

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Simulación Computacional de Materiales de
Interés Nuclear (*)

por Lic. Sebastián Jaroszewicz

Director

Dr. Hugo O. Mosca

(*) Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología,*
mención Física

República Argentina

2015

a Kasia y Maggie

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
Diseño sencillo de un reactor	2
1.2. Generaciones de reactores	5
1.3. Modelado y simulación	9
1.4. Objetivos y organización de la tesis	12
2. Metodología	15
2.1. Simulaciones atomísticas	15
2.2. Cálculos de primeros principios	17
Introducción	17
2.3. El problema de muchos cuerpos	19
La aproximación de Born-Oppenheimer	20
2.4. Teoría de la funcional densidad	21
Teoremas de Hohenberg y Kohn	22
El método de Kohn-Sham	22
Las aproximaciones LDA y GGA	26
Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham	27
2.5. Dinámica Molecular e interacciones interatómicas	32
Algoritmo de integración temporal	33

Derivación de potenciales interatómicos	35
2.6. Método de inversión de Chen Möbius	40
El problema de la inversión de redes cristalinas	40
La solución CGE	41
El teorema de Chen-Möbius	42
Inversión de redes multidimensionales	43
3. Propiedades Mecánicas y Térmicas del Torio	49
3.1. Introducción	49
El Th como combustible nuclear	50
3.2. Cálculos de primeros principios	56
Antecedentes	56
Ecuación de estado de Murnaghan	57
Cálculos <i>Ab initio</i> e inversión del potencial	59
Constantes elásticas	62
3.3. Propiedades térmicas	66
Energía libre	70
4. ThC	81
4.1. Introducción	81
Estructura	81
4.2. Desarrollo de un pseudopotencial para el Th	85
4.3. Métodos de cálculo	87
Estructura electrónica	87
Funciones termodinámicas	88
4.4. Resultados	90
5. U₂Mo	97
5.1. Introducción	97

5.2. Fases y estructuras	100
La fase γ	102
Las fases α y γ'	102
La fase β	102
5.3. Métodos de cálculo	103
Energía total	103
Constantes elásticas	105
Propiedades térmicas	107
5.4. Resultados	109
Propiedades estructurales	109
Constantes elásticas	111
Propiedades térmicas	114
6. ThO₂	121
6.1. Introducción	121
6.2. Forma del potencial	124
6.3. Cálculos estáticos	126
Constantes elásticas	129
6.4. Propiedades a temperatura finita	132
Expansión térmica	132
Módulo de volumen	134
Entalpía y calor específico	135
Conductividad térmica	137
7. Monte Carlo cinético	141
7.1. Introducción	141
7.2. Monte Carlo Cinético	143
Eventos infrecuentes y probabilidades	144

El procedimiento KMC	146
7.3. Simulación de la formación de precipitados de cobre en hierro	148
Introducción	148
7.4. Modelo cinético atomístico	148
Algoritmo <i>residence time</i> para la simulación Monte Carlo . . .	150
7.5. Modelo numérico	151
Red bcc	151
Modelo	152
 8. Conclusiones	 161
 A. El trabajo de Möbius	 165
 B. La aproximación de Debye	 169
 C. Ecuaciones del método de Troullier-Martins	 175

Índice de figuras

1.1. Número total de reactores por pas. Fuente IAEA/PRIS [2] . . .	3
1.2. Esquema simplificado de un reactor nuclear en el que se mues- tran los principales componentes del mismo.	4
1.3. Generaciones de reactores nucleares. Tomado de [3]	6
1.4. Esquema de un reator tipo SFR. Tomado de [5]	9
1.5. Escalas espaciales y temporales vinculadas al modelado de ma- teriales. Tomado de [6]	10
2.1. Diagrama de flujo simplificado de un código DFT	28
2.2. En los métodos APW y MTO el espacio es dividido en las regiones <i>muffin-tin</i> (verde) y las regiones intersticiales (blanco)	32
2.3. Red cúbica centrada en las caras	45
3.1. Ciclo del torio	53
3.2. Ajuste de la energía de cohesión con la ecuación de estado de Murnaghan	60
3.3. Valores del potencial (en eV) como función de la separación interatómica (en Å). La curva muestra el ajuste mediante una función tipo Morse.	62
3.4. Energía en función de δ para la deformación tetragonal del Th. La curva llena corresponde a un ajuste cuadrático.	66

- 3.5. Ajuste de Murnaghan a la energía libre) para temperaturas de 100, 200, 300, 400 y 500 K. Curvas más bajas corresponden a mayores temperaturas. Los círculos en cada una de la curvas denotan el parámetro de red de equilibrio. 72
- 3.6. Coeficiente de expansión térmica versus temperatura. El resultado experimental es el diamante [70]. Línea punteada: ref [37]. Línea cortada ref [38]. Círculo modelo cuasiarmónico de Debye-Grneisen [71]. Este trabajo: línea sólida. 73
- 3.7. Límite de la integral de Debye vs. T (línea llena) y comparación con los datos experimentales de Lawson [56] (puntos). Línea punteada: error experimental. 74
- 3.8. Entropía en función de la temperatura. Los círculos abiertos son los datos experimentales de Greiffel [62] y los llenos los de Konings [63]. La línea punteada es el cálculo de Hu [38] y la llena el nuestro. 75
- 3.9. C_v vs. T . Círculos abiertos ref. [64], llenos [38] y la línea llena nuestro resultado. La figura también muestra el calor específico anarmónico obtenido por Nakamura [64] (línea cortada), y Octting [65] (línea cortada y punteada) y Wallace [66] (línea cortada con dos puntos). 76
- 3.10. Ecuación de estado del Th. Círculos abiertos: Ghandehari [67], Línea negra cortada Bouchet [37], Círculos llenos: Hu [38]. Línea cortada punteada ref [23], línea cortada azul: Li [68]. Línea llena: este trabajo. 77
- 3.11. B_0 vs T . Diamantes Armstrong [51], círculos llenos Greiner [52], línea cortada punteada: Bouchet [37] y línea cortada Hu [38]. Este trabajo: línea sólida. 78

3.12. C_{11} y C_{12} vs. T . Diamantes: Armstrong [51], Círculos: Greiner [52]. Triángulos: Buchet [37], Triángulos invertidos: Hu [38]. Cuadrados: [58]. Triángulos a la derecha [60], a la izquierda [61]. Este trabajo: líneas negras.	78
3.13. Razón de Poisson vs. T . Diamantes: ref. [51]. Círculos ref. [52]. Triángulos: ref. [37]. Triángulos invertidos: ref. [38]. Cuadrados ref. [58]. Triángulos a la der. ref. [60] y Triángulos a la izq. [61]. Este trabajo: líneas llenas.	79
4.1. Estructura cristalina del ThC (B1). Las esferas oscuras representan los átomos de Th y las amarillas los de C.	83
4.2. mapa de densidad de carga y perfil de densidad de carga a lo largo de las líneas Th-C y Th-Th en el plano (100) a partir de cálculos DFT. Reproducido de [80]	84
4.3. Energía total en función del volumen y ajuste con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de cuarto orden a 0 K	91
4.4. Volumen relativo vs. presión a $T = 0$ K. Se comparan nuestros resultados con los experimentales de la referencia [90] (círculos negros)	92
4.5. Curvas de dispersión fonónica para el ThC en el volumen de equilibrio para $T = 0$ K	92
4.6. Densidad de estados fonónicos y PDOS proyectadas para el ThC en el volumen de equilibrio y $T = 0$ K	94
4.7. Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura. En el recuadro se muestra la evolución del volumen con la temperatura a 0 GPa	95

4.8. Calor específico en función de la temperatura derivado de las frecuencias fonónicas. En el recuadro se muestra una ampliación del comportamiento a bajas temperaturas	96
5.1. Diagrama de fases del UMo. Extraído de [120].	101
5.2. Estructura cristalina del U_2Mo	110
5.3. Ajuste del volumen vs a con $V = ka^3$	111
5.4. Dependencia de la energía total con los parámetros de red	112
5.5. Ajuste de la energía con la ecuación de Birch-Murnaghan de cuarto orden	112
5.6. módulo de volumen como función de la temperatura para dos valores diferentes de presión	115
5.7. Temperatura de Debye frente a temperatura para tres valores de presión	116
5.8. Expansión térmica	117
5.9. Variación del calor específico C_p con la temperatura	118
5.10. Variación del calor específico C_v con la temperatura	119
6.1. Estructura cristalina del ThO_2	128
6.2. Evolución del parámetro de red como función del radio iónico	130
6.3. Resultados de los cálculos estáticos	130
6.4. Relación tensión-deformación para el ThO_2	131
6.5. Resultados de los cálculos estáticos	133
6.6. TLTEC para ThO_2 y UO_2	134
6.7. Módulo de volumen en función de la temperatura y ajustes lineales para ThO_2 y UO_2	136

6.8. Coeficiente de conductividad térmica en función de la temperatura. Los puntos representan el resultados de las simulaciones. La linea llena la recomendación de la IAEA	140
7.1. Distribución inicial de los átomos de Cu en la red	156
7.2. Distribución de los átomos de Cu a los 63s	157
7.3. Distribución de los átomos de Cu a los 600s	158
7.4. Función $f(t)$	159
B.1. Curva de dispersión y espectro vibracional en la aproximación de Debye	170

Índice de tablas

1.1. Diseños de reactores de cuarta generación	7
2.1. Coeficientes de la inversión para la red fcc	47
3.1. Recursos de torio	51
3.2. Comparación entre los resultados obtenidos con otros trabajos, tanto experimentales como teóricos	61
3.3. Parámetros del ajuste del potencial	61
3.4. Constantes elástica y magnitudes relacionadas a $T = 0$ K. . .	67
4.1. Radios de corte (en au) elegidos para la generación del pseu- dopotencial	87
4.2. Valores obtenidos de a_0 , B_0 y B'_0 y comparación con reultados experimentales y teóricos	90
4.3. Constantes elásticas y magnitudes relacionadas a $T = 0$ K . .	93
5.1. Parámetros de red calculados y experimentales	109
5.2. Constantes elasticas, propiedades relacionadas (dadas en GPa) y razón de Poisson	113
6.1. Parámetros para la interacción de dos cuerpos descriptas por las ecuaciones 6.2-6.5	127

6.2. Parámetros para la interacción de dos cuerpos descriptas por las ecuaciones 6.1 y 6.6	127
6.3. Propiedades estáticas de algunos dióxidos de actínidos	129
6.4. Constantes elásticas, módulos, y razón de Poisson	132
6.5. Coeficientes obtenidos en el ajuste de la ecuación 6.13 para los resultados de $B(T)$	135

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

No se puede poner en duda, el hecho de que la producción de energía ha estado conduciendo, y continuará haciéndolo, el progreso tecnológico de la civilización. Lo que la convierte en un componente muy importante del desarrollo económico y del crecimiento, y en definitiva de la forma de vida moderna. Se estima que la demanda de energía en el año 2040 será el doble que la del 2010 [1]. Esta demanda no puede ser satisfecha mediante el uso de combustibles fósiles como carbón y petróleo, sin contar con que este tipo de combustibles contribuyen de manera significativa al efecto invernadero y por lo tanto al calentamiento global, y a otros problemas de contaminación. Aunque se han iniciado varios programas de investigación y desarrollo (tales como el de secuestro de carbono y el de turbinas de vapor supercríticas) para hacer que la generación de energía a partir de combustibles fósiles sea más limpia, estos por sí solos, no alcanzan para resolver el problema, aún sin tener en cuenta el problema de la escasez de combustibles fósiles.

Dentro de este escenario, muchos países han visto en la generación de

energía nuclear una alternativa limpia y factible de ser implementada. El uso de la energía nuclear varía mucho en diferentes partes del mundo. Por ejemplo, Estados Unidos produce alrededor del 19 % de su energía en plantas nucleares (estimación del año 2005), mientras que en Francia este valor alcanza el 79 %. En India es 3,53 %, en Brasil 2,73 %, en China 2,11 % y en Argentina 4,43 % [2]. Es interesante notar que países con economías con un alto índice de crecimiento como India, China y Brasil producen relativamente poca electricidad a partir de fuentes nucleares, aunque en el caso de China se debe notar que tiene 22 reactores operacionales y 27 en construcción. Para entender mejor este número basta ver que está seguido por Rusia, otra de las naciones BRIC (sigla que refiere a los países Brasil, Rusia, India y China), con 10 reactores en construcción.

Si bien los reactores nucleares se construyen principalmente con el propósito de generar energía (reactores de potencia), también pueden satisfacer otras necesidades como pueden ser la producción de isótopos, la desalinización y proveer fuentes de neutrones para investigación.

Actualmente en el mundo funcionan 437 reactores de potencia (ver figura 1.1) que en conjunto cubren alrededor del 16 % de las necesidades de energía eléctrica, además hay 72 en construcción. Si tenemos en cuenta que la primer reacción en cadena fue la iniciada por Enrico Fermi en la Universidad de Chicago en 1940, vemos que hubo un crecimiento muy importante en la materia, con algunas dificultades como los accidentes de Three Mile Island (1979), Chernobyl (1986) y Fukushima (2011).

Diseño sencillo de un reactor

Prácticamente la totalidad de los reactores en funcionamiento son reactores térmicos en los que *neutrones térmicos* causan la gran mayoría de las

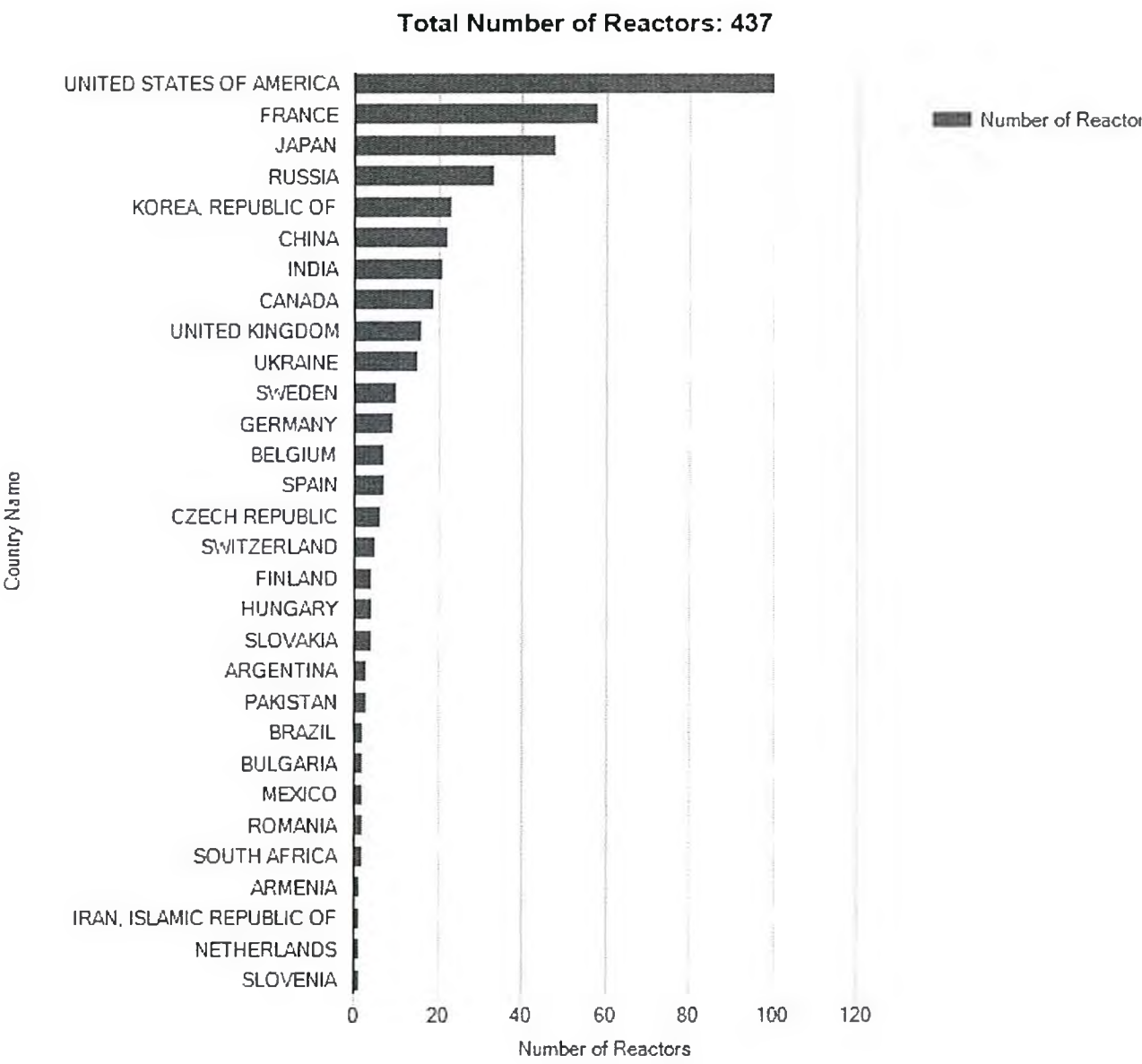
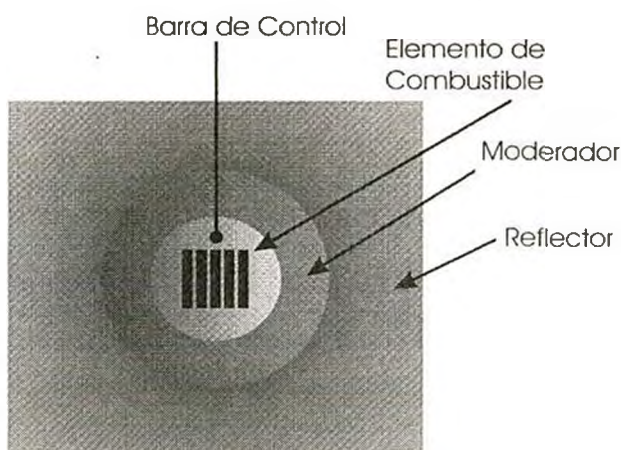


Figura 1.1: Número total de reactores por pas. Fuente IAEA/PRIS [2]

Figura 1.2: Esquema simplificado de un reactor nuclear en el que se muestran los principales componentes del mismo.



reacciones de fisión. La figura 1.2 muestra un esquema, extremadamente simplificado, de un reactor térmico. Pero aún en este esquema simplificado se puede ver la variedad y necesidad de integración de materiales utilizados. Los tubos que contienen el combustible están generalmente hechos de aleaciones metálicas. El combustible puede ser metálico, cerámico o alguna aleación. Los elementos combustibles se arreglan en algún patrón regular, dictado por la neutróica y otros factores, dentro del moderador, que cumple la función de termalizar a los neutrones. Este arreglo está rodeado por un reflector cuyo propósito es redirigir a los neutrones de nuevo hacia el núcleo del reactor. El exterior está revestido con materiales que actúan como blindaje para los neutrones y rayos gama que logran escapar del núcleo, reduciendo la radiación a niveles tolerables. Las barras de control ayudan a controlar la reacción en cadena mediante la absorción de neutrones, lo que permite mantener el estado de operación estable. Otro componente fundamental es el refrigerante (no mostrado en la figura). Su función es la de remover continuamente el gran calor generado por los elementos combustibles, tanto para mantener el estado de funcionamiento como para ser utilizado en los generadores de electricidad. El refrigerante puede ser gaseoso o líquido (como agua pesada

o liviana, dióxido de carbono, metales líquidos y sales fundidas).

Como puede verse, aún en este esquema simplificado, en el diseño de un reactor nuclear intervienen gran variedad de materiales, los que deben ser cuidadosamente seleccionados en vistas a su función y a la sinergia del conjunto de los mismos, sin dejar de tener en consideración las condiciones extremas a la que serán sometidos (altas temperaturas y presiones, etc.).

1.2. Generaciones de reactores

Para entender mejor la evolución y el futuro de la industria nuclear, es útil dividir a los diseños de reactores en cuatro generaciones (figura 1.3). Los pertenecientes a la primer generación fueron construídos en el período inicial de expansión de la energía nuclear y se caracterizan por un diseño primitivo. Estos reactores están, en casi su totalidad, actualmente fuera de servicio. Algunos ejemplos son el Calder Hall en el Reino Unido (1956) y el primer reactor comercial de potencia construído en 1957 en Shippingport (estado de Pensilvania en los Estados Unidos).

La mayoría de los reactores comerciales actualmente en operación pertenecen a la segunda generación, así como también los de investigación y los empleados en submarinos y portaviones. Esta generación incorporó mejoras en el diseño, la seguridad y la productividad respecto de la anterior. Entre los de uso comercial, la mayoría utiliza agua liviana como refrigerante y moderador en sus versiones de agua presurizada (PWR) y de agua en ebullición (BWR); aunque también existen algunos basados en agua pesada presurizada (PHWR) como los utilizados en Argentina.

La tercera generación comprende reactores que están siendo construídos o lo serán en los próximos años. Son principalmente diseños avanzados del

Generation IV: Nuclear Energy Systems Deployable no later than 2030 and offering significant advances in sustainability, safety and reliability, and economics

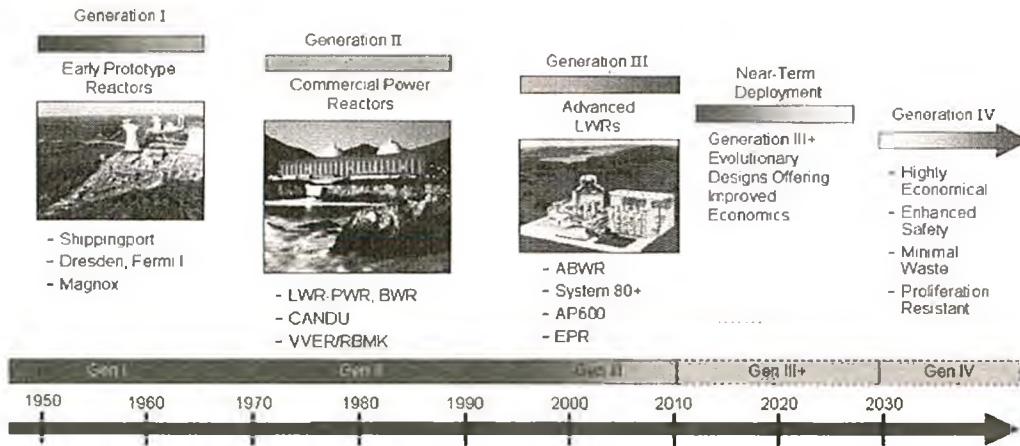


Figura 1.3: Generaciones de reactores nucleares. Tomado de [3]

tipo LWR. Algunos ejemplos son el reactor avanzado de agua en ebullición (AWBR) y el europeo de potencia (EPR). En la misma línea, la generación III+ tiene por objetivo proveer sistemas cuyo diseño mejore tanto la seguridad como la productividad. Este tipo de desarrollos incorporan varios adelantos en tecnología de materiales (ej. nuevas aleaciones en base a zirconio) , a la vez que le dan nuevos usos a elementos ya conocidos, como se hace por ejemplo en el diseño de un reflector de neutrones construido en base a acero inoxidable.

Por último, la cuarta generación (Gen-IV) refiere a un conjunto de diseño teórico actualmente en investigación. Se espera que el primero de ellos sea construido recién dentro de 30 años. Este tipo de reactores serán más eficientes, seguros, de vida útil más larga, resistentes a la proliferación y económicamente más viables que los actuales. La investigación en estos tipos de reactores fue iniciada oficialmente por el Foro Internacional de la IV Generación (GIF). Las reuniones del GIF comenzaron en enero del año 2000

cuando la Oficina de Energía, Ciencia y Tecnología Nuclear del Departamento de Energía de los Estados Unidos(DOE) convocó a un grupo de representantes gubernamentales de alto nivel de los nueve países de origen del GIF para comenzar las discusiones sobre la colaboración internacional en el desarrollo de sistemas de energía nuclear de cuarta generación. Este grupo, que pasó a denominarse Grupo de Política GIF, decidió formar un grupo de expertos técnicos de alto nivel para explorar áreas de interés mutuo y hacer recomendaciones con respecto a las áreas y procesos en los que la colaboración podría llevarse a cabo. Este grupo de expertos técnicos se reunió por primera vez en abril del 2000. A partir de entonces, el GIF ha liderado los esfuerzos internacionales de colaboración para el desarrollo de sistemas de energía nuclear de nueva generación que puedan ayudar a satisfacer las necesidades energéticas futuras del mundo. Con este objetivo en mente alrededor de 100 expertos evaluaron 130 conceptos de reactores. Luego de un arduo proceso de selección se eligieron seis diseños (tabla 1.1), considerados los más prometedoras para alcanzar las metas de la iniciativa Gen-IV. Los mismos son: el reactor rápido enfriado por gas (GFR), el reactor rápido enfriado por plomo (GFR), el de sales fundidas (MSR), el enfriado por sodio (SFR), el de muy alta temperatura (VHTR) y el enfriado por agua supercrítica (SCWR). Las

Tabla 1.1: Diseños de reactores de cuarta generación

Sistema	Refrigerante	Espectro neutrónico	Temperatura (K)
GFR	Gas (ej: He)	Rápido	~1100
LFR	Metal líquido (ej: Pb)	Rápido	800-1000
MSR	Sales fundidas	Térmico	1000-1100
SFR	Na fundido	Rápido	~850
VHTR	Gas (ej: He)	Térmico	>1150
SCWR	Agua	Térmico/Rápido	550-900

exigentes condiciones de servicio (dosis más alta de neutrones, exposición a grandes temperaturas y ambientes corrosivos) que los componentes estructurales experimentarán en estos reactores, plantean un importante desafío para el desarrollo y selección de materiales apropiados. Debido a los estrictos requisitos que se deben cumplir, los materiales empleados en los reactores comerciales de hoy en día no son adecuados para su uso en los de Gen-IV. Por ejemplo, en los reactores actuales se utilizan rutinariamente aleaciones de zirconio en vainas de combustible y otros componentes internos, debido a su resistencia mecánica, a la corrosión y a su baja sección eficaz de captura neutrónica. Sin embargo, las condiciones de operación previstas en los diseños de Gen-IV limitaría el uso de este tipo de aleaciones debido, entre otras cosas, a la fragilización producida por la formación de hidruros.

Es importante destacar que la Argentina participa como miembro no activo del GIF. A fin de determinar cuál es el diseño de reactor más apropiado para el país, en la CNEA se hizo una evaluación comparativa de los diferentes sistemas a través de un procedimiento desarrollado *ad hoc*. El mismo se inspiró en el documento IAEA-TECDOC 1434, "Metodología para la evaluación de reactores nucleares y ciclos de combustible innovativos" [4] y se basó en asignar puntajes a determinados indicadores, de manera tal de evaluar el rendimiento de un sistema nuclear en una determinada área de interés. Mediante la aplicación de este procedimiento se concluyó que el diseño SFR es el más apropiado para nuestro país. Si bien, se espera que los resultados de este trabajo se mantengan en el mediano plazo, no se descarta que, debido a que los programas de investigación y desarrollo asociados a los conceptos de Generación IV están en la actualidad en ejecución, en el futuro pueda producirse algún cambio como consecuencia de los resultados obtenidos en los mismos.

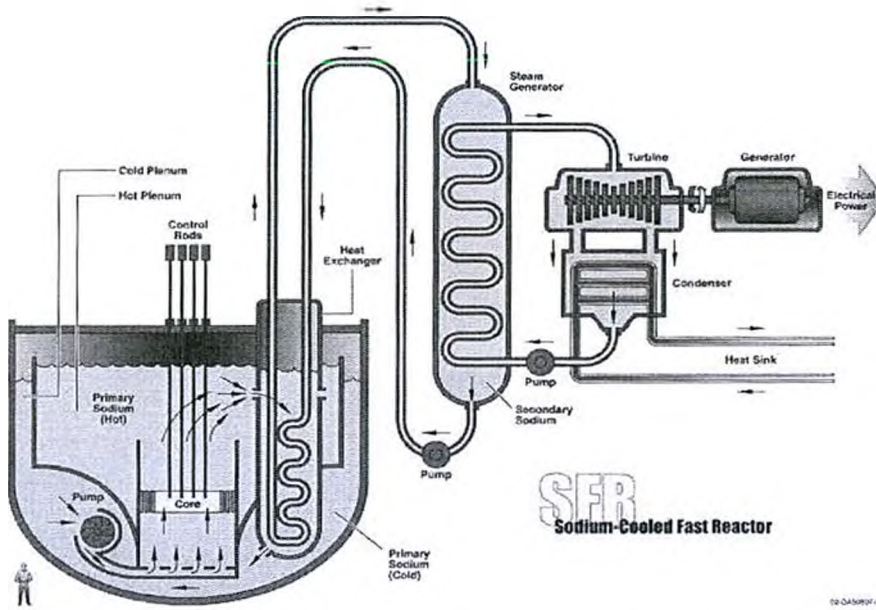
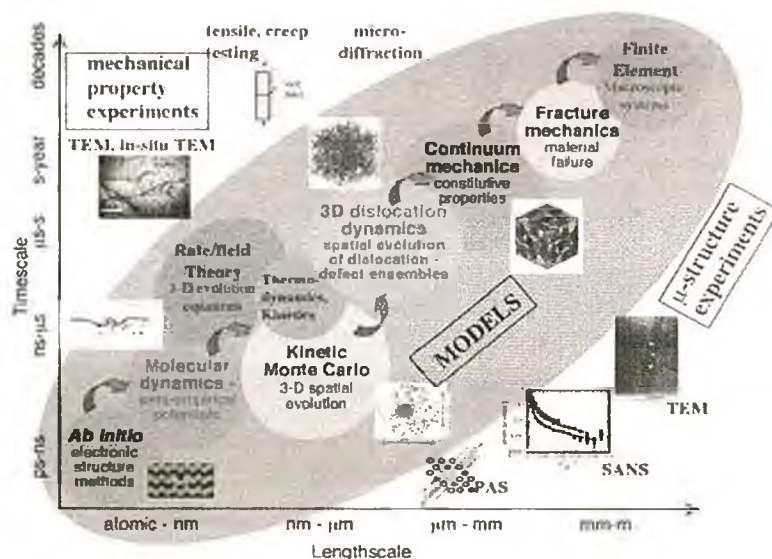


Figura 1.4: Esquema de un reactor tipo SFR. Tomado de [5]

1.3. Modelado y simulación

Como se desprende de lo dicho anteriormente, en los reactores de cuarta generación los materiales son expuestos a condiciones extremas, lo que plantea un importante desafío, tanto teórico como experimental y de modelado, a la hora de elegirlos y/o diseñarlos. Para el desarrollo de nuevos materiales, tanto combustibles como estructurales, es necesario tener conocimiento del comportamiento esperado en las condiciones de servicio. Para esto es de gran ayuda el tener un conocimiento profundo de lo que sucede a nivel microscópico. Pero a menudo, el acceso experimental a la escala atómica está severamente restringido debido a las cortas escalas temporales involucradas, así como también a cuestiones relacionadas con los costos y la seguridad. En el otro extremo, tampoco es posible estudiar experimentalmente el comportamiento a largo plazo (50 años o más). Para poder conocer

Figura 1.5:
Escala espacial y temporal
vinculadas al
modelado de ma-
teriales. Tomado
de [6]



las propiedades relevantes de los materiales en general, y de los combustibles nucleares en particular, se han desarrollado numerosos métodos teóricos y computacionales, que cubren varias escalas tanto temporales como espaciales (ver figura 1.5). La información se transfiere entre las distintas escalas a través de parámetros característicos tales como densidad, energía, tamaño de grano, etc.

Los cálculos de estructura electrónica se basan en la mecánica cuántica y tienen como objetivo describir propiedades como los niveles de energía y bandas, energía de cohesión, parámetros de red, propiedades magnéticas, fonones, entre otras. Estos métodos proporcionan información muy valiosa, especialmente cuando no se cuenta con datos experimentales, que puede ser usada para alimentar las técnicas de mayor escala y para determinar potenciales interatómicos. Una de las aproximaciones más usadas es la teoría de la funcional densidad.

En el siguiente nivel encontramos a la dinámica molecular. Opera a escalas temporales no mayores a cientos de picosegundos y puede involucrar

un número de átomos de alrededor del millón. Aunque estos cálculos pueden capturar propiedades de escalas menores, no incorporan de manera directa la mecánica cuántica puesto que operan dentro del marco de la física clásica. Uno de los mayores desafíos de la dinámica molecular es definir potenciales interatómicos que describan correctamente las propiedades de los materiales. Este tipo de cálculos se han mostrado exitosos a la hora de describir propiedades de equilibrio y térmicas de materiales nucleares y muy eficientes para estudiar formación de defectos puntuales. Sin embargo, no cubren tiempos lo suficientemente largos como para hacer frente a fenómenos relacionados con la difusión de especies, o efectos de cascadas durante la radiación. Para permitir la investigación a tiempos más largos a menudo se utilizan los métodos de Monte Carlo cinético.

El acoplamiento entre estas escalas atomísticas y las que permiten tratar a la materia como un continuo está dado por los métodos de meso-escala que operan en los intervalos espaciales y temporales característicos de las nano y micro estructuras. Por su lado, los métodos del continuo requieren de la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales en un espacio discretizado. No nos referiremos más a estos puesto que quedan fuera del objetivo de la presente tesis.

Por último, es importante destacar que la mayoría de los resultados teóricos y computacionales de las últimas décadas se refiere a los óxidos de actínidos, especialmente al dióxido de uranio. Los carburos y nitruros, por ejemplo, han recibido menor atención y aún menos los combustibles metálicos. Esto es un reflejo de la abrumadora mayoría de elementos combustibles basados en óxidos existentes en los sistemas actuales. Sin embargo, la nueva generación de reactores rápidos pueden requerir nuevos tipos de combustibles.

1.4. Objetivos y organización de la tesis

En este trabajo se aplicarán técnicas de cálculo atomísticas con el objetivo de estudiar propiedades de combustibles nucleares no convencionales, que sean candidatos a ser usados en reactores rápidos y de investigación.

La presente tesis se compone de 7 capítulos y tres apéndices. Comenzaremos en el capítulo 2 con la descripción detallada de las principales técnicas utilizadas en esta tesis, en particular los cálculos de primeros principios y dinámica molecular, así como también, con la descripción del método de inversión de Chen-Möbius para obtener potenciales interatómicos. Este método se aplicó a la obtención de un potencial interatómico para el torio metálico.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos en relación a propiedades mecánicas y térmicas del torio metálico. Con este fin, luego de una breve introducción al posible uso de este elemento como combustible nuclear, se describe la metodología utilizada para calcular las constantes elásticas y magnitudes relacionadas mediante la deformación de la red. Se continúa con el estudio de la evolución de algunas propiedades del torio con la temperatura, a partir de la aplicación de la aproximación cuasiarmónica.

El capítulo 4 se centra en el estudio de propiedades mecánicas y termofísicas del carburo de torio, mediante dinámica de redes en la aproximación cuasiarmónica. Estos cálculos fueron realizados a partir de primeros principios con el código computacional Quantum Espresso (QE), que se basa en el uso de pseudopotenciales. Primero se introduce al carburo de torio en su rol de combustible nuclear. Se sigue con el desarrollo de un pseudopotencial de torio para ser usado en el QE puesto que este código no cuenta con uno en su biblioteca de pseudos. Se muestran además los resultados obtenidos.

El capítulo 5 presenta la problemática del desarrollo de combustibles de bajo enriquecimiento para reactores de investigación. Uno de los candidatos

más promisorios para ser utilizado es la aleación UMo. En el diagrama de fases del mismo se observa la presencia del intermetálico U_2Mo , sobre el que existen, a la fecha, muy pocos estudios tanto teóricos, como computacionales y experimentales. En este capítulo se presenta un estudio de propiedades estructurales, elásticas y térmicas del U_2Mo a partir de la aplicación de la teoría de la funcional densidad y la aproximación cuasiarmónica.

En el capítulo 6 se vuelve al torio, pero esta vez en la forma más tradicional de dióxido. Se muestran los resultados obtenidos a partir de estudios de dinámica molecular con el código LAMMPS, utilizando un potencial del tipo EAM. Muchos de los resultados son comparados con los valores recomendados por la IAEA para este combustible.

En el capítulo 7 se deja un poco de lado la temática de los combustibles, para describir el desarrollo de un código de Monte Carlo cinético que será utilizado en problemas de difusión de especies. Se muestra la validación del mismo a partir del estudio de la formación de clusters de cobre en una matriz de hierro. Este es un problema muy importante a la hora de estudiar la fragilización de los recipientes de presión de los reactores nucleares.

En el capítulo 8 se presentan las conclusiones finales, como así también algunos lineamientos de trabajos futuros que, a criterio del autor, puede ser interesante realizar.

En los apéndices se presentan algunos cálculos teóricos que no se incluyeron en el cuerpo principal de la tesis.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Simulaciones atomísticas

En el transcurso de las últimas décadas ha habido un aumento significativo en el uso de la simulación computacional dentro de la comunidad científica. A partir de un incremento drástico de la potencia de procesamiento (fenómeno descrito por la Ley de Moore [7]) y del desarrollo de algoritmos eficientes, el modelado a escala atómica se ha convertido en un activo valioso, cumpliendo un rol prominente en la ciencia de materiales. Esto se debe, principalmente, a que proporciona información útil sobre el comportamiento de la materia a una escala espacio-temporal, a menudo inaccesible para las técnicas experimentales y a la vez reduce los costos y/o riesgos, a menudo elevados, del desarrollo de experimentos, siendo esto de gran importancia en el ámbito de la industria nuclear.

En términos generales las simulaciones atomísticas se pueden dividir en dos categorías; cálculos basados en la mecánica cuántica y cálculos clásicos. Las simulaciones basadas en la mecánica cuántica (a menudo denominadas cálculos *ab initio*) intentan resolver la ecuación de Schrödinger aplicada al

problema de muchos cuerpos. Las soluciones de esta ecuación proveen gran cantidad de información relativa a la estructura electrónica del sistema bajo estudio. Para los casos más simples este tipo de resultados se pueden considerar formalmente exactos, sin embargo, en la aplicación de esta metodología a sistemas más grandes es necesario hacer diversas aproximaciones para lograr que el problema sea tratable. Pero aún así estos métodos son altamente demandantes de los recursos computacionales. El premio es la alta fiabilidad y exactitud de los resultados que se obtienen. En un principio la aplicación directa de la mecánica cuántica se vio limitada a sistemas extremadamente sencillos (por ej. H_2^+). Sin embargo, con el advenimiento de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) se ha ampliado el alcance de las simulaciones *ab initio*, lo que permitió incluir a la materia condensada.

Los métodos clásicos están basadas en potenciales con parámetros derivados empíricamente, o a partir de cálculos tanto puramente teóricos como *ab initio*. Estos potenciales se utilizan para describir las interacciones entre los átomos, pero no proporcionan información sobre la estructura electrónica. A pesar de esta aparente limitación, las simulaciones basadas en la física clásica pueden ser sumamente útiles a la hora de predecir tendencias tanto de la estructura atómica, como de algunas propiedades macroscópicas. Estas técnicas requieren significativamente menor capacidad de cálculo que las anteriores, lo que se traduce en que pueden ser aplicadas a sistemas de mayor tamaño que, en algunos casos, pueden llegar a millones de átomos. La implementación exitosa de estos métodos clásicos depende, fundamentalmente, del desarrollo, parametrización y aplicación del potencial interatómico adecuado.

En este capítulo se dará un breve vistazo a las principales técnicas de simulación atomística empleadas en el modelado de los materiales estudiados en esta tesis. En los capítulos siguientes se darán los detalles pertinentes sobre

la aplicación de cada una de ellas.

2.2. Cálculos de primeros principios

Introducción

En los primeros estudios basados en el modelado atomístico de materiales nucleares se utilizaron principalmente potenciales de pares. Algunos trabajos seminales tales como los de Catlow y Grimes [8, 9] examinan la incorporación y transporte de productos de fisión en UO_2 . Posteriormente la teoría de la funcional densidad aparece como un método cuantitativamente más riguroso y actualmente es usada ampliamente para el estudio de los materiales nucleares.

La teoría de la funcional densidad tiene sus raíces en el enfoque pionero que Thomas y Fermi realizaron poco después de la creación de la mecánica cuántica [11, 12]. La teoría del átomo de Thomas-Fermi puede ser interpretada como una aproximación semiclásica, donde la energía del sistema en consideración se escribe como la funcional de la densidad de una partícula [13, 14]. Esta teoría fue modificada a lo largo de varias décadas mediante la inclusión de términos adicionales dependientes de la densidad y obtenidos a través de expansiones del gradiente de la energía [15]. Estos desarrollos, trataban de expresar la energía total de un sistema de muchos cuerpos como la funcional de la densidad de una única partícula. Aunque eran viables desde un punto de vista práctico, carecían de una base teórica firme [27].

