

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

Estudio mediante dinámica molecular del efecto de la radiación e isótopos de H en diamante para su aplicación en fusión

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

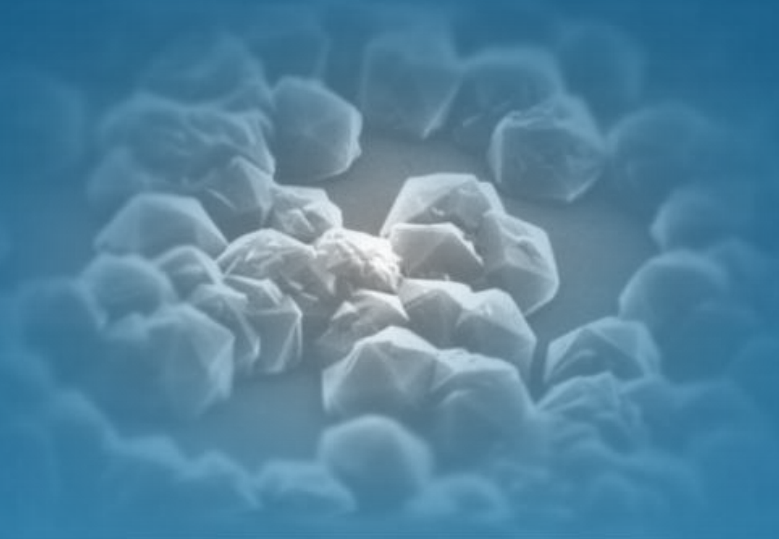
Diego Delgado Bueno

Director

Rafael-Alberto Vila

Madrid, 2016

Estudio mediante Dinámica Molecular del efecto de la radiación e isótopos de H en diamante para su aplicación en Fusión.



Memoria para optar al grado de doctor

presentada por

Diego Delgado Bueno

director

Dr Rafael-Alberto Vila Vázquez

Octubre 2015



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
M A D R I D



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**Estudio mediante Dinámica Molecular
del efecto de la radiación e isótopos de
H en diamante para su aplicación en
Fusión.**

TESIS DOCTORAL

realizada por

Diego Delgado Bueno

Director: Dr. Rafael-Alberto Vila

Madrid, 2015

CIEMAT

Agradecimientos

Todavía recuerdo el día que empecé la redacción de esta tesis, fue unas Navidades, hacía frío y yo lleno de ilusión y empuje difícilmente acertaba a garabatear las primeras líneas; apenas pude avanzar aquella semana y tuvo que pasar un tiempo hasta que retomara el punto y seguido con que concluían los tres o cuatro folios mal redactados que surgieron aquellos días. Esta tesis, como tantas otras, ha consumido muchas horas muertas, de varios veranos e inviernos y ha habido que sentarse con ella innumerables fines de semana. Para mí ha supuesto un esfuerzo brutal, una empresa larga y desproporcionada donde me he dado de bruces con todas las miserias del sistema. Una maquinaria lenta y mal engrasada. Como buen inadaptado, tuve que seguir por libre y con el apoyo de unos pocos a los que estoy agradecido. Empecé la redacción en Madrid y Salamanca, escribí el grueso parte en Toledo y especialmente en Sigüenza, Tarancón y el Burgo de Osma. Desde entonces y hasta la fecha, hablando en años, todo a sido recortar flecos y pulir detalles. Uno de esos veranos que mencionaba, con un sólo brazo útil y una costilla tocada, redacté lo que serían los agradecimientos; que no pude casi concluir hasta varias semanas en adelante, tras ser parte y testigo de una sucesión lamentable de acontecimientos familiares.

Esto explica porqué dedico este trabajo especialmente a Carmen, mi madre, a la que tanto debo y a su hermana Carolina que tuvo que librar su particular batalla, por extensión también al resto de mi peculiar familia.

Soy enemigo acérrimo del protocolo, pero no de la física y tenía el empeño de acabar esta tarea, por ello estoy en deuda con mi director, Rafa, por mantenerme abierta la puerta y darme la oportunidad de acabar esta tesis. Y en general, sin entrar en enumeraciones, con todo el grupo de materiales del CIEMAT, por su cercanía, como me demuestran cada vez que aparezco por sus instalaciones.

Incluiré aquí a la larga lista de amigos y compañeros que debieran, acaso, poblar estas líneas, por una parte a mis compañeros de facultad, de todo pelaje, por aquellos años buenos; por otra a mis amigos, no a

todos, de piragüismo, de toda edad y condición, por esa afición bonita e inútil, avisarles que pronto se llevarán una sorpresa. Y como no, a todos aquellos compañeros y amigos que he tenido el placer de conocer en el curioso mundillo de la educación, por todo lo que he aprendido y me han enseñado.

Ya estaba prácticamente concluido el trabajo y estas líneas, aquella calurosa mañana, de levante y noche mal dormida, en la que, con dificultad intentaba organizar éste último párrafo que, por fin ahora, tres años y pico adelante concluyo, espero definitivamente.

Cádiz, 11 de Agosto del 2011

Salamanca, 18 de Septiembre del 2014

Resumen.

Las recientes mejoras en la síntesis de Diamante artificial han logrado cristales de mayor tamaño, propiedades optimizadas y en muchos casos superiores a sus variantes naturales. Con ello, los cristales sintéticos de Diamante, pasan a ser una alternativa seria en aplicaciones de Fusión Nuclear.

Algunas de las propiedades deseables para dichas aplicaciones son especialmente notables en Diamante, entre otras su conductividad térmica o su amplio rango de transparencia electromagnética. Sin embargo, el conocimiento acumulado acerca de su comportamiento bajo radiación, o más concretamente bajo las condiciones radiativas de Fusión, es todavía limitado. En aplicaciones de Fusión nuclear, es imprescindible conocer el efecto de la radiación neutrónica y la interacción del material con Hidrógeno, sus isótopos y otros elementos ligeros propios de los plasmas de Fusión.

No nos consta una bibliografía extensa acerca del daño por radiación en Diamante, existen estudios poco concluyentes acerca de la energía umbral de desplazamiento, se ha estudiado la grafitización o amorfización y tópicos tales como la implantación o el daño por bombardeo electrónico, iónico o gamma, pero no se han encontrado trabajos previos a esta tesis en cascadas de desplazamientos ¹ y, como veremos, apenas unos pocos trabajos utilizan la técnica de la Dinámica Molecular en estudios de daño por radiación en este material.

La interacción del Hidrógeno en la red de Diamante sí ha sido extensamente estudiada, se conocen multitud de líneas de absorción relacionadas con su presencia, se ha estudiado su difusión mediante técnicas experimentales y existen descripciones atomísticas de los sitios de equilibrio en la red de Diamante, aislado o formando parte de agregados.

La presente tesis se dedica al estudio numérico de este material. Bajo el marco general de su aplicación a Fusión Nuclear, se han completado estudios de energía umbral de desplazamiento, empleando un potencial interatómico específico de Diamante y una técnica de recuento de

¹Ha aparecido un primer estudio en este tópico semanas antes del depósito de esta tesis [1]

datos avanzada, de cascadas de desplazamientos así como de interacción del Hidrógeno e isótopos con la red de Diamante, su agregación e interacción con vacantes, aportando datos novedosos al compendio de resultados existentes. La estructura del trabajo que se encuentra a continuación es la que sigue:

- **Capítulo 1:** donde se introducen algunos conceptos de Fusión Nuclear y las dificultades tecnológicas que acarrea.
- **Capítulo 2:** se discuten los retos tecnológicos que encuentra la ciencia de materiales en su aplicación a Fusión.
- **Capítulo 3:** dedicado a presentar el origen del daño por radiación y en concreto las cascadas de desplazamiento en materiales aislantes, así como el efecto de dicho daño sobre las propiedades macroscópicas de éstos.
- **Capítulo 4:** se revisan conceptos generales para el Diamante, el conocimiento acumulado acerca del daño estructural, impurezas y propiedades macroscópicas de interés en este material, bajo el prisma del daño por radiación y su aplicación a Fusión.
- **Capítulo 5:** será una revisión detallada de la técnica de la Dinámica Molecular, incluyendo los potenciales específicos para el Carbono, el seleccionado en la presente tesis y por último el paquete de software empleado en los cálculos.
- **Capítulo 6:** este capítulo presenta la primera serie de resultados, se describen las configuraciones de equilibrio halladas, sus energías relativas y se caracterizan vibracionalmente incluyendo el desplazamiento isotópico con isótopos del Hidrógeno en dos de los sitios y del Carbono en el restante. El capítulo concluye analizando agregados de dos y tres hidrógenos aislados así como la agregación de hasta cuatro Hidrógenos en torno a una vacante de Carbono. Todo el conjunto de sitios calculados es caracterizado energéticamente a partir de los resultados de Dinámica Molecular, extrayendo conclusiones de interés.
- **Capítulo 7:** en este caso un capítulo dedicado a analizar en detalle la migración local del Hidrógeno aislado en Diamante, en torno a seis sitios de equilibrio simétricamente equivalentes. El estudio comprende la dinámica de activación térmica. Dado

que los datos no se ajustan con precisión a una regla simple de Arrhenius, se recurre a un modelo más general, en concreto el formalismo de Kramers, para explicar la dinámica. Finalmente se presenta un gráfico de tiempo de escape o de primer paso.

- **Capítulo 8:** primero de los capítulos centrados en el daño por radiación. Se completa un estudio que pretende ser estadísticamente robusto de la energía umbral de desplazamiento, tanto en direcciones cristalográficas exactas como intermedias. Los resultados parecen ser bastante coherentes y adicionalmente se completa un análisis de los estados de daño generados observando algunas de las configuraciones autoinstersticiales ya descritas en Diamante y otras no identificadas.
- **Capítulo 9:** último de los capítulos de resultados, será un estudio numérico de cascadas de desplazamientos en Diamante, bajo la perspectiva de trabajar con un material covalente y en un rango de energías razonable. Se presentan las principales magnitudes relativas a estos eventos. La práctica ausencia de trabajos análogos al nuestro dificulta una comparación más completa de resultados, que tendrá que esperar a la aparición de más autores en el tópico.
- **Capítulo 10:** donde se detallan los principales logros y conclusiones que pueden extraerse de esta tesis.
- **ApéndiceA:** donde se presenta un cálculo de osciladores armónicos que busca apoyar las conclusiones del capítulo 6 acerca del desplazamiento isotópico de las líneas vibracionales del Hidrógeno en la tercera de sus configuraciones aisladas.
- **ApéndiceB:** se lleva a este apéndice el grueso de la deducción tanto de la relación de Einstein para la difusión como del modelo de Kramers, ambos empleados en el capítulo 7.

Summary.

The recent improvement in synthetic Diamond production has achieved higher size crystals, with optimized properties and in many cases better than their natural counterparts. With that, the synthetic Diamond crystals become a serious alternative in Nuclear Fusion applications.

Some of the desirable properties in that applications are quite relevant in Diamond, among others their thermal conductivity and their wide range of electromagnetic transparency. However, the accumulated knowledge about Diamond radiation damage or specially under Fusion radiation conditions is still limited. In nuclear Fusion applications, is essential to know the effect of neutron radiation and interaction of Diamond with Hydrogen, isotopes and other own light elements of Fusion plasmas.

We have no extensive literature on radiation damage in Diamond, studies are inconclusive. Displacement threshold energy, has been studied, as well as grafitization or amorphization and topics such as implantation or induced damage by electron, gamma or ion bombardment. But we have not found prior to this thesis works in displacement cascades ² and, as we shall see, only a few studies use the technique of molecular dynamics in studies of radiation damage in this material.

Hydrogen interaction in Diamond lattice has been extensively studied, many absorption lines related with their presence have been stabilized. Hydrogen diffusion has been experimentally studied and there are atomistic descriptions of both isolated equilibrium sites and as a part of clusters.

The present thesis is devoted to the numerical study of this material. Under the general frame of nuclear Fusion applications, we have completed studies of threshold displacement energies with the use of a specific interatomic potential for Diamond and an advanced recurrent strategy; displacement cascades as well as Hydrogen and isotopes interaction in Diamond lattice, both as isolated impurity and in in-

²A first study in this topic has appeared only weeks prior to the deposition of this thesis [1].

teraction with other interstitials and vacancies. The structure of the work being done then is as follows:

- **Chapter 1:** where some concepts about nuclear Fusion and technology difficulties are introduced.
- **Chapter 2:** the technological challenges of Fusion materials science are discussed.
- **Chapter 3:** introduces the origin of radiation damage and displacement cascades in particular, specifically in insulator materials, as well as their effect over the macroscopic properties.
- **Chapter 4:** general concepts concerning Diamond are revised. The accumulated knowledge related with structural damage, impurities and macroscopic properties of interest, all of them from the perspective of radiation damage and application to Fusion.
- **Chapter 5:** a detailed revision of Molecular Dynamics technique, including the specific potentials for Carbon, the selected in this thesis and finally the software package used in the calculations
- **Chapter 6:** a first series of results is presented in this chapter. Equilibrium configurations are described, relative energies and vibrational characterization including isotopic displacement with Hydrogen and Carbon, depending on the site, are obtained. Clusters of interstitial Hydrogens and their interactions with vacancies complete the study. All the set of configurations is energetically characterized from Molecular Dynamics calculations, extracting interesting conclusions.
- **Chapter 7:** in this case a chapter devoted to analyze the local migration of isolated Hydrogen in Diamond around six symmetrically equivalent sites. The study comprises the thermal activation dynamics. Considering that the data does not adjust to a simple Arrhenius law with precision, we resort to a more general model to explain the dynamics, the Kramers formalism. A graph of first passage time is also presented.
- **Chapter 8:** a complete statistically coherent study of threshold displacement energies in Diamond is completed. Both crystallographic and intermediate directions are selected and the data are

averaged to obtained quite coherent displacement energies. Additionally an analysis of primary damage states shows both some of the previous autointerstitial configurations described yet and others not identified.

- **Chapter 9:** the last chapter of results, a numerical study of displacement cascades in Diamond, under the perspective of working with a pure covalent material and in a reasonable energy range. The main magnitudes regarding cascades are presented and discussed. The virtual absence of previous similar works to our difficult a more complete comparison of results.
- **Chapter 10:** where the main achievements and conclusions to be drawn from this thesis are detailed.
- **Appendix A:** where a harmonic oscillators model is developed to support the conclusions of chapter 5, in particular the isotopic displacement of vibrational lines for Hydrogen, in the third of the isolated configurations.
- **Appendix B:** presents the bulk of the deduction both the Einstein diffusion relationship and the Kramers model. Both used in chapter 6

Índice general

I	Introducción.	1
1.	Fundamentos físicos y tecnológicos de la fusión nuclear.	3
1.1.	Introducción.	3
1.2.	La fusión nuclear civil.	5
1.2.1.	La fusión por confinamiento magnético.	6
1.2.2.	Fusión por confinamiento inercial.	9
1.3.	Conceptos de la física de fusión.	12
1.3.1.	Balance energético.	13
1.3.2.	Sistemas de calentamiento.	15
1.3.3.	Sistemas de diagnóstico.	18
1.3.4.	Interacción plasma-pared, divertor.	18
2.	Ciencia y tecnología de materiales para fusión.	21
2.1.	La problemática actual en la tecnología de materiales para fusión.	21
2.1.1.	Recursos numéricos: La simulación multiescala.	26
2.2.	Revisión de los materiales actuales para las partes más relevantes de un reactor.	27
2.2.1.	Materiales estructurales.	28
2.2.2.	Materiales de primera pared y divertor.	29
2.2.3.	Materiales funcionales.	29
3.	El daño por radiación en materiales aislantes.	35
3.1.	Fenomenología del daño por radiación en materiales aislantes. . .	35
3.1.1.	Desplazamientos atómicos.	35
3.1.2.	Transmutación.	37
3.1.3.	Activación.	38
3.2.	Efectos de la radiación en las propiedades macroscópicas de los materiales.	40
3.2.1.	Propiedades mecánicas y estructurales.	40

3.2.2.	Propiedades térmicas.	44
3.2.3.	Propiedades dieléctricas.	46
4.	Revisión del conocimiento actual acerca del daño por radiación en diamante.	51
4.1.	Conceptos generales sobre el diamante.	51
4.2.	Daño estructural en Diamante.	62
4.2.1.	Defectos puntuales.	62
4.2.2.	Defectos extensos.	64
4.2.3.	Cambios de Fase: Grafitización y Amorfización.	64
4.2.4.	Impurezas y difusión.	66
4.3.	Efectos macroscópicos de interés en fusión.	73
4.3.1.	Conductividad térmica.	73
4.3.2.	Transmitancia electromagnética.	76
4.3.3.	Transmitancia óptica e IR.	76
5.	La Dinámica Molecular.	79
5.1.	Introducción.	79
5.2.	Formalismo de la Dinámica Molecular.	82
5.2.1.	El algoritmo de integración.	83
5.2.2.	El paso de tiempo.	85
5.2.3.	Caja de simulación y condiciones de contorno.	86
5.2.4.	Magnitudes termodinámicas.	87
5.3.	El potencial interatómico.	91
5.3.1.	Términos repulsivo y atractivo.	95
5.3.2.	Término de enlace.	97
5.3.3.	Términos de largo alcance.	100
5.4.	El potencial universal de corto alcance (ZBL).	103
5.5.	El código LAMMPS.	107
5.5.1.	Test de paralelización en LAMMPS.	109
II	Hidrógeno intersticial en Diamante.	113
6.	Hidrógeno e isótopos, sitios de equilibrio y características vibracionales: Revisión y resultados.	115
6.1.	Introducción.	115
6.2.	Revisión bibliográfica.	117
6.3.	Consideraciones teóricas.	122

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	XIII
6.3.1. Solubilidad del Hidrógeno en Diamante:	122
6.3.2. Densidad de estados vibracionales:	124
6.4. Método computacional.	128
6.5. Resultados y discusión.	130
6.5.1. Sitios de equilibrio.	130
6.5.2. Caracterización vibracional.	134
6.5.3. Agregados de Hidrógeno.	143
6.5.4. Agregados de Hidrógeno y vacantes.	146
7. Dinámica local del Hidrógeno BC.	155
7.1. Introducción.	155
7.2. Revisión bibliográfica.	157
7.3. Fundamentos teóricos.	160
7.3.1. Relación de Einstein para la difusión:	161
7.3.2. Modelo de Kramers:	162
7.4. Método computacional.	163
7.5. Resultados y discusión.	164
7.5.1. Funciones de densidad de presencia:	164
7.5.2. Activación del escape térmico:	164
7.5.3. Función de distribución de primer paso:	170
 III Daño por radiación en Diamante.	 173
8. Cálculo de la energía umbral de desplazamiento.	175
8.1. Introducción.	175
8.2. Revisión de los resultados previos en Diamante.	177
8.2.1. Experimentales.	177
8.2.2. Numéricos.	178
8.3. Naturaleza estadística de la magnitud.	180
8.4. Método computacional.	182
8.5. Resultados y discusión.	184
8.5.1. Curvas de probabilidad de desplazamiento.	184
8.5.2. Estimación de la energía mínima de desplazamiento.	187
8.5.3. Análisis de los desplazamientos.	190
 9. Cascadas de desplazamientos. Magnitudes básicas	 199
9.1. Introducción.	199
9.2. Revisión bibliográfica:	200

9.3. Fundamentos teóricos.	205
9.3.1. Deposición de energía neutrónica.	205
9.3.2. Modelo de Kichin-Pease modificado.	205
9.3.3. Modelo LSS.	207
9.3.4. La función de daño.	210
9.3.5. Cálculo de los desplazamientos por átomo.	210
9.4. Método computacional.	211
9.5. Resultados y discusión.	213
9.5.1. Pico térmico.	214
9.5.2. Pares de Frenkel.	215
9.5.3. Volumen de la cascada y rango del PKA.	218
9.5.4. Agregados de defectos puntuales.	220
9.5.5. Distribuciones cinéticas representativas.	223
9.5.6. Superposición de cascadas.	227
9.5.7. Discusión.	230
10. Logros y conclusiones	233
10.1. Logros.	233
10.2. Conclusiones.	234
Bibliografía	239
IV Apéndices.	255
A. Modelo Unidimensional sitio AB.	257
B. La relación de Einstein para la difusión y el modelo de Kramers.	263
B.1. Relación de Einstein para la difusión:	264
B.2. Modelo de Kramers:	266

Índice de figuras

1.1. Correlación gráfica de los datos históricos de emisiones de CO_2 e ingresos por persona frente a la esperanza de vida humana	4
1.2. Desarrollo sostenido de los avances en fusión frente al de micro-electrónica.	6
1.3. Geometría y elementos generales de un Tokamak.	7
1.4. Geometría y elementos generales de un Stellarator, en su configuración denominada Heliac.	8
1.5. Esquema del proceso de fusión por confinamiento inercial e imagen de la cámara de reacción del NIF.	11
1.6. Esquema de las aproximaciones tecnológicas denominadas <i>Magnetized Target Fusion</i>	11
1.7. Secciones eficaces de fusión para tres reacciones incluyendo la D-T.	14
1.8. Evolución histórica del producto triple frente a la temperatura central del plasma.	15
1.9. Fotografía de una ventana de Diamante similar a la seleccionada para el sistema de calentamiento electrón-ciclotrón de ITER.	17
2.1. Condiciones radiativas e iónicas en Fusión.	23
2.2. Comparación de flujos neutrónicos: fusión y fisión.	24
2.3. Simulación multiescala.	28
3.1. Tasa de dosis elementos puros	38
3.2. Corriente de 'leakage' observada en un material afectado por RIC, RIED y Degradación superficial en función del tiempo de irradiación	48
4.1. Esquema del tetraedro de Diamante	54
4.2. Estructura del Grafito	55
4.3. Señales Raman Diamante y Grafito	56
4.4. Diagrama básico de Politipos del Diamante.	57
4.5. Estructura cristalina del Diamante.	58

4.6. Movilidad electrónica en Diamante y otros semiconductores.	59
4.7. Transmitancia óptica de dos tipos de Diamante.	60
4.8. Transmitancia IR de dos tipos de Diamante.	60
4.9. Esquema test resistencia Diamante y otros materiales.	61
4.10. Energía de grafitización frente a la temperatura de la muestra en Diamante.	65
4.11. Pérdidas nucleares y electrónicas para Carbono implantado en Dia- mante, obtenidas mediante TRIM.	66
4.12. Energía de grafitización frente a densidad de energía inelástica de- positada en la muestra. Datos obtenidos mediante TRIM	67
4.13. Producción de isótopos en Diamante por transmutación, un año de irradiación (DEMO DCLL 3450 MW).	67
4.14. Esquema propuesto para la estructura de un <i>platelet</i> en Diamante, frente a la red sin perturbar.	69
4.15. Conductividad térmica de dos Diamantes IIa frente a la temperatura.	74
4.16. Permitividad Dieléctrica y tangente de pérdidas a 15 GHz frente a la temperatura para una muestra de Diamante. Datos extraídos de [2]	76
4.17. Transmitancia aproximada del Diamante (UV, Visible e IR)	77
5.1. Esquema que ilustra la implementación de las condiciones periódicas de contorno en 2D. Datos extraídos de [3]	88
5.2. Distribución de pares mediante DM en una muestra computacional de Diamante (64000 átomos).	90
5.3. Potencial interatómico en función de la distancia para tres valores de b_{ij}	96
5.4. Función de corte para el potencial interatómico.	96
5.5. Puntos de transición entre ZBL-Spline-AIREBO frente al término de entorno (b_{ij}), interacción C-C.	106
5.6. Puntos de transición entre ZBL-Spline-AIREBO frente al término de entorno (b_{ij}), interacción C-H.	106
5.7. Puntos de transición entre ZBL-Spline-AIREBO frente al término de entorno (b_{ij}), interacción H-H.	107
5.8. Se muestra el potencial compuesto ZBL- <i>Spline</i> -AIREBO en un caso representativo $b_{ij} = 0,85$ e interacción Carbono-Carbono.	108
5.9. Datos de rendimiento en paralelo de LAMMPS corriendo en FENIX.	111
5.10. Comparación del rendimiento de FENIX frente LINCE en condi- ciones equivalentes.	111

6.1. Esquema de los sitios BC, AB, T, C, H en una estructura de Diamante. Extraída de [4].	118
6.2. Estructura del sitio H_2^* (b), del H_{2ET} (c) frente a un doble tetraedro de Diamante (a). Extraída de [5].	121
6.3. Diferentes agregados de H en torno a una vacante. Datos Extraídos de [5].	122
6.4. Esquema de simulación para el recocido de las muestras computacionales.	129
6.5. Esquema donde se muestran los tres sitios de equilibrio encontrados; vistas frontal y cenital.	131
6.6. Densidad de estados vibracionales para el Diamante, comparación entre los potenciales AIREBO y Tersoff.	136
6.7. Densidad de estados vibracionales para el Diamante, mediante técnicas <i>ab-initio</i> . Extraído de [6].	137
6.8. Densidad de estados vibracionales (VDOS) para el sitio BC: Hidrógeno, Deuterio y Tritio.	138
6.9. Densidad de estados vibracionales (VDOS) para el sitio ET: Hidrógeno, Deuterio y Tritio	140
6.10. Densidad de estados vibracionales (VDOS), sitio AB, diferentes casos	142
6.11. Esquema de las 6 configuraciones encontradas si consideramos dos Hidrógenos aislados.	145
6.12. Esquema de las 3 configuraciones encontradas si consideramos tres Hidrógenos aislados.	146
6.13. Hidrógeno en torno a una vacante.	147
6.14. Agregación de dos Hidrógenos en torno a una vacante.	148
6.15. Agregación de tres Hidrógenos en torno a una vacante.	150
6.16. Agregación de cuatro Hidrógenos en torno a una vacante.	151
6.17. Esquema de las energías de equilibrio del Hidrógeno aislado y agregados en Diamante.	153
7.1. Vistas cenital y lateral para el sitio BC para el Hidrógeno en Diamante.	156
7.2. Función de distribución de densidad de presencia.	165
7.3. Representación de Arrhenius y doble ajuste lineal a los datos.	166
7.4. Valores estimados de viscosidad, en función de la temperatura.	167
7.5. razón $\frac{\tau}{\rho}$ frente a la temperatura.	169
7.6. Función de distribución de tiempos de residencia frente a la temperatura.	171

8.1. Árbol de eventos que presenta la distribución de ocurrencias de las posibles probabilidades observables frente al número de eventos simulados.	182
8.2. Curvas de probabilidad de desplazamiento para cuatro de las direcciones cristalográficas exactas simuladas.	185
8.3. Probabilidad de desplazamiento en el caso de las direcciones cristalográficas intermedias.	185
8.4. Probabilidad de desplazamiento estimada frente al número de eventos acumulados.	186
8.5. Rangos de desplazamiento (nm) frente a energía inicial del proyectil.	191
8.6. Distribuciones de energía de desplazamiento(eV), frente al rango alcanzado en las seis direcciones intermedias simuladas.	192
8.7. Distribución de energías de desplazamiento (eV) frente a estados de daño finales.	193
8.8. Defectos puntuales y estados de daño primario observados.	195
8.9. Distribuciones de energía de desplazamiento(eV), frente a los estados de daño primario simulados en las seis direcciones intermedias simuladas.	197
8.10. Rangos de desplazamiento (nm) frente a estados de daño observados.	197
8.11. Distribuciones de rango alcanzado por el PKA (nm), frente a los estados de daño primario simulados en las seis direcciones intermedias simuladas.	198
9.1. Esquema con la estructura básica de una cascada en metales.	201
9.2. Número de desplazamientos frente al tiempo para Silicio con dos potenciales diferentes, <i>Tersoff y Stillinger-Weber</i>	201
9.3. Se muestra el número de átomos con temperatura por encima del punto de fusión para los materiales analizados en el artículo.	202
9.4. Momento de aparición del pico térmico frente a la energía del PKA.	215
9.5. Número de pares de Frenkel frente a la energía del PKA.	216
9.6. Desplazamientos estables frente a energía del PKA, comparación entre Buchan et al [1] y esta tesis.	216
9.7. Número de pares de Frenkel, mediante SRIM y comparando con nuestros resultados de DM.	218
9.8. Evolución de los desplazamientos y átomos excitados frente al tiempo en un caso seleccionado.	219
9.9. Imágenes de algunas cascadas obtenidas mediante DM.	219
9.10. Volumen y rango de la cascada frente a la energía del PKA.	220

9.11. Distribución de tamaños de <i>cluster</i> de vacantes, frente a la energía del PKA.	221
9.12. Fracción de vacantes en <i>cluster</i> , frente a la energía del PKA. . . .	222
9.13. Diagrama de áreas de los agregados de vacantes frente al tiempo. . . .	224
9.14. Distribuciones de energía cinética frente al tiempo. En los primeros instantes de la cascada.	225
9.15. Fracción de energía cinética cedida por el PKA en la primera colisión.	226
9.16. Energía cinética del PKA (valores relativos) frente al tiempo. . . .	226
9.17. Desplazamientos frente a la acumulación de cascadas.	228
9.18. Distribucion de pares y angular bajo la superposición de cascadas. . . .	229
9.19. Instantáneas de la acumulación de daño bajo cascadas de 2KeV.	229
A.1. Representación del modelo de muelles implementado.	259
A.2. Peso relativo y desplazamiento isotópico para los dos primeros modos obtenidos en el sistema 1D.	261

Índice de tablas

2.1. Principales condiciones radiativas e iónicas en ambientes de Fusión y Fisión	22
2.2. Principales materiales de interés para aplicaciones ópticas.	30
4.1. Características de los tipos de enlace del carbono.	56
4.2. Datos de concentración de elementos de transmutación en Diamante. Condiciones de Fusión.	68
4.3. Esquema de las diferentes formas del Nitrógeno en Diamante.	70
5.1. Parámetros para los potenciales atractivo y repulsivo de la interacción Carbono-Carbono.	97
5.2. Parámetros para los potenciales atractivo y repulsivo de la interacción Hidrógeno-Hidrógeno.	97
5.3. Parámetros para los potenciales atractivo y repulsivo de la interacción Carbono-Hidrógeno.	97
6.1. Reacciones H.	152
6.2. Energías de equilibrio, respecto de la red diamante sin perturbar.	153
7.1. Datos de temperatura.	166
8.1. Descripción de las direcciones cristalográficas intermedias.	184
8.2. Resumen de las energías de desplazamiento estimadas (eV)	188
8.3. Defectos puntuales y estados de daño observados en las simulaciones de desplazamiento.	195
9.1. Cajas de simulación por energía para las cascadas de desplazamiento.	212

Parte I

Introducción.

Capítulo 1

Fundamentos físicos y tecnológicos de la fusión nuclear.

1.1. Introducción.

El crecimiento económico mundial se observa históricamente ligado tanto al ritmo de consumo de recursos energéticos fósiles (carbón, petróleo y gas natural) como al grado de desarrollo humano alcanzado (figura 1.1). Los estándares logrados por el ciudadano medio occidental imponen un ingente consumo de recursos naturales y energéticos *per cápita*. Dicho ritmo, rápidamente creciente e intrínsecamente ligado al *obligado* desarrollo económico, nos acerca cada vez más a las puertas de las siempre postergadas crisis ambiental y energética.

Crisis ambiental consecuencia de las profundas e irreversibles transformaciones que han agotado el medio. Destrucción sistemática del medio, agotamiento de los recursos (naturales y minerales) disponibles en el planeta y contaminación en sus múltiples formas y entre otras a través de la acelerada emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero. En todo caso nos encontramos ante una situación sin precedentes históricos y de consecuencias potencialmente devastadoras. Dicha crisis ambiental se encuentra estrechamente relacionada con la crisis energética, motivación última de éste y otros muchos trabajos.

La cuestión energética tampoco es sencilla. A día de hoy, en general, las potencias occidentales dependen en exceso de las importaciones energéticas fósiles de un puñado de países con capacidad de controlar el *mercado*; voces acreditadas hablan del agotamiento de dichos recursos fósiles en un plazo finito más o menos largo. Desde la reducción de emisiones firmada en Kioto el mundo occidental está acelerando el desarrollo de recursos alternativos y ahorro energético para hacer frente a la demanda. La introducción de las renovables y en parte los biocom-

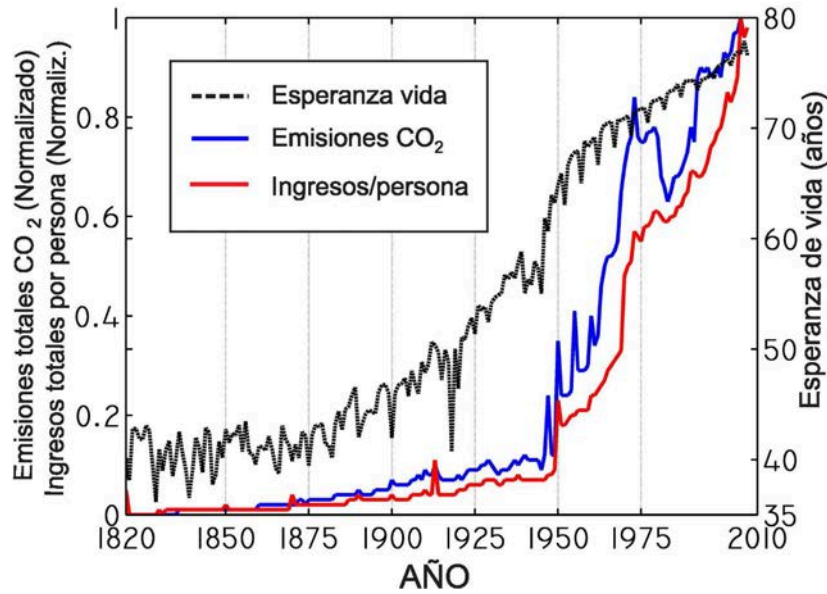


Figura 1.1: Correlación gráfica de los datos históricos de emisiones de CO_2 a la atmósfera e ingresos por persona frente a la esperanza de vida humana. La relación entre las dos primeras magnitudes es evidente también directamente correladas con la esperanza de vida. La huella de las grandes guerras mundiales es patente con el resto de picos probablemente debido a razones estadísticas. Fuente: Gapminder.com

bustibles presenta un éxito relativo pero patente, entre otros países, en España. Se investigan simultáneamente conceptos diversos tanto renovables como de ciclo limpio y la clase política debate el relanzamiento de la opción energética nuclear de fisión (a pesar de ciertos inconvenientes objetivos). La revolución energética está en marcha, necesidad manda.

