de Grano por Montecarlo	31
2.1 Simulación	31
2.1.1 Definición	31
2.1.2 Técnicas de Simulación	32
2.1.3 Estática Molecular	32
2.1.4 Dinámica Molecular	35
2.2 Método de Montecarlo	40
2.2.1 Origen del Método	40
2.2.2 Principales componentes	41
2.2.3 Aplicación del método	42

2.2.4 Ejemplo del método	43
2.2.5 Problemas que permiten resolver el método de Montecarlo	44
3. Resultados	47
3.1 Programa Montecarlo	47
3.1.1 Características de Hardware	47
3.1.2 Validación del programa Montecarlo	48
3.1.3 Determinación de parámetros para Fronteras de Grano en el programa Montecarlo	52
3.1.4 Análisis Estadístico	55
3.2 Cálculos de energía	57
3.2.1 Resultados de la serie de fronteras FCC{110} de inclinación 0 a 180°	57
3.2.2 Cálculos de la serie de Fronteras FCC[100] de rotación de 0 a 45°	61
3.2.3 Cálculos de energía para la serie de Fronteras FCC[100] de inclinación de 0 a 90°	66
3.2.4 Resultados de la serie de Fronteras FCC{110} de rotación de 0 a 180°	69
3.2.5 Resultados de la serie de Fronteras FCC{111} de rotación de 0 a 60°	72
3.2.6 Unidades Estructurales	75
4. Conclusiones	81
Anexo	88
Referencias Bibliográficas	97

PROEMIO

La presente tesis consta de una introducción y cuatro capítulos que a continuación se explican brevemente.

En el capítulo 1 se da un marco general sobre la importancia del estudio de estructuras de fronteras de grano; así como los diferentes modelos existentes para generar fronteras de grano.

En el capítulo 2 se dará una explicación acerca del método de montecarlo, y se hace una comparación de los diferentes métodos existentes para encontrar mínimos en una función.

En el capítulo 3 se analizarán los resultados obtenidos por el método de montecarlo y se hace una comparación con los resultados experimentales reportados.

En el capítulo 4 se discuten los resultados obtenidos mediante el programa utilizando el método de montecarlo y se dan las conclusiones del presente trabajo.

Anexo 1 se explica el programa montecarlo escrito en lenguaje C para estaciones de trabajo bajo plataforma Unix.

INTRODUCCION

Durante muchos años se han tratado de entender las características de los metales en su forma policristalina debido a sus implicaciones tecnológicas, por sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, es por esta razón que en el presente trabajo se estudian las propiedades de las Fronteras de Grano, realizándose cálculos de energía por medio del método de Montecarlo.

En muestras policristalinas son tres los mecanismos de los fenómenos que ocurren durante el proceso de termofluencia (deformación a alta temperatura) la generación y movimiento de dislocaciones cristalinas, la difusión de átomos en el interior de los granos y en las fronteras de grano y el deslizamiento y migración de la frontera.

Esto ha llevado a investigar los procesos que ocurren en los cristales individuales a aquellos que ocurren en la unión de estos con sus vecinos, a estas regiones se les conoce como Fronteras de Grano.

Para poder realizar un estudio completo de estos mecanismos es necesario primeramente tener un modelo que explique las características de las fronteras de grano, el presente trabajo tiene como objetivo, mediante un modelo propuesto, realizar cálculos energéticos de Fronteras de Grano.

Las Fronteras de grano se clasifican de la siguiente forma:

- De acuerdo a la orientación relativa de los granos que la forman: Fronteras de Bajo Angulo y Fronteras de Alto Angulo.
- De acuerdo a la orientación relativa entre los dos cristales: Fronteras de Inclinación (TILT) y Fronteras de Rotación (TWIST).

En el presente trabajo se realizan cálculos de Fronteras de Grano de acuerdo a la orientación relativa entre dos cristales; es decir, se realizan cálculos de Fronteras de Grano de Inclinación (tilt) y fronteras de Grano de Rotación (twist) en sus orientaciones preferenciales.

Existen evidencias que indican que las propiedades de la frontera varían de acuerdo a la orientación relativa de los granos que la forman, para explicar estas diferencias se han propuesto algunos modelos.

Los modelos propuestos a lo largo del tiempo:

- Modelo de la estructura amorfa propuesto por Brillouin y Quincke
- Modelo de Islas propuesto por Mott y Ke
- Modelo de dislocaciones propuesto por Bragg y Burges
- Modelo de sitios de coincidencia propuesto por Dunn, Ranganathan, Bollmann y Frank
- Modelo de la O-Lattice propuesto por Bollmann
- Modelo de la Unidad Estructural

Los modelos mencionados anteriormente sólo dan algunas características de las fronteras conocidas como "especiales".

En el presente trabajo se explica el modelo propuesto por el Departamento de Materia Condensada del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México denominado Modelo Generalizado de Sitios de Coincidencia.

Con el modelo propuesto se generan las Fronteras de Grano y mediante un programa escrito en Lenguaje C para estaciones de trabajo en plataformas de sistemas Unix se hace el cálculo de energía para hacer el análisis de las fronteras generadas por el modelo Generalizado de Sitios de Coincidencia.

Se realizan cálculos de energía en Fronteras de Grano de inclinación y rotación en orientaciones preferenciales, logrando reproducir los resultados experimentales existentes y predecir la energía de fronteras aún no estudiadas.

CAPITULO I

IMPORTANCIA DE LAS FRONTERAS DE GRANO

1.1 Introducción

En este capítulo se analizará la estructura atómica de las fronteras de grano en metales. Este problema ha sido estudiado desde hace muchos años por sus evidentes implicaciones tecnológicas; es bien sabido que numerosas propiedades físicas (mecánicas, eléctricas y ópticas) y químicas de los materiales dependen de la estructura de las fronteras de grano. Sin embargo, el avance en esta área se ha visto "estancado" debido, en parte, a la ausencia de herramientas matemáticas y geométricas adecuadas, pero fundamentalmente a la carencia de un buen modelo físico de las fronteras que permita relacionar estructura con propiedades y así permitir el diseño de materiales con propiedades ad hoc.

En el grupo del Departamento de Materia Condensada del Instituto de Física de la UNAM, mediante herramientas emparentadas con las utilizadas en el estudio de los cuasicristales, se ha desarrollado un modelo capaz de describir en detalle la estructura de todas las fronteras de grano y no sólo de aquellas conocidas como "especiales", como se ha hecho hasta la fecha.

1.1.1 Metales

En un sólido, los átomos están fuertemente unidos y mantenidos en posiciones más o menos fijas por fuerzas de origen electromagnético,

que son del mismo orden de magnitud que las involucradas en las uniones moleculares. En consecuencia el volumen de un sólido permanece esencialmente constante en tanto las condiciones físicas tales como presión y temperatura no experimenten cambios apreciables. Los sólidos se resisten tanto a la variación del volumen, como de forma; se resisten a cualquier deformación. Se deberá efectuar un trabajo incluso cuando se quiera variar solamente la forma del sólido, sin variar el volumen. Se puede decir que la energía interna del cuerpo depende no sólo del volumen, sino también de la forma.

El ordenamiento regular de los átomos o grupos de átomos es una de las características más importantes en los sólidos, esto es, la estructura de los sólidos presenta una regularidad o periodicidad constituyendo lo que se denomina red cristalina [1].

Los metales son sólidos de gran importancia práctica y teórica, son elementos que tienen energías de ionización relativamente pequeñas y cuyos átomos sólo tienen unos pocos electrones débilmente ligados en sus capas incompletas más externas. Estos electrones externos débilmente ligados son fácilmente puestos en libertad usando la energía que se libera en el momento de formarse el cristal. De este modo, los metales tienen una red regular compuesta de los iones positivos esféricamente simétricos que se forman cuando los electrones más externos quedan en libertad. Dentro de esta estructura hay un "gas" electrónico formado por los electrones liberados y que son los responsables de la unión. Estos electrones se mueven más o menos libremente por la red cristalina y por lo tanto no están localizados.

Los sólidos metálicos tienen excelente conductividad térmica y eléctrica, de lo cual son responsables los electrones libres; la razón es que éstos absorben fácilmente energía de la radiación electromagnética o de las vibraciones de la red -por más pequeñas que sean- aumentando así sus respectivas energías cinéticas y su movilidad. Por esta misma razón los metales son también opacos ya que los electrones libres pueden absorber fotones en la región visible y ser excitados hasta uno de los muchos estados cuánticos cercanos disponibles. Los electrones libres son también responsables en gran medida de otras características de los metales tales como su alto coeficiente de reflexión para las ondas electromagnéticas, especialmente en las regiones de radiofrecuencia e infrarroja.

1.1.2 Dislocaciones y otras imperfecciones de metales sólidos

Las alteraciones de la estructura cristalina ideal son defectos de los cristales[2], el tipo más simple de defecto o alteración (que se pueden denominar puntual) se muestra en la *figura 1.1.1* algunas de las imperfecciones típicas. En (a) tenemos una vacante dejada por un átomo que falta, mientras que en (b) tenemos una impureza sustitucional reemplazando un átomo de la red. En (c) y (d) se muestran imperfecciones debidas a un átomo intersticial, ya sea del mismo tipo o de una impureza. Finalmente en (e) se muestra la dislocación de borde, que se podría ver como si desde el tope de la red hubiese empujado una capa extra de átomos hasta medio camino. Las imperfecciones de la red tienen un efecto muy importante en las propiedades eléctricas, elásticas y ópticas de los sólidos.

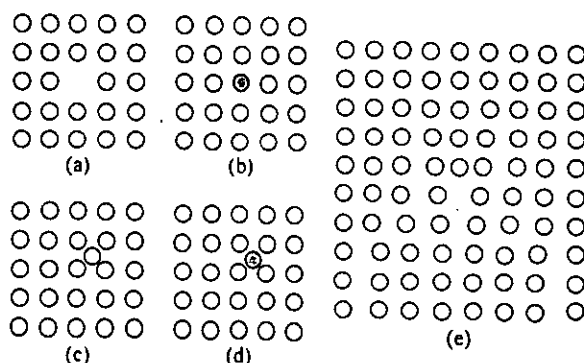


Figura 1.1.1 Imperfecciones en cristales

No obstante en las propiedades mecánicas de los sólidos tiene mayor importancia otra clase de defectos, que se pueden denominar lineales, ya que la alteración de la regularidad de la estructura de la red cristalina se concentra alrededor de líneas. Estos defectos se denominan dislocaciones. Las dislocaciones son defectos reticulares en cristales que se pueden comprender en función de un deslizamiento interno parcial. Existen dos tipos básicos de estructuras con dislocación, las del tipo de borde y las de tipo de tornillo.

La dislocación tipo borde se puede considerar como un defecto de la red originado por haber en ella un semiplano cristalino de más entre

dos planos (caras o capas de átomos) "regulares". La línea de dislocación, que en el caso considerado se denomina línea de dislocación de borde, es una recta perpendicular al plano de dibujo, señalada en el mismo con el signo \perp ; la capa de átomos "de más" se halla situada sobre este signo. Esta dislocación se puede considerar también como resultado del deslizamiento de la parte superior del cristal, representado esquemáticamente en la *figura 1.1.2*, en la magnitud de una distancia interatómica. La dislocación de borde, la dirección del deslizamiento es perpendicular a la línea de dislocación.

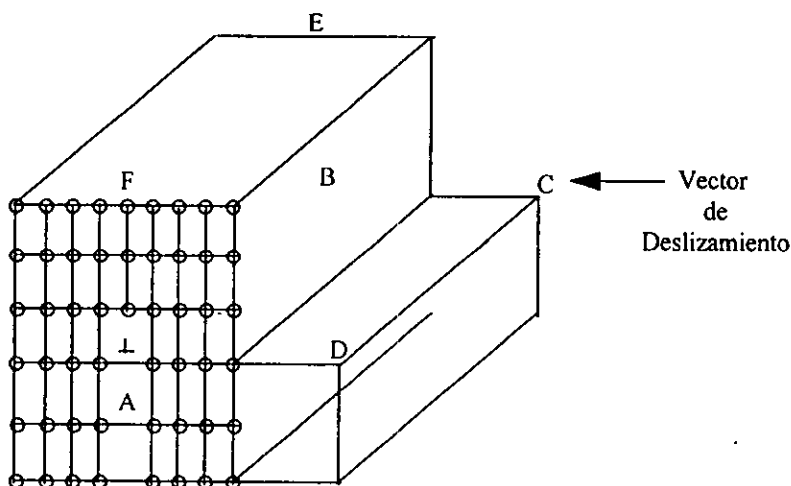


Figura 1.1.2 dislocación tipo borde

La dislocación tipo tornillo se puede observar en la *figura 1.1.3*. En esta estructura con dislocación, el deslizamiento se ha desarrollado paralelamente a la línea de dislocación, que es normal a la superficie superior del cristal, más que perpendicular a la línea de dislocación como sucede en el caso de la dislocación tipo borde.

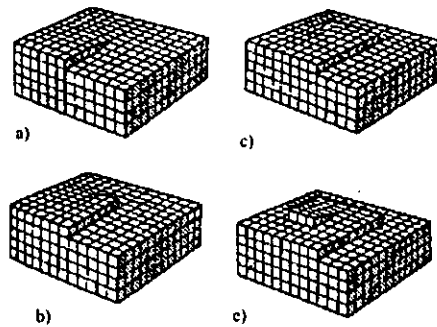


Figura 1.1.3 dislocación tipo tornillo

Los materiales sólidos de acuerdo a sus características se pueden dividir en amorfos y cristalinos (*figura 1.1.4*).

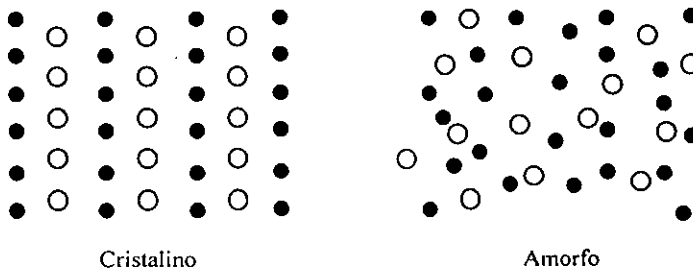


Figura 1.1.4 Materiales sólidos amorfos y cristalinos

Sólidos Amorfos. Entre las sustancias amorfas, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí pero poseen poca o ninguna regularidad o periodicidad geométrica, en la forma en que los átomos están dispuestos o acomodados en el espacio. Estas sustancias son casi siempre viscoelásticas y se pueden considerar como líquidos sobreenfriados.

Sólidos Cristalinos. Por otro lado, las sustancias cristalinas se caracterizan por una periodicidad perfecta (o casi perfecta) en su estructura atómica; esta regularidad de estructura proporciona un cuadro conceptual muy simple de un cristal y facilita la tarea de

comprender y calcular sus propiedades físicas. Por esta razón, los sólidos cristalinos se comprenden mejor físicamente que los sólidos y líquidos amorfos.

Las muestras macroscópicas de sólidos cristalinos tales como metales, cerámicas sales iónicas, etc. no siempre se componen de un sólo cristal, sino que a menudo están formados por un conjunto o conglomerado de pequeñas unidades de cristal -cada una con diferente orientación de cristal llamadas "granos"- separadas entre sí por "Fronteras de Grano" [3].

1.2 Conceptos Cristalográficos

En la *figura 1.1.5* se describe la estructura reticular de un cristal bidimensional que se utilizará como ejemplo para explicar ciertos conceptos cristalográficos fundamentales.

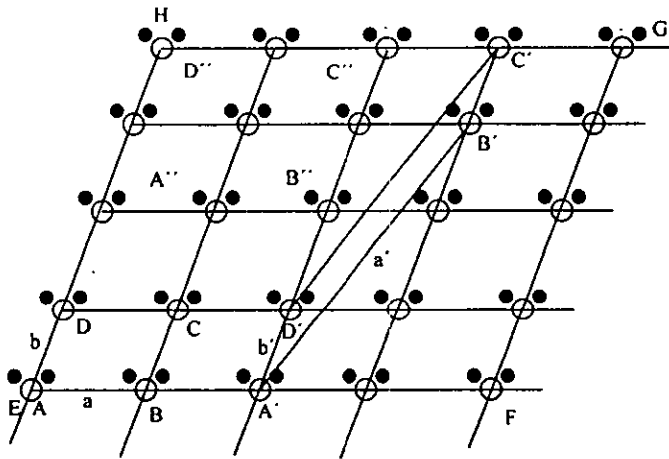


Figura 1.2.0 Celda unitaria

En relación con la *figura 1.2.0*, se puede seleccionar el paralelogramo ABCD como una celda unitaria de dicha estructura reticular o red, la cual está determinada por los vectores base a y b . Todas las traslaciones del paralelogramo ABCD mediante múltiplos

enteros de los vectores a y b a lo largo de las direcciones a y b , darán como resultado su traslación a una región del cristal exactamente igual a la original. Así pues, todo el cristal se puede reproducir sencillamente si se reproduce la superficie ABCD que se traslada sobre las direcciones a y b mediante todas las combinaciones posibles de múltiplos de los vectores base a y b . En otras palabras, cada punto de la red del cristal se puede describir por medio de un vector r tal que

$$r=ha+kb$$

donde h y k son enteros. Evidentemente, este procedimiento se puede ampliar con suma facilidad para determinar celdas unitarias y vectores base a redes cristalinas. Por lo tanto se puede llegar a las siguientes definiciones:

- Celda unitaria: una región del cristal definida por tres vectores a , b y c , que al trasladarse por medio de cualquier múltiplo entero de dichos vectores se reproduce una región similar del cristal.
- Vector base: conjunto de vectores linealmente independientes a , b y c , que se pueden usar para definir una celda unitaria.
- Celda unitaria primitiva: la celda unitaria más pequeña (en volumen) que se puede definir en una red dada.
- Vectores bases primitivos: conjunto de vectores linealmente independientes que definen una celda unitaria primitiva.

Se puede advertir que la celda unitaria se puede definir de varias maneras, por ejemplo A'B 'C 'D ' y A" B" C " D" son otras posibilidades que describen la celda unitaria ilustrada en la *figura 1.2.0*. Estas tres celdas unitarias son de tipo primitivo para esta red y, por ende, existe una ambigüedad correspondiente en la selección de un conjunto de vectores base primitivos. Cualquiera de los vectores (a,b) o (a',b') podría servir de igual manera. La celda de mayor tamaño EFGH de la misma figura es un ejemplo de una celda unitaria que no es primitiva.

Existen 14 formas de acomodar los puntos en las redes cristalinas, de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan

exactamente el mismo medio circundante. Estas estructuras reticulares, conocidas como redes de Bravais se ilustran en la *figura 1.2.1*. En el caso de una de estas redes, un observador que ve el cristal desde uno de los puntos de la red, vería exactamente la misma disposición o arreglo de los puntos circundantes de la red, sea cual fuere el punto que haya seleccionado para observar. A primera vista, podría parecer que puede existir otra red de Bravais, por ejemplo, en las 14 redes de Bravais no se incluye un arreglo tetragonal centrado en la cara. La razón de ello es que esta estructura tetragonal centrada en la cara equivale a una red tetragonal centrada en el cuerpo, en la que el lado de la base de la celda unitaria es $1/\sqrt{2}$ veces su valor correspondiente a la disposición centrada en la cara. Estas 14 redes se pueden agrupar en siete sistemas cristalinos, cada uno de los cuales tiene en común ciertos elementos de simetría característicos. Los elementos de simetría que se han escogido para especificar estos siete sistemas son los siguientes:

- Eje de rotación de orden n : la rotación alrededor de un eje de este tipo a un ángulo $2\pi/n$ radianes no produce ningún cambio en la estructura reticular. En este caso, n puede tener los valores de 1,2,3,4 y 6. La simetría rotacional de 5 veces en una red cristalina es imposible.
- Plano de simetría: una mitad del cristal reflejada en un plano semejante que pasa por un punto de la red, reproduce la otra mitad.
- Centro de inversión: un punto de la red alrededor del cual la operación $r \rightarrow -r$ (en donde r es un vector a cualquier otro punto de la red) deja a la estructura reticular sin sufrir cambio alguno.
- Eje de rotación-inversión: La rotación alrededor de este eje a $2\pi/n$ radianes ($n=1,2,3,4$ y 6) seguida de una inversión alrededor de un punto de la red por el que pasa el eje de rotación, no produce ningún cambio en la red.