Las bases teóricas de la DFT fueron sentadas en la década de los 60 a partir de los trabajos de Hohenberg y Kohn [10]. En 1964 estos investigadores demostraron un teorema que establece que la energía exacta del estado fundamental es una funcional de la densidad del estado fundamental

de una única partícula. De algún modo, este resultado justifica los intentos de generalización de la teoría de Thomas-Fermi pero, lamentablemente, no nos muestra como construir dicha funcional. A pesar de esto, podríamos decir que el teorema de Hohenberg-Kohn, más precisamente la versión de Hohenberg-Kohn-Sham (HKS), constituye el corazón de la DFT. En este último medio siglo la DFT devino en el enfoque computacional más popular y útil para el estudio de sistemas de muchos electrones en su estado fundamental, algo impensado hace tan sólo algunas décadas. De hecho, el tratamiento de HKS es el método de muchos cuerpos más utilizado para el cálculo de la estructura electrónica de átomos, moléculas, sólidos y superficies.

El principal objetivo de los cálculos de estructura electrónica es encontrar el estado fundamental de un conjunto de núcleos y electrones interactuantes. Los primeros son tratados clásicamente mientras que los electrones necesitan de un tratamiento cuántico. Hohenberg y Kohn demostraron que la determinación de la función de onda del estado fundamental de un sistema electrónico (una función de $3N$ variables en un sistema con N electrones) puede ser reemplazada por la densidad electrónica que solo necesita de tres variables para ser descripta. Posteriormente, Kohn y Sham expresaron dicha densidad como la suma de cuadrados de la función de onda de partículas individuales. Estas últimas se comportan como electrones ficticios que no interactúan entre sí. En el proceso, un conjunto de electrones interactuantes es reemplazado por un grupo de partículas ficticias que no interactúan, lo que simplifica considerablemente los cálculos. Las interacciones electrónicas se reúnen en un término de un cuerpo denominado *potencial de correlación e intercambio*, el cual proviene del funcional de correlación e intercambio de la densidad electrónica total. A partir de estos, finalmente se obtiene un conjunto de ecuaciones de Schrödinger de un cuerpo cuyos términos dependen

asimismo de la densidad electrónica. El principal problema que presenta este tratamiento es que no se cuenta con una formulación exacta para el funcional de correlación e intercambio, lo que obliga realizar aproximaciones. La más simple es la *aproximación de densidad local* (LDA) en la que la energía de correlación e intercambio en cada punto depende únicamente de la densidad electrónica en el mismo. Otra clase muy utilizada de funcionales pertenecen a la llamada aproximación del gradiente generalizado (GGA). En esta se introduce un término adicional que depende del gradiente local de la densidad electrónica. La mayoría de los cálculos actuales de primeros principios se realizan utilizando alguno de estos dos tratamientos.

2.3. El problema de muchos cuerpos

La propiedades físicas y químicas de los materiales en estado sólido están gobernadas por la interacción entre los electrones y núcleos de los átomos. El punto de partida para el cálculo de las propiedades de la materia condensada es la ecuación de Schrödinger para la función de onda multielectrónica ψ .

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

En nuestro caso el Hamiltoniano total H está dado por

$$H = T_n + V_{nn} + H_e \quad (2.2)$$

donde T_n representa la energía cinética de los núcleos (de masa M_μ)

$$T_n = - \sum_{\mu=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_\mu^2 \quad (2.3)$$

V_{nn} la interacción electrostática entre los núcleos

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\mu \neq \nu}^M \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \quad (2.4)$$

y H_e describe la influencia de los electrones

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^M \frac{eZ_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^M \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

donde $\mathbf{R}_\mu$ con $\mu = 1 \dots M$ es el conjunto de las M coordenadas nucleares y $\mathbf{r}_i$ con $i = 1 \dots N$ son las coordenadas electrónicas. Con este hamiltoniano podemos, en principio, describir cualquier conjunto de núcleos y electrones interactuando entre sí mediante fuerzas coulombianas. Como puede verse, la función de onda del sistema depende de las posiciones de los electrones y los núcleos. Para sistemas con más de cuatro electrones este hamiltoniano se vuelve muy complicado de resolver (incluso numéricamente). De hecho es imposible resolver la ecuación de Schrödinger de manera directa para un número mayor de partículas aún con las computadoras actuales más rápidas actualmente en funcionamiento.

La aproximación de Born-Oppenheimer

Para resolver el hamiltoniano de los sistemas que nos interesan es necesario realizar algunas aproximaciones. El primer paso consiste en separar los grados de libertad asociados al movimiento de los núcleos, de aquellos asociados al movimiento electrónico. Este procedimiento se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer y se encuentra justificado por el hecho de que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones; por lo que resulta casi intuitivo ver que los primeros se moverán mucho más lentamente

que los últimos. Este procedimiento se puede formalizar y resulta en un hamiltoniano para los electrones en el campo generado por una configuración estática de los núcleos cuya posición está ahora dada de manera paramétrica. La energía total se obtiene, entonces, sumando las energías de los electrones y la energía que resulta de la ecuación de Schrödinger que satisfacen los núcleos. En una subsecuente aproximación se considera despreciable al movimiento de los núcleos y sólo se tiene en cuenta la energía electrostática de los mismos. La posición de los núcleos puede ser variada para encontrar el mínimo de esta energía. En este procedimiento son tratados como partículas clásicas puesto que su estado fundamental se determina como el mínimo de un potencial, despreciando todo tipo de fluctuaciones cuánticas.

Aún manteniendo fijas las posiciones de los núcleos, el problema de obtener la función de onda electrónica continua siendo intratable. La dificultad reside principalmente en el segundo término del hamiltoniano electrónico.

2.4. Teoría de la funcional densidad

La mayoría de los cálculos de estructura electrónica de los sólidos están basados en la teoría de la funcional densidad (DFT), resultado del trabajo de Hohenberg, Kohn y Sham. Como fue mencionado anteriormente el interés de la DFT reside en su enunciado fundamental que establece que la densidad electrónica del estado fundamental puede servir como única variable del sistema físico bajo consideración. De esta manera se transforma el hamiltoniano de muchos cuerpos en uno de una partícula.

Teoremas de Hohenberg y Kohn

Hohenberg y Kohn probaron en el año 1964 que la DFT es una teoría exacta para sistemas de muchos cuerpos. Su trabajo se resume en dos teoremas:

Teorema I: La densidad de partículas $n(\mathbf{r})$ del estado fundamental de un sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ determina de forma única al potencial a menos de una constante. De esta manera la densidad de partículas del estado fundamental determina el Hamiltoniano completo, excepto por una constante aditiva con lo que se garantiza que las propiedades del mencionado estado son funcionales únicamente de la densidad electrónica.

Teorema II: Existe una funcional universal de la densidad $F[n(\mathbf{r})]$, independiente del potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, tal que el mínimo global de la funcional de energía $E[n(\mathbf{r})] \equiv \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$ es la energía exacta del estado fundamental del sistema y la densidad $n_0(\mathbf{r})$ exacta del estado fundamental minimiza este funcional. Entonces, la energía exacta del estado fundamental y la densidad en el mismo están completamente determinados por la funcional $E[n(\mathbf{r})]$.

Estos teoremas demuestran la posibilidad de determinar de manera exacta el estado estacionario de un sistema, si es conocida la densidad electrónica del estado fundamental. A partir de esta idea Kohn y Sham crean un método práctico para calcular la energía a partir de dicha densidad.

El método de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg y Kohn ponen a la densidad de partículas como la variable básica pero no alcanzan para calcular cualquier propiedad

del sistema debido a que no se conoce la funcional $F[n(\mathbf{r})]$. Esta dificultad fue superada por Kohn y Sham, quienes en 1965 propusieron su conocido *ansatz*, consistente en reemplazar el sistema de muchos cuerpos original por uno auxiliar de partícula independiente, suponiendo que los dos tienen exactamente la misma densidad para el estado fundamental. A partir de esto deciden reemplazar el sistema original por el ficticio, donde los electrones se mueven en un potencial efectivo de una partícula (potencial de Kohn-Sham) $V_{KS}(\mathbf{r})$. El hamiltoniano de este sistema auxiliar está dado por

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

En un sistema con N electrones independientes el estado fundamental se obtiene resolviendo N ecuaciones de Schrödinger de un electrón,

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

donde hay un único electrón en cada orbital $\mathbf{r}$ con el menor autovalor ε_i . La densidad del sistema auxiliar se construye a partir de:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

sujeta a la condición de conservación:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.9)$$

La energía cinética de partícula independiente no interactuante $T_S[n(\mathbf{r})]$ está dada por

$$T_S[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Entonces, la funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$ puede ser reescrita como

$$F[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

donde $E_H[n(\mathbf{r})]$ es la energía electrostática clásica de los electrones (Hartree)

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

y $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio y correlación (XC), que contiene la diferencia entre las energías cinéticas exacta y la del sistema no interactuante, como así también la contribución no clásica a la interacción electrón-electrón, de la que la energía de intercambio es una parte. La energía del estado fundamental de un sistema de varios electrones puede obtenerse minimizando el funcional $E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ sujeto a la restricción de que se conserve el número N de electrones

$$\delta \left\{ F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \mu \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.13)$$

La ecuación resultante es

$$\mu = \frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

donde μ es el potencial químico,

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.15)$$

es el potencial de Kohn-Sham de una partícula con el potencial de Hartree

$V_H(\mathbf{r})$

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.16)$$

y el potencial de correlación e intercambio $V_{XC}(\mathbf{r})$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

Las ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.15 se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham (KS). A pesar del gran parecido de 2.7 con la ecuación de Schrödinger hay una diferencia importante, el potencial efectivo depende de la densidad del estado fundamental. Esto da lugar a un comportamiento altamente no lineal que generalmente es tratado computacionalmente mediante la aplicación de un ciclo autoconsistente.

Aunque en principio la teoría de Kohn-Sham es exacta, esto no ocurre en la práctica debido a que no se conoce la funcional de energía de intercambio y correlación $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$. Una definición implícita de ésta puede ser dada a través de

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_S[n(\mathbf{r})] + E_{int}[n(\mathbf{r})] - E_H[n(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

donde $T[n(\mathbf{r})]$ y $E_{int}[n(\mathbf{r})]$ son, respectivamente, las energías cinética y de interacción electrón-electrón exactas del sistema interactuante. Es fundamental contar con una buena aproximación para el funcional XC a la hora de dar una descripción satisfactoria de un sistema real. Las aproximaciones más usadas para el potencial XC son la *aproximación de densidad local* (LDA) y la *aproximación del gradiente generalizado* (GGA).

Las aproximaciones LDA y GGA

Como se mencionó anteriormente, en general no se conoce una expresión para el potencial de intercambio y correlación, aunque existe un caso para el cual, el mismo, puede ser derivado de manera exacta: el gas uniforme de electrones. En este caso la densidad electrónica es constante en todo punto. Basándose en este hecho, se realizó la aproximación LDA que supone que la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, y por lo tanto, se puede considerar localmente como la del gas uniforme de electrones observada en cada sitio. Por lo tanto la LDA utiliza únicamente la densidad local para describir el potencial de intercambio y correlación mediante la siguiente expresión

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}^{hom}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

A pesar de su simplicidad, la aproximación LDA se ha mostrado sorprendentemente exitosa y funciona razonablemente bien incluso en algunos sistemas donde la densidad electrónica varía rápidamente. Entre sus limitaciones encontramos que tiende a subestimar la energía de los estados fundamentales atómicos y las energías de ionización, a la vez que sobreestima las de ligadura. También produce importantes errores en la estimación del salto de energía de algunos semiconductores.

Un intento de mejorar la descripción proporcionada por la LDA surge de agregar un término al potencial de correlación e intercambio que incorpore información sobre la variación de la densidad alrededor de cada punto. En este caso el potencial de intercambio y correlación se puede expresar como

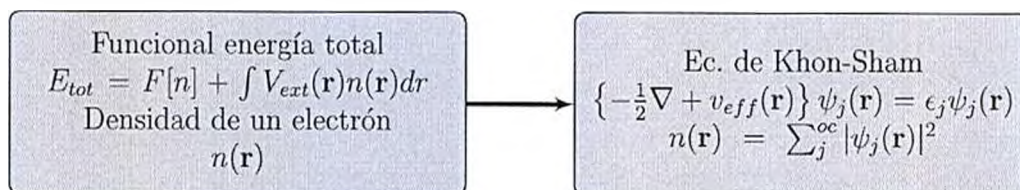
$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] = \int n(\mathbf{r})F_{XC}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Esta es la aproximación del gradiente generalizado (GGA), en la que se in-

roduce el gradiente local de la densidad electrónica. Uno estaría tentado a pensar que, al introducir más información física, las aproximaciones GGA son más precisas que las LDA, pero esto no es siempre así. GGA funciona mejor que LDA a la hora de predecir longitudes de enlace y energías de ligadura en moléculas, constantes de red en sólidos; especialmente cuando la densidad de carga presenta variaciones muy rápidas. De todos modos, en ocasiones la GGA corrige en exceso los resultados de LDA en cristales iónicos donde las constantes de red predichas por esta última aproximación reproducen bien los datos experimentales. Sin embargo, tanto una como otra no arrojan buenos resultados en materiales donde los electrones tienden a estar muy localizados y fuertemente correlacionados como en el caso de los óxidos de metales de transición y tierras raras y sus compuestos.

Estas dos clases de funcionales pueden ser referidas como las de uso estándar en los cálculos de estructura electrónica, puesto que son utilizados en la mayor parte de los estudios realizados a partir de primeros principios en ciencia de los materiales.

Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham



Las ecuaciones de KS presentan una manera de obtener la densidad y la energía del estado fundamental de un sistema. Debido a la relación existente entre el potencial efectivo y la densidad electrónica deben ser resueltas de manera autoconsistente. Esto usualmente se realiza a través de un proceso iterativo como el mostrado en la figura 2.1

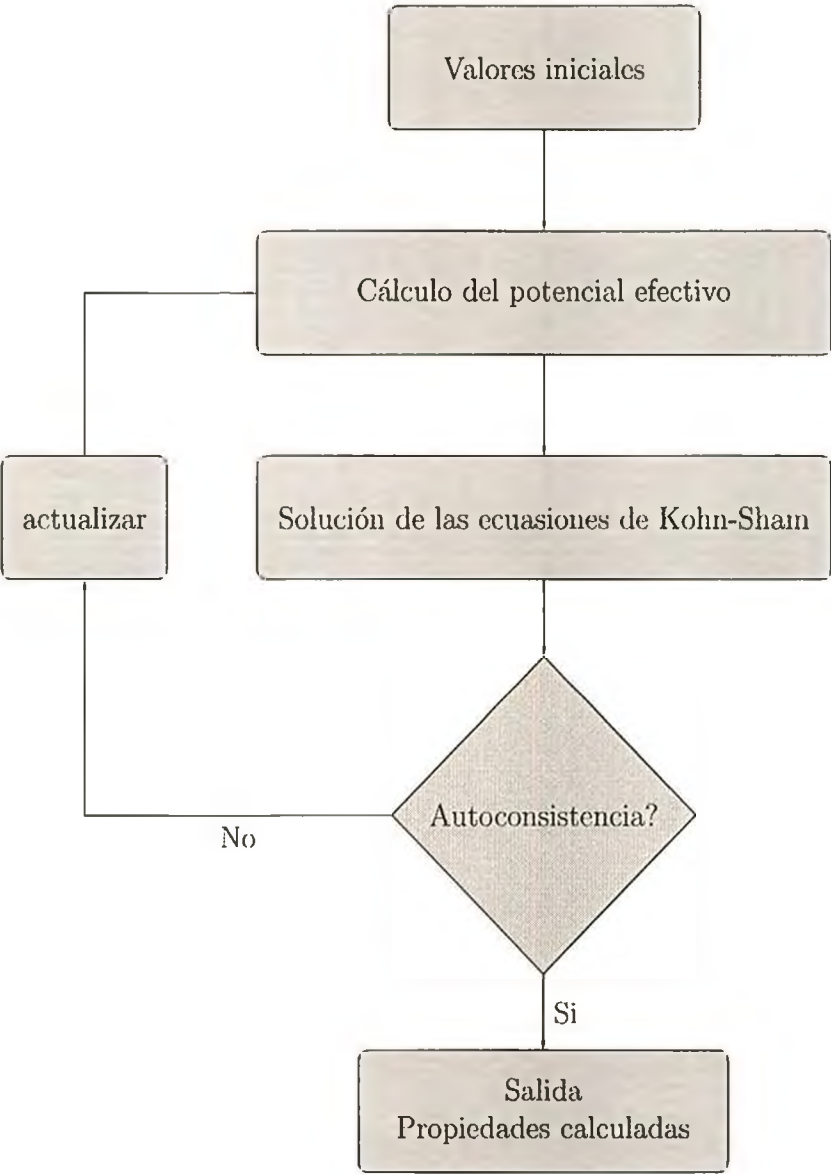


Figura 2.1: Diagrama de flujo simplificado de un código DFT

El proceso comienza proponiendo una forma para la densidad electrónica, generalmente una superposición de densidades atómicas, a partir de la cual se calcula el V_{KS} y se resuelven las ecuaciones de KS. Entonces se computa una nueva densidad electrónica a partir de las funciones de onda. En este punto se chequea la condición de autoconsistencia. Esta puede ser, por ejemplo, la variación de energía total entre dos iteraciones consecutivas. Si la autoconsistencia no es satisfecha, se mezcla la densidad electrónica con la de los últimos ciclos a fin obtener una nueva entrada al proceso iterativo, que se repite hasta que se alcanza la autoconsistencia. Alcanzado este punto se pueden calcular cantidades tales como la energía total, fuerzas, autovalores, densidad electrónica de estados, estructura de bandas, etc. En este proceso el paso que más tiempo consume es el de la resolución de las ecuaciones de KS. Para resolverlas de manera precisa y eficiente a la vez, se han desarrollado varios esquemas, los cuales se clasifican básicamente en tres tipos:

1. Ondas Planas

Las ondas planas son una de las clases de funciones más utilizadas como conjunto base. La función de onda de un electrón de momento $\mathbf{k}$ y número cuántico n se expande como

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}n}^{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

Una gran ventaja de esta clase de conjuntos reside en el hecho de que la precisión numérica se puede mejorar sistemáticamente incrementando el número de ondas planas. Sin embargo, los cálculos se vuelven muy pesados si se implementan de manera ingenua debido, principalmente, al gran número de ondas planas necesarias para describir a los electrones internos. Para hacer los cálculos factibles, se reemplazan las interac-

ciones entre los electrones internos y los de valencia por un pseudopotencial. Éste elimina el tratamiento de los primeros de las ecuaciones de Kohn-Sham. Los orbitales de valencia, asimismo, son modificados para ser más suaves que los verdaderos en la vecindad de los electrones internos, lo que reduce significativamente el costo computacional. El pseudopotencial se construye de manera tal de que coincidan con las funciones de onda "verdaderas" por fuera de un radio r_c , mientras que para $r < r_c$ no tiene nodos y es mucho más suave que estas.

Las ondas planas tuvieron una importante participación en los primeros cálculos y fueron generalizadas para dar lugar al moderno *projector augmented waves* (PAW). Debido a su simplicidad estos métodos reducen significativamente la carga computacional y por lo tanto son apropiados para el estudio de sistemas grandes. Además, en este esquema, las fuerzas se pueden calcular de manera sencilla. Como contrapartida, los resultados obtenidos suelen ser menos precisos que los alcanzados con los métodos *all electron*. Entre los códigos más usados que emplean ondas planas y pseudopotenciales encontramos el Quantum ESPRESSO, ABINIT, VASP (que también utiliza el método PAW).

2. Orbitales atómicos localizados

Los métodos más conocidos dentro de esta categoría son las combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO), también llamadas tight-binding (TB), y *full potential non-orthogonal local orbitals* (FPLO). La idea subyacente a estos métodos es la de usar orbitales tipo atómicos como el conjunto base para expandir la función de onda monoeléctronica en las ecuaciones de KS.

En el FPLO se utiliza el llamado potencial de confinamiento, expresa-

do mediante $V_{conf} = (r/r_0)^m$, para comprimir la cola de largo rango de los orbitales locales. El valor del exponente m suele tomarse como igual a 4, $r_0 = (x_0 r_{NN}/2)^{3/2}$ es el parámetro de compresión con x_0 un valor adimensional y r_{NN} la distancia a primeros vecinos. El potencial atómico se escribe como

$$V_{tot} = -(1/4\pi) \int V(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau) d^3\mathbf{r} + V_{con}(r) \quad (2.22)$$

Para sistemas con las capas 4f y 5f incompletas el exponente m debe ser incrementado a 5 o 6. En la práctica el x_0 se toma como un parámetro variacional en el procedimiento de auto consistencia.

3. Ondas planas aumentadas (APW) y métodos de esfera atómica

Los métodos de esta clase pueden verse como una combinación de ondas planas y orbitales atómicos localizados. En el método APW el espacio es dividido en dos regiones: la región de esferas atómicas (muffin-tin) y la intersticial (figura 3). Dentro de la región muffin-tin las funciones base se construyen resolviendo la ecuación de Schrödinger para el potencial esféricamente simetrizado. En la superficie de las esferas esta solución se conecta con ondas planas. La implementación directa de este método es computacionalmente demandante, debido a que da lugar a una ecuación no lineal. Para mejorar la eficiencia del mismo, Anderson propuso en 1975 el uso de funciones linealizadas en lo que se denomina método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW). Este método es el implementado en el código WIEN2K, el cual fue utilizado en muchos de los cálculos de primeros principios realizados en este trabajo.

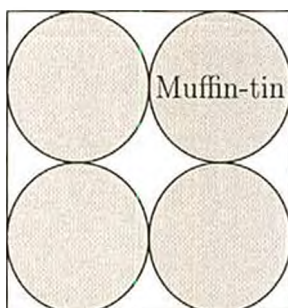


Figura 2.2: En los métodos APW y MTO el espacio es dividido en las regiones *muffin-tin* (verde) y las regiones intersticiales (blanco)

2.5. Dinámica Molecular e interacciones interatómicas

La dinámica molecular (DM) es un método de simulación atomística capaz de proveer detalles de la evolución de procesos a nivel de la microestructura. Dado un conjunto de átomos y una descripción de las fuerzas que actúan entre ellos, la DM permite seguir la evolución temporal de las posiciones de los átomos. Esto permite estudiar la influencia de la temperatura sobre propiedades del sistema que dependen del tiempo. En términos sencillos una simulación de DM puede ser caracterizada como una manera de generar las trayectorias de los átomos a partir de la integración directa de las ecuaciones de movimiento de Newton. La DM calcula, entonces, posiciones y velocidades. Pero muchas cantidades medibles, como por ejemplo temperatura, presión, son propiedades macroscópicas. El puente que permite acceder a este tipo de magnitudes lo provee la mecánica estadística a partir del concepto de conjunto termodinámico. Estos representan todas las diferentes formas en que las posiciones y momentos de los átomos se pueden ordenar de manera tal de mantener constantes una o más cantidades macroscópicas. Por

ejemplo, en alguna descripción del sistema el número de átomos y el volumen pueden mantenerse constantes, así como también la presión. En otras palabras, el estado del sistema en cada paso de una simulación de DM constituye un miembro de un ensamble. Diversas propiedades del sistema pueden extraerse tomando el promedio adecuado sobre todos los estados del conjunto. Un ingrediente necesario para construir el espacio de fases de las trayectorias de un sistema de muchos cuerpos, es el conocimiento detallado de los potenciales de interacción entre las partículas del sistema (átomos o iones en nuestro caso). A lo largo del tiempo se han ido desarrollando diversos modelos de interacción, comenzando por los potenciales de pares (sólo dependen de la distancia entre dos partículas) e incluyendo a los mucho más sofisticados modelos del átomo embebido que involucran el efecto del entorno a un átomo dado.

A continuación haremos una breve introducción a la dinámica molecular y al desarrollo de potenciales interatómicos.

Algoritmo de integración temporal

El corazón de la DM es el algoritmo de integración. Éste es necesario para integrar en el tiempo las ecuaciones de movimiento y de esta manera obtener las trayectorias de las partículas. Uno de los más utilizados es el algoritmo de Verlet [16]. Se basa en construir dos series de Taylor de tercer orden para las posiciones, $\mathbf{r}(t)$, una adelantada y otra atrasada en el tiempo. Llamando $\mathbf{v}$ a la velocidad, $\mathbf{a}$ a la aceleración y $\mathbf{b}$ a la derivada tercera de $\mathbf{r}$ respecto al tiempo, tenemos

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.23)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.24)$$

Estas ecuaciones son sumadas y reordenadas para dar:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.25)$$

que es la forma básica de la ecuación de Verlet. Como se supone una mecánica Newtoniana $\mathbf{a}(t)$ es simplemente la fuerza dividida la masa

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{\nabla\Psi(\mathbf{r}(t))}{m} \quad (2.26)$$

Este algoritmo es muy popular debido a la simplicidad de su implementación, su precisión y su estabilidad. Para calcular las velocidades, en principio es posible utilizar la expresión

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.27)$$

pero los errores en función del paso temporal son significativamente mayores que los de las posiciones (proporcionales a Δt^2 en lugar de a Δt^4). Para mejorar esto se ha implementado el algoritmo conocido con el nombre de velocidad de Verlet. En este método las posiciones, aceleraciones y velocidades son calculadas al tiempo $t + \Delta t$ mediante las siguientes ecuaciones

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.28)$$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (2.29)$$

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{\nabla\Psi(\mathbf{r}(t))}{m} \quad (2.30)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.31)$$

En particular este algoritmo es el que emplea el código de dinámica molecular LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [17] utilizado en esta tesis.

Derivación de potenciales interatómicos

La calidad de los resultados que se obtienen de una simulación de DM dependen en gran medida de la descripción que se haga de las fuerzas interatómicas del sistema en consideración. Dada la precisión alcanzada actualmente por los cálculos mecánico cuánticos de fuerzas, uno puede preguntarse si aún queda lugar para el desarrollo y uso de potenciales. En la práctica los cálculos *ab initio* están limitados a pocos cientos de átomos y algunos picosegundos a $T = 0$ K. Pero con la ayuda de la DM y los potenciales interatómicos se puede estudiar la evolución durante varios nanosegundos de sistemas compuestos por millones de átomos. La cuestión fundamental, es entonces, conocer cuán correctas son sus predicciones. Por lo tanto antes de embarcarse en una simulación es esencial considerar si el potencial a usar contiene suficiente física correcta para poder describir el problema a tratar.

Entonces, un potencial interatómico, el cual está basado en la aproximación de Born-Oppenheimer describe cómo la energía potencial de un sistema

clásico depende de las coordenadas de los átomos. Consideremos un sistema compuesto de N átomos tratados clásicamente, la energía total puede ser desarrollada en una serie de términos que dependen de las coordenadas r_i de los pares, tripletes, etc., la cual puede ser expresada por [18]

$$E_{total} = \sum_{i < j} \phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k} \phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots + \sum_{i < j < k < \dots < n} \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_n) + \dots \quad (2.32)$$

donde $n = 2, 3, 4, \dots$ y $\sum_{i < j < k < \dots < n} \phi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_n)$ representan la suma sobre los términos de n -cuerpos. El término de 2 cuerpos $\phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ depende sólo de la distancia de la separación del par, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Es sabido que el lado derecho de la ecuación 2.32 converge rápidamente y por lo tanto los términos de alto orden pueden ser despreciados [19].

Sobre la base de esta expansión los potenciales interatómicos pueden, vagamente, ser clasificados en: potenciales de pares, en los que sólo están presentes términos de dos cuerpos, y potenciales de muchos cuerpos, en los que se incluyen términos de tres o más cuerpos. Debido a lo complejo que es tanto describir la interacción entre muchos cuerpos como manejar estos términos en los cálculos, las expansiones de muchos cuerpos usualmente están truncadas luego del término de tres cuerpos. La contribución de los términos dejados de lado puede ser incluida insertando parámetros en los términos conservados.

Potenciales de pares

El uso de potenciales de pares no solo simplifica el formalismo de mecánica estadística utilizado en el cálculo de propiedades termodinámicas, sino que también permite realizar simulaciones más sencillas y de menor coste compu-

tacional. Los potenciales de pares más simples incluyen el de *esferas duras*, el de *pozo cuadrado* y del de *esferas blandas* [18]. Potenciales más elaborados son el de *Lennard-Jones* (LJ) [20], el de *Morse* [21] y el de *Born-Mayer* [22]. Estos tres últimos están dados respectivamente por las siguientes expresiones

$$V_{LJ} = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{-12} + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{-6} \right] \quad (2.33)$$

$$V_M = \varepsilon \left[e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r} \right] \quad (2.34)$$

$$V_{BM} = \varepsilon \exp \left(-\frac{r_{ij}}{\rho} \right) \quad (2.35)$$

Aunque los potenciales de pares permiten realizar cálculos con gran número de átomos, no dejan de presentar algunos inconvenientes intrínsecos como el dilema de la energía de cohesión frente a la de formación de vacancia. Si la primera está descrita de manera correcta, la segunda no y viceversa [23]. Si la escala de energía se ajusta mediante la energía de cohesión de un metal de transición, entonces las energías de formación intersticial y de vacancia tienden a ser demasiado grandes. Por el contrario, si lo que se ajusta es la energía de formación de vacancias entonces la energía de cohesión es demasiado pequeña. Otro problema que surge con este tipo de potenciales es el que involucra a las relaciones de Cauchy. Estas son relaciones entre las constantes elásticas de metales, que se deducen si se supone que las interacciones están gobernadas por potenciales de pares. Por ejemplo, tenemos que $C_{12} = C_{44}$ para estructuras cúbicas. La misma es satisfecha con bastante aproximación tanto por los gases inertes, como por los cristales iónicos y sólidos de Van der Waals, pero no son válidas para metales. En particular, la cantidad $(C_{12} - C_{44})/2$, conocida como presión de Cauchy, es distinta de cero para metales reales [24]. Resumiendo, el hecho de realizar una expansión

de la energía únicamente en términos de interacciones de pares introduce algunas limitaciones sobre cuáles son los datos que pueden ser ajustados. Hay algunas propiedades de los materiales reales que no pueden ser reproducidas por un potencial de pares, independientemente de la forma funcional o parametrización utilizada.

Potenciales para metales de transición

Para sistemas metálicos, una manera alternativa de incorporar los efectos de muchos cuerpos es incluirlos implícitamente a través de una dependencia con el entorno de los términos de dos cuerpos. Algunos nombres relacionados con este tratamiento son *método del átomo embebido* (EAM), potencial de *Finnis-Sinclair*, *teoría efectiva media*, etc. Estos potenciales comparten la visión de que la energía cohesiva de un átomo está fuertemente determinada por la densidad electrónica local en el sitio en el que el átomo está ubicado y de que la contribución a la densidad electrónica en el sitio es debida a los átomos vecinos. Aunque hay muchos nombres asociados con esta visión, todos proveen de expresiones muy similares para la energía total de un sistema metálico formado por N átomos.

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (2.36)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \Psi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.37)$$

$\phi(r)$ es un término de dos cuerpos y $F_i(\rho_i)$ es uno de muchos cuerpos que representa la energía de un átomo i como función de la coordenada generalizada ρ_i , siendo esta última una medida de la densidad electrónica local construida a partir de la superposición de $\Psi(r_{ij})$, esto es las contribuciones

de los átomos vecinos.

Parametrización de potenciales

En general, se utilizan tres técnicas para generar los parámetros de un potencial: la *inversión de redes*, el *método de ajuste* y la *correspondencia de fuerzas*. La primera fue inicialmente sugerida por Carlsson [28] y colaboradores y posteriormente desarrollada por Chen [30]. Se utiliza principalmente para generar parámetros de potenciales de pares aunque también se ha aplicado a la obtención de potenciales del tipo EAM.

En la práctica el método más utilizado es el de ajuste. Los valores iniciales para caracterizar a un determinado potencial se elijen a partir de la experiencia y luego se calculan propiedades físicas del sistema en cuestión tales como la energía de cohesión, el módulo de volumen, constantes de red, constantes elásticas, etc. Los parámetros son ajustados una y otra vez de acuerdo a la diferencia entre los valores conocidos de dichas propiedades y los calculados. Claramente este método es tedioso y demanda mucho tiempo, sin considerar que la transferibilidad de los potenciales obtenidos de esta manera no es buena en general. A pesar de estos problemas, este tipo de ajustes son ampliamente utilizados debido a que de alguna manera son más factibles de realizar que otros enfoques.

El método de correspondencia de fuerzas fue desarrollado por Ercolessi y Adams con el objetivo de obtener potenciales realistas haciendo uso de gran cantidad de información obtenida a partir de cálculos de primeros principios. La optimización se realiza mediante una minimización multidimensional en un espacio de parámetros relativamente grande (incluso mayor a cien parámetros). Este método generalmente mejora la transferibilidad del potencial obtenido y la reproducibilidad de diversas propiedades físicas.

A continuación se hará un estudio más detallado del primero de los métodos mencionados, dado que fue el utilizado en este trabajo.

2.6. Método de inversión de Chen Möbius

El problema de la inversión de redes cristalinas

Como se mencionó anteriormente, es bien conocido el hecho de que la energía cohesiva por átomo $E_{coh}(r)$ puede ser expresada como suma de potenciales interatómicos como

$$E_{coh}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(r_{i,j}) + \frac{1}{6} \sum_{i \neq j \neq k} \Phi(r_{i,j}, r_{j,k}, r_{i,k}) + \dots \quad (2.38)$$

donde $\Phi(r_{i,j})$ representa el potencial de pares entre el i -ésimo y el j -ésimo átomo separados por una distancia $r_{i,j}$, $\Phi(r_{i,j}, r_{j,k}, r_{i,k})$ el potencial de tres cuerpos y así sucesivamente. Si sólo tenemos en cuenta los potenciales de pares se sigue que podemos escribir la energía de cohesión como

$$E_{coh}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(r_{i,j}) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r(n) \Phi(b(n)x) \quad (2.39)$$

donde x es la distancia a primeros vecinos. En este contexto $r(n)$ y $b(n)$ representan el n -ésimo número de coordinación y la n -ésima distancia respectivamente. Dado que en principio es relativamente sencillo calcular los diferentes valores que toman $r(n)$ y $b(n)$ para una estructura en particular los podemos considerar como datos conocidos. Entonces, el problema de la inversión de la red cristalina consiste en encontrar una manera de extraer los potenciales de pares a partir de una curva de la energía de cohesión en función del volumen.

La solución CGE

En 1980, Carlsson, Gelatt y Ehrenreich (CGE) [28] propusieron un método que permite obtener un potencial que reproduce exactamente una dada curva de energía de cohesión versus volumen, la cual se expresa como

$$E_{coh}(r) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r_n \Phi(b_n x) \quad (2.40)$$

donde r_n y b_n son los $r(n)$ y $b(n)$ de 2.39. Es importante notar que ahora x es la constante de red en lugar de la distancia a primeros vecinos. En lo que sigue, daremos una versión simplificada del tratamiento CGE. En primer lugar Carlsson y sus colaboradores definen dos operadores $\mathbb{T}_n$ y $\mathbb{T}$ de la siguiente manera

$$\mathbb{T}_n \Phi(x) = r_n \Phi(b_n x) \quad \text{y} \quad \mathbb{T} = \mathbb{T}_1 + \sum_{n=2}^{\infty} \mathbb{T}_n \quad (2.41)$$

Usando estos operadores podemos reescribir la ecuación 2.40 como

$$\mathbb{E}(x) = \mathbb{T} \Phi(x) = \left[\mathbb{T}_1 + \sum_{n=2}^{\infty} \mathbb{T}_n \right] \Phi(x) = \left[\mathbb{T}_1 \left(1 + \sum_{n=2}^{\infty} \mathbb{T}_1^{-1} \mathbb{T}_n \right) \right] \Phi(x) \quad (2.42)$$

Si escribimos al operador entre paréntesis de la expresión 2.42 como $(1 + \mathbb{U})$, su inversa estará dada por la fórmula de las series de Neumann [29], $1 - \mathbb{U} + \mathbb{U}^2 - \mathbb{U}^3 + \dots$ para la serie geométrica. De esta manera, la solución formal del problema de inversión de la red puede expresarse como

$$\Phi(x) = \mathbb{T}^{-1} \mathbb{E}(x) = \left[\mathbb{T}_1 + \sum_{n=2}^{\infty} \mathbb{T}_n \right]^{-1} \mathbb{E}(x) \quad (2.43)$$

$$\mathbb{T}^{-1} = \mathbb{T}_1^{-1} - \mathbb{T}_1^{-2} \sum_{n=2}^{\infty} \mathbb{T}_n + \mathbb{T}_1^{-3} \sum_{n_1, n_2=2}^{\infty} \mathbb{T}_{n_1} \mathbb{T}_{n_2} + \dots \quad (2.44)$$

Por lo tanto

$$\Phi(x) = \left(\frac{1}{r_1}\right) \mathbb{E}\left(\frac{x}{b_1}\right) - \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{r_n}{r_1^2}\right) \mathbb{E}\left(\frac{b_n x}{b_1^2}\right) + \sum_{p, q=2}^{\infty} \left(\frac{r_p r_q}{r_1^3}\right) \mathbb{E}\left(\frac{b_p b_q x}{b_1^3}\right) + \dots \quad (2.45)$$

Esta es la llamada solución de CGE. Teniendo en cuenta que $b_1 = 1$ podemos simplificarla un poco

$$\Phi(x) = \left(\frac{1}{r_1}\right) \mathbb{E}(x) - \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{r_n}{r_1^2}\right) \mathbb{E}(b_n x) + \sum_{p, q=2}^{\infty} \left(\frac{r_p r_q}{r_1^3}\right) \mathbb{E}(b_p b_q x) + \dots \quad (2.46)$$

Aunque la fórmula de CGE representa un avance significativo en teoría de materiales, es sólo el primer paso en la obtención de un método de inversión de uso práctico debido a varias limitaciones. Su principal problema es que incluye infinitas sumas cada una de las cuales incluye infinitos términos. Esto hace que su cálculo sea muy demandante y su análisis complicado.

El teorema de Chen-Möbius

En 1990 Chen probó un teorema de inversión [30] que generaliza un resultado de la teoría de números denominado fórmula de inversión de Möbius [31, 32] a partir de extender su aplicación desde variables enteras a reales. El resultado de Chen nos dice que si podemos escribir una función $F(x)$ como

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} f(nx) \quad (2.47)$$

entonces

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(n) F(nx) \quad (2.48)$$

suponiendo que la suma converge. Los coeficientes de la inversión $\mu(n)$ están dados por la función de Möbius, definida como

$$\mu(n) = \begin{cases} 1 & \text{si } n = 1 \\ (-1)^l & \text{si } n = \text{producto de } l \text{ primos distintos} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (2.49)$$

Inversión de redes multidimensionales

Reescribamos la ecuación 2.39 de la siguiente manera

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r_0(n) \Phi(b_0(n)x) \quad (2.50)$$

donde, como se mencionó anteriormente, $b_0(n)$ es una serie monótona creciente que representa la distancia entre el origen en el que está localizado el átomo de referencia, y $r_0(n)$ es el número de puntos pertenecientes a la red a distancia $b_0(n)$. Para poder realizar la inversión Chen y colaboradores [33] propusieron extender la serie $b_0(n)$ a la $b(n)$ para conseguir que esta última sea cerrada ante multiplicaciones. Esto es para cada m y n debe existir k tal que

$$b(k) = b(m)b(n) \quad (2.51)$$

En otras palabras, $b_0(n)$ se reemplaza por el semigrupo multiplicativo $b(n)$. Por la tanto la ecuación 2.50 es equivalente a

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r(n) \Phi(b(n)x) \quad (2.52)$$

donde $r(n)$ está definido por

$$r(n) = \begin{cases} r_0(b_0^{-1}[b(n)]), & \text{if } b(n) \in \{b_0(n)\} \\ 0, & \text{if } b(n) \notin \{b_0(n)\} \end{cases} \quad (2.53)$$

A los puntos de la red para los cuáles $r(n) = 0$ los llamaremos *virtuales*.