La fusión nuclear controlada podría asegurar los suministros de energía durante un periodo de tiempo prácticamente ilimitado [7]. La fusión de isótopos pesados del hidrógeno, deuterio y tritio, ofrece el camino más fácil y los recursos de deuterio y litio (para obtener tritio) son abundantes y uniformemente distribuidos por todo el mundo. La energía que permite la existencia de los núcleos atómicos es órdenes de magnitud superior a las que enlazan los electrones a éstos ¹. Así mismo, las reacciones de fusión tienen densidades de energías varias veces superiores a las de fisión. Los problemas de seguridad son sustancialmente menores y manejables. Se ha demostrado una pequeña ganancia energética en reactores experimentales ² y no se conocen problemas insolubles que pudieran impedir el

¹Por ejemplo la energía obtenida de enlazar un electrón a un átomo de hidrógeno será $13,6eV$, menos de un millón de veces los $17MeV$ de energía obtenida por cada reacción de fusión D-T. O dicho de otra manera, un sólo gramo de Deuterio (D) equivale energéticamente a 8 toneladas de petróleo

²En concreto el Joint European Torus (JET) ostenta un valor de ratio Q (Energía ob-

desarrollo de una máquina de fusión productora de energía. Los resultados definitivos todavía se encuentran en el medio y largo plazo vista. Así, aunque no estamos todavía a tiempo de predecir como la fusión se impondrá económica y ambientalmente y en relación a otras fuentes energéticas, podemos afirmar que presenta ventajas intrínsecas frente a las alternativas presentes: Los recursos necesarios son abundantes, accesibles y mucho menores a otras fuentes (por ejemplo fósiles), su densidad de energía (energía potencialmente aprovechable por unidad de masa de combustible) es la más alta conocida, la operación es potencialmente segura (frente a la fisión) y las emisiones son pequeñas e inocuas (600 Toneladas de Helio por año para una planta de 15 Terawatios frente a $8 \cdot 10^6$ Toneladas de CO_2 por año en condiciones equivalentes [8]); por último, los residuos activados se diseñan para ser reciclables en un plazo razonable (menor de 100 años).

1.2. La fusión nuclear civil.

La investigación civil encaminada a la fusión nuclear controlada se inició a principios de los cincuenta. Ésta ya había sido demostrada gracias a ciertos experimentos de transmutación llevados a cabo por Ernest Rutherford y otros relativos a fusión de átomos ligeros (isótopos de hidrógeno) debidos a Mark Oliphant (1932). La fusión con fines militares fue demostrada como parte del proyecto Manhattan en el año 1952 y en fechas posteriores por parte de Francia, el Reino Unido y la ya extinta URSS [9]. Sin embargo, las formidables dificultades técnicas para la obtención de la fusión nuclear controlada de propósito civil, ya intuidas en sus inicios, postergan todavía hoy la meta por muchos buscada.

Fue en el año 1958 cuando, tras una primera clasificación de todo el trabajo de fusión previamente realizado, se fundó EURATOM (entidad transnacional Europea encargada de coordinar la investigación en fusión). Con ello, se reconoció la necesidad de una investigación multinacional coordinada en aras de un objetivo común: la tecnología de fusión [7]. La investigación continúa hoy en día.

Algunas décadas han pasado y aún varias aproximaciones al reactor de fusión, conceptualmente diferentes siguen en marcha; esperanzadores resultados avalan unas u otras y nuevos conceptos han sido propuestos. Existen diversos dispositivos, incluso portátiles, de tecnología más o menos avanzada capaces de demostrar la fusión de elementos ligeros, todos ellos sin ganancia energética neta; sin embargo, sólo dos grandes vías de trabajo al reactor civil de fusión se consideran

tenida/Energía introducida) de aproximadamente 0.7 y la máquina Japonesa JT-60 habría alcanzado un ratio $Q = 1,25$ aunque sus valores no han podido extrapolarse en JET.

prometedoras.

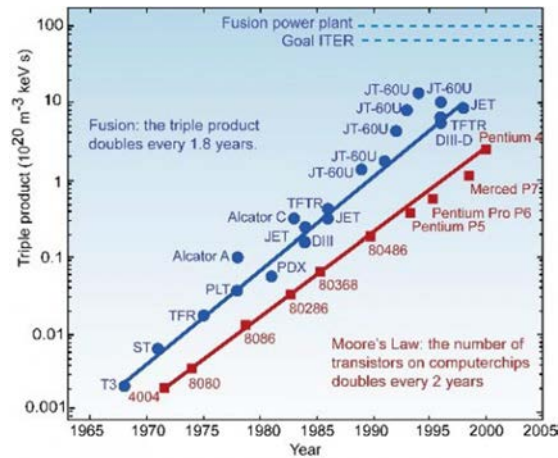


Figura 1.2: Desarrollo sostenido de los avances (producto triple) en fusión por confinamiento magnético frente al desarrollo de la microelectrónica (número de transistores por chip), conocida como ley de Moore.

1.2.1. La fusión por confinamiento magnético.

En la cual los reactivos de fusión se confinan en forma de plasma mediante geometrías magnéticas, a la postre las cuatro máquinas principales para esta tecnología: Tokamak, Stellarator, Spheromak o Tokamak esférico y los dispositivos de campo invertido. Aún siendo el Stellarator (Princeton 1952) históricamente anterior y de origen Norteamericano se considera al Tokamak (Kurchatov 1956) el más firme candidato para demostrar ganancia en fusión en el futuro inmediato; consecuencia probable de sus buenos resultados iniciales que desataron un gran esfuerzo investigador inicialmente en Europa, y más recientemente en otras potencias (Japón, China, India, Corea); sin perjuicio de los nuevos Stellarators de gran tamaño, el Spheromak u otras configuraciones magnéticas.

1. El *Tokamak*: acrónimo de la expresión original en ruso *TOrodial KAmara MAgnetiK* [10]. Se trata de un dispositivo de geometría toroidal donde el confinamiento magnético se consigue tanto mediante campos externos (poloidal y toroidal) como mediante el propio campo magnético inducido en el plasma; como resultado, el plasma de fusión gira helicoidalmente siguiendo dichas líneas de campo y es calentado hasta temperaturas extremas para favorecer las reacciones de fusión. El concepto inicial de origen ruso fue objeto de un intenso desarrollo en la Europa de los setenta (estimulado por la primera crisis del petróleo) hasta que finalmente entró en servicio el *Joint*

European Torus JET en 1983, principal pero no único exponente de la investigación Europea en éstas máquinas. No sólo Europa sino también otras potencias también dedican importantes esfuerzos en investigación y desarrollo, destacando Japón con su máquina JT-60, China (EAST o HT-7), también Corea o India. Estados Unidos ha realizado contribuciones durante la operación del Tokamak experimental TFTR (Tokamak Fusion Test Reactor) en Princeton hasta el año 1997; actualmente mantiene un papel secundario en el desarrollo de Tokamaks *tradicionales* y en ITER pero resulta interesante su carácter líder en el caso del confinamiento inercial laser, en su doble faceta civil y militar.

El constante desarrollo de las máquinas de fusión ha conseguido mejoras espectaculares tanto en tiempos de confinamiento como en las densidades y temperaturas logradas [11] (figura 1.2). Es común acuerdo que un escalado suficiente y el desarrollo tecnológico de todos los sistemas y de los materiales empleados acabará llevando a una ganancia neta en energía y finalmente a un reactor comercialmente viable. El siguiente paso está en marcha y el proyecto ITER pretende demostrar la operación en condiciones de ignición. Será un Tokamak a mayor escala que pretende lograr 500MW de potencia de fusión con factores de ganancia Q entre 5 (para la operación estacionaria) y 10 (valor máximo); será también un ejemplo de cooperación científica internacional comparable a la Estación Espacial Internacional (ISS) con presencia de todas las grandes potencias contemporáneas (Europa, Japón, EEUU, China, India, Rusia y Corea).

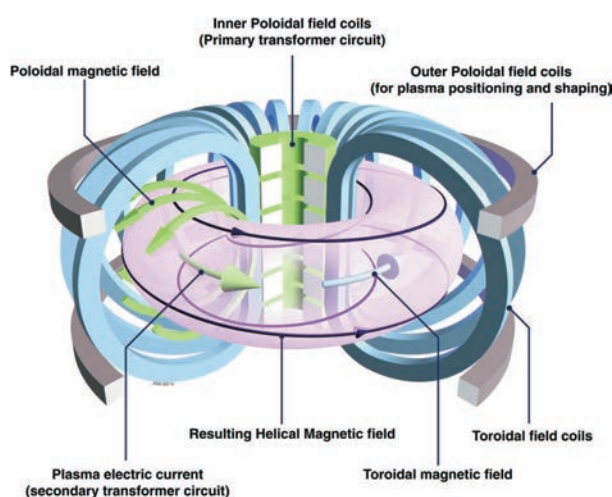


Figura 1.3: Se observa la geometría toroidal del Tokamak y sus elementos principales, bobinas magnéticas y confinamiento del plasma.

2. El *Stellarator*: Reactor estelar. Sensiblemente más complejo que el Tokamak, lo cual probablemente lastró su desarrollo inicial. El plasma de fusión queda confinado únicamente mediante campos externos gracias a configuraciones de imanes más complejas para lograr un campo poloidal externo. Un esquema genérico puede observarse en la figura (1.4). Pueden distinguirse cuatro configuraciones (torsatron, heliotron, helias y heliacs); Ésta última, entre otros, con el Stellarator TJ-II del CIEMAT como representante, el campo poloidal se logra mediante una configuración en hélice alrededor de la bobina circular central. Los nuevos Stellarator, dada su teórica operación continua (al no requerir corrientes inducidas) aparecen como alternativa interesante como posibles dispositivos comerciales productores de energía. Con un primer diseño debido a Lyman (1951) en Princeton, la nueva generación de grandes Stellarators con máquinas en Alemania (Wendelstein 7AS, Wendelstein 7X (en construcción)) o Japón (Large Helic Device LHD) ya son capaces de compararse en condiciones de igualdad con dispositivos Tokamak equivalentes. La construcción del HSX (Helicly Symmetric eXperiment) en Princeton, afectado por restricciones presupuestarias, se encuentra actualmente paralizada.

El Laboratorio Nacional de Fusión del CIEMAT opera el Heliac flexible TJ-II, principal exponente de la investigación experimental en fusión en España. En concreto un Stellarator experimental de tamaño medio (Radio mayor 1.5 mts, Radio menor 0.12-0.2 mts y unos $1.2 m^3$ de volumen de plasma) en servicio desde 1997 y dedicado principalmente a estudios de confinamiento de plasma y diagnósticos.

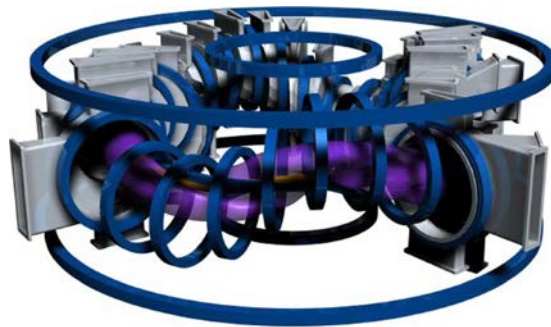


Figura 1.4: Esquema de la geometría de un Stellarator Heliac, análogo al TJII del Ciemat. En azul las diferentes bobinas toriodales y helicoidales, en morado se muestra parcialmente el plasma de fusión.

3. *Spheromak*: Tokamak Esférico. En esencia una evolución del Tokamak hacia una geometría de plasma toroidal de aspecto esférico (menor relación de aspecto) [12]. El resultado son máquinas más compactas y de mejor confinamiento ($\beta = 40\%$). Dos grandes Spheromak se encuentran en fase de diseño o construcción: el National Spherical Torus Experiment (NSTX), en Princeton y el MegaAmp Spherical Tokamak (MAST) en Culham, Reino Unido. Se pretende demostrar la viabilidad de estos dispositivos.
4. *Reversed Field Pinch*: Se trata de una configuración magnética alternativa a las tradicionales; se explora la capacidad de autorganización del plasma con un estado de confinamiento de mínima energía [13], donde las líneas de campo en parte invierten su sentido. Como resultado se logran mejores confinamientos con factores $\beta = 50 - 100\%$ y dispositivos más sencillos y menos costosos. El mayor experimento de este tipo se sitúa en Padúa, Italia (Reversed Field eXperiment) [14].

1.2.2. Fusión por confinamiento inercial.

Segunda gran aproximación en el camino hacia un reactor de fusión. Los reactivos de fusión se confinan y comprimen hasta que se inicia ésta bajo simetría esférica, bien mediante haces láser, de iones o incluso elementos mecánicos. El intento de fusión bajo simetría esférica, de manera análoga a como aparece en la naturaleza ³ y salvando la gigantesca diferencia de escala, intuitivamente parece una alternativa conceptualmente interesante.

Entre las diferentes variantes, el denominado confinamiento inercial láser puede considerarse un candidato serio a sistema productor de energía, el resto de aproximaciones serán *conceptos alternativos*, tal y como a continuación brevemente los presentamos

1. Confinamiento Inercial Láser: Un láser pulsado de gran potencia deposita toda su energía sobre el blanco de fusión, una mezcla criogénica de Deuterio y Tritio en forma de microcápsula. El dispositivo láser es focalizado bajo simetría esférica de manera coordinada sobre el blanco, en el punto focal en ese instante. Serán pulsos ultracortos (entre femtosegundos y nanosegundos) y energías del orden del megajulio que resultan en potencias instantáneas de decenas de terawatios; capaces de generar presiones y temperaturas de ignición en el combustible [15].

³Evidentemente en las estrellas, en este el plasma queda confinado bajo la acción de la fuerza gravitatoria, de carácter central.

Los primeros intentos de fusión inercial láser datan de la segunda mitad de los años 60 con láseres de Rubí ⁴ bajo expectativas de generar grandes cantidades de energía. En 1972 el Laboratorio Nacional Lawrence Livermore (LLNL) empieza los ensayos de fusión inercial con láseres de Neodimio cristal (Nd:glass). La baja eficiencia láser (en torno al 1 % o 1,5 %) y demás pérdidas asociadas fuerzan factores de ganancia en torno a 100 o superiores para obtener un rendimiento energético neto y destierran (o al menos alejan) la aplicación civil desviando el interés y los esfuerzos hacia la investigación de carácter militar. La situación cambia radicalmente si la eficiencia laser se incrementa, implementando el bombeo mediante potentes (y eficientes) diodos laser, y especialmente si consideramos una ignición rápida (*Fast Ignition*) donde un pulso láser ultracorto e intenso (con potencias depositadas del orden del Petawatio) es capaz de forzar ignición en apenas unos femtosegundos y lograr ganancias de factor 100 y superiores.

Únicamente dos grandes instalaciones desarrollan investigación de carácter civil-militar en fusión por confinamiento inercial láser. El *National Ignition Facility (NIF)* en Livermore (LLNL) [16]; en servicio desde Marzo del 2009 y el *Laser Megajoule* de la *Comisarie de l'Energie Atomique (CEA)* [17], Francia; previsto para entrar en servicio en diciembre del 2014. El NIF, a fecha de hoy el sistema láser de mayor potencia promedio del mundo, es un complejo sistema de 192 haces capaces de incidir simultáneamente sobre los blancos de fusión. Cada disparo en NIF necesita unos 300MJ para el bombeo con en torno a 20MJ y hasta 45MJ de fusión como resultado. Demostrar su aplicación civil pasa por implementar el bombeo por Diodos Laser de potencia (más eficiente) y desarrollar la ignición rápida; con un consumo estimado de 3MJ para bombeo obteniendo o superando los 30MJ de fusión, un factor de ganancia 10 o superior a ser demostrado.

Dos grandes dificultades técnicas deben ser abordadas: La extracción de la ganancia energética neta del compartimento de reacción y la gran cantidad de neutrones de fusión sobre los materiales de dicho compartimento y especialmente sobre la última etapa de la óptica necesaria para la focalización precisa de los haces láser.

2. *Magentized Target Fusion*: Aproximación poco conocida a la tecnología de fusión. El plasma es confinado y conducido magnéticamente (normalmente mediante una configuración de campo invertido *Reversed Field*) hasta el

⁴El tipo de láser empleado en la primera demostración de esta tecnología por Maiman, 1960

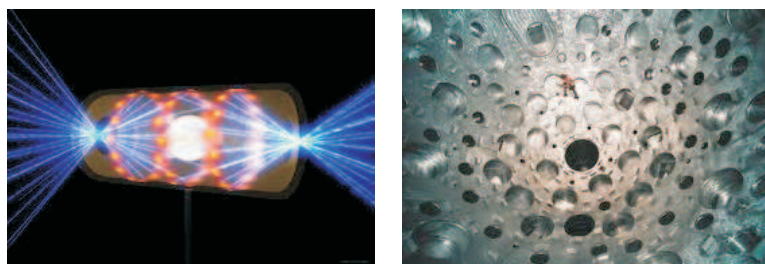


Figura 1.5: Esquema del proceso de fusión por confinamiento inercial e imagen de la cámara de reacción del NIF.

compartimento de reacción donde se induce ignición. Dos variantes son sujetos de experimentación [18, 19]: 1) La compresión bajo simetría cilíndrica, lograda empleando una intensa corriente a través de un cilindro de cuarzo, principalmente en el laboratorio nacional de los Álamos (EEUU) (*Los Alamos National Laboratory (LANL)*) [20] y 2) Compresión bajo simetría esférica [21], gracias a la acción mecánica de un sistema de pistones (Figura 1.6) mediando una densa capa líquida de Litio-Plomo entre sistema de compresión y combustible que debe transmitir una onda de choque hacia el combustible y, una vez lograda fusión, absorber el flujo neutrónico incidente evitando la degradación del dispositivo y generando Tritio a partir del Litio; en este caso una iniciativa de carácter privado [22].

Se trata sin duda de dos conceptos novedosos no exentos de dificultades técnicas que proponen alternativas conceptualmente interesantes a ser evaluadas; a saber, la mencionada envoltura líquida de Litio-Plomo y el sistema mixto magnético-mecánico de confinamiento y compresión.

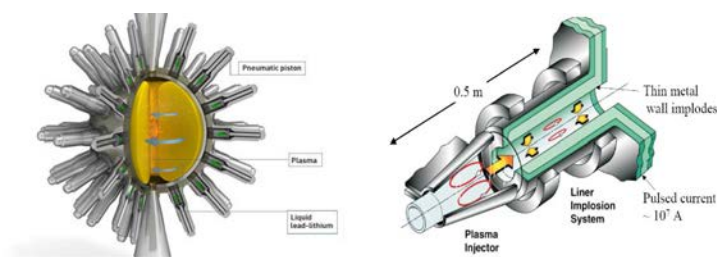


Figura 1.6: Esquema de las aproximaciones tecnológicas denominadas *Magnetized Target Fusion*.

1.3. Conceptos de la física de fusión.

La fusión nuclear de interés civil busca principalmente el aprovechamiento energético de las reacciones nucleares de fusión que, por otra parte, ocurren naturalmente en el interior de algunos cuerpos celestes (las estrellas) donde además de energía resultan en el proceso de la nucleosíntesis que genera los elementos pesados del universo. Energéticamente hablando, en general, la fusión de elementos ligeros en otros más pesados libera energía y la de elementos más pesados la absorbe. A continuación introducimos algunos fundamentos físicos detrás de la tecnología de fusión discutiendo las dificultades tecnológicas presentes y futuras.

La estabilidad del núcleo atómico viene dada por la acción de corto alcance de la fuerza nuclear frente a la repulsión electrostática entre nucleones (de alcance infinito). A medida que el tamaño (o más concretamente la relación superficie/volumen) del núcleo aumenta igualmente lo hace la cohesión de éste (energía de ligadura por nucleón). La repulsión electrostática logra compensar este efecto superados los elementos Hierro y Níquel. Así, sólo la fusión de elementos ligeros resulta, energéticamente al menos, interesante (del mismo modo que la fisión de elementos pesados) ⁵. Finalmente, los elementos muy pesados (más allá de 208 nucleones) se muestran inestables [9].

De nuevo debido al carácter de corto alcance de la fuerte interacción nuclear que eventualmente desencadena la fusión, todas las reacciones de este tipo han de superar la inevitable barrera Coulombiana (entre los protones nucleares) que inhibe el proceso. Los núcleos ligeros (con pocos protones) presentan por ello tasas de reacción superiores. Si consideramos la reacción Deuterio-Tritio la barrera Coulombiana a superar se encuentra en torno a 0.01 MeV (unas 750 veces superior a la ligadura de un electrón a un hidrógeno). El producto inicial será un ${}^5_2\text{He}$ inestable que inmediatamente libera un neutrón con 14,1 MeV y retrocede con 3,5 MeV (${}^4_2\text{He}$). El total de energía liberada y potencialmente aprovechable será 17,6 MeV (ecuación 1.1) [10, 23]. En el caso de la llamada fusión termonuclear (por ejemplo la fusión de confinamiento magnético, no la inercial donde el proceso que la inicia es diferente) la conversión a temperatura nos lleva a 120 MK a aportar a los reactivos. Dos factores reducen este dato: Uno, se trata de un valor promedio y parte de los reactivos tienen de hecho energías netamente superiores y, dos, el efecto túnel cuántico no es tenido en cuenta.



⁵El balance masa-energía, es decir, la transformación de masa en energía al fusionar núcleos ligeros resulta energéticamente interesante

Las máquinas experimentales, con la introducción de los diferentes sistemas de calentamiento que a continuación detallamos, sucesivamente han ido elevando la temperatura de operación del plasma alcanzando en la actualidad valores muy elevados y de hecho numéricamente por encima de aquellas que se alcanzan en las reacciones que ocurren en el sol ⁶. Desgraciadamente no es ésta la única dificultad técnica a superar.

Los reactivos de fusión, en forma de plasma dadas las temperaturas extremas que requiere el proceso, han de ser confinados, calentados y monitorizados en el reactor donde se desencadena la fusión. Debemos considerar el balance energético, el confinamiento, los límites físicos a los que nos enfrentamos y el efecto de los productos de fusión sobre la dinámica y sistemas del reactor, en nuestro caso sobre los materiales empleados.

1.3.1. Balance energético.

El resultado energético neto será interesante cuando las reacciones de fusión producidas excedan el gasto energético global de la máquina. Este concepto se concreta a través del denominado criterio de Lawson [24], de gran importancia en fusión y que a continuación desarrollamos.

Empecemos por considerar el *ratio de reacción*, número de reacciones nucleares que ocurren en un plasma por unidad de volumen y tiempo, será proporcional al producto de las densidades (n_1, n_2) de los elementos implicados y a $\langle \sigma v \rangle$, siendo σ la sección eficaz para la fusión y v la velocidad de los reactivos (Figura 1.7)

$$f = n_1 n_2 \langle \sigma v \rangle = \frac{n^2}{4} \langle \sigma v \rangle \quad (1.2)$$

Particularizando para un plasma de Deuterio y Tritio (D-T) al 50% donde $n_1 = n_2 = \frac{n}{2}$. El *criterio de Lawson* ⁷ es esencialmente una ecuación de balance donde se iguala el aporte energético de las reacciones de Fusión con las pérdidas asociadas ⁸

$$f E_{ch} = P_{loss} = \frac{W}{\tau_E} \quad (1.3)$$

⁶En cuyo núcleo, a una densidad aproximada de $160g/cm^3$ y temperatura de $15MK$ se genera una densidad de potencia de fusión de $276\mu W/cm^3$; valor tan pequeño que resultaría impráctica en un reactor de fusión que por tanto a de trabajar a temperaturas mucho mayores y mayores ratios de reacción.

⁷Fue deducido por el propio John D. Lawson en 1955 y publicado en 1957

⁸Tal que el plasma sufre pérdidas en un tiempo característico $\tau_E = \frac{W}{P_{loss}}$.

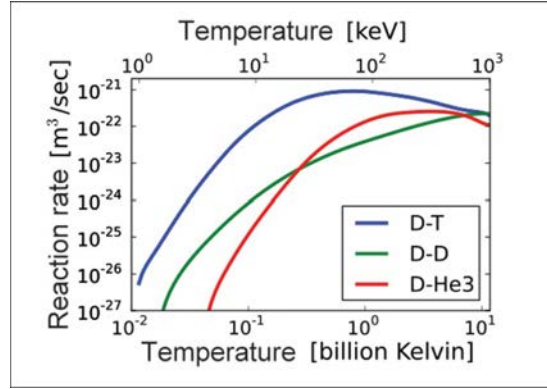


Figura 1.7: Secciones eficaces de fusión para tres reacciones incluyendo la D-T.

Aquí $E_{ch} = 3,5MeV$ es la energía de los productos cargados de Fusión (pues los neutrones no contribuyen al calentamiento del plasma), W la energía térmica promedio del plasma, P_{loss} la potencia cedida en forma de pérdidas y τ_E el tiempo de confinamiento. Prescindiendo de la deducción ⁹ se llega a la expresión:

$$n_e \tau_e \geq L \equiv \frac{12}{E_{ch}} \frac{K_b T}{\langle \sigma v \rangle} \quad (1.4)$$

Dado que la cantidad $\frac{T}{\langle \sigma v \rangle}$ es función de la temperatura, su mínimo absoluto nos da un valor numérico para el criterio de Lawson:

$$n_e \tau_e \sim 1,5 \cdot 10^{20} \frac{s}{m^3} \quad (1.5)$$

Valor que se alcanza aproximadamente a una temperatura equivalente a unos 25 KeV. Teniendo en cuenta que tanto temperatura como densidad de plasma son magnitudes de gran importancia y rango de variación en los dispositivos de fusión mientras la presión se mantiene relativamente constante; el criterio original debido a Lawson suele ser remplazado por el denominado *producto triple* o simplemente, por abuso de lenguaje, criterio de Lawson [25].

Si la densidad de potencia de fusión es proporcional a $p \langle \sigma v \rangle / T^2$ y alcanza su valor máximo cuando lo hace $\langle \sigma v \rangle / T^2$ podemos reescribir el primer criterio de la forma:

$$n_e T \tau_e \geq \frac{12}{E_{ch}} \frac{K_b T^2}{\langle \sigma v \rangle} \quad (1.6)$$

Numéricamente:

⁹Puede consultarse en [24]

$$n_e T \tau_e \sim 2,6 \cdot 10^{21} \text{ KeV} \frac{\text{s}}{\text{m}^3} \quad (1.7)$$

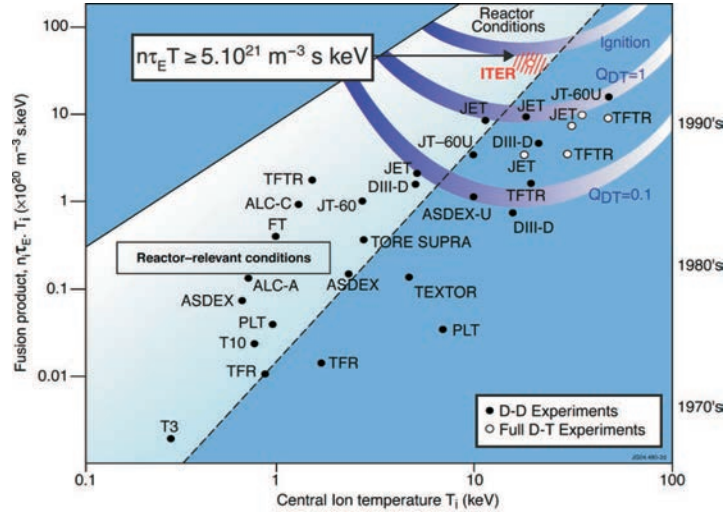


Figura 1.8: Evolución histórica del producto triple frente a la temperatura central del plasma para las diferentes máquinas de fusión por confinamiento magnético. Se observa el continuo avance en los resultados y la aproximación hacia las condiciones de encendido e ignición.

Producto triple aún nunca alcanzado en reactores experimentales.

1.3.2. Sistemas de calentamiento.

Los sistemas de calentamiento actuales logran temperaturas extremas sobre los plasmas de fusión por confinamiento magnético; deben alcanzarse valores aproximados entre 10 - 20 KeV (70 - 150 MK, aproximadamente) que, bajo condiciones adecuadas de densidad y confinamiento igualen o superen los umbrales de ganancia o ignición. Distinguimos entre el *Sistema de calentamiento óhmico*, limitado en cuanto al rango de temperaturas capaz de alcanzar, y otros sistemas de calentamiento adicionales, de dos tipos:

- Calentamiento por inyección de neutros.
- Calentamiento por sistemas de radiofrecuencia.

Que procedemos a describir sin entrar en exceso en detalle:

- **Calentamiento Óhmico:**

Aprovecha el efecto Joule que producen las intensas corrientes de Megaamperios inducidas en el plasma para calentarlo. De efectividad proporcional a la resistencia eléctrica del plasma que disminuye según se eleva la

temperatura y limita el rango a alcanzar. Al confinamiento de plasmas y su calentamiento únicamente por efecto Joule se denomina *Operación Óhmica*. Dado que las temperaturas que se alcanzan están lejos del régimen óptimo aparece la necesidad de otros sistemas de calentamiento [26, 27].

■ **Calentamiento por inyección de neutros:**

Se introducen átomos neutros energéticos en el plasma capaces de calentarlo [26]. Son elementos neutros para ser capaces de propagarse dentro del confinamiento magnético donde han de ceder su exceso energético. Los sistemas de este tipo por tanto cuentan con un *generador de iones*, positivos o negativos, un *sistema acelerador* y una última etapa *neutralizadora*; con energía de salida de neutros en torno o por encima a 100 KeV que, al termalizar con el plasma, contribuya a su calentamiento. Un inyector de neutros basado en iones positivos es capaz de introducir potencias sobre el plasma en el rango de 20-30 MW suficientes para inducir el Modo H. Por último y extrapolando a ITER se buscan inyectores basados en iones negativos y energías de MeV dadas las exigentes condiciones de diseño impuestas.

■ **Calentamiento por radiofrecuencia:**

Potentes ondas electromagnéticas transfieren su energía al plasma para calentarlo [26]. Deben seleccionarse cuidadosamente las características de la fuente (Potencia, Frecuencia, Polarización, Dirección de propagación ... etc) para garantizar que su energía se absorbe en el plasma, que contribuye al confinamiento y/o que genera corrientes inducidas en el plasma. La frecuencia de estos sistemas busca absorciones específicas en el plasma. Así, tenemos los sistemas *Ciclotrón* que acoplan frecuencias resonantes de giro (sobre las líneas de campo) de electrones o iones y *Absorciones Landau* o resonantes con frecuencias colectivas características de las especies del plasma (efecto Landau).

En función de la absorción ciclotrón de interés distinguimos entre:

- Calentamiento a la frecuencia ciclotrón iónica:
con frecuencias entre 30 - 60 MHz
- Calentamiento a la frecuencia ciclotrón electrónica:
con frecuencias entre 50 - 200 GHz

Y cuando buscamos el efecto Landau tenemos:

- Calentamiento a frecuencia híbrida: frecuencia intermedia a las anteriores (pocos MHz).

En general, un sistema de radiofrecuencia de estas características ha de contar con generadores de potencia radioeléctrica adecuados (Tetrodes, Diacrodos, Klystrons, Gyrotrons) unas líneas de propagación adecuadas (habitualmente guías de onda) y un sistema de acoplamiento con el plasma en cada caso de características específicas, bien antenas, bien ventanas dieléctricas de materiales adecuados, de mucho interés en la presente tesis como en adelante iremos discutiendo. En concreto, el futuro sistema de calentamiento electrón-ciclotrón (Electron-Cyclotron Radiofrequency Heating ECRH) de ITER montará diamante como ventana dieléctrica; en este caso los diamantes sintéticos mas grandes crecidos hasta la fecha (1.1 mm de espesor y entre 67 y 106 mm de diámetro) [28], se muestra en la figura (1.9) dadas sus interesantes características operativas. Un sistema de calentamiento de este tipo aporta potencias en torno a varios Mega-Watios al plasma.



Figura 1.9: Fotografía de una ventana de Diamante similar a la seleccionada para el sistema de calentamiento electrón-ciclotrón de ITER.