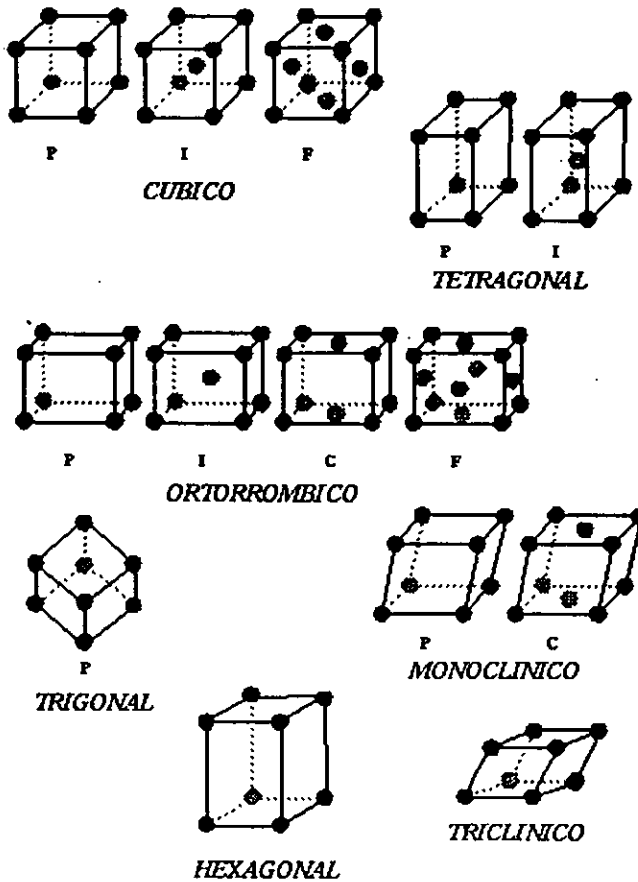


Figura 1.2.1 Redes de Bravais

1.3 Fronteras de Grano

Los materiales, y el estudio de sus propiedades físicas (mecánicas, eléctricas y ópticas) y químicas nos han conducido de los procesos que ocurren en los cristales individuales a aquellos que

ocurren en la unión de estos con sus vecinos. Estas regiones se conocen como Fronteras de Granos, que se consideran como *regiones definidas de rupturas y dislocaciones reticulares*.

Recientemente, el interés en la estructura de la Frontera de Grano[4] se ha centrado sobre las fronteras "especiales", que a partir de datos experimentales (energía, y movilidad diferentes de aquellas fronteras más "generales" o "aleatorias") se infiere que tiene una estructura periódica con "celda unitaria" de pocos angstroms de dimensión. Se tratará de determinar un criterio de especialidad en las fronteras.

Aunque la estructura cristalina y sus imperfecciones han sido estudiadas y detalladas por mucho tiempo, la estructura atómica de la frontera de grano y sus propiedades aún no han sido entendidas.

Las fronteras de grano son regiones de desajuste entre los cristales y de acuerdo a la magnitud de la desorientación relativa de los granos que las forman se clasifican en Fronteras de Bajo Angulo y Fronteras de Alto Angulo. (*Figura 1.3.1*)

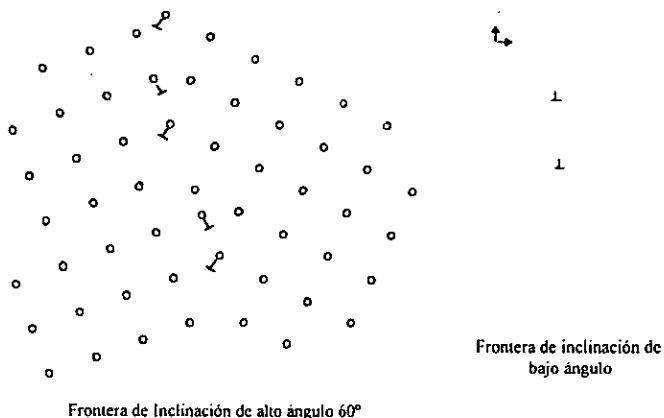


Figura 1.3.1 Fronteras de Bajo y Alto Angulo

La frontera de alto ángulo representa la región de desajuste entre las dos redes cristalinas y a medida que la diferencia de orientación entre los granos decrece, el estado de orden en la frontera se incrementa. Para el caso límite tenemos una frontera de grano de

bajo ángulo, donde la diferencia de orientación se ajusta mediante un arreglo de dislocaciones.

Ahora bien, la desorientación relativa entre los dos cristales se puede obtener al girar ambos alrededor de un eje. Por la manera de girar los cristales, la frontera se clasifica en Frontera de Inclinación (TILT) y Frontera de Rotación (TWIST).

TILT es la frontera de inclinación que se forma al girar un cristal respecto al otro alrededor de un eje que se encuentra en el plano de la frontera (*figura 1.3.2*).

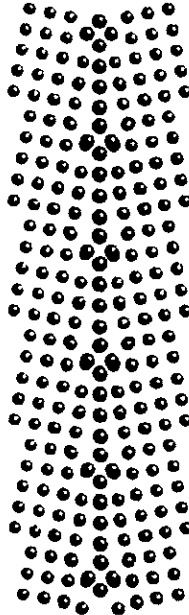


Figura 1.3.2 Fronteras tipo Tilt

TWIST es la frontera de rotación que se obtiene al girar estos cristales alrededor de un eje que es perpendicular a dicho plano (*figura 1.3.3*).

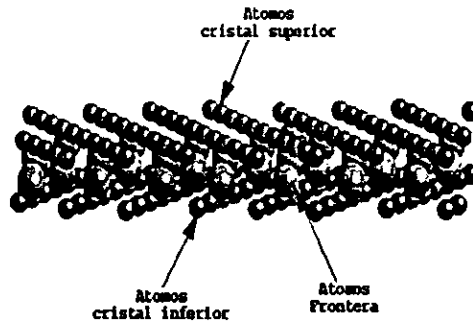


Figura 1.3.3 Fronteras tipo Twist

En la frontera de grano se observan los siguiente fenómenos:

- Migración. Se define como el movimiento de la frontera en la dirección normal a su plano tangente y que ocurre por la transferencia de átomos de un cristal a otro.
- Segregación, o precipitación de átomos de impurezas en la región de la frontera como una forma de reducir la energía libre del sistema.
- Deslizamiento, que es la traslación relativa de los cristales en el plano de la frontera debido al movimiento de dislocaciones en esta.

1.3.1 Importancia de estudiar Fronteras de Grano

Las fronteras de grano juegan un papel importante en la resistencia de los materiales al actuar como obstáculos para el deslizamiento de dislocaciones, ocasionando un apilamiento de éstas contra las fronteras. Estos apilamientos deben producir una concentración de esfuerzos en el siguiente grano (fuerza imagen), que varía con el número de dislocaciones apiladas y la magnitud del esfuerzo aplicado. De esta manera, en materiales de granos gruesos, la multiplicación del esfuerzo en el grano siguiente debe ser mucho mayor que en materiales de grano fino por lo que se necesita un mayor esfuerzo aplicado para ocasionar que la deformación pase a través de la frontera que en el caso de grano grueso.

El objetivo de estudiar Fronteras de Grano es comprender la naturaleza de éstas y señalar las principales formas en que pueden influir en las propiedades físicas de las muestras cristalinas macroscópicas.

Las fronteras de grano forman sitios apropiados para la nucleación heterogénea, ya que cualquier imperfección local en el cristal produce deformaciones cristalinas en su vecindad, tales que la energía requerida para la transición a una nueva configuración es minimizada por la energía de deformación en el sitio de la imperfección.

Existen numeroso modelos que se han empleado para el estudio de fronteras de grano a continuación se explican los más utilizados.

1.4 Modelos de la Frontera de Grano

Existen evidencias que indican que las propiedades de la frontera varían de acuerdo a la orientación relativa de los granos que la forman, para explicar estas diferencias se han propuesto algunos modelos. A continuación se dará una breve explicación de algunos de los modelos usados para explicar las fronteras geoméricamente y explicar sus propiedades. Pondremos mayor énfasis en el modelo generado en el IFUNAM el modelo generalizado de coincidencia.

1.4.1 Modelo de la estructura amorfa

El modelo de la estructura amorfa para describir a la frontera de grano fue sugerida por Brillouin[5] y Quincke[6] y lo trabajaron en detalle Rosenhain y Ewen. En este modelo la frontera es considerada como un líquido sobreenfriado ya que, mientras es muy duro y frágil a bajas temperaturas, a altas temperaturas es blando y viscoso. Por medio de este modelo el deslizamiento de la frontera, observada a altas temperaturas, y la fragilidad a bajas temperaturas puede ser explicadas. Sin embargo hay varias razones para eliminar esta hipótesis las cuales se basan en las propiedades termodinámicas de la frontera. Si una frontera de grano fuese amorfa tendría la misma energía libre que el cristal en el punto de fusión, pero la evidencia

experimental[8] sugiere que la energía libre de la frontera no varía tan rápidamente con la temperatura. Si la estructura de la frontera es amorfa, todas las fronteras deben tener las mismas propiedades, pero los experimentos indican que dependen de las relaciones de orientación de las fronteras.

1.4.2 Modelo de islas

El modelo de islas está basado en la superposición de que una frontera consiste de islas donde el arreglo de átomos es bueno, separado por regiones de arreglo pobre. Este modelo fue propuesto por Mott[9] y ligeramente modificado por Ke[10].

El modelo fue propuesto para explicar los altos valores de la entropía durante la migración de la frontera de grano obtenida de los resultados experimentales. Se postuló que la migración de la frontera ocurre por el desorden de los átomos cerca de la región de pobre arreglo y que el mismo número de átomos "cristalizan" en otro cristal.

Gifkins[11] desarrolló el concepto de modelo de islas, en el cual la frontera de grano consiste de islas de buen arreglo separadas por canales donde el ajuste es pobre.

1.4.2 Modelo de dislocaciones

La deformación plástica fue estudiada durante la década de los 30's lo que contribuyó a la formulación de la teoría de las dislocaciones para explicar la estructura de frontera de grano.

El modelo de dislocaciones para fronteras de bajo ángulo fue propuesto por Bragg y Burges quienes demostraron que una cadena de dislocaciones pueden producir un cambio de orientación del cristal a través del plano de la cadena[12] y [13].

La *figura 1.4.3.1 a)* muestra un bicristal que tiene un eje común y su diferencia en orientación es definida por la rotación relativa θ alrededor de su eje común. En la *figura 1.4.3.1 b)* los dos granos han sido unidos para formar un bicristal en donde el desajuste es acomodado por medio de dislocaciones de borde. A partir de esta figura se deduce que el espaciado D entre las dislocaciones esta dado por

$$D = b/\theta$$

para θ pequeño, de ahí el nombre de estas fronteras.

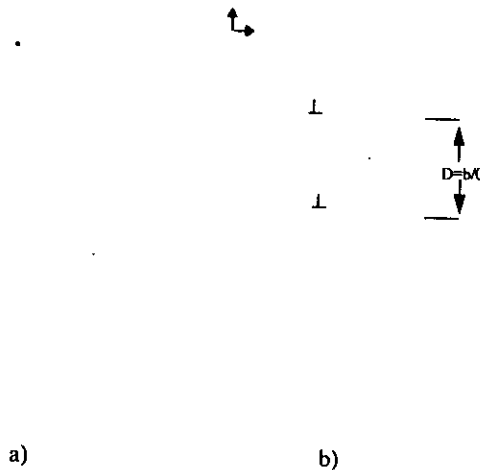


Figura 1.4.3.1 Modelo de dislocaciones

El modelo de dislocaciones, que fue inicialmente desarrollado para fronteras de bajo ángulo, puede extenderse sobre una base puramente geométrica a las fronteras de alto ángulo. El modelo de Read-Schockley[14] está basado en la consideración de que como la energía de una frontera de bajo ángulo es relativamente baja si el espaciado entre dislocaciones es uniforme, si se supone que el espaciado es uniforme en una frontera de grano de alto ángulo para las dislocaciones entonces su energía es relativamente baja. Un espaciado entre dislocaciones es uniforme en una frontera de alto ángulo si este espaciado es un número entero de planos de la red que terminan en la frontera.

El hecho de que varias propiedades de la frontera (difusión, segregación, y migración) derivados en este modelo no concuerden con los resultados experimentales se debe a que no se toma en cuenta que en la mayoría de las fronteras la ley de Hooke no es válida.

El modelo de Peierls[15] considera a la frontera como una región formada de dislocaciones parciales con lo que es posible explicar las diferentes separaciones de equilibrio entre las dislocaciones individuales y las dislocaciones que forman a la frontera de alto ángulo.

1.4.4 Modelo de sitios de coincidencia

Este modelo fue elaborado por Dunn[16], Ranganathan[17], Bollmann[18] y Frank[19]. La *figura 1.4.4.1* muestra un ejemplo de red de coincidencia. Tenemos dos cristales cúbicos, marcados por los símbolos + y o, sobrepuestos inicialmente tal que coincidan los puntos de ambos. Los dos cristales son girados uno con respecto al otro por 36.9° alrededor de un eje normal a el papel que pasa por el centro. Los puntos marcado con o ocupan sitios de la red donde ambas redes coinciden después de rotar. Estos "sitios de coincidencia" comprenden una nueva red tridimensional con una celda unitaria más grande que la de los dos cristales.

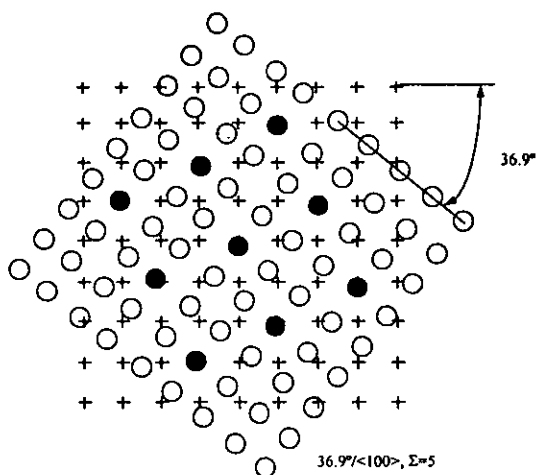


Figura 1.4.4.1 Red de coincidencia

Sólo para ángulos específicos de rotación se obtienen altas densidades de sitios de coincidencia mientras que para otros existen pequeños números de sitios de coincidencia.

Un bicristal real puede ser dibujado introduciendo un plano de frontera en la red de sitios de coincidencia y permitiendo que los átomos ocupen los sitios de coincidencia del primer cristal de un lado de la frontera y los sitios del segundo cristal en el otro lado de la frontera. Para caracterizar una red de coincidencia, al igual que cualquier red, es necesario especificar una red de Bravais, las dimensiones a'b'c' de su celda unitaria y sus mutuas inclinaciones. Sin embargo, debido a la naturaleza especial de su red puntual, se usa el parámetro Σ que se define como "la razón del número total de sitios de una celda unidad de la superestructura asociada con cada red de sitios de coincidencia a el número de sitios de coincidencia". Friedel[20] demostró que tiene valores impares en el sistema cúbico, siendo el valor más bajo ($\Sigma=1$) el caso de un cristal y el valor $\Sigma=3$ un sistema de coincidencia muy importante: el twin(gemelo).

Ranganathan reportó un método para generar sitios de coincidencia que podemos resumir de la siguiente forma: sea R la razón axial de la celda unidad en el plano (hkl) restringida a valores racionales, entonces el ángulo de rotación es:

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left[\frac{y}{x} * R \right]$$

y la razón de área es

$$\Sigma = x^2 + (R^2 y^2)$$

donde x y y son enteros y $R = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$

A partir de la discusión presentada se deduce que la red de coincidencia es una construcción puramente geométrica y que requiere únicamente dos cristales sobrepuestos que tienen sitios de la red comunes y, entonces, la red de coincidencia no requiere una frontera de grano entre las dos redes. Basado en el concepto de sitios de coincidencia y en el modelo de dislocaciones, Brandon[21] propuso un modelo detallado para la estructura de una frontera de alto ángulo. Las ideas básicas del modelo se pueden entender considerando los siguiente casos límites:

1. Cuando los dos cristales tienen una relación de orientación de coincidencia y cuando la frontera puede tener cualquier inclinación, se propuso que la frontera se encuentra en el plano de alta densidad de sitios de coincidencia ya que con esto la frontera tendrá un pequeño espesor, un campo de esfuerzo de largo alcance despreciable y baja energía (AB o CD de la *figura 1.4.4.2 a*).
2. Si la frontera hace un ángulo con los planos densamente compactados de la red de coincidencia tenderá a hacer una estructura escalonada de tal forma que tendrá una área superficial máxima en los planos de alta densidad de sitios de coincidencia (BC *figura 1.4.4.2 a*).
3. Si suponemos que la frontera cae en un plano de alta compacidad de la red de coincidencia pero las relaciones de orientación de los dos granos se desvía ligeramente de la relación de coincidencia ideal entonces se describirá como una cadena de dislocaciones sobreimpuestas en la frontera de coincidencia ideal (*figura 1.4.4.2 b*). La existencia de tales cadenas de dislocaciones en la frontera de grano han sido confirmadas por Schober y Balluffi[22] usando Microscopía electrónica.

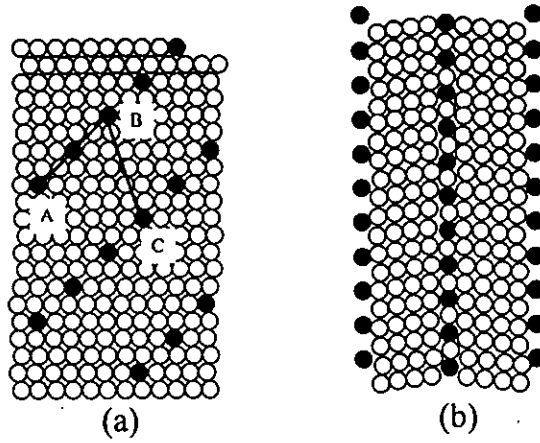


Figura 1.4.4.2 Modelo de sitios de coincidencia esfuerzos de corto alcance

1.4.5 Modelo de la "O-Lattice"

No hay otros modelos de la estructura de la frontera de grano de alto ángulo que tengan el rigor cristalográfico de la teoría de coincidencia excepto para el modelo de la O-Lattice que Bollmann desarrolló en 1967. El modelo tiene como principio el siguiente fundamento cristalográfico: Se consideran las coordenadas de un punto arbitrario dentro del cristal, Por ejemplo si las coordenadas son (12.138, 7.243, -4.421), designamos como coordenadas externas a los enteros (12, 7, -4) y como coordenadas internas (138, 243, 421). Entonces, las coordenadas internas designan las posiciones del punto dentro de la celda unitaria y las coordenadas externas designan la posición de la celda unidad. Un bicristal puede construirse a partir de un estado inicial considerando dos redes sobrepuestas A y B *figura 1.4.5.1*. Para todo punto de la red M_B y B, su vecino más cercano de M_A en la Red A debe ser determinada. Analíticamente, una transformación lineal T que transfiera la red A a la B es escogida de tal forma que, en la vecindad del origen común O, el vecino más cercano de M_B es su original M_A . Cuando A y B son redes de traslación, cuya propiedad es que si formamos el conjunto de todos los vectores de diferencia posibles entre puntos arbitrarios de una red y los trasladamos a que comiencen de un origen común, sus puntos de nuevo formarán la red original. Ha sido mostrado que hay muchos puntos O', análogos al origen O, alrededor del cual el vecino más cercano al punto de la red MB en la red A puede encontrarse.