Entonces la inversión de la ecuación 2.52 está dada por

$$\Phi(x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} I(n) E(b(n)x) \quad (2.54)$$

donde los coeficientes $I(n)$ se obtienen de la siguiente relación recursiva

$$\sum_{b(n)|b(k)} I(n) r \left[b^{-1} \left(\frac{b(k)}{b(n)} \right) \right] = \delta_{k1} \quad (2.55)$$

El símbolo $b(n) | b(k)$ indica que la suma se extiende sobre todos los divisores positivos $b(n)$ de $b(k)$. De esta manera se llega a que $I(n)$ y $r(n)$ guardan una relación de inversa modificada de Dirichlet entre sí, la cual es una generalización de la inversa de Dirichlet de la teoría de números. Para probar que la ecuación 2.54 es la inversión de 2.52, y por lo tanto de la 2.50 hagamos

$$\begin{aligned} 2 \sum_{n=1}^{\infty} I(n) E(b(n)x) &= \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \sum_{b(n)|b(k)} I(n) r \left[b^{-1} \left(\frac{b(k)}{b(n)} \right) \right] \right\} \Phi(b(k)x) = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \delta_{k1} \Phi(b(k)x) = \Phi(b(1)x) = \Phi(x) \end{aligned} \quad (2.56)$$

En el caso de que los $[b(n)]^2$ no sean números enteros, se puede utilizar el mínimo común múltiplo de los denominadores en el procedimiento recursivo. Estas soluciones pueden ser entonces aplicadas a las redes que encontramos en materia condensada. Lo que se necesita hacer es generar el grupo multi-

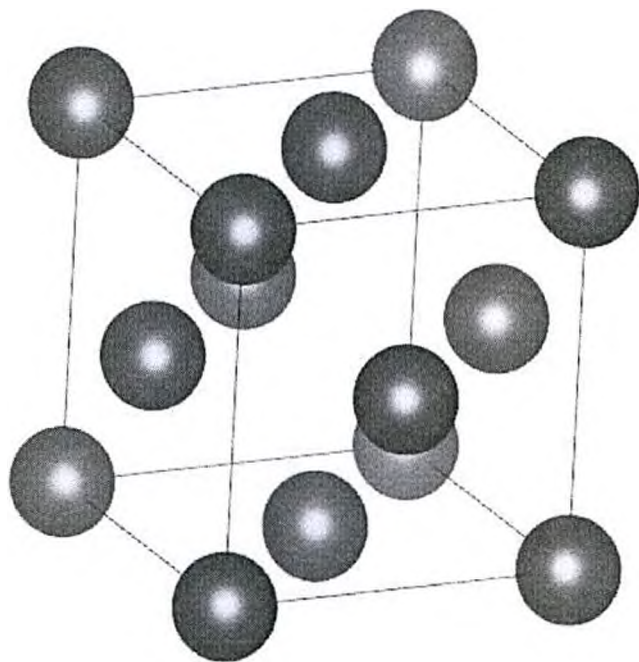


Figura 2.3: Red cúbica centrada en las caras

plicativo adecuado para la estructura a estudiar y entonces, obtener los $I(n)$ utilizando 2.55. En nuestro trabajo estamos interesados en realizar la inversión de una red cúbica centrada en las caras (fcc por sus siglas en inglés), puesto que es la estructura cristalina que adopta el torio. Por lo tanto a continuación veremos como aplicar lo desarrollado a este caso.

Red cúbica centrada en las caras

Para poder calcular los coeficientes de inversión para una estructura cúbica centrada en las caras vamos a escribir la energía de cohesión en función

del potencial interatómico explicitando el factor de estructura $b(n)$

$$\begin{aligned}
 E(x) &= \frac{1}{2} \sum_{\{i,j,k \neq 0\}} \Phi \left[\sqrt{2(i^2 + j^2 + k^2)}x \right] + \\
 &\quad + \frac{3}{2} \sum_{\{i,j,k\}} \Phi \left\{ \sqrt{2 \left[\left(i - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(j - \frac{1}{2}\right)^2 + (k)^2 \right]} x \right\} = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r_0(n) \Phi(b_0(n)x) \quad (2.57)
 \end{aligned}$$

Como puede observarse, si se añaden algunos términos al conjunto $\{b_0(n)\}$ se obtiene el semigrupo multiplicativo $\{\sqrt{n}\}$. Entonces tomemos $b(n) = \sqrt{n}$, en este caso los puntos virtuales serán de la forma $16k + 14$. Tenemos por lo tanto

$$b(mn) = b(m)b(n), \quad b^{-1} \left(\frac{b(k)}{b(n)} \right) = \frac{k}{n} \quad (2.58)$$

De 2.53 obtenemos los $r(n)$ y luego, aplicando la relación recursiva 2.55 podemos ver que los $I(n)$ satisfacen

$$\sum_{b(n)|b(k)} I(n) r \left(\frac{k}{n} \right) = \delta_{k1} \quad (2.59)$$

En la tabla 2.1 se muestran los valores de los coeficientes correspondientes a las primeras 60 capas. Como puede observarse la cantidad de puntos virtuales es relativamente pequeña ($\sim 1/16$), por lo que puede usarse una serie para expresar la energía compuesta de relativamente pocos vecinos. Dado que la serie de los coeficientes de la inversión no muestra una tendencia decreciente, la convergencia de la serie depende fundamentalmente del comportamiento asintótico de la energía de cohesión cuando $x \rightarrow \infty$.

Tabla 2.1: Coeficientes de la inversión para la red fcc

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$[B(n)]^2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$r(n)$	12	6	24	12	24	8	48	6	36	24
$I(n)$	$\frac{1}{12}$	$-\frac{1}{24}$	$-\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{6}$	$\frac{1}{9}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{12}$	0
n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$[B(n)]^2$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$r(n)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I(n)$	$-\frac{1}{6}$	$\frac{7}{72}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{64}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{17}{72}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{5}{24}$
n	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$[B(n)]^2$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$r(n)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I(n)$	1	0	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{5}{72}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{12}$	$-\frac{1}{6}$	$\frac{2}{9}$
n	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
$[B(n)]^2$	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
$r(n)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I(n)$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{128}$	0	0	1	$\frac{61}{432}$	$-\frac{5}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{3}$	$-\frac{1}{24}$
n	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
$[B(n)]^2$	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
$r(n)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I(n)$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{14}{9}$	$-\frac{5}{6}$	$\frac{5}{24}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{13}{288}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{13}{24}$
n	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
$[B(n)]^2$	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
$r(n)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I(n)$	$-\frac{5}{6}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{5}{3}$	$-\frac{1}{256}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{2}{9}$	$-\frac{7}{6}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$

Capítulo 3

Propiedades Mecánicas y Térmicas del Torio

3.1. Introducción

El torio es un metal ligeramente radiactivo de origen natural. Fue descubierto en 1828 por el químico sueco Jons Jakob Berzelius, quien le dio este nombre en honor a Thor, el dios nórdico del trueno. Se encuentra en pequeñas cantidades en la mayoría de las rocas y de los suelos siendo cerca de tres veces más abundante que el Uranio. En la naturaleza se presenta en una única forma isotópica (^{232}Th) que decae muy lentamente, dado que su vida media es del orden de tres veces la edad de la Tierra. Las cadenas de decaimiento del Th natural y del U generan trazas de ^{228}Th , ^{230}Th y ^{234}Th , pero la presencia de estos isótopos es despreciable en términos de su masa.

En su estado puro es un metal blanco plateado, pero en presencia de oxígeno se vuelve primero grisáceo y finalmente negro. Cuando se calienta en aire se inflama y arde brillantemente con luz blanca. El óxido de torio (ThO_2) también llamado toria tiene uno de los puntos de fusión más altos entre los

óxidos (3660 K) razón por la cual ha encontrado aplicaciones en la industria de la iluminación por lámparas incandescentes, electrodos de soldadura y cerámicas resistentes a la temperatura. Debido a su alto índice de refracción, vidrios que contienen óxido de torio se utilizan en lentes de alta calidad para cámaras fotográficas e instrumental científico.

La principal fuente de torio es la monacita, un mineral fosfato de color marrón rojizo que contiene metales de tierras raras. En la monacita podemos encontrar hasta un 12 % de fosfato de torio, pero el promedio ronda el 6%. Los recursos mundiales de este mineral se estiman en 12 millones de toneladas, dos tercios de las cuales se encuentran en grandes depósitos de arenas minerales en las costas del sur y del este de la India, aunque hay yacimientos sustanciales en otros países. La publicación de IAEA-NEA *Uranium 2011: resources, Production and Demand* [34], con frecuencia denominada *Libro Rojo*, da una cifra de 4,4 millones de toneladas para el total conocido y estimado de recursos, pero esto excluye información de gran parte del mundo. Los datos correspondientes a los recursos razonablemente asegurados y a los inferidos, recuperables a un costo razonable se dan en la tabla 3.1.

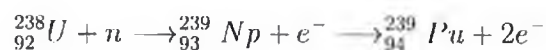
El Th como combustible nuclear

Los reactores actuales queman esencialmente Uranio 235, esto significa que usan sólo el 1 % del Uranio natural. Por esta razón, se estima que las reservas de Uranio podran proveer combustible a lo sumo para un siglo de generación de energía (y esto teniendo en cuenta el Uranio disuelto en el agua de mar). En la década de los 50 se propuso el desarrollo de reactores reproductores en los que el núcleo fisionable no es Uranio 235 sino Uranio 233 o plutonio 239. La fisión de estos núcleos produce neutrones que pueden ser capturados por el isótopo 239 del Uranio o el 233 del torio. Ni el Uranio

País	Toneladas
India	846,000
Turquía	744,000
Brasil	606,000
Australia	521,000
USA	434,000
Egipto	380,000
Noruega	320,000
Venezuela	300,000
Canada	172,000
Rusia	155,000
Sud Africa	148,000
China	100,000
Groenlandia	86,000
Finlandia	60,000
Suecia	50,000
Kazakhstan	50,000
Otros	413,000
Total mundial	5,385,000

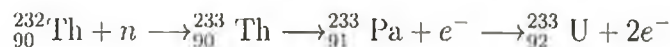
Tabla 3.1: Fuente: *Uranium 2011: Resources, Production and Demand (Libro rojo)*. Reporte conjunto de OECD Nuclear Energy Agency (NEA) y la International Atomic Energy Agency (IAEA), Agosto 2012 (ISBN 9789264178038)

^{233}U ni el plutonio ^{239}Pu se encuentran en la naturaleza, pero este último es producido de manera automática en la casi totalidad de los reactores que operan en la actualidad. La disponibilidad de grandes cantidades de plutonio condujo al desarrollo del llamado ciclo de combustible de Uranio-plutonio. En este ciclo la fuente de energía es la fisión del plutonio, el cual va siendo generado a partir de la captura de neutrones por parte del Uranio ^{238}U :



Aunque el ^{233}Th no es un material físil, puede, sin embargo, ser usado en

un diseño adecuado de reactor. Esto es así porque al capturar un neutrón se forma ^{233}U , de acuerdo a la siguiente reacción nuclear



El protactinio (^{233}Pa), un emisor β con una vida media de 27 días, aparece como un producto intermedio. El producto final, ^{233}U es un isótopo fisil del Uranio. Como puede verse en las reacciones anteriores su comportamiento es similar al del ^{238}U

Si bien el torio no es un material fisionable, luego de absorber un neutrón se transmuta en Uranio 233, un excelente combustible nuclear. Esta es la razón por la cuál se denomina al torio *material fértil*. Un detalle importante es que mientras que el ciclo Uranio 238-plutonio 239 requiere de neutrones rápidos para sostenerse, el de torio lo puede hacer tanto con neutrones rápidos como con térmicos. Por lo tanto un diseño de reactor basado en torio requiere que el ^{232}Th sea irradiado para proveer la dosis de neutrones necesaria para comenzar la reacción. El ^{233}U así producido puede ser químicamente separado del torio que le dio origen y reciclado en un nuevo combustible o usado directamente *in situ* (especialmente en los reactores de sales fundidas). La probabilidad de que ocurra la fisión de un núcleo (^{233}U o ^{239}Pu) en relación a la probabilidad de captura de un neutrón por un material fértil (^{238}U o ^{232}Th) es mayor para los neutrones lentos que para los rápidos. Por lo tanto la cantidad de material fisil necesario en un reactor que opera con los primeros es también menor. Esta posibilidad de generar material fisil en los sistemas con neutrones lentos es una característica única de los combustibles a base de torio y no es realizable con los basados en Uranio.

Otra de las ventajas potenciales del ciclo de torio es la de tener niveles inferiores de generación de residuos y con menos elementos transuránicos en

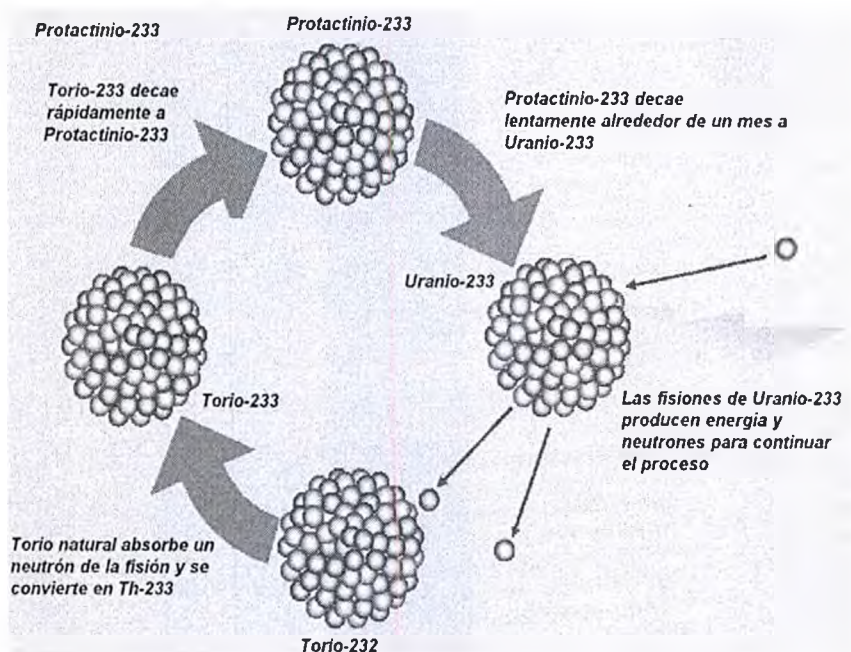


Figura 3.1: Ciclo del torio

ellos. Pasados algunos siglos, la radiotoxicidad de los desechos radiactivos es debida principalmente a la radiación alfa emitida por los núcleos pesados ($Z > 92$) producidos por las sucesivas capturas neutrónicas en el combustible. En los reactores reproductores basados en el ciclo de Uranio y plutonio estos son prácticamente agotados luego del procesamiento del combustible con lo que la radiotoxicidad de los desechos es dos ordenes de magnitud menor que la de los reactores de agua presurizada (PWR). En otras palabras, para la misma cantidad de energía producida, las necesidades de almacenamiento geológico serán casi del uno por ciento más pequeñas con los de reactores reproductores basados en Uranio-plutonio que con el esquema actual.

En este sentido el ciclo torio-Uranio es incluso mejor ya que, dado que el número masico del ^{232}Th es 6 unidades menor que el del ^{238}U , la producción de actínidos menores (neptunio, americio, curio), que son los principales

contribuyentes a la radiotoxicidad de los residuos en el ciclo de Uranio y plutonio se reduce drásticamente. Cabe señalar que la radiactividad inicial reducida en este ciclo daría lugar a grandes ahorros en el tamaño y ,como consecuencia, en el costo del almacenamiento geológico. Por otro lado, dado que el torio es más abundante que el Uranio se abre la posibilidad de contar con un más eficiente uso de los recursos.

El potencial del torio como combustible fue identificado en las primeras etapas del desarrollo de la industria nuclear. En los Estados Unidos el reactor de potencia Shippingport fue alimentado con torio desde 1977 hasta su cierre definitivo en 1982. En Alemania, el THTR-300, un reactor de alta temperatura, operó desde 1983 hasta 1989 con un núcleo formado por incrustaciones que contenían torio y Uranio altamente enriquecido.

Sin embargo, dada la abundancia del Uranio, suficiente para cubrir la demanda mundial de producción de combustible nuclear por mucho tiempo, no surgió nunca la necesidad de desarrollar el ciclo de torio en escala industrial. A pesar de esto, el potencial del torio como un recurso para la producción de energía siempre ha sido reconocido sobre todo en países con gran cantidad de reservas y menos acceso a los recursos de Uranio. Quizas el mejor ejemplo lo consituya la India, que ha desarrollado un enfoque integral de un ciclo sostenible basado en torio.

En la última década del siglo XX surgió un nuevo incentivo para el uso del torio como una alternativa para reducir la la radiotoxicidad del combustible quemado. La misma está dominada por los elementos transuranicos plutonio, americio y curio. El uso de $^{232}_{90}\text{Th}$ en lugar de $^{238}_{92}\text{U}$ como isótopo fértil reduce la cantidad de transuránicos en el combustible gastado en dos órdenes de magnitud.

Otra de las características que hacen interesante al ciclo del torio está re-

lacionada con la no proliferación. Uno de los principales objetivos de la industria nuclear para los reactores de generación IV es el de aumentar la resistencia a la proliferación del ciclo del combustible nuclear comercial. Esto requiere una reducción en la cantidad de material fisible factible de ser procesado o usado directamente en el desarrollo de armamento nuclear.

El Tratado de No Proliferación Nuclear (NPT) expresa su preocupación por el uso de, principalmente, ^{239}Pu y Uranio enriquecido. El Uranio utilizado en los reactores no es un gran motivo de preocupación debido a que el enriquecimiento necesario para hacer una bomba nuclear supera al 60 %; mucho mayor que el 3 % - 5 % usado típicamente en un reactor nuclear.

El ciclo de combustible de torio presenta, principalmente, dos ventajas por sobre el de U-Pu. En primer lugar la disminución de la cantidad de plutonio en los combustibles gastados y un aumento en el grado de quemado del ya existente. Además una condición importante para la fabricación de armas nucleares es que los elementos fisibles tengan baja intensidad de emisiones gamma ya que de otro modo sería necesaria la presencia de protecciones muy gruesas de plomo de vidrio tras las cuáles tendrían que trabajar los operadores. El Uranio 235 obtenido en plantas de separación isotópica tiene una emisión gamma de baja intensidad, al igual que el plutonio recuperado a partir de combustibles gastados. En general, la producción de Uranio 233 implica también la de Uranio 232, cuya vida media es de 70 años. Sucesivas emisiones alfa producen que decaiga a Talio 208 que emite rayos gamma de 2.6 MeV, muy penetrantes y por lo tanto fácilmente detectables. Por lo tanto, es prácticamente imposible la fabricación de un arma basada en Uranio 233 contaminado con Uranio 232. Aunque también hay que mencionar que esta ventaja con respecto a la proliferación tiene su contrapartida en la complejidad requerida para la producción del combustible y su posterior manejo en

el reactor.

3.2. Cálculos de primeros principios

Antecedentes

En un principio el torio fue considerado como un metal de transición tetra-valente perteneciente al mismo grupo que el titanio, zirconio y hafnio. Existen algunos trabajos focalizados en su estructura electrónica y sus propiedades ópticas. Rao y colaboradores [35] mostraron mediante cálculos basados en la aplicación del método LMTO que el torio es un metal con una banda $5f$ a altas presiones. Por su lado Johansson et al. [36] reportaron que es el primer elemento en la serie de los actínidos cuyas propiedades dependen crucialmente de la presencia de electrones itinerantes $5f$. Bouchet et al. [37] hicieron cálculos de dinámica de redes dentro de la aproximación cuasi armónica para la estructura cúbica centrada en las caras mediante la aplicación de la teoría DFT, lo que les permitió obtener algunas propiedades termodinámicas. Hu et al. [38] realizaron un estudio basado en primeros principios de las transiciones de fase y otras propiedades termodinámicas.

Los trabajos mencionados, además de otros basados en cálculos *ab initio* y potenciales empíricos [39]- [44] constituyen un avance considerable en el entendimiento de las propiedades del Th. De todos modos una descripción detallada del comportamiento de este bajo las condiciones de trabajo en un reactor, requiere realizar una aproximación multiescala al problema que provea del conocimiento de, por ejemplo, la movilidad atómica y de los defectos para permitir realizar una evaluación adecuada de la performance del combustible y del daño que sufre debido a la radiación y a las condiciones extremas a las que está sometido. Este tipo de análisis requiere el combinar

las técnicas *ab initio* con otras tales como dinámica molecular o monte carlo cinético. Para aplicar estas últimas es necesario contar con un potencial interatómico que reproduzca de manera fiable las características a estudiar.

Como se vió en el capítulo anterior existen diferentes maneras de ajustar un potencial. En este trabajo utilizaremos la técnica de inversión de Chen-Möbius desrrollada en el mencionado capítulo. La curva de energía de cohesión vs el parámetro de red, necesaria para realizar la inversión, se obtiene a partir de la realización de cálculos de primeros principios. Con esta información se obtiene una ecuación de estado a 0 K, se calculan las constantes elásticas del torio y finalmente se aplica la aproximación cuasiarmónica para obtener la evolución con la temperatura de algunas de sus propiedades.

Ecuación de estado de Murnaghan

En primer lugar se realizaron cálculos de primeros principios con fin de obtener valores de la energía de cohesión del torio en la estrucutra fcc en función del parámetro de red. Los datos se ajustaron con una ecuación de estado. El ajuste más sencillo posible es utilizando una función cuadrática

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B}{2V_0} (V - V_0)^2 \quad (3.1)$$

donde V_0 es el volumen a presión hidrostática igual a cero. Esta relación podría ser perfectamente válida si se cumpliera la ley de Hooke, que postula una dependencia lineal entre tensión y deformación para las interacciones interatómicas. Desafortunadamente este postulado es demasiado simplista y sólo se justifica su uso para deformaciones muy pequeñas.

F. D. Murnaghan derivó una ecuación de estado bajo la suposición de que el módulo de volumen tiene una dependencia lineal con la presión hidrostática

p

$$B(p) = B_0 + B' \cdot p \quad (3.2)$$

donde

$$B' = \left. \frac{dB}{dp} \right|_{p=0} \quad (3.3)$$

El módulo de volumen isotérmico se define de la siguiente manera

$$B(p) = -V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \bigg|_{V=V_0} \quad (3.4)$$

reemplazando en 3.2 e integrando obtenemos

$$\ln \left(\frac{V_0}{V} \right) = \ln \left(1 + \frac{B'}{B_0} p \right)^{1/B_0} \quad (3.5)$$

Entonces la ecuación de Murnaghan resulta en

$$p(V) = \frac{B'}{B_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.6)$$

para $T \rightarrow 0$ K. Para derivar la relación entre el volumen y la energía podemos recurrir a la siguiente relación

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (3.7)$$

y a una consecuencia de la tercera ley de la termodinámica en la formulación de Nernst

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = S_0 \quad (3.8)$$

siendo S_0 una constante independiente de todas las variables del sistema.

Entonces ahora podemos integrar la variación de la energía con el volumen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.9)$$

o

$$E(V) - E(V_0) = -\frac{B_0}{B'} \int_{V_0}^V \left[\left(\frac{V_0}{V'}\right)^{B'} - 1 \right] dV' \quad (3.10)$$

Realizando la integración obtenemos una ecuación que relaciona la energía con el volumen

$$E(V) - E(V_0) = -\frac{B_0 V}{B'} \left(1 + \frac{1}{B' - 1} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} \right) - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (3.11)$$

Esta ecuación tiene tres parámetros V_0 , B_0 y B' cuyos valores pueden obtenerse a partir de un ajuste de los datos de energía en función del volumen proporcionados por el método *ab initio*.

Cálculos *Ab initio* e inversión del potencial

Para el cálculo de la energía de cohesión del torio en la estructura cristalina fcc se utilizó el método FLAPW basado en la teoría del funcional densidad implementado en el código WIEN2K [104]. La interacción de intercambio y correlación electrónica fue tratada con la aproximación del gradiente generalizado de Perdew, Burke y Ernzerhof [105], dado que no se tiene ninguna evidencia experimental o teórica de la presencia de correlaciones fuertes en el sistema. El radio de las esferas atómicas (RMT) se eligió igual a 2.0 bohr. Para el tamaño del conjunto base $R_{MT}K_{max}$ se eligió un valor de 9. (R_{MT} es el menor radio de las esfera atómica dentro de la celda y K_{max} es un valor de corte para el vector de onda de las funciones base). El valor de corte de la densidad de carga G_{max} se seleccionó igual a $22 \text{ Ry}^{1/2}$. Los máximos l

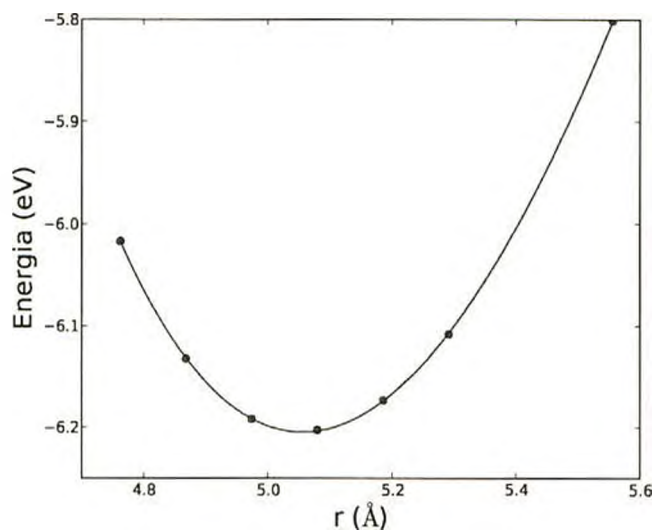


Figura 3.2: Ajuste de la energía de cohesión con la ecuación de estado de Murnaghan

para las ondas parciales dentro de las esferas y para los elementos de matriz utilizados fueron iguales a $l_{max} = 10$ y $l_{max} = 4$, respectivamente. Una malla de 10000 puntos k se utilizó dentro de toda la zona de Brillouin. El proceso iterativo se repitió hasta que la energía total y la carga convergieron en menos de 10^{-4} Ry/celda y 10^{-4} electrones/ $\text{\AA}^3$, respectivamente.

La energía de cohesión se calculó mediante

$$E_{coh}(x) = E_{total}(x) - E_{total}(\infty) \quad (3.12)$$

y se ajustó con la ecuación de estado de Murnaghan 3.11. De esta manera se obtuvieron el volumen de equilibrio V_0 , y por lo tanto el parámetro de red, el módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 .

Con los datos obtenidos del cálculo de primeros principios y utilizando los valores para la inversión de la red cúbica centrada en las caras calculados

Tabla 3.2: Comparación entre los resultados obtenidos con otros trabajos, tanto experimentales como teóricos

	a [Å ³ /at]	B [GPa]	B'
<i>Experimentos</i>			
Armstrong [51]	32.95	58	
Greiner [52]	32.88	60.37	
Vohra [53]	32.88	54/55/59	3.0/3.8/4.1
Evans [54]	32.66		
Bellusi [55]		58	4.2
<i>Ab initio</i>			
FP-LMTO [57, 58]	29.6	63	
ABINIT [37, 59]	31.7	56	
WIEN2K [60]	32.43	57.11	3.05
Modelo de potencial [61]		67.5	
Fonones $T = 300K$ [38]	32.43	50.01	4.08
Este trabajo	32.77	54.6	3.6

tal como se detalló en el capítulo anterior se procedió a calcular un potencial interatómico para el Th. El mismo se ajustó con una expresión tipo Morse

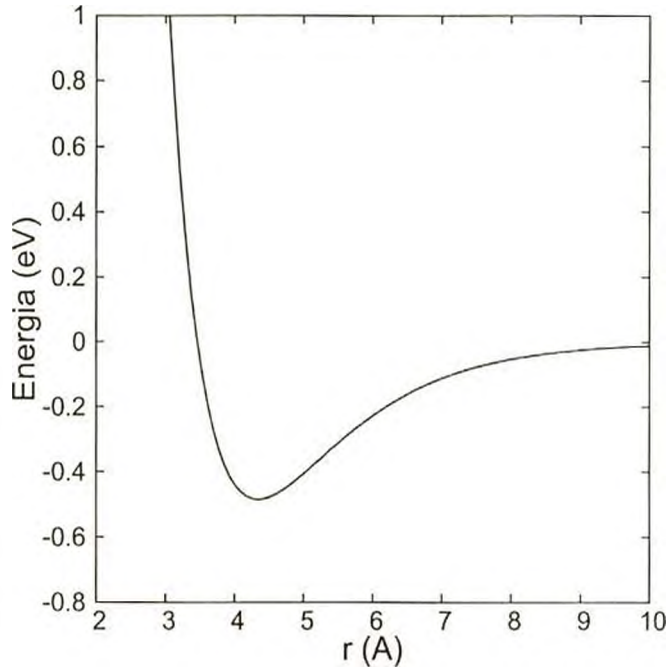
$$\phi(r) = A(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}) \quad (3.13)$$

En la figura 3.3 puede verse el potencial obtenido mientras que la tabla 3.3 muestra los parámetros del ajuste.

Tabla 3.3: Parámetros del ajuste del potencial

A	r_0	α
0,484	4,344	0,787

Figura 3.3: Valores del potencial (en eV) como función de la separación interatómica (en Å). La curva muestra el ajuste mediante una función tipo Morse.



Constantes elásticas

Podemos decir que una de las características de un sólido es el hecho de mantener relaciones de distancia fijas entre un átomo y sus vecinos. Sin embargo, los átomos de la red pueden variar ligeramente sus posiciones relativas ante la aplicación de una tensión, volviendo a sus posiciones iniciales cuando esta cesa. Este tipo de deformaciones pueden ser descritas formalmente mediante el tensor de tensiones ϵ

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

A una deformación que lleva a que la estructura resultante sea una red perfecta se la llama homogénea. En estas el tensor ϵ no depende de la posición

y los vectores primitivos de la red $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ se transforman según

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{pmatrix} = (1 + \epsilon) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix}$$

donde $\mathbf{1}$ es la matriz identidad de 3×3 . Como para nuestro objetivo no va a ser necesario considerar deformaciones rotacionales ϵ es un tensor simétrico con seis componentes independientes (notación de Voigt).

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_6/2 & \epsilon_5/2 \\ \epsilon_6/2 & \epsilon_2 & \epsilon_4/2 \\ \epsilon_5/2 & \epsilon_4/2 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

De esta manera podemos expandir a segundo orden el cambio en la energía de la siguiente manera

$$E(\{\epsilon_i\}) - E(\{\epsilon_i = 0\}) = -p(V)\Delta V + \frac{V}{2} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + O(\{\epsilon_i^3\}) \quad (3.14)$$

donde V es el volumen de la red sin distorsionar, $p(V)$ es la presión hidrostática de la red sin distorsionar al volumen V , ΔV es el cambio en el volumen de la red debido a la deformación (6.3), y $O(\{\epsilon_i^3\})$ indica que en la expansión polinómica se descartan los términos de orden superior al segundo. Las constantes C_{ij} son las denominadas constantes elásticas. Debido a la simetría del tensor $C_{ij} = C_{ji}$ el número de estas se reduce a 21 componentes independientes. Las simetrías de la red permiten reducir aún más esta cantidad. En el caso de redes cúbicas el número de constantes elásticas independientes es igual a 3 ((C_{11}, C_{12}, C_{44})).

La importancia de conocer el valor de las constantes elásticas radica prin-

principalmente en que dan información acerca de la estabilidad y las propiedades mecánicas de los sólidos a partir de describir el comportamiento de los cristales ante deformaciones. Las siguientes relaciones muestran como se relacionan con los módulos de volumen, de corte G y de Young E , además de con la razón de Poisson ν .

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.15)$$

$$G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3.16)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (3.17)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (3.18)$$

Basándonos en la definición dada, el método seguido en este trabajo para calcular el valor de las constantes elásticas radica en deformar la red cristalina. La idea es analizar la variación de la energía con el cuadrado de las componentes del tensor ϵ a fin de determinar el valor de las constantes elásticas relacionadas con el estado de deformación impuesto.

Como se mencionó arriba en un material cuya estructura cristalina es una red cúbica, sólo las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} son distintas de cero. Como consecuencia se necesita un conjunto de tres ecuaciones para determinarlas. Para C_{11} y C_{12} utilizaremos el módulo de volumen (ec. 3.15) y una deformación tetragonal de la red que conserva el volumen, definida mediante

$$D_t = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1 + \delta)^2 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

En este caso la relación entre la deformación y las constantes está dada por

$$\frac{\Delta E}{V_0} = 3(C_{11} - C_{12})\delta^2 \quad (3.20)$$

donde ΔE es la energía elástica y V_0 el volumen de equilibrio. La relación entre estas constantes y el módulo de volumen es

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.21)$$

Por último, para calcular el valor de C_{44} utilizamos una deformación ortorrómbica

$$D_o = \begin{pmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

y la relación

$$\frac{\Delta E}{V_0} = 2C_{44}\delta^2 \quad (3.23)$$

El cálculo de la energía del sistema deformado se realizó utilizando el potencial obtenido mediante el método de inversión mediante un código computacional propio desarrollado en el lenguaje Python. Los módulos de tensión (G), Young (E) y la razón de Poisson pueden ser obtenidos mediante las siguientes relaciones

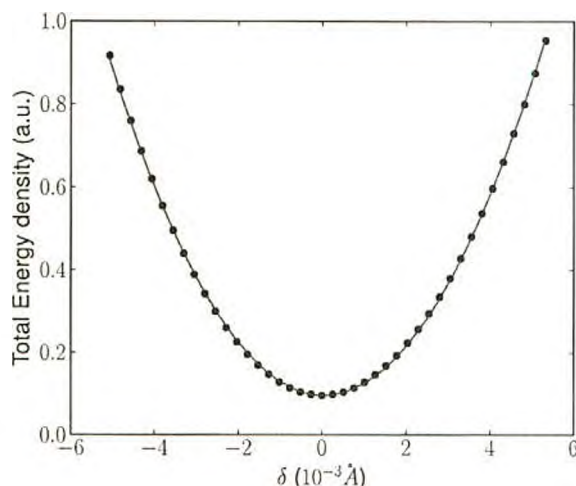
$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (3.24)$$

$$G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3.25)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (3.26)$$

Los valores calculados para las constantes elásticas a $T = 0$ K, junto

Figura 3.4: Energía en función de δ para la deformación tetragonal del Th. La curva llena corresponde a un ajuste cuadrático.



con algunas magnitudes relacionadas, se consignan en la tabla 3.4, donde se los compara con otros resultados tanto teóricos como experimentales. Los resultados obtenidos en este trabajo, usando un potencial de dos cuerpos libre de parámetros, muestran un excelente acuerdo con los experimentos para las constantes C_{11} y C_{12} . Como es de esperar, al utilizar un potencial central $C_{44} = C_{12}$. Pero el hecho de que los resultados experimentales muestren que los valores de estas dos constantes son similares puede ayudar a explicar el hecho de que un potencial tan sencillo de cuenta con muy buena aproximación de las propiedades del torio.

El requerimiento de estabilidad mecánica se traduce en las siguientes relaciones: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ y $C_{12} < B < C_{11}$; las cuales son satisfechas por nuestros resultados.

3.3. Propiedades térmicas

En primer lugar aplicamos la teoría cuasi armónica de Debye con el objeto de obtener una expresión de la temperatura de Debye válida para el parámetro de equilibrio de la red.

Tabla 3.4: Constantes elástica y magnitudes relacionadas a $T = 0$ K.

	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{44} [GPa]
<i>Experiments</i>			
Armstrong [51]	78	48.2	51.3
Greiner [52]	80.79	50.16	50.31
<i>Ab initio results</i>			
FP-LMTO [57, 58]	55.3	35.3	45.9
ABINIT [37, 59]	86	39.5	58.4
WIEN2K [60]	75.6	40.87	52.76
Model de potencial [61]	78.3	62.2	39.9
Fonones $T = 300K$ [38]	81.4	40.73	49.47
Este trabajo	75.6	44	44

En la teoría de Debye (Apéndice B), la frecuencia fonónica más alta (ω_D) está dada por

$$\omega_D = \left[\frac{6\pi^2 v_m^3}{V} \right]^{1/3} \quad (3.27)$$

donde V es el volúmen de Wiegner-Seitz y v_m es la velocidad promedio del sonido en el cristal. Con esto podemos expresar la temperatura de Debye como

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{2\pi k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (3.28)$$

En este caso V_a es el volúmen atómico y n el número de átomos en la celda unidad. Una buena aproximación para la velocidad del sonido en un cristal isotrópico es

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.29)$$

v_t refiere a la velocidad transversal del sonido y v_l a la longitudinal, las cuales pueden obtenerse a partir de los módulos de volumen y de corte mediante

$$v_t = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, v_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.30)$$

donde ρ es la densidad. Como puede verse los cálculos realizados permiten obtener todos los datos necesarios para evaluar las expresiones anteriores y obtener la temperatura de Debye. Es posible expresar la velocidad del sonido en términos del módulo de volúmen como

$$v_m = \kappa \left[\frac{B}{\rho} \right] \quad (3.31)$$

donde κ es un factor de escala. Con los cálculos realizados en este trabajo encontramos $\kappa = 8018$ a $T = 0$ K.

Hasta aquí hemos visto como calcular la temperatura de Debye, pero, como es bien sabido, la teoría de Debye sólo considera vibraciones armónicas de la red y por lo tanto no puede dar cuenta de la expansión térmica, que es una consecuencia directa de que las vibraciones de una red real no son armónicas. Usualmente, el comportamiento anarmónico se trata mediante la teoría de Grüneisen. Para incorporar esta última utilizamos una extensión de la teoría de Debye que incluye una dependencia con el parámetro de red via la llamada constante de Grüneisen (γ). Para incorporarla nuestros cálculos elegimos la siguiente definición de la misma

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V} \quad (3.32)$$

A partir de suponer que la razón de Poisson es independiente del volumen y de que todos los modos vibracionales están excitados, Slater [72] derivó una expresión para el parámetro de Grüneisen en términos de la variación del módulo de volumen como sigue. A partir de B.10 se puede mostrar que las velocidades de onda longitudinal y transversal se pueden expresar como

$$v_l = \left(\frac{B}{\rho} \right)^{1/2} \left[\frac{3(1 - \nu)}{1 + \nu} \right]^{1/2}, \quad v_t = \left(\frac{B}{\rho} \right)^{1/2} \left[\frac{3(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)} \right]^{1/2} \quad (3.33)$$

Por lo tanto la velocidad promedio puede escribirse como

$$v_m = B^{1/2} V^{1/2} f(\nu) \quad (3.34)$$

de lo que se sigue que

$$\ln \omega_D = \frac{1}{2} \ln B + \frac{1}{6} \ln V + \ln f(\nu) \quad (3.35)$$

y habiendo supuesto ν independiente del volumen

$$\gamma_{Sl} = -\frac{\partial \ln \omega_D}{\partial V} = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{d \ln B}{d \ln V} \quad (3.36)$$

donde γ_{Sl} representa la definición de Slater para el parámetro de Grüneisen en la que se supone explícitamente la independencia del cociente de Poisson con el volumen. Recordando que $B = -V \frac{\partial P}{\partial V}$ llegamos a

$$\gamma_{Sl} = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (3.37)$$

Es importante mencionar que esto implica que todas las frecuencias varían con el volumen de la misma manera, aunque las vibraciones en los sólidos reales son un poco más complicadas. Usando la definición del módulo de volumen y la expresión de la ecuación de estado utilizada para ajustar los valores de la energía en función del parámetro de red podemos calcular a la constante de Grüneisen de la siguiente manera

$$\gamma = -\frac{1}{6} + \frac{B'}{2} \quad (3.38)$$

El efecto de la constante de Grüneisen sobre el parámetro de red, y por consiguiente, la anarmonicidad puede ser incluido de manera sencilla haciendo a la temperatura de Debye una función que depende del volumen

$$\Theta_D = \Theta_{D,0} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3\gamma} \quad (3.39)$$

donde $\Theta_{D,0}$ es la temperatura de Debye a $T = 0 \text{ K}$, V_0 el volumen de equilibrio y r_0 el parámetro de red correspondiente. De esta manera la temperatura de Debye depende implícitamente de la temperatura debido a que V_0 es una función de T .

Los valores obtenidos para la constante de Grüneisen y la temperatura de Debye a $T = 0 \text{ K}$ son 1,49 y 161,7 K respectivamente. El último valor muestra un acuerdo excelente con los datos experimentales de $163 \pm 3 \text{ K}$ [56].

Como se supuso que todos los modos están excitados esta aproximación funciona mejor para altas temperaturas y se vio que, en general, da valores que difieren en un factor aditivo igual a $\frac{1}{3}$ para bajas temperaturas. Barron [73] mostró que

$$\gamma_{HT} - \gamma_{LT} \cong \frac{1}{3} \quad (3.40)$$

para redes cúbicas compactas con fuerzas centrales entre primeros vecinos.

Energía libre

Habiendo calculado la energía vibracional de un sólido en la aproximación de Debye, estamos en posición de calcular la energía total del mismo y por consiguiente su ecuación de estado.

