

Capítulo 5

Potenciales atómicos

Desde que se generalizó el uso de los ordenadores en las investigaciones científicas, los metales han sido objetos de estudio mediante cálculos basados en modelos matemáticos contruidos específicamente para poder resolverse con ordenadores. Lo principal en cualquier modelo es la forma en que los átomos interactúan (potencial interatómico), ya que determina las propiedades de los materiales y la disposición de los átomos en el espacio. Toda interacción interatómica deriva de la mecánica cuántica y de la interacción entre átomos, es por eso que cualquier tratamiento riguroso debe basarse en las soluciones de las ecuaciones de Schrödinger. Sin embargo, hay que llegar a un compromiso entre exactitud y coste computacional, ya que mientras los potenciales más simples carecen de suficiente envergadura para recoger las características de los metales reales, otros, más exactos, pueden resultar demasiado complejos provocando que el coste computacional sea demasiado alto.

La forma más corriente de construir un modelo de la interacción entre átomos es proponer una función analítica para la energía potencial de un conjunto de átomos:

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) \equiv V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.1)$$

donde \mathbf{r}_i es el vector de posición del átomo i y N es el número total de átomos. La fuerza sobre los átomos es la derivada negativa de la función potencial respecto a su posición:

$$\mathbf{f}_j = -\frac{\partial V(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial \mathbf{r}_j} \quad (5.2)$$

Los primeros modelos de los metales de transición que pretendían simular defectos tales como dislocaciones, bordes de grano y roturas, estaban basados en la interacción entre pares de átomos (“pair-potentials”) como, por ejemplo, el potencial de Lennard-Jones. Estos modelos carecen de fundamentos teóricos y solo pueden ser útiles para extraer información cualitativa como, por ejemplo, la posible configuración de los átomos. Sin embargo, incluso a niveles cualitativos, presentan dos grandes inconvenientes: en un cristal cúbico no son capaces de satisfacer la relación de Cauchy ($C_{12} = C_{44}$) y si solucionamos este problema añadiendo una presión ficticia externa nos encontramos que la energía de formación de vacantes es igual a la energía de cohesión, siendo en realidad un tercio de ésta. La solución que otros modelos, como, por ejemplo, el embedded-atom method (EAM [8]) y el potencial de Finnis-Sinclair ([6]), proponen para resolver estos problemas es añadir otro término que recoja el carácter de “grupo” de la atracción entre los metales.

5.1. Potencial tipo Lennard-Jones

La ecuación básica del potencial es:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (5.3)$$

Donde R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j y ϕ_{ij} , que representa la interacción entre un par de átomos, está constituido por una parte atractiva que actúa a grandes distancias (fuerza de Van Der Waals, o fuerza de dispersión) y por una repulsiva en distancias pequeñas (repulsión de Pauli):

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.4)$$

Por lo tanto, la energía total del sistema se computa como la suma de las energías de enlace entre los átomos. Relativamente pocos materiales, entre ellos los gases nobles (He, Ne, Ar...) y los cristales iónicos, pueden ser descritos por este tipo de potenciales con cierta aproximación. Para el resto de materiales el resultado es pobre, sobre todo, en estado sólido.