En la *figura 1.4.5.1* se muestra la búsqueda de los vecinos más cercanos de M_B en la red A cercano al origen O. El vecino más cercano de M_{OB} es M_{OA} que se encuentra transformándolo por una rotación θ alrededor de O. Cuando M_B está más lejos del origen, su vecino está más cerca, M_{A^2} que se encuentra transformándolo por la misma rotación pero ahora alrededor de O'. O' es un punto de la O-Lattice. La O-Lattice la podemos definir como la red de todos los posibles orígenes de los cuales una red A puede ser producida a partir de una red B dada por una transformación lineal T. La O-Lattice puede consistir de puntos, líneas o planos los "elementos O" que consisten de "O-puntos".

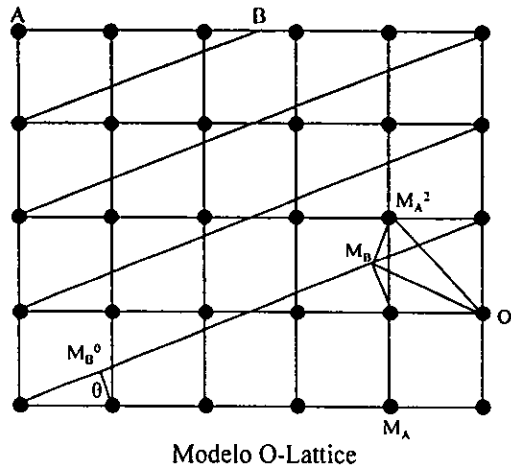


Figura 1.4.5.1 Modelo de la O-Lattice

Puede notarse que si un O-punto tiene todas sus coordenadas internas iguales a cero entonces es un punto de ambas redes y se tiene una red de coincidencia; por esta razón la O-Lattice es una generalización del concepto de modelo de coincidencia. Pero hasta ahora no se ha observado estructuras de metales que puedan ser interpretadas en términos de la O-Lattice.

1.4.6 Modelo de la Unidad Estructural

Los modelos para la frontera de grano hasta ahora discutidos están basados en consideraciones geométricas. Pero la estructura de una frontera no es gobernada por principios geométricos sino por el principio termodinámico de que la energía libre de un sistema es mínima. Esto puede ser más apropiado para discutir la estructura de la frontera de grano.

Supongamos, por lo tanto, que los átomos en las regiones de las fronteras de grano pueden ajustar sus posiciones para incrementar la fuerza de las fronteras el acomodamiento de cada cristal con el otro puede consistir de dos partes:

- a) La relajación local de los átomos individuales de la frontera hacia las posiciones que disminuyen la energía libre, y
- b) Una distorsión elástica de largo alcance de ambos cristales atrayendo más átomos a la frontera.

La única propiedad geométrica que queda inalterada durante la traslación de los dos cristales y la relajación de los átomos individuales es la periodicidad del arreglo atómico en la frontera. Por lo tanto, el criterio para las fronteras "especiales" es la periodicidad del arreglo de los átomos en la frontera sugiriendo que una estructura corta y periódica puede ser la condición geométrica para las fronteras "especiales".

1.4.7 Modelo Generalizado de Sitios de Coincidencia

Se han concentrado esfuerzos para encontrar un modelo aceptable para predecir la estructura atómica de fronteras de grano y no sólo de las "especiales", como hasta ahora lo han hecho los modelos que se explicaron anteriormente. Con el Modelo Generalizado de Coincidencia es posible determinar estas características, ya que los modelos geométricos que se han propuesto es sólo para definir las características para fronteras "especiales".

El Modelo Generalizado de Sitios de Coincidencia, no tiene el sentido estricto de coincidencia, este es reemplazado por sitios de "cuasi-coincidencia", que se definen como: Dos puntos son cuasi-coincidentes si uno se encuentra cercano al vecino de la otra red y son separados por no más de una distancia interatómica, el modelo no sigue los requerimientos estrictos de coincidencia, en este modelo se relaja la estructura para formar sitios de "cuasi coincidencia" en otras palabras, dadas dos redes, y tomando dos puntos, uno en cada red, estos son considerados "cuasi coincidentes", si ambos se encuentran en la intersección de su respectiva celda de Voronoi (Como celda de Voronoi se entiende aquella celda donde se encuentran los vecinos más cercanos). El modelo es definido también como un conjunto de puntos medios, o puntos promedios, entre pares "cuasi-coincidentes". El modelo es definido como el conjunto de puntos medios de la línea de segmentos unidos en pares cuasicoincidentes.

Siguiendo el modelo Generalizado de Sitios de Coincidencia, un bicristal se construye de la siguiente manera:

- a) Dos redes tomadas de manera arbitraria son puestas unidas con un origen común y una de ellas es rotada dada un eje, o en su defecto la red puede ser desplazada a través de un vector arbitrario.
- b) Una capa de la frontera con densidad cero (la densidad de la frontera es normalmente un espacio interplanar) es definido en el origen por conveniencia.
- c) Todos los puntos dentro de la frontera son reemplazados por el conjunto definido por el modelo.
- d) Todos los puntos de la red1 (red2) por encima (por debajo) de la frontera son removidos, dejando únicamente los puntos de la red2 (red1) que no han sido utilizados para producir un punto dentro de la frontera por el modelo.

A continuación se explica el fundamento matemático para una red cúbica. [22]

Considerense 2 redes arbitrarias en tres dimensiones L_1 y L_2 con un origen común, y $\{a_1, a_2, a_3\}$, $\{a_1^*, a_2^*, a_3^*\}$, $\{a_4, a_5, a_6\}$, $\{a_4^*, a_5^*, a_6^*\}$ son los vectores bases directos y recíprocos. Entonces para un punto arbitrario P , las ecuaciones:

$$N_1(P) = \sum_1^3 \text{Round}(P \cdot a_i^*) a_i \quad (1.1)$$

y

Round es una función donde se determina el número entero P

$$N_2(P) = \sum_4^6 \text{Round}(P \cdot a_i^*) a_i \quad (1.2)$$

definen un par de puntos $N_1 \in L_1$ y $N_2 \in L_2$.

Las ecuaciones 1.1 y 1.2 particionan el espacio dentro de la celda $\lambda_i(l_i) = \{P \in R^3 \mid N_i(P) = l_i\}$ con $l_1 \in L_1$ y $l_2 \in L_2$ cada uno contiene el conjunto de puntos cerrados a l_1 y l_2 . Si L_1 y L_2 son redes cúbicas, entonces el $\{\Lambda_i\}$ coincide con la red Voronoi de L_i .

Ahora consideramos el caso en el que un punto $P = l_1 \in L_1$ es un simple punto en la ecuación 1.2 y un punto $P = l_2 \in L_2$ en la ecuación 1.1. Si l_1 y l_2 están suficientemente cerca, entonces la celda asociada λ_i se traslapará, esto es l_i es un punto en L_i cercano a l_2 y viceversa. El modelo generalizado de sitios de coincidencia esta basado en la idea del punto medio entre l_1 y l_2 esto esta dado por:

$$Q(P) = \frac{N_1(P) + N_2(P)}{2} = \frac{\sum_1^3 \text{Round}(P \cdot a_i^*) a_i + \sum_4^6 \text{Round}(P \cdot a_i^*) a_i}{2} \quad (1.3)$$

De otra forma:

$$Q(P) = \frac{1}{2} \sum_1^6 \text{Round}(P \cdot a_i^*) a_i \quad (1.4)$$

este punto representa un punto de buen ajuste entre ambas redes. Tenemos $q_1 = \{Q(P) \mid P \in L_1\}$ y $q_2 = \{Q(P) \mid P \in L_2\}$, definimos el modelo generalizado de sitios de coincidencia como $G = q_1 \cap q_2$. Nota que para cada punto en G , el cual no necesariamente es periódico, tiene la propiedad de cerrar a los puntos l_1 y l_2 en reemplazo, en este sentido G se dice que tiene el mejor ajuste.

Una frontera física es construida por interpenetración de dos redes cristalinas escogiendo un plano de alta densidad de G y un plano de la frontera de grano y removiendo los átomos de L_1 y L_2 en cualquier lado de la frontera. Este procedimiento difiere de los comúnmente utilizados para determinar estructuras de frontera de grano a través de simulación computacional donde las orientaciones de cristales son unidos al plano de frontera, y el potencial determina las posiciones finales de los átomos. En este caso se determinan los átomos a la frontera de los dos cristales. Esta es una importante diferencia el modelo generalizado, no tendrá sitios atómicos en lugar de mal ajuste

(alto esfuerzo). En otras palabras, la densidad atómica de la frontera puede diferir de los planos vecinos de la red.

Con este modelo el cual permite la determinación a detalle de estructuras (incluyendo defectos lineales y vacancias) de algunas fronteras de grano dadas a una orientación en relación a los cristales.

El modelo será utilizado para realizar los cálculos de energía. El modelo tiene el mismo esqueleto matemático de cuasicristales el cual permite la descripción y caracterización de fronteras de grano en espacios de altas dimensiones.

1.5 Potencial

Los átomos de los distintos elementos pueden unirse entre sí formando moléculas. Tanto las fuerzas de interacción entre los átomos que acarrearán la formación de moléculas, como las que actúan en el propio átomo, tienen fundamentalmente origen eléctrico. Pero la formación de moléculas, lo mismo que la estructura de los átomos, pertenece a la categoría de los fenómenos cuánticos, que no se pueden explicar en la Mecánica clásica.

La energía potencial U de interacción de dos átomos se aproxima como una función de la distancia r entre los mismos (más exactamente, de la distancia entre los núcleos de los átomos). Esta función tiene un mínimo bastante profundo y marcado a cierto valor $r=r_0$. A distancias menores, la curva sube bruscamente; esta región corresponde a una fuerte repulsión de los átomos debido, principalmente, a las fuerzas de repulsión de Coulomb de los núcleos que se aproximan, mientras que a grandes distancias los átomos se atraen. La distancia r_0 corresponde a la posición mutua de equilibrio estable de los núcleos en la molécula. La profundidad U_0 del pozo de potencial caracteriza la solidez del enlace de los átomos en la molécula (estrictamente hablando, el valor exacto de la energía de enlace que habría que invertir para separar los átomos, se diferencia algo de U_0 debido a la energía de las oscilaciones de los núcleos).

Actualmente existen numerosos trabajos de simulación donde investigadores utilizan diferentes tipos de potenciales empíricos, esto es debido a que manejan diferentes materiales y otras ocasiones porque

sólo están probando diferentes potenciales pero no dicen por qué es mejor utilizar un potencial y no otro o porque es mejor uno y no otro.

La mayoría de los estudios de simulación computacional de defectos de redes y todos los estudios de fronteras de grano han empleado "potenciales empíricos". Estos están generalmente basados en una simple expresión analítica, la cual contiene uno o más parámetros de ajuste conforme a las observaciones experimentales.

La simplicidad y conveniencia de las expresiones facilita el tratamiento analítico de una variedad de problemas atómicos, mientras retiene las características generales del potencial de dos cuerpos.

El potencial utilizado para el cálculo de energías en el presente trabajo es el potencial de Bristowe²³ para Níquel (*figura 1.5.1*), es un potencial empírico con una distancia r_0 de 1.

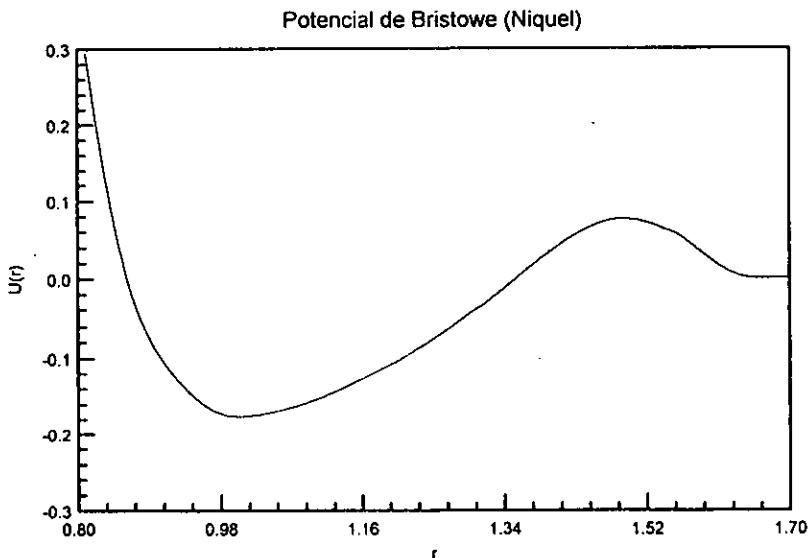


Figura 1.5.1 Potencial Bristowe para Níquel

CAPITULO 2

Simulación de Fronteras de Grano por Montecarlo

2.1 Simulación

2.1.1 Definición

La simulación numérica es un proceso diseñado para experimentar el comportamiento de cualquier sistema, se entiende como sistema una colección de componentes que interactúan entre sí como una unidad, para la consecución de un propósito explícito, o implícitamente definido[25]. La técnica de simulación es cada día más aceptada debido a que resulta más sencilla de comprender que un método analítico, ya que el uso de la computadora simplifica el tiempo requerido para cálculos aún tratándose del manejo de grandes volúmenes de información[26].

Un modelo de simulación describe el comportamiento de un sistema a través del tiempo en base a modelos matemáticos y lógicos, diseñados para tal fin. Se puede simular el comportamiento de sistemas económicos, sociales, administrativos, productivos, físicos, químicos, biológicos, etc. Los procesos de simulación se pueden realizar, excepcionalmente, en una computadora analógica, o con papel y lápiz; sin embargo, es más rápido y eficiente en una computadora digital, ya que de hacerlos manualmente resultaría un proceso demasiado laborioso[27].

2.1.2 Técnicas de Simulación.

Las técnicas de simulación atómica son simples en principio, pero son diversas y complicadas en la implementación a detalle. Existen dos tipos de cálculos para obtener el equilibrio de una estructura, la **Estática Molecular y la Dinámica Molecular**[28].

2.1.3 Estática Molecular

Los métodos de Estática Molecular buscan el equilibrio de una estructura a temperatura cero, los métodos más directos de hacer esto son por iteraciones cambiando las posiciones atómicas hasta encontrar así la mínima energía de la estructura.

Para la solución a estos problemas están los métodos conocidos como Gradiente Conjugado o el de Newton-Raphson. Para la implementación de estos algoritmos se debe considerar el tiempo de cómputo, la conveniencia del código y la memoria disponible.

Los métodos del Gradiente Conjugado y el de Newton son métodos para optimizar funciones de varias variables y tienen como común denominador el uso del gradiente.

Si una función $f(x)$ es continua y diferenciable, se define como el gradiente de $f(x)$, escrito $\nabla f(x)$, al siguiente vector de funciones:

$$\nabla f(x) = \begin{bmatrix} \frac{\delta f(x)}{\delta x_1} \\ \frac{\delta f(x)}{\delta x_2} \\ \vdots \\ \frac{\delta f(x)}{\delta x_n} \end{bmatrix}$$

Como el gradiente puede evaluarse para un valor determinado, del vector X , se denotará por $\nabla f(X^k)$, al valor del gradiente cuando el vector X toma el valor X^k , es decir,

$$X^k = (X_1^k, X_2^k, \dots, X_n^k)$$

Si $f(X)$ es continua y diferenciable se define como Hessiano de $f(x)$, escrito $H(X)$, a la siguiente matriz cuadrada:

$$H(X) = \begin{bmatrix} \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_1^2} & \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_1 \delta X_2} & \dots & \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_1 \delta X_n} \\ \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_2 \delta X_1} & \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_1^2} & \dots & \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_2 \delta X_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_n \delta X_1} & \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_n \delta X_2} & \dots & \frac{\delta^2 f(X)}{\delta X_n^2} \end{bmatrix}$$

Método del Gradiente Conjugado

Es un método determinístico que utiliza el gradiente para llegar al mínimo de la función, el método tiene la propiedad de ir calculando las direcciones en cada iteración, es decir, converge cambiando la

dirección en cada iteración, además de la longitud del paso para esa dirección.

El método necesita un punto inicial, así como también una dirección inicial como punto de partida. La ecuación recursiva de este método es la siguiente:

$$x^{i+1} = x^i + \alpha_i s^i$$

Donde:

$x^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ es el punto inicial

$s^0 = (s_1^0, s_2^0, \dots, s_n^0)$ es la dirección inicial

α es la longitud del paso en cada dirección

La función a optimizar es $g(x) = f(x^i + \alpha_i s_i)$

El vector de direcciones s^{i+1} debe ser conjugado al s^i , es decir, debe satisfacer la condición:

$$(s^{i+1})^T H(x^{i+1}) s^i = 0$$

donde $H(x^{i+1})$ es el Hessiano de $f(x)$ evaluado en x^{i+1} que se calculó anteriormente.

El método del Gradiente Conjugado, es uno de los más eficientes, puesto que por el cambio constante de direcciones, puede converger rápidamente al mínimo de la función. sin embargo, este método aparte de depender del punto de partida x^0 , también depende de una dirección inicial s^0 para que pueda converger al mínimo local.

Método de Newton

El método de Newton-Raphson es uno de los más utilizados, aunque no el más eficiente. Utiliza la siguiente ecuación recursiva.

$$x^{i+1} = x^i - H^{-1}(x^i) \nabla f(x^i)$$

para encontrar un mínimo local de la función $f(x)$, $H^{-1}(x^k)$ es la matriz inversa del hessiano de la función evaluado en el punto x^k , y $\nabla f(x^k)$ es el gradiente de la función, también evaluado en el punto x^k .

Se supone que la función $f(x)$ es continua y diferenciable, de tal suerte que cuando $\nabla f(x^{k+1})=0$ se habrá encontrado el mínimo de la función.

Este método tiene la limitación que para algunas funciones puede diverger a pesar de que el punto de partida este cercano a un mínimo. Además es necesario utilizar un método auxiliar para calcular el inverso de la matriz hessiana de la función y calcularla en cada iteración es regularmente muy costoso en tiempo de cómputo.

2.1.4 Dinámica Molecular

Los primeros estudios por medio Dinámica Molecular fueron realizados por Alder y Wainwright en 1957 para estudiar las propiedades del fluido de esferas duras. Posteriormente, Rahman, en 1964 y Verlet, en 1967, extendieron estos estudios a sistemas con potenciales de interacción continuos.

Los métodos de Dinámica Molecular para sistemas con potencial continuo radican en que es preciso resolver numéricamente las ecuaciones clásicas del movimiento de las partículas mediante técnicas de integración finita con intervalos de tiempo Δt del orden de 10^{-14} segundos.

En cuanto al número de partículas a tratar, existen en principio las mismas limitaciones que en potenciales discontinuos, acentuadas por la lentitud de las técnicas de integración en potenciales continuos. Respecto a las condiciones iniciales, los impulsos se toman de una distribución Maxwell a una T dada y las posiciones se eligen de modo que el factor de Boltzmann $\exp[-\beta U(r^N)]$ sea suficientemente grande para asegurar que el sistema esté en un estado probable de un ensamble en equilibrio. Las condiciones de contorno siguen siendo periódicas.

Ecuaciones de movimiento y métodos numéricos para integrarlas:

Ecuaciones del movimiento

Las ecuaciones de Newton-Euler para moléculas poliatómicas rígidas son las siguientes. Para los grados traslacionales de libertad se usan las ecuaciones de Newton aplicadas al centro de masa de la molécula i , de masa m y velocidad v_i ,

$$m\mathbf{v}_i = \mathbf{F}_i$$

donde v_i es la aceleración del centro de masa y F_i la suma de las fuerzas exteriores que actúan sobre la molécula i . Las ecuaciones de Euler para el movimiento rotacional de un cuerpo rígido no lineal son

$$I_{i1} \dot{w}_{ix} - w_{iy} w_{iz} (I_{i2} - I_{i3}) = N_{ix}$$

$$I_{i2} \dot{w}_{iy} - w_{iz} w_{ix} (I_{i3} - I_{i1}) = N_{iy}$$

$$I_{i3} \dot{w}_{iz} - w_{ix} w_{iy} (I_{i1} - I_{i2}) = N_{iz}$$

(2.1)

donde N_{ix}, N_{iy} , y N_{iz} son los momentos de las fuerzas; w_{ix}, w_{iy} , y w_{iz} , las velocidades angulares, e I_{ix}, I_{iy} , I_{iz} , los momentos principales de inercia. La relación entre velocidades angulares y derivadas de los ángulos de Euler, α, β, γ , se expresa del siguiente modo:

$$w_{ix} = \dot{\alpha}_i \sin\beta_i \sin\gamma_i + \dot{\beta}_i \cos\gamma_i$$

$$w_{iy} = \dot{\alpha}_i \sin\beta_i \cos\gamma_i + \dot{\beta}_i \sin\gamma_i$$

$$w_{iz} = \dot{\alpha}_i \cos\beta_i + \dot{\gamma}_i$$

(2.2)

Las ecuaciones 2.1 y 2.2 son las ecuaciones de movimiento de partículas rígidas con estructura.