La energía libre total de un sistema metálico puede ser expresada como la suma de las contribuciones correspondientes a los electrones y a los fonones. Al menos para temperaturas moderadas está dominada por la contribuciones

de los fonones y los electrones de manera independiente. Esto hace que este bien justificado despreciar el acoplamiento fonón-electrón, así como también la contribución de los electrones a la entropía. Despreciando también la dependencia con la temperatura de la estructura electrónica, la energía libre de Helmholtz puede escribirse de la siguiente manera

$$F(r, T) = E_e(r) + E_{ph}(r, T) + TS_{ph}(r, T) \quad (3.41)$$

donde E_e es la contribución electrónica a $T = 0$ K, calculada a partir del potencial desarrollado de la manera descripta anteriormente. E_{ph} es la contribución de los fonones a la energía y S_{ph} la entropía de los mismos. E_{ph} esta compuesta por la suma de la energía térmica de Debye U y la del punto cero E_0 .

$$E_{ph} = U + E_0 = 3k_B T D(\Theta_D/T) + \frac{9k_B \Theta_D}{8} \quad (3.42)$$

donde $D(x)$ es la función de Debye (ecuación B.23). En la aproximación que estamos utilizando la contribución de los fonones a la energía está dada por

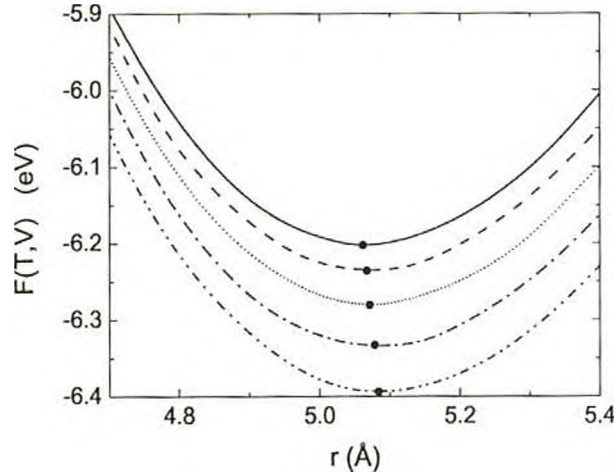
$$S_{ph} = 3k_B \left[\frac{4}{3} D(\Theta_D/T) - \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) \right] \quad (3.43)$$

lo que nos permite escribir a la energía libre de la siguiente manera

$$F(r, T) = E_e(r) - k_B T \left[D(\Theta_D/T) - 3 \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) \right] + \frac{9}{8} k_B \Theta_D \quad (3.44)$$

Hemos llegado a un punto en el que la dependencia de la energía libre con el volumen puede ser calculada para una dada temperatura. La dificultad ahora estriba en que los parámetros de los que depende esta relación funcional son también funciones, desconocidas en principio, de la temperatura. Para resolver este problema realizamos un ajuste autoconsistente de la energía con

Figura 3.5: Ajuste de Murnaghan a la energía libre) para temperaturas de 100, 200, 300, 400 y 500 K. Curvas más bajas corresponden a mayores temperaturas. Los círculos en cada una de la curvas denotan el parámetro de red de equilibrio.



la ecuación de estado de Murnaghan de la siguiente manera. Para $T = 0$ tenemos que $F(r, 0) = E_e(r)$, donde, en ese caso, $E_e(r)$ es directamente la curva obtenida a partir del cálculo de primeros principios. Por lo tanto el ajuste de $F(r, 0)$ es el representado en la figura 3.7. Luego vamos elevando la temperatura en pequeños pasos. En cada uno de estos pasos realizamos un ajuste autoconsistente de la energía con la función de estado de Murnaghan y aplicamos la teoría cuasiarmónica. Con la temperatura de Debye y el valor de la constante de Grüneisen así obtenidos tenemos entonces una parametrización de la energía libre para cada temperatura. El cálculo autoconsistente se implementó mediante el desarrollo de un código en el lenguaje de programación Python. Para asegurar una rápida convergencia de las soluciones se encontró suficiente realizar incrementos en la temperatura de $\Delta T = 2K$. De esta manera se pudo ajustar la energía libre con una ecuación de estado de Murnaghan para temperaturas de hasta 500 K.

La figura 5.5 muestra la dependencia de la energía libre con el volumen para varias temperaturas. Los puntos en cada curva muestran el parámetro de red en el equilibrio ($r_0(T)$).

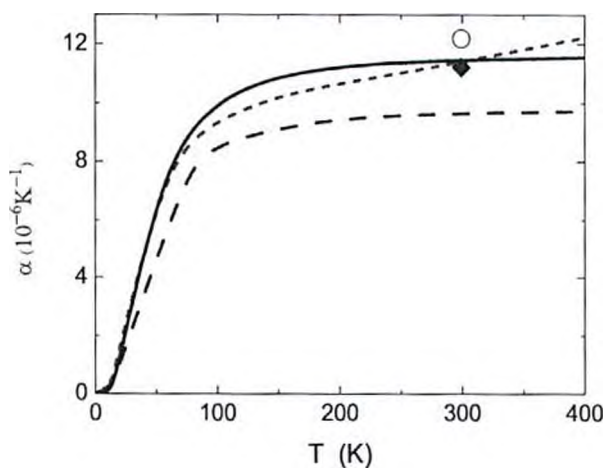


Figura 3.6:
Coeficiente de expansión térmica versus temperatura. El resultado experimental es el diamante [70]. Línea punteada: ref [37]. Línea cortada ref [38]. Círculo modelo cuasiarmónico de Debye-Grüneisen [71]. Este trabajo: línea sólida.

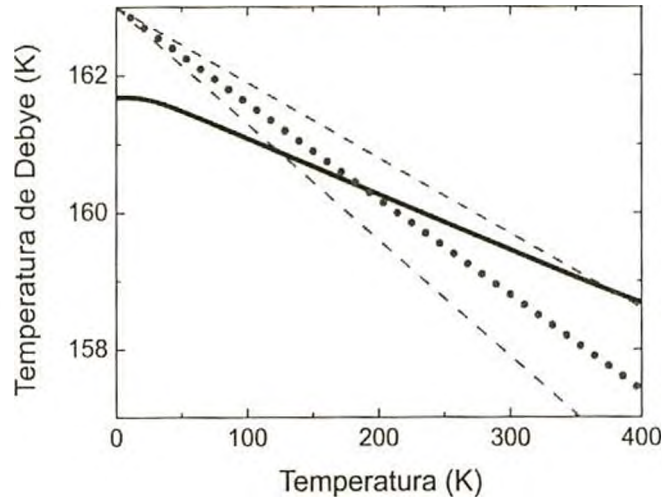
A partir de los valores de $r_0(T)$ es sencillo calcular el coeficiente de expansión térmica $\alpha(T)$ mediante

$$\alpha(T) = \frac{1}{r_0(T)} \frac{dr_0(T)}{dT} \quad (3.45)$$

La figura 3.6 muestra la evolución del $\alpha(T)$ con la temperatura para el rango que va de 0 a 400 K. Se obtuvo un valor $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 300 K, que representa buen acuerdo con el dado por Hu *et al* [38] y es muy cercano al resultado experimental de $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [70]. Como puede verse en la figura el coeficiente de expansión térmica converge a un valor constante más allá de $T = 400 \text{ K}$, de manera similar a lo encontrado por Bouchet y colaboradores [37].

El límite superior de la integral de la función de Debye, asociado, como se vio anteriormente, con la definición de la temperatura de Debye, se computó para cada temperatura mediante el procedimiento autoconsistente descrito. Es interesante destacar el buen acuerdo que presenta la depen-

Figura 3.7:
 Límite de la
 integral de
 Debye vs. T
 (línea llena)
 y compara-
 ción con los
 datos experi-
 mentales de
 Lawson [56]
 (puntos).
 Línea pun-
 teada: error
 experimental.



dencia de este parámetro con T encontrada en este trabajo, con el factor de Debye-Waller propuesto por Lawson y colaboradores [56]. Aunque no podemos afirmar lo mismo en relación al comportamiento descrito por [37, 61]; donde la temperatura de Debye se calcula a partir del espectro fonónico. Los resultados obtenidos, junto con los experimentales de Lawson, se muestran en la figura 3.7.

Para cada valor de T se obtuvo la entropía a partir de los mínimos de energía libre usando la expresión

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{P=0} \quad (3.46)$$

En la figura 3.8 se puede ver el resultado junto con los obtenidos experimentalmente por Griffel y colaboradores [62] y Konings y colaboradores *et al* [63]. Se observa asimismo un excelente acuerdo con los cálculos de fonones de Hu *et al* [38]. La diferencia con los datos experimentales se atribuye a los efectos de anarmonicidad y a la contribución electrónica.

A partir de la teoría de Debye también se calculó el calor específico a vo-

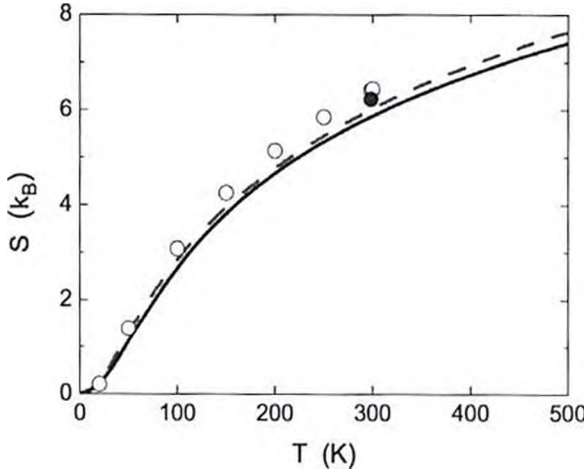


Figura 3.8:
Entropía en función de la temperatura. Los círculos abiertos son los datos experimentales de Greiffel [62] y los llenos los de Konings [63]. La línea punteada es el cálculo de Hu [38] y la llena el nuestro.

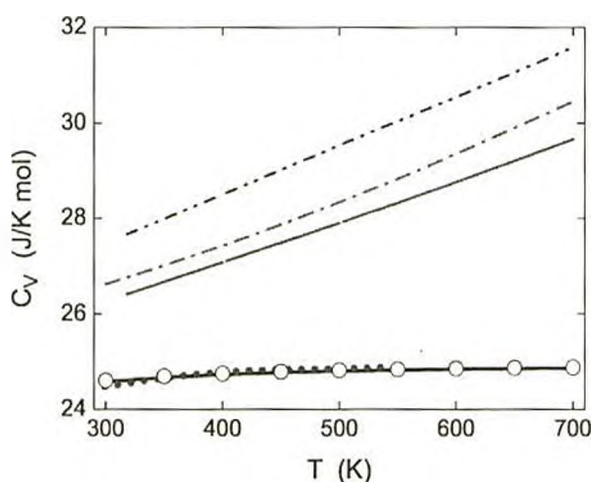
lumen constante (figura 3.9). Como puede observarse el C_V crece rápidamente a bajas temperaturas y alcanza, como se espera, el límite de $3R$ dictado por los resultados de Dulong-Petit. Estos resultados ajustan muy bien con los experimentales de la fórmula de Nakamura (ecuación 3.47) [64].

$$C_v = 3R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_\infty}{T} \right)^2 + -\frac{1}{560} \left(\frac{\theta_\infty}{T} \right)^4 \right] \quad (3.47)$$

donde $\theta_\infty = 156K$ y R es la constante de los gases. Esta fórmula es válida para temperaturas por sobre $\theta_D/2$, donde θ_D es la temperatura de Debye en el límite de altas temperaturas (156K de acuerdo con [64]). La diferencia entre las contribuciones armónicas y las debidas a la anarmonicidad y la contribución electrónica al calor específico es $4,2 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [64].

La ecuación que nos da la relación entre la presión, la temperatura y el volumen es una de las propiedades físicas básicas de cualquier material y, por lo tanto, debería ser descrita de manera precisa por un modelo teórico que pretenda dar cuenta de algunas de las características de dicho material. En el caso que nos ocupa, a partir de la ecuación de Murnaghan la relación entre

Figura 3.9: C_v vs. T . Círculos abiertos ref. [64], llenos [38] y la línea llena nuestro resultado. La figura también muestra el calor específico anarmónico obtenido por Nakamura [64] (línea cortada), y Oetting [65] (línea cortada y punteada) y Wallace [66] (línea cortada con dos puntos).



el volumen y la presión se expresa como

$$V(P) = V_0 \left(1 + B'_0 \frac{P}{B_0} \right)^{-1/B'_0} \quad (3.48)$$

En la figura 3.10 pueden verse la curva de P vs V para $T = 300$ K. Esta se compara con la experimental de Ghandehari *et al* [67], los resultados de Soderlind y colaboradores [57] obtenidos con cálculos de primeros principios, los de fonones de Bouchet *et al* [37] y Hu *et al* [38] y la aproximación de campo medio realizada por Li y colaboradores [68]. Es de destacar la concordancia entre el resultado de este trabajo con los experimentales y teóricos mencionados, teniendo en cuenta la simplicidad del enfoque presentado.

Mención aparte merecen las constantes elásticas. Para calcular la evolución del valor de C_{11} y C_{12} con la temperatura se desarrolló una metodología basada en la inversión de las curvas de energía. Para cada una de las temperaturas estudiadas se aplica el método de inversión de la red de

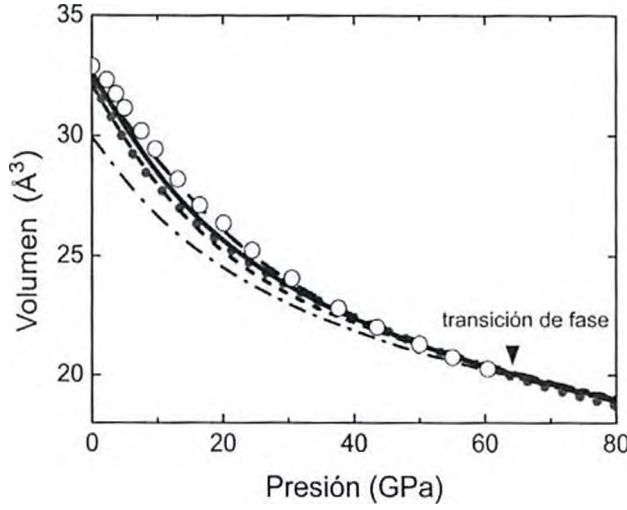


Figura 3.10: Ecuación de estado del Th. Círculos abiertos: Ghandehari [67], Línea negra cortada Bouchet [37], Círculos llenos: Hu [38]. Línea cortada punteada ref [23], línea cortada azul: Li [68]. Línea llena: este trabajo.

Chen-Möbius. De esta manera se obtiene un *potencial ficticio* que permite calcular la variación de energía de la red ante las deformaciones, tal cual se explicó anteriormente (3.4).

La figura 3.11 muestra la evolución del módulo de volumen con la temperatura a la presión de $P = 0 \text{ GPa}$, calculado mediante el ajuste de la energía libre con la ecuación de estado de Murnaghan. En la misma figura, también se realiza la comparación con los datos experimentales obtenidos por Armstrong *et al* [51] y Greiner *et al* [52]. Asimismo se incluyen los resultados teóricos de [37] y Hu *et al* [38].

En la figura 3.12 puede observarse el comportamiento de las constantes elásticas C_{11} y C_{12} con la temperatura. En la misma se compara nuestro trabajo con otros resultados previos; tanto experimentales ([51] y [52]) como teóricos ([37, 38, 58, 60, 61])

La comparación, realizada en la figura 3.12, de los diferentes resultados

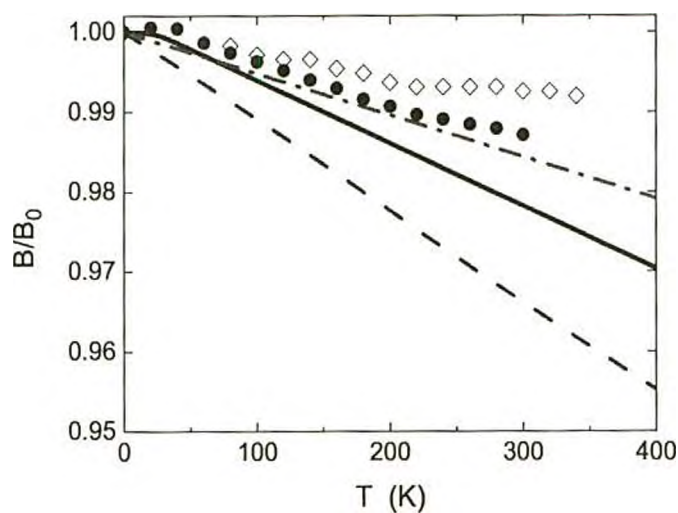


Figura 3.11: B_0 vs T . Diamantes Armstrong [51], círculos llenos Greiner [52], línea cortada punteada: Bouchet [37] y línea cortada Hu [38]. Este trabajo: línea sólida.

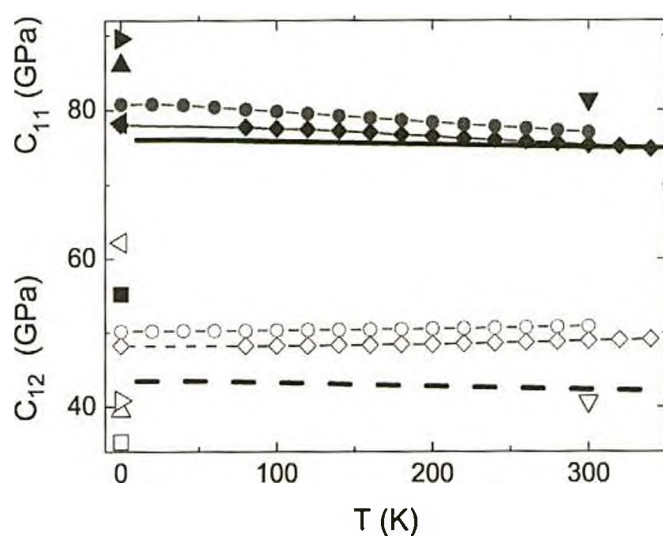


Figura 3.12: C_{11} y C_{12} vs. T . Diamantes: Armstrong [51], Círculos: Greiner [52]. Triángulos: Buchet [37], Triángulos invertidos: Hu [38]. Cuadrados: [58]. Triángulos a la derecha [60], a la izquierda [61]. Este trabajo: líneas negras.

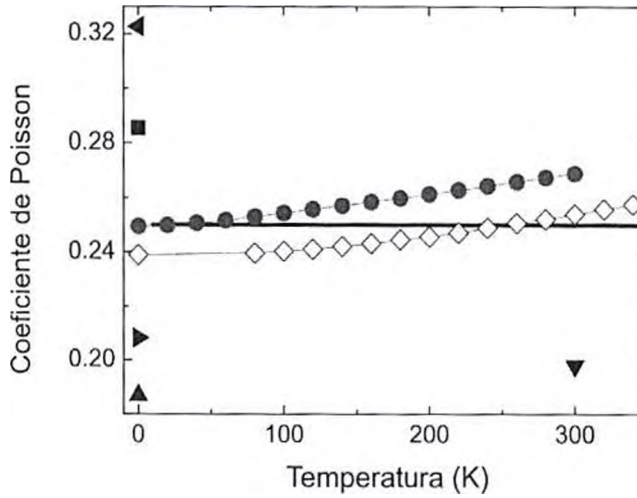


Figura 3.13: Razón de Poisson vs. T . Diamantes: ref. [51]. Círculos ref. [52]. Triángulos: ref. [37]. Triángulos invertidos: ref. [38]. Cuadrados ref. [58]. Triángulos a la der. ref. [60] y Triángulos a la izq. [61]. Este trabajo: líneas llenas.

obtenidos a partir de cálculos *ab initio* muestra una dispersión de 78 GPa a 89 GPa para C_{11} , y de 35 GPa 60 GPa para C_{12} . Es importante remarcar que es deseable y necesario contar con datos más precisos si los valores de las constantes elásticas van a ser utilizados en el cálculo de, por ejemplo, otras propiedades relacionadas como lo pueden ser los módulos de Young y de corte o el cociente de Poisson. La figura 3.13 muestra la influencia de la citada dispersión en la estimación del valor de la razón de Poisson para diferentes temperaturas. El resultado de este trabajo se compara nuevamente con los resultados experimentales de ([51] y [52]) y con algunos teóricos, Bouchet *et al* [37], Hu *et al* [38], Soderlind *et al* [58], Gupta *et al* [60] y Baria *et al* [61].

Los resultados de esta sección muestran que es posible utilizar el potencial desarrollado para describir el comportamiento de las propiedades tanto estructurales como térmicas del torio, con un error comparable al de los

cálculos *ab initio* y en excelente acuerdo con la información experimental disponible en la literatura. Por otro lado es importante reconocer la necesidad de mejorar la precisión en la estimación del valor de las constantes elásticas.

Capítulo 4

ThC

4.1. Introducción

La investigación de los carburos de actínidos en relación a la industria nuclear comenzó en la década de los años 50. Por esa época los compuestos preferidos para ser usados como combustibles de los reactores de potencia de primera y segunda generación eran el dióxido de uranio y los óxidos mixtos de uranio-plutonio. Esto tuvo como consecuencia el abandono en la investigación de los carburos de actínidos a partir de la primera mitad de los años 70. Recién en la última década se renovó el interés en este tipo de compuestos con vistas a contar con combustibles más adecuados para su utilización en alto quemado y alta temperatura en el marco del desarrollo de sistemas de Generación IV.

Estructura

Los carburos son compuestos químicos en los que el carbono se une a elementos menos electronegativos. Dependiendo de la diferencia de electronegatividad y del estado de valencia de los elementos constitutivos presentan

diferentes tipos de enlaces. Conforme a esto se pueden clasificar en compuestos tipo sales (en los que el carbono se presenta como un anión puro y los otros elementos son lo suficientemente electropositivos), compuestos covalentes (SiC y B_4C), intersticiales (con metales de transición de los grupos 4, 5 y 6 exceptuando al cromo) y carburos de metales de transición *intermedios*.

En general los carburos exhiben propiedades metálicas y son mayormente refractarios. Sus propiedades específicas dependen de los elementos que los constituyen. Se sabe que los actínidos forman tres tipos principales de carburos estequiométricos, a saber: monocarburos del tipo AnC , sesquicarburos del tipo An_2C_3 , y dicarburos del tipo AnC_2 (a menudo denominados acetiluros), donde An representa al actínido. Mono y dicarburos han sido observados para el protactinio, torio, uranio, neptunio, plutonio, americio y, recientemente, curio. Los carbonos se presentan como aniones simples, C^{4-} en los monocarburos, como dos unidades atómicas C_2^{2-} en los acetiluros y como tres C_3^{2-} en los sesquicarburos. Este modelo, que resulta muy útil a la hora de dar una primera descripción visual, es físicamente inconsistente con las propiedades observadas de carácter esencialmente metálico. En efecto, los enlaces An-C son ciertamente más covalentes que iónicos como ha sido confirmado recientemente [74]. Por lo tanto, los compuestos de actínidos se caracterizan por una estructura electrónica peculiar, donde la naturaleza extendida de las funciones de onda 5f da lugar a una interacción única entre electrones localizados y de banda. Esta característica es responsable de las propiedades asociadas con el enlace covalente [75].

Los monocarburos $\text{AnC}_{1\pm x}$ (An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am) cristalizan en la estructura tipo cloruro de sodio (B1), grupo espacial $Fm\bar{3}m$ - No. 225, donde los átomos de carbono ocupan los sitios intersticiales octaédricos en la sub red cúbica centrada en las caras formada por los átomos del actínido,

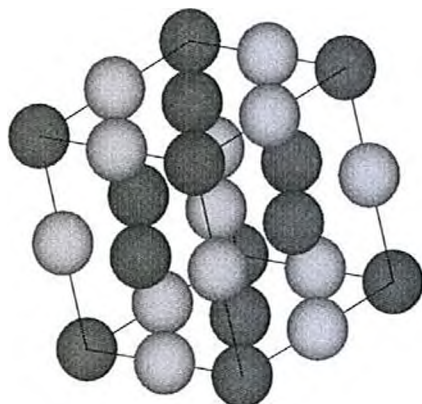


Figura 4.1: Estructura cristalina del ThC (B1). Las esferas oscuras representan los átomos de Th y las amarillas los de C.

como puede verse en la figura 4.1.

La estructura electrónica de estos compuestos ha sido extensamente estudiada tanto experimental (mediante calorimetría de baja temperatura y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS) como teóricamente (mediante DFT). Entre los resultados destacables encontramos que los carburos de actínidos son buenos conductores electrónicos y térmicos y tienen una densidad de estados no nula en el nivel de Fermi. Sin embargo, el llenado de los niveles depende del comportamiento de los electrones $5f$, que pueden estar más localizados o ser más itinerantes de acuerdo a cual sea el actínido involucrado. En particular el comportamiento de los electrones de la banda $5f$ del ThC es intermedio entre los fuertemente localizados de la banda $4f$ en los lantánidos y los itinerantes de la banda d en los metales de transición. Los electrones $5f$, que se comportan como itinerantes participan activamente en el enlace metálico en los actínidos livianos (Th-Np); mientras que en los actínidos pesados (Am y siguientes) la localización de los $5f$ se incrementa a medida que nos movemos hacia elementos de número atómico superior resultando en una menor contribución al enlace químico. Este comportamiento está bien correlacionado con la rápida disminución del volumen atómico al

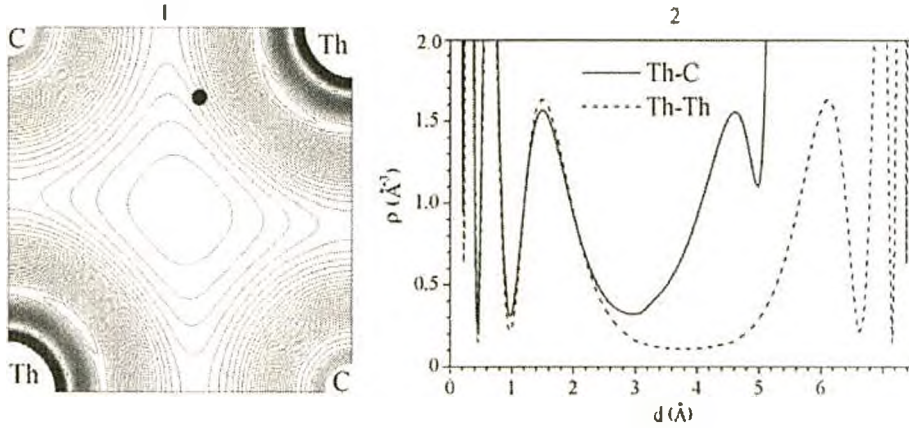


Figura 4.2: mapa de densidad de carga y perfil de densidad de carga a lo largo de las líneas Th-C y Th-Th en el plano (100) a partir de cálculos DFT. Reproducido de [80]

incrementarse el número atómico en los actínidos livianos

En resumen podemos decir que los compuestos binarios formados por torio y otros elementos liviano tales como carbono, nitrógeno u oxígeno están siendo estudiados en la actualidad como posibles candidatos para ser usados como material fértil en combustibles avanzados para reactores nucleares de cuarta generación. En comparación con los combustibles actuales basados en óxidos, el monocarburo y el mononitrído de torio cuentan con propiedades termofísicas superiores, entre las que podemos encontrar alta temperatura de quemado, reprocesamiento sencillo, alta densidad de actínidos y buena conducción térmica. Además estos materiales son importantes blancos para la transmutación de actínidos menores.

Como antecedentes a nuestro estudio podemos nombrar el trabajo de Lu y colaboradores [76] quienes investigaron la estructura electrónica y propiedades mecánicas y termodinámicas del nitruro de torio utilizando dinámica de redes. Por su lado Modak y Verma [77] emplearon la DFT con pseudo-potenciales para obtener propiedades electrónicas, la relación de dispersión

de fonones, las constantes elásticas y transiciones de fase estructurales del mismo compuesto. En lo que se refiere específicamente al ThC Aydin y colaboradores [78] obtuvieron características estructurales, mecánicas, electrónicas y termodinámicas a partir de cálculos de ondas planas con GGA, LDA y LDA+U. Lim y Scuseria [79] calcularon los parámetros de la estructura cristalina y propiedades electrónicas usando orbitales de tipo gaussiano y DFT con varias clases de funcionales. Aplicando ondas planas aumentadas Shein y colaboradores obtuvieron espectros de rayos X de emisión (XES) y absorción (XAS) [80], así como también propiedades elásticas [81]. En este capítulo se presenta el desarrollo de un pseudopotencial para el Th y su aplicación al estudio de propiedades mecánicas y térmicas del ThC derivadas a partir de la aplicación de dinámica de redes en la aproximación cuasiarmónica utilizando la teoría de la funcional densidad implementada en el paquete Quantum Espresso [82].

4.2. Desarrollo de un pseudopotencial para el Th

El reemplazo de los electrones químicamente inactivos por pseudopotenciales es una práctica común en los cálculos de estructura electrónica. En este contexto los pseudopotenciales que conservan la norma proporcionan un medio efectivo y fiable para realizar cálculos en materia condensada. Este enfoque trata de manera explícita únicamente a los electrones de valencia, mientras que a los internos se los incorpora a la aproximación de núcleo congelado. Este procedimiento debería reproducir el verdadero potencial fuera de la región elegida como interna, a la vez que trata a los electrones de valencia con una función mucho más suave. La "pseudización" de las funciones

de onda de valencia junto con la eliminación de la estructura nodal de los estados internos, simplifica drásticamente la solución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham y de Poisson, permitiendo el uso de una base de ondas planas en los cálculos de estructura electrónica.

Los pseudopotenciales reemplazan los grados de libertad electrónicos en el hamiltoniano por un potencial efectivo. Esto conduce a una reducción del número de los electrones en el sistema y por lo tanto permite acelerar los cálculos y tratar sistemas más grandes. Un beneficio adicional surge de la observación de que muchos efectos relativistas están íntimamente relacionados a los electrones internos. Por lo tanto, se pueden incorporar en los pseudopotenciales sin complicar los cálculos del sistema final. Pero más importante en el marco de la base de ondas planas, es que el uso de pseudopotenciales permiten una reducción considerable del tamaño del conjunto de la base. Esto se debe a las siguientes razones. En primer lugar, los estados de valencia son más suaves que los internos y por lo tanto necesitan de menos funciones base para una descripción exacta. En segundo lugar, las funciones de onda de valencia no tienen nodos lo que permite una reducción adicional de la base. Todo esto sugiere, para mantener una base de tamaño reducido, que tanto los pseudo potenciales como las pseudo funciones de onda deben ser lo más suaves posible.

Existen varias recetas para construir pseudopotenciales que permiten asegurar a la vez transferibilidad y eficiencia computacional. Un gran avance en este sentido provino de la implementación de los que conservan la norma. En este trabajo hemos elegido la técnica de Troullier-Martins [83] para generar un pseudopotencial de Th que conserve la norma. Este método ha probado ser uno de los más eficientes, seguros y barato, computacionalmente hablando. En este enfoque se elige una configuración atómica de referencia y cuáles

serán los estados *pseudizados*. Luego, para cada momento angular hay que elegir un radio de corte más allá del cual coinciden la pseudo función de onda con la verdadera. Dentro de la esfera definida por este radio de corte la pseudo función se continúa con una forma polinómica que respete las ecuaciones de continuidad. En el apéndice C se presentan los detalles del método.

El pseudopotencial del Th se generó con el código *atomic* del paquete Quantum Espresso siguiendo los lineamientos del trabajo de N. Richard y colaboradores [84]. Después de numerosos ensayos estos investigadores llegaron a la conclusión de que, para los actínidos menores, es necesario tratar a los estados 6s, 6p, 6d, 5f y 7s como de valencia y elegir una configuración iónica de referencia con un orbital 7s vacío. En la tabla 4.1 se listan los radios de corte elegidos para cada componente del momento angular del Th.

Tabla 4.1: Radios de corte (en au) elegidos para la generación del pseudopotencial

6s	6p	6d	5f
1,37	1,55	2,25	1,00

4.3. Métodos de cálculo

Estructura electrónica

Los cálculos de estructura electrónica y espectro fonónico se realizaron dentro del marco de la DFT empleando el paquete Quantum ESPRESSO (QE) [82]. Para el potencial de correlación e intercambio se utilizó la aproximación del gradiente generalizado en la formulación de Perdew-Burke-Erzenhof (GGA- PBE) [105]. La zona de Brillouin se muestreó con una malla de $12 \times 12 \times 12$ puntos k usando el esquema de Monkhorst y Pack (MP) [86].

Se utilizó un corte de 250 Ry. La integración en la zona de Brillouin se llevó a cabo con el esquema de Methfessel y Paxton [87], usando un factor de ensanchamiento de 0,02 Ry. El empleo de estos valores permite asegurar que el error en el cálculo de la energía total sea menor a 0.1 mR/at.

El espectro fonónico se obtuvo dentro del marco de la teoría de la perturbación de la funcional densidad auto consistente (DFPT) en el enfoque de respuesta lineal [88], que está implementado en el paquete QE. Las matrices dinámicas se calcularon en una malla de 6 x 6 x 6 puntos q .

Funciones termodinámicas

Al igual que en el capítulo anterior se estudia el comportamiento del material a temperaturas que están por debajo del rango electrónico lo que permite despreciar la contribución de las excitaciones electrónicas a la energía libre. Por lo tanto, como hemos visto, podemos expresar la energía libre de Helmholtz como

$$F(V, T) = E_e(V) + F_{ph}(V, T) \quad (4.1)$$

donde E_e es la contribución electrónica a $T = 0$ y F_{ph} la de los fonones

$$F_{ph}(V, T) = k_B T \sum_{j\mathbf{q}} \ln [2 \sinh(x)] \quad (4.2)$$

con $x = \hbar\omega_j(\mathbf{q})/2k_B T$, y $\omega_j(\mathbf{q})$ la frecuencia del j -ésimo modo fonónico en el punto $\mathbf{q}$ de la zona de Brillouin.

La contribución vibracional al calor específico a volumen constante es entonces

$$C_V(T) = k_B \sum_{j\mathbf{q}} x^2 \frac{1}{\sinh^2(x)} \quad (4.3)$$

y la ecuación de estado está dada por

$$P(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial E}{\partial V} - \sum_{j\mathbf{q}} \frac{\partial \omega_j(\mathbf{q})}{\partial V} \coth(x) \quad (4.4)$$

Para poder calcular la presión a partir de la ecuación 4.4 tenemos que tener la dependencia de $\omega_j(\mathbf{q})$ con el volumen. Esto lo podemos hacer con las curvas de dispersión de fonones para varios volúmenes alrededor del de equilibrio a $T = 0$.

Como antes, el coeficiente de expansión térmica se define mediante

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.5)$$

El parámetro *parcial* de Grüneisen, que expresa la dependencia con el volumen del j -ésimo modo vibracional es

$$\gamma_j(\mathbf{q}) = - \frac{V}{\omega_j(\mathbf{q})} \frac{\partial \omega_j(\mathbf{q})}{\partial V} \quad (4.6)$$

y el parámetro *global* de Grüneisen es el promedio de $\gamma_j(\mathbf{q})$ pesado con el C_V

$$\gamma = \frac{1}{C_V} \sum_{j\mathbf{q}} \gamma_j(\mathbf{q}) C_V(j, \mathbf{q}) \quad (4.7)$$

La anarmonicidad causada por la dependencia de las frecuencias de los fonones con el volumen es introducida en la teoría mediante este parámetro y nos permite obtener el C_P a partir del C_V . La expresión que nos permite obtener el C_P (que es la magnitud que usualmente se mide en los experimentos) es entonces

$$C_P = C_V(1 + \alpha_V \gamma T) \quad (4.8)$$

Como se vió en el capítulo anterior la temperatura de Debye $\Theta_D(T)$ la pode-

mos calcular a partir de las constantes elásticas a través la velocidad promedio del sonido v_m mediante

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V} \right]^{1/3} v_m \quad (4.9)$$

donde n es el número de átomos en la celda unidad. También es posible usar esta magnitud para calcular el C_V a bajas temperaturas

$$C_V = \frac{12\pi^4 n k_B}{5\Theta_D^3} T^3 \quad (4.10)$$

4.4. Resultados

Con los cálculos de primeros principios se obtuvo, en primer lugar, la energía en función del parámetro de red (Fig. 4.3). El ajuste de la misma se realizó con la ecuación de estado de Birch-Murnaghan de cuarto orden, lo que permitió obtener los valores del parámetro de red a_0 , el módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 , todos ellos en el equilibrio. En la tabla 4.2 se compararon los resultados obtenidos con otros, tanto experimentales [89–91] como teóricos [78–80]. Como puede verse en la tabla, los valores calculados

Tabla 4.2: Valores obtenidos de a_0 , B_0 y B'_0 y comparación con resultados experimentales y teóricos

	a_0	B_0	B'_0
Este trabajo	5,335	134,78	3,001
Exp.	5,344	109,125	3,1
Aydin et al.	5,341	134,33	3,071
Sehin et al.	5,388	131,89	2,71
Lim et al.	5,340	132,21	2,88

para el parámetro de red y B'_0 se corresponden muy bien tanto con los experi-

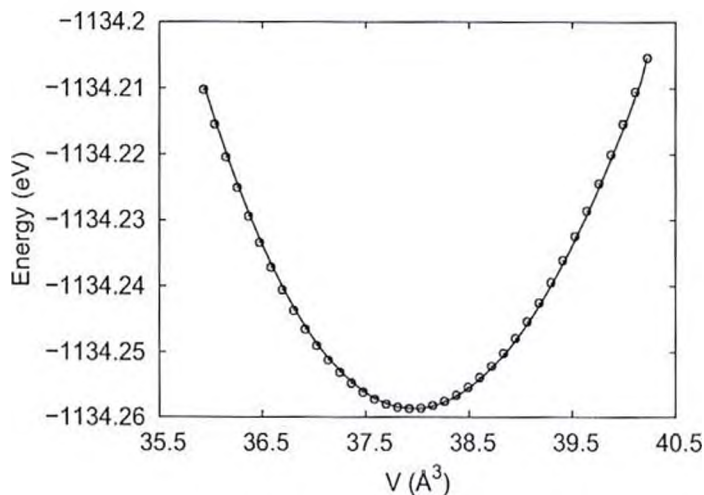


Figura 4.3:
Energía total
en función del
volumen y ajuste
con la ecuación
de estado de
Birch-Murnaghan
de cuarto orden a
0 K

mentales como con los cálculos teóricos previos. Por otra parte, el módulo de volumen obtenido difiere de los experimentales en 7 % [91] y 24 % [90], pero en menos del 2 % con los otros resultados teóricos [78–80]. La figura 4.4 muestra el comportamiento del volumen relativo con la presión según el ajuste de Birch-Murnaghan (línea llena). Se compara al mismo con resultados experimentales de la referencia [92] (círculos llenos) y con los resultados obtenidos realizando una relajación estructural usando el método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (círculos abiertos). Se observa un excelente acuerdo con los experimentos para presiones menores a 10 GPa. Por otra parte para presiones mayores la diferencia es menor al 2 %. En la figura 4.5 pueden verse las curvas de dispersión de los fonones calculadas a lo largo de direcciones de simetría a $T = 0$ K y $P = 0$ GPa. Podemos observar que hay seis modos (tres ramas acústicas y tres ramas ópticas) como corresponde a una celda unidad con dos átomos. En la figura están indicados cuáles son las ramas transversales y cuáles las longitudinales. Como se puede notar todas las frecuencias son mayores a cero, lo que muestra que la estructura cristalina es estable.