El escalado a ITER calcula unas necesidades en torno a $50MW$ de calentamiento externo. Para finalizar, tal y como se ha mencionado anteriormente parte de la potencia de fusión generada en forma de iones 4_2He (partículas α), los neutrones esencialmente escapan, contribuye al calentamiento del plasma. Al alcanzar el límite de ignición la potencia disipada por *alfas* en el plasma sería capaz por sí misma de mantener la temperatura, reemplazando el papel de las fuentes externas. Sin embargo, en el caso del sistema ECRH, tiene además un papel de control

del plasma por su direccionalidad y capacidad de focalizarse. Esto obliga a que este sistema deba ser capaz de funcionar también durante todo el pulso de fusión.

1.3.3. Sistemas de diagnóstico.

Resulta inevitable describir aún someramente la utilidad y algunos de los sistemas diagnósticos empleados en la monitorización del plasma. El carácter eminentemente experimental de las máquinas actuales de fusión por confinamiento magnético genera la necesidad de sistemas diagnóstico capaces de medir variables tales como temperatura, densidad, impurezas, partículas o energías de confinamiento entre otras. Y de hacerlo con precisión y resolución. El importante desarrollo pasado en sistemas de diagnóstico de muy diversa naturaleza lleva a tener en ITER cerca de 50 sistemas de monitorización proyectados [29, 30].

Los diagnósticos del plasma serán activos o pasivos. Activos si realizan una acción o generan un fenómeno sobre el plasma y miden su resultado. Pasivos cuando observan materia o radiación provenientes del plasma que aportan información sobre su estado y el de la máquina. El desarrollo de diagnósticos recurre habitualmente a un proceso físico del cual se deduce la magnitud de interés. Algunos de los diagnósticos principales proyectados para ITER se encuentran entre los siguientes:

Sistemas activos:

- Scattering Thomson, Interferómetros de microondas, Sondas de temperatura y presión, Análisis por rayos X.

Sistemas Pasivos:

- Cámaras de neutrones, Cámaras Visibles, Infrarrojas, Ultravioletas y de Rayos X, Espectrómetros de partículas, Fibras ópticas.

Y se recurre a ventanas dieléctricas transparentes a la radiación empleada cuya principal función es aislar medio externo de interno y garantizar la efectividad del diagnóstico. Serán interesantes aquellos materiales con adecuadas propiedades dieléctricas, mecánicas y fundamentalmente con capacidad de sostener grandes cargas térmicas, neutrónicas y de partículas con la degradación mínima.

1.3.4. Interacción plasma-pared, divertor.

Aún teniendo en cuenta el confinamiento; la dinámica del plasma y las temperaturas extremas a las que éste es calentado se traducen en un flujo constante de

partículas, calor y neutrones de fusión que comprometen los materiales y los sistemas del reactor. Tal y como en capítulos siguientes detallamos los denominados materiales de primera pared han de soportar partículas del plasma, elevadas cargas térmicas y especialmente un flujo intenso de neutrones de fusión (con energías aproximadas de $14,1\text{MeV}$) que ponen en entredicho sus propiedades mecánicas y térmicas, no sólo en lo referente a los denominados materiales estructurales sino también en el caso de ciertos materiales aislantes o con funciones en los sistemas diagnósticos, por ejemplo, **espejos y ventanas dieléctricas que aíslan medio interno (plasma) del externo y están sujetas a este ambiente extremo. Por esta razón, en general, estos materiales *ventana* deben alejarse y apantallarse del plasma.**

- **Flujo térmico:**

Se estima una temperatura aproximada de 100MK para la región central del plasma y $10,000\text{K}$ en su capa límite, imponiendo aproximadamente 1000K en primera pared y cargas térmicas debidas a la operación entre $10 - 20\text{MW}/\text{m}^2$ en promedio y superiores sobre el divertor; no muy por debajo de la carga térmica estimada sobre la superficie solar ($70\text{MW}/\text{m}^2$) [26] ¹⁰

¹⁰Si consideramos los 300MW de potencia previstos a evacuar en ITER de los que aproximadamente 100MW se emiten en radiación, resultan en 200MW sobre el compartimento de reacción. Los denominados *escenarios radiativos* cuantifican en 50MW sobre el divertor y entonces 150MW en primera pared; es decir una carga térmica asumible de $0,5\text{MW}/\text{m}^2$ inferior a la de los Tokamaks actuales.

Capítulo 2

Ciencia y tecnología de materiales para fusión.

2.1. La problemática actual en la tecnología de materiales para fusión.

Entre los principales retos científicos-tecnológicos previos a implantar la fusión nuclear de propósito civil se encuentran la selección y el desarrollo de materiales adecuados; tanto estructurales como funcionales. Aún partiendo de la experiencia acumulada en el campo de la fisión nuclear civil y, reconociendo ciertas similitudes entre ambas, las dificultades encontradas en la búsqueda de materiales compatibles en fusión son enormes, consecuencia de las características específicas de ésta. Los materiales empleados en los reactores de fusión, análogamente a los de fisión, se enfrentan esencialmente a un intenso **flujo neutrónico** y **radiación ionizante** consecuencia de las reacciones nucleares, con diversos efectos: **Daño estructural** sobre los materiales afectados que, como veremos, puede afectar de manera muy diversa a sus propiedades, incluso de manera crítica. **Transmutación** y **Activación** de los materiales sin olvidar la **carga térmica** asociada a dichos flujos. Esto impone encontrar materiales con buenas propiedades térmicas (conductividad térmica, temperatura de transición dúctil-frágil, punto de fusión ...etc), según el caso. Análogamente, la estructura material del reactor debe contener el **flujo iónico** que escapa del confinamiento y en caso extremo las interrupciones. Dicho flujo también ejerce una labor de desgaste sobre los elementos, especialmente sobre superficies resultando en **erosión y /o sputtering**; pero también, al tratarse fundamentalmente de elementos ligeros, puede aparecer **permeación o difusión** de éstos a través de los materiales, degradando sus propiedades e incluso, caso del

MAGNITUD	UNID.	ref	FISIÓN	JET	ITER	DEMO/REACTOR
Flujo neutrónico	$\frac{n}{m^2s}$	1	10^{18}	10^{17}	$3 \cdot 10^{18}$	$7 \cdot 10^{18}/10^{19}$
Fluencia neutrónica	$\frac{n}{m^2}$	2	$10^{26} - 10^{27}$	10^{21}	$(3 - 10) \cdot 10^{25}$	$1,5 \cdot 10^{27}/2 \cdot 10^{27}$
Flujo térmico	$\frac{MWy}{m^2}$	3	–	0.3 (1-3)*	0.5-1	$(1 - 2)/(2 - 4)$
Fluencia térmica	$\frac{MW}{m^2}$	4	–	0.5 - 1	≥ 1	$(2,2 - 3,5)$
Producción H/He	<i>ppm</i>	5	–	<i>H</i> (150)	<i>H</i> (250 – 500)	<i>H</i> (800)
		5	–	<i>He</i> (45)	<i>He</i> (75 – 150)	<i>He</i> (200)
Tasa de dosis	$\frac{Gy}{s}$	1	400	–	$2 \cdot 10^3$	–
Espectro	<i>MeV</i>	6	0.1 - 5	0.1 - 14	0.1 - 14	0.1 - 14
Daño estructural	<i>dpa</i>	5	1 - 34	3	$10(\sim 50)$	$20(\sim 100)$
–	$\frac{dpa}{s}$	6	10^{-6}	–	$8 \cdot 10^{-7} \sim 10^{-6}$	–

* Enhance

Tabla 2.1:

Principales condiciones radiativas e iónicas en ambientes de Fusión y Fisión. A partir de las siguientes fuentes:

1. [31, 10, 34]
2. [31]
3. [31, 10, 35, 36]
4. [10, 37]
5. [36, 31, 38]
6. [10, 33]

Tritio, comprometiendo la **seguridad radiactiva**. Dicha permeación puede verse intensificada por efecto del daño estructural acumulado. La figura (2.1) presenta esquemáticamente estas ideas. Adicionalmente, la tabla (2.1) recopila los datos de radiación neutrónica e ionizante, carga térmica, daño estructural y aparición de elementos ligeros para reactores de fusión representativos, junto a datos de fisión (reactor rápido). Se trata de datos promedio variables según la fuente consultada [31, 10, 32, 33] y que deben estudiarse sin duda con precaución, pues obviamente varían con la propia operación de la máquina (operación normal, duración de los pulsos, disrupciones ... etc), con las diferentes partes sensibles del reactor (primera pared, divertor, estructura, manto fértil), entre otros; es más en el caso de Fisión se trata de datos típicos promedio. Sin embargo nos dan idea de las condiciones reinantes y permiten plantear la discusión.

Aún teniendo en cuenta las similitudes, se espera que el daño producido por irradiación sea mucho más intenso en los reactores de fusión, consecuencia del duro espectro neutrónico de fusión frente a fisión (figura 2.2), que todavía hoy

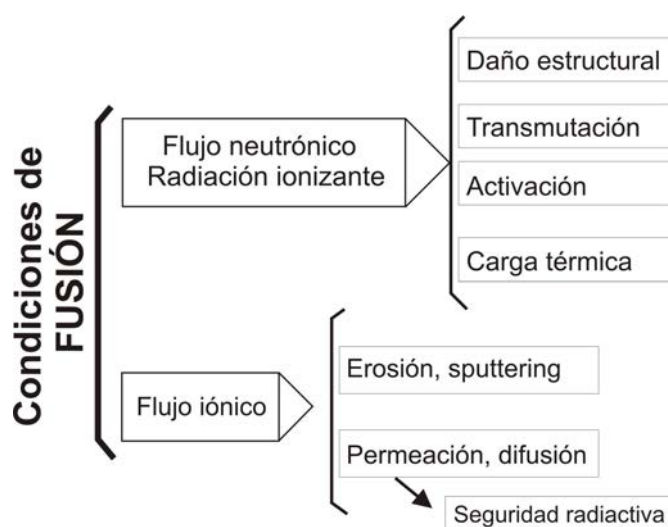


Figura 2.1: Esquema conceptual de las condiciones radiativas e iónicas esperadas en Fusión.

no es posible reproducir en condiciones de ensayo y está en el origen de grandes instalaciones científicas paralelas a ITER (como IFMIF¹ [39]), para la I+D en materiales más allá de la extrapolación experimental y de los imprescindibles estudios numéricos.

Como resultado los efectos sobre los materiales afectados serán diversos. Las diferencias entre materiales, funciones y localización son obvias, por ejemplo, los materiales de función estructural deben mantener sus propiedades soportando dosis del orden del *GigaGray* (3.1.3) y decenas de desplazamientos por átomo (*dpa*); mientras, los materiales aislantes, considerados funcionales, pueden verse seriamente degradados bajo pocos *Grays* y daño estructural acumulado por debajo del *dpa* [31]. Esto es así pues ciertas propiedades críticas (conductividad térmica, propiedades dieléctricas) son, en algunos casos, extraordinariamente sensibles a irradiación. A continuación describimos dicha problemática para las partes principales de un reactor de Fusión [42]:

- Primera pared y estructura: a la hora de seleccionar los materiales adecuados y sus grados debemos considerar la posible activación, que ha concentrado muchos esfuerzos pero también la posible fragilización e hinchamiento, la permeación de elementos ligeros y en el caso de la primera pared la conductividad térmica que puede verse peligrosamente degradada.
- Manto Fértil: debe ser capaz de absorber el flujo neutrónico y generar Tritio a partir de Litio, todavía se trabaja sobre distintas alternativas.

¹Últimamente renombrado como ENS *Early Neutron Source*

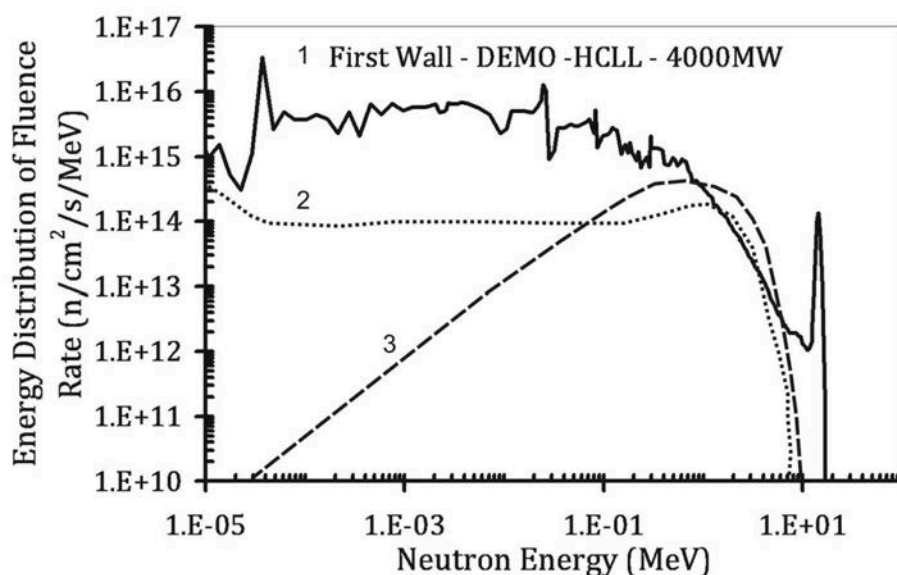


Figura 2.2: Comparación de flujos neutrónicos: 1) Flujo previsto en la primera pared de DEMO (extraída de [40]), 2) Flujo orientativo correspondiente a un reactor de fisión térmico, 3) Flujo orientativo correspondiente a un reactor rápido, ambas extraídas de [41], su diferencia se debe a procesos de moderación y frenado de neutrones en el caso térmico. En comparación con el espectro neutrónico de Fusión deben notarse como éste alcanza energías mucho mayores y la presencia del pico característico de fusión a 14 MeV.

- Materiales funcionales y aislantes: muy diferentes unos de otros, los diagnósticos ópticos esencialmente deben preservar su transmitancia óptica, en algunos casos muy sensible al daño por radiación. Será también importante su capacidad de contención de elementos ligeros antes mencionada. En el caso de dieléctricos se exige un valor de absorción muy bajo, para la radiofrecuencia empleada.

El necesario escalado hacia dimensiones mayores de los futuros reactores de fusión productores de energía (ITER, DEMO), además de en tamaño, se traduce especialmente en la presencia de un campo de radiación sucesivamente más intenso y similar al descrito anteriormente; dicho campo neutrónico, radiativo y de isótopos puede comprometer seriamente la función de los materiales que contienen el plasma, más aún teniendo en cuenta la complejidad de dichos reactores, con numerosos subsistemas y penetraciones (calentamiento, diagnósticos, divertor, manto fértil, sistemas de refrigeración de ciertos componentes ...). Adicionalmente, serán las nuevas máquinas productoras de energía las primeras en operar sistemáticamente con Tritio radiactivo con las implicaciones de seguridad que acarrea.

El desarrollo de materiales capaces de operar en estas condiciones o la adqui-

sición de conocimientos detallados de los ya existentes es un proceso arduo. Por una parte, y especialmente si nos referimos a aislantes, aparece la necesidad de la caracterización *in situ* o bajo irradiación de dichas muestras; dada su extrema sensibilidad a las condiciones de operación, especialmente en el caso de la conductividad eléctrica o las propiedades dieléctricas y ópticas [31]. Por otra, debe tenerse en cuenta que no existen en la actualidad medios experimentales capaces de reproducir las condiciones esperadas en máquinas como ITER o DEMO. Con tal fin se ha proyectado la Fuente de neutrones de alto flujo y energía IFMIF (International Fusion Materials Irradiation Facility) como un proyecto de carácter multinacional paralelo a ITER y que da idea de la importancia crítica de los materiales en las futuras máquinas de fusión. A fecha de hoy todavía no es una realidad.

Así, la investigación en materiales para fusión se apoya casi exclusivamente en: **las instalaciones experimentales disponibles y en el cálculo numérico** como vía para entender de manera fundamental las bases físicas del daño por radiación y ser capaces de extrapolar los resultados a las condiciones de fusión esperadas. Aún reconociendo la necesidad de la extrapolación experimental, ésta debe estar basada en el conocimiento fundamental de los mecanismos de daño y no exclusivamente en reglas metodológicas [36] pues estas últimas no garantizan tener éxito y existen evidencias de que no funcionan en todos los casos.

Los recursos experimentales disponibles son diversos como a continuación se resume:

- **Reactores de fisión:** como fuentes de irradiación de alto flujo. Sus inconvenientes principales son el no ser capaces de reproducir ni el espectro neutrónico de fusión ni la tasa de generación de *He* esperada. Con lo cual las condiciones de ensayo difieren.
- **Fuentes de neutrones:** diferentes a los reactores de fisión. Desde el punto de vista de la investigación en materiales debemos mencionar dos: **fuentes de neutrones a partir de espalación** [43] y **fuentes de neutrones a partir de un láser intenso** [44]. Respecto de los flujos serán de unos $10^{15} \frac{n}{cm^2_s}$ en el caso de los reactores de fisión, de $10^{17} \frac{n}{cm^2_s}$ si nos referimos a fuentes basadas en espalación y de $10^{14} \frac{n}{cm^2_s}$ en los sistemas donde se emplea un láser intenso. Al contrario que en el caso anterior, las fuentes de espalación producen un espectro de neutrones demasiado energético.
- **Aceleradores de partículas cargadas:**

Iones ligeros: que a bajas energías permiten reproducir el efecto del plasma sobre la primera pared y a energías mayores producen desplazamientos.

Iones pesados: como medio eficaz de producir daño de manera efectiva sobre un material. Normalmente autoiones. Su principal desventaja es su corto rango de penetración y los efectos de superficie que generan.

Electrones: capaces de producir daño apreciable cuando sus energías superan los 100MeV. **También son muy útiles para investigar el efecto de la radiación ionizante en materiales funcionales.**

- **Microscopio electrónico de alto voltaje:** permite estudiar el daño *in-situ* y puede combinarse de manera eficaz con otras técnicas (como haces de auto-iones).

2.1.1. Recursos numéricos: La simulación multiescala.

El cálculo numérico también aporta una gran versatilidad a la investigación en materiales; es más, en ciertos aspectos se ha convertido en una herramienta de la cual no se puede prescindir en el proceso de investigación y desarrollo. Por una parte permite validar los modelos teóricos con datos experimentales. Por otra, es capaz de realizar ensayos de carácter virtual y por último, y especialmente en el campo de materiales para fusión, los estudios numéricos permiten aproximarse a las condiciones radiativas de fusión, un límite todavía inalcanzable por medios experimentales. Las aproximaciones numéricas llevan a profundizar en el conocimiento, a un nivel fundamental, del daño por radiación, permiten completar ensayos experimentales y sirven de herramienta para realizar estimaciones y extrapolaciones fundamentadas, imposibles por otra vía.

La investigación en materiales para fusión no se mantiene al margen de la espectacular evolución de recursos computacionales, tanto a nivel nacional como europeo o internacional. Así, cálculos de complejidad y recursos crecientes son cada día más habituales y nos aproximamos al paradigma de la **simulación multiescala**; se trata de un concepto acuñado en el campo numérico de materiales. En efecto, la observación macroscópica de muchas de las propiedades o los efectos de, por ejemplo, la radiación sobre éstos tiene un origen estructural o nanoscópico, esto es, atomístico. Y de la misma manera ocurre en las escalas temporales involucradas en los procesos; el tiempo de vida de un determinado componente, momento en el cual empieza a manifestar fatiga, tiene su origen en procesos iniciados a escalas temporales órdenes de magnitud inferiores.

Es ésta precisamente la estructura que manifiestan los modelos físicos implicados, tal y como se desarrolla en la figura (2.3). Partiendo de los cálculos mecánico-cuánticos y sus modelos aproximados (Density Functional Theory (DFT), Tight Binding), cálculos de primeros principios ('*ab-initio*') capaces de obtener configuraciones atómicas (de pocos átomos) y electrónicas asumiendo ciertas aproximaciones sobre el formalismo mecánico cuántico, nos vamos desplazando hacia modelos capaces de estudiar sistemas mayores y alcanzar escalas temporales más largas asumiendo sucesivamente mayores aproximaciones; la técnica numérica inmediatamente superior requiere de parámetros físicos que su predecesora, de manera jerárquica, le proporciona (o bien alguna técnica experimental). Se garantiza de esta manera, asumiendo modelos físicos suficientemente contrastados, parámetros bien fundamentados y resultados coherentes. Los modelos cuánticos de la materia les suceden las aproximaciones clásicas (Dinámica Molecular), los modelos probabilísticos (*Kinetic Monte Carlo*) y los de tasa (*Rate Theory*) para acabar llegando a formulaciones macroscópicas de los materiales basadas en la teoría de tensiones y deformaciones que describe el comportamiento macroscópico del material problema.

Debe observarse como dicha jerarquía multiescala permite abordar la investigación numérica desde todos los puntos de vista físicamente relevantes de un determinado material por compleja que su estructura sea; partiendo de su configuración atómica y electrónica, hasta su descripción macroscópica así como su respuesta a la radiación, a las impurezas o a la tensión mecánica entre otros. Dichos conceptos se desarrollan más en profundidad en capítulos posteriores momento en el que la herramienta computacional es introducida.

2.2. Revisión de los materiales actuales para las partes más relevantes de un reactor.

Si nos referimos a ITER, y considerando las propiedades físicas y mecánicas, el mantenimiento y las consideraciones de seguridad, la selección de materiales se ha apoyado en criterios de disponibilidad industrial y técnicas de manufacturado [42], entre las diferentes alternativas disponibles se ha recurrido a aquellas industrialmente consolidadas. Como se sabe, ITER será un reactor de carácter experimental como lo serán los materiales seleccionados y sus posibles alternativas sobre las cuales se continúa investigando; por otra parte, las condiciones operativas se espera sean cada vez más exigentes y los futuros proyectos probablemente necesiten soluciones materiales más resistentes y de mayor tiempo de vida. A

282.2. Revisión de los materiales actuales para las partes más relevantes de un reactor.

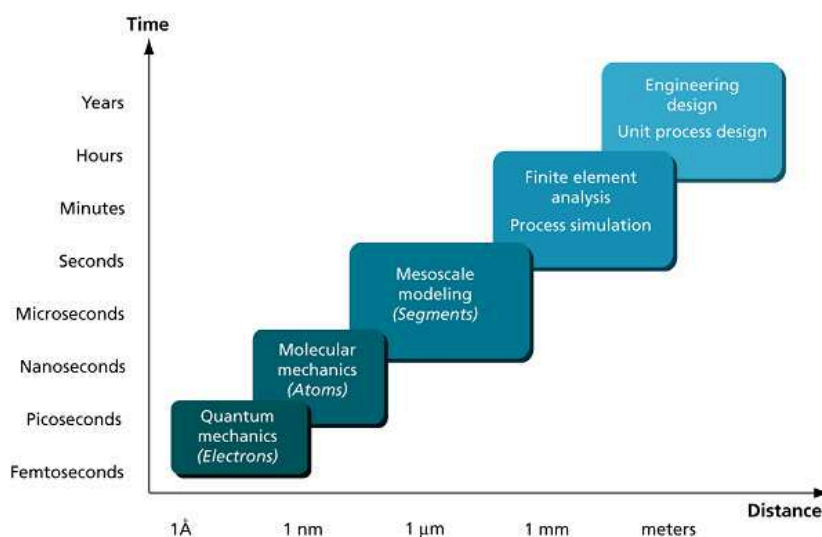


Figura 2.3: Dimensiones espaciales frente a dimensiones temporales para las diferentes técnicas numéricas que configuran el paradigma de la simulación multiescala.

continuación presentamos una revisión breve de los materiales potencialmente candidatos en los principales elementos del reactor, junto con sus características más relevantes.

2.2.1. Materiales estructurales.

Con diferencia los más abundantes en el reactor, parece imprescindible introducir alternativas de 'baja activación' y, adicionalmente, materiales capaces de altas temperaturas de operación, resistentes a la corrosión y capaces de amortiguar el intenso flujo neutrónico. A pesar que desde un punto de vista radiactivo ('baja activación') se prefieren materiales de número atómico (Z) bajo, razón que hace el hierro (Z alto) susceptible de activación, se han desarrollado aceros de composición y microestructura optimizada, considerados **aceros de baja activación**. La gran experiencia acumulada y las múltiples aplicaciones de los materiales de este género, junto con la capacidad de manufacturado en diferentes grados hacen a los aceros los materiales estructurales de referencia en ITER y probablemente en los reactores de primera generación. Existen, sin embargo, interesantes variantes a ser consideradas, materiales de baja activación (bajo Z) y propiedades térmicas y estructurales competitivas, fundamentalmente **aleaciones metálicas de vanadio** y **materiales compuestos de Carburo Silicio (SiC)**. Caso de demostrarse su superioridad bajo condiciones de fusión y de consolidar técnicas de manufacturado y grados optimizados sustituirían a los aceros en reactores de fusión.

2.2.2. Materiales de primera pared y divertor.

Nos referimos a aquellos que constituyen el primer recipiente material que contiene el plasma, bien formando parte de la denominada primera pared bien situados en el divertor; en ambos casos sometidos a condiciones extremas: flujo neutrónico, carga térmica, disrupciones, erosión y/o sputtering, y cuya función principal es la de actuar de blindaje térmico/iónico. Dichas condiciones, necesariamente reducen el tiempo de vida de los componentes, los cuales periódicamente han de ser reemplazados y/o reparados 'in-situ'. Los materiales de primera pared o divertor deben tener puntos de fusión elevados, una alta conductividad térmica y una buena resistencia a la erosión o sputtering (que puede aparecer al entrar el plasma en contacto con ellos), deben dar los menores problemas posibles de activación y tener cierta compatibilidad con el plasma. Los materiales más adecuados parecen ser: **el Berilio**, que será empleado en aproximadamente el 80 % de la superficie de primera pared de ITER, **el Tungsteno** (para el divertor) y **el Carbono**, éste último en forma de material compuesto.

2.2.3. Materiales funcionales.

Los materiales funcionales, no siendo parte de la estructura ni del blindaje del reactor, deben servir de apoyo o cumplir alguna función en los sistemas asociados: **diagnósticos del plasma, sistemas de calentamiento y sistemas remotos**, entre otros. Aún representando sólo un pequeño porcentaje de todos los materiales del reactor, su misión específica, les hace en muchos casos críticos en la operatividad global de la máquina.

Todas las propiedades relevantes en estos materiales van a estar influenciadas por su capacidad de resistencia a las condiciones de fusión. En función de la geometría y el diseño, van a estar más o menos expuestos a los flujos descritos, llegando en ocasiones a forzar una revisión del diseño de ciertos elementos claves para lograr un mejor apantallamiento. Esto es debido a que, al menos en el caso de los dieléctricos, muchas de sus propiedades clave se han mostrado especialmente susceptibles al daño estructural y por tanto a la radiación de manera más acusada que en el caso de los materiales estructurales o de primera pared.

Una recopilación de los principales elementos donde aparecen materiales funcionales se presenta en la tabla 2.2.3. Con una gran variedad de aplicaciones, que exceden el interés de la presente tesis y nos obligan a únicamente acometer una descripción detallada de los **sistemas de diagnóstico óptico** y **sistemas de calentamiento por radiofrecuencia** del plasma; donde se dan las condiciones

302.2. Revisión de los materiales actuales para las partes más relevantes de un reactor.

Componente Óptico	Materiales Candidatos
Ventanas RF	SiO_2 Amorfo, Zafiro, Diamante, BeO , BN , Si_3N_4
Ventanas IR	SiO_2 Amorfo, ZnSe, Zafiro, Diamante
Ventanas VIS-UV	SiO_2 Amorfo, Cuarzo, Zafiro, Diamante
Fibras Ópticas	Núcleo SiO_2 Amorfo puro o dopado (OH,F)
Espejos 1ª pared	Mo, Cu, Aceros, Be, Al
Rayos X	Redes/Cristales Difracción, Espejos multicapa

Tabla 2.2:

Principales materiales de interés para aplicaciones funcionales. Datos extraídos de [45, 31]

bajo las que se aborda el estudio del Diamante en el presente trabajo.

- **Diagnósticos ópticos:** Serán todos los sistemas que recogen información óptica del plasma; en cuanto a materiales serán importantes las fibras ópticas, las ventanas y los espejos; con un espectro de trabajo aproximado desde el infrarrojo (IR) hasta los rayos X blandos. Si nos referimos a los espejos se investiga sobre Molibdeno, Cobre, Acero, Berilio y Aluminio. Los espejos, especialmente los de primera pared estarán sometidos a condiciones muy duras que inducirán daño estructural con mayor o menor incidencia en su rendimiento pero también sputtering y evaporación o deposición de elementos extraños que degraden su reflectividad. Respecto de las ventanas dieléctricas, apantalladas en parte gracias a sistemas de espejos, deben: 1) no verse afectadas por radioluminiscencia y 2) mantener su propia transmitancia óptica bajo la irradiación. Los materiales considerados para ventanas son principalmente cuatro: la Sílice fundida y su variante cristalina el Cuarzo, el Zafiro, el ZnSe, y el Diamante; su problemática bajo irradiación neutrónica e ionizante es esencialmente la misma que en el caso siguiente.
- **Sistemas de calentamiento por radiofrecuencia:** Cuya función es depositar gran cantidad de radiación electromagnética sobre el plasma. Entre sus elementos, las ventanas dieléctricas, en este caso deben **preservar el vacío interior, evitar la permeación de los elementos ligeros, especialmente el Tritio y servir como elemento de transmisión de la radiación electromagnética de potencia que se propaga a su través;** todo ello bajo exigentes condiciones de radiación. La problemática aparece bajo tres aspectos críticos: **la propia transmitancia electromagnética, la conductividad térmica y la difusión de elementos ligeros.** Propiedades en algunos casos muy sensibles a irradiación. Como antes, se

ha planteado el uso de Silicio, Sílice Amorfo, Zafiro, Alúmina y Diamante para estas aplicaciones. Dependiendo de la frecuencia, unos candidatos son mejores que otros.

Restringiéndonos en adelante a aislantes, la radiación ionizante y neutrónica a la que están sometidos los materiales puede resultar en toda una variedad de efectos, a saber, **efecto RIC (*Radiation Induced Conductivity*)**, **efecto RIED (*Radiation Induced Electrical Degradation*)**, **degradación de superficie**, **radiólisis**, **degradación inducida de la absorción óptica o radioeléctrica** y **radioluminiscencia inducida por radiación**, **degradación de la conductividad térmica**, **difusión intensificada por radiación**, **segregación inducida por radiación**, **transmutación y activación**. De los cuales, los más relevantes serán introducidos en más detalle en el capítulo siguiente. Entre los materiales funcionales de interés, destacamos:

2.2.3.1. Alúmina:

Considerado un candidato potencial para los sistemas de calentamiento y aislante genérico en conectores y cables. La Alúmina presenta buenas propiedades mecánicas, dieléctricas [46] y un buen comportamiento frente a radiación. La presencia o introducción de impurezas limita su rendimiento, pudiendo llegar a comprometer sus propiedades dieléctricas. Son conocidos los efectos del Mg y el C, aparentemente inherentes a las condiciones de fusión, y cuyo efecto negativo sobre la conductividad eléctrica y sobre la absorción dieléctrica se trata de compensar añadiendo Si y microsferas de Carbono, según el caso, al material [46].

2.2.3.2. Zafiro:

Forma monocristalina de la Alúmina. Resulta de interés fundamentalmente debido a su buena conductividad térmica y reducidas pérdidas dieléctricas (en el rango de los MHz y hasta GHz), inicialmente se consideró el Zafiro para su aplicación en diagnósticos ópticos y como ventana de radiofrecuencia. El Zafiro no está afectado por radiólisis pero presenta una limitante radioluminiscencia; su operatividad para transmisión de radiofrecuencia exige temperaturas criogénicas donde alcanza un rendimiento óptimo, y dosis neutrónicas muy reducidas [31] que eviten su degradación. Dichas limitaciones le convierten *a-priori* en una segunda opción en su aplicación en sistemas de alta frecuencia.

2.2.3.3. Sílice Amorfa:

Material con amplias aplicaciones ópticas, resulta atractivo su espectro de transmisión (IR/Visible/UV), y su baja luminiscencia [31, 45]. La intensa investigación a permitido desarrollar grados optimizados frente a la radiación, como el KU1 (alta concentración de iones OH) y el KS-4V (baja concentración de iones OH) desarrollados en la federación Rusa [47]. El análisis experimental, en parte llevado a cabo en el CIEMAT, ha demostrado un buen comportamiento bajo altos niveles de irradiación en el rango (400-2200nm) apareciendo sin embargo elevada absorción en la región UV fuertemente acoplada con la temperatura de irradiación [48, 45]. Entre sus inconvenientes es imprescindible citar la radiólisis y sus efectos asociados

2.2.3.4. Cuarzo:

Aunque algunas de sus propiedades son parecidas a la Sílice amorfa, tiene el inconveniente de ser un material anisótropo (tiene un eje preferente) y presenta un problema serio de cambio de densidad frente a radiación.