El uso de los ángulos de Euler introduce una dificultad asociada al factor $\sin\theta^{-1}$ que tiende a ∞ cuando β tiende a 0 o a π . Las ecuaciones del movimiento rotacional tienen un comportamiento matemático correcto, porque todo el término que contiene a ese factor tiende a cero cuando β tiende a 0 o π , sin embargo, se introduce una inestabilidad numérica en el algoritmo empleado para resolver ecuaciones diferenciales. En moléculas lineales este problema ha sido resuelto por Cheung y Powles empleando ecuaciones vectoriales también para el movimiento angular, ya que los momentos de las fuerzas y las derivadas de la posición angular son siempre perpendiculares al eje de la molécula y, por tanto, se puede expresar el movimiento rotacional como ecuaciones diferenciales de primer orden respecto a la velocidad angular.

Algoritmos de integración numérica de las ecuaciones de movimiento

La existencia de un gran número de algoritmos para la integración numérica de las ecuaciones de movimiento nos indica que no hay ninguno absolutamente mejor que todos los demás. La elección de uno u otro método depende del tipo de problema, de la particular configuración de la computadora empleada, de las preferencias personales, etc. siendo los parámetros a tener en cuenta, el tiempo de ejecución y la capacidad de memoria empleada.

El objetivo de cualquier método de integración es, dado un punto en el espacio (ase Γ_{n+1} en el tiempo $t_{n+1}=t_n+\Delta t$. El punto Γ_{n+1} se calcula en serie de potencias de Δt , que se trunca en un término dado, por ejemplo, en $(\Delta t)^l$, donde l es el orden del método. El intervalo Δt debe elegirse de modo que el método de integración genere una solución que no diverja de la solución verdadera. La estabilidad de la solución se contrasta controlando la constancia de una constante del movimiento, generalmente la energía, lo cual no es, criterio suficiente y hay que recurrir a integrar en sentido inverso con Δt para reproducir el punto inicial, o, lo que es equivalente, ver si se llega al mismo punto usando un intervalo $\Delta t/2$.

Todos los algoritmos de integración usan los datos de la subrutina que calcula las interacciones entre pares (es decir, las fuerzas, o en general las derivadas del potencial respecto a las

variables del sistema). En el cálculo de esta subrutina se invierte el 95 por ciento del tiempo total de computación, debido fundamentalmente a que una partícula no guarda memoria de su posición relativa a las demás, a no ser que esta información se vaya almacenando en una tabla (métodos de tablas de celdillas, etc.). Si se tiene en cuenta, además, que en los algoritmos de integración de orden superior hay que pasar más de una vez por la subrutina de fuerzas en cada paso de integración, se comprende fácilmente que los esfuerzos se hayan orientado hacia construir algoritmos simples y emplear técnicas de ahorro de tiempo. Los algoritmos más simples no son, autoiniciadores, es decir, no son capaces de generar el punto en el espacio fase Γ_n sin conocer algún punto anterior.

Algoritmos empleados.

Método de Runge-Kutta-Gill

Método de Runge-Kutta-Gill (de cuarto orden) más un algoritmo predictor-corrector (en total, método de sexto orden). El método de Runge-Kutta-Gill es autoiniciador y requiere cuatro evaluaciones de las fuerzas por cada paso de integración. El algoritmo predictor-corrector no es autoiniciador y debe usarse tras unos pocos (generalmente con cuatro o cinco bastan) intervalos de integración realizados con un autoiniciador; es de dos pasos por intervalo; en el primero se predicen los valores y en el segundo se corrigen.

El método, en conjunto, es el más usado para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden; concretamente en nuestro caso, las ecuaciones de movimiento de Hamilton. Sea $y(t)$ una coordenada o impulso, y $f(t,x)$ su derivada con respecto al tiempo, que será función no sólo de t , sino de todas las coordenadas e impulsos del problema, x . Conocida y en un instante t_n , $y(t_n)$, el algoritmo de Runge-Kutta-Gill nos da el valor de y en el instante siguiente, $y(t_n + \Delta t)$, S necesitándose cuatro evaluaciones de la derivada por intervalo. Entre los algoritmos predicto-corrector, el más utilizado es el de Adams-Moulton.

Método de Verlet

Se usa para moléculas sin estructura y no es autoiniciador. Si x_n es la coordenada x del centro de masa de una molécula en el tiempo t_n y \dot{x}_n la componente x de la velocidad, el algoritmo de Verlet se obtiene por desarrollo en serie hasta la segunda potencia de Δt para $x_{n+1} \approx x(t + \Delta t)$ y $x_{n-1} \approx x(t - \Delta t)$, resultando al sumar

$$x_{n+1} + x_{n-1} = 2x_n + \ddot{x}(\Delta t)^2$$

y al restar

$$x_{n+1} - x_{n-1} = 2\dot{x}_n \Delta t$$

Ambas expresiones nos permiten evaluar x_{n+1} y \dot{x}_n sin más que calcular, una sola vez por intervalo, el valor de la fuerza \ddot{x}_n . Es un método bastante eficiente, pudiéndose emplear también para seguir el movimiento traslacional del centro de masa de moléculas poliatómicas.

Método de Cheung y Powles

Es un método desarrollado para tratar de una manera sencilla los grados rotacionales de libertad de moléculas lineales, haciendo uso de las ecuaciones, siendo además un método autoiniciador. Conocidas las posiciones r_i y velocidades angulares w_i , el método consta de las siguientes etapas.

- Cálculo de las derivadas de r_i hasta la de quinto orden de w_i hasta la de cuarto orden a partir de ... y de h_i hasta la de quinto orden de acuerdo con

$$\dot{h}_i = w_i \times h_i$$

- Usando el desarrollo de Taylor, se predicen los valores de r_i, h_i

Para la simulación de sistemas a una temperatura infinita es por medio de simulación dinámica en la que las ecuaciones clásicas de movimientos son resueltas numéricamente.

La simulación dinámica es referida a la Dinámica Molecular. La posición de todos los átomos es actualizada a un tiempo determinado de pasos discretos por métodos como el Predictor-corrector, que pueden simular constantes de temperatura así como también condiciones de fuerzas, realizándose por mecanismos de trayectorias newtonianas, estos métodos no son muy utilizados ya que es necesario resolver sistemas de ecuaciones diferenciales por métodos como el de Runge-Kutta y similares.

Otro de los métodos comúnmente utilizados para este tipo de cálculos es el de Montecarlo, este no es un método que necesite del gradiente de la función, este es un método estocástico, no analítico y permite resolver el problema mediante el manejo de variables aleatorias, siendo este método el más eficaz para este tipo de simulación. Los métodos de simulación numérica son de gran ayuda en el trabajo tanto teórico como experimental, ya que son un camino para lograr una mayor y mejor descripción de la naturaleza y consecuentemente una más eficiente y racional explotación de sus recursos.

El objetivo de la simulación de Fronteras de Grano es determinar sus propiedades a partir de los cálculos de energía, por medio del método de Montecarlo.

2.2 Método de Montecarlo

2.2.1 Origen del Método

Aunque la construcción de modelos tiene sus principios desde el Renacimiento, el uso de la palabra simulación data de 1940, cuando los científicos Von Neumann y Ulam que trabajan en el proyecto de Manhattan, durante la Segunda Guerra Mundial, resolvieron problemas de reacciones nucleares cuya solución experimental sería muy cara y el análisis matemático demasiado complicado, fue Von Neumann, quien estableció las bases matemáticas para las funciones de densidad de probabilidad, funciones inversas a las funciones de distribución acumulada generando números pseudoaleatorios. El trabajo fue realizado con colaboración de Stanislaw Ulam, quien realizó

la implementación en una computadora digital. Los resultados de colaborar en el proyecto de Manhattan, donde la ENIAC¹[31] fue empleada para realizar los cálculos, fueron satisfactorios. Gracias a la aparición de calculadoras electrónicas, el método encontró aplicaciones suficientemente amplias, ya que la simulación a mano de las variables aleatorias resulta un proceso un tanto laborioso.

El nombre de MonteCarlo se debe al de una población del principado de Mónaco célebre por su casa de juego.

Se considera como fecha de nacimiento del método MonteCarlo el año de 1949 en el que apareció el artículo titulado "The MonteCarlo Method"[32].

2.2.2 Principales componentes

Los principales componentes de método de simulación Monte Carlo son los siguientes:

- Función de distribución de probabilidad. El sistema físico o matemático se describirá por un conjunto de funciones de distribución de probabilidad.
- Generador de números aleatorios. Una fuente de números aleatorios uniformemente distribuidos en un intervalo cerrado aceptable.
- Regla aprobatoria. Una prescripción para aprobar las funciones de distribución de probabilidad especificadas, asumiendo aceptar los números aleatorios en un intervalo cerrado.
- Acumular. Los resultados serán acumulados, para posteriormente ser promediados.

¹ ENIAC. Electronic Numerical Integrator and Calculator. Primer computador electrónico universal diseñado y construido por John W. Mauchly y J. Prosper Eckert. Originalmente diseñado para la producción de balística para la Segunda Guerra Mundial y posteriormente se extendió su empleo para computación científica

- Error de estimación. Un error de estimación estadística (varianza) se considera como una función de números de prueba y otras cantidades pueden ser determinadas.
- Técnicas de reducción de varianza. Los métodos de reducción de varianza en las soluciones estimadas reducen el tiempo de cómputo para la simulación de Monte Carlo.
- Paralelización y Vectorización. Algoritmos que permiten a los Métodos de Monte Carlo ser implementados eficientemente en computadoras con arquitecturas avanzadas.

El método de Monte Carlo es un método numérico que permite resolver problemas mediante la simulación de variables aleatorias[29]. Es un método con diversas aplicaciones entre las que se encuentran la mecánica estadística.

2.2.3 Aplicación del método

Los métodos de la mecánica estadística del equilibrio nos permiten, en principio, calcular las propiedades macroscópicas de una gran variedad de sistemas, es indudable que su aplicación no está exenta de dificultades. Dado un sistema con N componentes y del cual conozcamos su función, la descripción de la mecánica estadística del equilibrio es clara: las magnitudes termodinámicas se calculan como promedios adecuados o, lo que resulta ser equivalente, mediante diversas expresiones que involucran la función de partición y sus derivadas. Sin embargo, la realidad es que no abundan los sistemas para los cuales uno pueda llevar a cabo el cálculo completo y exacto de los promedios o pueda calcular la función de partición. Es necesario, pues el desarrollo de métodos aproximados que nos permitan un cálculo con la precisión suficiente para poder comparar con resultados experimentales. Dentro de la gran variedad de aproximaciones desarrolladas desde hace más de cien años para llegar a entender de manera cuantitativa la conducta de estos sistemas, los métodos llamados de Monte Carlo ocupan un lugar destacado[30].

Bajo el nombre de métodos de Monte Carlo se engloba no simplemente un método numérico sino toda una amplia variedad de métodos numéricos que tienen como característica esencial el uso de números aleatorios.

2.2.4 Ejemplo del método.

Supongamos que debemos calcular el área de la figura plana A. Esta puede ser una figura arbitraria con una frontera curvilínea, definida gráfica o analíticamente y compuesta de uno o varios pedazos, supongamos que se trata de la *figura 2.2.4.1* que está comprendida dentro de un cuadrado de dimensión 1.

Cálculo de una Superficie "A" por Método de Monte Carlo

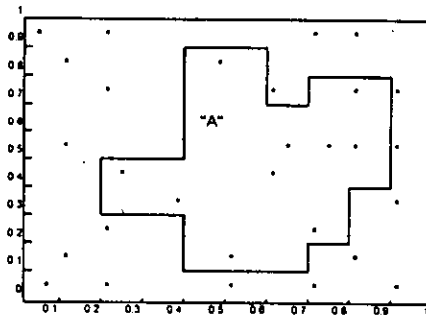


Figura 2.2.4.1 Ejemplo del Método Montecarlo

Tomemos en el cuadrado un número de N puntos aleatorios, sea N' el número de puntos que aparecen dentro de A . Es claro por razones geométricas, que el área A es igual aproximadamente a la razón N'/N . Cuanto mayor sea N mayor será la exactitud de esta estimación.

En el ejemplo de la figura se ha escogido un total de $N=35$ puntos de éstos $N'=10$ puntos aparecen dentro de A , tenemos por lo tanto $10/35 = 0.285$ mientras que el valor exacto de A es 0.235 .

En la práctica, el método MonteCarlo no se aplica a el cálculo de área de figuras planas ya que existen para ello otros métodos que a pesar de ser más complejos, garantizan una exactitud mucho mayor.

2.2.5 Problemas que permiten resolver el método MonteCarlo

En primer lugar el método MonteCarlo permite simular cualquier proceso cuya marcha depende de factores aleatorios. En segundo lugar, en muchos problemas matemáticos, que no tienen la menor relación con cuestiones aleatorias, se puede inventar un modelo probabilístico artificial que permita resolver estos problemas.

Por consiguiente se puede hablar del método MonteCarlo como de un método universal en la solución de problemas matemáticos.

Etters[36] utilizó este método, para estudiar agregados atómicos pequeños de algunos gases nobles (Ar, Kr y Xe).

Básicamente lo que hizo Etters[37], fue partir de una configuración arbitraria de átomos, moverlos aleatoriamente de tal manera que se generarán una serie de configuraciones cuya energía se distribuya de acuerdo a la estadística de Boltzmann, es decir

$$p(\vec{r}) = \text{Exp}[Bu(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_i})]$$

donde

$B=1/kt$, siendo k la constante de Boltzmann,

T la temperatura y

$Bu(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_i})$ la Energía Potencial.

De esta manera se puede partir de una temperatura alta y seguir la evolución de la estructura hasta llegar a 0 kelvin.

1. Se inicia partiendo de un punto inicial que es generado de forma aleatoria.
2. Se hace un cambio en la configuración con un generador aleatorio.

3. Se evalúa la configuración inicial y se evalúa la nueva configuración.
4. Se introduce un parámetro de control T (temperatura).

El algoritmo inicia con un punto de partida inicial que se genera aleatoriamente. El punto inicial, así como los demás puntos que se obtengan deben considerarse como posibles soluciones al problema. Una vez que se tiene el punto inicial $x_i^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ se mueve en una dirección escogida al azar a una distancia que es el producto de un valor aleatorio y un parámetro constante r , el punto resultante es $x_i^1 = (x_1^0 + r, x_2^0 + r, \dots, x_n^0 + r)$ si el resultado al evaluar la función es menor a cero, es decir $f(x_i^1) < f(x_i^0)$ entonces se acepta la nueva solución en caso contrario interviene el criterio de Montecarlo Metropoli.

El criterio Montecarlo-Metropoli, si $f(x_i^1) \geq f(x_i^0)$, entonces se utiliza la distribución de probabilidad de Maxwell-Boltzmann $f(u) = \exp(-\Delta U/kT)$ como criterio de aceptación o rechazo a la nueva solución. Esto se realiza de la siguiente manera. Se escoge un número aleatorio entre cero y uno y se compara con el valor de $\exp(-\Delta U/kT)$ donde $\Delta U = |f(x_i^1) - f(x_i^0)|$, donde T es la temperatura y k es la constante de Boltzmann que tiene un valor de 8.62×10^{-5} . Si el número aleatorio escogido es menor o igual que el valor que toma la función, se acepta la solución x_i^1 , en caso contrario, se rechaza y la anterior x_i^0 se mantiene como posible solución.

Tomando en consideración lo anterior en el presente trabajo se realiza un programa escrito en Lenguaje C para estaciones de trabajo con plataforma en sistema Unix, utilizando el Método de Montecarlo para realizar cálculos de energía de Fronteras de grano. El algoritmo se explica en el anexo 1.

CAPITULO 3 RESULTADOS

3.1 Programa Montecarlo

El programa utilizado en el presente trabajo como se describe en el anexo 1, es un programa escrito en lenguaje C. El programa, para su funcionamiento necesita algunos parámetros de entrada, son datos que el usuario le da al programa de acuerdo a los resultados que quiera generar. Para saber cuáles son los parámetros óptimos, se realizó la validación del programa y posteriormente se generaron los resultados que en este capítulo se presentan.

3.1.1 Características del Hardware

El programa Montecarlo se corrió en una estación de trabajo Silicon Graphics Indy con las siguientes características:

Procesador MIPS R4600
32 MB memoria
Indy 8-bit
A2 Audio Processor
IRIX Version 5.3

La dinámica molecular tiene aplicaciones variadas en el estudio de estructura de los materiales. El estudio de estructura de frontera de grano en el presente trabajo tiene como finalidad realizar el cálculo de energía pa-

ra ver la estabilidad de las fronteras generadas por el modelo generalizado de coincidencia creado en el grupo de Materia Condensada del IFUNAM.

3.1.2 Validación del programa Montecarlo

La finalidad del programa utilizando el método de Montecarlo, es llegar a una estructura estable, una estructura con mínima energía. El programa mueve los átomos de acuerdo a una función de distribución, en nuestro caso es el potencial de Bristowe para Níquel. El objetivo del programa es mover los átomos de acuerdo al potencial encontrando las distancias que minimizan la energía, a cada distancia entre dos átomos le corresponde una energía, la sumatoria de las energías por átomo, es la energía final de la estructura.

Los detalles de como trabaja el programa se describen en el anexo 1.

Para verificar que el programa encontrará estructuras de mínima energía, se partió de partículas pequeñas cuya estructura es ya conocida, para poder comparar resultados.

Iniciamos con una estructura de 7 átomos colocados de manera aleatoria (*figura 3.1.2. 1*). Los parámetros de entrada del programa, como son el número de pasos por ciclo por átomo y el número de ciclos, son importantes para optimizar el tiempo de cómputo, es por este motivo que empezamos a realizar pruebas con partículas pequeñas para darnos cuenta de cuál debería ser el número de pasos por ciclo por átomo y el número de ciclos para nuestras fronteras de grano.

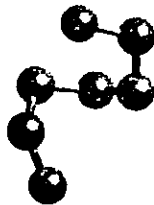


Figura 3.1.2. 1 Estructura inicial de 7 átomos con posiciones aleatorias

Para una partícula pequeña de 7 átomos los datos de entrada del programa fueron los siguientes:

- Se movieron todos los átomos
- El potencial utilizado fue Lennard Jones 6-12 (figura 3.1.2. 2)
- El número de pasos por ciclo por átomo fue 20
- El número de ciclos fue 10

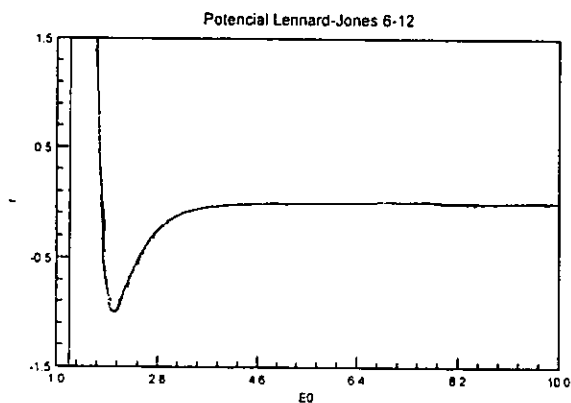


Figura 3.1.2. 2 Potencial de Lennard-Jones 6-12

El resultado de energía para esta prueba fue de 16.104 E_0 que es muy semejante a la energía reportada que es de 16.5049 E_0 . La forma de la estructura es una bipirámide pentagonal (Figura 3.1.2. 3) que es la estructura de mínima energía para 7 átomos.