En la tabla 4.3 se exhiben las constantes elásticas y magnitudes relaciona-

Figura 4.4:
Volumen relativo vs. presión a $T = 0$ K. Se comparan nuestros resultados con los experimentales de la referencia [90] (círculos negros)

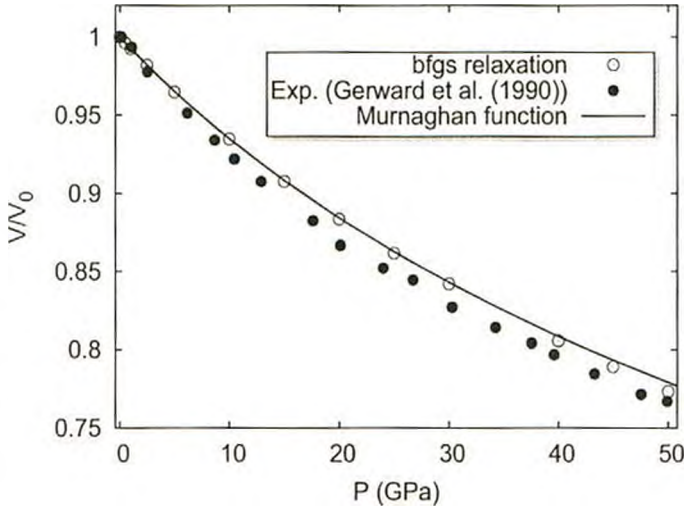
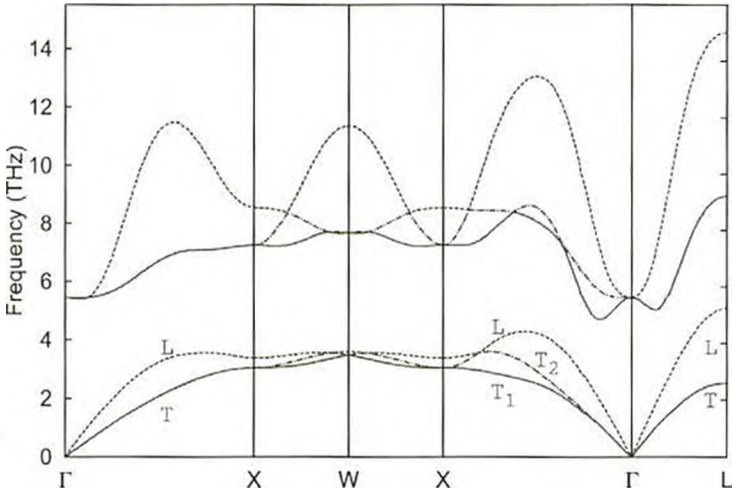


Figura 4.5:
Curvas de dispersión fonónica para el ThC en el volumen de equilibrio para $T = 0$ K



das. Estos valores fueron derivados utilizando las ramas acústicas del espectro fonónico. Los valores consignados en la tabla respetan las condiciones de es-

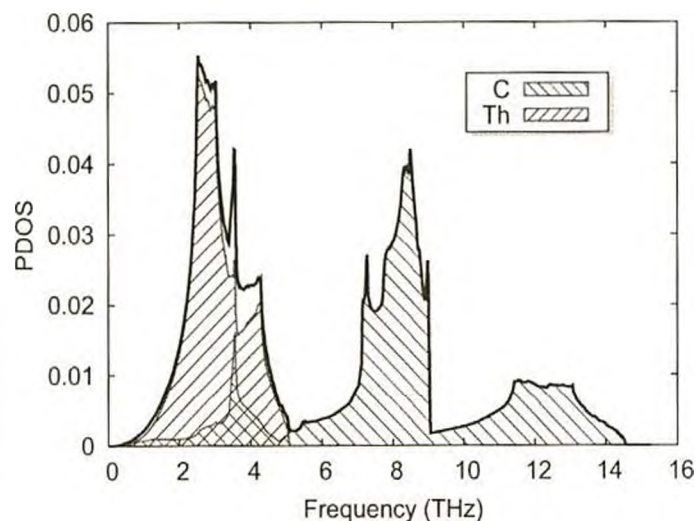
Tabla 4.3: Constantes elásticas y magnitudes relacionadas a $T = 0$ K

	Este trabajo	Ref. [81].	Ref. [78]
C_{11} (GPa)	222, 10	252, 2	276, 4
C_{12} (GPa)	85, 67	96, 3	87, 2
C_{44} (GPa)	66, 12	60, 2	99, 1
B_0 (GPa)	131, 5	148, 3	158, 2
G (GPa)	67, 10	66, 7	87, 8
E (GPa)	171, 97	174, 1	222, 2
ν	0, 28	0, 30	0, 27
A	0, 97	0, 77	0, 98

tabilidad para un cristal cúbico mencionadas en el capítulo anterior. De la comparación con trabajos anteriores puede verse que nuestros resultados están en muy buen acuerdo con los reportados por Shein y colaboradores [81], obtenidos a partir de la aplicación del método FLAPW-GGA. Este hecho nos proporciona confianza en el pseudopotencial desarrollado, puesto que el poder reproducir el espectro fonónico es un buen test para la validación del mismo. La temperatura de Debye se calculó de dos maneras distintas; por un lado haciendo uso de las constantes elásticas junto la ecuación 4.9, y por otro, ajustando la aproximación de Debye del C_V en el límite de bajas temperaturas. El primer método arrojó un valor de $\Theta_D = 311$ K, mientras que el segundo dio $\Theta_D = 298$ K. A modo de comparación, podemos citar los resultados de dos trabajos experimentales basados en mediciones del C_V . El primero fue realizado por Harnes y colaboradores [93] quienes obtuvieron el valor de $\Theta_D = 280$ K. El otro, de Danan [94], dio como resultado $\Theta_D = 262$ K. Las diferencias con nuestros cálculos son menores al 6,4% en el primer caso y al 13,7% en el segundo.

En la figura 4.6 se grafican la densidad de estado fonónica total (PDOS)

Figura 4.6:
Densidad de
estados fonónicos
y PDOS proyec-
tadas para el ThC
en el volumen de
equilibrio y $T = 0$
K



y las proyectadas para el torio y el carbono. Para obtenerlas se realizó la integración en la zona de Brillouin aplicando el método del tetraedro [95]. El gráfico muestra la superposición entre las PDOS proyectadas del torio y del carbono. En el rango que va de 0 a 5 THz (principalmente vibraciones acústicas) las vibraciones dominantes son las de los átomos de torio y en el que va de 5 a 24 THz (vibraciones ópticas) la PDOS es casi exclusivamente debida al carbono. Este comportamiento es razonable si tenemos en cuenta la diferencia de masa atómica entre los dos elementos.

El modelo de dinámica de redes de Einstein supone que las ramas ópticas se pueden representar como un conjunto de osciladores independientes con la misma frecuencia (ν_E). Podemos asociar el pico a 8,5 THz, observado en la PDOS, con esta frecuencia y compararlo con el valor que da Danan [94] a partir de medidas del C_p igual a 9,73 THz y el de 9,3 THz que resulta de experimentos de dispersión neutrónica [96].

En la figura 4.7 se muestra el coeficiente volumétrico de expansión térmica en función de la temperatura calculado con la ecuación 4.5. El acuerdo con el reportado por Aydin y colaboradores es excelente. En la referencia [97] se

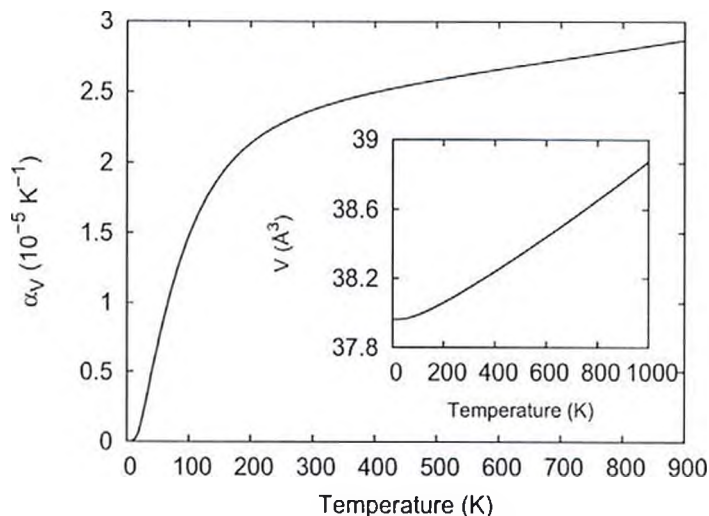
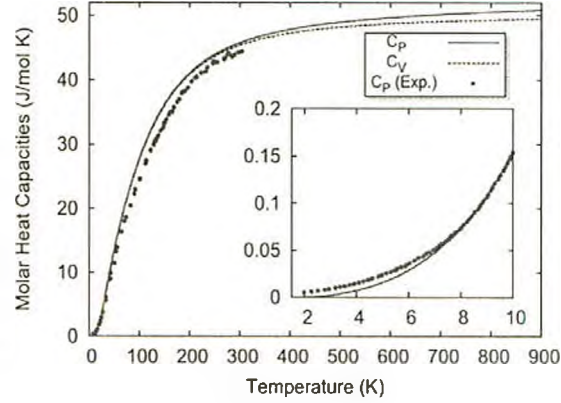


Figura 4.7:
Coeficiente de
expansión térmica
en función de
la temperatura.
En el recuadro
se muestra la
evolución del
volumen con la
temperatura a 0
GPa

reporta un valor de $\alpha_l = 6,53 \times 10^{-6} K^{-1}$ para el coeficiente de expansión térmica lineal para temperaturas entre 291 K y 1114 K, lo que teniendo en cuenta que $\alpha_V = 3\alpha_l$, dará para el coeficiente volumétrico $\alpha_V = 1,959 \times 10^{-5} K^{-1}$. Este valor fue obtenido mediante difracción de rayos X. Para este rango de temperaturas nuestro valor promedio es de $2,72 \times 10^{-5} K^{-1}$. Satow [98] informa un $\alpha_l = 8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ($\alpha_v = 2,555 \times 10^{-5} K^{-1}$) para mediciones hechas entre 974 K y 1174 K. Nuestro promedio en este rango es $\alpha_v = 2,99 \times 10^{-5} K^{-1}$. En el recuadro de la figura 4.7 se ve la dependencia con la temperatura del volumen aplicando la ecuación de estado (ec. 4.4). La derivada de esta curva permitió calcular α_V .

La dependencia del calor específico molar a volumen constante con la temperatura se muestra en la figura 4.8. El mismo fue obtenido a partir de las frecuencias fonónicas (ec. 4.3). En la misma figura se observa también el C_p calculado con la ecuación 4.8 y el resultado experimental de Danan [94]. El recuadro es una ampliación de la zona de bajas temperatura donde se observa un muy buen acuerdo entre nuestros cálculos y las mediciones. Para el régimen de altas temperaturas se ve, como es de esperar, que se cumple la

Figura 4.8: Calor específico en función de la temperatura derivado de las frecuencias fonónicas. En el recuadro se muestra una aplicación del comportamiento a bajas temperaturas



ley de Dulong-Petit.

En resumen, hemos realizado una descripción de parámetros estructurales, mecánicos y termofísicos del ThC. Los mismos se efectuaron a partir de cálculos de primeros principios basados en un pseudopotencial para el torio desarrollado por nosotros. Aunque existen datos de dispersión fonónica para varios de los materiales utilizados en la industria nuclear, hasta donde conocemos no es el caso del carburo de torio. Las constantes elásticas, el coeficiente de expansión térmica y las capacidades caloríficas molares derivadas están en muy buen acuerdo con resultados previos tanto teóricos como experimentales. El poder afirmar esto nos permite validar las capacidades del pseudopotencial desarrollado para generar resultados confiables.

Capítulo 5

U₂Mo

5.1. Introducción

Desde hace algunas décadas muchos reactores de investigación vienen siendo operados con combustible de aleación metálica altamente enriquecida. Sin embargo, el uso de este tipo de combustible conlleva el riesgo de la proliferación nuclear [99]. Es por esto que desde 1978, el programa de reducción de enriquecimiento en reactores de prueba e investigación (RERTR) [100] estableció utilizar uranio de bajo enriquecimiento (LEU) (menor al 20 %) en lugar de uranio altamente enriquecido (HEU) con el fin de minimizar los problemas inherentes al uso de este último. Esta reducción del enriquecimiento debe ser compensada con un aumento de la densidad de uranio, de manera tal de que la calidad de la fuente de neutrones no se vea afectada.

El material con la mayor densidad de uranio fisiónable es el uranio metálico que, desafortunadamente, presenta varias características que hacen indeseable su uso como combustible. Se presenta en tres fases alotrópicas: α , β y γ . El estado natural del metal por debajo de los 933 K es la α . Precisamente esta fase es la que presenta numerosas deficiencias, tales como poca resis-

cia a la oxidación y la corrosión, baja dureza y resistencia a la fluencia y la falta de estabilidad dimensional. Por otro lado, es de esperar que siendo la fase γ la presente en altas temperatura, sea la más resistente al reciclado térmico y al daño por radiación. El problema es que no es posible suprimir la transformación sucesiva de la fase γ a la β y finalmente a la α mediante los métodos habituales como, por ejemplo, enfriamiento rápido de la primera. Una forma de superar este problema es mediante la adición de uno o más metales de los Grupos V a VIII. De esta manera se incrementa el rango de temperaturas de estabilidad de las fases del uranio además de que se retarda la velocidad de las transiciones de fase. Como resultado, puede obtenerse un amplio rango de la fase γ a bajas temperaturas en aleaciones de uranio. Experimentos electroquímicos [101] sugieren de manera convincente que esta fase, al contrario de la α , presenta gran resistencia a la corrosión, y esto de manera independiente a la presencia de aleantes.

Elementos tales como Mo, Nb, Ti y Zr exhiben un alto grado de solubilidad en γ -U [102]. Con el agregado de estos elementos en baja cantidad se consigue una mejora significativa tanto de las propiedades mecánicas del uranio como de la resistencia a la corrosión y a la oxidación del mismo. Dentro de las posibilidades abiertas por la utilización de estos elementos, se ha puesto la atención principalmente en la aleación de alta densidad con el Mo. Comparado con los otros elementos mencionados, este último tiene la sección eficaz de captura neutrónica más baja, además de que la fase γ en esta aleación es mayor a la de las otras soluciones [102]. El Mo se puede añadir en cantidades que van del 5 al 20 % lo que permite mantener una alta densidad de uranio. De este modo, la aleación de uranio-molibdeno (UMo) es un candidato prometedor para el desarrollo de un combustible nuclear ya que provee un equilibrio entre alta densidad de material fisible y un comportamiento

estable y predecible.

En el desarrollo de combustibles nucleares es una práctica frecuente el formar aleaciones enfriando la fase γ bcc hasta temperatura ambiente. Mientras que bajo irradiación, la fase de solución sólida γ del UMo se descompone en la α del U más la fase intermetálica U_2Mo (también conocida como γ' , sin embargo la literatura temprana se refiere a ella como fase δ). Esta nueva estructura, que es la de equilibrio a baja temperatura, puede conducir a la rotura del elemento combustible y a una mayor incidencia de la liberación de gases de fisión del uranio en la falla del combustible. Esto se debe a que la estructura de grano del α -U y γ' son geométricamente menos consistentes y ordenadas que la fase γ . Por el contrario, los eventos de fisión en la aleación pueden causar un efecto de recristalización que actúa manteniendo el material en la fase γ . La presencia de molibdeno en gran cantidad en la aleación aumenta, generalmente, la estabilidad de esta última fase del combustible; cantidades cerca de la concentración eutéctica ($\sim 10\%$ en peso) demuestran proveer un balance ideal entre estabilidad y densidad. Esto hace del UMo una opción muy interesante en aplicaciones tales como los nuevos combustibles metálicos en reactores de prueba e investigación.

Las propiedades de las aleaciones basadas en UMo se han venido investigado desde el año 1950, cuando fueron empleadas por primera vez como combustible para los reactores de investigación y montajes críticos tanto en EE.UU. como en Rusia. En el año 2008 el programa de conversión de la Iniciativa Global de reducción de amenazas (GTRI), eligió a la aleación U-10Mo como el combustible para los HPRRs estadounidenses. Esta elección estuvo basada en una serie de pruebas en las que varias aleaciones de uranio fueron irradiadas y sometidas a una serie de ensayos posteriores, encontrándose que las de mejor desempeño fueron las de UMo. De esta manera comenzó la inves-

tigación y desarrollo de este material para reactores que hacen uso de combustibles de alta densidad. Por su lado, muchos reactores europeos siguieron tratando con el U-7Mo con el objetivo de lograr densidades de combustible más altas.

Para el desarrollo de combustibles a base de UMo es muy importante contar con datos sobre las propiedades termofísicas de esta aleación. El estudio del comportamiento de las propiedades del material con la temperatura y la presión es muy importante en aplicaciones prácticas. En la actualidad no existe un estudio teórico completo de las propiedades termodinámicas y estructurales de U_2Mo . Sólo se cuenta con unos pocos datos experimentales de propiedades térmicas y mecánicas [118]. Desde el punto de vista teórico, hay que destacar el trabajo de Landa y colaboradores [119] en el que los autores estudian las propiedades del estado fundamental de soluciones sólidas de UMo y discuten la manera en que se correlacionan el calor de formación y la transferencia de carga entre los componentes de la aleación y cómo el comportamiento de la densidad de estados en las inmediaciones del nivel de Fermi promueve la estabilización de el compuesto U_2Mo .

5.2. Fases y estructuras

A temperaturas por debajo de los 941 K el uranio se encuentra naturalmente en su fase α (ortorrómbica). Como se mencionó anteriormente esta fase tiene baja resistencia tanto a la corrosión como a la oxidación, carece de estabilidad dimensional y tiene una baja tensión de fluencia. Además reacciona fácilmente con el aluminio utilizado en el revestimiento y en los combustibles de dispersión. La fase isotrópica y cúbica γ (bcc) tiene mucha mejor resistencia, ductilidad y menor susceptibilidad a la corrosión y reacción

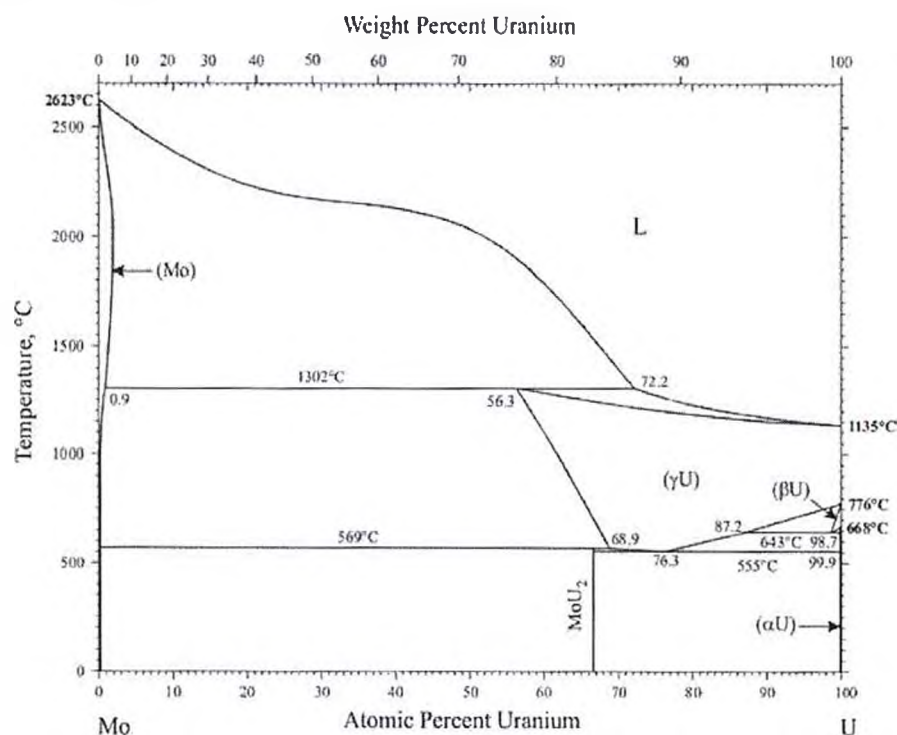


Figura 5.1: Diagrama de fases del UMo. Extraído de [120].

con el revestimiento de aluminio. El problema es que es una fase metacstable y no puede ser retenida sin el agregado de elementos de los grupos V a VIII. Se ha encontrado que el molibdeno, junto con el zirconio, niobio, titanio, vanadio, cromo, renio o rutenio estabilizan la fase γ del uranio. De todos estos elementos, los más comúnmente utilizados para la aleación con U en combustibles son Mo, Zr, Nb, y Ti. En particular el molibdeno retiene una región relativamente extensa de la fase γ en comparación a los otros elementos, y se lo considera el mejor candidato para futuros combustibles de reactores de investigación. Como puede verse en la figura 5.1 el UMo puede existir en varias fases, siendo el intermetálico U_2Mo la de interés en este estudio (γ').

La fase γ

La fase γ del UMo existe como una solución sólida substitucional en estructura cristalina bcc. Para concentraciones mayores al 7 % la aleación puede ser templada a temperatura ambiente en la fase metaestable γ comunmente llamada γ -estabilizada. La codición de metaestable se refiere al hecho de que no es un estado de equilibrio, como se muestra en el diagrama de fases. En este caso la γ -estabilizada puede ser retenida indefinidamente a temperaturas por debajo de los 576 K. Esta fase comienza a descomponerse a medida que nos aproximamos a la eutectoide siendo el tiempo de descomposición altamente dependiente de la concentración de molibdeno. La región de la fase γ existe desde aproximadamente 830 K hasta la temperatura de líquido. Su parámetro de red es $a = 3,4409 \text{ \AA}$.

Las fases α y γ'

La fase α del UMo tiene estructura cristalina ortorrómbica y pueden existir varias versiones de la misma que difieren fundamentalmente en el valor del parámetro b de la celda o en una desviación con respecto al ángulo recto entre los lados con parámetro a y b . Aproximadamente por debajo de los 836 K una aleación de equilibrio sobre 6 wt % Mo está compuesta principalmente por la fase α y U_2Mo (γ'). Esta última tiene estructura tetragonal en la que cada átomo de Mo está rodeado por 8 átomos de U que se arreglan de manera más compacta que en la fase γ .

La fase β

Por último, aunque fuera del alcance del presente estudio, cabe mencionar que la principal fase formada en la descomposición de la fase γ en la α para

aleaciones con menos del 2 wt % de molibdeno es la β . Su estructura cristalina es la de una red tetragonal distorsionada como reportó Tucker [121].

5.3. Métodos de cálculo

Energía total

Las curvas de energía total del U_2Mo en la estructura tetragonal se obtuvieron utilizando el método LAPW basado en la teoría de la funcional de la densidad implementada en el código WIEN2k [104]. El mismo fue utilizado para realizar los cálculos de la energía total en función del volumen de la celda. Como se mencionó en capítulos anteriores este código utiliza el método full-potential LAPW + lo. La interacción de intercambio y correlación electrónica fue tratada con la aproximación del gradiente generalizado de Perdew, Burke y Ernzerhof [105], dado que no se tiene ninguna evidencia experimental o teórica de la presencia de correlaciones fuertes en el sistema. Para las esferas atómicas se seleccionaron valores de radios (RMT) de $RMT_U = 2.4 \text{ bohr}$ y $RMT_{Mo} = 2.0 \text{ bohr}$. Los primeros puntos de malla radiales fueron elegidos como $R_{0(U)} = 5 \times 10^{-6} \text{ bohr}$ y $R_{0(Mo)} = 1 \times 10^{-5} \text{ bohr}$.

Se eligió al conjunto APW + lo como base para describir la estructura electrónica de los átomos y sus orbitales. Esta elección se realizó teniendo en cuenta el hecho de que este método permite reducir el tiempo computacional. El parámetro de corte, que controla la convergencia en la expansión de la solución a las ecuaciones de Kohn - Sham, se eligió como $RK_{max} = RMT \cdot K_{max} = 7$ donde K_{max} es el valor de corte para las ondas planas y RMT es el radio más pequeño de las esferas atómicas. Los valores máximos para las ondas parciales utilizados en el interior de las esferas atómicas y de los elementos de matriz fueron $l_{max} = 10$ and $l_{max} = 4$ respec-

tivamente. El valor de corte de la densidad de carga G_{max} se eligió igual a $22 Ry^{1/2}$. Una malla de 1200 puntos k fue tomada en toda la zona de Brillouin. Finalmente la integración en el espacio k se hizo por el método modificado del tetraedro [95]. El proceso de iteración se repitió hasta obtener una convergencia en la energía en un valor menor a 1×10^{-4} Ry/celda, y en la carga total en menos de 1×10^{-4} e/celda. Una determinación completa de la estructura cristalina tetragonal requiere la determinación de tres cantidades, los dos parámetros de la celda (a y b) y el parámetro de posición interna. Para calcular este último se empleó la secuencia de comandos de mini LAPW implementada en el paquete WIEN2k .

La ecuación de estado se obtuvo ajustando los valores calculados para la energía total en función del volumen con la ecuación universal Birch-Murnaghan de cuarto orden [109].

$$E_T = E_0 + \frac{3}{8}V_0B_0f^2\{(9H - 63B'_0 + 143)f^2 + 12(B'_0 - 4)f + 12\} \quad (5.1)$$

donde

$$H = B_0B''_0 + (B'_0)^2 \quad (5.2)$$

y

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (5.3)$$

E_0 , V_0 y B_0 son la energía total, el volumen y el módulo de volumen a 0 Pa respectivamente. B'_0 y B''_0 son las derivadas primera y segunda del módulo de volumen.

Esta ecuación de estado se basa en la suposición de una forma polinomial de la energía

$$E(f) = \sum_{k=0}^n c_k f^k \quad (5.4)$$

con la condición de límite

$$\lim_{f \rightarrow 0} \left\{ V; E; p = -\frac{dE}{dV}; B = -V \frac{dP}{dV}; b' = \frac{dB}{dP}; \dots \right\} = \\ = \{V_0; E_0; B_0; B'_0; \dots\} \quad (5.5)$$

El ajuste fue realizado usando el código GIBBS2 [110].

Constantes elásticas

Como se mencionó en capítulos anteriores las constantes elásticas nos proveen de información sobre la estabilidad y las propiedades mecánicas de los sólidos debido a que describen el comportamiento de los cristales contra deformaciones. Están directamente relacionadas con los módulos de volumen, corte y Young. El de volumen cuantifica la resistencia de un material contra el cambio de volumen bajo una compresión hidrostática. El módulo de Young (E) describe la resistencia de los materiales ante deformaciones uniaxiales y el de corte (G) es una medida de la resistencia a los cambios de forma debido a una fuerza de corte o cizalla.

El cálculo de las constantes elásticas del U_2Mo se realizó considerando la estructura cristalina tetragonal en el grupo espacial #123 $P4/mmm$ mediante la teoría de la funcional densidad implementada en el código WIEN2k. Las mismas se obtuvieron utilizando el paquete orthoclastic [108] el cual calcula los tensores de las fases tetragonales usando derivadas de segundo orden.

Los módulos de corte y volumen de los agregados policristalinos se pueden estimar de acuerdo con la aproximación Voigt-Reuss-Hill [124–126]. En la media de Voigt [124], los valores del módulo de corte y el módulo de volumen

para los sistemas tetragonales vienen dados por

$$G_V = \frac{1}{30} [M + (3C_{11} - 3C_{12}) + 12C_{44} + 6C_{66}] \quad (5.6)$$

y

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}], \quad (5.7)$$

mientras que en el promedio Reuss [125] estan representados por

$$G_R = 15 \left\{ \frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right\}^{-1} \quad (5.8)$$

y

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (5.9)$$

con

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (5.10)$$

y

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (5.11)$$

En el promedio empírico de Hill [126], los módulos de corte y volumen se toman como

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (5.12)$$

y

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (5.13)$$

respectivamente. Conociendo los valores de G y B es posible calcular el módulo de Young y la razón de Poisson (ν). Estas dos magnitudes son frecuentemente medidas en materiales policristalinos cuando se investiga la dureza de

los mismos y pueden ser derivadas a partir de las relaciones isotrópicas:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (5.14)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (5.15)$$

Propiedades térmicas

El estudio de las propiedades térmicas se realizó dentro del modelo de Debye-Grüneisen implementado en el código GIBBS2, el que minimiza la energía libre de Gibbs fuera del equilibrio, dada por

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\Theta(V); T) \quad (5.16)$$

donde $E(V)$ es la energía total, A_{vib} la energía libre vibracional de Helmholtz y $\Theta(V)$ la temperatura de Debye. Dentro de la aproximación de Debye A_{vib} puede ser escrita como [110]:

$$A_{vib}(\Theta, T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (5.17)$$

donde n es el número de átomos por celda unitaria y $D(x)$ es la función de Debye.

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt \quad (5.18)$$

La temperatura de Debye puede ser estimada a partir de la velocidad promedio del sonido v_m usando la siguiente ecuación

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (5.19)$$

V_a es el volumen atómico y n nuevamente el numero de átomos en la celda unidad. La velocidad promedio del sonido puede ser evaluada mediante

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.20)$$

donde v_l y v_t son las velocidades longitudinal y transversal respectivamente. Estas se pueden obtener a partir de los módulos G y B usando

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5.21)$$

Aquí ρ es la densidad. Finalmente para expresar $\Theta(V)$ utilizamos la aproximación dada por [117]

$$\Theta = \frac{h}{2\pi k_b} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (5.22)$$

En esta última ecuación M es la masa molecular de la celda primitiva, B_s es el módulo de volumen estático y σ la razón de Poisson en el equilibrio.

Como antes vamos a describir los efectos anarmónicos de la red en términos del parámetro de Debye-Grüneisen γ_D definido como

$$\gamma_D = -\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \quad (5.23)$$

donde γ_D es el coeficiente de Grüneisen. Un valor aproximado para el mismo se calculó usando

$$\gamma = a + b \frac{dB_s}{dp} = a - b \frac{d \ln B_s}{d \ln V} \quad (5.24)$$

Esta es una expresión general consistente con varias aproximaciones diferentes, en nuestro caso usamos la de Slater, en la que $a=-1/6$ y $b = 1/2$. Mediante este modelo cuasi-armónico de Debye-Grüneisen es posible calcu-

lar cantidades termodinámicas en función de la temperatura y la presión de compuestos a partir de los datos de energía total a $T = 0$ K y $P = 0$ GPa.

5.4. Resultados

Propiedades estructurales

El U_2Mo cristaliza en la estructura tetragonal centrada en las caras $C11_b$ $MoSi_2$ como se muestra en la figura 5.2 [111], [112], [113], [114]. El grupo espacial es el $I4/mmm$ con origen en el centro ($4/mmm$) y parámetros de red $a_0 = 3,427\text{\AA}$ y $c_0 = 9,854\text{\AA}$, que equivalen a un valor de $c/a = 2,876$ [103]. El átomo de Mo ocupa el sitio de Wyckoff $2a(0, 0, 0)$, mientras que los de U ocupan los sitios $4e(0, 0, 1/3 + \Delta)$ donde Δ es el parámetro de estructura interna ($\Delta = -0,00533$). Una celda unidad de U_2Mo está compuesta por dos átomos de Mo y cuatro de U .

En la tabla 5.1 se muestran los valores obtenidos y se comparan con los experimentales. Como puede verse el acuerdo entre ambos conjuntos de datos es muy bueno.

Tabla 5.1: Parámetros de red calculados y experimentales

	calc	expt [103]
a ($\text{\AA}$)	3,440	3,427
c ($\text{\AA}$)	9,631	9,834
c/a	2,80	2,86
$U(4e)$	(0, 0, 0,321)	(0, 0, 0,328)
$Mo(2a)$	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)

Cuando se trata con la red tetragonal es necesario especificar que significa la energía en función del volumen $E = E(V)$ en términos de los parámetros de red. Si llamamos a la energía en función de estos parámetros como $E(a, c)$

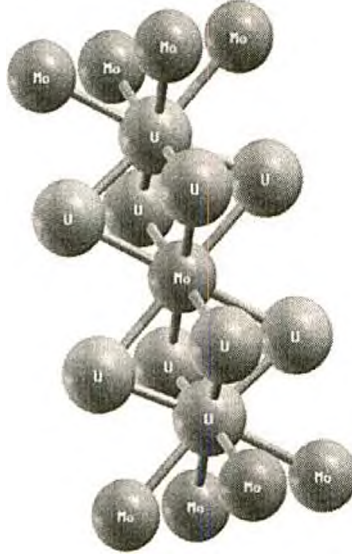


Figura 5.2: Estructura cristalina del U_2Mo

y fijamos $V_i = a^2c/2$, entonces $E(V_i)$ es el mínimo de todos los $E(a, c)$ para dicho volumen. Para aproximar E_i para cada valor V_i del volumen elegimos varios valores del cociente $\zeta = c/a$. Ajustamos entonces la curva de energía total $E(V_i, \zeta)$ y buscamos su mínimo E_i . Denominamos al valor de c/a asociado a este mínimo como ζ_i .

Finalmente podemos especificar el comportamiento de la energía en función del volumen mediante el ajuste de los pares V_i, E_i . En nuestro caso observamos que no existe variación significativa de ζ en el rango de volúmenes estudiado. Para ver esto último, es decir, como varía el valor de c frente a cambios en el parámetro a , graficamos la función $V = ka^3$ donde $k = c/(2a)$ (figura 5.3). De esta manera obtuvimos un valor de $k = 2,80$ que nos permitió confirmar que para el intervalo estudiado el cociente c/a permanece constante.

Los pares $E - V$ calculados de la manera indicada arriba se ajustaron a

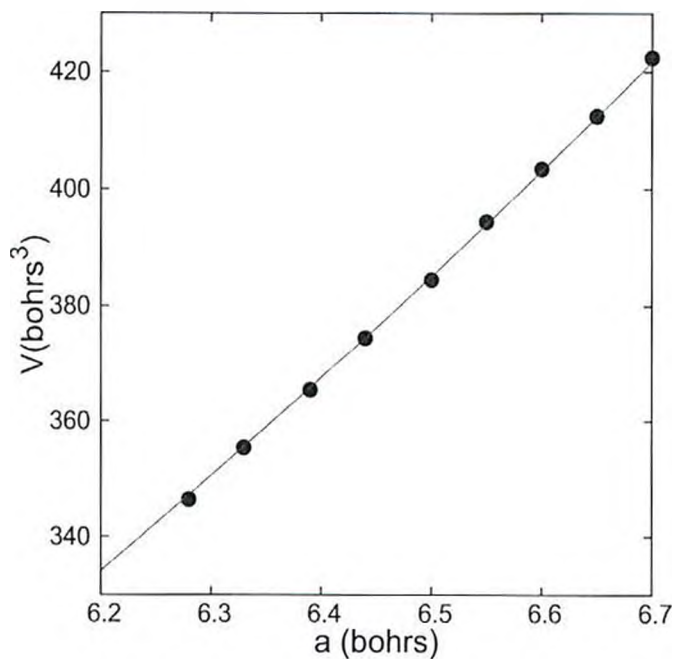


Figura 5.3: Ajuste del volumen vs a con $V = ka^3$

una ecuación de estado de Birch-Murnaghan de cuarto orden (Fig. 5.5), de la que se pueden obtener el módulo de volumen B_0 y su derivada a $P = 0$ Pa y $T = 0$ K. Los valores obtenidos fueron de 178 GPa para el módulo de volumen y 4.3 para su derivada

Constantes elásticas

Usando las relaciones mencionadas se calcularon los módulos de volumen, corte y Young, así como también la razón de Poisson. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2.

La razón entre los módulos de volumen y corte ha sido propuesta [122] como un indicador del carácter dúctil o frágil. Aunque este parámetro se aplica generalmente a redes cúbicas es interesante examinarlo en el caso del U_2Mo . Un valor alto de B/G indica tendencia a la ductilidad, mientras que

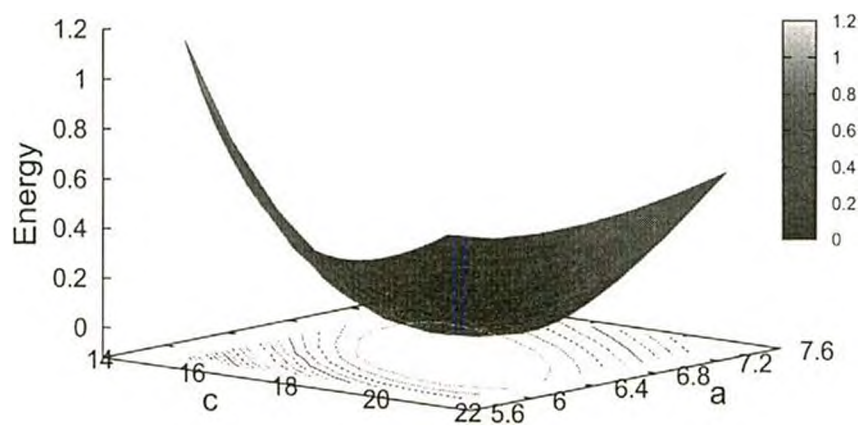


Figura 5.4: Dependencia de la energía total con los parámetros de red

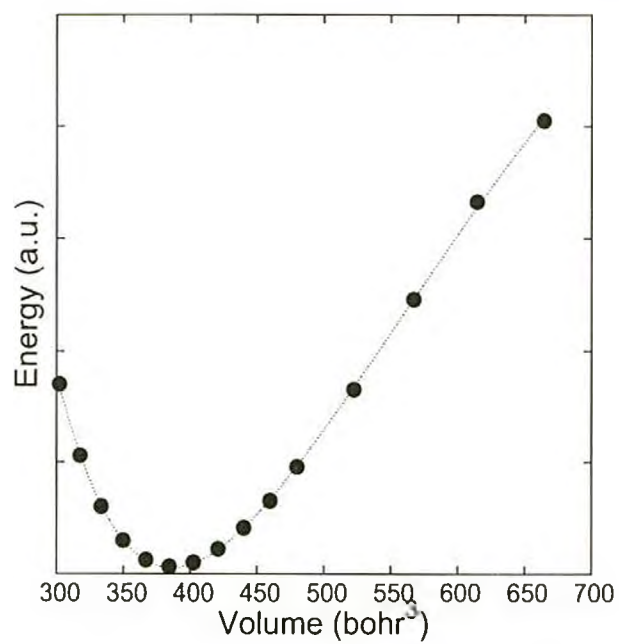


Figura 5.5: Ajuste de la energía con la ecuación de Birch-Murnaghan de cuarto orden

Tabla 5.2: Constantes elasticas, propiedades relacionadas (dadas en GPa) y razón de Poisson

C'_{11}	254	B	180
C'_{12}	161	Y	102
C'_{13}	125	G	36
C'_{33}	295	ν	0.4
C'_{44}	38		
C'_{66}	~ 20		

uno bajo indica una tendencia a la fragilidad. El valor que separa los comportamientos dúctil del frágil se toma habitualmente como 1,75. En nuestro caso el valor obtenido de B/G es 4.99. Este resultado indica que U_2Mo tiene tendencia a la ductilidad.

Para un sistema tetragonal el criterio de estabilidad mecánica esta dado por $C'_{11} > 0$, $C'_{33} > 0$, $C'_{44} > 0$, $C'_{66} > 0$, $C'_{11} > 0 - C'_{12} > 0$, $C'_{11} + C'_{33} - 2C'_{13} > 0$ and $2(C'_{11} + C'_{12}) + C'_{33} + 4C'_{13} > 0$. Las constantes elásticas calculadas satisfacen todas estas condiciones. Por otro lado, escribiendo el módulo de volumen en términos de las constantes elásticas y usando las condiciones de estabilidad es sencillo obtener la siguiente relación

$$\frac{C'_{12} + 2C'_{13}}{3} < B < \frac{C'_{11} + 2C'_{33}}{3} \quad (5.25)$$

En nuestro trabajo $(1/3)(C'_{12} + 2C'_{13})$ es igual a 137 *GPa* mientras que $(1/3)(C'_{11} + 2C'_{33})$ da 281 *GPa* y el valor de B es 180 *GPa*, lo que muestra que la condición se satisface.

La estabilidad contra la deformación se mide mediante la razón de Poisson. Esta provee información sobre la naturaleza de las fuerzas de ligadura [123]. El valor obtenido para ν entre 0.25 y 0.5 sugiere que las fuerzas de interacción son centrales.

Propiedades térmicas

Para el cálculo de las propiedades térmicas se aplicó el modelo de Debye-Grüneisen de la manera detallada en 5.3. El estudio se realizó en el rango de temperaturas que va desde los $0K$ a los $800K$. La razón para el límite superior es que a $853K$ el U_2Mo presenta una transformación de fase a la forma γ (bcc) del uranio. Los datos obtenidos para la variación con la temperatura del módulo de volumen, tanto isotérmico como adiabático, se ajustaron con el modelo de oscilador de Einstein:

$$B(T) = B(0) - \frac{s}{e^{t/T} - 1} \quad (5.26)$$

donde t es la temperatura de Einstein y s un parámetro relacionado a la contribución de la energía vibracional del punto cero a la rigidez elástica [115, 116]. Para la presión de 0 GPa los parámetros obtenidos para el ajuste son $s = 6,69$ GPa, $t = 284,16$ K en el caso del módulo isotérmico y $s = 6,78$, $t = 393,95$ para el caso del adiabático. En la fig. 5.6 se muestra la variación de los valores del módulo de volumen en función de la temperatura.

Como se desprende de la Figura 5.6 a una dada presión el módulo de volumen disminuye con la temperatura, mientras que, por el contrario, fijando la temperatura se observa que aumenta con la presión. Este comportamiento refleja el hecho de que el efecto de aumento de la temperatura es similar al de la disminución de la presión.