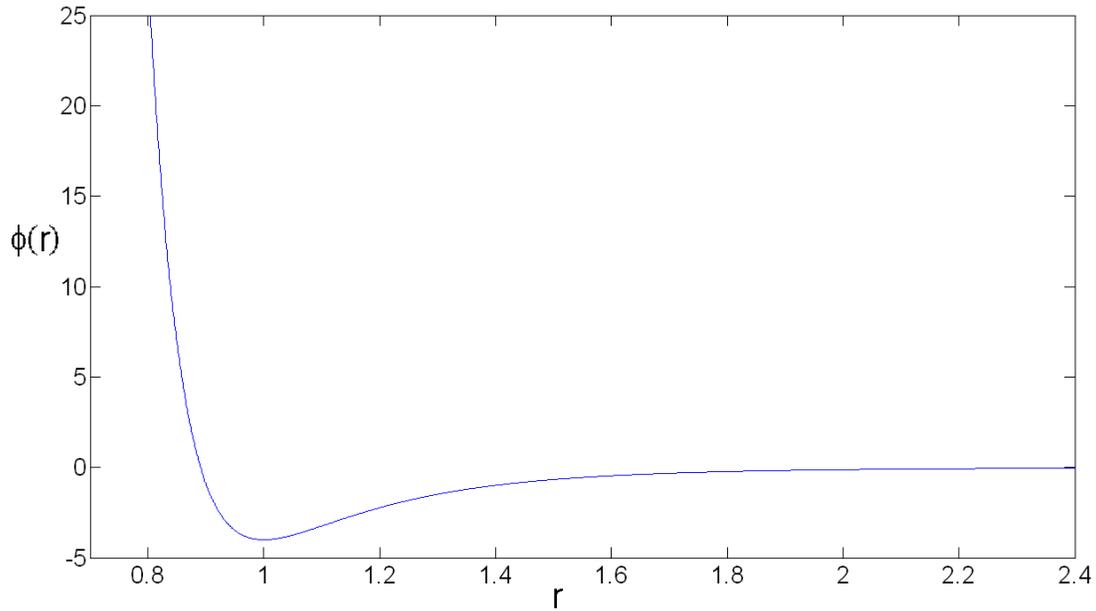


Figura 5.1: Potencial de Lennard-Jones adimensionalizado (I)

La mayoría de las interacciones entre átomos suelen tener un rango pequeño, es decir, que el desplazamiento de un átomo de su posición inicial solo es apreciable en un número más o menos reducido de vecinos. Por lo que para mejorar la eficiencia numérica, se trunca el potencial hasta el radio de corte r_c , por lo tanto, hay que modificar las ecuaciones para que recojan este hecho. Para que no haya una discontinuidad en la función es necesario crear una zona de enlace (“acuerdo”) entre el radio de corte y el resto del potencial:

$$\begin{aligned}
 E &= 0 && \text{si } r > r_c \\
 E &= (r - r_s) ((r - r_s) ((r - r_s) a + b) + c) + d && \text{si } r_s \leq r \leq r_c \\
 E &= \phi(r) && \text{si } r < r_s
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

con

$$\begin{aligned}
 d &= \phi(r_s) \\
 c &= \phi'(r_s) \\
 b &= -\frac{3d+2(0,3\sigma)c}{(0,3\sigma)^2} \\
 a &= \frac{3d+(0,3\sigma)c}{(0,3\sigma)^3}
 \end{aligned}$$

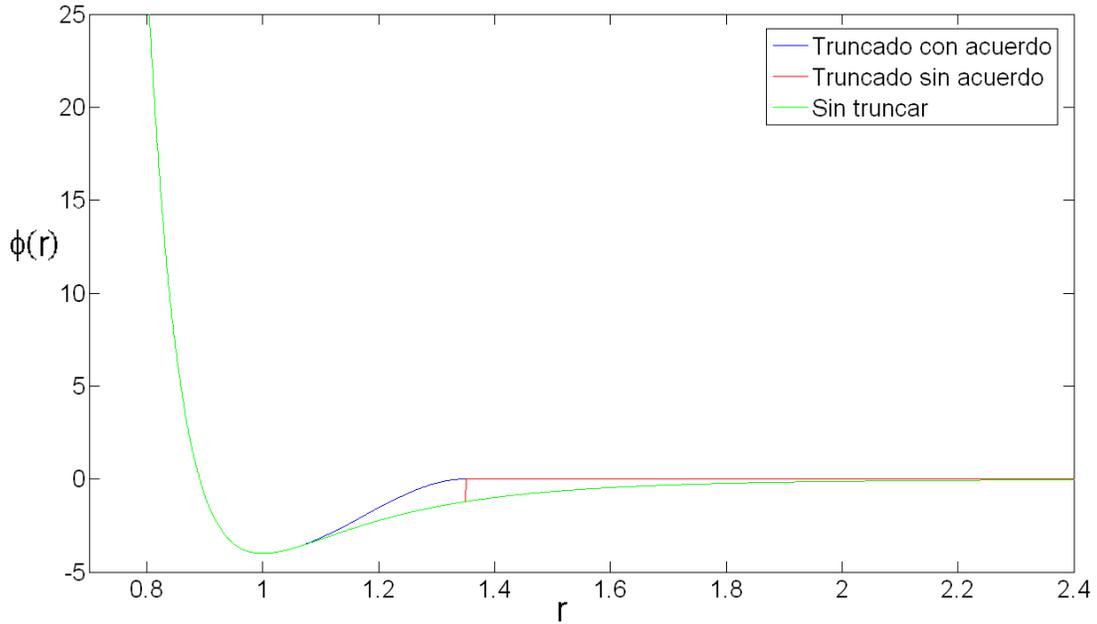


Figura 5.2: Potencial de Lennard-Jones adimensionalizado (II)