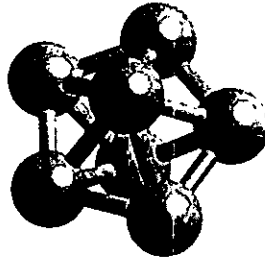


Figura 3.1.2. 3 Bipirámide pentagonal, estructura de mínima energía

Se realizó otra prueba más, ahora una partícula pequeña de 13 átomos con posiciones aleatorias (*figura 3.1.2. 4*), los datos entrada para el programa fueron los siguientes:

- Se movieron todos los átomos.
- El potencial utilizado fue Lennard Jones 6-12
- El número de pasos por ciclo por átomo fue de 30
- El número de ciclos fue 20

La energía inicial (antes de relajar la partícula) fue de $-0.12 E_0$. La energía después de relajar (energía final) fue de $44.40 E_0$, la energía reportada para esta partícula es de $44.3361 E_0$, como podemos ver es un resultado muy semejante al reportado.

La estructura que forma una partícula con mínima energía es un icosaedro (*figura 3.1.2. 5*).

Con estos resultados verificamos que el programa funciona. Mueve los átomos de manera que se llega a la estructura con energía mínima.

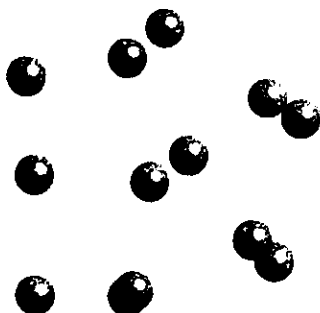


Figura 3.1.2. 4 Estructura inicial de 13 átomos con posiciones aleatorias

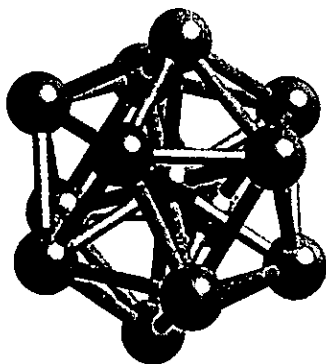


Figura 3.1.2. 5 Icosaedro estructura de 13 átomos con mínima energía

Los dos resultados anteriores dieron la pauta para hacer pruebas con fronteras de grano para determinar el número de pasos por ciclo por átomo y el número de ciclos.

3.1.3 Determinación de parámetros para Fronteras de Grano en el programa Montecarlo

Para las Fronteras de grano se consideró un mayor número de pasos por ciclo por átomo y un mayor número de ciclos por el hecho de que las fronteras de grano son de más de 1000 átomos.

Las pruebas se realizaron cambiando el número de pasos y el número de ciclos hasta ver cuales eran los adecuados para las fronteras de grano. De esta manera se llegó a que el número de pasos por ciclo por átomo era de 200 y el número de ciclos era de 50.

Los datos de entrada del programa para fronteras de grano hasta ahora son los siguientes:

- El potencial: Bristowe para Níquel.
- Número de pasos por ciclo: 200
- Número de ciclos: 50

Hasta ahora los que han estudiado fronteras de grano lo hacen con la unión de dos cristales (*figura 3.1.3. 1*), de esta manera hacen sus simulaciones relajando todos los átomos del bicristal construyendo así la frontera.

En la *figura 3.1.3. 2* se muestra un esquema de una frontera de grano generada a partir del Modelo generalizado de coincidencia. A continuación se hace una definición de algunos términos que posteriormente se utilizarán.

- **Frontera** al conjunto de átomos que se encuentran entre los dos cristales.
- **Volumen de átomos** a aquellos átomos que se encuentran a dos distancias interplanares de la frontera tanto del cristal superior como del cristal inferior.

- **Cristal** que se mueve como un cuerpo rígido, son aquellos átomos que se encuentran en el cristal superior (inferior).
- **Capa superior del cristal**, son los átomos que se encuentran a 3 distancias interplanares de la frontera.

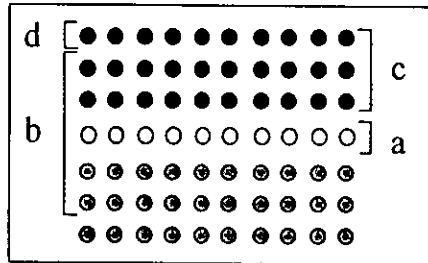


Figura 3.1.3. 2 Frontera de grano Modelo Generalizado de Coincidencia
a. Frontera
b. Volumen de átomos a mover
c. Cristal que se mueve como un cuerpo rígido
d. Capa superior del Cristal.

Debido a que las fronteras de grano son de más de 1000 átomos se decidió realizar una serie de pruebas moviendo varias capas de la frontera, para así de esta manera ver hasta donde llegan los esfuerzos de los átomos y la frontera, para poder optimizar el tiempo de cómputo.

Si nosotros tomamos únicamente los átomos de la frontera, estamos descartando los esfuerzos entre los átomos que se encuentran en el cristal superior o inferior de la frontera y los que se encuentran en la frontera.

Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

- Mover sólo los átomos de la frontera (*figura 3.1.3. 2 a*)
- Mover los átomos de la frontera más los átomos de una capa superior de un cristal (*figura 3.1.3. 2 a y d*)

- Mover el volumen de átomos más una capa superior de un cristal (*figura 3.1.3. 2*)
- Mover el volumen de átomos más el cristal que se mueve como un cuerpo rígido (*figura 3.1.3. 2 b y c*)

Como podemos observar en la *figura 3.1.3. 3* se ve claramente que la curva Energía FVC que representa la energía final de mover el volumen de átomos y los átomos del cristal que se mueve como un cuerpo rígido es menor que la energía de la curva Energía FVS, que es mover los átomos de un volumen y los átomos de una capa superior de un cristal.

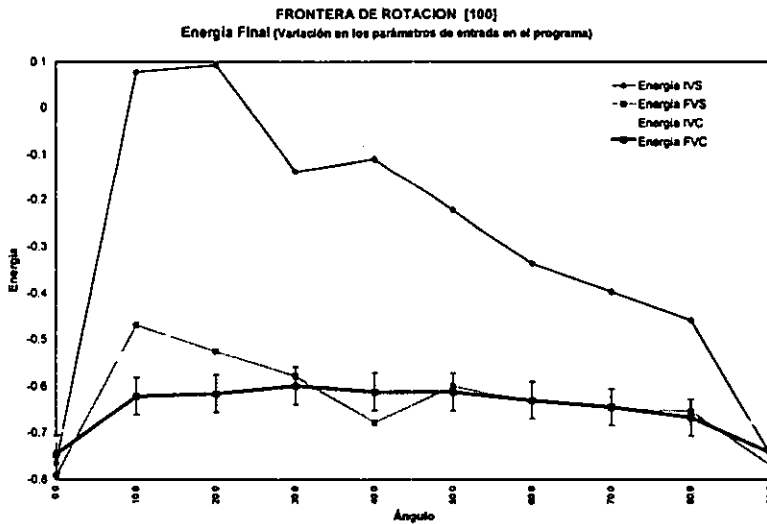


Figura 3.1.3. 3 Energías Finales de Fronteras de Rotación FCC[100] con diferentes parámetros de entrada.

Con los resultados anteriores podemos determinar que los parámetros de entrada del programa son:

- Potencial: Bristowe para Níquel

- Tipo de simulación: Mover un volumen de átomos y un cristal que se mueve como un cuerpo rígido.
- Número de pasos por ciclo por átomo: 200
- Número de ciclos: 50
- Temperatura: 0 grados k

3.1.4 Análisis Estadístico

Para determinar el grado de confiabilidad de los resultados al relajar las fronteras de grano, se realizó el siguiente estudio. Se tomó la frontera FCC de inclinación con orientación [100] y con 18.92 grados de rotación.

La frontera se relajó 10 veces en una misma máquina sin cambiar los datos de entrada. Los resultados se muestran en la *figura 3.1.4. 1*

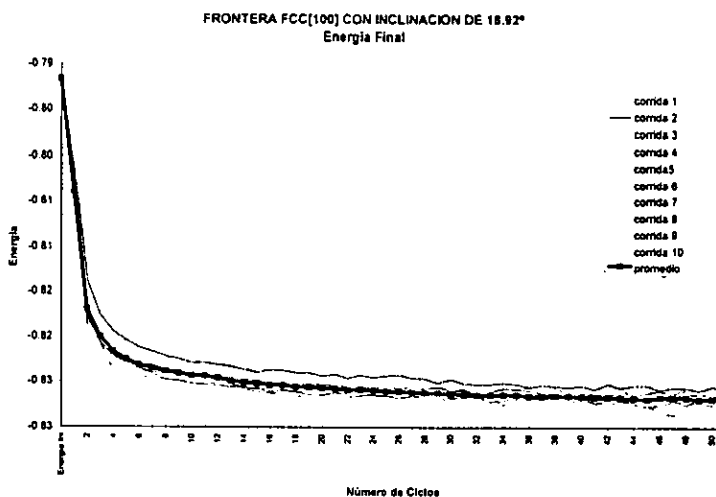


Figura 3.1.4. 1 Comparación de resultados de correr el programa en 10 ocasiones

Tomamos el promedio de las 10 corridas, como el valor confiable, y haciendo una correlación de los datos tomados para el programa y los datos promedio, el resultado de la correlación fue de 0.97, es decir la confiabilidad de los datos tomados para el análisis de los resultados tiene una confiabilidad de un 97 por ciento, con esto podemos determinar que el error es mínimo.

Cada estructura tarda aproximadamente por corrida 6 hrs./máquina, debido a que el costo tiempo/máquina es muy alto determinamos correr sólo una vez cada frontera.

Las bandas de error presentadas en las gráficas se calcularon de la siguiente manera:

Se calculó la desviación estándar de los datos y a ésta se tomo el 3 por ciento sumando y restando el resultado se tienen las bandas de error de los datos.

3.2 Cálculos de Energía

3.2.1 Resultados de la serie de Fronteras FCC [110] de inclinación de 0 a 180°

Se calculó una serie de fronteras FCC con diferentes orientaciones 100, 110 y 111 de rotación e inclinación.

La primera serie de fronteras en las que se hizo el cálculo de energía fueron las fronteras FCC [110] de inclinación, siendo los resultados los que se muestran en la *figura 3.2.1. 1*.

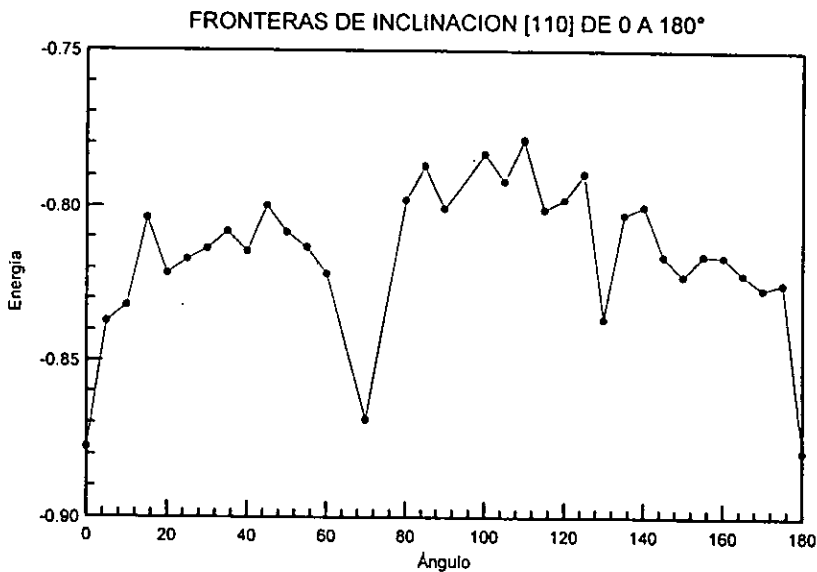


Tabla 3.2.1. 1 Energías finales de las fronteras de inclinación FCC[110]

En la *figura 3.2.1. 2* se muestran los resultados experimentales por Chadwick en fronteras FCC[110] de inclinación

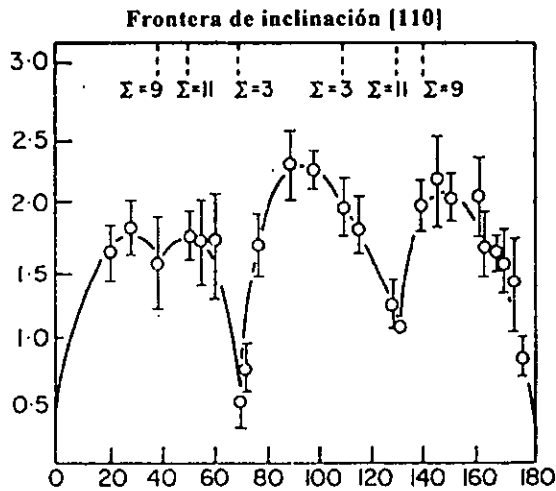


Figura 3.2.1. 2 Fronteras de inclinación FCC 100, resultados experimentales observados por Chadwick

Podemos observar en la *Figura 3.2.1 1* y *3.2.1. 2* la gran similitud cualitativa de las curvas, esto es de gran importancia tomando en consideración los diferentes métodos utilizados para construir la frontera de grano, en particular los picos en $\Sigma 3$ y $\Sigma 11$ que corresponden a los ángulos de 70° y 130° respectivamente.

En la *tabla 3.2.1. 1* se muestran los datos del desplazamiento del cristal superior de cada frontera relajada. En la tabla se encuentran los siguientes datos: el ángulo de inclinación de cada frontera, el vector desplazamiento en xyz, la magnitud del desplazamiento y el valor de la

sigma en el caso que el ángulo sea una sigma. Como se dijo anteriormente sigma es la razón del número total de sitios de ambos cristales en una celda unidad de la red de coincidencia.

Tabla de desplazamiento Fronteras FCC [110] de Inclinación

Angulo	x	y	z	Desplazamiento
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	-0.03	0.01	0.01	0.03
10	-0.02	-0.01	0.00	0.02
15	-0.15	-0.05	0.00	0.16
20	-0.10	-0.10	0.02	0.14
25	0.06	0.03	0.00	0.07
30	0.02	-0.05	-0.03	0.06
35	0.03	0.00	0.05	0.06
40	0.00	-0.04	0.04	0.06
45	0.04	-0.03	0.05	0.07
50	-0.02	0.13	0.01	0.13
55	0.06	0.02	0.01	0.06
60	0.05	0.04	0.01	0.06
70	0.02	0.00	0.01	0.02
80	0.00	0.00	0.00	0.00
85	-0.13	-0.02	-0.03	0.13
90	0.04	-0.05	-0.02	0.07
100	-0.02	-0.01	-0.01	0.02
105	0.00	-0.01	0.00	0.01
110	-0.04	-0.08	-0.02	0.09
115	0.17	0.04	0.00	0.17
120	-0.02	0.01	0.00	0.02
125	-0.06	-0.01	0.00	0.06
130	-0.02	-0.02	-0.03	0.04
135	-0.08	-0.01	0.00	0.08
140	0.00	0.00	0.00	0.00
145	0.01	0.14	-0.04	0.15
150	-0.04	-0.09	0.00	0.10
155	0.15	0.12	0.00	0.19
160	0.04	-0.05	-0.01	0.06
165	0.02	-0.01	0.00	0.02
170	-0.06	0.05	0.00	0.08
175	0.02	0.00	0.00	0.02
180	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 3.2.1. 1 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras de inclinación FCC[110]

En la *figura 3.2.1. 3* se grafican los datos de desplazamiento del cristal superior contra el ángulo de inclinación de cada frontera relajada. Puede apreciarse en la figura el comportamiento aparentemente caótico de la curva, sin embargo aún se esta estudiando el comportamiento de este tipo de gráficas.

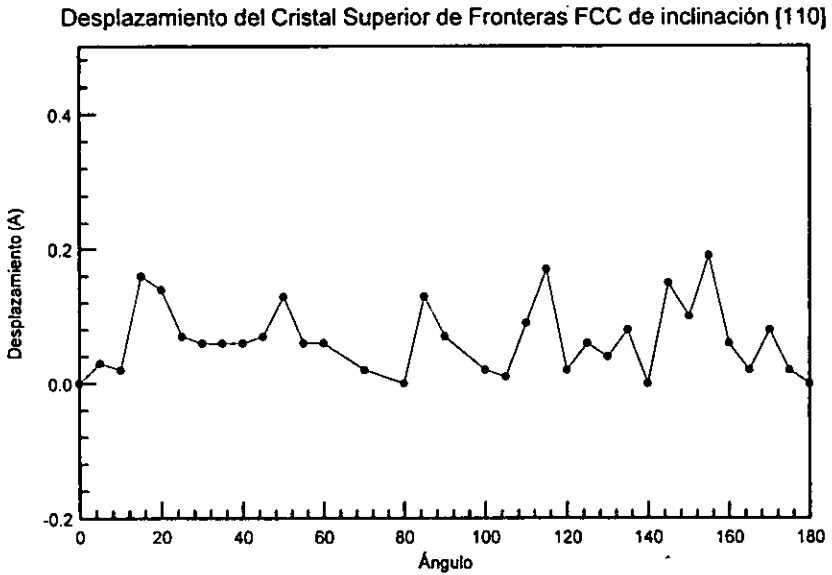


Figura 3.2.1. 3 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras de inclinación FCC[110]

3.2.2 Cálculos de la serie de Fronteras FCC [100] de rotación de 0 a 45°

La siguiente serie fue FCC con una orientación 100 de rotación (twist). los resultados fueron los siguientes (Figura 3.2.2. 1):

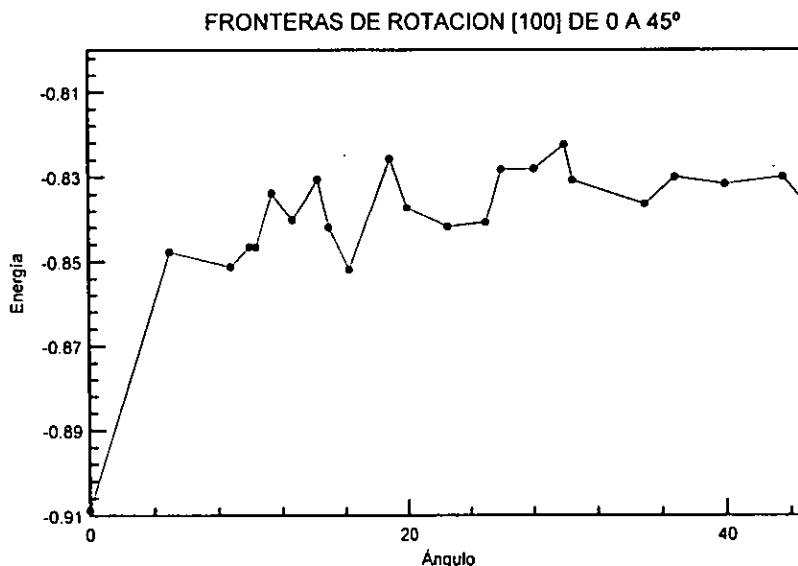


Figura 3.2.2. 1 Energías finales de las fronteras de rotación FCC[100]

En esta gráfica sólo se hace referencia a los datos para los ángulos de 0 a 45 grados esto fue por que las siguientes fronteras presentan el mismo comportamiento que los datos de 0 a 45 grados. Debido al tiempo de cómputo sólo se hizo esta serie. Sin embargo con los datos obtenidos fueron suficientes para poder observar que los datos siguen teniendo el mismo comportamiento casi plano en la gráfica.