En la figura 5.7 se muestra la evolución del valor de la temperatura de Debye con la temperatura para tres valores diferentes de presión. Podemos observar en este caso que, al igual de lo que sucede con el módulo de volumen, a una temperatura dada, la temperatura de Debye se incrementa con la presión pero a presión constante disminuye al subir la temperatura. Otra

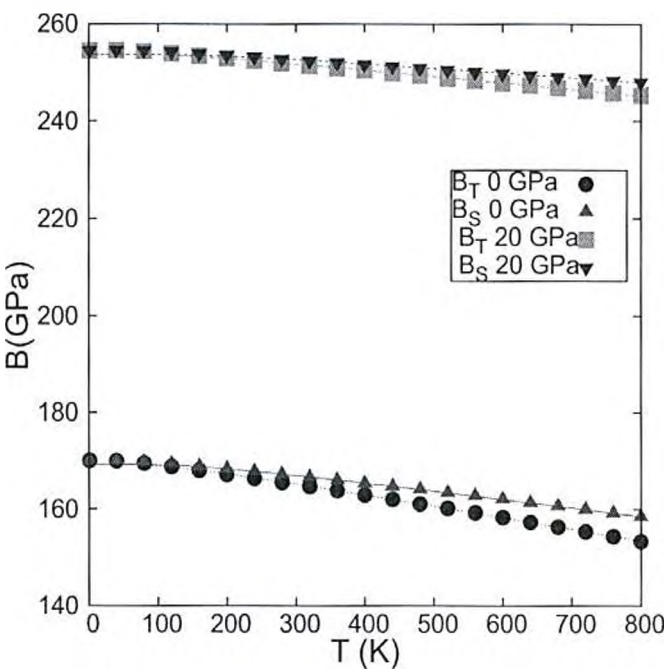


Figura 5.6: módulo de volumen como función de la temperatura para dos valores diferentes de presión

característica de este comportamiento es que los efectos de la temperatura son menores que los provocados por las variaciones de presión.

La figura 5.8 representa la variación del coeficiente de expansión volumétrica $\alpha(T)$ en función de la temperatura. En la misma se puede observar el incremento con T^3 a bajas temperaturas y el aumento lineal a altas temperaturas ($T > 300$ K). Contrariamente a lo que sucede con la temperatura de Debye y el módulo de volumen, el coeficiente $\alpha(T)$ aumenta con la temperatura, pero disminuye con la presión. Las disminuciones con la presión son más notables a altas temperaturas y el decrecimiento con la presión es menos notable a medida que esta aumenta.

En las figuras 5.9 y 5.10 se muestra la variación de los calores específicos a temperatura y presión constante para tres diferentes presiones. La dependencia de la temperatura del C_V y del C_p sigue la ley de T^3 a bajas temperaturas

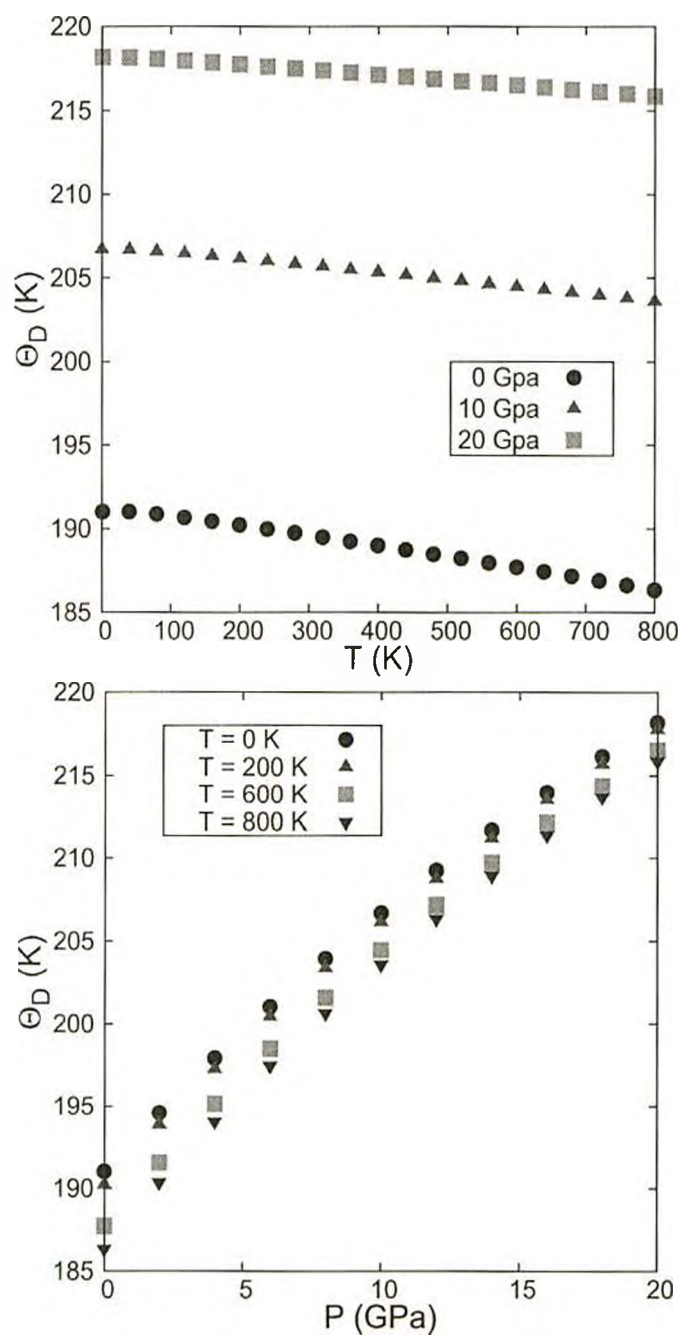


Figura 5.7: Temperatura de Debye frente a temperatura para tres valores de presión

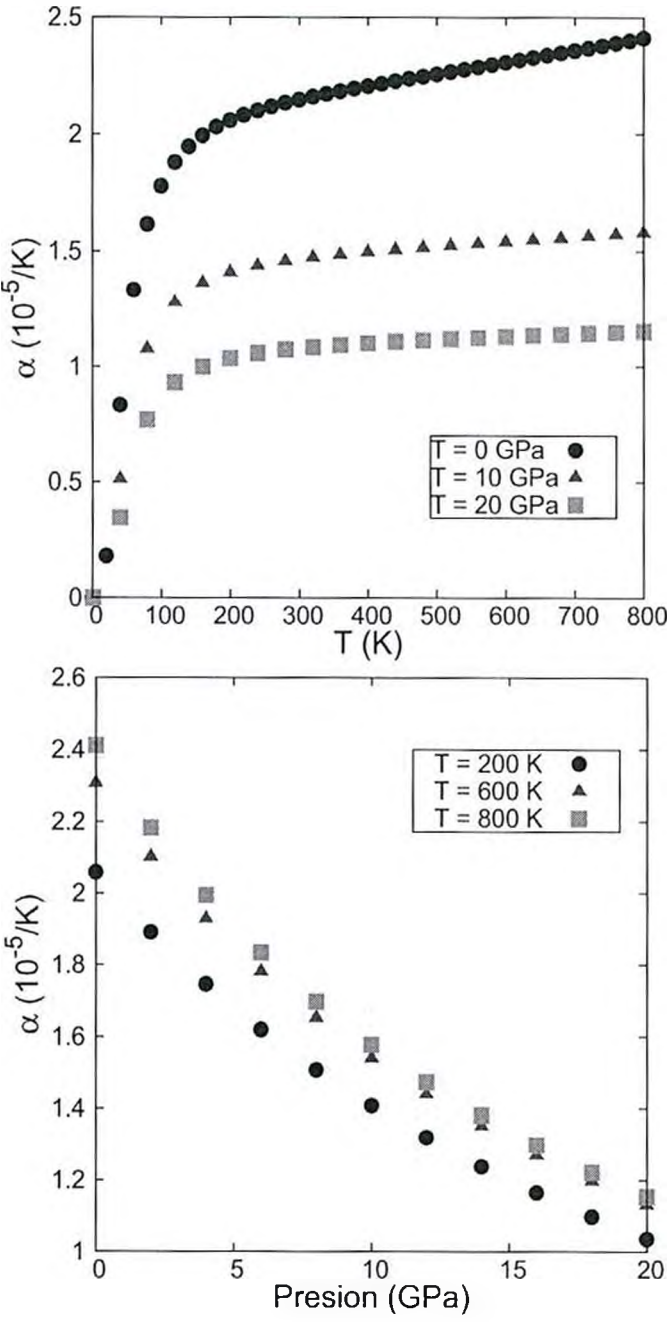


Figura 5.8: Expansi3n t3rmica

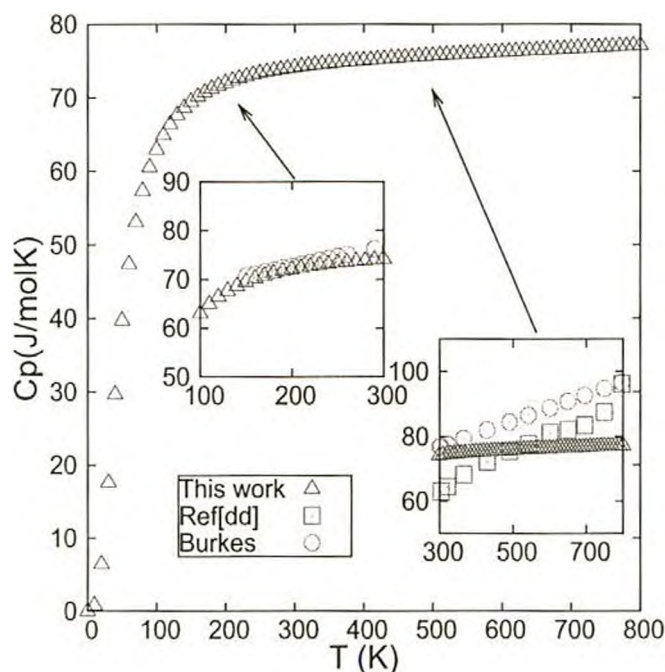


Figura 5.9: Variación del calor específico C_p con la temperatura

y para las altas, como es usual el C_V tiende al límite impuesto por ley de Dulong-Petit. Cuando $T > 300$, el C_p exhibe un comportamiento lineal. En el recuadro de la figura 5.9 se compara el comportamiento del C_V con las mediciones de Kutty y colaboradores [118] en el rango $300 < T < 750$ K. Como en el caso de la expansión térmica el calor específico aumenta al hacerlo T y disminuye con P , pero ahora la variación con la presión es menos significativa que en el caso de la expansión térmica.

En este capítulo presentamos resultados obtenidos a partir de cálculos de primeros principios para propiedades estructurales y mecánicas del intermetálico U_2Mo . El parámetro de red obtenido está en muy buen acuerdo con los datos experimentales disponibles, así como también el calor específico. No existen mediciones con las cuales comparar el resto de las magnitudes estudiadas. Se puede ver que los valores calculados de las constantes elásticas

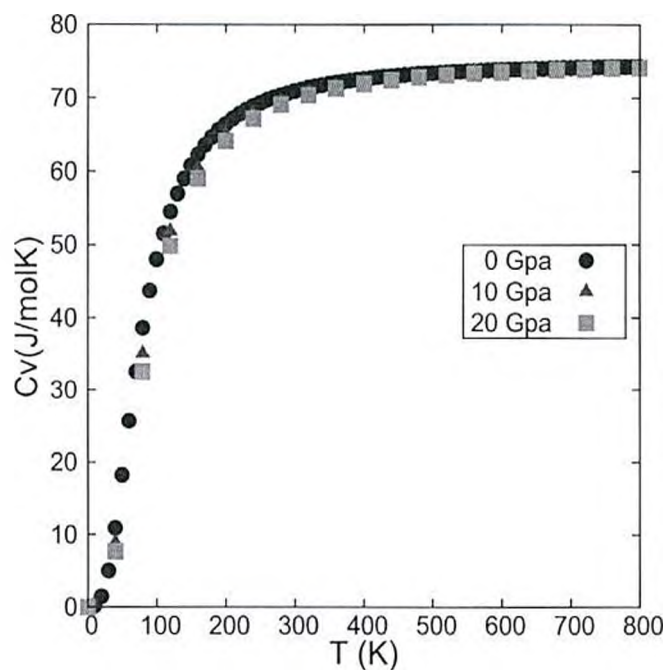


Figura 5.10: Variación del calor específico C_v con la temperatura

satisfacen los criterios de estabilidad y predicen una tendencia a la ductilidad

Finalmente mediante la utilización del modelo cuasiarmónico de Debye-Grüneisen, la variación con la temperatura y la presión del coeficiente de expansión térmica, el módulo de volumen adiabático fueron calculadas por primera vez.

Capítulo 6

ThO₂

6.1. Introducción

Este capítulo se centra en el óxido de torio como combustible nuclear. El óxido es la forma química más investigada y una de las más factibles de ser utilizada en los reactores actuales. Los actínidos presentan una amplia gama de estados de oxidación (+2, +3, +4, +5 y +6) lo que contribuye a que la química de sus óxidos sea compleja. Los dióxidos de actínidos son isoestructurales y se presentan en la estructura cúbica de la fluorita centrada en las caras. La estabilidad de los dióxidos decrece con el número atómico. La observación de los espectros XPS indica que todos son o bien semiconductores o bien aisladores.

Investigaciones sistemáticas de los óxidos de actínidos utilizando cálculos de primeros principios permitieron comprender los estados de oxidación existentes en relación con la estructura electrónica. Por ejemplo, Petit y colaboradores [127,128] mostraron que el grado de oxidación está vinculado con la localización de los electrones f. En la serie desde el U al Cf la naturaleza de los electrones f cambia de deslocalizados en los primeros actínidos a loca-

lizados en los últimos. Por lo tanto, en el primeros actínidos, los electrones *f* están menos ligados a los iones, los que pueden tener valencias tan altas como +5 o +6 como ocurre, por ejemplo, en el caso del uranio. En cambio en el Cf sólo esta presente la +3. Por su lado, Andersson y colaboradores [129] estudiaron la termodinámica de oxidación de los compuestos UO₂, NpO₂ y PuO₂. Sus resultados muestran que el UO₂ exhibe una fuerte energía negativa de oxidación, que el NpO₂ es más difícil de oxidar, mientras que el PuO₂ presenta una energía positiva o ligeramente negativa. Lo que hace diferente al ThO₂ es que adopta únicamente el estado +4 de oxidación. Esto implica que haya un número reducido de vacancias e intersticiales lo que se refleja en una relativamente alta conductividad térmica, un potencial de oxígeno bien definido, alta estabilidad térmica y baja reactividad química.

El modelado atomístico ha sido usado durante mucho tiempo para obtener información sobre los mecanismos fundamentales que gobiernan el comportamiento observable de los óxidos de actínidos. Debido a la compleja química asociada a estos compuestos las fuerzas que gobiernan sus propiedades deberían ser, idealmente, descritas con métodos de mecánica cuántica. Pero debido a la gran demanda computacional requerida por estos métodos el tamaño de los sistemas a analizar se ve fuertemente restringido. Por esta razón, a menudo, se han utilizado métodos que emplean potenciales de pares clásicos, lo que permitió estudiar propiedades asociadas a escalas espaciales y temporales más largas [130]. A lo largo de los años se han empleado diferentes formas de potenciales para estudiar las interacciones iónicas dentro de los modelos mencionados. Algunos de estos se basan en el potencial de Buckingham [131–134], mientras que otros agregan un potencial de tipo Morse para representar la interacción anión catión [136, 150]. Otros, emplean el Buckingham de cuarto orden [137, 138]. Es posible también renunciar a una

forma analítica mediante el método de splines para describir una superficie de energía derivada de métodos cuánticos [139, 140]. Sin embargo Govers y autores [141, 142] mostraron que, mientras un potencial específico puede reproducir adecuadamente a un subconjunto de propiedades, ninguno es capaz de hacerlo con un conjunto extenso de las mismas.

Varios modelos incluyen la polarizabilidad mediante la división de los iones en núcleos cargados positivamente y asociados a capas positivas sin masa tales que la energía interna es armónica respecto a los desplazamientos entre las capas y los núcleos [143]. Este modelo de capas tiene en cuenta algunos efectos de muchos cuerpos haciendo las interacciones dependientes de las coordenadas. Esto es importante porque las interacciones de pares no pueden dar cuenta de la violación a la identidad de Cauchy ($C_{12} \neq C_{44}$) observada en los dióxidos de actínidos con estructura de fluorita [141]. Debido a que utilizan entidades sin masa, estos modelos presentan un desafío a los algoritmos estándar de dinámica molecular. Para incluirlos en los mismos se desarrollaron estrategias tales como asignarles masas nominales pero pequeñas a las capas [144] o actualizar las posiciones de las mismas a través de una minimización de la energía realizada en cada paso temporal [145]. En cualquier caso conducen a prolongar los tiempos de cálculo debiendo reducirse la escala espacial y/o temporal del sistema a modelar. Por esto las simulaciones de dinámica molecular tienden a favorecer los modelos de ión rígido y el modelo de capas no está implementado en la mayoría de los principales códigos tales como el LAMMPS [146], empleado en este trabajo.

6.2. Forma del potencial

Una forma alternativa a los potenciales recién descriptos ha sido desarrollada por Cooper y colaboradores [147]. La misma incluye efectos de muchos cuerpos a través de la implementación del método del átomo embebido (EAM). Para la elaboración de este potencial se empleó un ajuste empírico en el que se compararon los resultados del modelo para algunas propiedades de los materiales con valores experimentales de las mismas. Esto se hizo en dos etapas, en la primera se buscó el mínimo de la energía en función del parámetro de red, el módulo de volumen y constantes elásticas. En la segunda se realizaron cálculos de dinámica molecular para permitir que el modelo describa la dependencia del parámetro de red con la temperatura.

El potencial desarrollado combina una descripción en términos de un potencial de pares junto con el EAM de Dawn y Baskes. Los iones tienen cargas asignadas y para calcular las interacciones coulombianas que generan, se utilizó el método de Ewald [148]. Con la intención de mejorar la eficiencia computacional las sumas se calcularon utilizando la versión partícula-partícula-partícula-malla (PPPM) implementada en el código LAMMPS [149]. De esta manera la energía potencial de un átomo i respecto a todos los demás puede ser escrita como

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) - G_\alpha \sqrt{\sum_j \sigma_\beta(r_{ij})} \quad (6.1)$$

Como se indicó arriba en el potencial participan dos componentes distintas, una de pares y otra de muchos cuerpos. La primera da la interacción entre dos átomos i y j separados por una distancia r_{ij} mediante $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ y tiene una contribución electrostática de largo alcance, $\phi_C(r_{ij})$, y dos de corto alcance. Estas últimas descriptas usando potenciales de Morse, $\phi_M(r_{ij})$, y de

Buckingham, $\phi_B(r_{ij})$. En esas expresiones α y β etiquetan las especies de los átomos i y j .

$$\phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \phi_C(r_{ij}) + \phi_B(r_{ij}) + \phi_M(r_{ij}) \quad (6.2)$$

$$\phi_C(r_{ij}) = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6.3)$$

$$\phi_M(r_{ij}) = D_{\alpha\beta} [e^{-2\gamma_{\alpha\beta}(r_{ij}-r_0)} - 2e^{\gamma_{\alpha\beta}(r_{ij}-r_0)}] \quad (6.4)$$

$$\phi_B(r_{ij}) = A_{\alpha\beta} e^{\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{\alpha\beta}}\right)} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} \quad (6.5)$$

donde $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta}$, $D_{\alpha\beta}$, $\gamma_{\alpha\beta}$ y r_0 son parámetros empíricos que caracterizan a los potenciales de Morse y Buckingham entre el átomo i y el j .

En las interacciones catión-oxígeno participan las 3 clases de potenciales. El $\phi_M(r_{ij})$ se utiliza para incluir algún grado de covalencia en el enlace catión-oxígeno y, por lo tanto, no es necesario incluirlo en la descripción de corto alcance entre oxígenos o entre cationes, las cuáles son descritas por únicamente por $\phi_C(r_{ij})$ y $\phi_B(r_{ij})$ ($D_{\alpha\beta} = 0$ si $\alpha = \beta$). Para las interacciones de pares de corto alcance (ecuaciones 6.4 y 6.5) se utilizó un radio de corte de 11 Å.

Las fuerzas coulombianas se calculan a partir de cargas efectivas $q_\alpha = Z_\alpha^{ef}|e|$ proporcionales a las respectivas cargas formales ($Z_\alpha = +4$ para U^{4+} y $Z_\alpha = -4$ para O^{2-}), asegurando la neutralidad del sistema ($Z_\alpha^{ef} = 2,2208$ para los cationes tetravalentes y $Z_\alpha^{ef} = -1,11040$ para los aniones de oxígeno). Los valores usados para las cargas son los dados por Yakub y colaboradores [150] debido a que reproduce bien la expansión térmica del UO_2 .

El segundo término en la ecuación 6.1 usa el EAM para introducir una perturbación de muchos cuerpos a las que dependen de dos átomos. Esta dependencia se logra mediante la suma de un conjunto de funciones de pares

$\sigma_\beta(r_{ij})$ entre el átomo i y los que lo rodean.

$$\sigma_\beta(r_{ij}) = \frac{n_\beta}{r_{ij}^8} \quad (6.6)$$

donde n_β es una constante de proporcionalidad. Luego, la suma $\sum_j \sigma_\beta(r_{ij})$ es utilizada como argumento de una función no lineal de embebido. La no linealidad es necesaria para que la descripción difiera de la de una que solo considere pares de átomos. La función de embebido utilizada es proporcional a la raíz cuadrada de $\sum_j \sigma_\beta(r_{ij})$, siendo G_α la constante de proporcionalidad.

Por lo tanto, la energía total del átomo i (E_i) está dada por la suma de sus interacciones de pares combinada con la perturbación de muchos cuerpos proporcionada por el EAM. Para este último se utilizó también un radio de corte de 11 Å. En las tablas 6.1 y 6.2 se dan los parámetros que describen los potenciales de interacción para algunos dióxidos de actínidos.

6.3. Cálculos estáticos

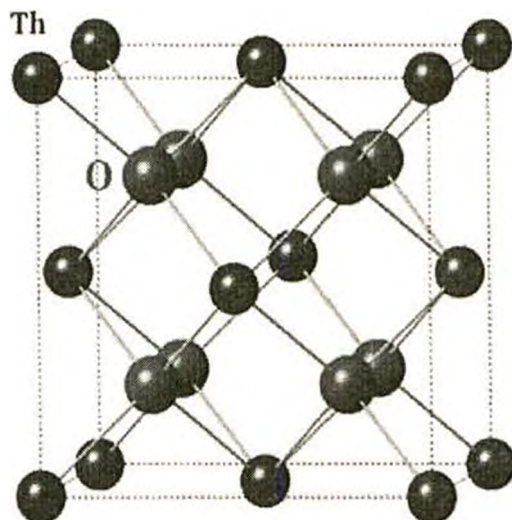
El ThO₂ adopta la estructura de la fluorita ($Fm\bar{3}m$), típica de los compuestos iónicos, como se ilustra en la figura 6.3. Cada átomo metálico está rodeado por ocho primeros vecinos de O. Cada O está rodeado por un tetraedro de cuatro átomos equivalentes de Th. Esta puede ser considerada como una red fcc de átomos de Th con parámetro $a_0 = 5,597$ Å y una base de cationes en el origen, y aniones ubicados en las posiciones $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron utilizando del código LAMMPS con el que las leyes de movimiento de Newton se integraron numéricamente para predecir las posiciones y velocidades de los átomos en función del tiempo, usando las fuerzas obtenidas a partir del modelo descrito en la sección anterior. Los cálculos se llevaron a cabo en el ensamble NPT (en el que se fijan el

Tabla 6.1: Parámetros para la interacción de dos cuerpos descriptas por las ecuaciones 6.2-6.5

Interacción	$\phi_B(r_{ij})$			$\phi_M(r_{ij})$		
	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\rho_{\alpha\beta}$ (Å)	$C_{\alpha\beta}$ (eV Å ⁶)	$D_{\alpha\beta}$	$\gamma_{\alpha\beta}$ (Å ⁻¹)	r_0 (Å)
$\alpha - \beta$						
Th-Th	18600	0,2884	0,0	-	-	-
U-U	18600	0,2747	0,0	-	-	-
Np-Np	18600	0,2692	0,0	-	-	-
Pu-Pu	18600	0,2637	0,0	-	-	-
Am-Am	18600	0,2609	0,0	-	-	-
Cm-Cm	18600	0,2609	0,0	-	-	-
Th-O	315,544	0,3959	0,0	0,6261	1860	2,498
U-O	448,779	0,3878	0,0	0,6608	2,058	2,381
Np-O	360,436	0,3830	0,0	0,7638	1,840	2,368
Pu-O	377,395	0,3793	0,0	0,7019	1,980	2,346
Am-O	364,546	0,3774	0,0	0,7467	1,955	2,325
Cm-O	356,083	0,3775	0,0	0,7613	2,081	2,311
O-O	830,283	0,3529	3,8843	-	-	-

Tabla 6.2: Parámetros para la interacción de dos cuerpos descriptas por las ecuaciones 6.1 y 6.6

Elemento	G_α (eV Å ^{1,5})	n_β (Å ⁵)
Th	1,185	1742,622
U	1,806	3450,995
Np	0,343	1796,945
Pu	1,231	1456,773
Am	0,333	1631,091
Cm	0,494	1503,704
O	0,690	160,856

Figura 6.1: Estructura cristalina del ThO₂.

número de átomos, la presión y la temperatura) con el termostato de Nosé-Hoover. Los tiempos de relajación del termostato y del barostato fueron de 0,1 ps y 0,5 ps respectivamente. De esta manera se deja variar el volumen del sistema para poder calcular magnitudes físicas tales como el parámetro de red, la expansión térmica y el calor específico. Se eligió un paso de integración de 0,2 fs. El sistema fue equilibrado por aproximadamente $\sim 10^4$ pasos y los valores de las propiedades termodinámicas se promediaron sobre aproximadamente el mismo número de pasos. Los cálculos se realizaron en superceldas formada por 768 iones y repetidos en algunos casos con superceldas de 1500 iones. En primer lugar se calculó el parámetro de red para diferentes óxidos de actínidos. Los resultados se reportan en la tabla 6.3, el acuerdo entre los cálculos y los valores obtenidos experimentalmente es muy bueno aunque esto no es sorprendente dado que estos datos fueron usados en el procedimiento de ajuste de los potenciales. Haciendo un gráfico de la dependencia del parámetro de red con el radio iónico de los actínidos (figura 6.3)

Tabla 6.3: Propiedades estáticas de algunos dióxidos de actínidos

	ThO ₂	UO ₂	NpO ₂	PuO ₂	AmO ₂	CmO ₂
Parámetro de red (Å)	5,58	5,45	5,42	5,38	5,36	5,34
Masa molecular (g mol ⁻¹)	264	270	269	276	275	279
Energía de cohesión (eV)	-13,16	-13,56	-13,51	-13,50	-13,49	-13,54
Densidad (Kg m ⁻³)	10098	11083	11244	11804	11872	12162
Volúmen de la red (Å ³)	173,74	161,88	158,96	155,29	153,99	152,42

se puede observar una dependencia (casi) lineal entre ambas magnitudes.

Se comparó la variación de la energía con el parámetro de red y del volumen con la presión entre toria y urania. Para esto se realizaron simulaciones entre 4,8Å y 6,4Å en el primer caso y entre -6 GPa y 6 GPa para el segundo. La figura 6.3 y la tabla 6.3 resumen los resultados obtenidos.

Constantes elásticas

Una de las maneras más directas de calcular las constantes elásticas es mirar la relación que hay entre la tensión y la deformación. Como se mencionó en un capítulo anterior para cristales cúbicos, como el que estamos considerando, solo tres de las constantes son independientes, C_{11} , C_{12} y C_{44} . Las dos primeras pueden obtenerse estirando la caja de simulación en la dirección x , esto es, cambiando la longitud de la celda en $L = (1 + \varepsilon_{xx})L_0$. Esto conduce a tener componentes σ_{xx} , σ_{xy} y σ_{zz} no nulas del tensor de tensión. Si se grafica entonces tensión vs la deformación, la pendiente de las curvas correspondientes a σ_{xx} y σ_{xy} serán iguales a las constantes C_{11} y C_{12} respectivamente. En la figura 6.3 se consignan los resultados de este cálculo para el ThO₂.

La constante C_{44} puede obtenerse computando la componente σ_{xy} del ten-

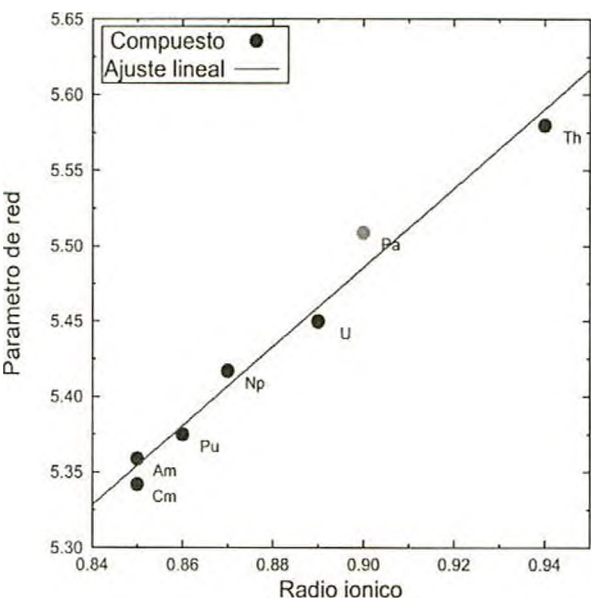


Figura 6.2: Evolución del parámetro de red como función del radio iónico

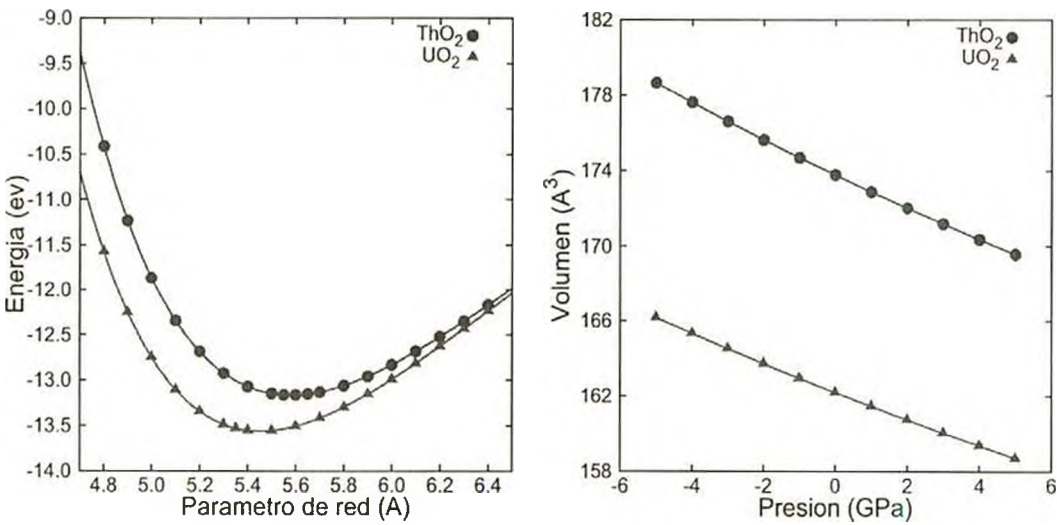


Figura 6.3: Resultados de los cálculos estáticos

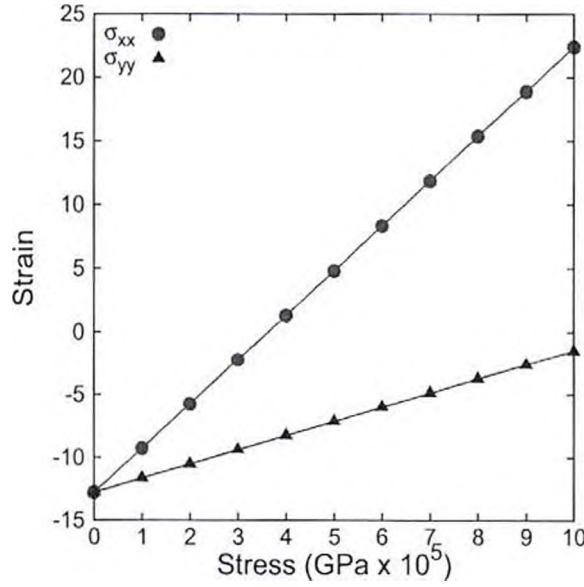


Figura 6.4: Relación tensión-deformación para el ThO_2 .

sor de tensiones causado por un deformación ε_{xy} . Esto puede hacerse agregando un término no diagonal a la matriz $\mathbf{H}$ que relaciona las coordenadas escaleadas y reales de los átomos

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} L_0 & 2\varepsilon_{xy}L_0 & 0 \\ 0 & L_0 & 0 \\ 0 & 0 & L_0 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

La pendiente de la curva tensión-deformación da, entonces, la constante elástica C_{44} . Para completar la caracterización de las propiedades mecánicas calculamos el módulo de Young, el de corte, la razón de Poisson y la constante de Grüneisen usando las relaciones 3.24 a 3.26. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 6.4.

Tabla 6.4: Constantes elásticas, módulos, y razón de Poisson

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	Θ (K)
AmO ₂	432	108	76	216	110	282	0,28	335,7
PuO ₂	423	110	73	214	107	274	0,29	354,5
NpO ₂	400	107	75	205	104	266	0,28	401,2
UO ₂	406	125	70	218	98	257	0,30	398,1
ThO ₂	352	113	82	193	97	250	0,28	402,6
CmO ₂	455	121	87	232	119	305	0,28	402,6

6.4. Propiedades a temperatura finita

Expansión térmica

Se estudió la evolución del parámetro de red con la temperatura para los óxidos de uranio y torio para temperaturas que van desde los 300 K a los 2000 K. Los cálculos se realizaron promediando el valor de $n^{-1}V^{1/3}$ para varias temperaturas en el ensamble NPT como se indicó anteriormente (n es el número de celdas que componen la supercelda por dimensión espacial y V el volumen de esta última). Los resultados se comparan con ajustes realizados, a partir de datos experimentales, con polinomios de tercer grado. En el caso del ThO₂ la comparación se realiza con la propuesta de Yamashita y autores [151], basada en datos medidos en un rango de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 1300 K.

$$a(T) = 5,58 + 4,63 \times 10^{-5}T + 4,71 \times 10^{-10}T^2 + 2,51 \times 10^{-12}T^3 \quad (6.8)$$

En el caso del UO₂ se siguió la recomendación de Fink [152, 153] sobre la

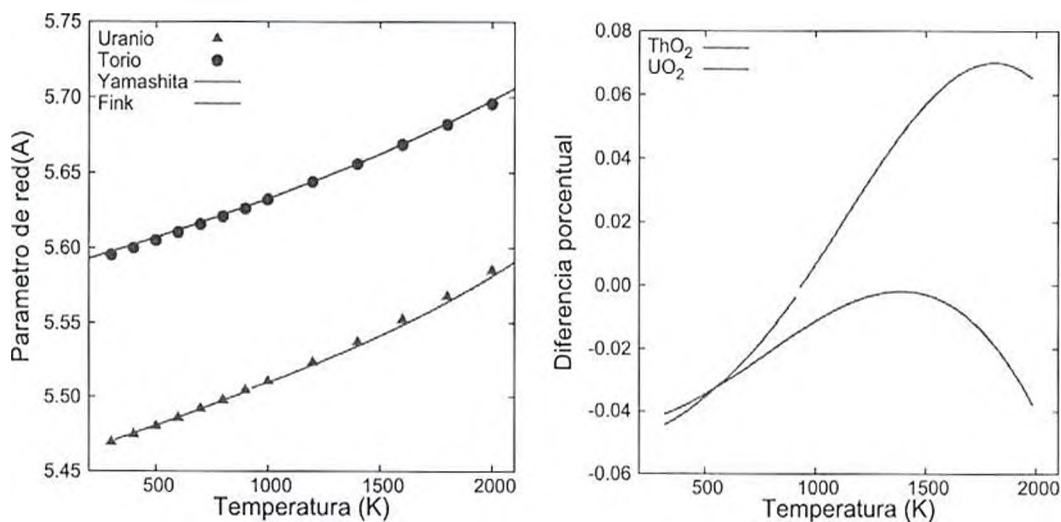


Figura 6.5: Resultados de los cálculos estáticos

expansión térmica dada por las siguientes fórmulas

$$a(T) = a_{273}(9,9734 \times 10^{-1} + 9,802 \times 10^{-6}T - 2,705 \times 10^{-10}T^2 + 4,391 \times 10^{-13}T^3) \quad (6.9)$$

$$a(T) = a_{273}(9,9672 \times 10^{-1} + 1,179 \times 10^{-5}T - 2,429 \times 10^{-9}T^2 + 1,219 \times 10^{-12}T^3) \quad (6.10)$$

donde $a_{273} = 5,47\text{\AA}$ es el parámetro de red a 273 K.

En la figura 6.5 se observan los resultados calculados junto a los ajustes de experimentales. Como puede observarse el acuerdo entre el cálculo y los datos de los experimentos es muy bueno. Para ver esto también se grafica la diferencia porcentual entre ambos viéndose que en el peor de los casos para la toria es del 0,04% y para la urania del 0,07% y esto por encima de los 1500 K, temperatura superior a la de operación de un reactor.

A partir de estos ajustes es sencillo calcular el coeficiente verdadero de

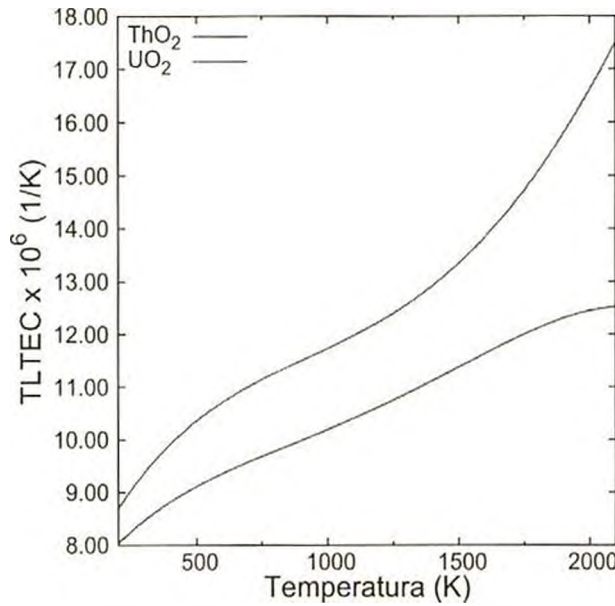


Figura 6.6: TLTEC para ThO₂ y UO₂.

expansión térmica (TLTEC) α mediante la relación

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_{293}} \frac{da(T)}{dT} \quad (6.11)$$

En la Fig. 6.4 se grafican las curvas de $\alpha(T)$ para el ThO₂ y el UO₂ en el rango de temperaturas que se está estudiando.

Módulo de volumen

Se analizó la variación del módulo de volumen con la temperatura de acuerdo a la fórmula

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (6.12)$$

Para esto, en cada intervalo de temperaturas se ejercieron deformaciones isotrópicas tanto extensivas como compresivas en un rango de presiones entre -5 GPa y 5 GPa. Se encontró que la variación del módulo de volumen

Tabla 6.5: Coeficientes obtenidos en el ajuste de la ecuación 6.13 para los resultados de $B(T)$

	B_0	ε
	(GPa)	(GPa K ⁻¹)
ThO ₂	196	-0,03
UO ₂	223	-0,05

con la temperatura sigue una relación lineal, tanto en el caso del ThO₂ como en el UO₂, lo que refleja la disminución del módulo de volumen cuando se incrementa el parámetro de red. Esta tendencia se describe por la ecuación

$$B(T) = \varepsilon T + B_0 \tag{6.13}$$

donde B_0 es el módulo de volumen extrapolado a 0 K y ε es el coeficiente de temperatura. En la tabla 6.5 y la figura 6.4 se resumen los resultados obtenidos.

Entalpía y calor específico

Propiedades físicas tales como la capacidad calorífica de un combustible nuclear son requeridas para conocer la física de un reactor y para realizar los cálculos relacionados con la seguridad del mismo. En efecto, la capacidad calorífica controla la temperatura del combustible del reactor durante la irradiación y el valor de la misma a alta temperatura es una de las propiedades más importantes a ser tenidas en cuenta para evaluar cualquier cambio en la temperatura del combustible tanto durante la operación normal como en el caso de un accidente. Esto muestra la importancia que reviste estudiar la capacidad térmica del ThO₂.