2.2.3.5. Silicio:

Considerado inicialmente una posible ventana de radiofrecuencia debido a sus reducidas pérdidas dieléctricas en la región de interés (150 - 200 GHz) [46], Resulta ser extremadamente sensible a la radiación tanto ionizante, con un fuerte efecto RIC debido al largo tiempo de vida medio de sus electrones excitados en conducción, también a la neutrónica. La generación de defectos y daño estructural, paradójicamente puede acabar resultando beneficioso, al aparecer centros de recombinación para los electrones, reduciendo su vida media y a la postre el efecto RIC. Un resultado análogo puede lograrse al dopar Silicio, previamente irradiado, con Oro [31, 46], generando dichos centros y logrando un material con buen comportamiento frente a irradiación. Sin embargo sus propiedades son superadas por el Diamante como veremos a continuación.

2.2.3.6. Diamante:

Como se sabe un material de propiedades extremas, el desarrollo reciente de las técnicas de sintetización ² permite obtener piezas relativamente grandes y de

²Especialmente el denominado Diamante CVD (*Chemical Vapor Deposition*) frente al Diamante HPHT (*High Pressure High Temperature*), ambos descritos en el capítulo 4

mejores propiedades que sus equivalentes de origen natural. Destacan sus reducidas pérdidas dieléctricas [46] y su elevada conductividad térmica. adicionalmente se le supone un buen comportamiento frente a irradiación, no siendo completamente inmune a ésta, sobre todo si nos referimos a su conductividad térmica.

342.2. *Revisión de los materiales actuales para las partes más relevantes de un reactor.*

Capítulo 3

El daño por radiación en materiales aislantes.

3.1. Fenomenología del daño por radiación en materiales aislantes.

Tanto los materiales estructurales como los funcionales, bajo condiciones de fusión, deben soportar un intenso flujo neutrónico y gamma; con valores en torno a $10^{18} n \text{ cm}^{-2} s^{-1}$ en primera pared y aún elevados sobre elementos apantallados. Su principal inconveniente radica en la elevada energía media y de pico por neutrón ¹ así como su penetración. resultando en una acumulación de daño estructural, **desplazamientos atómicos** pero también **transmutación** y **activación** en los materiales. Dichos efectos casi siempre degradan el material y su microestructura comprometiendo seriamente sus propiedades y rendimiento hasta llegar incluso al fallo funcional.

3.1.1. Desplazamientos atómicos.

La interacción entre neutrones y núcleos atómicos puede producir reacciones nucleares o colisiones elásticas. El tiempo de interacción es extremadamente breve ($< 10^{-16} \text{ seg}$) y el mecanismo está controlado por la sección eficaz de interacción. Existe cierta probabilidad de que la colisión corresponda a un choque elástico donde el neutrón transmita energía cinética al núcleo que, caso de superar el valor umbral (*la energía umbral de desplazamiento*), muy probablemente será

¹Con una energía media aproximada de 4MeV y 14.1MeV de valor máximo si consideramos fusión magnética, inferior, gracias a la moderación, si nos referimos a inercial

desplazado y originará un par de Frenkel ² y posiblemente una **cascada de desplazamientos**. Un neutrón incidente es capaz de inducir, como resultado, cierta cantidad de daño estructural sobre el material problema. La acumulación de daño consecuencia del flujo neutrónico puede tener consecuencias devastadoras.

La dinámica de la **cascada de desplazamientos** es sin embargo de naturaleza compleja y resulta complicado estudiarla de manera cuantitativa. El primer átomo desplazado tras la colisión neutrónica, el *átomo primario de retroceso* (APR) ³ será el origen de la cascada; éste se desplazará por la red cristalina disipando su energía a través de colisiones atómicas y, especialmente si su energía es elevada $E \gg 10\text{MeV}$, pérdidas electrónicas, especialmente en materiales aislantes, pudiendo producir *radiólisis*. Parte de su energía se cede al sistema en forma de colisiones atómicas produciendo más desplazamientos y subcascadas, *átomos secundarios de retroceso* (ASRs), en general de geometría compleja, condicionados por la estructura cristalina del material (pudiendo aparecer *channeling* y *cadena de reemplazamientos*). **El efecto final es la generación de un cierto número de pares de Frenkel y/o pequeños agregados de Intersticiales y Vacantes. Esta etapa es la que denominamos el estado de daño primario.**

Durante la fase inicial o *balística*, en los primeros instantes de la cascada (menos de un picosegundo), el APR ha repartido la gran mayoría de la energía con la que fue desplazado, aumentando abruptamente la temperatura de la muestra, será el denominado *pico térmico* también *espiga térmica* (o *thermal spike*). La energía se reparte localmente, incluyendo átomos desplazados que, muchas veces en posiciones energéticamente desfavorables, en cierto porcentaje se relajan y retornan a sus puntos de red originales (o equivalentes), reduciendo de este modo el daño acumulado.

El estado de daño primario, finalizada la cascada, presenta una concentración de defectos muy por encima de equilibrio, para el material y la temperatura. Parte de los defectos serán de carácter inmóvil, permaneciendo en el entorno donde se generaron, parte serán defectos móviles, capaces de migrar y difundirse a escalas temporales mayores (μs o ps); en su migración aleatoria pueden formar agrupaciones (*clusters*) en la región próxima a la cascada o evolucionar más allá de la zona afectada (*defectos de migración libre* (*freely migrating defects* (FMD)) hasta encontrar sumideros: dislocaciones, bordes de grano o superficies libres donde serán absorbidos. También pueden formar *defectos secundarios ex-*

²Pareja de intersticial y su correspondiente vacante.

³*Primary Knock-on Atom* (PKA)

tensos: cavidades, lazos de dislocación, defectos de apilamiento, cuya acumulación puede inducir cambios estructurales y cambios de fase importantes en el material afectado. Se trata en suma de una búsqueda continua de una situación energética más favorable.

La continua generación de cascadas y acumulación de daño, a nivel estructural (atómico) puede tener serias consecuencias y degradar los materiales tanto en su faceta estructural como afectar a las propiedades térmicas y dieléctricas. Siendo estas últimas especialmente afectadas conocida su sensibilidad a los defectos puntuales e impurezas; nos referimos a fenómenos tales como: **Hinchamiento, Fragilización, Transición dúctil-frágil, Endurecimiento, Creep, Permeación de elementos ligeros, Conductividad térmica y eléctrica, Transparencia electromagnética**, principalmente. Tienen mayor o menor relevancia en el presente trabajo y en todo caso son tratados en más detalle en la sección siguiente.

3.1.2. Transmutación.

A través de la cual aparecen nuevos elementos consecuencia de las reacciones nucleares que los neutrones en su interacción con los núcleos irradiados inducen. Podemos distinguir dos casos: Aparición de elementos ligeros y aparición de elementos pesados, con implicaciones diferentes.

- **Elementos ligeros:** Esencialmente Hidrógeno y Helio en estado gaseoso, aparecen por interacciones (n, α) y (n, p) , o variantes. Con probabilidad muy superior para materiales de número atómico Z bajo (figura 3.1) que, además de ser típicos de los reactores de fusión interaccionan de este modo respetando un comportamiento umbral, esto es, con neutrones suficientemente energéticos, también característicos de fusión. Serán por tanto reacciones especialmente relevantes en ambientes de fusión. Dada su movilidad serán capaces de agregarse en forma de burbujas, en torno a huecos, cavidades o bordes de grano, reduciendo su cohesión, y finalmente introducir tensiones que pueden propagar microfracturas ya preexistentes, y en todo caso dificultar el movimiento de las dislocaciones que tiene como consecuencia la fragilización y endurecimiento final del material afectado.
- **Elementos pesados:** Consecuencia de reacciones nucleares también probables en ambientes de fusión. En este caso corresponden a elementos sólidos de diferente dinámica. Su principal consecuencia serán los precipitados de impurezas, especialmente si se trata de elementos extraños y por tanto poco

solubles en el material, también pueden forzar cambios en la fase cristalina huésped, afectar a la densidad, propiedades mecánicas (por migración a borde de grano) y por supuesto dieléctricas (conductividad térmica y dieléctrica).

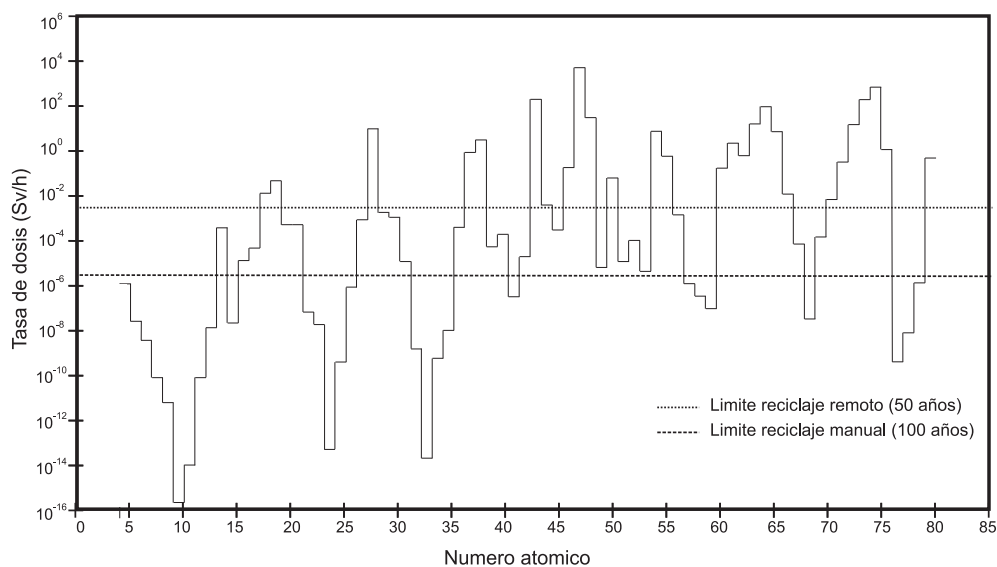


Figura 3.1: Se muestra la tasa de dosis de contacto γ para elementos puros después de 100 años de enfriamiento y tras una exposición de 30 años a una carga neutrónica de $5MW/m^2$, equivalente a la primera pared de un reactor de fusión inercial HIBALL. Gráfica extraída de [10], fuente primaria [49]

Tanto la aparición de transmutación como su dinámica atomística y más aún su propia interacción con desplazamientos y defectos puntuales o extensos resulta un campo complejo sobre el que trabajar. Es necesario experimentar, calcular numéricamente y contrastar modelos capaces de reproducir datos experimentales, el paradigma de la simulación multiescala; para finalmente extrapolar, a la espera de los propios reactores o de instalaciones experimentales capaces de reproducir las condiciones de fusión.

3.1.3. Activación.

O generación por transmutación de elementos radiactivos; la captura de los neutrones libres (con vida media de 886 segundos) puede resultar en nuevos isótopos. Si el producto es un elemento radiactivo (un radionucleido), el material resultará activado. La principal preocupación en este caso se refiere no a la degradación en las propiedades macroscópicas (estructurales o dieléctricas) sino a las consideraciones de seguridad que implica la aparición de elementos activados.

Dicha generación está asociada a la dosis de radiación recibida y a la sección eficaz de interacción. La actividad, cantidad de radiación, estará directamente relacionada con la peligrosidad de un elemento pero no con su duración, dada por el tiempo medio de vida. Con valores típicos como los 12,3 años del Tritio (3H), inherente a los reactores de fusión de primera generación, los 5271 años del ^{60}Co o los 24360 años del ^{239}Pu . Así, una selección cuidadosa de los materiales susceptibles de activación debe permitir reducir la radiación a niveles tolerables pasados 50 o 100 años desde el fin de operación. La selección de los materiales desde el punto de vista de la activación puede ser crítica [10], la figura 3.1 muestra la tasa de activación mSv/h^4 para diferentes elementos de la tabla periódica tomados 100 años desde su exposición a irradiación neutrónica aproximada a primera pared de un reactor inercial [49]. Algunos de ellos, en general materiales con Z alto, presentan tasas de activación inaceptables, otros se muestran dentro de los límites tolerables. Los materiales de número atómico Z bajo representan una ventaja desde el punto de vista de la activación, es más, elementos como el *Ni* o en menor medida el *Fe*, ampliamente empleados en materiales estructurales son elementos críticos e indeseables. Aparecen elementos metálicos con buenos resultados como el *Aluminio*, el *Vanadio*, el *Cromo* o el *Titanio*, próximos en la tabla periódica. También resultan interesantes el *Silicio*, el *Carbono* o el *Berilio*, por sus aplicaciones. Las impurezas contenidas en materiales reales, también deben ser analizadas y minimizadas.

⁴Puede resultar de interés apuntar brevemente las unidades radiológicas que se mencionan [50, 51]:

- **El Gray [Gy]:** que hace referencia a la energía depositada por la radiación y por Kg de materia irradiada; así $1Gy = 1J/kg$. La tolerancia de un material a dicha radiación puede ser expresada en términos de cantidad de Grays recibidos hasta alcanzar el fallo funcional. Este límite se conoce como Dosis de Ionización Total (*Total Ionizing Dose TID*).
- **El Sievert [Sv]:** expresa la dosis recibida por un ser humano. La dosis Sievert es igual al producto de la dosis absorbida en Grays y un factor de calidad Q función del tipo de radiación y la energía desde el punto de vista del efecto biológico causado. Los valores del factor Q varían entre 1 y 20 y están recogidos en la International Commission on Radiological Protection (ICRP) [52]. Por ejemplo tendremos $Q=1$ si la radiación incidente es electromagnética (Radiación Gamma, Rayos X, Radiación β y electrones), en este caso es correcto tomar $1Sv = 1Gy$; si consideramos radiación α tomaremos $Q = 20$ y finalmente si la radiación es neutrónica se debe trabajar con valores de Q entre 1 – 20 en función de la energía de éstos.
- **El Becquerelio [Bq]:** en este caso será la unidad adecuada para definir la actividad de una fuente radiactiva. $1Bq$ corresponde a 1 desintegración por segundo. En el caso de un material con actividad menor que $2Bq/gramo$ será clasificado como no radiactivo
- **Desplazamientos por átomo (dpa):** Definidas en 9.3.5

403.2. Efectos de la radiación en las propiedades macroscópicas de los materiales.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y a pesar de que la cantidad total de material activado en los futuros reactores de fusión se espera sea comparable al generado en fisión, las diferencias en las condiciones de irradiación y una mayor flexibilidad en la selección de materiales de *baja activación* debe permitir mucho mejores resultados a largo plazo. Así, si en los reactores de fisión se generan residuos de media y larga duración (miles de años) en sus equivalentes de fusión, a pesar de ser considerablemente más activos incluso hasta alcanzar los 50 años nunca deberían superar los 100 años con niveles de actividad elevados. Por último, parece claro que la generación de residuos de media y larga vida comprometería seriamente las promesas sobre las que se financia actualmente la fusión nuclear de propósito civil.

Dado el riesgo asociado al fenómeno de la activación radiactiva y su impacto económico, se han desarrollado herramientas numéricas de cálculo que, conocidos de manera fiable los parámetros nucleares implicados, secciones eficaces de interacción y composición atómica detallada del material problema (impurezas incluidas) son capaces de obtener de manera precisa la historia de radiactividad del material problema a cualquier escala temporal. Serán herramientas capaces de indicar que materiales y grados son los más adecuados desde el punto de vista de la activación.

3.2. Efectos de la radiación en las propiedades macroscópicas de los materiales.

Toda la fenomenología anterior acaba por tener un reflejo en las propiedades macroscópicas de los materiales de interés. Los efectos son diversos y casi siempre de consecuencias negativas. Podemos distinguir un ámbito mecánico o estructural y por supuesto describiremos los efectos térmicos y dieléctricos, evidentemente los de mayor relevancia en la presente tesis.

3.2.1. Propiedades mecánicas y estructurales.

3.2.1.1. Dureza, fallo funcional y fatiga:

En metales, la dureza se interpreta a partir de la curva de tensión-deformación. En ella, alcanzado el límite elástico, el material empieza a mostrar un comportamiento dúctil (plástico). Dicha plastificación está asociada a la acumulación de daño. El fallo aparece bien al alcanzar el punto de ruptura o consecuencia de la fatiga estructural. Bajo efecto de la radiación se modifican las características de

esta curva, y aparece la denominada **fragilización** o aumento de la temperatura de transición dúctil-fragil.

En no-metales la fenomenología es otra, a diferencia de éstos, el valor de ruptura (o resistencia mecánica) puede variar significativamente entre muestras. Numerosos factores tienen influencia sobre ella: tamaño de grano, poros, cavidades, inclusiones y defectos internos, también la rugosidad o defectos de superficie. Será más correcto atender a un tratamiento estadístico de las muestras. Nos referiremos a probabilidad de fallo (F), y ésta vendrá dada por la distribución de *Weibull* [53, 54].

$$F = 1 - \exp\left(-V_E \left(\frac{\sigma_{max}}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (3.1)$$

Donde $V_E = \int_V (\sigma/\sigma_{max})^m dV$ es el volumen efectivo determinado del tamaño de la muestra y la distribución de tensión, σ_0 será una constante, m el módulo de *Weibull* y σ_{max} el valor máximo de la distribución de tensión en la muestra. Esta expresión suele evaluarse en la forma siguiente:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F}\right)\right) = m \ln(\sigma_{max}) - \ln\left(\frac{\sigma_0^m}{V_E}\right) \quad (3.2)$$

Donde hemos tomado dos veces logaritmos. La probabilidad de fallo y la tensión describen ahora una relación lineal, con el módulo de *Weibull* m como pendiente, nos da idea de la dispersión de la dureza. En suma, los parámetros adecuados para evaluar las propiedades de dureza en un cerámico serán la dureza media σ_m , dicho módulo de *Weibull* m y su distribución (nos da la probabilidad de fallo) [53]. Respecto de la fatiga, las estimaciones suelen hacerse en base a dos técnicas [53], la estimación de tiempo de vida de una muestra con una grieta (*crack*) de tamaño conocido, y mediante el análisis de la distribución inicial de grietas preexistentes. De modo general y bajo carga, si la grieta tiene el tamaño crítico, crecerá muy rápidamente en la muestra y resultará en ruptura [55]⁵. Si no lo tiene hablaremos de *subcritical crack growth* o velocidad de crecimiento de dichas grietas, puede abordarse mediante relaciones fenomenológicas y alcanzada la dimensión aproximada de la muestra, resultan en fractura por fatiga [53].

Consecuencia de la irradiación pueden generarse defectos secundarios: cavidades, clusters o anillos de dislocación capaces de oponerse a la propagación de la grieta, y aumentar la tenacidad y por tanto la resistencia. Por otra parte, mientras las grietas inducidas por irradiación sean más pequeñas que las preexistentes, lo cual suele ocurrir a dosis bajas, pueden contribuir a desviar la propagación de

⁵Aproximadamente a la velocidad del sonido en el material.

423.2. Efectos de la radiación en las propiedades macroscópicas de los materiales.

éstas y aplazar el momento del fallo. Si la dosis acumulada es alta y las grietas aumentan ($\sim 1\mu m$) contribuyen al debilitamiento. Estos casos están muy relacionados con la pérdida de cohesión entre granos; por ejemplo por hinchamiento anisótropo o por la presencia de impurezas ligeras como He y H, como elementos de transmutación o debido a su introducción en la matriz del material problema [10]. Así, puede afirmarse que los efectos asociados a irradiación resultan perjudiciales, pero difícilmente catastróficos para el rendimiento de un no-metal [10, 56]; y entre ellos el Diamante.

3.2.1.2. Hinchamiento:

El hinchamiento de los materiales irradiados se relaciona directamente con la generación de defectos. Su aparición introduce desorden en el empaquetamiento, en la estructura cristalina del material, y su acumulación se manifiesta en forma de hinchamiento. Fue observado mediante microscopía electrónica en 1967 en metales. Desde entonces se ha observado en materiales diversos, también en dieléctricos como el SiC, la Sílice amorfa y el Diamante. La aparición y la intensidad del hinchamiento en un material depende tanto del tiempo como de la dosis de irradiación en la medida que estas magnitudes se relacionan con la dinámica de defectos. El hinchamiento tiene una dependencia compleja con la temperatura y un intervalo térmico, en general a temperaturas intermedias, donde es crítico. Dos factores serán los principales responsables de la dinámica: defectos puntuales a temperaturas bajas y cavidades (*voids*) a intermedias y altas. A temperaturas bajas el hinchamiento es más intenso. Los desplazamientos (pares de *Frenkel*) que genera la radiación se mantienen inmóviles, generando una dilatación que la red cristalina es incapaz de compensar, produciendo hinchamiento, con valores de hasta el 15 % en dieléctricos y bajo dosis altas próximas a amorfización. A temperaturas intermedias los intersticiales son capaces de migrar hasta encontrar sumideros. El hinchamiento será menor y relacionado con la aparición de nuevas posiciones de red, típicamente intersticiales que se acumulan en superficies libres, bordes de grano o dislocaciones. Cuando la temperatura ya es suficientemente elevada también las vacantes son móviles, los intersticiales se recombinan intensamente y las vacantes tienden a agregarse formando cavidades. El hinchamiento será debido a acumulación de intersticiales y a la presencia de cavidades, pudiendo ser mayor que a temperaturas bajas [10]. La presencia de impurezas ligeras (H, He e isótopos) puede amplificar el hinchamiento; la radiación ionizante (electrones) también, probablemente por inducir o favorecer la formación de coloides [10]. Respecto de la dosis [32], inicialmente existe una relación lineal entre dosis e

hinchamiento; hacia valores altos de dosis pueden aparecer defectos complejos y agregados, que no necesariamente contribuyen linealmente al efecto; en todo caso aparece saturación cuando su concentración empieza a ser grande.

Algunos autores [57, 58] modelan el hinchamiento en base a expresiones fenomenológicas, describiendo una transición desde el estado cristalino al amorfo en base a la acumulación de vacantes y su probabilidad de recombinación. Pueden encontrarse descripciones más complejas, véase [59].

3.2.1.3. Difusión intensificada por radiación:

Habitualmente conocida por su acrónimo en inglés *Radiation Enhanced Diffusion* **RED**. De nuevo, la acumulación de daño estructural, en este caso defectos puntuales, junto con el efecto de la radiación ionizante, puede contribuir a disminuir las barreras energéticas que limitan la difusión, especialmente elementos ligeros, a través de los materiales: Helio, Hidrógeno e isótopos. Si nos referimos a Fusión, preocupa especialmente el Tritio, cuya difusión incontrolada hacia la estructura del reactor o su eventual escape representa un riesgo serio. En menor medida el Helio, Hidrógeno y Deuterio por su capacidad potencial de degradar otras propiedades de interés, la transmitancia óptica por ejemplo. Es un proceso complejo sobre todo en aislantes, en general, los elementos ligeros que se introducen en la red cristalina tienden a acomodarse en aquellas posiciones energéticamente más favorables, por tanto de distorsión mínima. Si su densidad es pequeña evolucionan aisladas, si ésta aumenta aparece agregación. Dichas posiciones de equilibrio establecen barreras energéticas que limitan su libre movimiento. Si la barrera energética a superar no es excesivamente elevada, la agitación térmica genera cierta probabilidad de escape y migración que se repetirá describiendo un patrón aleatorio o *random walk*, resultando a tiempos largos en difusión. Una ecuación de difusión gobierna la dinámica:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{d^2 N}{dx^2} \quad (3.3)$$

Con el coeficiente de difusión de acuerdo a una expresión de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (3.4)$$

Aparecen dos parámetros cuya combinación dictan la intensidad del fenómeno: la energía de activación E_a que da cuenta de la mencionada barrera energética

y la constante de proporcionalidad D_0 . Ambos característicos del material problema. Si aparece la irradiación pueden aparecer nuevos defectos e impurezas: intersticiales, vacantes y otros elementos ajenos a la red. Los nuevos defectos rompen la periodicidad de la red y pueden favorecer o limitar la difusión, según el caso. Pueden actuar como sumidero, agregar impurezas e inhibir su difusión o, favorecerla en cualquier otro caso pues abren vías alternativas, con barreras energéticas menores y nuevas posibilidades de difusión. Será la denominada difusión intensificada por radiación y como se ha discutido, ha de ser tenida en cuenta.

3.2.1.4. Cambios de fase:

Aparecen como otro daño colateral en potencia, consecuencia de la irradiación. El desorden local, introducido en el material y alcanzadas concentraciones elevadas, puede desencadenar cambios de fase o amorfización a nivel local; y la inevitable alteración de casi todas las propiedades macroscópicas asociadas al material. En Diamante, fase metaestable en condiciones de laboratorio, existe el riesgo real de amorfización y/o aparición de Grafito, en regiones donde se alcance cierto nivel de daño ⁶.

3.2.2. Propiedades térmicas.

3.2.2.1. Conductividad térmica:

Propiedad crítica, tanto en materiales estructurales como en referencia a funcionales. Las cargas térmicas generadas en operación y la deposición energética de la radiación deben ser rápida y eficazmente disipadas hacia elementos adyacentes para acabar alcanzando el sistema de intercambio de calor, mantener la temperatura óptima de operación y evitar daños permanentes en el reactor. Aunque es posible encontrar materiales, estructurales y funcionales, de conductividad adecuada, preocupa especialmente su degradación hasta llegar a límites no tolerables en operación. Baste el ejemplo del SiC (también el diamante) con un acusado desplome térmico bajo irradiación que compromete seriamente su aplicación estructural en fusión, al menos en los grados manufacturados actualmente.

La conductividad térmica se define respecto de un flujo de calor \vec{j} de la forma [60]:

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (3.5)$$

⁶Ver sección 4.2.3

Expresión donde $\vec{\nabla}T$, gradiente de temperatura, da cuenta del origen microscópico y de dinámica aleatoria del intercambio térmico. Existen dos componentes principales responsables del efecto, la conductividad térmica debida a electrones, especialmente importante en metales y prácticamente inexistente en dieléctricos, cuya conductividad tiene su origen en el transporte térmico debido a la red cristalina (fonones). Será éste el caso que nos ocupe.

Podemos deducir una expresión aproximada de la teoría cinética de gases [60], adecuada para la conductividad térmica:

$$\kappa = \frac{1}{3}Cvl \quad (3.6)$$

Y aplicada a dieléctricos de la mano de Debye. Será C la capacidad calorífica de fonones, v su velocidad, considerada constante, y l el recorrido libre medio de éstos. Resultado sencillo que no tiene en cuenta la distribución espectral de fonones pero permite interpretar algunos aspectos interesantes. Así, l el recorrido libre medio, se verá afectado por dispersión (*scattering*) fonónica, de dos tipos:

1. **Dispersión por interacción entre fonones:** en el régimen de altas temperaturas, todas las ramas fonónicas están excitadas (N (normales) y U (Umklapp)), con densidad proporcional a la temperatura ($\propto T$) afectando al recorrido libre medio de la forma ($l \propto 1/T$) lo cual se traslada a la conductividad. Según se reduce la temperatura, se reduce la presencia de fonones y la dispersión Umklapp, mucho más efectiva, se hace dominante digamos por debajo de un valor concreto $T < \Theta$ donde la excitación de fonones pasará a ser proporcional a ($\exp(-\Theta/2T)$) y del mismo modo su capacidad de dispersión.
2. **Dispersión geométrica:** importante alcanzado el régimen de bajas temperaturas, el factor l estará ahora limitado por consideraciones estructurales. Cualquier imperfección, puntual o extensa, y por supuesto el daño acumulado degradan al valor de κ . Los defectos puntuales (vacantes y intersticiales), isótopos e impurezas actúan como centros de dispersión de fonones de alta frecuencia, menos sensibles a defectos extensos (bordes de grano, cavidades o anillos de dislocación) capaces de dispersar las bajas frecuencias. Comoquiera que el transporte fonónico es proporcional a su frecuencia ($E \propto \hbar\omega$), κ , la conductividad térmica puede verse especialmente afectada a bajas temperaturas, donde los defectos puntuales generados por irradiación son inmóviles

463.2. Efectos de la radiación en las propiedades macroscópicas de los materiales.

y ser menos degradada según aumenta la temperatura, los defectos difunden, se recombinan o se agrupan en concentraciones extensas. Finalmente, sólo si nos referimos a un material cristalino y sensiblemente puro observaremos como la conductividad a bajas temperaturas (consecuencia de un largo recorrido libre medio l) aparece limitada por las propias dimensiones del cristal, y se puede escribir según [60]:

$$\kappa \approx CvD \quad (3.7)$$

Siendo D la dimensión típica del cristal; circunstancias donde sólo la capacidad calorífica tiene dependencia con la temperatura ($C \propto T^3$) siendo por tanto responsable del crecimiento en este régimen. En la sección 4.3.1 se presenta la curva de conductividad térmica del diamante en función de la temperatura.

3.2.3. Propiedades dieléctricas.

3.2.3.1. Conductividad eléctrica:

O su inversa, la resistividad eléctrica, propiedad de gran interés en materiales aislantes y funcionales. La degradación microestructural de los materiales, bajo las duras condiciones de fusión, puede también comprometer seriamente las propiedades eléctricas. Tal y como numerosos autores indican [10, 61], incluso la acumulación de dosis bajas, del orden de 10^{-2} dpa, puede resultar en sustanciosos cambios de resistividad. Diferencia notable frente a algunas de las propiedades mecánicas ya discutidas y que hacen de los materiales aislantes o más concretamente de su rendimiento bajo irradiación un punto de investigación crítico.

A continuación discutimos tres de los cuatro tipos de degradación eléctrica que resultan de interés en el presente trabajo: **La Conductividad Inducida por Radiación, (RIC)**, siglas de *Radiation Induced Conductivity*, **La Degradación Eléctrica Inducida por Radiación (RIED)**, siglas de *Radiation Induced Electrical Degradation*, y para terminar la **degradación de superficie**.

De un modo general podríamos presentar la conductividad de un material de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{RIC} \quad (3.8)$$

Siendo σ_0 y σ_{RIC} las componentes permanente e instantánea ⁷ de la conductividad. La irradiación puede modificar la conductividad por al menos dos vías diferentes. Por una parte, la radiación ionizante será capaz de promover portadores de carga a la banda de conducción (**RIC**) y por otra, irá generando defectos: desplazamientos y vacantes que modificarán las propiedades eléctricas del material a largo plazo (**RIED**), en volumen o en superficie.

■ **Conductividad Inducida por Radiación (RIC):**

Consecuencia de la aparición de portadores capaces de contribuir a conducción en presencia de radiación; efecto quasi-instantáneo a la irradiación y, dada una vida media de portadores en conducción en torno a 10^{-9} seg, únicamente observable mediante medidas in-situ. Una expresión sencilla estima el efecto proporcional a la tasa de dosis de radiación ionizante R mediante un exponente δ de la forma:

$$\sigma_{RIC} = kR^\delta \quad (3.9)$$

Con k una constante cuyos valores varían en función del material, temperatura, impurezas y/o defectos de irradiación, con valores entre 10^{-15} y 10^{-9} ; δ oscila en torno a la unidad, dando cuenta de comportamientos sublineales ($\delta < 1$) y supralineales ($\delta > 1$). El aumento instantáneo de conductividad acaba por saturar en segundos o minutos desde la exposición y, con valores comprendidos a lo largo de órdenes de magnitud, desaparece al cesar la fuente. Se trata de un fenómeno muy estudiado y se considera suficientemente entendido como para ser tenido en cuenta en diseño. Sólo se esperan problemas en elementos cercanos a la primera pared, por ejemplo dispositivos sensibles a cambios de impedancia como cables de aislamiento mineral, algunos diagnósticos magnéticos y sistemas con alto voltaje. Será un problema menor en Diamante (para ECRH).

■ **Degradación Eléctrica Inducida por Radiación (RIED):**

A pesar de que inicialmente, con la aparición del daño microestructural se reduce la componente σ_0 , referente a la conductividad estática. Será el efecto RIED un aumento de conductividad permanente y en volumen, que se ha asociado a la interacción entre cuatro factores:

- Radiación ionizante

⁷Debida a la absorción de radiación instantánea.

483.2. Efectos de la radiación en las propiedades macroscópicas de los materiales.

- Desplazamientos atómicos
- Presencia de un campo eléctrico externo
- Un cierto intervalo de temperatura [62].

La principal dificultad en este caso viene de un cierto desconocimiento de los fundamentos, factor que impide hacer cálculos precisos. Obviamente el material es un factor crítico, incluso el método de fabricación (tamaño del grano, dislocaciones, impurezas), hasta el punto de no ser observado en ciertas muestras [61]. Ha sido la alúmina y su variedad cristalina, el Zafiro, el material más estudiado y en el cual se observan degradaciones importantes, incluso superiores al efecto RIC, con dosis consideradas pequeñas ($< 10^{-2} dpa$) y campos externos reducidos ($\sim 10V/mm$) [10]

■ Degradación de superficie:

También asociada a irradiación, resulta tan seria como los efectos de volumen. En aislantes puede estar causada por la aparición de una capa conductora en superficie, por ejemplo en materiales poliatómicos, consecuencia de la pérdida de uno de sus componentes. En otros casos el desencadenante puede ser la segregación de impurezas hacia superficie o la contaminación de la muestra por ellos, causada por el vacío, por *sputtering* o evaporación [61]. En cualquier caso será un efecto que compita con los anteriores.