En la figura 3.2.2. 2 se muestran los resultados reportados por Chadwick

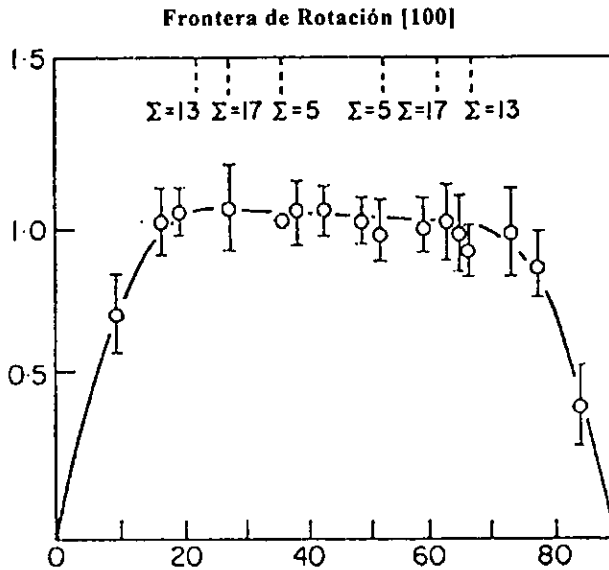


Figura 3.2.2. 2 Resultados reportados por Chadwick en fronteras de inclinación FCC 100

Podemos observar igual que en el caso anterior la similitud de las gráficas (experimental y simulada), aunque en este caso la simulación sólo sea hasta 45°, podemos intuir que el comportamiento es simétrico por el comportamiento de la gráfica de los cálculos anteriores.

A continuación se muestra la tabla 3.2.2. 1 y su respectiva gráfica que representa el deslizamiento del cristal superior de cada frontera analizada.

Tabla de desplazamiento Fronteras FCC [100] de Rotación

Angulo	x	y	z	Desplazamiento	Sigma
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8.80	0.01	0.02	0.01	0.02	85
10.00	-0.01	-0.01	-0.01	0.02	
10.39	0.00	0.00	-0.01	0.01	61
11.42	0.00	0.00	0.00	0.00	101
12.68	0.00	0.00	0.00	0.00	41
14.25	0.00	0.00	0.00	0.00	65
15.00	0.01	-0.01	0.00	0.01	
16.26	0.07	-0.02	0.04	0.08	25
18.92	0.00	0.00	0.00	0.00	37
20.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	
22.62	-0.03	-0.03	-0.02	0.05	13
25.00	0.01	-0.01	0.00	0.01	
25.99	0.01	0.00	0.00	0.01	
28.07	0.03	-0.01	0.02	0.04	
30.00	-0.02	-0.01	-0.01	0.02	
30.51	0.00	0.00	0.00	0.00	
35.00	0.02	0.01	-0.01	0.02	
36.87	0.00	0.00	0.00	0.00	5
40.00	-0.02	0.01	0.00	0.02	
43.60	0.00	0.00	0.00	0.00	
45.00	0.05	-0.02	-0.02	0.06	

Tabla 3.2.2. 1 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras FCC de rotación

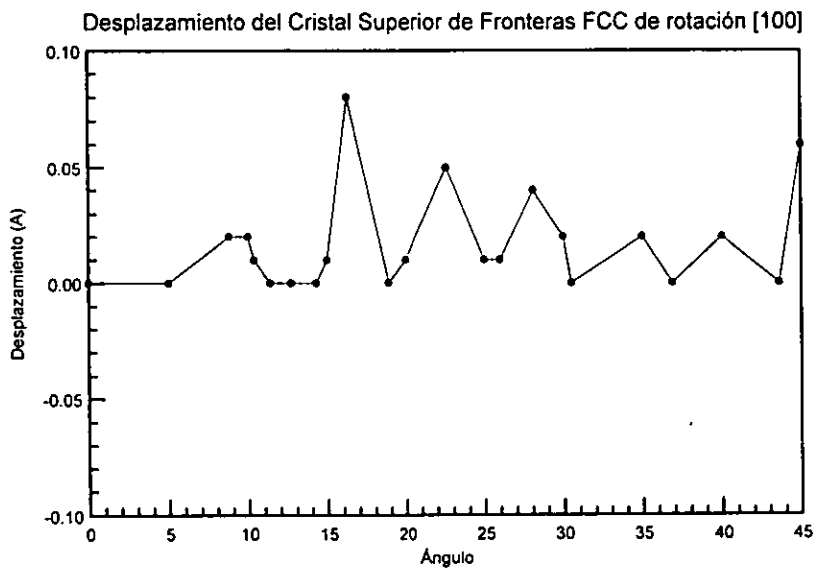
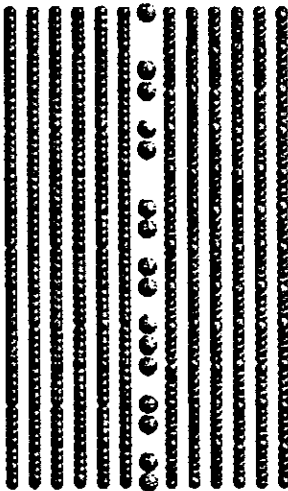


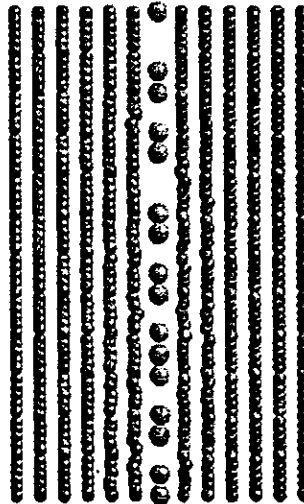
Figura 3.2.2. 3 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras FCC de rotación

En la figura 3.2.2. 3 nos muestra el desplazamiento del cristal superior de las fronteras de rotación, podemos darnos cuenta del aparente caos que se presenta en contraste con la suavidad de las curvas de energía, este comportamiento aún se está estudiando, por lo que en el presente no se profundiza este punto.

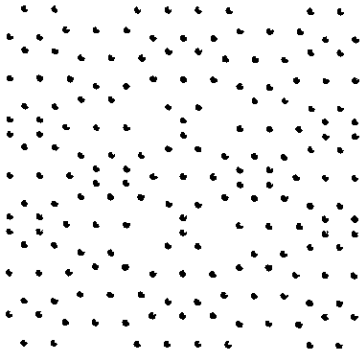
En la *figura 3.2.2. 4* se muestran la frontera antes de relajar y después de relajar, podemos darnos cuenta que el movimiento de los átomos es mínima, estos resultados nos dicen que el modelo utilizado genera fronteras de grano casi estables, sólo es necesario relajar para encontrar las posiciones óptimas y de esta manera también encontramos estructuras con mínima energía.



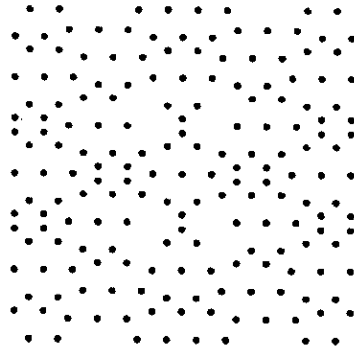
Antes de relajar



Después de relajar



Antes de relajar (Sólo frontera 001)



Después de relajar (Sólo frontera 001)

Figura 3.2.2. 4 Frontera FCC [100] antes y después de relajar

3.2.2 Cálculos de energía para la serie de Fronteras FCC [100] de inclinación de 0 a 90°

El siguiente cálculo que se realizó fue para las fronteras FCC de inclinación, con orientación [100] de 0 a 90°. Los resultados fueron los siguientes *figura 3.2.3. 1*

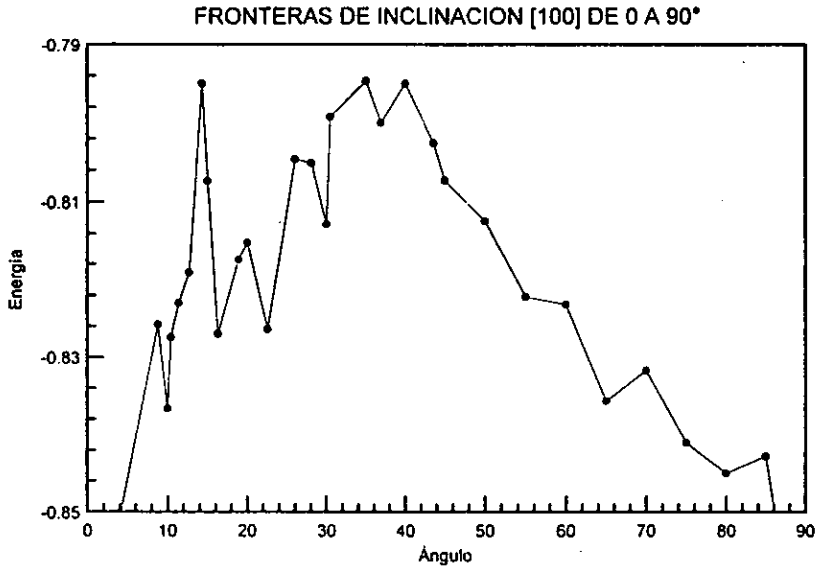


Figura 3.2.3. 1 Energía Final de las fronteras FCC de inclinación [100]

En la *figura 3.2.3. 1* podemos observar que el comportamiento de las energías finales de la serie de fronteras de grano, tiende a una forma de parábola.

En la *Tabla 3.2.2. 1* se muestran los datos del desplazamiento del cristal superior de cada frontera.

Tabla de desplazamiento Fronteras FCC [100] de Inclinación

Angulo	x	y	z	Desplazamiento	Sigma
0.00	-2.03	-0.57	0.13	2.11	
5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
10.00	0.41	0.06	0.18	0.45	
8.80	0.67	-0.62	-0.89	1.27	85
10.40	0.28	0.24	0.18	0.41	61
11.40	0.28	-0.06	0.04	0.27	101
12.68	0.00	0.00	0.00	0.00	41
14.25	0.00	0.00	0.00	0.00	85
15.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
16.26	0.00	0.00	0.00	0.00	
18.92	0.17	-0.03	-0.13	0.22	25
20.00	0.00	0.00	0.00	0.00	37
22.62	0.00	0.00	0.00	0.00	
25.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13
25.99	0.00	0.00	0.00	0.00	
28.07	0.19	0.07	0.01	0.20	
30.00	0.00	0.00	0.00	0.00	17
30.51	0.00	0.00	0.00	0.00	
35.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
36.87	0.00	0.00	0.00	0.00	
40.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5
43.60	0.00	0.00	0.00	0.00	
45.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
50.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
55.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
60.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
65.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
70.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
75.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
80.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
85.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
90.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Tabla 3.2.2. 1 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras FCC de inclinación

En la *figura 3.2.2 3* se grafican los datos de desplazamiento del cristal superior contra ángulo de inclinación de cada frontera, esto se refiere a que tanto se desplazó el cristal superior después de haberse relajado la frontera, podemos observar que si existe un desplazamiento. Se puede notar aquí la diferencia de esta gráfica y las gráficas de las figuras anteriores.

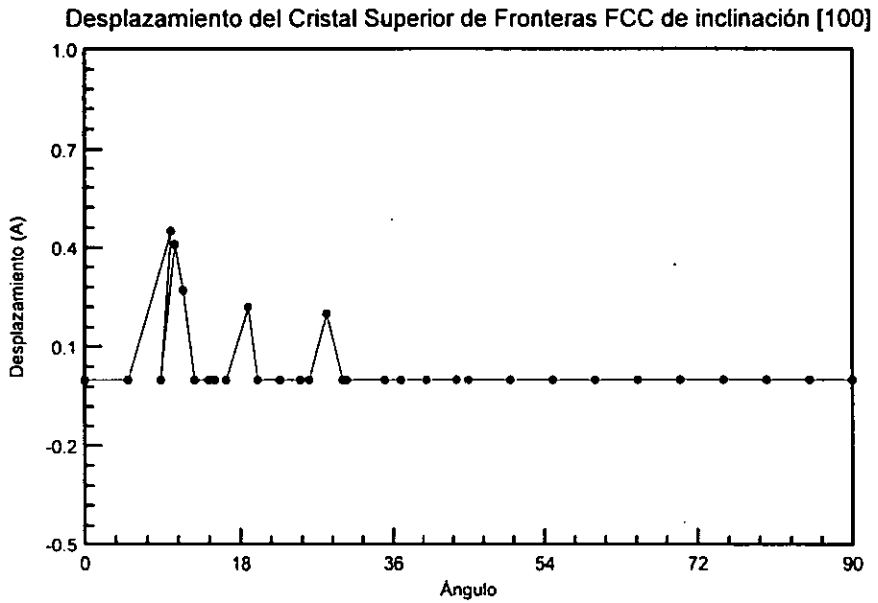


Figura 3.2.2. 3 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras FCC de inclinación

3.2.4 Resultados de la serie de Fronteras FCC [110] de rotación de 0 a 180°

La serie FCC 110 de rotación con los siguientes resultados:

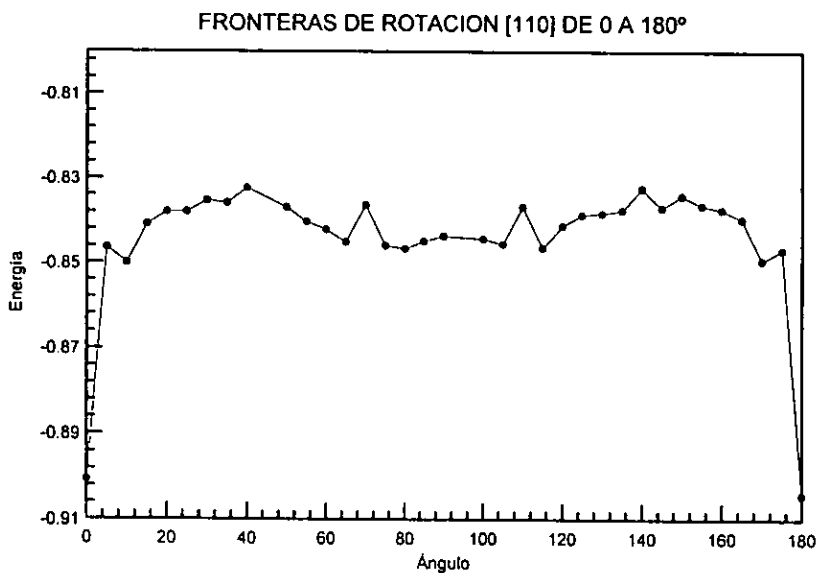


Figura 3.2.2. 1 Energías finales de las fronteras de rotación FCC[110]

Se puede ver claramente en la Figura 3.2.2. 1 la simetría de la curva, esto es, en fronteras de ángulos mayores de 90° se repiten los valores.

La tabla nos muestra los resultados del desplazamiento del cristal superior de las fronteras. -

Tabla de desplazamiento Fronteras FCC [110] de Rotación

Angulo	x	y	z	Desplazamiento
0	0	0	0	0
5	0	0	0	0
10	0	0	0	0
15	0	0	0	0
20	0	0	0	0
25	0	0	0	0
30	0	0	0	0
35	0	0	0	0
40	0	0	0	0
50	0	0	0	0
55	0	0	0	0
60	0	0	0	0
65	0	0	0	0
70	0	0	0	0
75	0	0	0	0
80	0	0	0	0
85	0	0	0	0
90	0	0	0	0
100	0	0	0	0
105	0	0	0	0
110	0	0	0	0
115	0	0	0	0
120	0	0	0	0
125	0	0	0	0
130	0	0	0	0
135	0	0	0	0
140	0	0	0	0
145	0	0	0	0
150	0	0	0	0
155	0	0	0	0
160	0	0	0	0
165	0	0	0	0
170	0	0	0	0
175	0	0	0	0
180	0	0	0	0

Tabla 3.2.2. 1 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras de rotación FCC[110]

En seguida se muestra la gráfica correspondiente a la tabla anterior. Observando que el comportamiento del cristal superior de la frontera no tuvo variación alguna.

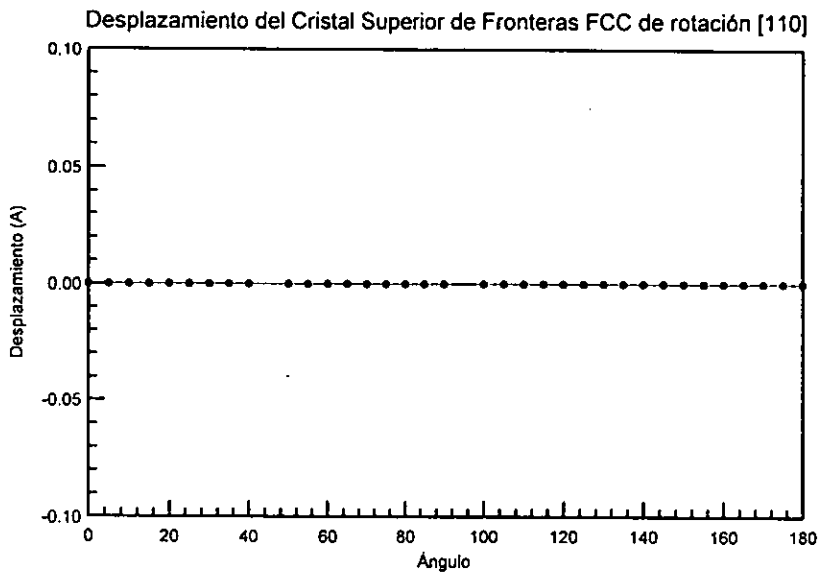


Figura 3.2.2. 2 Desplazamiento del cristal superior de las fronteras rotación FCC[110]

3.2.5 Resultados de la serie de Fronteras FCC [111] de rotación de 0 a 60°

Los resultados después de relajar la serie de fronteras FCC 111 de rotación se muestran a continuación.

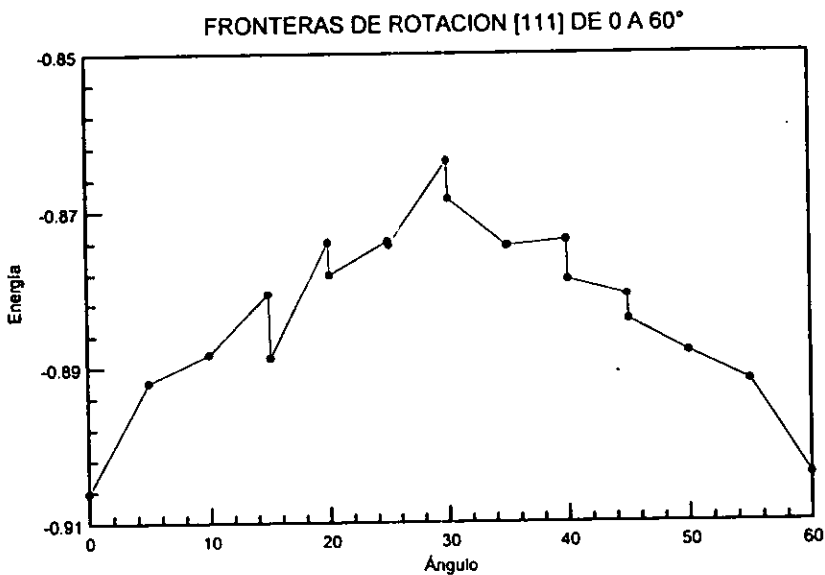


Figura 3.2.5. 1 Energías finales de las fronteras de rotación FCC[111]

El desplazamiento de cada frontera se muestra en la siguiente tabla.

Tabla de desplazamiento Fronteras FCC [111] de Rotación

Angulo	x	y	z	Desplazamiento
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.00	0.00	0.00	0.00
15	0.30	-0.01	0.01	0.30
20	0.00	0.00	0.00	0.00
25	0.00	0.00	0.00	0.00
30	0.00	0.00	0.00	0.00
35	0.00	0.00	0.00	0.00
40	0.00	0.00	0.00	0.00
45	0.00	0.00	0.00	0.00
50	0.00	0.00	0.00	0.00
55	0.00	0.00	0.00	0.00
60	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 3.2.5. I Desplazamiento del cristal superior de las fronteras de rotación FCC[111]

La gráfica que corresponde a la tabla anterior se muestra a continuación.