5.2. Potenciales basados en el método del átomo embebido (Embedded-atom method)

La energía potencial basada en el embedded-atom method (EAM) tiene la siguiente forma:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (5.6)$$

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} f_j(R_{ij}) \quad (5.7)$$

Donde $\rho_{h,i}$ es la densidad electrónica en el átomo i debido al resto de los átomos, f_j es la densidad electrónica del átomo j como función de la distancia desde su centro, R_{ij} la distancia entre los átomos i y j , $F_i(\rho_{h,i})$ es la energía que supone colocar el átomo i en una densidad electrónica $\rho_{h,i}$ y ϕ_{ij} refleja la atracción entre átomos. Por lo tanto, se considera que $\rho_{h,i}$ es una superposición lineal de las contribuciones de cada átomo, y se asume que éstas son esféricas y simétricas; además se considera que ϕ_{ij} es independiente de la distribución de los electrones.

En el rango de distancias de interés para el EAM, se observa que la densidad electró-

nica considerada por la teoría de Hartree-Fock se puede aproximar por la siguiente exponencial:

$$f(r) = f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r_1}{r_{1e}} - 1 \right) \right] \text{ para } r \leq r_c \quad (5.8)$$

Y para que tenga la misma forma que $f(r)$, se toma ϕ_{ij} como una repulsión de Born-Mayer:

$$\phi(r) = \phi_e \exp \left[-\gamma \left(\frac{r_1}{r_{1e}} - 1 \right) \right] \text{ para } r \leq r_c \quad (5.9)$$

Donde r_c es el radio de corte, y el subíndice e indica que la variable está evaluada en el equilibrio.

El modelo queda completo con la siguiente ecuación:

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} - \Phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} \quad (5.10)$$

Para obtener un modelo analítico útil se asume que sólo los vecinos más cercanos contribuyen a la densidad electrónica y al potencial (ϕ_{ij}). Por lo tanto, para una red FCC:

$$\begin{aligned} \rho_e &= 12f_e \\ \Phi_e &= 6\phi_e \end{aligned} \quad (5.11)$$

Al igual que en el potencial de Lennard-Jones se introducen unas modificaciones para rebajar el coste computacional y mejorar la convergencia del método. Por lo que las ecuaciones quedan:

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f_j(r) \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} f(r) &= f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r_1}{r_{1e}} - 1 \right) \right] && \text{para } r \leq r_s \\ f(r) &= (a(r_c - r) + b)(r_c - r)^2 && \text{para } r_s < r \leq r_c \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$f(r) = 0 \quad \text{para } r > r_c$$

con

$$a = \frac{2f(r_s) + f'(r_s)(r_c - r_s)}{(r_s - r_c)^3}$$

$$b = \frac{3f(r_s) + f'(r_s)(r_c - r_s)}{(r_s - r_c)^2}$$

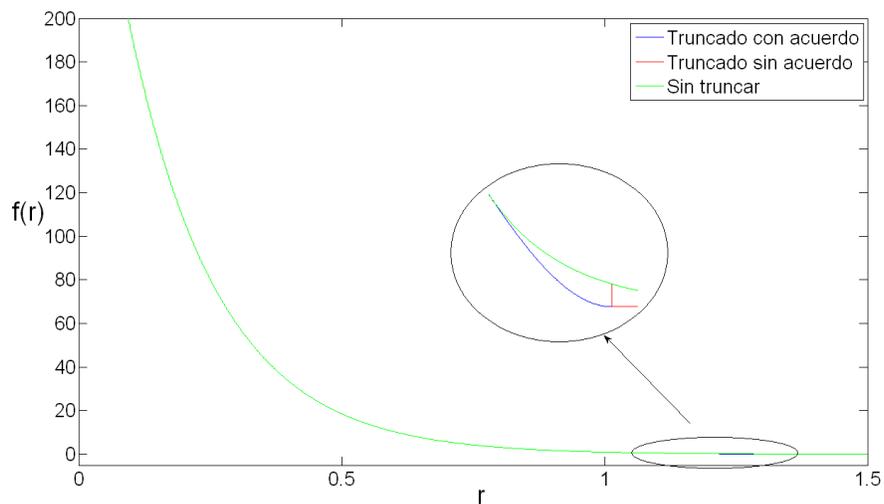


Figura 5.3: Embedded-atom method adimensionalizado para el cobre (I)