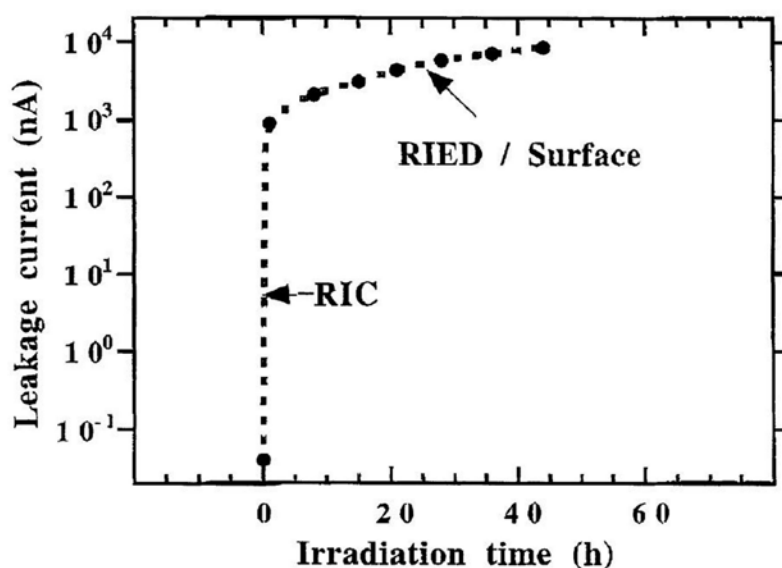


Figura 3.2: Corriente de 'leakage' observada en un material afectado por RIC, RIED y Degradación superficial en función del tiempo de irradiación

3.2.3.2. Transmitancia electromagnética:

En cierto modo relacionada con las propiedades eléctricas, existen diversos elementos entre cuyas funciones está el transmitir energía de radiofrecuencia desde los generadores fuera de la vasija, hasta el plasma; o bien transmitir luz desde o hacia el mismo. Además se debe mantener lo más intacta posible frente a la radiación neutrónica e ionizante; será el caso de las ventanas dieléctricas y también las lentes empleadas en dispositivos ópticos y fibras ópticas. La aparición de daño estructural puede originar **absorción óptica (o electromagnética) inducida** y radioluminiscencia. En referencia a la primera, por ejemplo en el caso de la sílice fundida es bien conocido como la generación de vacantes de oxígeno en este material rápidamente induce la absorción de radiación en el rango UV y Visible; un resultado similar también se observa en Diamante [63] donde la muestra se colorea ligeramente al marrón tras irradiación iónica y se interpreta cualitativamente como un posible cambio en el estado de carga de defectos preexistentes. En el caso de radiofrecuencia, de modo general, la absorción de radiación electromagnética en un material dieléctrico se cuantifica mediante la denominada **tangente de pérdidas** $\tan \varphi$, donde φ será la diferencia de fase entre voltaje incidente y corriente inducida. Así, la potencia electromagnética absorbida (término crítico en una ventana dieléctrica) puede escribirse como:

$$P = w\epsilon_0\epsilon' \tan \varphi E^2 \quad (3.10)$$

Siendo w la frecuencia, ϵ_0 y ϵ' las permitividades del vacío y del medio respectivamente y E la amplitud del campo, ϵ_0 y ϵ' las permitividades del vacío y del medio respectivamente y w la frecuencia. La tangente de pérdidas depende de la temperatura y de la frecuencia. En dieléctricos podemos recurrir a la expresión siguiente.

$$\tan \varphi = \frac{\sigma}{\epsilon_0\epsilon'w} + \frac{\chi''}{\epsilon'} \quad (3.11)$$

Donde se observa la dependencia con la frecuencia w , con la conductividad eléctrica σ y con la susceptibilidad χ'' . En el caso de fusión magnética, actualmente se establece un criterio de diseño para la tangente de pérdidas inferior a $\sim 10^{-3}$ para las frecuencias iónicas ciclotrón ($\approx 100MHz$) e inferior a $\sim 10^{-5}$ para las frecuencias electrónicas ciclotrón ($\approx 100GHz$). Su dependencia con la conductividad puede ser un factor limitante, los efectos anteriormente descritos entran en

503.2. Efectos de la radiación en las propiedades macroscópicas de los materiales.

juego (RIC, RIED y degradación superficial) especialmente para aplicaciones a frecuencias bajas. La parte imaginaria de la susceptibilidad dieléctrica χ'' aparece en el segundo término, asociando pérdidas al vector polarización afectado por la radiación electromagnética que se propaga en el material. Como se ha discutido, la transmitancia en general, se degrada como efecto del daño acumulado. Los incrementos temporales, observados *in situ* y asociados al RIC y otros fenómenos, suelen ser mayores que los permanentes. Llegando a alcanzar valores de tangente de pérdidas inaceptables ($> 10^{-3}$), a dosis muy bajas (10^{-3} dpa). Se trata sin duda de un efecto a tener en cuenta.

Capítulo 4

Revisión del conocimiento actual acerca del daño por radiación en diamante.

4.1. Conceptos generales sobre el diamante.

El mineral de Diamante es conocido desde tiempos remotos. Su composición química y estructura, sin embargo, fue un misterio hasta el siglo XIX (1814), cuando el químico inglés H. Davy demostró que el Diamante era una forma cristalina del carbono [64]. Poco después ya se especulaba sobre la conversión de Grafito en Diamante. Las dificultades encontradas lograron retrasar el objetivo que finalmente fue alcanzado bien entrado el siglo XX (1953) [65], cuando se sintetizaron los primeros Diamantes artificiales. Desde un punto de vista puramente económico, el Diamante natural en forma de piedra preciosa, todavía acapara cerca del 90% de las transacciones, en términos estrictamente monetarios (y en torno al 1% en masa). Su comercio es básicamente controlado por *de Beers* conocidos tratantes sudafricanos. Respecto del Diamante sintético, con propiedades superiores al natural, tiene una importancia creciente en cuanto a aplicaciones industriales y científicas.

Por su interés general vamos a presentar una clasificación breve de las distintas variedades de Diamante natural y sintético, entre otras razones porque se irán mencionando en lo sucesivo. A continuación enunciaremos las propiedades más relevantes del Diamante, aquellas que nos puedan permitir una mejor comprensión de su estructura y especialmente del daño por radiación. Objetivo principal de esta tesis.

El Diamante natural se clasifica en base a las diferentes impurezas que contiene

o su estado de agregación. Dichas impurezas aportan cierta información sobre su procedencia o sobre las condiciones geológicas donde se ha formado y descansado hasta ser extraído. La clasificación comúnmente aceptada es la siguiente [64]:

Diamante Natural:

- **Tipo I:**

Con Nitrógeno como impureza dominante. Se distinguen algunos casos.

Tipo Ia: Nitrógeno en forma de agregados. De este tipo serían aproximadamente el 98 % de los Diamantes naturales. Según el caso tenemos:

Tipo IaA: Agregados A (2 Nitrógenos sustitucionales enlazados)

Tipo IaB: Agregados B (4 Nitrógenos agregados a una vacante)

Tipo Ib Nitrógeno intersticial en forma aislada. Raro en la naturaleza.

- **Tipo II:**

Variedad con presencia despreciable de Nitrógeno como impureza. De nuevo dos casos.

Tipo IIa: Considerado virtualmente puro. Raro en la naturaleza.

Tipo IIb: Conteniendo más Boro que Nitrógeno. Extremadamente raro en la naturaleza.

Impurezas que serán descritas más en profundidad en adelante. Las variedades sintéticas hacen referencia al proceso de obtención, aunque vamos a mencionar hasta tres categorías [64, 66], las dos primeras son las principales.

Diamante Sintético:

- **Diamante CVD:**

Diamante obtenido a partir de la deposición química de ciertos hidrocarburos e Hidrógeno en estado gaseoso (*Chemical Vapour Deposition CVD*) que, a presiones en torno a $27kPa$ reciben energía a partir de una fuente externa (filamentos, microondas, arcos de descarga, láser) hasta alcanzar las condiciones compatibles con el crecimiento del Diamante. Actualmente la técnica más prometedora, tiene la capacidad de crecer Diamante sobre áreas grandes y varios sustratos; seleccionando cuidadosamente los componentes y los parámetros del proceso se puede obtener Diamante virtualmente puro

o introducir dopantes, y se tiene un buen control sobre las propiedades del cristal resultante.

- **Diamante HPHT:**

Segunda alternativa para la producción industrial del Diamante. Parece técnicamente superada por la deposición de vapor, principalmente por razones de costo, flexibilidad y tamaño de las muestras resultantes. En este caso, el Diamante se logra aplicando presión mecánica y temperatura al precursor. Entre los diferentes diseños destaca el denominado BARS o *split sphere*, claramente el más compacto, eficiente y económico [66], operando bajo simetría esférica. Se trata de ingenios menos flexibles y difíciles, o muy caros, de escalar a tamaños mayores como los requeridos en aplicaciones de Fusión.

- **Diamond Like Carbon:**

Una forma intermedia y artificial del carbono, con características compartidas entre el Diamante y el Grafito, de estructura cristalina amorfa. El *Diamond Like Carbon (DLC)* presenta un ratio variable de enlaces (sp^2 , sp^3 y sp^1) (discutidos en adelante) y su interés reside en su facilidad de procesado, al menos frente a Diamante, y sus buenas propiedades, en algunos casos competitivas frente a equivalentes cristalinos.

Además se ha conseguido sintetizar Diamante por *detonación de explosivos* y por *cavitación de ultrasonidos* aunque en un ámbito exclusivamente de laboratorio.

El enlace del Diamante:

Todas las formas alotrópicas del Carbono y sus compuestos, incluyendo el Diamante, el Grafito y demás formas sólidas se estructuran a través de los tres enlaces básicos de este elemento, a saber, sp^3 o tipo Diamante, sp^2 o tipo Grafito, y sp^1 . La hibridación de orbitales juega un papel determinante y así, a pesar de que la estructura electrónica del elemento Carbono sólo tiene dos electrones desapareados ($1s^2 2s^2 2p^2$), la hibridación permite que el Diamante y el Grafito coordinen cuatro y tres respectivamente. Por su interés describimos las características más importantes del enlace de Carbono.

- **El enlace sp^3 :** característico del Diamante. Uno de los electrones apareados de la capa ($2s$) es promovido a un orbital $2p$, resultando en una nueva configuración híbrida donde combinan un orbital $2s$ y tres orbitales $2p$ ($2sp^3$)

o simplemente sp^3 . La energía para lograr la hibridación se cuantifica en $230 \frac{KJ}{mol}$, siendo por tanto metaestable. Permite al Carbono pasar a cuatro electrones desapareados que combinados con el pequeño tamaño del núcleo resultan en un **fuerte enlace covalente** donde, no en vano, cuatro de los seis electrones del elemento Carbono forman parte de los enlaces. Los cuatro orbitales sp^3 híbridos tienen idéntica forma pero diferente orientación resultando en una geometría de tetraedro regular característica de la estructura del Diamante, con un ángulo promedio de $109^\circ 28'$ [64]. Por convenio el orbital sp^3 , fuertemente direccional es denominado *orbital σ* y su enlace será un *enlace σ* .

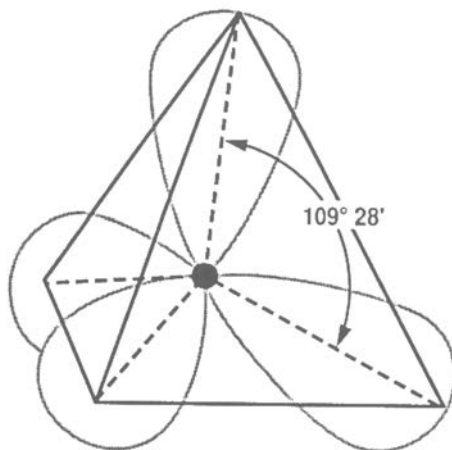


Figura 4.1: Esquema de la configuración tridimensional del tetraedro de Diamante

- **El enlace sp^2 :** el origen de la hibridación sp^2 , típica del Grafito, es en cierto modo diferente. Uno de los electrones del orbital ($2s$) es promovido al ($2p$) y se hibrida con los otros dos en un nuevo orbital $2sp^2$. El electrón restante también pasa a $2p$ pero queda deslocalizado. Los tres electrones de enlace tienen formas idénticas y como enlazan en un plano su configuración más probable será formando un triángulo regular con el Carbono que enlaza en su centro (y ángulos de 120°), serán *enlaces σ* . El cuarto electrón, deslocalizado, es dirigido perpendicular al plano donde los enlaces aparecen y queda disponible para formar un enlace secundario o *enlace π* (con otro Carbono en el caso del Grafito).
- **El enlace sp^1 :** también denominado *Orbital Digonal- sp* , se puede describir como una *mezcla* de los orbitales s y p , con resultado en dos lóbulos

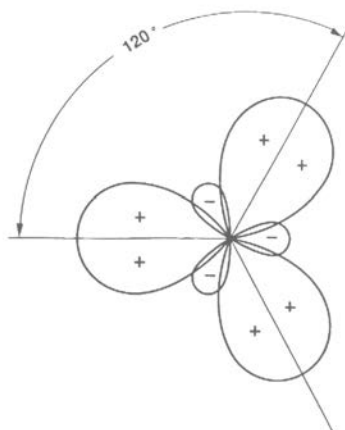


Figura 4.2: Esquema de la estructura básica del Grafito

uno largo y otro no [64]. Finalmente el **enlace sp** consiste en dos orbitales sp que, como resultado de la repulsión mutua se orienta formando un ángulo de 180° y estructura lineal; quedando los otros dos electrones de enlace deslocalizados y disponibles para enlaces secundarios (o subsidiarios), enlaces π . La direccionalidad y la intensidad del **enlace sp** como en los casos anteriores, le confieren carácter de **enlace σ** . Ejemplos típicos serían Hidrocarburos como el gas acetileno $HC \equiv HC$ pero puede aparecer en fases sólidas como el DLC y por supuesto como consecuencia del daño por radiación.

- **El enlace Carbono-Hidrógeno:** adquiere importancia en el proceso de pirólisis de los compuestos de Carbono y en la sintetización del Diamante y el Grafito [64], también en la introducción y posible difusión del Hidrógeno y sus Isótopos en la red del Diamante, para aplicaciones en Fusión. La energía y longitud del enlace Carbono-Hidrógeno aparece relacionado con el tipo de hibridación que entre en juego (sp^3, sp^2, sp), como se muestra en la Tabla 4.1.

Tanto en Diamante sintético como natural, en ocasiones es difícil distinguir entre las diferentes fases (Grafito, Diamante ...) en ocasiones mezcladas o agregadas. Existen dos técnicas experimentales básicas que permiten analizar *in-situ* la estructura de una muestra: **Las técnicas difractivas y la espectroscopía Raman** [64].

- **Difracción de Rayos X:** permite analizar la estructura cristalina del Diamante o el Grafito y el carácter mono o policristalino de las muestras.

Molécula	Enlace	Energía enlace <i>KJ/mol</i>	Longitud enlace Å
Radical CH	p	347	1.120
Metano CH_4	sp^3	434	1.094
Etileno C_2H_4	sp^2	442	1.079
Acetileno C_2H_2	sp	506	1.057

Tabla 4.1: Detalle de las energías y longitud de enlace en algunas moléculas características representativas de los principales tipos de enlace del Carbono. Información extraída de [64]

Aparecen sin embargo algunas dificultades prácticas [64].

- Espectroscopía Raman:** mediante la cual los fotones ópticos interactúan elásticamente con los fonones de la red, determinando con gran precisión el estado de enlace de los Carbonos; con vibración característica del enlace sp^3 para Diamante o sp^2 para el Grafito (figura 4.3). La presencia de Diamante y/o Grafito se determina sin ambigüedad, la eficiencia Raman del enlace Grafito (sp^2) es más de 50 veces superior al Diamante y su presencia resulta por tanto evidente. Un monocristal de Diamante queda identificado por un pico Raman en $1332cm^{-1}$ (*D-band*) y el Grafito por un pico y banda en torno a $1570cm^{-1}$ (*G-band*), en ambos casos con ciertas características adicionales de segundo orden (Figura 4.3).

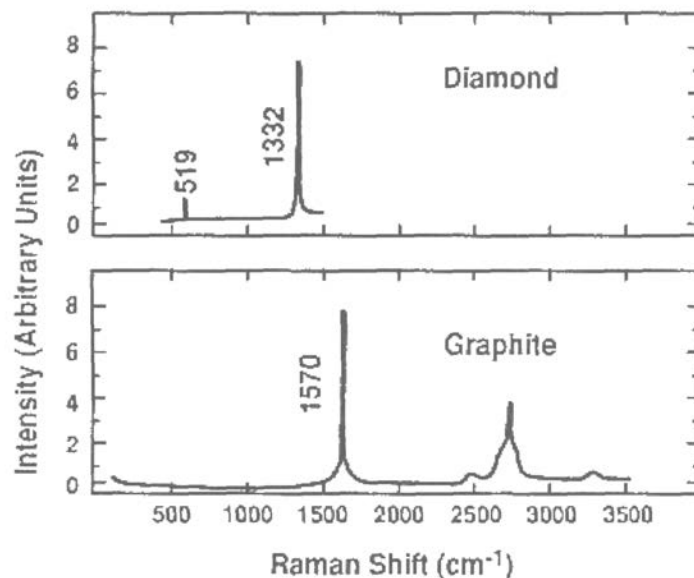


Figura 4.3: Esquema de las señales Raman típicas para el Diamante y el Grafito [64].

Propiedades Notables:

Es bien sabido que el Diamante presenta propiedades extremas dentro de los sólidos de sus características. Algunas de ellas le confieren un gran interés tecnológico. Por su interés en lo sucesivo, presentamos las más relevantes.

- Formas alotrópicas del Diamante:** una perspectiva general muestra al Diamante como una forma metaestable de la fase Grafito. Visión que explica las altas presiones y temperaturas necesarias para su síntesis. Existen sin embargo más formas alotrópicas (o politipos) del Carbono: El *Diamond Like Carbon* DLC, el Carbono Amorfo y otras formas sólidas de Carbono (nanotubos de Carbono, Grafeno, Fullerenos), todas ellas sintéticas. También se ha descrito el Diamante Hexagonal o *londsdaleita* en su forma natural [64], encontrado en meteoritos y muestras sintéticas. Se especula la existencia de otros politipos (Diamante 6H por ejemplo).

El Diamante vaporiza aproximadamente a $4800K$ y $1000Kbars$, temperatura extrema; a temperaturas inferiores ($3000K$) y presiones por encima de $125Kbars$ puede iniciarse la transición Grafito-Diamante [64].

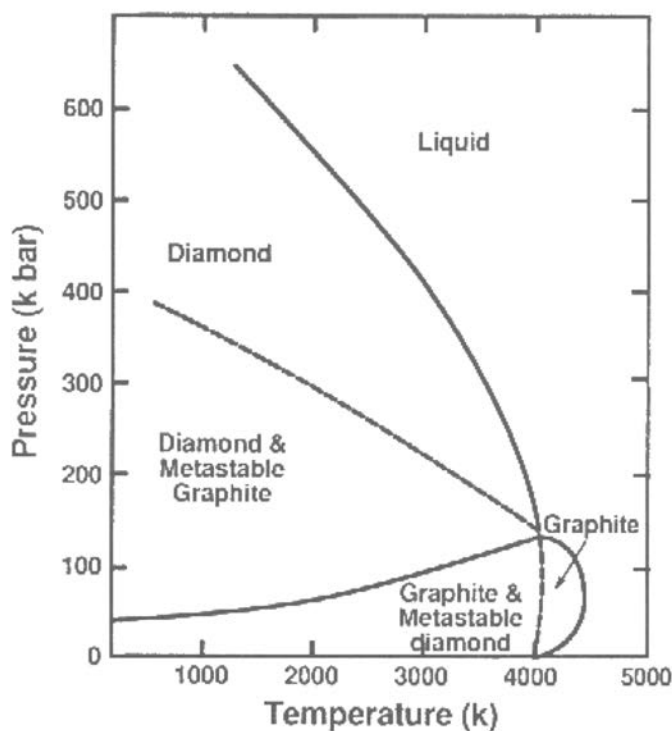


Figura 4.4: Diagrama básico de Politipos del Diamante [64].

- Estructura del Diamante:** por su naturaleza química el Diamante es considerado un material covalente, por su estructura cristalina (excluyendo el Diamante hexagonal) un material cúbico. Estas características le proporcionan propiedades macroscópicas esencialmente isotrópicas. La celda unidad de Diamante consta de 8 átomos que pueden ser descritos como unión de dos **tetraedros de Diamante**. Su ordenación cristalina obedece a la de un material cúbico centrado en caras (FCC) *Face Centered Cubic*, puede ser visualizado como dos redes FCC interpenetradas, una de ellas centrada en $(0, 0, 0)$ y la otra en $(1/4, 1/4, 1/4)a$. Con a el parámetro de red ($a = 3,56\text{\AA}$). El enlace covalente es considerado puro, con una longitud promedio de $(1,54\text{\AA})$ y energía de enlace de $(711\frac{\text{KJ}}{\text{mol}})$. Como consecuencia el Diamante tiene mayor densidad atómica que cualquier otro sólido conocido $N = 1,762 \cdot 10^{23}\text{cm}^{-3}$, su densidad en masa no alcanza valores excesivos, dada la reducida masa atómica del Carbono (12), con valores $\rho = 3,515\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ para el Diamante y $\rho = 2,260\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ para el Grafito.

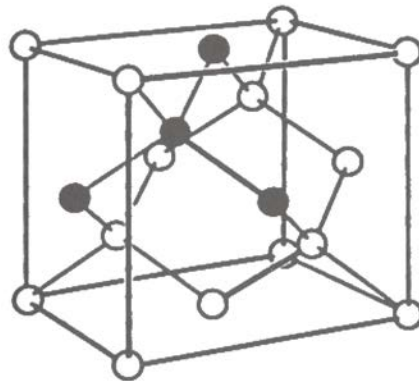


Figura 4.5: Estructura cristalina del Diamante [64].

Respecto de sus propiedades dieléctricas, el Diamante es considerado aislante ($\sigma = 10^{-11} - 10^{-18}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) y en ocasiones, dependiendo de los dopantes, semiconductor. Su interés opto-electrónico va en aumento y tiene algunas características muy interesantes para la industria: **GAP indirecto de valor elevado** ($5,42\text{eV}$) y **alta movilidad electrónica** (hasta $2 \cdot 10^{17}\text{cms}^{-1}$) [64], especialmente bajo campos eléctricos altos frente a otros semiconductores típicos, como se muestra en la figura (4.6).

- Propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas:** donde también alcanza valores extremos. Tanto la **conductividad térmica**, de gran

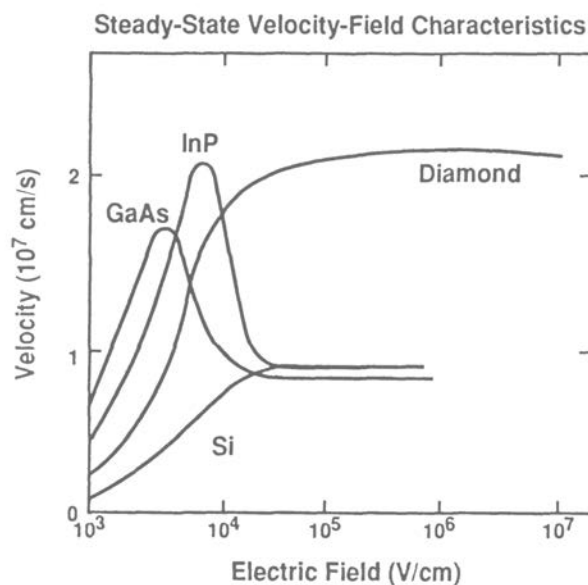


Figura 4.6: Movilidad electrónica en Diamante y otros semiconductores frente al campo eléctrico [64].

interés tecnológico, como la **transmitancia óptica y electromagnética** son dos de sus características más notables y discutidas con detalle más adelante. Por otra parte el Diamante presenta un muy bajo **coeficiente de expansión térmica** y su **calor específico** es comparable al del Grafito y superior al de la mayoría de los metales [64]. La **Transmitancia óptica y electromagnética** depende fuertemente de las impurezas y defectos, la figura 4.7 presenta curvas características en el UV y Visible y la figura 4.8 en el IR (Diamante tipo IIa). Las impurezas y defectos también son determinantes de la **luminiscencia** característica en la región espectral verde-azul en Diamante.

- Consecuencia de nuevo de su estructura y bajo Z , el Diamante presenta muy buenas características para la **transmisión de rayos X**, y compara favorablemente con los materiales referentes en ventanas de transmisión de esta radiación (Berilio).
- Se han medido **velocidades de transmisión del sonido** en Diamante de hasta 20km/s , eficazmente propagadas como componentes de baja frecuencia de su espectro fonónico.
- Por último, el Diamante también presenta **propiedades mecánicas** extremas. Su **dureza** se puede caracterizar mediante la escala de Knoop (*Knoop*

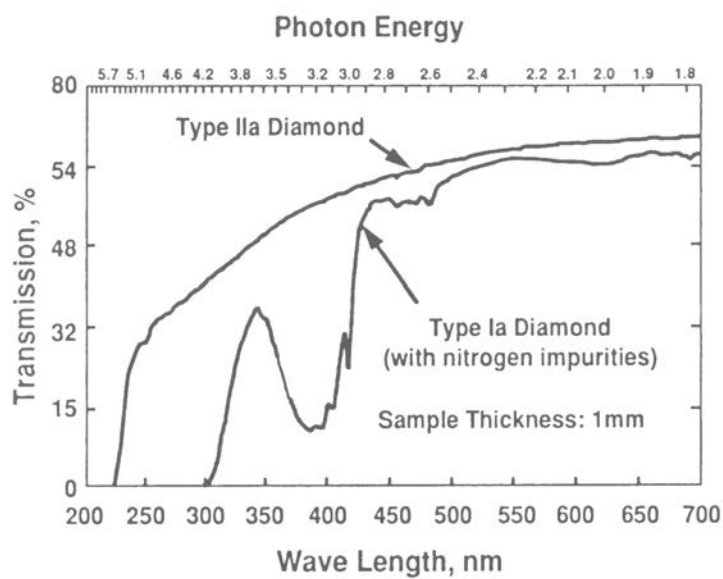


Figura 4.7: Transmitancia óptica de dos tipos de Diamante [64].

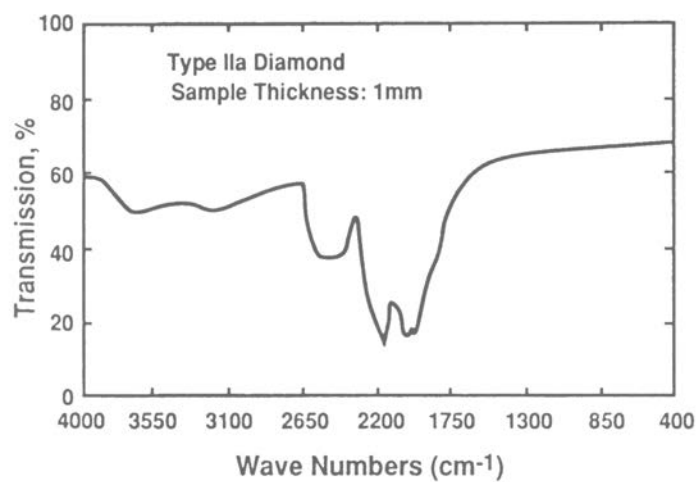


Figura 4.8: Transmitancia IR de dos tipos de Diamante [64].

Hardness), con valores entre $5700 - 10400 \text{ Kg}\cdot\text{mm}^{-2}$, en la figura 4.9. También destacan su **módulo de Young**: $910 - 1250 \text{ GPa}$, **ratio de Poisson**: $0,10 - 0,16$, **resistencia a la compresión**: $8,68 - 16,53 \text{ GPa}$ y bajo **coeficiente de fricción**, comparable al Teflón.

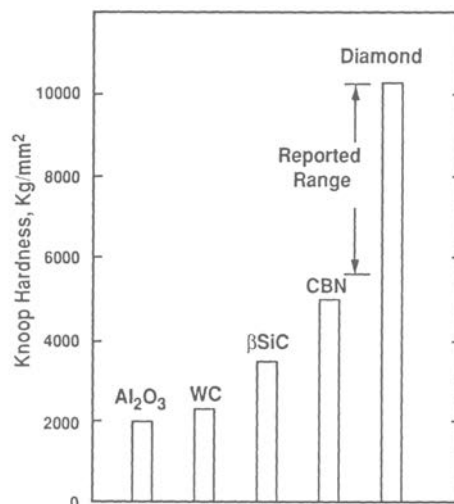


Figura 4.9: Esquema test resistencia Diamante y otros materiales [64].

Principales aplicaciones industriales y científicas del Diamante.

El Diamante, dada su condición de piedra preciosa y su dificultad de síntesis, tradicionalmente ha tenido una presencia limitada en la industria. Las técnicas de síntesis son relativamente recientes y están en proceso de continua mejora. Esta perspectiva abre nuevos e interesantes campos de aplicación, entre otros su aplicación en futuras máquinas de Fusión.

Una revisión no exhaustiva sería la siguiente:

- **Mecanizado:** en aplicaciones de pulido, corte, perforado o endurecimiento. Incluyendo aplicaciones de micro y nano mecanizado por ejemplo instrumental quirúrgico. Uno de los campos más relevantes dadas sus conocidas propiedades mecánicas.
- **Aplicaciones térmicas:** como elemento disipador de calor en circuitos electrónicos y otros elementos, en muchos casos depositado en forma de lámina delgada.

- **Electrónica:** bien como dispositivo opto-electrónico, fotodiodo de aplicación en el UV por ejemplo, o bien por sus buenas propiedades semiconductoras, en forma de transistor o similar, especialmente en aplicaciones de alta frecuencia.
- **Óptica:** con aplicación en forma de lente o ventana en la industria óptica y láser, ha sido utilizado en aplicaciones espaciales.

Por último, es imprescindible mencionar sus potenciales aplicaciones en la tecnología de Fusión, tanto por confinamiento inercial; como parte del revestimiento de las cápsulas de combustible D-T por ejemplo o en la óptica del sistema, como en el caso del confinamiento magnético, campo donde se incluye el presente trabajo y donde se ha proyectado su uso principalmente como ventana dieléctrica pero también su potencial aplicación como capa de revestimiento de la cámara de reacción por ejemplo.

4.2. Daño estructural en Diamante.

En Diamante, como ocurre en otros materiales, el tipo e intensidad de la radiación neutrónica prevista en Fusión desencadena los mecanismos de daño por radiación: generación de defectos puntuales en el contexto de las cascadas de desplazamientos, efectos de agregación que pueden a continuación resultar en defectos extensos y su sucesiva acumulación. Esto provoca en el caso de Diamante grafitización y/o eventualmente amorfización. Respecto de las impurezas se espera la introducción y/o generación de elementos ligeros principalmente Helio, Hidrógeno, Deuterio y Tritio con consecuencias casi siempre negativas. Resulta interesante un análisis más detallado de todos estos aspectos referidos en particular al Diamante.

4.2.1. Defectos puntuales.

Existe una numerosa colección de trabajos dedicados al análisis de la presencia y del papel que los defectos puntuales (vacantes e intersticiales) desempeñan en Diamante. No únicamente por su inherente presencia sino también por ser el producto primario, en forma de pares de Frenkel, del daño estructural por radiación en Diamante. Resulta sencillo observar la presencia de líneas de absorción relacionadas con vacantes y, aunque no observados directamente, numerosos centros se relacionan con posiciones intersticiales.

- **Vacantes:**

Responsables de la absorción óptica GR1, con una *Zero Phonon Line* (ZPL) en 1,673 eV (en estado de carga neutra V^0) y en segundo lugar del centro ND1 con ZPL en este caso a 3,150 eV y debida al estado de carga negativo V^- [67]. Si nos referimos a muestras naturales, es posible relacionar el estado de carga de las correspondientes vacantes con la presencia (V^-) o ausencia (V^0) de nitrógeno en la muestra [68]. Se estima una energía de migración aproximada de $2,3 \pm 0,3$ eV [67] para vacantes, con pequeñas variaciones entre autores, consecuencia de su baja movilidad hasta alcanzar temperaturas elevadas y siempre en su estado de carga neutro, lo cual también explica la dificultad en el recocido. Las características energéticas de las vacantes les permiten actuar como centros de agregación de impurezas, de Nitrógeno (agregados A), Hidrógeno y Boro. Finalmente, la adquisición de coloración, típicamente verde-azulada, de muestras de diamante irradiadas [69] es causada por la absorción GR1 de las vacantes V^0 generadas.

- **Intersticiales:**

Los átomos de carbono desalojados de sus posiciones de red, bien debido a fluctuaciones térmicas bien a colisiones energéticas pasan a ocupar posiciones intersticiales. Su observación directa ha sido tradicionalmente compleja [67], mucho más que las vacantes. Probablemente debido a la mayor movilidad de los intersticiales que les permite alcanzar sumideros en tiempos razonables. Sin embargo se conocen numerosas absorciones relacionadas con su presencia, y se especula sobre sus diferentes configuraciones. Experimentos de recocido con muestras naturales y sintéticas muestran con claridad la recombinación de pares vacante-intersticial y la presencia de diferentes absorciones, atribuibles a intersticiales. Diferentes autores observan absorciones ZPL en 1,685 eV (I^0) asociada a otra banda oscilando de manera localizada, *Localized Vibrational Mode* (LVM), en 1,859eV (A1-3); del mismo modo se conocen absorciones denominadas $3H$, $TR12$ y $5RL$, a energías 2.46, 2.64 eV, 4.52 eV respectivamente. Los centros $3H$ y $5RL$ se relacionan con la presencia de dos carbonos, el $TR12$ con un carbono intersticial, probablemente en posición hexagonal y vibrando en modo localizado (LVM) [67, 69, 70, 71]. También se han encontrado líneas en la región IR, concretamente en 1530cm^{-1} (0,189eV) y 1570cm^{-1} , (0,195eV), asociadas a una posición tetraédrica. Las evidencias experimentales y cálculos de primeros principios encuentran varias configuraciones estables. El auto-intersticial

en estado de carga neutro (I^0) ha sido relacionado con la presencia de un *dumbbell* o *split-interstitial* en dirección (100), supuesta la única dirección cristalina estable. Parece improbable la existencia de otros *dumbbell* en diamante (*(110) split-interstitial*). Los auto-intersticiales aislados también deberían poder observarse en configuraciones centrada en enlace o *Bond-Centered BC*, *Tetraédrica T* y *Hexagonal H* y, finalmente, probablemente puedan asociarse a determinadas impurezas.