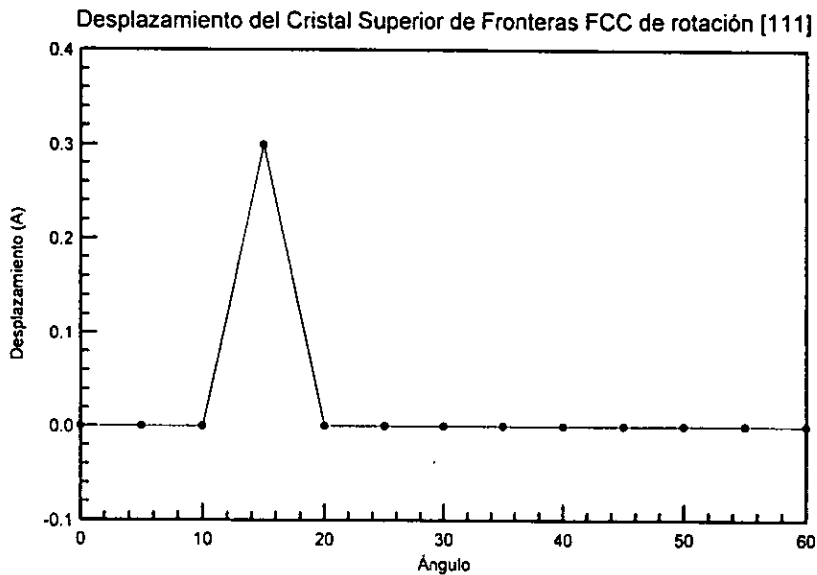


Figura 3.2.5. I Desplazamiento del cristal superior de las fronteras de rotación FCC[111]

3.2.6 Unidades estructurales

Sutton[33] y Fitzsimmons[34] hacen un estudio de fronteras de rotación (twist) [001] especiales con $\Sigma = 13, 17$ y 25 , y $\Sigma = 13$; respectivamente. Sutton realiza cálculos con potenciales empíricos construidos para níquel y cobre por Bristowe y Crocker, ellos encuentran que todas las estructuras son estables con tres estados de traslación de la posición de coincidencia igual a cero, $\frac{1}{2} b_1$ y $\frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ donde b_1 y b_2 son los vectores primitivos correspondientes a DSC en el plano de la frontera., las fronteras resultantes son las llamadas CSI (Coincidence Site Lattice), generando las fronteras de esta manera y al relajar encuentran la formación de octaedros (*figura 3.2.6. 1*). En la *figura 3.2.6. 2* muestra los resultados obtenidos por montecarlo, como podemos observar los resultados son muy similares aunque la orientación sea diferente y el método de generar la frontera de grano también lo sea.

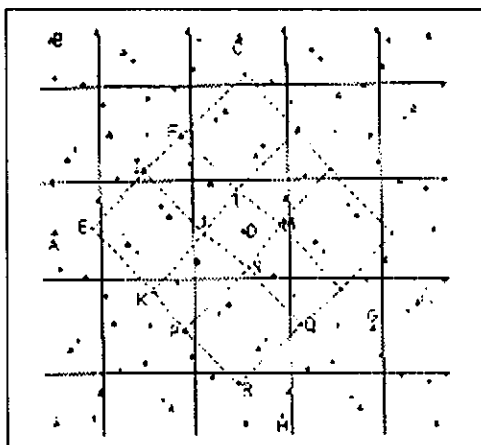


Figura 3.2.6. 1 Frontera de rotación FCC[001] obtenida por Sutton por el modelo de coincidencia

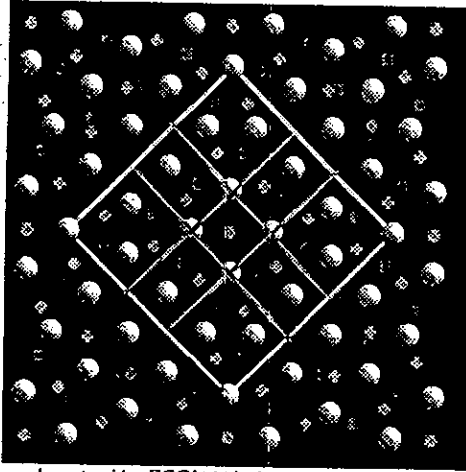


Figura 3.2.6. 2 Frontera de rotación FCC[100] obtenida con el modelo generalizado de coincidencia

Fitzsimmons. La frontera twist [001] es una frontera la cual ha sido estudiada por microscopía electrónica y por técnicas de difracción de rayos X, porque tiene una geometría simple y es fácil de producir. La frontera estudiada por Fitzsimmons se generó utilizando el modelo de coincidencia figura 3.2.6. 3.

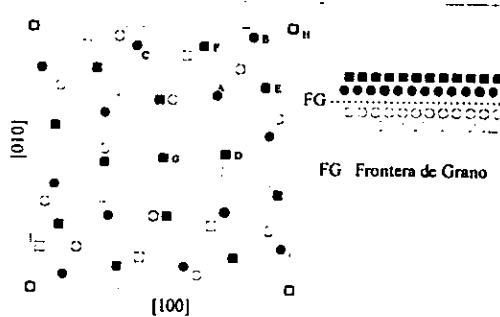


Figura 3.2.6. 3 Frontera generada por Fitzsimmons

En estudios realizados con anterioridad determinó la estructura para $\Sigma=5$ utilizando técnicas de difracción por rayos X, los resultados de las fronteras fueron arreglos de dos tipos octaedros y tetraedros.

Utilizando la idea de Bernal al representar líquidos por medio de poliedros, Fitzsimmons hizo la representación de fronteras de grano específicamente para la frontera $\Sigma =13$ en la *figura 3.2.6. 4* se observa una perspectiva en tres dimensiones de dos capas de la frontera generada por Fitzsimmons, mientras que en la *figura 3.2.6. 5* se observa algunos de los poliedros que se forman en la frontera generada por el modelo generalizado de coincidencia.

Aquí hacemos énfasis en la manera de generar las fronteras, mientras Fitzsimmons, considera la frontera como cuatro arreglos de átomos, nosotros consideramos la frontera como cuatro arreglos de átomos y el arreglo de átomos que se encuentra justo en medio es la frontera de grano para nosotros, como se muestra en la *figura 3.1.3. 1*. Al comparar los resultados obtenidos por montecarlo y los resultados que obtiene Fitzsimmons podemos decir que el modelo generado por el grupo de materia condensada del IUNAM se obtienen resultados semejantes a los reportados por Fitzsimmons al observar la *figura 3.2.6. 6*.

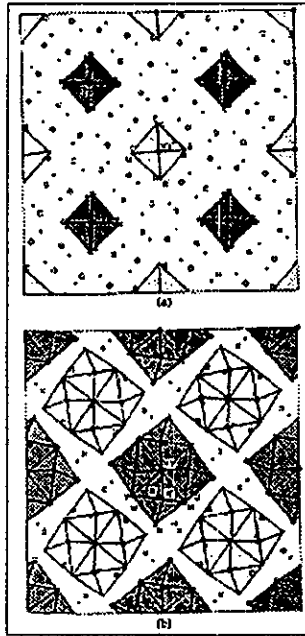


Figura 3.2.6. 4 Octaedros formados en las fronteras generadas por Fitzsimmons

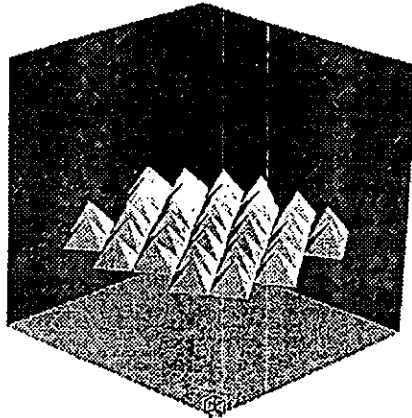


Figura 3.2.6. 5 Pirámides generadas por Fitzsimmons en las fronteras

ESTO
SALIDA
ES
LA
BIBLIOTECA

TESIS
NO
DEBE

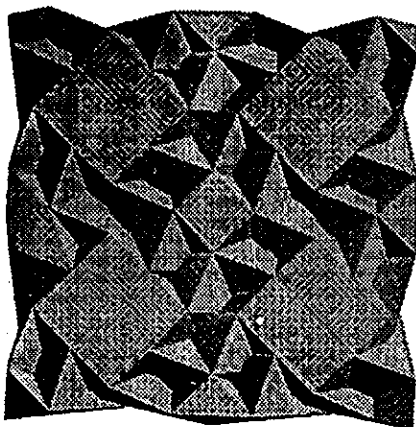


Figura 3.2.6. 6 Pirámides generadas por el modelo generalizado de coincidencia

Las unidades estructurales encontradas por medio del método de montecarlo y el modelo Generalizado de Coincidencia coinciden en su gran mayoría con las reportadas de manera experimental, aún cuando son originadas por diferentes geometrías.

CAPITULO 4 CONCLUSIONES

4.1 Montecarlo

El programa de montecarlo es un programa de simulación de dinámica molecular con variación en los parámetros de entrada para así poder simular diferentes sistemas. Para el trabajo que se presentó se hace la simulación de estática molecular es decir, se realizan cálculos de energía de Fronteras de Grano a temperatura 0.

Se realizaron una serie de pruebas antes de empezar el cálculo de energías de las Fronteras de Grano, esto con el fin de ver los parámetros de entrada del programa para las fronteras de grano y también la confiabilidad del programa.

Pruebas en Partículas pequeñas

Las pruebas en partículas pequeñas se realizaron con estructuras ya conocidas y reportadas, para comparar los resultados y ver la efectividad del programa en lo que se refiere a predecir estructuras ya conocidas con mínima energía.

Las pruebas que se realizaron fueron para una estructura de 7 átomos, los átomos de la estructura inicial están colocados de manera aleatoria, utilizando un potencial de Lennard-Jones 6-12, relajando la estructura el resultado fue una bipirámide pentagonal, que es una

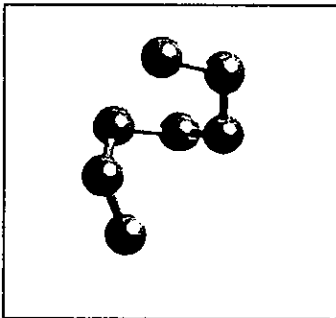
estructura de mínima energía ya reportada, con una energía de 16.5049 Ev y el resultado con el programa de montecarlo fue una energía de 16.104 Ev es decir la diferencia entre un resultado y otro fue de 0.4009, esto representa una diferencia mínima aproximadamente un 3 por ciento de confiabilidad.

La siguiente prueba que se realizó fue tomando una estructura de 13 átomos colocados inicialmente al azar, aplicamos el mismo procedimiento, el resultado en montecarlo de energía final fue de 44.40 y el reportado es de 44.33 este resultado es muy parecido al reportado.

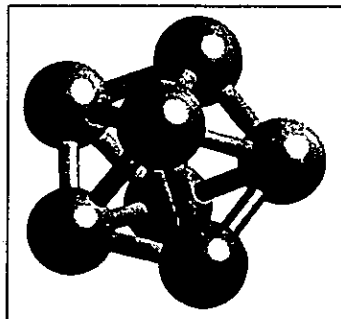
Con esto podemos concluir en lo que se refiere a la parte de predecir estructuras con mínima energía que el programa realiza estos cálculos de manera satisfactoria.

En la *figura 4.1. 1* se muestran los resultados del programa de montecarlo:

Estructura Inicial
7 átomos



Estructura Final
Bipiramide Pentagonal



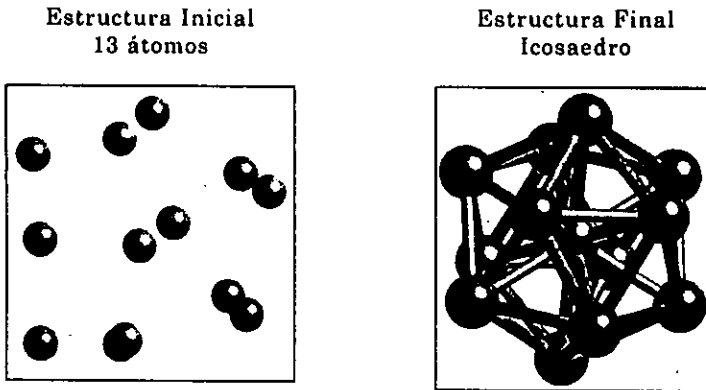


Figura 4.1. 1 Estructuras iniciales y finales.

Pruebas de confiabilidad de resultados

Se realizó un análisis estadístico para saber la confiabilidad de los resultados que se generan con el programa, el resultado del análisis fue un 97% de confiabilidad. Teniendo este resultado iniciamos con las siguientes pruebas que son la de determinación de los parámetros de entrada al programa.

Pruebas para determinar los parámetros de entrada para fronteras de grano

Uno de los parámetros importantes que se tienen que dar al programa de entrada es el número de pasos por ciclo por átomo así como el número de ciclos, además un parámetro de gran importancia es el de las distancias interplanares que se toman en cuenta para mover los átomos. Estos parámetros son muy importantes para la optimización de tiempo de cómputo.

Se realizaron una serie de pruebas para determinar los parámetros de entrada del programa y se llegó a que los parámetros de entrada óptimos del programa son los siguientes: Número de pasos por ciclo por átomo es de 200 y el número de ciclos es de 50. Se realizaron además de estas otras pruebas para determinar la distancia

interplanar que se tenía que tomar en cuenta para relajar las fronteras de grano. En estudios que se han reportado han relajado toda la estructura tomándola como frontera, el tiempo de cómputo que se requiere para realizar este trabajo es considerablemente grande, nosotros realizamos pruebas para determinar hasta qué distancia interplanar se sienten los efectos elásticos. Realizamos pruebas con una, dos y tres distancias interplanares para algunas fronteras. De acuerdo a los resultados que obtuvimos concluimos que la distancia interplanar en la cual se sienten los efectos elásticos de las fronteras de grano son de 3 distancias interplanares.

El potencial que se utilizó para relajar las fronteras fue el de Bristowe con esto podemos decir que el programa funciona con cualquier potencial de pares, el potencial de Bristowe es un potencial empírico y de pares.

4.2 Resultados

Los resultados que obtuvimos en los casos en los que existen valores medidos son satisfactorios al parecerse mucho a los experimentales reportados por Chadwick a pesar de ser diferente el modelo para generar las Fronteras de Grano.

En la siguiente *figura 4.2 1* podemos comparar de manera visual las gráficas generadas al calcular la energía de una serie de fronteras, cabe mencionar que nosotros realizamos cálculos de fronteras que no se reportan en el resultado experimental. Lo que constituye una predicción del modelo que debería ser verificada experimentalmente.

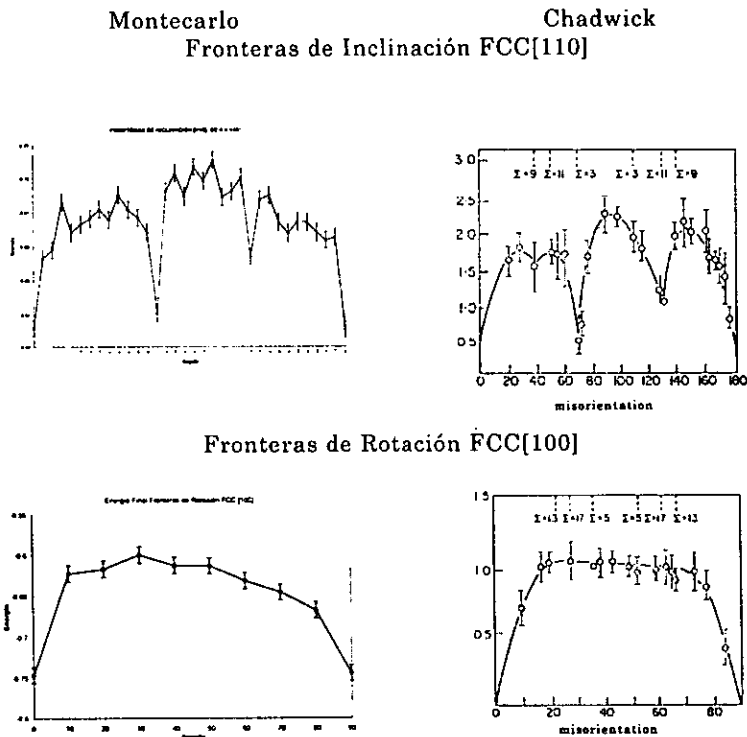


Figura 4.2 1 Fronteras simuladas y reportadas.

Comprobamos también que existe un desplazamiento entre cristales que varía de acuerdo con el ángulo, estos resultados aún no han sido analizados por el tiempo que implica realizar cálculos. Puede pensarse en otro trabajo para determinar como depende este desplazamiento de los parámetros cristalográficos de las Fronteras de Grano.

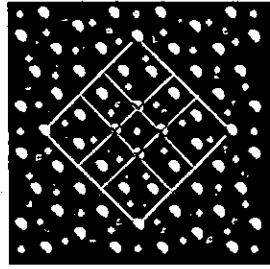
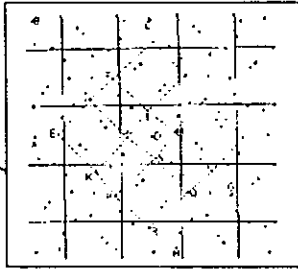
El modelo utilizado para generar las fronteras de grano, Modelo Generalizado de Coincidencia es bueno, ya que al relajar las fronteras con el programa montecarlo nos podemos percatar que los átomos apenas se mueven, con esto podemos generar las fronteras para hacer estudios cristalográficos sin relajarlos, así el ahorro de tiempo es considerable.

Las unidades estructurales calculadas, son semejantes a las determinadas por otros autores a pesar de las diferentes geometrías, en la *figura 4.2 2* se hace una comparación de modelos reportados experimentalmente y el modelo generalizado de coincidencia.

Sutton

Modelo Generalizado de
Coincidencia

Fronteras de rotación FCC[100]



Fronteras de Fitzsimmons

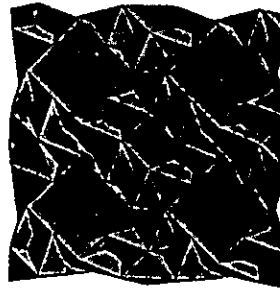
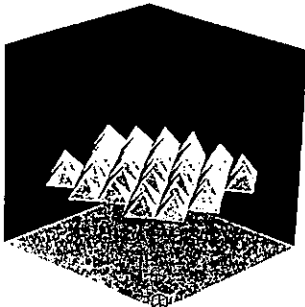
Fronteras Modelo Generalizado de
Coincidencia

Figura 4.2 2 Unidades estructurales reportadas y generadas por Montecarlo

Con los resultados obtenidos podemos concluir que el modelo funciona, ya que podemos observar que sólo se ajustan muy poco las posiciones atómicas de las fronteras de grano, esto es de suma importancia debido a que se pueden generar estructuras de fronteras de grano de una manera rápida y confiable, y así realizar el estudio de las características cristalográficas sin efectuar cálculos de energía.

Con el modelo propuesto podemos generar fronteras de grano que pueden ser tan grandes como las que desee, y así realizar los estudios cristalográficos directamente, sin tener que realizar los cálculos de energía, sólo restaría hacer mediciones de energía.

- El programa de Montecarlo para hacer los cálculos de energía, trabaja satisfactoriamente, tanto para predicción de estructuras de mínima energía como para hacer cálculos de Fronteras de Grano.
- El cálculo de energías realizado por medio de Montecarlo fue igualmente satisfactorio al lograr reproducir los resultados experimentales existentes y predecir la energía de fronteras aún no estudiadas.
- Las unidades estructurales que se obtuvieron fueron muy parecidas a las reportadas por otros autores, aún cuando la geometría al reproducirlas es distinta.

ANEXO 1

Algoritmo del Programa Montecarlo

El programa consta de tres tipos de archivos principalmente.

1. El archivo .ini contiene los datos de entradas del programa

- El nombre del archivo .dat y ruta completa.
- El nombre de archivo de entrada con formato PDB y su correspondiente ruta completa.
- El nombre de archivo de salida y su correspondiente ruta completa, en caso de no dar la ruta completa escribirá el archivo en el directorio actual.
- El tipo de simulación que se realizará:
 - ◊ 0 si es switch, es decir, los átomos con símbolo diferente a aluminio se cambian por aluminio.
 - ◊ 1 si es mover, los átomos se mueven de acuerdo a una distribución de Maxwell-Boltzmann.
 - ◊ 2 si es ambas, los átomos además de ser intercambiados se mueven de acuerdo a la distribución de Maxwell-Boltzmann.
- Los átomos que se tomarán en cuenta.
 - ◊ 0 todos los átomos de la estructura.
 - ◊ 1 un volumen.
 - ◊ 2 Únicamente aquellos que su símbolo atómico sea Silicio
 - ◊ 3 Aquellos átomos que su símbolo atómico sea Silicio, Nitrógeno e Hidrogeno.