La entalpía estándar de formación de la toria es $\Delta_f H^0(298, 15) = -1226,4 \text{ KJmol}^{-1}$,

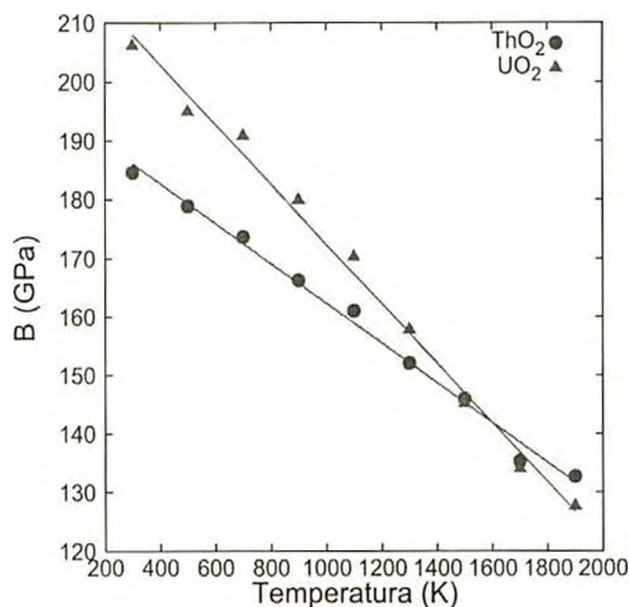


Figura 6.7: Módulo de volumen en función de la temperatura y ajustes lineales para ThO₂ y UO₂.

lo que convierte al ThO₂ en el óxido conocido más estable. Las del UO₂ y PuO₂ por ejemplo, son iguales a $\Delta_f H^0(298, 15) = -1085,0 K J mol^{-1}$ y $\Delta_f H^0(298, 15) = -1055,8 K J mol^{-1}$ respectivamente. Esto se refleja en una temperatura de fusión superior del ThO₂ respecto a las del UO₂ y PuO₂.

Recientemente Bakker y autores [154] evaluaron las propiedades térmicas del ThO₂. Después de una revisión crítica de los datos disponibles en la literatura sobre el incremento de entalpía y capacidad calorífica; estos autores derivaron una ecuación basada en las recomendaciones de Southard [155], Hoch y Johnston [156] y Fischer [157]. La ecuación para el incremento de entropía dada por Bakker es

$$\Delta H_{298,15}^T (J/mol) = -20581,7 + 55,9620T + 25,62895 \times 10^{-3}T^2 - 12,2674 \times 10^{-6}T^3 + 2,30613 \times 10^{-9}T^4 + 5,740310 \times 10^5/T \quad (6.14)$$

En trabajos experimentales anteriores [158] el calor específico se determinó realizando un ajuste polinómico del incremento de entalpía ($H(T) - H(298)$) con la temperatura, para luego tomar la derivada de esta función

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (6.15)$$

A fin de poder hacer una comparación directa con estos datos, en este trabajo se sigue un procedimiento similar basado en simulaciones de dinámica molecular a presión constante. Para esto se observó el valor de la entalpía del ThO_2 a varias temperaturas entre 300 K y 2000 K manteniendo la presión igual a 0 GPa. La misma forma polinómica usada en el análisis de los datos experimentales se empleó para ajustar el resultado de la simulación y a partir de su derivada se obtuvo el calor específico a presión constante.

Conductividad térmica

La conductividad térmica es una magnitud que relaciona el flujo de calor con el gradiente de temperatura a través de la ley de Fourier mediante

$$J_\mu = - \sum_\nu \kappa_{\mu\nu} \partial T / \partial x_\nu \quad (6.16)$$

donde J_μ es una componente del flujo de calor, $\kappa_{\mu\nu}$ es un elemento del tensor de conductividad térmica y, $\partial T / \partial x_\nu$ es el gradiente de temperatura. Experimentalmente, la forma típica de obtenerla es mediante la medición del gradiente de temperatura que resulta de la aplicación de una corriente de calor. Utilizando dinámica molecular, κ puede ser calculado tanto a partir de simulaciones hechas en equilibrio como fuera de él. En el primer caso el método típico es el que, estableciendo un paralelismo con las técnicas expe-

rimentales, se impone un gradiente de temperatura a lo largo de la región de la simulación [159]. Un ejemplo del segundo caso lo constituye el enfoque de Green-Kubo [159, 160] que utiliza las fluctuaciones de la corriente para calcular el valor de κ mediante el teorema de fluctuación-disipación. A continuación haremos una breve descripción de este último método puesto que fue el elegido en este trabajo para realizar el cálculo de conductividad térmica de la toria.

Método de Green-Kubo

En este la método conductividad térmica se calcula a partir de la fórmula de Green-Kubo

$$\kappa_{\mu\nu}(\tau_m) = \frac{1}{\Omega k_B T^2} \int_0^{\tau_m} \langle J_\mu(\tau) J_\nu(0) \rangle d\tau \quad (6.17)$$

donde Ω es el volúmen del sistema, k_B la constante de Boltzman, T la temperatura y los corchetes angulares el promedio temporal. El valor de κ se obtiene al tomar el límite $\tau_m \rightarrow \infty$

Para implementar este método es importante contar con una definición precisa del flujo de calor. En nuestro caso, el mismo está dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i \mathbf{v}_i - \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{v}_i \right] \\ &= \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i \mathbf{v}_i + \sum_{i < j} (\mathbf{f}_{ij} \mathbf{v}_j) \mathbf{x}_{ij} \right] \\ &= \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (\mathbf{f}_{ij} (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j)) \mathbf{x}_{ij} \right] \end{aligned} \quad (6.18)$$

donde e_i en el primer término en la ecuación para $\mathbf{J}$ es la energía por átomo

(cinética y potencial). S_i es el tensor de tensión por átomo.

Una de las ventajas de usar el método de Green-Kubo es que permite estudiar con facilidad los efectos de anisotropía puesto que calcula el tensor de conductividad térmica completo en una única simulación.

Resultados

La conductividad térmica del ThO_2 hasta los 1800 K está razonablemente bien establecida. La mayoría de los datos fueron derivados de mediciones de difusividad térmica. A temperaturas moderadas, en las que la contribución electrónica puede ser despreciada, los valores empíricos de la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para los sólidos iónicos pueden ser ajustados mediante la función

$$\lambda = 1/(A + BT) \quad (6.19)$$

La constante A describe el efecto de los defectos del material que actúan como centros de dispersión y BT representa el efecto dependiente de la temperatura de las interacciones fonón-fonón.

Para realizar la simulación se utilizó una supercelda formada por $4 \times 4 \times 4$ celdas unidad, lo que totaliza 768 átomos. Para cada temperatura, se equilibró el sistema durante 2×10^4 pasos y luego se realizó una simulación de $1,5 \times 10^5$ pasos donde cada uno de estos representa 2 fs. En la figura 6.4 se comparan el resultado de la simulación y la recomendación del informe IAEA [158] para temperaturas entre 800 K y 1800 K. Se eligió este rango de temperaturas puesto que es el de validez de la fórmula proporcionada en el informe mencionado.

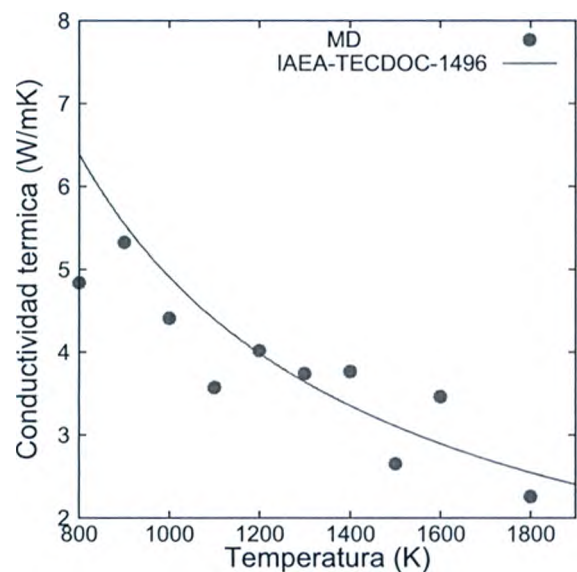


Figura 6.8: Coeficiente de conductividad térmica en función de la temperatura. Los puntos representan el resultados de las simulaciones. La linea llena la recomendación de la IAEA

Capítulo 7

Monte Carlo cinético

7.1. Introducción

El método de montecarlo fue propuesto en 1946 por Stan Ulam en su correspondencia con John Von Neumann. Desde entonces ha sido usado para modelar gran cantidad de fenómenos. En sus primeras versiones, era esencialmente un método eficiente para estimar integrales complejas de manera numérica. En 1953, Metropolis y colaboradores [161] mejoraron el esquema de Ulam para realizar cálculos de difusión de neutrones en el marco del proyecto Manhattan. Recién 40 años después fue aplicado a la simulación del daño por radiación en metales por Besco y Doran [162, 165].

Actualmente el término Monte Carlo hace referencia a una colección de algoritmos basados en el uso de números aleatorios. Quizas el más famoso sea el de Metropolis, desarrollado a principios de los 50 en Los Alamos National Laboratory, que provee una manera elegante y poderosa de generar una muestra de un ensamble termodinámico.

En la década de los 60 se comenzó a desarrollar una clase diferente de algoritmo de Monte Carlo, destinado a estudiar sistemas que evolucionan

dinámicamente de estado a estado. La idea subyacente a estos desarrollos es la de poder describir la evolución temporal de un sistema de átomos en escalas temporales mucho mayores que las permitidas por la dinámica molecular. El método fue aplicado a una gran variedad de sistemas, como por ejemplo daño por radiación *annealing* [164–167,170], adsorción, difusión y crecimiento en superficies [171–173,178–184], física estadística [185–187]. En los 90 se acuñó el término *Monte Carlo cinético* (KMC) para describir esta clase de algoritmos. Anteriormente se los puede encontrar con los nombres de *Monte Carlo dinámico*, *Monte Carlo dependiente del tiempo* o simplemente *Monte Carlo*, entre algunos otros. La popularidad y la cantidad de aplicaciones de esta metodología ha ido creciendo a lo largo del tiempo, siendo hoy en día una técnica común para el estudio de materiales sometidos a radiación.

Los métodos de KMC usados en el estudio del daño por radiación pueden ser clasificados como *rejection-free*, en contraste a los clásicos Monte Carlo basados en el algoritmo de metrópolis. Estos métodos proporcionan una solución a la ecuación maestra que describe la evolución de un sistema físico gobernada por un conjunto conocido de reglas de transición entre estados posibles. La solución se alcanza mediante la elección al azar de una transición, entre las varias posibles. Dicha elección se hace evaluando la probabilidad de ocurrencia de cada una de ellas. De esta manera el KMC trata de reproducir la dinámica de un sistema a tiempos largos, considerando que esta consiste típicamente en saltos difusivos entre los estados posibles. En lugar de seguir la trayectoria en cada período vibracional, se tratan directamente las transiciones. Como resultado el Monte Carlo cinético permite alcanzar tiempos que pueden ser de segundos e incluso más largos.

El resto del capítulo se desarrolla de la siguiente manera. En primer lugar haremos una breve introducción al método de Monte Carlo cinético. Luego

contaremos como fue implementado en un código computacional escrito en lenguaje C y, por último, mostraremos los resultados obtenidos al aplicar el código al estudio de la difusión de impurezas de cobre, debida a la presencia de vacancias, en una red de átomos de hierro.

7.2. Monte Carlo Cinético

Muchas de las técnicas de KMC están basadas en el algoritmo *residence time* (RTA), derivado hace 50 años por Young y Elcock [168] para modelar la difusión de vacancias en aleaciones ordenadas. La idea básica del KMC es calcular, en primer lugar, el tiempo promedio de permanencia del sistema en un estado determinado. Luego se realiza una transición a un estado diferente, sobre la base de los pesos de las probabilidades relativas de los diferentes estados que se pueden alcanzar. Esto también determina el incremento de tiempo asociado con la transición elegida. De acuerdo con la teoría clásica de transición entre estados (ver por ejemplo [169]), la frecuencia de ocurrencia Γ_X de un evento térmicamente activado X , como el salto de una vacancia en una aleación, puede ser expresada como

$$\Gamma_X = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_X}{kT}\right) \quad (7.1)$$

donde ν es la frecuencia de intento, k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y ΔE_X la energía de activación del salto.

Durante el transcurso de la simulación, se calculan las probabilidades de todas las transiciones posibles, y se elige un evento en cada paso temporal extrayendo un número aleatorio y comparándolo con la probabilidad relativa. El paso temporal δt asociado al proceso elegido y el paso temporal promedio

Δt están dados por

$$\delta t = \frac{-\ln r}{\sum_n \Gamma_X}, \quad \Delta t = \frac{1}{\sum_n \Gamma_X} \quad (7.2)$$

donde r es un número aleatorio entre 0 y 1. Este es, esencialmente, el denominado algoritmo RTA. La justificación del mismo la podemos encontrar examinando la probabilidad de ocurrencia de eventos infrecuentes.

Eventos infrecuentes y probabilidades

En un sistema de eventos infrecuentes, la dinámica está caracterizada por transiciones ocasionales de un estado a otro con largos períodos de relativa inactividad entre las mismas. Una descripción apropiada para la mayoría de los sistemas atómicos de estado sólido consiste en considerar que cada estado corresponde a un atractor de energía, y que el tiempo entre transiciones se debe a que el sistema tiene que superar una barrera de energía para ir de un atractor a otro. En el caso de los sistemas que nos ocupan podemos considerar que debido a que el tiempo que pasa en el sistema en un estado dado es mucho mayor que los tiempos vibracionales, se pierde la memoria de como se llegó allí. Por lo tanto, para cada posible ruta de escape de un atractor (i) a uno adyacente (j), existe una constante k_{ij} que caracteriza la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra la transición entre ambos. La pérdida de memoria implica, entonces, que el valor de la constante no depende del estado anterior al i . Esta independencia es lo que caracteriza a las cadenas de Markov. La dinámica generada es la de una caminata de Markov; de las que nos interesa la siguiente propiedad: debido a que la transición desde el estado i depende sólo de k_{ij} , es posible diseñar un procedimiento estocástico sencillo para propagar el sistema de manera correcta de un estado a otro. Si

se conocen las constantes exactas para todos los estados a los que se llega, la trayectoria generada es indistinguible de la obtenida a partir de una simulación MD.

Debido a que el sistema pierde su memoria acerca de como llegó a un estado determinado en una escala de tiempo corta comparada con el tiempo de permanencia en dicho estado, durante cada incremento pequeño de tiempo la probabilidad de que haya una transición es la misma. Esto da lugar a un proceso de primer orden con una estadística de decaimiento exponencial. La probabilidad de que el sistema no haya escapado al tiempo t va a estar dada por

$$p_s(t) = e^{-k_{tot}t} \quad (7.3)$$

donde k_{tot} es la tasa total de escape desde un estado dado. Estamos particularmente interesados en la distribución de probabilidad del tiempo del primer escape $p(t)$. La integral de $p(t')$ hasta algún tiempo t' da la probabilidad de que el sistema haya escapado en el tiempo t' , que igualamos a $1 - p_s(t')$. Entonces tomando el negativo de la derivada de p_s se obtiene la función de distribución de probabilidad para el tiempo del primer escape.

$$p(t) = k_{tot}e^{-k_{tot}t}. \quad (7.4)$$

El tiempo promedio de escape es el primer momento de esta distribución,

$$\tau = \int_0^{\infty} tp(t)dt = \frac{1}{k_{tot}}. \quad (7.5)$$

Cada uno de los posibles caminos de escape tendrá su propia constante k_{ij} siendo entonces

$$k_{tot} = \sum_j k_{ij}. \quad (7.6)$$

Más aún, para cada uno de los caminos hay de nuevo una distribución exponencial de probabilidad

$$p_{ij}(t) = k_{ij}e^{-k_{ij}t} \quad (7.7)$$

aunque sólo uno de los eventos puede ser el primero en ocurrir.

Una manera de obtener números aleatorios con distribución exponencial es generar una distribución uniforme de números r en el intervalo $(0,1)$ y luego hacer

$$t_e = -\frac{1}{k} \ln r. \quad (7.8)$$

El procedimiento KMC

En primer lugar vamos a ver una forma directa (aunque no la más eficiente) de implementar el KMC. Supongamos que el sistema está en el estado i y que conocemos las constantes k_{ij} asociadas a las posibles transiciones a los estados j . Para cada uno de estos caminos conocemos la distribución de probabilidad para el tiempo de primer escape (ec. 7.7). Usando el procedimiento descrito, podemos encontrar un tiempo t_j con distribución exponencial para cada camino j . Obviamente el escape solo puede tener lugar por uno de los caminos, por lo que tenemos que elegir el j con el menor valor de t_j , al que llamaremos j_{min} , y avanzar al reloj en $t_{j_{min}}$. Luego debemos mover al sistema a j_{min} y empezar de nuevo desde este estado. Este algoritmo no es tan eficiente debido a que requiere elegir un número aleatorio para cada camino, cuando es posible avanzar al sistema al siguiente estado utilizando sólo dos números aleatorios.

Para mejorar la eficiencia del algoritmo es posible modificar la forma de elegir el camino de escape imaginando que para cada una de las M rutas

tenemos un objeto de longitud igual al valor de k_{ij} . Si ponemos todos estos objetos uno a continuación de otro, obtendremos una longitud final igual a k_{tot} . Ahora generamos un número aleatorio r en $(0, 1)$ de manera que $k_{tot}r$ señalará una posición a lo largo del stack de objetos. El j correspondiente a esta posición será el camino que siga el sistema. Este procedimiento da una probabilidad de elegir un camino en particular que es proporcional a la constante que tiene asociada. Para avanzar el reloj seleccionamos un tiempo con la distribución exponencial para k_{tot} . Por lo tanto el tiempo de avance no tiene nada que ver con que evento es elegido, sólo depende de la tasa total de escape. Una vez que el sistema está en el nuevo estado, la lista de caminos y constantes es actualizada y el procedimiento se repite.

Para implementar esto en una computadora, construiremos un arreglo de sumas parciales de la siguiente manera. Sea $s(j)$ el elemento del array que representa la longitud de todos los objetos hasta el j inclusive

$$s(j) = \sum_q^j k_{iq} \quad (7.9)$$

Entonces el primer elemento del arreglo que cumpla $s(j) > k_{tot}r$ nos indicará el camino seleccionado. Este procedimiento se denomina *residence time* y a menudo es llamado algoritmo BKL debido a un trabajo de Bortz, Kalos y Lebowitz [185] para simular un modelo de Ising. Sin embargo la idea puede ser rastreada en artículos anteriores [171–173].

7.3. Simulación de la formación de precipitados de cobre en hierro

Introducción

Es sabido que los recipientes de presión de los reactores nucleares se fragilizan al ser sometidos a radiación. Una de las causas de esto es el endurecimiento debido a la formación de *clusters* de cobre. Este hecho motivó varios estudios experimentales sobre la cinética de precipitación en aleaciones irradiadas con electrones, iones o neutrones [174–177]. La solubilidad del cobre en hierro es baja con un máximo de 1,8 at. % a 1120 K. En soluciones sólidas supersaturadas, se observa la precipitación de *clusters* coherentes de cobre que mantienen la estructura bcc de la matriz de hierro hasta radios de 2 nm. Desde un punto de vista puramente teórico y, debido principalmente, a la pequeña diferencia entre los átomos de Fe y Cu, y a la coherencia de los precipitados, el modelado del sistema Fe-Cu ha demostrado ser relativamente sencillo. Es por esto que se ha mostrado muy útil para ser utilizado como referencia para probar la validez de modelos de cinética de transformación de fases.

Teniendo en cuenta lo anterior, esto es, tanto la importancia en la industria nuclear como la sencillez teórica, elegimos al sistema Fe-Cu para probar el código de KMC desarrollado.

7.4. Modelo cinético atomístico

Para describir la cinética de una aleación AB en una red bcc rígida utilizaremos el siguiente modelo:

- i) La difusión ocurre mediante saltos a una vacancia desde los primeros vecinos.
- ii) El salto a la vacancia es un proceso que se activa térmicamente y su frecuencia está dada por

$$\Gamma_{iv} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_{iv}}{k_B T}\right) \quad (7.10)$$

donde ΔE_{iv} es el incremento de energía que se produce al mover el átomo i -ésimo de su sitio estable en la red a un punto silla.

- iii) La energía de migración se estima asumiendo que la energía cohesiva de la aleación es una suma de pares de interacción ϵ_{ij} ($i, j = A, B$ o V) donde V representa a la vacancia

$$\Delta E_{iv} = E_s^i - \sum_{j \in nn(i)} \epsilon_{ij} - \sum_{\substack{j \in nn(i) \\ i \neq j}} \epsilon_{jv} \quad (7.11)$$

Por simplicidad se asume que un átomo en el punto silla contribuye con $E_s^{A,B}$ a la energía del sistema. En configuraciones estables la energía está dada por

$$E = N_{aa}\epsilon_{aa} + N_{bb}\epsilon_{bb} + N_{ab}\epsilon_{ab} + N_{av}\epsilon_{av} + N_{bv}\epsilon_{bv} \quad (7.12)$$

donde N_{ij} es el número de pares $i-j$ considerando primeros vecinos y además se introdujeron interacciones *fantasma* entre átomos y vacancias (ϵ_{iv}).

Para interacciones a primeros vecinos la energía de mezcla se define por

$$\omega = \frac{z}{2}(\epsilon_{aa} + \epsilon_{bb} - 2\epsilon_{ab}) \quad (7.13)$$

donde z es el número de coordinación. Si $\omega > 0$ hay tendencia a la ordenación y por el contrario si $\omega < 0$ hay tendencia al clustering. El caso $\omega = 0$ corresponde a la situación en la que los átomos de las dos especies son idealmente solubles.

Algoritmo *residence time* para la simulación Monte Carlo

Consideremos una red bcc rígida con $N = 2 \times L^3$ sitios (L^3 celdas bcc), condiciones de contorno periódicas y L variando entre 32 y 64. Los sitios de red se encuentran ocupados por N_A átomos del tipo A , N_B del tipo B y N_V vacancias ($N_A + N_B + N_V = N$). Generalmente elegiremos $N_V = 1$.

Las simulaciones se realizan entre temperaturas que van desde los ~ 500 K hasta 973 K donde $\exp(-\Delta E_{iv}/kT) \ll 1$, por lo que se utiliza el algoritmo *residence time* en lugar del de Metropolis. Para cambiar una dada configuración $\mathcal{C}$ el sistema puede realizar una de entre $N(\mathcal{C})$ transiciones correspondientes a los $\mathcal{C}$ posibles saltos de la vacancia. Cada uno de estos saltos tiene una frecuencia dada por $\Gamma_i(\mathcal{C})$ (si no hay clustering de vacancias $N(\mathcal{C}) = z \times N_v$). Después de un tiempo t la probabilidad de que el sistema todavía esté en la configuración $\mathcal{C}$ está dado por

$$P(\mathcal{C}, t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\Theta(\mathcal{C})} \right\} \quad (7.14)$$

con

$$\Theta(\mathcal{C}) = \left\{ \sum_{i=1}^{N(\mathcal{C})} \Gamma_i(\mathcal{C}) \right\}^{-1} \quad (7.15)$$

En cada paso de Monte Carlo se realiza alguna de las $N(\mathcal{C})$ transiciones con probabilidad relativa dada por la frecuencia de salto Γ_{iv} veces $\Theta(\mathcal{C})$,

donde $\Theta(C)$ es el tiempo físico asociado a la simulación Monte Carlo.

En el algoritmo de Metropolis clásico un salto de la vacancia se elige aleatoriamente y es aceptado si un número aleatorio es menor que $\exp(-\Delta E/kT)$. En este esquema la tasa de rechazo crece drásticamente a bajas temperaturas y el algoritmo se vuelve ineficiente. Por el contrario en el *residence time* se realiza una transición en cada paso aún a muy bajas temperaturas por lo que el algoritmo es relativamente eficiente, especialmente con el mecanismo de salto de vacancia, dado que el número de saltos posibles es pequeño.

7.5. Modelo numérico

Red bcc

En la presente simulación se usó una red bcc de tamaño $L = 64$ y 128 constantes de red con condiciones periódicas de contorno.

	#	distancia
1ºvecinos	8	$\frac{\sqrt{3}L}{2}$
2ºvecinos	6	L

Una red bcc se puede representar como una red de Bravais con base:

$$\mathbf{a}_1 = (1, 1, -1) \quad \mathbf{a}_2 = (-1, 1, 1) \quad \mathbf{a}_3 = (1, -1, 1)$$

De esta manera podemos construir un sistema romboédrico de $L \times L \times L$ con condiciones periódicas de contorno a lo largo de cada dirección principal. Cada sitio tiene entonces 8 primeros vecinos a lo largo de los vectores

$$\pm \mathbf{a}_1 \quad \pm \mathbf{a}_2 \quad \pm \mathbf{a}_3 \quad \pm (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$$

De manera alternativa (y más eficiente) es posible etiquetar cada sitio con el índice $n = i + jL + kL^2$ y aplicar condiciones helicoidales de contorno. Los primeros vecinos del sitio son, en este caso,

$$n \pm 1 \quad n \pm L \quad n \pm L^2 \quad n \pm (L^2 + L + 1)$$

Otra forma de representar una red bcc es con una red cúbica con puntos (h, k, l) donde h, k y l tienen todos la misma paridad. El problema con esta representación es que se desperdicia 3/4 del espacio.

Modelo

Como se detalló en la sección anterior, en la presente simulación se utiliza una red bcc con condiciones periódicas de contorno de tamaño $L = 64$ y 128 constantes de red. Por lo tanto son accesibles $N = 2L^3$ sitios. La red es ocupada con N_A átomos de tipo A , N_B átomos de tipo B u una vacancia ($N_V = 1$). Las ligaduras entre átomos se describen mediante interacciones a primeros y segundos vecinos $\epsilon_{AB}^{(i)}, \epsilon_{AA}^{(i)}, \epsilon_{BB}^{(i)}$ con $i = 1, 2$ indicando primeros o segundos vecinos. La ligadura entre la vacancia y los átomos tiene en cuenta sólo interacciones a primeros vecinos $\epsilon_{AV}, \epsilon_{BV}$. El movimiento de los átomos ocurre según el modelo cinético atómico descrito más arriba donde las energías de activación se calculan de la siguiente manera

$$\Delta E_{A,V} = E_{Sp,A} - n_{AA}^{(1)} \epsilon_{AA}^{(1)} - n_{AB}^{(1)} \epsilon_{AB}^{(1)} - n_{AA}^{(2)} \epsilon_{AA}^{(2)} - n_{AB}^{(2)} \epsilon_{AB}^{(2)} - n_{AV}^{(1)} \epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)} \epsilon_{BV}^{(1)} \quad (7.16)$$

$$\Delta E_{B,V} = E_{Sp,B} - n_{AB}^{(1)} \epsilon_{AB}^{(1)} - n_{BB}^{(1)} \epsilon_{BB}^{(1)} - n_{AB}^{(2)} \epsilon_{AB}^{(2)} - n_{BB}^{(2)} \epsilon_{BB}^{(2)} - n_{AV}^{(1)} \epsilon_{AV}^{(1)} - n_{BV}^{(1)} \epsilon_{BV}^{(1)} \quad (7.17)$$

donde $n_{XY}^{(i)}$ es el número de enlaces entre X e Y y $E_{Sp,X}$ es la energía del punto silla. Si llamamos z_i al número de i vecinos valen las siguientes relaciones

$$n_{AA}^{(1)} + n_{AB}^{(1)} = z_1 - 1 \quad (7.18)$$

$$n_{AA}^{(2)} + n_{AB}^{(2)} = z_2 \quad (7.19)$$

$$n_{AV}^{(1)} + n_{BV}^{(1)} = z_1 \quad (7.20)$$

para el átomo A y las equivalentes

$$n_{BB}^{(1)} + n_{AB}^{(1)} = z_1 - 1 \quad (7.21)$$

$$n_{BB}^{(2)} + n_{AB}^{(2)} = z_2 \quad (7.22)$$

$$n_{AV}^{(1)} + n_{BV}^{(1)} = z_1 \quad (7.23)$$

para el B .

Los valores de $\epsilon_{AA}^{(i)}$ y $\epsilon_{BB}^{(i)}$ fueron estimados a partir de las energías de cohesión de los metales puros asumiendo que $\epsilon_{XX}^{(2)} = \epsilon_{XX}^{(1)}/2$ y que

$$E_{coh,A} = \frac{z_1}{2} \epsilon_{AA}^{(1)} + \frac{z_2}{2} \epsilon_{AA}^{(2)} \quad (7.24)$$

$$E_{coh,B} = \frac{z_1}{2} \epsilon_{BB}^{(1)} + \frac{z_2}{2} \epsilon_{BB}^{(2)} \quad (7.25)$$

Las energías $\epsilon_{AB}^{(i)}$ están relacionadas con la energía de mezcla ω_{AB} que teniendo en cuenta los segundos vecinos se define como

$$\omega_{AB} = \frac{z_1}{2} (\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)} - 2\epsilon_{AB}^{(1)}) + \frac{z_2}{2} (\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)} - 2\epsilon_{AB}^{(2)}) \quad (7.26)$$

Las energías $\epsilon_{AV}^{(1)}$ y $\epsilon_{BV}^{(1)}$ estan relacionadas con la energía de formación de

vacancias mediante

$$E_{V,for,A} = z_1 \epsilon_{AV}^{(1)} + E_{coh,A} \quad (7.27)$$

$$E_{V,for,B} = z_1 \epsilon_{BV}^{(1)} + E_{coh,B} \quad (7.28)$$

por lo tanto, conociendo $E_{coh,A}, E_{coh,B}, E_{V,for,A}, E_{V,for,B}$ y ω_{AB} se pueden calcular $\epsilon_{AA}^{(i)}, \epsilon_{BB}^{(i)}, \epsilon_{AB}^{(i)}, \epsilon_{AV}^{(1)}$ y $\epsilon_{BV}^{(1)}$.

Los parámetros cinéticos fueron ajustados a datos de difusión asumiendo que se cumple la ley de Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \text{ donde } Q = E_{V,for} + E_{V,mig} \quad (7.29)$$

Las frecuencias de salto $\Gamma_{X,V}$ se estimaron usando las frecuencias de Debye ν_D para los metales puros; $\nu_A = \nu_B = \nu_D$. La energía de migración de la vacancia en metales puros está determinada por el punto silla. Con esto se utilizaron las siguientes estimaciones

$$E_{Sp,A} = E_{V,mig,A} + z_1 \epsilon_{AV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AA}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AA}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) \quad (7.30)$$

$$E_{Sp,B} = E_{V,mig,B} + z_1 \epsilon_{BV}^{(1)} + c_A((z_1 - 1)\epsilon_{AB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{AB}^{(2)}) + c_B((z_1 - 1)\epsilon_{BB}^{(1)} + z_2 \epsilon_{BB}^{(2)}) \quad (7.31)$$

donde c_X denotan la concentración del átomo X . En la simulación se utilizó un modelo simétrico. Esto es, $\epsilon_{AA}^{(i)} = \epsilon_{BB}^{(i)}$. A continuación se detallan los valores numéricos de las magnitudes utilizadas

Energía de cohesión Fe	$E_{coh,Fe} = -4,28 \text{ eV}$
Energía de cohesión Cu (en Fe)	$E_{coh,Cu} = -4,28 \text{ eV}$
Constante de red	$a = 0,287 \text{ nm}$
Energía de mezcla	$\omega = -0,515 \text{ eV}$
Energía de formación de vacancia Fe	$E_{V,for,Fe} = 1,60 \text{ eV}$
Energía de formación de vacancia Cu	$E_{V,for,Cu} = 1,60 \text{ eV}$
Energía de migración de vacancia Fe	$E_{V,mig,Fe} = 0,90 \text{ eV}$
Energía de migración de vacancia Cu	$E_{V,mig,Cu} = 0,90 \text{ eV}$
Constante de difusión Fe	$D_0^{Fe} 2,01 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
Constante de difusión Cu	$D_0^{Cu} 2,16 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
Frecuencia de Debye Fe	$\nu_D = 8,7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$

Con estos datos se obtienen los siguientes parámetros para la simulación

Parámetros de la simulación	
$\epsilon_{AA}^{(1)} = -0,778 \text{ eV}$	$\epsilon_{AA}^{(2)} = -0,389 \text{ eV}$
$\epsilon_{BB}^{(1)} = -0,778 \text{ eV}$	$\epsilon_{BB}^{(2)} = -0,389 \text{ eV}$
$\epsilon_{AB}^{(1)} = -0,731 \text{ eV}$	$\epsilon_{AB}^{(2)} = -0,366 \text{ eV}$
$\epsilon_{AV}^{(1)} = -0,335 \text{ eV}$	$\epsilon_{BV}^{(2)} = -0,335 \text{ eV}$
$E_{Sp,A} = -9,557 \text{ eV}$	$E_{Sp,B} = -9,098 \text{ eV}$
$\nu_A = 8,70 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$\nu_B = 8,70 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$

El modelo descrito fue desarrollado por S. Schmauder y P. Binkle [188]. Para estudiar como se forman los precipitados de Cu en hierro se realizaron simulaciones a una temperatura de 876 K y con una concentración de Cu del 1 %. Los resultados se muestran en los siguientes gráficos 7.1, 7.2, 7.3, en los que puede observarse la distribución de átomos de cobre al inicio, a los 63 s y a los 600 s.

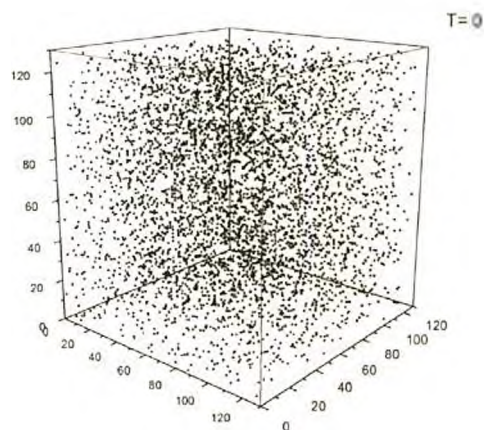


Figura 7.1: Distribución inicial de los átomos de Cu en la red

Como puede verse en la figura 7.1, al inicio de la simulación los átomos de Cu están completamente disueltos en la matriz de Fe mientras que a los 600 s un gran porcentaje de ellos se han agrupado. Para poder cuantificar el grado de avance de la precipitación, podemos definirlo de la siguiente manera

$$f(t) = \frac{c_B^m(t=0) - c_B^m(t)}{c_B^m(t=0) - c_B^m(\infty)} \quad (7.32)$$

$c_B^m(t)$ representa la concentración de Cu en la matriz al tiempo t . Para $f(t) = 1$ hay tantos átomos disueltos como los que se esperan del diagrama de fases $Fe - Cu$. Valores de $f(t) > 1$ significan que no hay suficientes átomos disueltos en la matriz, mientras que si $f(t) < 1$ hay demasiados átomos disueltos. En la figura 7.4 se grafican los valores de $f(t)$ obtenidos a partir de la simulación de Monte Carlo. Como puede observarse en la figura los valores de esta función tienden a 1 para tiempos largos lo que significa que la simulación está en buen acuerdo con el diagrama de fases del $Fe - Cu$ calculado con el código Thermo-Calc por Schmauder y autores [188]. La función

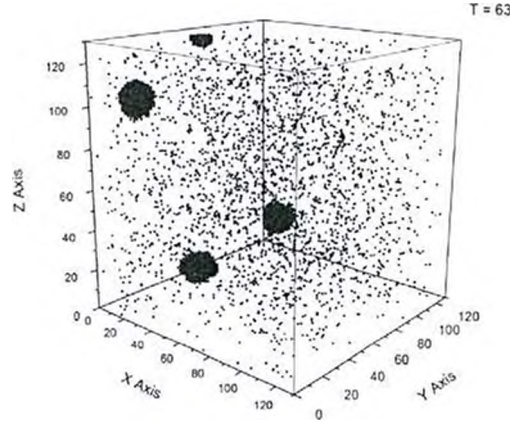


Figura 7.2: Distribución de los átomos de Cu a los 63s

de avance sigue una ley del tipo Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [189]

$$f(t) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (7.33)$$

En la figura 7.4 junto al resultado del monte carlo cinético puede observarse el ajuste hecho con esta ley para el que se obtuvo un valor de $n = 1,08$ y de $\tau = 55$. Un hecho interesante es que el valor de n obtenido es bajo de acuerdo con las predicciones clásicas de nucleación, si bien ya han sido reportados en el caso de precipitación de cobalto en cobre [190]

La función graficada presenta el interés adicional de que si consideramos que la contribución de los precipitados a la resistividad eléctrica puede ser despreciada, y la resistividad de la matriz ρ^m decrece linealmente con su contenido de cobre de acuerdo a la ley de Matthiessen, $f(t)$ puede ser relacionada de manera directa con la resistividad eléctrica mediante

$$f(t) = \frac{\rho^m(t) - \rho^m(0)}{\rho^m(\infty) - \rho^m(0)} \quad (7.34)$$

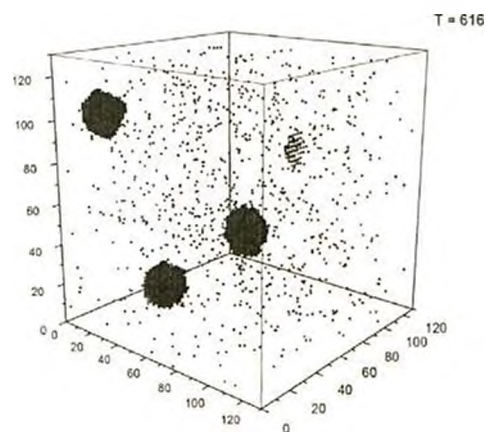


Figura 7.3: Distribución de los átomos de Cu a los 600s

En resumen, en este capítulo se discutió el desarrollo de un código para aplicar el método de monte carlo cinético al modelado de la precipitación inducida por radiación. Se aplicó el mismo al estudio del mecanismo de formación de precipitados de cobre en una matriz de hierro debidos a la difusión por vacancias del primero. Los resultados obtenidos estan en buen acuerdo con trabajos previos lo que anima a aplicar el código a otros sistemas.

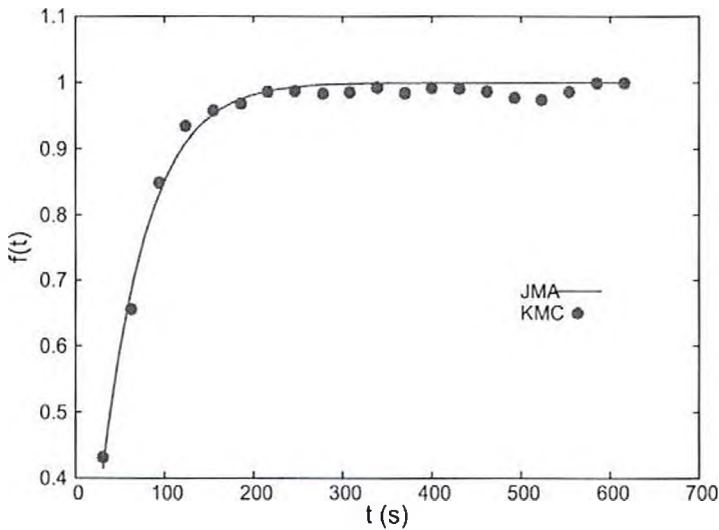


Figura 7.4: Función $f(t)$

Capítulo 8

Conclusiones

Esta tesis es el resultado del estudio atomístico a diferentes escalas de algunos compuestos de importancia práctica en la industria nuclear. Para poder realizar esta investigación fué necesario aplicar diferentes técnicas de simulación como los cálculos de primeros principios, dinámica molecular y monte carlo cinético.

El capítulo 3 se focalizó en el estudio de propiedades mecánicas y térmicas del torio metálico en su estructura cristalina usual. Para esto se partió de cálculos de primeros principios y el uso de un potencial obtenido a partir del método de inversión de Chen-Möbius. Para estudiar la evolución con la temperatura de diferentes propiedades se implementó la teoría cuasiarmónica de Debye. El buen acuerdo entre los resultados obtenidos y los datos experimentales muestran la capacidad de estas técnicas de reproducir valores fiables sin demandar gran capacidad computacional.