4.2.2. Defectos extensos.

A diferencia de otros materiales (por ejemplo los metales) en el Diamante, material de enlace covalente y fuertemente direccional, la capacidad de agregación de defectos puntuales es limitada. No por la inviabilidad a la agregación sino por las grandes barreras energéticas a la migración de dichos defectos. Será éste un fenómeno intrínsecamente relacionado al empaquetamiento y estabilidad del enlace en la red de Diamante. Diferentes estudios analizan la agrupación de vacantes, Dannefaer et al [72] muestra la existencia de vacantes aisladas, divacantes y clusters de vacantes, que parecen asociadas al crecimiento rápido e irregular del diamante sintético CVD, probablemente también presentes en Diamante natural. También ha sido observada la presencia de agrupaciones de intersticiales en muestras de Diamante, Twitchen et al [73], y mediante Resonancia de Electrón Paramagnético o *Electron-Paramagnetic Resonance* (EPR), es capaz de resolver la estructura del denominado *di- < 100 > Split-Interstitial* o agrupación de dos *dumbbell* intersticiales (centro R1) entre otros.

La agregación de vacantes y probablemente intersticiales puede ser un fenómeno especialmente relevante en caso de aparición de cascadas de daño en el material. El aumento local de temperatura y las elevadas energías que se transfieren en las múltiples colisiones que aparecen en una cascada probablemente resulten, evidentemente, en desplazamientos pero también en agregación de vacantes e intersticiales, tal y como es propuesto por Hainschwang et al [74] en una tentativa de explicar ciertas inhomogeneidades observadas en la coloración de muestras de Diamante irradiado. Dichas agregaciones pueden considerarse estados intermedios en la evolución del daño como a continuación discutimos.

4.2.3. Cambios de Fase: Grafitización y Amorfización.

Cuando la acumulación de daño estructural empieza a ser importante aparece el riesgo de cambios de fase. El material se reordena en una configuración dis-

tinta: amorfa, metamórfica o, en el caso de Diamante el resultado puede ser la aparición de Grafito. En todo caso lo que ocurre es un cambio generalizado en la hibridación de los enlaces entre carbonos, migrando del enlace característico del Diamante (sp^3) al del Grafito (sp^2). Si la estructura resultante sólo presenta orden a corto alcance hablaremos de carbono amorfo o 'glassy carbon' [75, 76, 77]. Será una fase de estructura análoga a los materiales amorfos con una gran mayoría de enlaces tipo sp^2 y donde pueden encontrarse muy pocos enlaces del Diamante original sp^3 . El daño acumulado hasta este punto hace el cambio de fase irreversible y un recocido de las muestras afectadas lleva siempre a la aparición de Grafito. Es posible encontrar diferentes versiones de como el proceso ocurre [78, 79, 80, 81, 77]. Existe sin embargo un cierto acuerdo sobre los aspectos más importantes. El daño estructural se puede cuantificar en base a densidad de vacantes; superando una densidad elevada, en torno a $10^{22}cm^{-3}$, la grafitización es irreversible. Otros autores [78] prefieren hacer referencia a energías de daño o energías de daño por átomo (densidad de energía), lo que parece razonable si se analiza daño por radiación. Un valor aproximado de densidad de energía de daño que desencadena la transición de fase puede estar en torno a ($10eV/átomo$), dicho valor parece estar influenciado por el posible efecto de recocido (*annealing*) que puede generar la temperatura local y las pérdidas electrónicas. Respecto de la temperatura parece claro que introduce un *recocido* instantáneo al menos sobre parte de los desplazamientos generados por irradiación, resultando en un aumento efectivo de la energía de grafitización [78], tal y como muestra la figura (4.10).

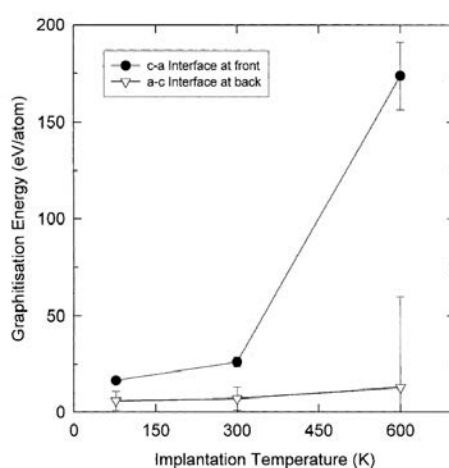


Figura 4.10: Energía de grafitización frente a la temperatura en una muestra de Diamante implantada con Carbono (75KeV). La notación hace referencia a la profundidad donde se obtiene el valor, bien en la interfase carbono-amorfo(c-a) o a continuación en la interfase amorfo-carbono (a-c). Datos extraídos de [70]

Las pérdidas electrónicas o inelásticas juegan un papel análogo; parte de la energía causante del daño se disipa en pérdidas nucleares o elásticas (colisiones entre los átomos) mientras el resto se disipa en pérdidas electrónicas o inelásticas, consecuencia de la interacción del ión o neutrón incidente con las nubes electrónicas. Su razón no se mantiene constante sino que depende de la energía, a energías elevadas domina el factor electrónico y a energías menores el factor nuclear crece en importancia. Un ejemplo se muestra en la figura (4.11). Pues bien, y de manera análoga a lo que ocurre con la temperatura, las pérdidas electrónicas resultan en un recocido *'instantáneo'* de la muestra, repartiendo eficazmente la energía que disipa y permitiendo recombinaciones que reducen la eficiencia del daño nuclear y los desplazamientos, elevando por tanto la densidad de energía de grafitización (figura (4.12) [79].

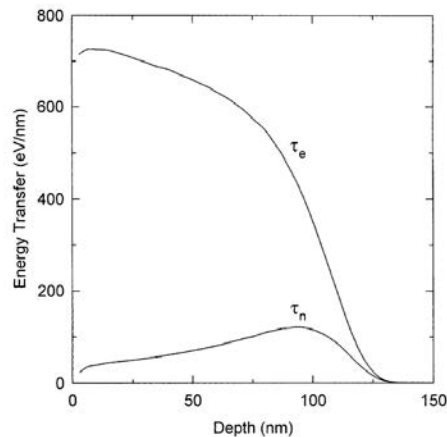


Figura 4.11: Se muestran las pérdidas nucleares y electrónicas (estimadas mediante TRIM) de una supuesta impantación de iones de Carbono(75KeV) en Diamante. Según aumenta la profundidad de la muestra y disminuye la energía del ión la razón entre pérdidas electrónicas y nucleares disminuye considerablemente. Datos extraídos de [70]

4.2.4. Impurezas y difusión.

Como se ha comentado, las impurezas son la base para la clasificación del Diamante natural y también estarán presentes en las variedades sintéticas. Entre aquellas inherentes al Diamante las más relevantes son el Nitrógeno y el Boro, por estar presentes en muestras naturales. También el Hidrógeno, presente en Diamante natural, sintético. Bajo las duras condiciones de Fusión, cobran importancia las impurezas generadas por transmutación. En el caso del Diamante fundamentalmente elementos ligeros. En orden decreciente en concentración principalmente las siguientes: *He*, *Be*, *B*, *H*, y *Li*. Se estiman concentraciones

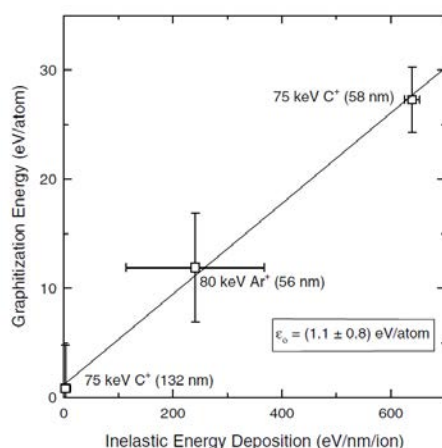


Figura 4.12: Estimación numérica (TRIM) de la energía de grafitización frente a la densidad de energía depositada en forma inelástica en la muestra de Diamante. Sobre los datos se muestra información sobre las condiciones de obtención. Datos extraídos de [79]

máximas del orden del 0,6 % para ^4He tras dos años de exposición en primera pared, y valores también elevados para otros isótopos y especies. La figura 4.13 muestra estos datos, cuantificados en la tabla 4.2, serán tenidos en cuenta en la discusión siguiente.

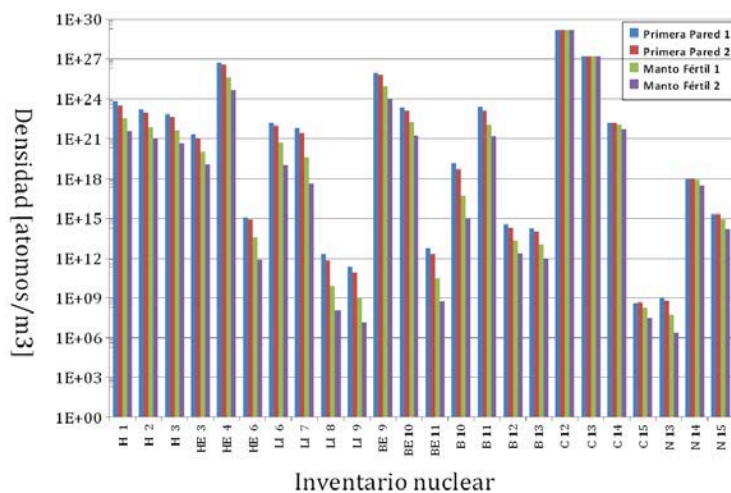


Figura 4.13: Densidad estimada de isótopos producidos en Diamante por transmutación. Bajo condiciones irradiativas DEMO DCLL 3450 MW de Fusión y un año de exposición. Las cuatro localizaciones hacen referencia a las condiciones esperadas en primera pared (1), justo tras primera pared (2), sobre el manto fértil (3) y justo tras el manto fértil (4). Datos extraídos de [82]

- Nitrógeno:** el Nitrógeno aparece de manera natural en los Diamantes clasificados como tipo I, con una concentración típica aproximada de 10^{19} cm^{-3} .

Locali.	H	D	T	3He	4He	6Li	7Li	9Be	${}^{10}Be$	${}^{11}B$
FW1	3.5	0.96	0.42	0.01	3267.76	0.09	0.04	540.35	1.21	1.35
FW2	2.0	0.52	0.24	0.01	2024.01	0.06	0.01	359.21	0.75	0.75
BZ1	0.2	0.04	0.03	0.0	247.75	0.0	0.0	50.24	0.09	0.07
BZ2	0.002	0.01	0.0	0.0	26,32	0.0	0.0	5.5	0.01	0.01

Tabla 4.2: Se muestran datos de concentración (**appm**) de elementos de transmutación en Diamante. Las condiciones de irradiación serán las correspondientes a un reactor DEMO DCLL con 3450 MW de potencia de Fusión y un año de exposición. Las diferentes localización hacen referencia a 1) (FW1) Primera pared, 2) (FW2) justo tras primera pared, 3) (BZ1) Manto fértil y 4) (BZ2) justo tras manto fértil. Datos extraídos de [82]

También puede aparecer en Diamante sintético, salvo que haya sido cuidadosamente excluido. Las distintas variedades hacen referencia a sus diferentes formas en la red cristalina huésped y se pueden caracterizar en base a líneas de absorción IR. El Nitrógeno aislado aparece en posición sustitucional, puede encontrarse en muestras naturales (Diamante tipo Ib) y es la forma habitual en muestras sintéticas. Esta forma del Nitrógeno puede identificarse por absorciones en 1130cm^{-1} y 1344cm^{-1} (1,40 y 1,66 eV). También puede encontrarse en forma de agregados (Diamante Tipo Ia). Distinguimos dos variedades, Diamante Tipo IaA con presencia dominante de *Agregados A* (dos Nitrógenos sustitucionales enlazados) y Tipo IaB, en este caso *Agregados B* (cuatro Nitrógenos agregados a una vacante). La formación de agregados requiere la difusión de las impurezas y su posterior agregación y será la forma dominante en Diamante natural que habitualmente ha pasado largos periodos de tiempo (billones de años) bajo la corteza terrestre, a presiones y temperaturas elevadas. En condiciones de laboratorio se pueden generar agregados mediante recocido de muestras a temperaturas próximas a $2000\text{ }^\circ\text{C}$ durante horas. Los *Agregados A* presentan absorciones IR en 1285 y 1212 cm^{-1} (1,59 y 1,50 eV) así como en el UV (3,8eV); los *Agregados B* tienen absorciones IR en $1332, 1171, 1003$ y 780 cm^{-1} (1,65 , 1,45 , 1,24 , 0,96 eV). Del mismo modo también se han identificado agregados de tres Nitrógenos en torno a una vacante, denominado centro N3 (o P3) con absorción característica en $2,985\text{eV}$.

El Nitrógeno también parece estar asociado a defectos extensos. Vamos a distinguir dos casos, en primer lugar la agregación de vacantes, típicamente generadas por irradiación, y el Nitrógeno intersticial [84, 85, 83, 86]; las vacantes generadas por irradiación pueden asociarse al Nitrógeno sustitucional (centro N-V) (1,945eV), pueden acabar asociadas a un *Agregado A* formando el centro H3 (N-V-N) (2,463eV) o finalmente agregarse a un

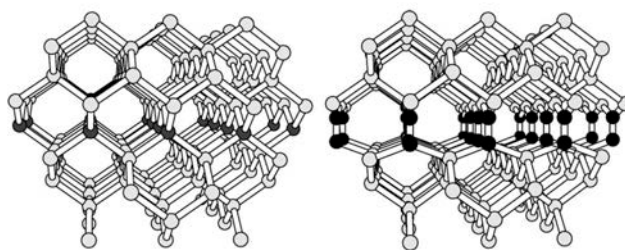


Figura 4.14: Esquema propuesto para la estructura de un *platelet* en Diamante. A la izquierda la red de Diamante con una capa de Carbonos (001) en negrita. A la derecha la estructura propuesta para el *platelet*, dicha capa de Carbonos es reemplazada bien por una pareja de Nitrógenos cada uno, bien por Carbonos adoptando una estructura tipo *dumbbell*. Esquema extraído de [83]

Agregado B dando lugar a un centro H4 ($2,498eV$). Y en segundo lugar, y en referencia a defectos extensos en un sentido estricto, aparecen los denominados *platelets* o defectos extensos de estructura planar (figura 4.14), siguiendo el plano $\langle 001 \rangle$ o equivalentes. Identificados en Diamante, se interpretan bien originados a partir de los intersticiales de carbono obligados a migrar debido a la formación de los *Agregados B*, los cuales condensan en un plano cristalino, a menudo acompañados de átomos de Nitrógeno. O bien generados a partir de agregación de auto-intersticiales tipo *dumbbell* [83]. Aún teniendo en cuenta los diferentes modelos que intentan explicar su estructura, el papel del Nitrógeno es claro en tanto en cuanto no han sido observados en Diamante tipo II. Los *platelets* típicos tienen dimensiones de decenas de nanómetros y hasta pocas micras (*platelets* gigantes). Pueden ser observados en difracción de rayos X, técnica que ha permitido estimar una densidad atómica aproximada de $10^{19} - 10^{20} cm^{-3}$ sensiblemente inferior a la del Diamante huésped y, en referencia a su actividad dieléctrica, se relacionan con ellos las líneas IR en 1372 y $326 cm^{-1}$ ($1,70$, $0,40 eV$). La tabla (4.2.4) resume estos datos. Por último, algunos autores hacen referencia a ciertas estructuras creadas por irradiación de muestras de Diamante (con Nitrógeno como impureza) [84, 83];

A pesar de que no existen evidencias experimentales de la interacción entre Hidrógeno y Nitrógeno sustitucional, desde un punto vista teórico parece una alternativa factible [83]. Los cálculos de primeros principios indican dos posibles estructuras: $N - H - C$ y $N - H - N$, con el Hidrógeno centrado aproximadamente en enlace o más próximo al Carbono en el primer caso. Con energía de enlace comparable a los complejos análogos de Boro e

DENOMINACIÓN	NOTACIÓN	LÍN ABSORCIÓN	DESCRIPCIÓN
N aislado		eV	
Sustitucional	N_s	1,40 y 1,60	Ocupando un sitio de red
Centro N-V	$N - V$	1,945	Nitrógeno intersticial y vacante
Agregados		eV	
Agregados A	$2N_S$	1,59,1,50,3,8	2 Nitrógenos sustitucionales
Agregados B	$N_4 + V$	1,65,1,45,1,24,0,96	4 Nitrógenos en torno a 1 vacante
Centro N3	$N_3 + V$	2,98	3 Nitrógenos en torno a 1 vacante
Centro H3	$N - V - N$	2,46	Vacante asociada a Agregado A
Centro H4	$N_4 + V_2$	2,49	Vacante asociada a Agregado B
<i>Platelets</i>	-	1,70,0,40	Defectos extensos, <i>Platelets</i>

Tabla 4.3:

Esquema de las diferentes formas del Nitrógeno en Diamante.

Hidrógeno (a continuación). En cuanto a sus características vibracionales se ha obtenido un modo de flexión en 1400 cm^{-1} ($1,73 \text{ eV}$), y de extensión-compresión en 3324 cm^{-1} ($4,12 \text{ eV}$). Éste último próximo al valor experimental de 3107 cm^{-1} , banda paradigmática del Hidrógeno en Diamante (ver a continuación) y que tentativamente ha sido extrapolado a esta estructura sin evidencias experimentales [83].

- **Boro:** aparece como impureza dominante en Diamante Tipo IIb (raros en la naturaleza) donde el Nitrógeno tiene concentración baja. **También por transmutación bajo condiciones de Fusión, con concentraciones máximas en torno a 1,4 appm/año para el ^{11}B en primera pared y mucho menores para otros isótopos y localizaciones.** Al igual que el Nitrógeno, suele ocupar posiciones sustitucionales y tiene capacidad de aceptar electrones, lo cual le confiere cierto interés tecnológico. Estas mismas características electrónicas le hacen ser un centro de captura de Hidrógeno (con $E_a = 0,36 \text{ eV}$) [87, 88], lo cual parece inhibe su actividad en la red de Diamante. Existen algunos estudios que analizan la difusión del Boro [89] asignándole una energía de difusión baja ($E_d = 0,23 \text{ eV}$). Según parece el propio mecanismo de difusión exige la transición sucesiva entre posiciones sustitucionales y estructuras intermedias tipo *dumbbell (100)* con el Boro formando parte de ellas. No está clara su capacidad de agregarse.
- **Hidrógeno:** se introduce como impureza común tanto en Diamante natural como sintético e interacciona fácilmente con el propio carbono, con los defectos intrínsecos y con otras impurezas. Ha sido observado en concentraciones de hasta el 1 % (10^{21} cm^{-3}). En relación al Diamante sintético, el

Hidrógeno es introducido como aditivo intrínseco al proceso de sintetización tanto del Diamante CVD (*Chemical Vapor Deposition*) como del Diamante HPHT (*High Pressure High Temperature*). Así mismo Hidrógeno e Isótopos (Deuterio y Tritio) son parte constituyente de los plasmas de fusión e inevitablemente introducidos por colisiones en los materiales expuestos, entre ellos el Diamante, **y/o por transmutación, bajo la cual se estima una producción máxima de 3,5 appm/año para Hidrógeno en primera pared, menor para sus isótopos pesados.**

Existen multitud de absorciones relacionadas con la presencia de Hidrógeno en Diamante que en cierto modo dan cuenta de sus muy diferentes formas de introducirse en la red. Algunas de ellas se irán discutiendo a lo largo del presente trabajo (una revisión sistemática puede encontrarse en [6]). Dos líneas de absorción son características del Hidrógeno (3107cm^{-1} y 1405cm^{-1} ($3,85\text{eV}$, $1,74\text{eV}$)¹ y muchas otras están relacionadas con su presencia.

El Hidrógeno presenta una fenomenología netamente diferente a otras impurezas sustitucionales ya discutidas (Nitrógeno y Boro), su carácter de impureza ligera le confiere gran capacidad de agregación. El Hidrógeno puede aparecer de manera aislada y ha sido observado en forma molecular (H_2 y H_2^*), por otra parte hay numerosos complejos que contienen Hidrógeno, como vacantes, intersticiales e impurezas (la mayoría han sido caracterizados por espectroscopía de modo local). También será capaz de agregarse a bordes de grano, dislocaciones y de saturar superficies [83].

Su presencia como impureza aislada ha sido ampliamente estudiada, circunstancia que no ha conseguido eliminar todas las discrepancias sobre sus características. Existe acuerdo acerca de los diferentes sitios de equilibrio del Hidrógeno aislado en la red de Diamante (ninguno de ellos sustitucional) [4, 90, 91, 92, 93], sin embargo, se describen variantes y hay discusión acerca del sitio estable (de mínima energía). Las diferentes notaciones refieren, vagamente, ciertas características del sitio, así, encontramos el sitio BC (*Bond Centered*) considerado *estable* por algunos autores, también el sitio AB (*Anti-Bonding*) y el sitio ET (*Equilateral Triangle*), y finalmente

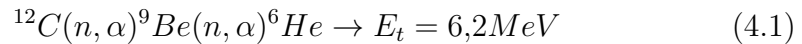
¹A pesar de que han sido profusamente estudiadas y por grupos diversos, todavía no se han eliminado las discrepancias acerca de su naturaleza. Si está claro que están relacionadas y pueden observarse en Diamantes de origen diverso (natural y sintético). La principal (3107cm^{-1}), común a todas las muestras naturales [5], ha sido tentativamente relacionada con inclusiones, grupos Carbono-Hidrógeno tipo etileno o vinileno en el interior de las muestras, o causada por Hidrógeno atrapado cerca de vacantes o dislocaciones [6]. Puede suponerse que corresponde a un modo de extensión-compresión, si es el caso, la absorción secundaria a 1405cm^{-1} debería ser atribuida al correspondiente modo de flexión del complejo.

existen referencias al sitio *Hexagonal* H, y *Tetragonal* T. Todos ellos serán discutidos en detalle en adelante.

En cuanto a su capacidad de agregarse, se especula sobre la existencia de Hidrógeno molecular en Diamante [4, 83, 91, 92], observado previamente en Silicio. Existen autores que describen agregados de Hidrógeno en torno a vacantes [4, 92] y probablemente pueda asociarse a auto-intersticiales (intersticiales de Carbono).

La presencia de H puede alterar propiedades eléctricas y ópticas, esto es debido a que es fácilmente capturado por los defectos eléctricamente activos [94]. De ahí la importancia de conocer en detalle sus interacciones en la red cristalina.

- **Helio:** el Helio está presente en concentraciones bajas en Diamante natural, su presencia aporta datos valiosos acerca de la historia geológica de las muestras [95]. **Respecto de la tecnología de materiales para Fusión, el Helio será un producto de la reacción siendo generado continuamente en el plasma.** Su capacidad de permeación es muy baja pero es eficientemente producido por transmutación en Diamante; dos reacciones serán las principales:



Junto con



Que hacen del Diamante un buen detector de neutrones de alta energía, **siendo el Helio el núcleo más producido bajo condiciones de Fusión (tabla 4.2)**. Alcanzando en poco tiempo, digamos 2 años de exposición, concentraciones comparables a las impurezas intrínsecas ya discutidas. Aunque se le supone poca capacidad de interacción, su importancia radica en la posible difusión y agregación en el interior de los materiales, llegando a formar burbujas e introduciendo tensiones que degraden el material. Se sabe muy poco acerca de su interacción con el daño estructural generado por radiación. Su origen natural en Diamante ha sido objeto de análisis en trabajos diversos [96] que analizan su origen geológico pero obvian su dinámica atomística. Desde una perspectiva tecnológica, Goss et al [95], empleando

la Teoría del Funcional de Densidad (*Density Functional Theory*) analiza el Helio intersticial y sustitucional en Diamante. Sus resultados establecen dos sitios en configuración intersticial, denominados *Tetraédrico* (He_T), de carácter estable, y *Hexagonal* (He_H), metaestable. También es posible su presencia sustitucional (He_S) en las proximidades de una vacante, ocupando una posición especialmente estable ($E_a = 4,9$ eV) muy probablemente inducida por radiación. El Helio también parece encontrarse cómodo en divacantes y nanocavidades (anillos de seis vacantes) pero no existen datos acerca de su agregación. Sólo el Helio intersticial puede considerarse móvil, con energía de activación probablemente alta ($E_a = 2,3$ eV) muy superior a otros materiales pero que no impide la difusión desde temperaturas intermedias ($> 700K$), fuertemente condicionada por la presencia de vacantes o cavidades donde puede quedar definitivamente atrapado.

4.3. Efectos macroscópicos de interés en fusión.

4.3.1. Conductividad térmica.

Probablemente una de las propiedades más destacables del Diamante. No en vano, llega a alcanzar valores hasta cinco veces el del Cobre a temperatura ambiente. Como en otros dieléctricos, el Diamante debe su conductividad fundamentalmente a la contribución fonónica, a diferencia del Cobre, con componente casi exclusivamente electrónica. La conductividad térmica establece la capacidad de un material para soportar y repartir eficazmente el calor o, en referencia a las condiciones de Fusión, las fuertes cargas térmicas consecuencia de la operación como ventana dieléctrica de los sistemas de calentamiento.

La figura [97] presenta la conductividad térmica de dos Diamantes Ila representativos, frente a la temperatura; se observa un pico de conductividad a una temperatura aproximada de 100K con valor en torno a $150 \frac{W}{cmK}$, extremadamente elevado. A partir de ese punto empieza a disminuir monótonamente con la temperatura; alcanzando un valor aproximado de unos $30 - 40 \frac{W}{cmK}$ a temperatura ambiente. Todavía por encima de cualquier sólido ordinario. Las muestras sintéticas (Diamante CVD) crecidas en condiciones de laboratorio, de alta calidad, son capaces de resultados comparables [98, 99]. En cuanto a la propagación fonónica, o de otro modo, el tiempo de relajación o recorrido libre medio asociado a la dispersión fonónica, se verá afectado por la presencia de defectos de la manera siguiente [99]:

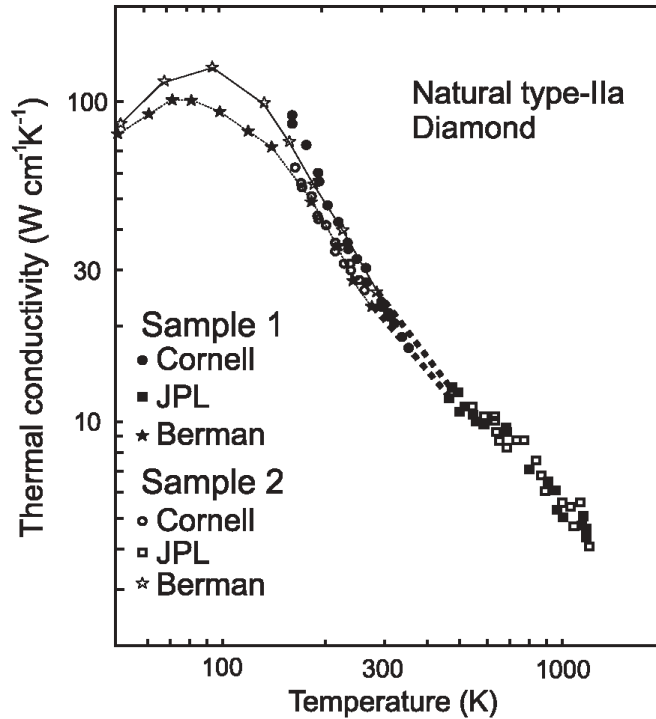


Figura 4.15: Conductividad térmica de dos Diamantes IIa frente a la temperatura. Datos obtenidos de [97] a partir de sus resultados y diferentes fuentes [Berman,Hudson,Martinez 16 J. Phys C 8,L430 (1975)].

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ideal}} + I \left(\frac{\hbar w}{K_b} \right)^4 \quad (4.3)$$

Siendo I el parámetro de Rayleigh, τ_{ideal} el tiempo de relajación en ausencia de defectos, \hbar la constante de Planck reducida, K_b la constante de Boltzmann y w la frecuencia de vibración. Dicha expresión puede interpretarse como sigue: el tiempo de relajación, supuesta la presencia de defectos, se reduce a partir del ideal (τ_{ideal}) y de manera directamente proporcional a la frecuencia de vibración asociada al defecto. Existen diversos trabajos que ilustran este fenómeno; Sukhadolau et al [98] analiza diferentes muestras de Diamante sintético (Diamante CVD) con diferente contenido en Hidrógeno y Nitrógeno. Sus resultados difieren según la impureza; así, parece existir una **correlación inversa entre conductividad térmica y concentración de Hidrógeno en sus muestras**. El carácter de impureza ligera y la polivalencia que se le supone al Hidrógeno, siguiendo a Sukhadolau, le permiten *decorar* los defectos preexistentes, siendo éstos los principales responsables del *scattering* que limita, o reduce, la conductividad. La influencia del Nitrógeno es diferente, más bien indirecta, pues parece que tiende a estimular la generación de defectos, normalmente de manera no directamen-

te relacionada con su concentración. Caso de coexistir Hidrógeno intersticial en la muestra, acaba por *decorarlos* siendo éstos los responsables de *influir* sobre la conductividad. Olson et al [97] analiza fundamentalmente el papel isotópico (^{13}C) en relación a la conductividad térmica, siempre presente tanto en muestras naturales como sintéticas, salvo el caso de que haya sido cuidadosamente excluido (el ^{13}C). Finalmente, aquellas muestras isotópicamente puras (^{12}C) y frente a las estándar (1,1 % de (^{13}C)) pueden llegar a obtener conductividades hasta un 50 % superiores según algunos autores [97]. O al contrario y tal como Olson concluye, el *scattering* inducido por el ^{13}C (y el N según el autor) es sensiblemente más intenso al predicho por el modelo de Debye.

Además de la reducción inducida sobre el tiempo de relajación, la propia influencia de los defectos sobre la densidad de estados debe de ser tenida en cuenta. Cabe distinguir dos tipos de defectos, aquellos que generan modos de vibración locales, incapaces de propagarse por el cristal y de afectar (reducir) la conductividad sensiblemente y los defectos con modos deslocalizados (o *quasilocales*) que en este caso sí modifican la propagación fonónica. Rosenblum et al [99] muestra este efecto mediante dos defectos intrínsecos: a) el *dumbbell* $< 100 >$ y b) la vacante. Mediante un experimento de recocido puede observarse como se recupera la conductividad térmica a medida que los mentados defectos son absorbidos. En primer lugar y a temperaturas intermedias lo hará el *dumbbell* ($T \sim 300K$) cuya influencia se limita a introducir modos vibracionales de frecuencias bajas frente a las vacantes, presentes hasta temperaturas elevadas ($T \sim 1000K$) y con modos de mayor frecuencia. Finalmente, logrado el recocido, no quedarán elementos que degraden la conductividad y teóricamente se recuperarían valores aproximados al Diamante puro.

Muchos de los efectos mencionados, en general los relacionados con defectos y su posible agregación, pueden correlacionarse fácilmente con el daño por radiación. El desplome de esta magnitud parece ser un problema muy serio por ejemplo en SiC, en su aplicación estructural. Probablemente también en Diamante. **Existen datos experimentales que demuestran el desplome de la conductividad térmica del Diamante CVD (desde $22 \frac{W}{cmK}$ - $18 \frac{W}{cmK}$ hasta $2 \frac{W}{cmK}$) bajo una moderada radiación neutrónica ($10^{22} \frac{n}{m^2}$); siendo sin embargo un valor todavía muy elevado [100].** El número, variedad y distribución de desplazamientos generados por irradiación, su posterior difusión a través de la pieza y por último los efectos de acumulación y eventual saturación de daño serán parámetros claves para evaluar la degradación de conductividad. A su favor, el Diamante cuenta con una elevada energía mínima de desplazamiento

(discutida en lo sucesivo), en su contra, en general, una baja capacidad de difusión y recocido de defectos. Ambos aspectos serán abordados más en detalle en el presente trabajo.

4.3.2. Transmitancia electromagnética.

Resulta imprescindible mantenerla en valores operativos, para evitar pérdidas innecesarias y la consecuente deposición de calor en la ventana de Diamante. Lo cual tiene dos consecuencias: (1) tensiones térmicas que pueden llegar a ser elevadas y (2) una sucesiva reducción de la conductividad térmica (que se reduce con la temperatura) y agrava el problema. Se trata de un situación seria pues las potencias a transmitir son muy elevadas 1 – 2MW.