◊ 4 Sólo aquellos átomos que se encuentren en un rango $(-x, x)$.

- Rango, este es un parámetro que determina el rango en el eje x que se tomarán en cuenta para mover los átomos (cuantas capas se quieren mover, esta medida esta dada en angstroms).
- Número de ciclos. es el numero de veces que el usuario considere adecuado para que la estructura llegue a una configuración estable.
- Pasos por ciclo por átomo, es el número de veces que tendrá oportunidad de moverse los átomos de la estructura.
- Temperatura¹ inicial en caso que el usuario desee introducir dinámica a la estructura, tendrá opción de iniciar con una temperatura fijada por él.
- Temperatura final, podrá tambien detener la relajación de la estructura en alguna temperatura o bien llegar a 0.
- Delta temperatura, es el decremento de la temperatura, en caso que se desee darle dinámica a la estructura.
- Máximo rango de desplazamiento, es el desplazamiento para cada átomo, en cada uno de los ejes de coordenadas.
- El movimiento del plano superior.
 - ◊ 1 si es un sólo plano superior el que se quiera mover.
 - ◊ 3 para el caso que se deseen mover tres planos superiores.
- Usar montecarlo o sólo el cálculo de energía inicial, para el primer caso es 0, si no 1.

2. Archivo.dat

Los archivos .dat, son archivos que contienen información sobre el potencial que se usará para los cálculos del programa. Son archivos que tienen un formato de coordenadas xy . El eje x

¹ La temperatura esta dada en grados kelvin.

representa la distancia interatómica, y el eje y representa la energía.

3. El archivo .PDB

Este archivo contiene la información de las estructuras atómicas, posición en xyz, su símbolo atómico.

El programa

Las funciones principales del programa se muestran en la *figura 1*

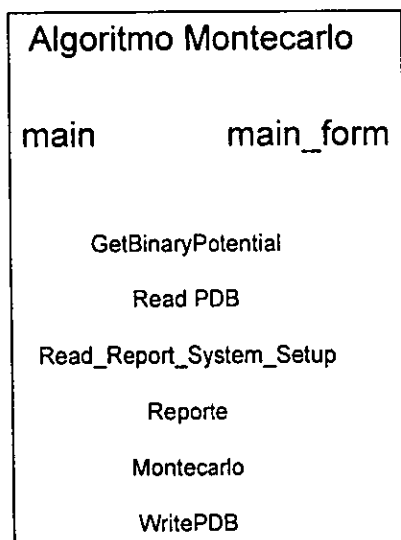


Figura 1 Diagrama de funciones del programa Montecarlo

A continuación se explican brevemente.

GetBinaryPotential

Esta función crea una tabla de energía contra distancias interatómicas de acuerdo al potencial utilizado.

ReadPDB

La función lee el formato de archivo PDB y guarda los datos en una estructura, ésta contiene: la palabra ATOM, con esta palabra clave el programa sabe que es un archivo con formato PDB; el número de identificador (los átomos se encuentran ordenados de manera progresiva, así el número de identificador es el número que le corresponde en orden progresivo); el símbolo químico y las coordenadas xyz.

Read_Report_System_Setup

Esta rutina lee el archivo .ini y asigna los datos de entrada a variables dentro del programa.

Reporte

El primer paso antes de comenzar a realizar cualquier tipo de cálculo es asignar memoria para poder trabajar con apuntadores, ya que es más sencillo y eficiente trabajar de esta manera. También se debe encontrar el valor máximo para los ejes y y z, esto es con el propósito de trabajar con un menor volumen al de la estructura original para así eliminar los errores de borde. Se encuentran también el máximo número de vecinos para poder calcular la energía. Además se crea una lista que contiene el átomo y sus vecinos. Con estos datos podremos empezar a trabajar.

Montecarlo

Se crea una nueva lista que contiene los átomos del cristal superior.

Como siguiente paso se calcula la energía inicial, para posteriormente ir haciendo las comparaciones con los nuevos resultados.

Entra en tres ciclos, el primer ciclo es el de temperatura, este en caso de que se quiera dar dinámica a la estructura a alta temperatura e ir bajando para conseguir un relajamiento de la estructura. El segundo ciclo controla el número de ciclos que se deseen para obtener la mínima energía. El tercero controla el número de pasos por ciclo por átomo, es decir, todos los átomos tendrán la misma probabilidad de moverse.

La función principal es MontecarloMove y trabaja de la siguiente manera:

1. Toma un número al azar, el número al azar siempre esta entre uno y cero, el número se convierte a un número entero, este número representa el número identificar del átomo, este dato se encuentra en la estructura donde asignamos los datos de cada uno de los átomos, y este es el átomo que se va a mover.
2. Guarda la posición inicial en una variable.
3. Calcula la energía.
4. Mueve el átomo de manera aleatoria.
5. Calcula la energía después de mover el átomo, si la energía es menor a cero entonces se acepta la movida en caso contrario entra en el criterio de metropolis que consiste en: Toma la variable de temperatura si la temperatura es mayor a cero entonces, toma un número al azar este número debe ser menor a $\exp(-E/k*T)$ donde E es la energía, k es la constante de Maxwell-Boltzmann y T es la temperatura.
6. Pasa al siguiente átomo y se repiten los pasos del 1 al 5.

En caso de ser un átomo que se encuentra en el cristal superior, entonces el cristal se toma como un sólo átomo y se realizan los pasos del 1 al 5.

Una vez que se hayan concluido los tres ciclos, se promedia la energía y el resultado es la energía final.

El programa reporta el estado de la estructura a cada termino de ciclo, reporta el total de movimientos en ese ciclo, la energía y el cambio de energía.

WritePDB

Esta función guarda los nuevos datos del archivo PDB en un formato igual.

Todas estas funciones se encuentran englobadas dentro de la función principal main. Dentro del programa también se encuentra otra función "principal" denominada main_form, esta función se encarga de crear una interfaz gráfica de usuario como se muestra en la figura 2.

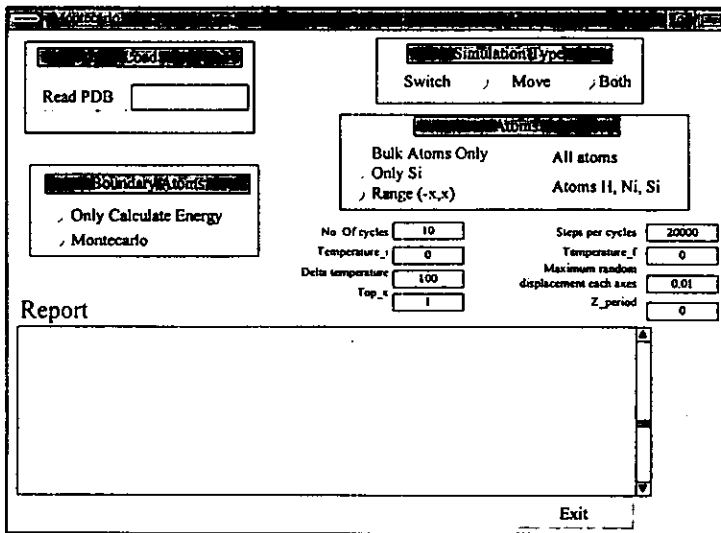


Figura 2 Interfaz gráfica para estaciones de trabajo bajo plataforma Unix del programa Montecarlo

ANEXO 1

Algoritmo del Programa Montecarlo

El programa consta de tres tipos de archivos principalmente.

1. El archivo .ini contiene los datos de entradas del programa

- El nombre del archivo .dat y ruta completa.
- El nombre de archivo de entrada con formato PDB y su correspondiente ruta completa.
- El nombre de archivo de salida y su correspondiente ruta completa, en caso de no dar la ruta completa escribirá el archivo en el directorio actual.
- El tipo de simulación que se realizará:
 - ◊ 0 si es switch, es decir, los átomos con símbolo diferente a aluminio se cambian por aluminio.
 - ◊ 1 si es mover, los átomos se mueven de acuerdo a una distribución de Maxwell-Boltzmann.
 - ◊ 2 si es ambas, los átomos además de ser intercambiados se mueven de acuerdo a la distribución de Maxwell-Boltzmann.
- Los átomos que se tomarán en cuenta.
 - ◊ 0 todos los átomos de la estructura.
 - ◊ 1 un volumen.
 - ◊ 2 Únicamente aquellos que su símbolo atómico sea Silicio
 - ◊ 3 Aquellos átomos que su símbolo atómico sea Silicio, Nitrógeno e Hidrogeno.

◊ 4 Sólo aquellos átomos que se encuentren en un rango $(-x, x)$.

- Rango, este es un parámetro que determina el rango en el eje x que se tomarán en cuenta para mover los átomos (cuantas capas se quieren mover, esta medida esta dada en angstroms).
- Número de ciclos. es el numero de veces que el usuario considere adecuado para que la estructura llegue a una configuración estable.
- Pasos por ciclo por átomo, es el número de veces que tendrá oportunidad de moverse los átomos de la estructura.
- Temperatura¹ inicial en caso que el usuario desee introducir dinámica a la estructura, tendrá opción de iniciar con una temperatura fijada por él.
- Temperatura final, podrá tambien detener la relajación de la estructura en alguna temperatura o bien llegar a 0.
- Delta temperatura, es el decremento de la temperatura, en caso que se desee darle dinámica a la estructura.
- Máximo rango de desplazamiento, es el desplazamiento para cada átomo, en cada uno de los ejes de coordenadas.
- El movimiento del plano superior.
 - ◊ 1 si es un sólo plano superior el que se quiera mover.
 - ◊ 3 para el caso que se deseen mover tres planos superiores.
- Usar montecarlo o sólo el cálculo de energía inicial, para el primer caso es 0, si no 1.

2. Archivo.dat

Los archivos .dat, son archivos que contienen información sobre el potencial que se usará para los cálculos del programa. Son archivos que tienen un formato de coordenadas xy . El eje x

¹ La temperatura esta dada en grados kelvin.

representa la distancia interatómica, y el eje y representa la energía.

3. El archivo .PDB

Este archivo contiene la información de las estructuras atómicas, posición en xyz, su símbolo atómico.

El programa

Las funciones principales del programa se muestran en la *figura 1*

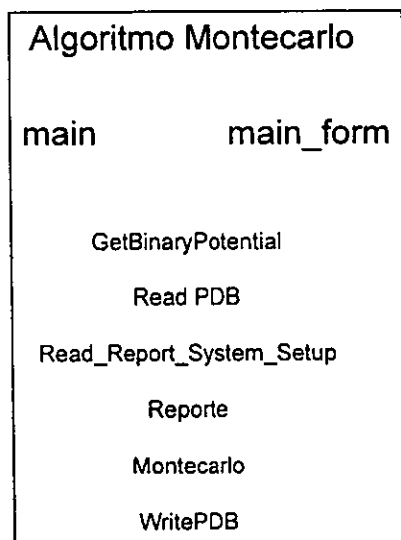


Figura 1 Diagrama de funciones del programa Montecarlo

A continuación se explican brevemente.

GetBinaryPotential

Esta función crea una tabla de energía contra distancias interatómicas de acuerdo al potencial utilizado.

ReadPDB

La función lee el formato de archivo PDB y guarda los datos en una estructura, ésta contiene: la palabra ATOM, con esta palabra clave el programa sabe que es un archivo con formato PDB; el número de identificador (los átomos se encuentran ordenados de manera progresiva, así el número de identificador es el número que le corresponde en orden progresivo); el símbolo químico y las coordenadas xyz.

Read_Report_System_Setup

Esta rutina lee el archivo .ini y asigna los datos de entrada a variables dentro del programa.

Reporte

El primer paso antes de comenzar a realizar cualquier tipo de cálculo es asignar memoria para poder trabajar con apuntadores, ya que es más sencillo y eficiente trabajar de esta manera. También se debe encontrar el valor máximo para los ejes y y z, esto es con el propósito de trabajar con un menor volumen al de la estructura original para así eliminar los errores de borde. Se encuentran también el máximo número de vecinos para poder calcular la energía. Además se crea una lista que contiene el átomo y sus vecinos. Con estos datos podremos empezar a trabajar.

Montecarlo

Se crea una nueva lista que contiene los átomos del cristal superior.

Como siguiente paso se calcula la energía inicial, para posteriormente ir haciendo las comparaciones con los nuevos resultados.

Entra en tres ciclos, el primer ciclo es el de temperatura, este en caso de que se quiera dar dinámica a la estructura a alta temperatura e ir bajando para conseguir un relajamiento de la estructura. El segundo ciclo controla el número de ciclos que se deseen para obtener la mínima energía. El tercero controla el número de pasos por ciclo por átomo, es decir, todos los átomos tendrán la misma probabilidad de moverse.

La función principal es MontecarloMove y trabaja de la siguiente manera:

1. Toma un número al azar, el número al azar siempre esta entre uno y cero, el número se convierte a un número entero, este número representa el número identificar del átomo, este dato se encuentra en la estructura donde asignamos los datos de cada uno de los átomos, y este es el átomo que se va a mover.
2. Guarda la posición inicial en una variable.
3. Calcula la energía.
4. Mueve el átomo de manera aleatoria.
5. Calcula la energía después de mover el átomo, si la energía es menor a cero entonces se acepta la movida en caso contrario entra en el criterio de metropolis que consiste en: Toma la variable de temperatura si la temperatura es mayor a cero entonces, toma un número al azar este número debe ser menor a $\exp(-E/kT)$ donde E es la energía, k es la constante de Maxwell-Boltzmann y T es la temperatura.
6. Pasa al siguiente átomo y se repiten los pasos del 1 al 5.

En caso de ser un átomo que se encuentra en el cristal superior, entonces el cristal se toma como un sólo átomo y se realizan los pasos del 1 al 5.

Una vez que se hayan concluido los tres ciclos, se promedia la energía y el resultado es la energía final.

El programa reporta el estado de la estructura a cada termino de ciclo, reporta el total de movimientos en ese ciclo, la energía y el cambio de energía.

WritePDB

Esta función guarda los nuevos datos del archivo PDB en un formato igual.

Todas estas funciones se encuentran englobadas dentro de la función principal main. Dentro del programa también se encuentra otra función "principal" denominada main_form, esta función se encarga de crear una interfaz gráfica de usuario como se muestra en la figura 2.

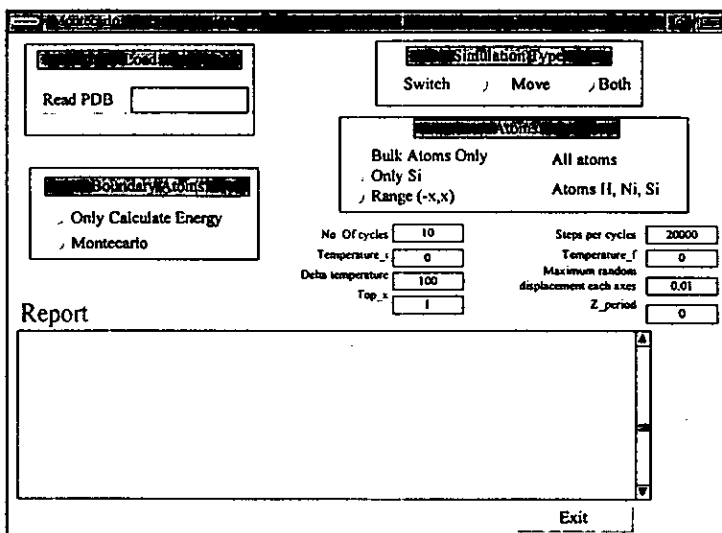


Figura 2 Interfaz gráfica para estaciones de trabajo bajo plataforma Unix del programa Montecarlo

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] P. Mickelvey, Física del estado sólido y de semiconductores. Edit. Limusa. 1989. 550 pp.
- [2] Landau, A. Ajeizer, E. Lifshitz. Curso de física general. Edit. Mir Moscú. 1988. 397 pp.
- [3] Reyes. Tesis de Licenciatura titulada: Estructura de la Frontera de Grano. 1983.
- [4] A. Chadwick and D. A. Smith, "Grain Boundary Structure and Properties". Material Science and Technology Academic Press. 1976.
- [5] M. Brillouin, Ann, Chem. Phy. 13, 77 (1898)
- [6] G. Quincke. Proc. Roy. Soc, A76, 431 (1905)
- [7] W. Rosenhain and D. Ewen, J. Inst. Metal 10, 125 (1913)
- [8] McLean and H. Mykura, "Temperature Coefficient of twin Boundary energy of Platinum and cobalt" Phil. Mag. 14, 1191 (1965)
- [9] F. Mott, "Slip at Grain Boundary and Grain Growth in Metals" Proc. Roy. Soc. 60, 391 (1948)
- [10] T. S. Ke, J. Appl. Phys. 20, 274 (1949)
- [11] R. C. Gifkins, Mater. Sci. Engng. 2, 181 (1967)
- [12] W.L. Bragg, "Polycrystalline metals and the effect of cold work" Proc. Roy. Soc. 52, 105 (1940)
- [13] J. M. Burges, "Geometrical considerations Concerning the structural irregularities be assumed in a crystal" Proc. Roy. Soc. 52, 23 (1940)
- [14] T. Read and W. Schockley, "Dislocation Models of Crystal Grain Boundary" Phys. Rev. 78, 275 (1950)
- [15] H. Van der Merwe, Proc. Phys. Soc A63, 616 (1950)
- [16] G. Dunn, Annual AIME Meeting, S. Francisco, Febr. 10, 1959
- [17] Ranganathan, "On the Geometry of Coincidence Site Lattice". Acta Cryst. 21, 197 (1966)
- [18] Bollmann W, "On the Geometry of Grain and Phase Boundaries", Phil. Mag. 15 Tomo I, 393 (1967): 16, 383 (1967)

- [19] C. Frank, Conf. Plastic Deformation of Cryst Solids. Mellon Inst. Pittsburgh 1950 (p.150)
- [20] Friedel, "Lecons de Cristallographie", Paris (1926)
- [21] G. Brandon, "The structure of High-Angle Grain Boundaries", Acta Metall, 14, 1479 (1966)
- [22] Schober and W. Balluffi, Phil. Mag 21, 109 (1970)
- [23] D. Bristowe and A. G. Crocker. The structure of high-angle(001) CSL twist boundaries in f.c.c. metals.(1978)
- [24] Romeu, J., Beltrán del Río, J. L. Aragón, A. Gómez. "The Generalised Coincidence Sites Network Model".(1997)
- [25] Coss Bu, Raúl. Simulación un Enfoque Práctico. Edit. Limusa. México 1982. 156 pp.
- [26] Camacho Pérez Gabriela Tesis titulada "Modelo para la evaluación de proyectos petroleros aplicando técnicas de análisis de riesgos en PEMEX exploración y producción". 1996
- [27] Prawda, Juan. Métodos y Modelos de Investigación de Operaciones. Vol 2. Modelos Estocásticos. Edit. Limusa. México 1980. 1021pp.
- [28] Ilya M. Sobol' & Acute, A Practical Introduction to the Monte Carlo Method, A primer for the Monte Carlo Method. Institute for Mathematical Modeling, Russian Academy of Sciences, Moscow. Documento Electrónico.
- [29] Memoria del Proyecto de Estudio. Desarrollo de Métodos de Monte Carlo Híbridos, Teoría General y Aplicación a Sistemas de Materia Condensada. Documento Electrónico.
- [30] Oxford Science Publications. Dictionary of computing. 3era. Edition. United State. 1990. 510pp.
- [31] Terrones Maldonado Humberto. Tesis titulada "Potenciales Empíricos Aplicados a Problemas de la Estructura de Partículas pequeñas". 1986
- [32] Introduction to Monte Carlo Methods. Documento Electrónico. <http://csep2.phy.ornl.gov/csep-old/mc/node1.html>.
- [33] Sutton
- [34] fitzsimmons