En el capítulo 4 se describe el estudio de propiedades estructurales, mecánicas y térmicas del ThC. Para llevarlo a cabo se comenzó desarrollando un pseudopotencial de Th que pudiera ser empleado por el código computacional de primeros principios Quantum Espresso. Utilizando el mismo se obtuvo el

espectro fonónico del ThC. Este espector se usó como punto de partida para el cálculo de las constantes elásticas, el coeficiente de expansión térmica y las capacidades caloríficas molares, estando los resultados obtenidos en muy buen acuerdo con resultados previos tanto teóricos como experimentales. El poder afirmar esto nos permite validar las capacidades del pseudopotencial desarrollado para generar resultados confiables.

En el capítulo 5 se presentaron resultados obtenidos a partir de cálculos de primeros principios para propiedades estructurales y mecánicas del intermetálico U_2Mo . El parámetro de red obtenido está en muy buen acuerdo con los datos experimentales disponibles, así como también el calor específico. No existen mediciones con las cuales comparar el resto de las magnitudes estudiadas. Se puede ver que los valores calculados de las constantes elásticas satisfacen los criterios de estabilidad y predicen una tendencia a la ductilidad. Finalmente mediante la utilización del modelo cuasiarmónico de Debye-Grüneisen, la variación con la temperatura y la presión del coeficiente de expansión térmica, el módulo de volumen adiabático fueron calculadas por primera vez.

El siguiente capítulo retoma el estudio de compuestos de torio, centrándose en este caso en el ThO_2 . A diferencia de lo hecho anteriormente, se dejan de lado las técnicas de primeros principios para centrarse en el empleo de la dinámica molecular. Se comparan las propiedades de este compuesto con el UO_2 utilizando sendos potenciales que tienen la propiedad de compartir los mismos parámetros para las interacciones entre oxígenos, lo que los hace muy útiles a la hora de estudiar un combustible en el que estén presentes los dos compuestos, siendo esto muy importante si tenemos en cuenta que el torio es un material fértil que transmuta en uranio. Las predicciones hechas sobre las propiedades de estos dos elementos muestran un muy buen acuerdo con

los datos experimentales con los que se cuenta. El punto más flojo es, quizás, el de la conductividad térmica del ThO_2 , pero es necesario tener en cuenta que se hicieron simulaciones con pocos átomos y a tiempos relativamente cortos.

Finalmente en el último capítulo se muestra el desarrollo de un código de monte carlo cinético. Para evaluarlo, se lo aplicó al estudio de la dinámica de la precipitación de cobre disuelto en una matriz de hierro, a través del mecanismo de difusión mediada por vacancias. La comparación de los resultados obtenidos con otros publicados anteriormente permitió validar la capacidad del código para estudiar procesos difusivos relacionados con la degradación de los materiales sometidos a radiación.

Si bien en la tesis se trataron diferentes sistemas y metodologías, podemos encontrar un hilo conductor si consideramos que para el diseño de materiales capaces de soportar las condiciones de trabajo a las que, se espera, se vean sometidos en los reactores de cuarta generación se hace necesario el estudio de los mismos a diferentes escalas tanto espaciales como temporales. Es por eso que se espera en el futuro poder profundizar en esta filosofía de trabajo profundizando en las técnicas estudiadas y desarrolladas en la presente tesis.

Apéndice A

El trabajo de Möbius

Möbius fue un astrónomo y matemático alemán. Nació en Schulpforta, Sajonia, Alemania el 17 de noviembre de 1790. En 1813 viajó a Göttingen donde estudió astronomía con Gauss quien fué su director en el observatorio de dicha ciudad. De Göttingen fue a Halle, donde estudió matemática con Johann Pfaff, el maestro de Gauss. De esta manera adquirió una sólida formación tanto en matemática como en astronomía. Fue el primero en introducir las coordenadas homogéneas en geometría proyectiva. El nombre de Möbius se relaciona con muchos objetos matemáticos importantes, tales como la función de Möbius y su fórmula de inversión.

El problema de la inversión de Möbius en teoría de números y en combinatoria puede ser rastreado hasta un artículo publicado en 1832 por August Ferdinand Möbius [191]. A continuación haremos un resumen de este importante trabajo.

El problema de la inversión de series consiste en, cuando una función de una variable es definida por una serie de potencias, expresar a la variable misma o a alguna función de esta en una serie de potencias. Como es bien conocido en general es muy complicado encontrar los coeficientes de la segun-

da serie en función de los de la primera. Mucho más sencillo es el siguiente problema.

Sea $f(x)$ una función de una variable x dada por una serie ordenada de potencias de x :

$$f(x) = a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + \dots \quad (\text{A.1})$$

La variable x es expresada no mediante potencias de $f(x)$ sino de funciones f de potencias de ella misma como se ve en la siguiente serie

$$x = b_1f(x) + b_2f(x^2) + b_3f(x^3) + b_4f(x^4) + \dots \quad (\text{A.2})$$

La esencia del problema es entonces expresar a los coeficientes b_i en función de los a_i . Esto puede ser hecho mediante los siguientes cálculos. De la ecuación A.1

$$f(x^2) = a_1x^2 + a_2x^4 + a_3x^6 + a_4x^8 + \dots$$

$$f(x^3) = a_1x^3 + a_2x^6 + a_3x^9 + \dots$$

$$f(x^4) = a_1x^4 + a_2x^8 + a_3x^{12} + \dots$$

$$f(x^5) = a_1x^5 + a_2x^{10} + \dots$$

$$f(x^6) = a_1x^6 + a_2x^{12} + \dots$$

...

substituyendo estos valores en A.2 obtenemos

$$x = a_1b_1x + \left. \begin{matrix} + a_2b_1 \\ + a_1b_2 \end{matrix} \right| x^2 + \left. \begin{matrix} + a_3b_1 \\ + a_1b_3 \end{matrix} \right| x^3 + \left. \begin{matrix} + a_4b_1 \\ + a_2b_2 \\ + a_1b_4 \end{matrix} \right| x^4 + \left. \begin{matrix} + a_5b_1 \\ + a_1b_5 \end{matrix} \right| x^5 + \left. \begin{matrix} + a_6b_1 \\ + a_3b_2 \\ + a_2b_3 \\ + a_1b_6 \end{matrix} \right| x^6 + \dots$$

La regla para encontrar los coeficientes es obvia. Si se quiere determinar el coeficiente que corresponde a x^m , lo que se necesita hacer es descomponer al número m en dos factores positivos de todas las maneras posibles. Cada uno de estos productos dará un término del coeficiente buscado. Dado que la ecuación obtenida se aplica a todos los valores de x , tenemos que

$$\left\{ \begin{matrix} a_1b_1 = 1 \\ a_2b_1 + a_1b_2 = 0 \\ a_3b_1 + a_1b_3 = 0 \\ a_4b_1 + a_2b_2 + a_1b_4 = 0 \\ a_5b_1 + a_1b_5 = 0 \\ a_6b_1 + a_3b_2 + a_2b_3 + a_1b_6 = 0 \\ \dots \end{matrix} \right. \tag{A.3}$$

en la que cada b_i se puede calcular conociendo los anteriores. Si tomamos

$a_1 = 1$ podemos encontrar el valor de cada b_i de manera independiente.

$$\left\{ \begin{array}{l} b_1 = 1 \\ b_2 = -a_2 \\ b_3 = -a_3 \\ b_4 = -a_4 + a_2a_2 \\ b_5 = -a_5 \\ b_6 = -a_6 + a_3a_2 + a_2a_3 \\ \vdots \end{array} \right. \quad (A.1)$$

Este desarrollo es suficiente para inferir como se deben obtener los valores de los b_m a partir de los de los a_i . En efecto, lo que hay que hacer es obtener todas las variaciones con repetición del producto m . Cada una de estas variaciones nos da un término en el valor de b_m . Este término será negativo o positivo dependiendo de si el número de sus elementos es par o impar.

Apéndice B

La aproximación de Debye

La aproximación de Debye consiste en asumir que se puede reemplazar la red por un continuo isótropo elástico. Únicamente se tienen en cuenta los modos acústicos y se desprecia la dispersión; es decir que las curvas de frecuencia ω en función del número de onda k están dadas por la expresión

$$\omega = v_0 k \quad (\text{B.1})$$

donde v_0 es una constante que representa la velocidad promedio de las ondas de sonido. Sin embargo la red está compuesta de partículas discretas lo que implica que debe de haber una longitud de onda mínima determinada por el espaciado interatómico. Para tener en cuenta esto se limitan los valores del número de onda a un k_m , con lo que aparece una longitud de onda máxima (ω_m). Si tomamos el volumen molar V , el cristal contiene nN_A átomos donde n es el número de estos en la fórmula unidad y N_A denota el número de Avogadro. La densidad de estados está dada entonces por

$$g(\omega) = \frac{3nZV}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\omega^2}{v_0^3} \quad (\text{B.2})$$

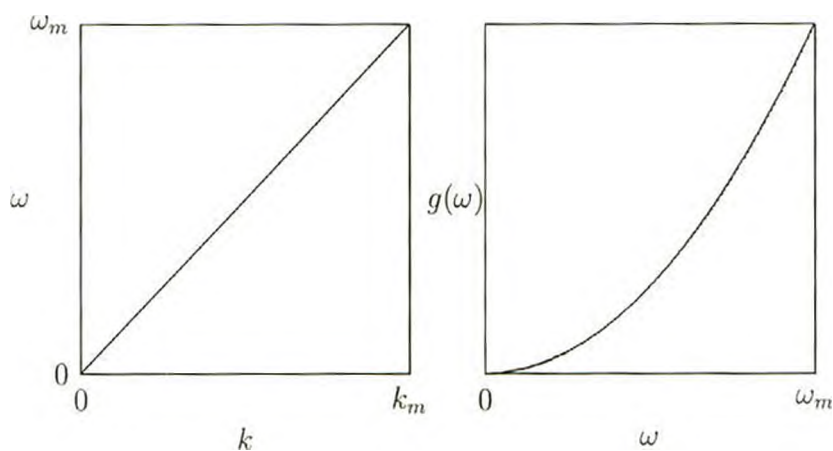


Figura B.1: Curva de dispersión y espectro vibracional en la aproximación de Debye

$$g(\omega) = A\omega^2 \quad (\text{B.3})$$

con

$$A = \frac{3nZV}{2\pi^2v_0^3} \quad (\text{B.4})$$

Como podemos ver esto da lugar a un espectro vibracional parabólico. En la figura B.1 pueden verse las curvas correspondientes a la dispersión y la densidad de estados en la aproximación que estamos tratando.

El cálculo de la velocidad del sonido da

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{B.5})$$

donde v_t refiere a la velocidad transversal del sonido y v_l a la longitudinal, las cuales pueden obtenerse a partir de los módulos de volumen y de corte mediante

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{B.6})$$

donde ρ es la densidad. En esta teoría se reemplaza a la zona de Brillouin por una esfera con el mismo número de puntos en el espacio k de manera tal de tener la misma cantidad de modos permitidos, dada por

$$\frac{4}{3}\pi k_m^3 = \frac{(2\pi)^3}{V_L} \quad (\text{B.7})$$

El radio máximo k_m corresponde a la frecuencia máxima de corte denominada *frecuencia de Debye*, $\omega_D = k_D v_m$.

$$\omega_D = v_m \left(\frac{6\pi^2}{V_L} \right)^{1/3} = v_m \left(\frac{6\pi^2 N_A}{Z} \right)^{1/3} V^{-1/3} \quad (\text{B.8})$$

Sin embargo si suponemos que todos los átomos cumplen roles equivalentes en las vibraciones de la red es posible considerarlos las unidades de vibración. En ese caso podemos tomar para V_L el volumen promedio de un átomo

$$V_L^{-1} = \frac{nN_A}{V} = \frac{nN_A\rho}{M} \quad (\text{B.9})$$

donde M es la masa de la fórmula unidad.

Por lo tanto

$$\omega_D = v_m (6\pi^2 nN_A)^{1/3} V^{-1/3} \quad (\text{B.10})$$

Introduciendo la masa atómica media $M_m = \frac{M}{n}$ encontramos la expresión para la frecuencia de Debye

$$\omega_D = (6\pi^2 n N_A)^{1/3} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3} v_m \quad (\text{B.11})$$

Dado que esta aproximación supone un único átomo por celda unidad se sigue que todos los modos vibracionales son acústicos lo que es consistente con el planteo de Debye.

En el límite de la aproximación lineal continua los modos normales son independientes, por lo tanto la energía de un modo de la red depende únicamente de su frecuencia ω y del número de fonones que ocupane el estado. En el equilibrio térmico esta cantidad esta dada por la distribución de Bose-Einstein

$$\langle n \rangle = \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{B.12})$$

El cristal, entonces, puede verse como una colección de osciladores. La aproximación de Einstein supone que todos tienen la misma frecuencia, despreciando la energía del punto cero la energía puede expresarse como

$$E = 3N \langle n \rangle \hbar\omega = 3N \hbar\omega \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{B.13})$$

y el calor específico como

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-2} \quad (\text{B.14})$$

En la aproximación de Debye hay varias frecuencias permitidas $\omega(k) \leq \omega_D$. La energía por oscilador es igual a $\hbar\omega$ y tenemos $g(\omega)d\omega$ modos entre ω

y $\omega + d\omega$. la energía en este caso está dada por

$$E = \int_0^{\omega_D} \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega g(\omega) d\omega \quad (\text{B.15})$$

usando B.3, B.4 y B.12 llegamos a

$$E = \frac{3\hbar n Z V}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{B.16})$$

Es conveniente realizar un cambio de variables. Para ello definimos las cantidades adimensionales $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ y $x_D = \Theta_D/T$ donde Θ_D es la *temperatura elástica de Debye* definida por

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (\text{B.17})$$

Reemplazando en B.8

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N_A}{Z} \right)^{1/3} V^{-1/3} v_m = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{3N_A}{4\pi Z} \right)^{1/3} V^{-1/3} v_m \quad (\text{B.18})$$

En el caso de que todos los átomos cumplan el mismo rol las ecuaciones B.10 y B.11 conducen a ($Z = 1$)

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{3nN_A}{4\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3} v_m \quad (\text{B.19})$$

o

$$\Theta_D = 251,2 \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3} v_m \quad (\text{B.20})$$

A partir de B.18 podemos escribir

$$E = \frac{3nZVk_B^4T^4}{2\pi^2\hbar^3v_m^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{B.21})$$

o

$$E = 9nN_Ak_BT x_D^{-3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{B.22})$$

Si usamos la definición de la integral de Debye

$$D(x_D) = 3x_D^{-3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{B.23})$$

podemos escribir la expresión para la energía como

$$E = 3nN_Ak_BT D(x_D) \quad (\text{B.24})$$

Diferenciando esta última expresión con respecto a la temperatura obtenemos el calor específico a volumen constante

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 9nN_Ak_B x^{-3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{B.25})$$

Si $T \gg \Theta_D$ la capacidad calorífica se aproxima al valor clásico de la ley de Dulong y Petit

$$C_V = 3nNk_B = 3nR \quad (\text{B.26})$$

Para bajas temperaturas se cumple la ley de Debye que establece una variación proporcional a T^3

La aproximación de Debye es buena si el espectro vibracional puede ser razonablemente representado por una parábola y si la mayor parte del mismo corresponde a frecuencias menores que la de Debye.

Apéndice C

Ecuaciones del método de Troullier-Martins

Suponemos una pseudofunción de onda R^{ps} de la siguiente forma:

$$R^{ps}(r) = r^{l+1}e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{C.1})$$

$$R^{ps}(r) = R(r) \quad r \geq r_c \quad (\text{C.2})$$

donde

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (\text{C.3})$$

En esta pseudo función de onda imponemos la condición de conservación de la norma

$$\int_{r < r_c} (R^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R(r))^2 dr \quad (\text{C.4})$$

y las condiciones de continuidad de la función hasta la derivada de cuarto orden en el punto de unión

$$\frac{d^n R^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R(r_c)}{dr^n}, \quad n = 0, \dots, 4 \quad (\text{C.5})$$

- Continuidad de la función de onda

$$R^{ps}(r_c) = r_c^{l+1} e^{p(r_c)} = R(r_c) \quad (C.6)$$

$$p(r_c) = \log \frac{R(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (C.7)$$

- Continuidad de la primer derivada de la función de onda

$$\frac{dR^{ps}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} R^{ps}(r) + p'(r) R^{ps}(r) \quad (C.8)$$

that is

$$p'(r_c) = \frac{dR(r_c)}{dr} \frac{1}{R^{ps}(r_c)} - \frac{l+1}{r_c}. \quad (C.9)$$

- Continuidad de la segunda derivada de la función de onda

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R^{ps}(r)}{dr^2} &= \frac{d}{dr} \left((l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) \right) \\ &= l(l+1)r^{l-1} e^{p(r)} + 2(l+1)r^l e^{p(r)} p'(r) + r^{l+1} e^{p(r)} [p'(r)]^2 + r^{l+1} e^{p(r)} p''(r) \\ &= \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2(l+1)}{r} p'(r) + [p'(r)]^2 + p''(r) \right) r^{l+1} e^{p(r)}. \end{aligned} \quad (C.10)$$

De la ecuación radial de Schrödinger:

$$\frac{d^2 R^{ps}(r)}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) - \epsilon) \right) R^{ps}(r) \quad (C.11)$$

esto es

$$p''(r_c) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(r_c) - \epsilon) - 2 \frac{l+1}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (C.12)$$

- Continuidad de las tercera y cuarta derivada de la función de onda. Esto se cumple si las derivadas tercera y cuarta de $p(r)$ son continuas. Por derivación

directa de la expresión de $p''(r)$

$$p'''(r_c) = \frac{2m}{\hbar^2} V'(r_c) + 2 \frac{l+1}{r_c^2} p'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (C.13)$$

$$\begin{aligned} p''''(r_c) = & \frac{2m}{\hbar^2} V''(r_c) - 4 \frac{l+1}{r_c^3} p'(r_c) + 4 \frac{l+1}{r_c^2} p''(r_c) \\ & - 2 \frac{l+1}{r_c} p'''(r_c) - 2 [p''(r_c)p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (C.14) \end{aligned}$$

Se impone la condición adicional: $V''(0) = 0$. El potencial de apantallamiento es

$$V(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{R^{ps}(r)} \frac{d^2 R^{ps}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \epsilon \quad (C.15)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(2 \frac{l+1}{r} p'(r) + [p(r)]^2 + p''(r) \right) + \epsilon \quad (C.16)$$

Conservando únicamente los términos de menor orden en r :

$$V(r) \simeq \frac{\hbar^2}{2m} \left(2 \frac{l+1}{r} (2c_2 r + 4c_4 r^3) + 4c_2^2 r^2 + 2c_2 + 12c_4 r^2 \right) + \epsilon \quad (C.17)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (2c_2(2l+3) + ((2l+5)c_4 + c_2^2) r^2) + \epsilon. \quad (C.18)$$

La restricción adicional es:

$$(2l+5)c_4 + c_2^2 = 0. \quad (C.19)$$

Artículos publicados durante el desarrollo de esta tesis

- S. Jaroszewicz, H. O. Mosca, J. Garcés,
A potential for Th from inversion of cohesive energy: Elastic constants,
Phys. B **407**, 3288 (2012).
- S. Jaroszewicz, H. O. Mosca, J. Garcés,
The temperature behaviour of the elastic and thermodynamic properties of fcc thorium,
J. Nuc. Mat. **429**, 136 (2012).
- D. E. Pérez Daroca, S. Jaroszewicz,, A. M. Llois H. O. Mosca,
Phonon spectrum, mechanical and thermophysical properties of thorium carbide,
J. Nuc. Mat. **437**, 135 (2013).
- S. Jaroszewicz, E. L. Losada, J. Garcés, H. O. Mosca,
Ab initio calculation of mechanical and thermal properties of U2Mo intermetallic,
J. Nuc. Mat. **441**, 119 (2013).
- D. E. Pérez Daroca, S. Jaroszewicz,, A. M. Llois H. O. Mosca,

First-principles study of point defects in thorium carbide,
J. Nuc. Mat. **454**, 217 (2014).

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a las dos personas en gran medida *culpables* de esta tesis, a mi director de tesis y de beca, Hugo Mosca, por su guía y apoyo constante. No hace falta decir que este trabajo no habría sido posible sin el y Ana María Llois por la confianza que depositó en mi al abrirme las puertas y alentarme a ser parte del grupo de materia condensada. La influencia es de largo alcance y trasciende con mucho los límites de este trabajo.

A todos los miembros del departamento de física de la materia condensada por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo y por haberme ayudado a crecer en esta maravillosa profesión. En particular a Griselda quien durante se gerencia siempre apoyó nuestro trabajo.

A mis compañeros de oficina con quienes compartí tantas horas, Christian, Corina, Paulín y en especial a Nestor por ofrecerme su amistad.

A mi familia que siempre me alentó a hacer lo que me gusta.

Y en último lugar (el más importante) a quienes hacen brillar mis días, mis dos grandes amores, a Kasia por ser la hija que es y a Maggie, mi mujer. Gracias por ser mi compañera, es muy difícil resumir en palabras todo lo que significas para mi, valga decir que soy mucho mejor cuando estamos juntos. Y sobre todo gracias por darme los más hermosos regalos, tu amor y ..., ya sabés.

Bibliografía

- [1] K. L. Murty, I. Charit, An Introduction to Nuclear Materials, Wiley-VCH, 2013.
- [2] IAEA/PRIS, Power reactor information system.
- [3] *Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems*
Issued by the OECD Nuclear Energy Agency for the Generation IV
International Forum (2014)
- [4] IAEA-TECDOC 1434, Methodology for the assessment of innovative
nuclear reactors and fuel cycles, International Atomic Energy Agency,
Vienna, 2004.
- [5] GIV forum
- [6] B. D. Wirth, *Atomistic Simulation for the Development of Advanced
Materials* Workshop on Nuclear Fission (2007)
- [7] G. E. Moore, Electronics, vol. 38, p. 8, 1965.
- [8] Catlow CRA (1978) Proc R Soc Lond A 364(1719)
- [9] Grimes RW, Catlow CRA (1991) Philos Trans R Soc A 335(1639)
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev., 136
(1964) B864B871

-
- [11] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (1927) 542548
 - [12] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dellatomo, Rend. Accad. Naz. Lincei 6 (1927) 602607.
 - [13] N.H. March, The ThomasFermi approximation in quantum mechanics, Adv. Phys. 6 (1957) 1101.
 - [14] E.H. Lieb, ThomasFermi and related theories of atoms and molecules, Rev. Modern Phys. 53 (1981) 603641.
 - [15] W. Yang, Gradient correction in ThomasFermi theory, Phys. Rev. A34 (1986) 45754585.
 - [16] L. Verlet, Phys. Rev., 159(1) (1967) 98-103
 - [17] S. Plimpton, Jour. Comp. Phys., 117 (1995) 1-19
 - [18] M.P.Allen, D. J. Tidesley, Computer Simulations of Liquids. Clarendon, Oxford, 1987.
 - [19] S. Erkoc, Phys. Rep. 278 (1997) 80-105
 - [20] J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. 109 (1924) 584-597.
 - [21] P. M. Morse, Phys. Rev. 34 (1929) 57-64.
 - [22] M. Born, J. E. Mayer, Z. Phys. 75 (1932) 1-18.
 - [23] D. Raabe, Comp. Mat. Sci., Wiley-VCH, New York, 1998.
 - [24] M. Finnis, Interatomic Force in Condensed Matter, Oxford, 2003.

-
- [25] A. E. Carlsson, C. D. Gelatt, H. Ehrenreich, *Philos. Mag. A* **41** (1980) 241-250.
- [26] N. X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1193-1195.
- [27] P.-O. Löwdin, Some aspects on the development of the theory of reduced density matrices and the representability problem, in: R. Erdahl, V.H. Smith (Eds.), *Density Matrices and Density Functionals*, D. Reidel, Dordrecht, 1987, pp. 2149.
- [28] A. Carlsson, C. Gelatt, and H. Ehrenreich, *Phil. Mag. A* **41** (1980).
- [29] B. Friedman, *Principles and Techniques of Applied Mathematics* (Wiley, New York, 1956).
- [30] N.-X. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1193 (1990).
- [31] G. H. Hardy and E. M. Wright, *An Introduction to the Theory of Numbers* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1979), 5th ed.
- [32] R. A. Dean, *Elements of Abstract Algebra* (John Wiley, New York, 1966).
- [33] Chen Nan-xian, Chen Zhao-dou, and Wei Yu-chuan *Phys. Rev. E* **55**, R5 (1997).
- [34] *Uranium 2011: Resources, Production and Demand*. OECD, NEA, IAEA (2012).
- [35] R.S. Rao, B. K. Godwal, S. K. Sikka, *Phys. Rev. B* **46**, 5780 (1992).
- [36] B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 280 (1995).

-
- [37] J. Bouchet, F. Jollet, G. Zrah, *Phys. Rev. B* **74**, 134304 (2006).
- [38] Cui-E Hu, Zhao-Yi Zeng, Lin Zhang, Xiang-Rong Chen, Ling-Cang Cai, *Solid State Communications* **150**, 393 (2010).
- [39] Ken Kurosaki, Jun Adachi, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, *J. Nucl. Mat.* **344**, 45-49 (2005).
- [40] Jun Adachi, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, *J. of Alloys and Compounds* **394**, 312-316 (2005).
- [41] Kan Hachiya, Yasuhiko Ito, *Physica B* **262**, 233-239 (1999).
- [42] N. Singh and S. P. Singh. *Phys. Rev. B* **42**, 1652 (1990).
- [43] J. K. Baria and A. R. Jani, *Pramana, J. Phys.* **60**, 1235 (2003).
- [44] Kevin T. Moore, Gerrit van der Laan. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 235 (2009).
- [45] N. X. Chen, Z. D. Chen, and Y. C. Wei, *Phys. Rev. E* **55**, R5 (1997).
- [46] N. X. Chen, X. J. Ge, W. Q. Zhang, and F. W. Zhu, *Phys. Rev. B* **57**, 14203 (1998).
- [47] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **37**, 790 (1988).
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [49] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [50] F. Ercolessi, M. Parrinello and E. Tosatti, *Philos. Mag. A* **58**, 213 (1988).

-
- [51] P. E. Armstrong, O. N. Carlson, and J. F. Smith, *J. Appl. Phys.* **30**, 36 (1959).
- [52] J. D. Greiner, D. T. Peterson, and J. F. Smith, *Journal of Applied Physics*. **48**, 335 (1997).
- [53] Y. K. Vohra, W. B. Holzapfel, *High Press. Res.* **11**, 223 (1993).
- [54] D. S. Evans and G. V. Raynor, *J. Nucl. Mater.* **3**, 281 (1959).
- [55] G. Bellussi, U. Benedict and W. B. Holzapfel. *Less-Common Met.* **78**, 147 1981.
- [56] A. C. Lawson et al, Melting of the light actinides, *Philosophical Magazine B*, **80**, 53 (2000).
- [57] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson and J. M. Wills , *Phys. Rev. B* **52**, 13169 (1995).
- [58] P. Söderlind, O. Eriksson, J. M. Wills, and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **48**, 9306 (1993).
- [59] J. Bouchet and R. C. Albers, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 215402 (2011).
- [60] S. Gupta, K. D. Joshi and S. Banerjee, *Met. And Mat. Transactions* **39A**, 1593 (2008).
- [61] J. K. Baria and A. R. Jani, *Physica B*, **405**, 2065 (2010).
- [62] M. Griifel and R. E. Skochdopole, *Journal of the American Chemical Society*, **75**, 5250 (1953).

-
- [63] J. M. Konings and Ondrej Bene, J. Phys. Chem. Ref. Data, **39**, 043102-1 (2010).
- [64] Jin-ichi Nakamura, Yoichi Takahashi, Shin-ichiro Izumi and Masayoshi Kanno, J. Nucl. Mat., **88**, 64 (1980).
- [65] F. L. Oetting and D. T. Peterson, Journal of the Less-Common Metals, **128**, 231 (1987).
- [66] D. C. Wallace, Phys. Rev. B, **120**, 84 (1960).
- [67] K. Ghandehari and Y. K. Vohra, Scripta Met. et Mat., **27**, 195 (1992).
- [68] Li Li and Ti Wang, Phys. Rev. B, **63**, 245108 (2001).
- [69] K. D. Joshi, S. C. Gupta and S. Banerjee, Phil. Mag., **88**, 3145 (2008).
- [70] C. S. Barret, M. H. Mueller, and R. L. Hitterman, Phys. Rev. **129**, 625 (1963).
- [71] P. Söderlind, L. Nordström, Lou Yongming, and B. Johansson, Phys. Rev. B **42**, 4544, (1990).
- [72] Slater. Introduction to chemical physics (1939)
- [73] T. H. K. Barron, Philos. Mag. **46**, 720 (1955)
- [74] T. Das, S. Deb, A. Mookerjee. Phys. B **367**, 6 (2005).
- [75] H. J. Matzke. *Science of advanced LMFBR Fuels*. North Holland; Amsterdam (1986)
- [76] Y. Lu, D. Li, B. Wang, R. Li, P. Zhang, J. Nucl. Mater. **408** (2011) 136.
- [77] P. Modak, A.K. Verma, Phys. Rev. B **84** (2011) 024108.

-
- [78] S. Aydin, A. Tatar, Y.O. Ciftci, *J. Nucl. Mater.* 429 (2012) 55.
- [79] .S. Lim, G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 137.
- [80] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Nucl. Mater.* 353 (2006) 19.
- [81] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovskii, *Technol. Phys. Lett.* 33 (2007) 128.
- [82] P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [83] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [84] N. Richard, S. Bernard, F. Jollet and M. Torrent, *Phys. Rev. B* 66, 235112 (2002)
- [85] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- [86] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [87] M. Methfessel, A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616.
- [88] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 515 (2001).
- [89] H. Kleykamp, Thorium carbides, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Eighth ed., vol. C6, Springer, Berlin, 1992. Thorium supplement
- [90] L. Gerward, J.S. Olsen, U. Benedict, J.P. Iti, J.C. Spirlet, *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 308.
- [91] R. Benz, A. Naoumidis, Thorium, compounds with nitrogen, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Eighth ed., vol. C3, Springer, Berlin, 1987. Thorium supplement.

-
- [92] L. Gerward, J.S. Olsen, U. Benedict, H. Luo, *J. Less-Common Met.* 161 (1990) L11.
- [93] J.C. Matthews, N. Morton, *Brit. J. Appl. Phys.* 15 (1964) 963.
- [94] . Danan, *J. Nucl. Mater.* 57 (1975) 280.
- [95] P.E. Blchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [96] F.A. Wedgwood, *J. Phys. C* 7 (1974) 3203.
- [97] R.S. Street, T.N. Watesr, *At. Energy Res. Etab. (Gt. Brit.)* M-1115 (1962).
- [98] T. Satow, *J. Nucl. Mater.* 21 (1967) 343.
- [99] E.F. Kryuchkov, M.S. Kushnarev, V.B. Glebov, V.A. Apse, A.N. Shmelev, *Prog. Nucl. Energy*, 50 (2008), 643646
- [100] Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), May 2009, <http://www.rertr.anl.gov/>.
- [101] J.J. Burke, D.A. Colling, A.E. Gorum, J. Greenspan (Eds.), *Physical Metallurgy of Uranium alloys Proceedings of the Third Army Materials Technology Conference*, Brook Hill Publishing Company, 1976.
- [102] G.L. Hofman, L.C. Wallers, in: B.R.T. Frost (Ed.), *Materials Science Technology, Nuclear Materials*, vol. 10A, VCH, New York, 1994.
- [103] A. E. Dwight, *J. Nucl. Mater.* 2 81 (1960).
- [104] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

- [105] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [106] S. Cottenier, “*Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*”, (2004).
[http : //www.wien2k.at/reg_user/textbooks/DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/DFT_and_LAPW-2_cottenier.pdf)
- [107] P. Blöchl, Peter E. and Jepsen, O. and Andersen, O. K. ochl, O. Jepsen, O. Andersen, “*Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations*”, Phys. Rev. B, 49, 23, 16223-16233, (1994).
- [108] A.H. Reshak, M. Jamal, DFT calculation for elastic constants of orthorhombic structure within WIEN2K code: A new package (ortho-elastic), (2012), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.107>
- [109] A. Otero-de-la-Roza, Victor Luña. Comput. Phys. Commun. 182 1708-1720 (2011).
- [110] A. Otero-de-la-Roza, David Abbasi-Pérez, Victor Luña. Comput. Phys. Commun. 182 2232-2248 (2011).
- [111] F.A. Rough, A.A. Bauer, Constitution of Uranium and Thorium Alloys, BMI-1300, June 2, 1958.
- [112] H. Okamoto, in: T.B. Massalski (Ed.), Binary Alloys Phase Diagrams, vol. 3, second ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, p. 2682.
- [113] E.K. Halteman. Acta Cryst., 10 (1957), pp. 166169
- [114] D.E. Burkes, C.A. Papesch, A.P. Maddison, T. Hartmann, F.J. Rice. J. Nucl. Mater., 403 (2010), 160

-
- [115] Phys. Stat. Sol. (b) 181 (1994) 81.
- [116] Phys. Rev. B 2 (1970) 3952.
- [117] J. Slater. Introduction to Chemical Physics. Mc Graw-Hill. 1939.
- [118] T.R.G. Kutty, S. Dash, J. Banerjee, S. Kaity, A. Kumar and C. B. Basak. J. Nucl. Mater. 420 (2012) 193.
- [119] A. Landa, P. Sderlind, P.E.A. Turchi, J. Nucl. Mater. 414 (2011) 132.
- [120] H. Okamoto, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 33, 497 (2012)
- [121] Tucker, C. W., Jr., "The Crystal Structure of the γ Phase of Uranium," ACTA CRYST., 4, no. 5 (1951), 425-31.
- [122] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823 (1954)
- [123] W. Koster, H. Franz, Metall Rev, 6, 1 (1961)
- [124] D. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [125] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech 9 (1929) 55.
- [126] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65 (1952) 349.
- [127] Petit, L.; Svane, A.; Szotek, Z.; Temmerman, W. M.; Stocks, G. M. Phys. Rev.; 2010, 81B, 045108112.
- [128] Petit, L.; Svane, A.; Szotek, Z.; Temmerman, W. M.; Stocks, G. M. Mater. Sci. 2009, arXiv:0908.1806v1 (cond-mat.str-el).
- [129] Andersson, D. A.; Lezama, J.; Uberuaga, B. P.; Deo, C.; Conradson, S. D. Phys. Rev. 2009, 79B, 024110.
- [130] Govers K and Verwerft M 2013 J. Nucl. Mater. 438 13443

-
- [131] Grimes R W and Catlow C R A 1991 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 335 60934
- [132] Busker G, Chroncos A, Grimes R W and Chen I W 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* 82 15539
- [133] Arima T, Yamasaki S, Inagaki Y and Idemitsu K 2005 *J. Alloys Compounds* 400 4350
- [134] Walker J R and Catlow C R A 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14 97983
- [135] Yakub E, Ronchi C and Staicu D 2009 *J. Nucl. Mater.* 389 11926
- [136] Basak C B, Sengupta A K and Kamath H S 2003 *J. Alloys Compounds* 360 2106
- [137] Morelon N D, Ghaleb D, Delaye J M and Van Brutzel L 2003 *Phil. Mag.* 83 153355
- [138] Read M S D and Jackson R A 2010 *J. Nucl. Mater.* 406 293303
- [139] Tiwary P, van de Walle A and Grnbech-Jensen N 2009 *Phys. Rev. B* 80 174302
- [140] Tiwary P, van de Walle A, Jeon B and Grnbech-Jensen N 2011 *Phys. Rev. B* 83 094104
- [141] Govers K, Lemehov S, Hou M and Verwerft M 2007 *J. Nucl. Mater.* 366 16177
- [142] Govers K, Lemehov S, Hou M and Verwerft M 2008 *J. Nucl. Mater.* 376 6677

-
- [143] Dick B G and Overhauser A W 1958 Phys. Rev. 112 90103
- [144] Mitchell P J and Fincham D 1993 J. Phys.: Condens. Matter 5 10318
- [145] Lindan P J D and Gillan M J 1993 J. Phys.: Condens. Matter 5 101930
- [146] Plimpton S 1995 J. Comput. Phys. 117 119
- [147] M. W. D. Cooper, M. J. D. Rushton and R. W. Grimes. J. Phys. Cond. Matter 26 105401 (2014)
- [148] Ewald P P 1921 Ann. Phys. 64 253
- [149] Hockney R W and Eastwood J W 1988 Computer Simulation Using Particles (Bristol, Taylor & Francis)
- [150] Yakub E, Ronchi C and Staicu D 2009 J. Nucl. Mater. 389 11926
- [151] Yamashita T, Nitani N, Tsuji T and Inagaki H 1997 J. Nucl. Mater. 245 728
- [152] J. K. Fink. J. Nucl. Mater. 279 118 (2000)
- [153] J. J. Carbajo. J. Nucl. Mater. 299 181196 (2000)
- [154] Bakker K, Cordfunke EHP, Konings RJM, Schram RPC. J Nucl Mater 250 112 (1997)
- [155] Southard, J. C. J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 3142
- [156] Hoch, M.; Johnson, H. J. Phys. Chem. 1961, 65, 1184.
- [157] Fischer, D. F.; Fink, J. K.; Leibowitz, L. J. Nucl. Mater. 1981, 102, 220222.

-
- [158] IAEA-TECDOC 1496 (2006) Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. International Atomic Energy Agency, Vienna
- [159] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, P. Keblinski, Phys. Rev. B, 65 (2002) 144306
- [160] D. Frenkel, B. Smith, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press 2 ed. 2002
- [161] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
- [162] Besco, D. G. Computer Simulation of Point Defect Annealing in Metals; USA-AEC Report GEMP-644; Oct 1967.
- [163] Doran, D. G. Bull. Am. Phys. Soc. 1970, 15(3), 359.
- [164] J.R. Beeler, Jr., Phys. Rev. 150, 470 (1966).
- [165] D.G. Doran, Radiat. Eff. 2, 249 (1970).
- [166] J.-M. Lanore, Rad. Eff. 22 153 (1974).
- [167] H.L. Heinisch, D.G. Doran, and D.M. Schwartz, ASTM Special Technical Publication 725, 191 (1981).
- [168] Young, W. M.; Elcock, E. Proc. Phys. Soc. 1996, 89, 735
- [169] Eyring, H. J. Chem. Phys. 1935, 3, 107-115.
- [170] H.L. Heinisch, J. Nucl. Mater. 117 46 (1983).
- [171] R. Gordon, J. Chem. Phys. 48, 1408 (1968).

-
- [172] F.F. Abraham and G.W. White, *J. Appl. Phys.* 41, 1841 (1970).
- [173] C.S. Kohli and M.B. Ives, *J. Crystal Growth* 16, 123 (1972).
- [174] S.R. Goodman, S.S. Brenner, J.R. Low, *Metall. Trans.*, 4 2371 (1973)
- [175] G.M. Worrall, J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith (Ed.), *J. Nucl. Mater.*, 148 107 (1987).
- [176] F. Maury, N. Lorenzelli, C.-H. de Novion, P. Lagarde, *Scripta metall. mater.*, 25 1839 (1991).
- [177] P.J. Othens, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith, *Phil. Mag. A*, 70 1 (1994).
- [178] G.H. Gilmer, *J. Crystal Growth* 35, 15 (1976).
- [179] M. Bowker and D.A. King, *Surf. Sci.* 71, 583 (1978).
- [180] D.A. Reed and G. Ehrlich, *Surf. Sci.* 105, 603 (1981).
- [181] P.A. Rikvold, *Phys. Rev. A* 26, 647 (1982).
- [182] E.S. Hood, B.H. Toby, and W.H. Weinberg, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2437 (1985).
- [183] S.V. Ghaisas and A. Madhukar, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3, 540 (1985).
- [184] A.F. Voter, *Phys. Rev. B* 34, 6819 (1986).
- [185] A.B. Bortz, M.H. Kalos, and J.L. Lebowitz, *J. Comp. Phys.* 17, 10 (1975).
- [186] K. Binder, in *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer Topics in Current Physics, Vol. 7) edited by K. Binder (Springer, Berlin 1979) p. 1.

-
- [187] K. Binder and M.H. Kalos, in Monte Carlo Methods in Statistical Physics (Springer Topics in Current Physics, Vol. 7) edited by K Binder (Springer, Berlin 1979) p. 225.
- [188] S. Schmauder, P. Binkele, Comp. Mater. Sci., 24 42 (2002).
- [189] J. W. Christian *The theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press, Oxford (1975).
- [190] L. S. Servi, D. Turnbull, Acta Metall. 14, 161 (1966).
- [191] A. F. Moöbius, Über eine besondere art von umkehrung der reihen, Journal fur die Reine und Angewandte Mathematik 9, ed. by A. L. Crelle, 105 (1832).