Tanto la permitividad eléctrica como la tangente de pérdidas presentan valores sensiblemente bajos en todo el rango de frecuencias de interés ² y, en todo caso, su dependencia con la temperatura es débil [2] (figura 4.16). La, en principio, notable capacidad del Diamante para soportar daño neutrónico mantiene los valores de permitividad y tangente de pérdidas sin cambios sensibles hasta dosis tan altas como $10^{22} \frac{n}{m^2}$ [100] sin especificar el espectro de éstas.

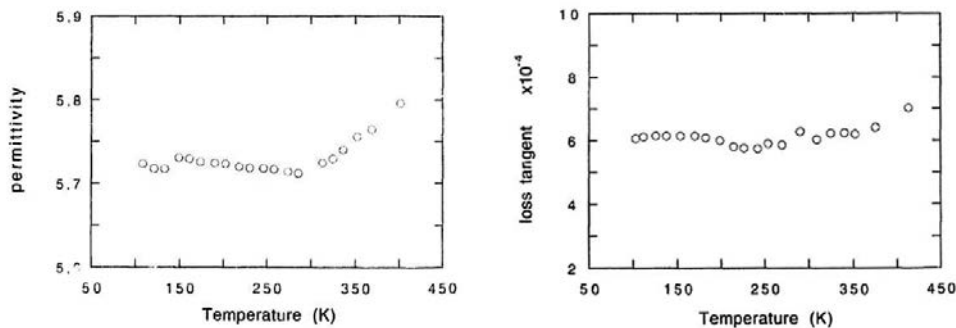


Figura 4.16: Permitividad Dieléctrica y tangente de pérdidas a 15 GHz frente a la temperatura para una muestra de Diamante. Datos extraídos de [2]

4.3.3. Transmitancia óptica e IR.

Propiedad que hace referencia a su aplicación como ventana óptica/IR fundamentalmente en sistemas diagnósticos. Una curva típica para el Diamante se muestra en la figura (4.17). Los resultados previos son poco favorables pues tanto las muestras naturales como sintéticas modifican sus propiedades ópticas al

²10 – 80MHz ion-cyclotron heating; 1 – 5GHz lower hybrid heating; 50 – 200GHz electron cyclotron heating [2]

ser expuestas a radiación. Puede interpretarse este hecho en base a generación de vacantes [63] (centro GR1) o a su asociación con otras impurezas presentes en las muestras (por ejemplo Nitrógeno) [101] incluso bajo dosis moderadas ($10^{17} - 10^{18} \frac{n}{cm^2}$). Lo que parece evidente es que se generan vacantes y probablemente estados de daño más complejos (dependiendo de las impurezas de la muestra). Todos ellos muy sensibles a este rango de frecuencias.

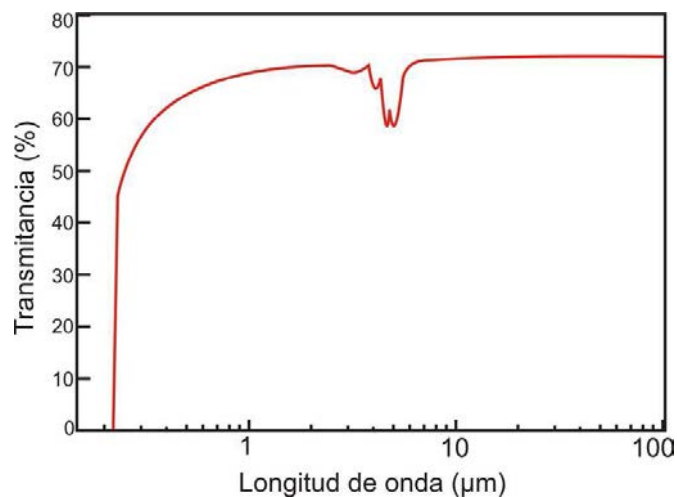


Figura 4.17: Transmitancia aproximada del Diamante (UV, Visible e IR). Curva extraída de [102].

Capítulo 5

La Dinámica Molecular.

5.1. Introducción.

El cálculo numérico actual, en el contexto global de la investigación científica, depende estratégicamente de las nuevas y en extremo potentes máquinas de cálculo que, al igual que las grandes instalaciones científicas, hacen las veces de *factorías de conocimiento* en el mundo globalizado contemporáneo. Paralelamente, el *software* asociado ha acuñado el concepto de *laboratorio virtual*, apoyado esencialmente en dos ideas en ocasiones contrapuestas:

- *Especificidad*: o desarrollo de un *paquete* de software específico para cada técnica computacional.
- *Flexibilidad*: en cuanto debe permitir estudiar la mayor variedad posible de escenarios compatibles con la aproximación numérica implementada.

Y grandes grupos de investigación o equipos de desarrollo, se han hecho cargo de la creación y mantenimiento de los mencionados paquetes.

En el campo de la ciencia de materiales, como ya se ha introducido en el capítulo 2, la investigación numérica trabaja sobre la base de la denominada **simulación multiescala**; y en este punto la relevancia de cada técnica computacional está restringida a su rango *espacial y temporal* de aplicación, lo cual no impide que determinadas técnicas hayan resultado críticas para elucidar ciertos aspectos, por ejemplo del daño por radiación.

Cualquier variedad de la técnica de **Dinámica Molecular** consta de tres elementos comunes [103]: 1) Un algoritmo para la integración de las ecuaciones de movimiento, 2) Un potencial interatómico que permita evaluar las fuerzas clásicas entre partículas y 3) Unas condiciones de contorno específicas. Fundamentalmente existen tres variantes principales de la técnica [10]:

- **La Dinámica Molecular de primeros principios:** donde la interacción entre átomos se evalúa a partir de cálculos estrictamente mecánico-cuánticos o de primeros principios; sobre la base de la **Teoría del Funcional de Densidad** (*Density Functional Theory DFT*).
- **La Dinámica Molecular de enlace fuerte (*Tight Binding*):** se puede considerar un caso intermedio entre la anterior y la clásica en tanto en cuanto las fuerzas de interacción se evalúan mediante la técnica semiempírica denominada de **enlace fuerte** (*Tight Binding*) capaz de modelar algunas características de carácter cuántico, como la estructura electrónica más relevante, asumiendo más aproximaciones y parámetros de entrada que su predecesora y resultando en un coste computacional menor, pero todavía muy elevado.
- **La Dinámica Molecular Clásica:** fue el origen de la técnica, por tanto la más antigua [3], evalúa las fuerzas a partir de un potencial de interacción totalmente empírico y específico para cada material. En el contexto de la simulación multiescala puede considerarse la primera técnica puramente clásica; su gran ventaja es su relativamente bajo coste computacional que hoy en día han permitido estudios con sistemas de 10^6 o 10^7 átomos y tiempos de interacción simulados del orden de 10^{-9} s o superiores si nos referimos a sistemas más pequeños.

La gran diferencia entre las técnicas estrictas de primeros principios y las de dinámica molecular reside justamente en la capacidad para reproducir la propia dinámica del material por parte de esta última, incluyendo todos los fenómenos asociados que podrían ser reproducidos en laboratorio. Su enumeración sería muy larga pero destacan algunos: **el efecto de la temperatura, recombinaciones atómicas o difusión de especies a través de materiales**. Y todo tipo de efectos asociados a la vibración de los átomos en la red cristalina: **Densidad de modos de vibración, líneas vibracionales o sus efectos asociados como puede ser la conductividad térmica o efectos de dispersión**. En el campo de daño por radiación la capacidad de simular la dinámica atomística ha permitido estudiar por ejemplo **las cascadas de desplazamientos o el recocido de defectos mediante aplicación de temperatura a las muestras**.

Para describir correctamente los fundamentos matemáticos de la técnica de la Dinámica Molecular Clásica, en adelante simplemente **Dinámica Molecular o DM**, debemos comenzar discutiendo brevemente las principales aproximaciones que asume en su planteamiento así como su justificación.

La naturaleza mecánico-cuántica de los materiales es indudable, responsable entre otras cosas de su estructura cristalina y electrónica, así como muchas de sus propiedades; por otra parte, el movimiento molecular y atómico parece estar esencialmente descrito por la dinámica clásica, salvo algunos efectos que se hacen relevantes únicamente a bajas temperaturas [15, 104]. Podemos analizar esta afirmación un poco más en detalle; en efecto, dada la naturaleza mecánico-cuántica de la materia, una descripción rigurosa de sus características debe obligatoriamente partir de la ecuación de Schrödinger, que en su forma independiente del tiempo se escribe

$$H\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_n) = E\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_n) \quad (5.1)$$

Siendo H el Hamiltoniano, E la Energía y Ψ la función de onda del sistema, y donde \vec{R}_i hace referencia al núcleo y \vec{r}_n a los electrones del sistema. Todas las implementaciones numéricas para sistemas de muchos cuerpos ($N \approx 10^{23}$) recurren necesariamente a aproximaciones que permiten simplificar la función de onda y el problema. Un caso paradigmático es la aproximación de *Born* y *Oppenheimer* [105, 106], que permite distinguir entre función de onda electrónica y nuclear:

$$\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_n) = \Xi(\vec{R}_i)\phi(\vec{r}_n, \vec{R}_i) \quad (5.2)$$

Donde $\Xi(\vec{R}_i)$ describe el núcleo y $\phi(\vec{r}_n, \vec{R}_i)$ los electrones; justificada en la observación del movimiento electrónico, unas 100 veces más rápido que el nuclear. La relación anterior nos lleva a separar el sistema en parte electrónica:

$$H_{el}\phi(\vec{r}_n, \vec{R}_i) = V(\vec{R}_i)\phi(\vec{r}_n, \vec{R}_i) \quad (5.3)$$

y nuclear:

$$\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} + V(\vec{R}_i) \right] \Xi(\vec{R}_i) = E\Xi(\vec{R}_i) \quad (5.4)$$

Dicho planteamiento nos acerca al problema que nos ocupa. Por una parte la dinámica nuclear es independiente de la electrónica, por otra la función de onda del núcleo evoluciona bajo la acción de un *potencial interatómico* $V(\vec{R}_i)$, a ser introducido en la ecuación (5.4) para obtener el movimiento del núcleo. Será éste el punto de partida de todas las técnicas de dinámica molecular, si recurrimos a un formalismo mecánico-cuántico para evaluar las fuerzas clásicas sobre el núcleo haremos referencia a las técnicas de *dinámica molecular de primeros prin-*

cipios, si las obtenemos mediante una aproximación puramente clásica entramos en el dominio de la *Dinámica Molecular Clásica*. Un parámetro para evaluar la aproximación clásica será la **longitud de onda térmica de de Broglie** [60]

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{MK_bT}} \quad (5.5)$$

Con M la masa atómica, T la temperatura, \hbar y K_b las constantes reducida de Planck y Boltzmann respectivamente. La aproximación estará justificada cuando $\Lambda \ll a$ con a la distancia promedio entre partículas (distancia entre primeros vecinos). Ratios en torno a 0,1 – 0,2 como el caso del Carbono $\frac{\Lambda}{a} = 0,18$ (en la red de Diamante ($T = 300K$)) se consideran razonables. Dicha evidencia es la justificación fundamental de la aproximación clásica de la DM, y de sus limitaciones.

La validez y la trazabilidad de los cálculos de DM dependen críticamente del potencial interatómico, discutido en profundidad más adelante; en todo caso, el potencial interatómico constituye el punto de unión con el formalismo cuántico y debe ser capaz de describir correctamente las magnitudes propias de la DM: distribuciones de vecinos, estructura cristalina, energías de formación y migración, densidad de modos vibracionales, entre otras muchas. Los potenciales interatómicos se han desarrollado de manera específica para cada material y se supone han sido exhaustivamente testados frente a datos experimentales y *ab-initio*. Una de las dificultades que aparecen en su aplicación a cálculos de **daño por radiación** es su dificultad para modelar dinámicas energéticas, típicamente el caso de colisiones directas entre partículas, donde las distancias entre partículas llegan a ser reducidas y se sitúan lejos del rango de estabilidad donde todos los potenciales son parametrizados. Como se verá en lo sucesivo, la solución pasa con implementar un potencial de corto rango, universal y capaz de modelar estas interacciones.

5.2. Formalismo de la Dinámica Molecular.

El estado microscópico de un sistema se puede caracterizar a través de las posiciones y momentos de sus partículas constituyentes, en este caso átomos.

$$\vec{\mathbf{r}} = (r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (5.6)$$

$$\vec{\mathbf{p}} = (p_1, p_2, \dots, p_N) \quad (5.7)$$

La interacción se modela a través del Hamiltoniano:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = T(\vec{p}) + V(\vec{r}) \quad (5.8)$$

Con parte cinética $T(\vec{p})$, potencial $V(\vec{r})$ y donde coordenadas y momentos representan todo el sistema de partículas ($i = 1, 2, \dots, N$). Las ecuaciones de Hamilton determinan la dinámica del sistema:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\delta H}{\delta \vec{p}} \quad \dot{\vec{p}} = -\frac{\delta H}{\delta \vec{r}} \quad (5.9)$$

Pues bien, sólo en el caso particular de que el término cinético sólo dependa de los momentos $T = T(\vec{p})$ y el potencial de las coordenadas $U = U(\vec{r})$, las ecuaciones del movimiento toman forma Newtoniana, es decir:

$$m\ddot{\vec{r}} = -\frac{\delta V}{\delta \vec{r}}(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; t) \quad (5.10)$$

La técnica de DM es capaz de resolver numéricamente las ecuaciones 5.10, para un sistema caracterizado por un potencial de interacción arbitrario $V(\vec{r})$. En sus inicios fue implementada para el estudio de fases líquidas sin embargo de una manera natural se puede aplicar también a gases y sólidos, y será este último el caso que nos ocupa. Como es bien sabido y a pesar de que la dinámica Newtoniana es determinista, la resolución numérica de las ecuaciones del movimiento obliga a discretizar el problema; esto es, asumir un paso de tiempo $\delta\tau$ donde la fuerza se aproxima como constante y permite extrapolar linealmente posiciones y momentos desde el tiempo anterior al siguiente. Dichas aproximaciones y el inevitable redondeo numérico introducen errores y degradan la precisión. Una correcta selección paso de tiempo $\delta\tau$ y por supuesto del algoritmo de integración numérica deben permitir una resolución correcta del sistema. También debemos discutir algunas generalidades acerca de condiciones de contorno específicas de la DM.

5.2.1. El algoritmo de integración.

Todos los algoritmos de integración numérica de DM están basados en el método de diferencias finitas [3]. Sin embargo, teniendo en cuenta que el proceso de integración recurre reiteradamente a expresiones aproximadas, resulta adecuado

un control preciso sobre el problema, máxime cuando se repite el proceso de manera masiva como en DM. Probablemente sea este el origen de todas los diferentes esquemas de integración; las variantes simples, como el método de *Euler* o las diferentes versiones de algoritmo de *Runge-Kutta* recurren a una linealización de las expresiones a integrar, sólo precisa con pasos de tiempo muy reducidos; así, adolecen de ciertas características deseables desde un punto de vista computacional, a saber, **1) Rapidez numérica, 2) Estabilidad frente a pasos de tiempo relativamente grandes, 3) Robustez, conservación de las magnitudes de interés.**

Para ello y desde la aparición de los primeros trabajos mediante DM, se han desarrollado algoritmos optimizados, entre otros el algoritmo *Predictor-Corrector*, el algoritmo de *Nosé-Hoover* y el algoritmo de *Verlet*. Resulta de interés discutir algunos detalles de cada uno:

- **Algoritmo Predictor-Corrector:** capaz de obtener posiciones y momentos del paso siguiente valiéndose de un esquema de *predicción*, o estimación, de magnitudes, que finalmente deben ser corregidas, previa evaluación de las fuerzas implicadas [3]. Su implementación recurre a un desarrollo de Taylor en la etapa de predicción y a un factor de corrección que se hace sobre las aceleraciones. Sus características particulares le confieren un buen control del error numérico acumulado y cierta flexibilidad en cuanto a variación del paso de tiempo.
- **Algoritmo de Nosé-Hoover:** especialmente diseñado para sistemas donde se busca mantener presión y temperatura constantes, frente a energía total del sistema [105]. En esta variante, las magnitudes de cada partícula se obtienen a partir de unas ecuaciones del movimiento modificadas; temperatura y presión son introducidas explícitamente y se calculan a partir de las energías cinéticas y del teorema del Virial, respectivamente. Dicha implementación recurre a la energía libre de Gibbs, como magnitud básica a conservar.
- **Algoritmo de Verlet:** probablemente el más ampliamente utilizado en cálculos mediante DM, será el esquema de referencia en el código LAMMPS, detallado en la parte final del capítulo. Las ecuaciones del movimiento son integradas directamente recurriendo a un desarrollo de Taylor a tercer orden y en ambos sentidos, adelante y atrás [3, 105], es decir:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (5.11)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (5.12)$$

Nótese que $\vec{v}(t)$, $\vec{a}(t)$ y $\vec{b}(t)$ son aquí las derivadas primera, segunda y tercera de la posición con el tiempo. Sumando estas dos expresiones obtenemos la siguiente:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)\delta t^2 + 2O(\delta t^4) \quad (5.13)$$

Que como se observa es un algoritmo de tercer orden donde no aparecen explícitamente las velocidades, suelen ser evaluadas a partir de:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (5.14)$$

Con el inconveniente de que esta expresión implica un error proporcional a $(O(\delta t^4))$ [105]. Dicho inconveniente ha sido corregido en las variantes del algoritmo, como el *leap-frog*. Finalmente, las fuerzas del sistema aparecen a través de las aceleraciones como es lógico:

$$\vec{a}_i = \frac{F_i}{m_i} = \frac{-\nabla V(\vec{r}_i(t))}{m_i} \quad (5.15)$$

Con $V(\vec{r}_i(t))$ el potencial de interacción entre partículas.

5.2.2. El paso de tiempo.

La elección del paso de tiempo afecta directamente a la resolución numérica del sistema, valores arbitrariamente pequeños permiten buenas precisiones y valores razonablemente grandes, tiempos de simulación largos. Su elección no sólo depende de este compromiso sino también de ciertas consideraciones físicas: fenómeno a observar, frecuencias características y de corte, entre otros. Por ejemplo la frecuencia de Debye estima la máxima frecuencia de vibración en un sólido

[60]. Si tenemos intención de observarla su valor condiciona el mencionado paso de tiempo, a través del teorema del muestreo 6.3.2. En Diamante y potencial AIREBO (en adelante) los pasos de tiempo habituales se mueven entre 0,1 y 1 fseg. Son valores pequeños, consecuencia de su elevada frecuencia de Debye.

5.2.3. Caja de simulación y condiciones de contorno.

La caja de simulación contiene el sistema de partículas a ser simulado, como puede imaginarse, sus dimensiones condicionan fuertemente tanto el coste de la simulación como las posibles magnitudes a ser evaluadas, veamos pues cuales son los parámetros fundamentales a tener en cuenta. El coste computacional de un cálculo de DM, de manera general, escala con el cuadrado de las partículas simuladas ($\propto N^2$), sólo la simulación en paralelo permite extender este límite, llegando hasta los grandes cálculos ($N = 10^6 - 10^7$ átomos), inalcanzables sin los enormes recursos computacionales actuales. Sin embargo no todos los cálculos de DM necesitan cajas enormes ni recursos ingentes, sino dimensiones adecuadas al problema estudiado y un equilibrio entre **número de partículas, coste computacional y recursos necesarios** a saber, la dimensión mínima de la caja de simulación la establece la dimensión típica del problema estudiado, y se relaciona con el número de partículas simuladas:

$$V = \frac{N}{\rho} \quad (5.16)$$

Con ρ densidad del material y V su volumen (de la caja de simulación). Conocido el número de partículas, estimamos el coste computacional que, obviamente debe ser acorde a los recursos disponibles. A continuación debemos abordar el problema de simular el material *en volumen*, la limitación de evaluar un número finito de partículas, aún respetando las dimensiones mínimas necesarias, introduce inevitablemente efectos de superficie; no es posible, y es muy costoso, aumentar indefinidamente la caja de simulación y esta estrategia no elimina los efectos de superficie (en un sistema de N partículas $N^{2/3}$ están en la superficie [10]). Una vez conocidas las dimensiones mínimas necesarias, la solución pasa por implementar unas **condiciones periódicas de contorno** [3].

Para lograrlo, repetimos indefinidamente la caja de simulación en las tres dimensiones del espacio, sólo simulamos una de las cajas, por ejemplo, la central. De esta manera la caja simulada evoluciona mediante las ecuaciones anteriores y cada una de sus réplicas imita sus movimientos, si una partícula abandona la caja de simulación por uno de sus lados, automáticamente entra su réplica por

el opuesto; todo esto permite eliminar por completo el efecto de la superficie. Si hemos elegido correctamente las dimensiones iniciales no se falsean las magnitudes físicas del sistema. La experiencia nos dice que las condiciones periódicas tienen un efecto pequeño sobre las magnitudes termodinámicas y sobre la estructura del material, resulta interesante no obstante realizar las comprobaciones oportunas.

Dado que las simulaciones de dinámica molecular necesitan evaluar la interacción entre partículas y asumiendo inicialmente interacción entre pares, para cada partícula i , un cálculo riguroso, exigiría evaluar su interacción con todas las demás simuladas, imágenes incluidas. Alternativa impensable de implementar en la práctica. Atendiendo a la experiencia, al alcance no infinito del potencial interatómico y observando como las mayores contribuciones a la partícula i corresponden a sus vecinas más cercanas, basta evaluar su posible interacción con todos aquellos vecinos a distancia igual o menor a la dimensión (L) de la caja simulada. Será esta una consecuencia natural de las condiciones periódicas de contorno, lo denominamos **convenio de la imagen mínima** y necesita evaluar un total de $\frac{1}{2}N(N-1)$ pares. Esto todavía significa un número excesivo. Por tanto, en la práctica, los potenciales usuales recurren a un radio de corte fuera del cual se supone no existe interacción. La transición no tiene por qué ser abrupta. La mayoría de códigos suelen utilizar listas de vecinos. Un ejemplo clásico es la *lista de Verlet*, en ella se establecen dos radios: 1) r_C dentro del cual se deben evaluar los pares y 2) r_L que permite listar las partículas próximas a la zona de interacción. El ratio de actualización de las listas difiere, r_C se actualiza frecuentemente y r_L no, con objeto de optimizar el cálculo. Finalmente, y como es lógico, el radio de corte nunca debe ser mayor que $\frac{1}{2}L$ pues esto afectaría al criterio de la imagen mínima, esta circunstancia casi nunca suele representar un problema y podría escribirse en términos diferentes:

$$L_{min} > 2r_C \quad (5.17)$$

5.2.4. Magnitudes termodinámicas.

Las magnitudes físicas que se derivan del sistema simulado deben ser extraídas de su evolución en el espacio de las fases Γ (conjunto de todas las coordenadas y momentos que representan al sistema en un instante). Pueden ser de carácter intensivo o atomístico (p.e. análisis de defectos puntuales), o bien de carácter extensivo, nos referimos a las magnitudes termodinámicas. Supongamos un sistema arbitrario de N átomos y por tanto $6N$ dimensiones, sea $\Gamma(t)$ un determinado

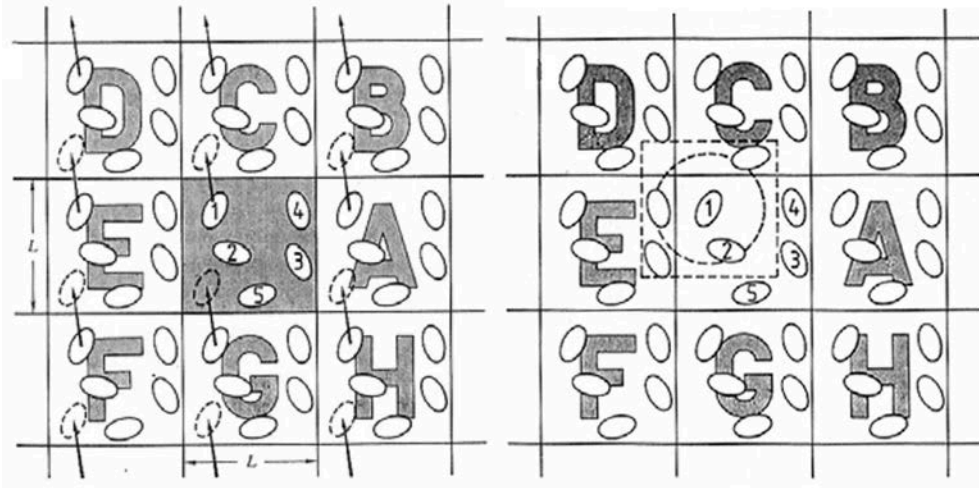


Figura 5.1: Esquema que ilustra la implementación de las condiciones periódicas de contorno en 2D. A la izquierda **a)** las condiciones periódicas de contorno donde la caja computacional se rodea de réplicas exactas, a la derecha **b)** la implementación del criterio de la imagen mínima, la circunferencia muestra el alcance del potencial respecto de la partícula **1** y el cuadrado la caja computacional equivalente para dicha partícula, a partir de la cual se construyen las listas de vecinos. Datos extraídos de [3]

punto en el espacio de estados. Todo observable del sistema $A(\Gamma)$ evolucionará de acuerdo a la evolución del espacio de las fases, es decir:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{tiempo} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \int_0^{t_{obs}} A(\Gamma(t)) dt \quad (5.18)$$

Como el proceso de integración numérica es de carácter discreto, es más correcto escribir:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=0}^{\tau_{obs}} A(\Gamma(t)) \quad (5.19)$$

Veamos ahora como se calculan los observables termodinámicamente más importantes de un sistema en equilibrio: la energía y temperatura. En efecto, la energía total de un sistema puede descomponerse en parte cinética Θ y potencial U .

$$E_T = U(\vec{r}) + \Theta(\vec{p}) \quad (5.20)$$

Ambas deben promediarse tal y como se ha detallado. La energía potencial depende únicamente de coordenadas, la cinética lo hace únicamente de momentos, ésta última se relaciona directamente con la temperatura media T_m a través del

teorema de equipartición.

$$T_m = \frac{2}{3n_l k_b} \Theta(\vec{p}) \quad (5.21)$$

Siendo n_l el número de grados de libertad del sistema y k_b la constante de Boltzmann. Por último, la temperatura instantánea del sistema podría interpretarse en términos de la energía cinética instantánea:

$$T_{ins}(t_m) = \frac{2}{3n_l k_b} \Theta(t_m) \quad (5.22)$$

Sin embargo resulta más estricto considerar al menos un intervalo Δt suficiente para permitir el intercambio térmico, del orden del periodo de vibración típico del sistema (inversa de la frecuencia de Debye) [10], así:

$$\bar{T}_{ins}(t_m) = \frac{1}{\Delta t / \delta t} \sum_{m'=1}^{3t/\delta t} T_{ins}(t_m - t_{m'}) \quad (5.23)$$

Todo ello a pesar de que es habitual recurrir a 5.22 frente a 5.23 dadas las características de muchas simulaciones, con intervalos de pocas veces Δt y muy fuera del equilibrio termodinámico. En todo caso la relación entre la temperatura media y la instantánea sigue siendo la misma, la siguiente:

$$T_m = \langle \bar{T}_{ins} \rangle = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{m=1}^{n\tau_s} \bar{T}_{ins}(t_m) \quad (5.24)$$

Las características del espacio de las fases también proporcionan información relativa a la estructura del sólido estudiado. Un ejemplo sería la función de distribución radial que permite caracterizar el orden interno, la expresaremos de la forma:

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^n N_k(r, dr)}{n(\frac{1}{2}N)\rho V(r, dr)} \quad (5.25)$$

Donde n será el número de pasos de tiempo, $N(r, dr)$ el número de átomos encontrados a distancia r con entorno dr , ρ es la densidad del sistema y $V(r, dr)$ corresponde con el volumen del entorno a distancia r y anchura dr . Si nos referimos al caso de estructuras cristalinas, la función de distribución radial representa una serie de picos a distancias características (por ejemplo ver figura 5.2); cuando la estructura es amorfa o la temperatura es muy elevada y el orden interno se relaja, también lo hace la función de distribución, describiendo una secuencia de picos y bandas que representan un sistema más desordenado.

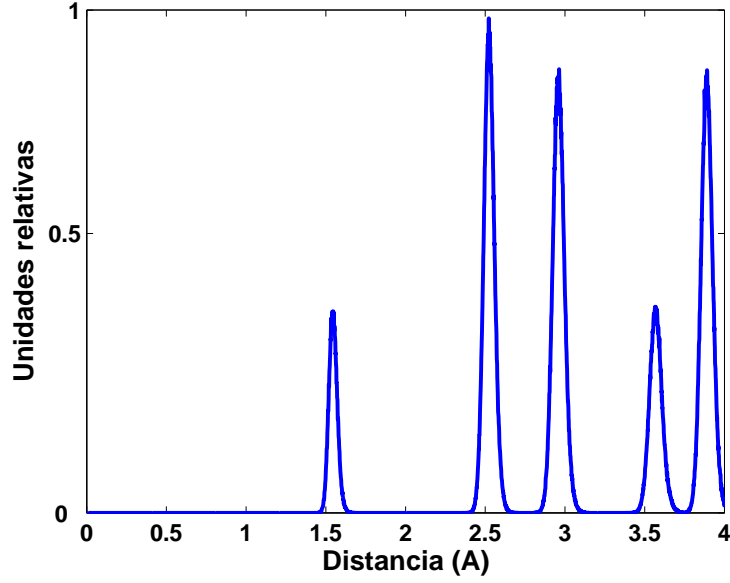


Figura 5.2: Distribución de pares mediante DM en una muestra computacional de Diamante (64000 átomos).

La propia dinámica térmica del sistema, incluso bajo condiciones de equilibrio termodinámico, permite evaluar suficientes magnitudes. Para ello, debemos recurrir al denominado **teorema de fluctuación-disipación**, formulado originalmente por *Nyquist* en 1928 y ampliamente utilizado en DM. En efecto, el teorema afirma que la respuesta de un sistema termodinámico en equilibrio a una fuerza aplicada pequeña, es equivalente a su misma respuesta a una fluctuación espontánea. Estos conceptos se aplican en DM generalmente introduciendo el cálculo de autocorrelaciones temporales:

- **Coefficiente de Difusión:** el cual se puede derivar a partir de la autocorrelación de velocidades de las partículas implicadas.

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle v_i(t)v_i(0) \rangle \quad (5.26)$$

Donde D es el coeficiente de difusión, el término $\langle v_i(t)v_i(0) \rangle$ se refiere a un promediado sobre todas las partículas del sistema. También es habitual evaluarlo a partir de la conocida relación de Einstein para la difusión:

$$D = \frac{\langle |r_i(t)r_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (5.27)$$

En este caso promediando sobre las posiciones, siendo t el tiempo total de la simulación.

- **Conductividad térmica:** se puede obtener valiéndose de la autocorrelación de la fluctuación térmica en la muestra; mediante la expresión

$$\lambda_T = \frac{V}{K_b T^2} \int_0^\infty dt \langle j_\epsilon(t) j_\epsilon(0) \rangle \quad (5.28)$$

Siendo V el volumen, K_b la constante de Boltzmann, T la temperatura y j_ϵ la fluctuación térmica.

- **Densidad de estados vibracionales:** a partir de la autocorrelación de velocidades y una transformada de Fourier podemos evaluar la Densidad de Estados Vibracionales (VDOS) de la muestra. Este caso particular será discutido más en detalle en un capítulo posterior, en todo caso, la expresión general se escribe:

$$\gamma(t) = \frac{\langle \sum v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle \sum v_i^2(0) \rangle} \quad (5.29)$$

Y finalmente:

$$D(w) = \int \gamma(t) \cos wtdt \quad (5.30)$$

Donde $\gamma(t)$ sería la autocorrelación de velocidades cuya transformada real de Fourier nos permite obtener la densidad de estados vibracionales $D(w)$.

5.3. El potencial interatómico.

Responsable del campo de fuerzas que rige la dinámica del sistema, su importancia es vital, de hecho, de su formulación depende que se respete la estructura del material y sus propiedades, también que las simulaciones representen un modelo creíble del material implementado. Idealmente, un potencial interatómico debe:

1. Ser preciso y capaz de estimar un gran número de propiedades de interés.

2. Ser poco costoso, computacionalmente hablando. Es un hecho que la mayor parte del coste computacional de los códigos de DM es consecuencia de evaluar dichos potenciales.

El potencial interatómico es el nexo entre la naturaleza mecánico-cuántica del material y la aproximación clásica que la DM representa. Los potenciales interatómicos tienen un carácter marcadamente específico y están desarrollados para representar materiales tipo, en general, gases nobles, metales, materiales iónicos o covalentes. Distinguimos dos estrategias para el desarrollo de potenciales [10]:

- Potenciales empíricos: fundamentados en expresiones funcionales sencillas, en muchos caso sin una interpretación física clara y con gran cantidad de parámetros libres. Mediante un ajuste fino de los parámetros en base a datos experimentales (o *ab-initio*) se logra *sintonizar* el modelo al material y a las condiciones deseadas
- Potenciales analíticos: los cuales, partiendo de una generalización de los principios *físico-químicos* responsables de la estructura y las propiedades del material, habitualmente descomponen el potencial en contribuciones, con un origen y una interpretación clara que, permiten obtener un modelo matemático fiable y con un número reducido de parámetros a ajustar. Todos los potenciales considerados clásicos se encuadran en esta categoría.