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} - \Phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} \quad (5.14)$$

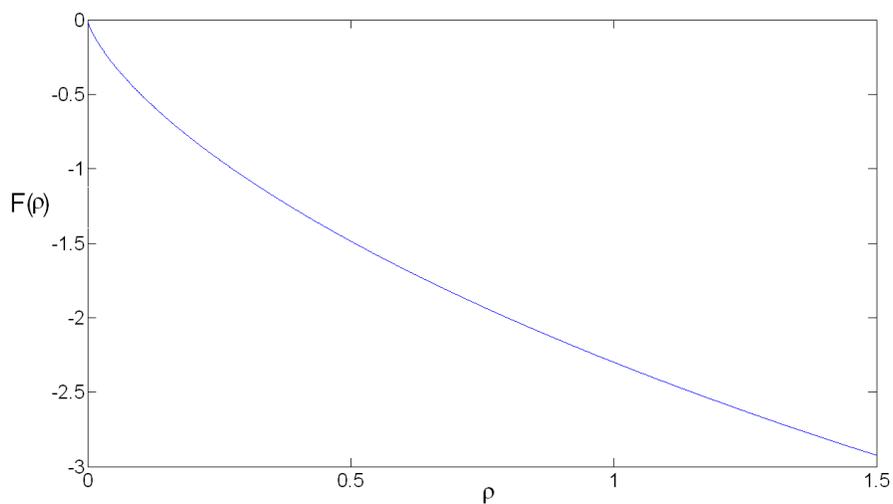


Figura 5.4: Embedded-atom method adimensionalizado para el cobre (II)

$$\begin{aligned}
 \phi(r) &= \phi_e \exp\left[-\gamma\left(\frac{r_1}{r_{1e}} - 1\right)\right] && \text{para } r_i \leq r \leq r_s \\
 \phi(r) &= \frac{c}{r^{12}} + d && \text{para } r < r_i \\
 \phi(r) &= (a(r_c - r) + b)(r_c - r)^2 && \text{para } r_s < r \leq r_c \\
 \phi(r) &= 0 && \text{para } r > r_c
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

con

$$a = \frac{2\phi(r_s) + \phi'(r_s)(r_c - r_s)}{(r_s - r_c)^3}$$

$$b = \frac{3\phi(r_s) + \phi'(r_s)(r_c - r_s)}{(r_s - r_c)^2}$$

$$c = -\phi'(r_c) \frac{r_c^{13}}{12}$$

$$d = \phi(r_c) - \phi'(r_c) \frac{r_c}{12}$$

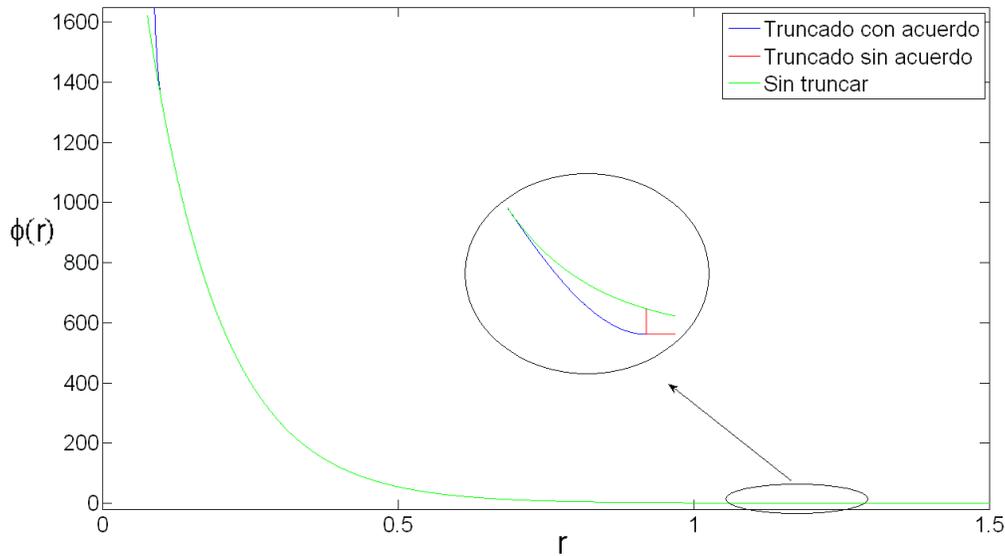


Figura 5.5: Embedded-atom method adimensionalizado para el cobre (III)