Y no sólo el origen del potencial sino su parametrización influyen sobre los resultados, como es lógico los parámetros libres de los potenciales interatómicos se ajustan en condiciones próximas a equilibrio, su capacidad para reproducir la dinámica fuera de éste es una prueba definitiva de su robustez que, no lo olvidemos, está limitada por el propio carácter aproximado del modelo. Por ejemplo y en relación al presente trabajo, es comúnmente aceptado que todo potencial interatómico debe ser modificado para poder reproducir fenómenos muy energéticos, típicamente partículas con elevada energía cinética que se desplazan a través de la red e interaccionan en colisiones por aproximación con los huéspedes. Será un escenario fuera de equilibrio donde la parte repulsiva del potencial es puesta a prueba, las diferentes alternativas serán discutidas más adelante.

Pues bien, dado el interés tecnológico y la gran variedad de formas (sólidas y moleculares) del Carbono, entre ellas el Diamante, con el discurrir del tiempo se han desarrollado variedad de potenciales que modelan este elemento. Una de las dificultades es dar cuenta de las diferentes formas de enlace (enlace σ , enlace

π) y dentro de ellas la estructura de los politipos del Carbono. Una relación no exhaustiva de ellos sería la siguiente:

- **MEAM:** los potenciales de *átomo embebido modificados* o *MEAM* fueron diseñados para representar elementos metálicos, para ello suponen el enlace metálico como consecuencia de la *inmersión* de los iones en el gas de electrones libres que formarían sus electrones de enlace. Su aplicación al Carbono es reciente [107] y se origina del interés en modelizar atomísticamente la presencia de este elemento en elementos metálicos y *alloys*, cuya presencia juega un papel decisivo sobre las propiedades del material resultante; por ejemplo en los aceros.
- **REAXFF:** *Reactive Force Field for Hydrocarbons* [108], al igual que los que siguen, intenta modelizar las interacciones de largo alcance (van der Waals y Culombiana) especialmente relevantes en hidrocarburos. Todo ello representando de manera razonable las formas sólidas del carbono. La estrategia es descomponer exhaustivamente la energía de enlace en contribuciones y contar con una extensa base de datos para ajustar parámetros. Como resultado encontramos un potencial flexible y con capacidad óptima para modelizar la físico-química de los hidrocarburos, sin embargo, su coste computacional será elevado y quizá resulta demasiado general para representar de manera potente el Diamante.
- **EDIP:** *Environment-dependent interaction potential* [109], su forma funcional cuenta con tres términos: un término de energía de pares, un término angular de penalización a tres cuerpos y por último uno de coordinación generalizado, su diseño recuerda por tanto el formalismo de los potenciales de *Stillinger-Weber* [110], no descritos en el presente trabajo, en un intento de reproducir las curvas de energía de cohesión obtenidas mediante técnicas de *ab initio*. Su principal punto fuerte es su capacidad para modelar ciertas interacciones que se escapan al *Tersoff*, especialmente interacciones fuera de enlace por ejemplo la denominada *nonbonded π repulsion*. Reproduce de manera especialmente precisa las fases sólidas amorfas del Carbono.
- **Tersoff:** sería correcto definirlo como un potencial robusto y de coste computacional bajo [111]. Fue pensado para modelizar materiales covalentes y, aunque estrictamente se trata de un potencial de pares donde la interacción se modela mediante dos contribuciones: atractiva y repulsiva, incorpora un término angular de entorno, en este caso a tres cuerpos. Esta variación le

permite modelar enlaces direccionales, típicamente covalentes, manteniendo una estructura compacta. Fue en su origen el primer potencial con capacidad para simular Diamante (entre otros materiales) y ha sido empleado esporádicamente en este trabajo, principalmente en comparaciones. Su evolución lógica a dado lugar a la familia de potenciales referidos aquí como *Brenner* (también *REBO*, *Reactive Empirical Bond Order*) y en su última versión el *AIREBO*, descrita en detalle en este capítulo.

- **Brenner:** primer potencial específico para Hidrocarburos, con dos versiones sucesivas [112, 113], está inspirado en el clásico *Tersoff*, su término de entorno da cuenta de la especificidad del enlace de Diamante (4.1). Al tener en origen el potencial paradigmático del material covalente (*Tersoff*) resulta especialmente adecuado para simular el Diamante. Su principal crítica viene de su incapacidad para describir interacciones fuera de enlace o de largo alcance, estas son especialmente relevantes en Hidrocarburos o en los enlaces entre planos del Grafito, para superar estas limitaciones han ido apareciendo versiones mejoradas (*AIREBO*) y otros potenciales conceptualmente algo más distantes (*REAXFF*, *EDIP*).

En cuanto a las primeras alternativas descritas, parece claro que se trata de soluciones demasiado inespecíficas: el *MEAM* está lejos del interés de esta tesis; el *REAXFF*, por su origen, puede considerarse más apropiado para trabajos de carácter más reactivo, que involucren hidrocarburos o superficies; el *EDIP* sí es adecuado a las fases sólidas, pero busca modelar con precisión interacciones de más largo alcance y se aleja en cierto modo del Diamante. El *Tersoff*, por su parte, es un potencial clásico, es robusto y ha sido aplicado a diversos materiales covalentes. Las dos versiones del Brenner son una adaptación del *Tersoff* a la problemática general de Hidrocarburos y fases sólidas del Carbono, resultan muy adecuados para simular Diamante (el material covalente paradigmático) también han sido parametrizados para modelar la variedad de enlace del Carbono (sp^1, sp^2, sp^3) lo que les confiere capacidad de simular daño. Finalmente el potencial ***Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order potential (AI-REBO)*** [114] no es otra cosa que una extensión del *Brenner (REBO)*, incluyendo dos términos extra de largo alcance, uno de *Lennard-Jones* que debe modelar interacciones más allá del rango de corte habitual y otro denominado término de Torsión adicional al ya existente para corto alcance. La incapacidad para modelar estas interacciones era la principal crítica al *Brenner*. **Su papel en Diamante no es decisivo, sería más relevante en Grafito y muy importante en Hi-**

drocarburos. Y aunque puede tener cierta influencia en interacciones más allá del rango de corte $2,0 \text{ \AA}^1$ [115, 114] dicha influencia ha sido considerada pequeña en trabajos anteriores [116, 115], por ejemplo frente al coste computacional que acarrea [116]. A continuación pasamos a describir los aspectos más relevantes del potencial *AIREBO* por haber sido empleado en el grueso de la presente tesis.

Tal y como fue originalmente desarrollado, el potencial (*REBO*) es exclusivamente un potencial de corto alcance, es decir, dos átomos sólo interactúan directamente si su inter-distancia es inferior al corte (r_C) (por ejemplo $r_C = 2,0 \text{ \AA}$ para la interacción *C-C*). Cada par de átomos asociados bajo un enlace covalente interactúan mediante el potencial:

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R(r_{ij}) + b_{ij}V_{ij}^A(r_{ij}) \quad (5.31)$$

Donde V_{ij}^R y V_{ij}^A son respectivamente la parte repulsiva y atractiva del este potencial, parametrizadas para los dos elementos modelados (Carbono e Hidrógeno). Los índices i, j hacen referencia a los átomos, r_{ij} a la distancia que los separa y b_{ij} representa el término de enlace (o de entorno), característico de los potenciales tipo *Tersoff* y que debe dar cuenta de todos los fenómenos que puedan afectar a la intensidad del enlace covalente: números de coordinación, ángulos de enlace y efectos de conjugación, como detallaremos más adelante.

5.3.1. Términos repulsivo y atractivo.

Cuya forma funcional esencialmente se hereda de la segunda generación del *REBO* [113] y es la siguiente:

$$V_{ij}^R(r_{ij}) = f^c(r_{ij})\left(1 + \frac{Q}{r}\right)Ae^{-\alpha r_{ij}} \quad (5.32)$$

Para el término repulsivo y:

$$V_{ij}^A(r_{ij}) = f^c(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_n e^{-\beta_n r_{ij}} \quad (5.33)$$

Para el atractivo, nótese como el término repulsivo se modela mediante un potencial de Coulomb apantallado que efectivamente tiende a infinito cuando la distancia interatómica lo hace a cero y en segundo lugar un término atractivo con tres contribuciones. La función $f^c(r_{ij})$ limita el alcance de las expresiones, describe una transición gradual y hace el papel de función de corte (figura 5.4),

¹El alcance indirecto del potencial REBO llega más allá de dicho valor a través del término de entorno, como se verá.

el resto, son parámetros libres que tienen en cuenta la especie que interacciona, la tablas 5.1,5.2 y 5.3 presentan los más relevantes.

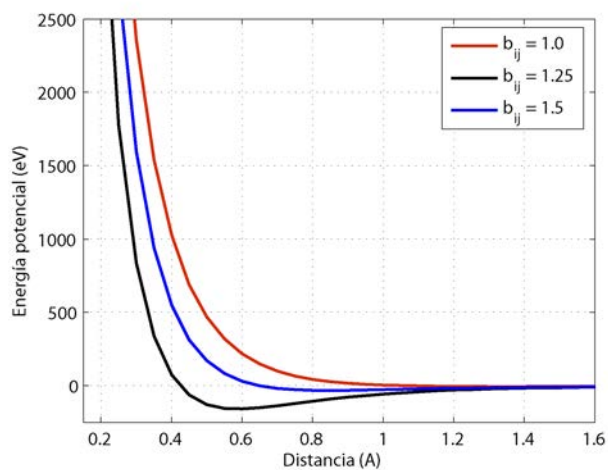


Figura 5.3: Potencial interatómico en función de la distancia para tres valores de b_{ij} .

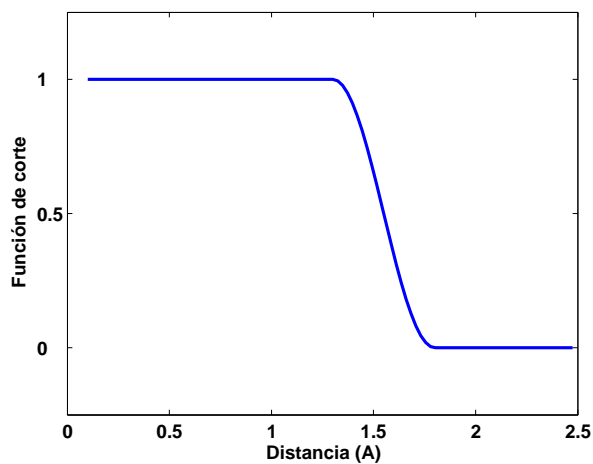


Figura 5.4: Función de corte para el potencial interatómico, en este caso parametrizada para la interacción Carbono-Hidrógeno.

$B_1 = 12388,79197798eV$	$\beta_1 = 4,7204523127\text{\AA}^{-1}$	$Q = 0,3134602960833\text{\AA}$
$B_2 = 17,56740646509eV$	$\beta_2 = 1,4332132499\text{\AA}^{-1}$	$A = 10953,544162170eV$
$B_3 = 30,71493208065eV$	$\beta_3 = 1,3826912506\text{\AA}^{-1}$	$\alpha = 4,7465390606595\text{\AA}^{-1}$
$D_{min} = 1,7$	$D_{max} = 2,0$	

Tabla 5.1: Parámetros para los potenciales atractivo y repulsivo de la interacción Carbono-Carbono.

$B_1 = 29,632593eV$	$\beta_1 = 1,71589217\text{\AA}^{-1}$	$Q = 0,370471487045\text{\AA}$
$B_2 = 0,0eV$	$\beta_2 = 1,0\text{\AA}^{-1}$	$A = 32,817355747eV$
$B_3 = 0,0eV$	$\beta_3 = 1,0\text{\AA}^{-1}$	$\alpha = 3,536298648\text{\AA}^{-1}$
$D_{min} = 1,1$	$D_{max} = 1,7$	

Tabla 5.2: Parámetros para los potenciales atractivo y repulsivo de la interacción Hidrógeno-Hidrógeno.

$B_1 = 32,3551866587eV$	$\beta_1 = 1,43445805925\text{\AA}^{-1}$	$Q = 0,340775728\text{\AA}$
$B_2 = 0,0eV$	$\beta_2 = 1,0\text{\AA}^{-1}$	$A = 149,94098723eV$
$B_3 = 0,0eV$	$\beta_3 = 1,0\text{\AA}^{-1}$	$\alpha = 4,10254983\text{\AA}^{-1}$
$D_{min} = 1,3$	$D_{max} = 1,8$	

Tabla 5.3: Parámetros para los potenciales atractivo y repulsivo de la interacción Carbono-Hidrógeno.

5.3.2. Término de enlace.

La inclusión de un término de enlace evita evaluar directamente interacciones a tres cuerpos, fue originalmente introducido en *Tersoff* y, esencialmente se basa en la observación de que según el número de enlaces de un elemento aumenta, se reduce su capacidad de cohesión. La geometría local también ejerce un efecto y existen ciertas direcciones privilegiadas (ciertos ángulos entre enlaces). En suma, este término debe dar cuenta de la variedad de enlace del Carbono. Su forma general es la que sigue:

$$\bar{b}_{ij}^{\pi} = \frac{1}{2}[b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + b_{ij}^{\pi} \quad (5.34)$$

Donde las funciones $b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}$ dependen de la coordinación local y de los ángulos de enlace para los átomos i, j respectivamente. El término b_{ij}^{π} descompone de la forma:

$$b_{ij}^{\pi} = \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (5.35)$$

Con dos contribuciones; el término Π_{ij}^{RC} toma su valor dependiendo de si el enlace tiene carácter radical o forma parte de un sistema conjugado y el término b_{ij}^{DH} depende del ángulo dihédrico en el caso de enlaces dobles de carbono. Los dos primeros sumandos de la ecuación 5.34 contienen la fuerte dependencia angular característica de los materiales covalentes y en particular Carbono. Su forma analítica es más compleja que la de su precursor (el *Tersoff*), y es la que sigue:

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = [1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^c(r_{ik})G(\cos(\Theta_{ijk}))e^{\lambda_{ijk}(r_{ij}-r_{ik})} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H)]^{-\frac{1}{2}} \quad (5.36)$$

Nótese en este punto como en realidad el término $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ tiene contribuciones a tres cuerpos (aparece el índice k). Si empezamos por la derecha, la función P_{ij} se ajusta mediante un spline bicúbico específico para cada interacción ² (C-C, C-H, H-H), únicamente depende de N_i^C y N_i^H , concretamente el número de átomos de Carbono e Hidrógeno próximos (dentro del corte) a i ; puede ser interpretada como correcciones necesarias para reproducir con precisión ciertas energías de enlace. A continuación, el término $e^{\lambda_{ijk}(r_{ij}-r_{ik})}$ esencialmente también es un factor de ajuste, r_{ij} y r_{ik} son las distancias entre los átomos i y j o bien entre i y k según el caso; el coeficiente de la exponencial tiene en cuenta la identidad de los átomos implicados y su interpretación es la de servir como factor de ajuste para interacciones donde el Hidrógeno esté directamente implicado (tabla 5.3.2).

$\lambda_{HHH} = 4,0$	$\lambda_{HCC} = 4,0$	$\lambda_{HHC} = 4,0$	$\lambda_{HCH} = 4,0$
$\lambda_{CCC} = 0,0$	$\lambda_{CHH} = 0,0$	$\lambda_{CCH} = 0,0$	$\lambda_{CHC} = 0,0$

Valores para el coeficiente λ_{ijk} .

El término $G(\cos(\Theta_{ijk}))$ tiene en cuenta la contribución de cada primer vecino al término de enlace; es un término angular donde Θ_{ijk} será el ángulo entre los enlaces $i-j$ e $i-k$. En su diseño, se han tenido en cuenta los ángulos relevantes para cada fase del Carbono y tipo de enlace. En el caso del Diamante y de los planos de Grafito aparecen los valores de $109,47^\circ$ y 120° respectivamente. También es necesario incluir valores para $180^\circ, 90^\circ$ y 60° y, en general, para ángulos menores de $109,47^\circ$ se introduce una modificación para permitir sobre y bajo-coordinación. La forma funcional resultante será la siguiente:

$$g_C = G_C(\cos(\Theta_{ijk})) + Q(N_i^t)[\gamma_C(\cos(\Theta_{ijk})) - G_C(\cos(\Theta_{ijk}))] \quad (5.37)$$

²para más detalles puede consultar [113]

Y la función g_C sustituye a G en el potencial (ecuación 5.36). Aquí G y γ_C vendrán ajustados mediante *splines* y la función Q se define de la forma:

$$Q_i(N_i^t) = \begin{cases} 1 & \text{si } N_i^t \leq 3,2 \\ [1 + \cos(2\pi(N_i^t - 3,2))]/2 & \text{si } 3,2 < N_i^t < 3,7 \\ 0 & \text{si } N_i^t > 3,7 \end{cases} \quad (5.38)$$

Siendo N_i^t el número total de vecinos a i dentro de la distancia de corte. Veamos ahora los términos restantes. La contribución denominada Π_{ij}^{RC} está pensada para representar el carácter radical y la conjugación sobre la energía de enlace. Se ha demostrado necesario para corregir ciertas estructuras como la vacante en Diamante y efectos de conjugación no local que pueden observarse en Grafito y en Benceno, entre otros. Se introduce en el potencial a través de un *spline* tricúbico³ que se ajusta cuidadosamente a datos experimentales.

$$\Pi_{ij}^{RC} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \quad (5.39)$$

Como antes N_i^t y N_j^t son el número total de vecinos a i y j , respectivamente, el factor N_{ij}^{conj} es más complejo pues debe depender de la conjugación local mencionada:

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \left[\sum_{k(\neq i,j)}^{carbon} f_{ik}^c(r_{ik})F(x_{ik}) \right]^2 + \left[\sum_{l(\neq i,j)}^{carbon} f_{jl}^c(r_{jl})F(x_{jl}) \right]^2 \quad (5.40)$$

Donde

$$F(x_{ik}) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_{ik} \leq 2 \\ [1 + \cos(\pi(x_{ik} - 2))]/2 & \text{si } 2 < x_{ik} < 3 \\ 0 & \text{si } x_{ik} > 3 \end{cases} \quad (5.41)$$

y finalmente:

$$x_{ik} = N_k^t - f_{ik}^c(r_{ik}) \quad (5.42)$$

Digamos que esta aproximación permite tener en cuenta el fenómeno de la

³Como en los casos restantes, recurrir a *splines* parametrizados mediante datos experimentales o *ab-initio* permite evaluar de una forma rápida contribuciones complejas y evitar introducir términos a tercer orden. Los valores tabulados de dicho *spline* se cargan en memoria al iniciar el cálculo y con su ayuda se puede obtener de manera computacionalmente muy eficiente.

conjugación de una manera sencilla, sin tener que recurrir a términos de tercer orden o similares. Los valores de referencia para obtener el *spline* corresponden a hidrocarburos genéricos y estructuras de carbono sólidas, para más detalle pueden consultarse en el artículo [113].

El término dihédrico b_{ij}^{DH} ha sido modelado para tener en cuenta fuerzas de rotación sobre los ángulos dihédricos entre enlaces dobles de Carbono-Carbono. Su forma analítica es la siguiente:

$$b_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \left[\sum_{k(\neq i,j)} \sum_{l(\neq i,j)} (1 - \cos^2(\Theta_{ijkl})) f_{ik}^c(r_{ik}) f_{jl}^c(r_{jl}) \right] \quad (5.43)$$

La función T_{ij} se ajusta mediante un *spline* tricúbico y se interpreta como una barrera energética a la rotación. El término angular viene dado por:

$$\Theta_{ijkl} = \vec{e}_{jik} \vec{e}_{ijl} \quad (5.44)$$

Y los vectores \vec{e}_{jik} y \vec{e}_{ijl} son vectores unidad apuntando en dirección al producto cruzado dado por $\vec{r}_{ji} \times \vec{r}_{ik}$ y $\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jl}$ respectivamente. Si el enlace entre los carbonos i y j no es doble, su contribución es cero, en los casos restantes se recurre a valores conocidos para ajustar T_{ij} [113].

Hasta este punto, estas son las que podríamos denominar interacciones de corto alcance que, a la vez, describen con precisión el potencial REBO. Dichas interacciones sólo actúan dentro de un rango de corte preciso e invariable, con una transición suave marcada por $f^c(r_{ij})$, tal y como se muestra en la figura (5.4). Por ejemplo en el caso del Carbono con $r_c = 2,0 \text{ \AA}$.

5.3.3. Términos de largo alcance.

Originalmente no modelados por Brenner en su potencial REBO. Las interacciones de largo alcance o **intermoleculares** son de dos tipos: **efectos de dispersión y de repulsión de largo alcance** [114]. En el caso del potencial AIREBO su descripción recurre a dos términos extra denominados: **Lennard-Jones y Torsional** así como una estrategia *adaptativa* que permite acoplar de manera inteligente la parte *intra* y la *inter*-molecular.

Término de Lennard-Jones:

Los potenciales de Lennard-Jones han sido ampliamente utilizados en contex-

tos ligeramente diferentes, su selección en este caso se ha basado en tres criterios [114]: **robustez matemática**, **número reducido de parámetros ajustables** y **amplio uso**. Su expresión general es la que sigue

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.45)$$

Y los términos ϵ_{ij} y σ_{ij} se identificarán con la profundidad del pozo potencial (para el par $i - j$) y el punto donde el potencial se hace cero, respectivamente. Su rango de aplicación ha sido cuidadosamente estudiado para evitar los posibles efectos adversos sobre las contribuciones intramoleculares. En general, no deben existir este tipo de interacciones entre dos átomos con interacción de enlace o bien formando parte de la misma molécula. Sin entrar en excesivo detalle ⁴, estas condiciones se han formulado mediante la expresión siguiente [114]:

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \quad (5.46)$$

En concreto V_{ij}^{LJ} será el potencial de Lennard-Jones. Los restantes serán funciones de selección que dan cuenta de las condiciones formuladas anteriormente. El término $S(t_r(r_{ij}))$ es una función de selección de distancia. El siguiente $S(t_b(b_{ij}^*))$ tiene en cuenta la intensidad de fuerzas de enlace entre los átomos i y j . El tercero y último C_{ij} evalúa la proximidad entre átomos y debe tender a la unidad cuando dos átomos i, j son como mínimo cuartos vecinos, pues las interacciones a menor orden se modelan mediante otros elementos del potencial. De esta manera, la combinación simultánea de criterios de **distancia**, **orden de enlace** y **vecindad** pesan la intensidad del primer término *intermolecular*, denominado de *Lennard-Jones*.

Término de Torsión:

En este caso comprenden **interacciones, entre átomos no enlazados, de carácter torsional**, no modeladas originalmente en REBO. Su inclusión en el potencial AIREBO le permite cierta capacidad adicional para simular interacciones moleculares, típicamente en hidrocarburos largos, a partir del metano [114], aumentando ligeramente el coste computacional.

Para modelar esta contribución se recurre a un potencial de torsión con un mínimo único:

⁴Pueden consultarse los detalles en [114].

$$V^{tors}(w) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{w}{2} \right) - \frac{1}{10} \right] \quad (5.47)$$

Y el potencial intermolecular resultante debe tener simetría triple y una barrera de altura ϵ , es decir:

$$\begin{aligned} T(w) &= 3V^{tors}(w) + 3V^{tors}(w) \left(w + \frac{2\pi}{3} \right) + 3V^{tors}(w) \left(w - \frac{2\pi}{3} \right) \\ &= \frac{1}{2} \epsilon [1 + \cos(3w)] \end{aligned}$$

Los parámetros deben tomar los valores adecuados. En AIREBO el potencial (5.47) es implementado introduciendo las funciones de peso anteriores, de la forma:

$$E^{tors} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) \times V^{tors}(w_{ijkl}) \quad (5.48)$$

Donde las funciones de peso w se definen de manera consistente a través de funciones de *Heaviside* y los parámetros de entrada, su forma funcional es parecida a las funciones de selección S anteriores. El uso de los pesos permite una transición suave al aparecer o desaparecer contribuciones de esta naturaleza.

Entonces la inclusión de los términos de largo alcance, *Lennard-Jones* y *Torsional*, y su tratamiento adaptivo debe ser tenido en cuenta en la expresión final para la energía de interacción del potencial [114]:

$$E^{AIREBO} = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors} \quad (5.49)$$

La expresión completa permite un tratamiento más correcto de las interacciones entre átomos enlazados manteniendo el espíritu y la capacidad reactiva del original REBO, ya se ha comentado que su alcance es limitado en formas sólidas del Carbono, especialmente el Diamante. Así, en lo sucesivo, dependiendo de las circunstancias concretas de cada caso, en la presente tesis en ocasiones se han omitido estas interacciones en virtud de reducir el coste computacional total y evitar posibles efectos indeseados que pudieran derivarse.

5.4. El potencial universal de corto alcance (ZBL).

Al menos en el caso de la ciencia de materiales, ya desde sus inicios las técnicas de DM fueron aplicadas a estudios de daño por radiación. Entre otros las denominadas cascadas de desplazamientos, de estructura más artesanal y sin embargo similares a las calculadas actualmente, como las presentadas en capítulos posteriores de esta tesis. En estos primeros trabajos ya aparece la dificultad para modelar correctamente las interacciones energéticas de corto alcance. En ellas, los átomos implicados, debido a su elevada energía cinética, logran reducir su separación e interaccionar repulsivamente de manera violenta, habitualmente abandonando sus sitios de equilibrio o empujando a sus átomos vecinos fuera de ellos. Dichos fenómenos claramente quedan fuera del alcance de los potenciales interatómicos ordinarios que, como se ha comentado, en general sólo reproducen con precisión situaciones próximas al equilibrio interatómico.

Un potencial de corto alcance debe ser capaz de modelar con precisión la colisión directa entre dos átomos. En estas situaciones y siguiendo a Caturra [103] parece claro que los electrones de las capas interiores apantallan en cierta medida el ion incidente. Dicha descripción se puede modelar mediante un potencial de Coulomb apantallado:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (5.50)$$

Donde Z_1 y Z_2 representan los números atómicos de los iones en colisión, e la carga electrónica y la función $\phi\left(\frac{r}{a}\right)$ la denominaremos función de apantallamiento. El parámetro a será la distancia de apantallamiento, dada por:

$$a = 0,885a_0((Z_1^x + Z_2^x)^y)^{-1/3} \quad (5.51)$$

Aquí a_0 será el radio de Bohr, x e y toman valores en función de la interacción interatómica de interés; un potencial de este tipo fue implementado originalmente en la teoría *Lindhard, Sharif, Schiøtt (LSS)* [117, 118] para colisiones binarias, en este caso la forma analítica implementada para $\phi\left(\frac{r}{a}\right)$ fue la de una función de *Thomas-Fermi* y $x = y = 1$. Dicha función de apantallamiento parece representar correctamente la carga electrónica total pero difiere frente a cálculos más robustos (*Hartree-Fock*) por ser excesivamente repulsiva en rangos intermedios [103]. Las aproximaciones habitualmente implementadas en DM son en general más realistas, para lograrlo deben recurrir a técnicas de primeros principios. Un caso paradigmático sería el *potencial repulsivo universal ZBL (Ziegler-Biersack-Littmark)* [119], mediante una distribución de carga atómica de *Hartree-Fock-Slater (HFS)*

se logra parametrizar una función de apantallamiento universal, será la alternativa implementada en esta tesis. Otros trabajos prefieren recurrir métodos específicos para su aplicación o material [10, 120], sin embargo las características generales descritas son las mismas: **curva repulsiva fundamentada en primeros principios y transición suave hacia el potencial intermolecular.**

En el *potencial repulsivo universal ZBL*, diseñado originalmente por Ziegler, Biersack y Littmark, los átomos son representados en la forma de esferas no solapables, la distribución de carga se obtiene mediante primeros principios (HFS) y esto permite parametrizar una función de apantallamiento que tiene en cuenta interacciones núcleo-electrón, electrón-electrón, excitación y energía de intercambio. Será la siguiente:

$$\phi_U(r) = \sum_{i=1}^4 c_i \exp\left(-d_i \frac{r}{a_u}\right) \quad (5.52)$$

$$a_u = 0,8853a_0(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})^{-1} \quad (5.53)$$

Su forma general se ha obtenido de analizar hasta 300 combinaciones proyectil-blanco y compara favorablemente con otras aproximaciones. Será efectivamente un potencial *universal* en el sentido en que únicamente depende de la longitud de apantallamiento *universal* a_U en términos de los números atómicos de las especies implicadas Z_1 y Z_2 . Los parámetros c_i y d_i son invariantes y toman los valores:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0.02817 & d_1 &= 0.20162 \\ c_2 &= 0.28022 & d_2 &= 0.40290 \\ c_3 &= 0.50986 & d_3 &= 0.94229 \\ c_4 &= 0.18175 & d_4 &= 0.31998 \end{aligned}$$

La implementación del potencial ZBL en el caso particular del potencial AIREBO tiene algunas dificultades específicas. En primer lugar debe establecerse el rango de actuación de cada uno de los términos, este es un problema general, no existe un punto unívoco donde implementar la transición y, para evitar un salto abrupto que llevaría a dificultades físicas se selecciona una función de transición entre la interacción intermolecular y la repulsiva universal. Dicha función puede ser un spline [15, 103, 121] o ser de otra naturaleza [10]. El potencial repulsivo universal y la función de transición deben ser válidas para cada una de las especies modeladas y sus interacciones (dos especies en el caso de AIREBO: Carbono e Hidrógeno luego tres interacciones C-C, C-H, H-H). También debe ser válida para la variedad de enlaces del Carbono, condición que se concreta a través del término de enlace (b_{ij}), cuyo rango de valores bate todas las posibles configuraciones.

Esta circunstancia claramente añade una dificultad extra, para cada tipo de interacción el potencial repulsivo universal es el mismo, el interatómico se va modificando según lo hace el término de entorno (ecuación 5.31). Esto obliga a ir adaptando sucesivamente los puntos de transición entre el potencial ZBL y el AIREBO y a recalcular en cada caso el *spline*. La estrategia seguida en esta tesis puede resumirse en los siguientes puntos:

Para cada tipo de interacción (C-C, C-H, H-H)

1. **Determinar el rango completo de valores que puede tomar el término de entorno b_{ij} en cada caso.**
2. **Calcular los puntos de empalme entre potenciales para un número representativo de valores de b_{ij} en todo su rango.** Es decir el punto de transición entre ZBL y el *spline* como entre éste y AIREBO. Tanto para las propias funciones como para su derivada primera y lograr una transición suave.
3. **El rango completo de valores de b_{ij} y las transiciones calculadas permiten interpolar los puntos de transición inferior y superior para construir el complejo *ZBL-spline-AIREBO* para cualquier valor de b_{ij} .** Por ejemplo mediante un ajuste polinómico, conocidos estos puntos se calcula el spline y en su caso se evalúa la interacción en la región que le corresponda. Implementado el proceso se realiza de manera dinámica durante el propio cálculo del potencial. En cada evaluación, se determina el tipo de interacción, el valor de b_{ij} , los puntos de transición y finalmente el spline. El rango de la interacción b_{ij} y los puntos de transición determinan el potencial que debe evaluar la interacción en cada caso (ZBL, *spline* de transición o AIREBO).

Los puntos inferior y superior para dicho empalme se muestran en la figura (5.5) frente al término de entorno. Como se ha comentado, a partir de una serie discreta de valores de b_{ij} es posible interpolar un polinomio que permite trabajar en todo el rango de b_{ij} . Nótese como a medida que los valores de b_{ij} se reducen y consecuentemente lo hace el peso global de la componente atractiva del potencial (ecuación 5.31) la transición al potencial AIREBO se desplaza sucesivamente a rangos mayores y, considerando los valores *de trabajo* de b_{ij} (0,85 – 1,2) la transición a AIREBO se sitúa entre 1,24 Å y 0,71 Å respectivamente, siempre en la región repulsiva de la interacción ⁵. Las figuras (5.6) y (5.7) presentan estos mismos datos para el resto de interacciones C-H, H-H en cada caso.

⁵Siendo la distancia de primeros vecinos 1,54 Å para Diamante y 1,42 Å para Grafito

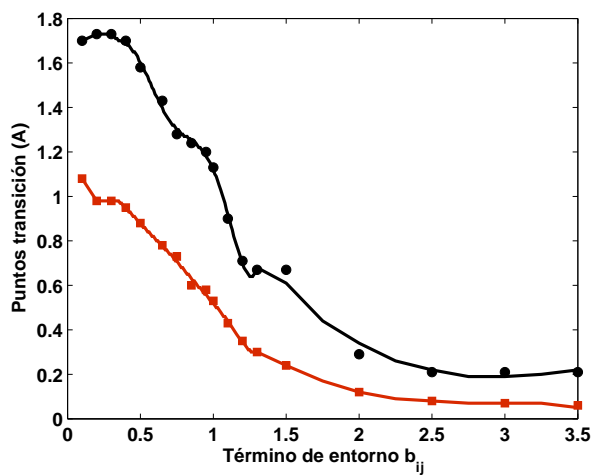


Figura 5.5: Puntos de transición entre el potencial ZBL, el spline de transición y el potencial AIREBO frente al término de entorno (b_{ij}) para la interacción C-C

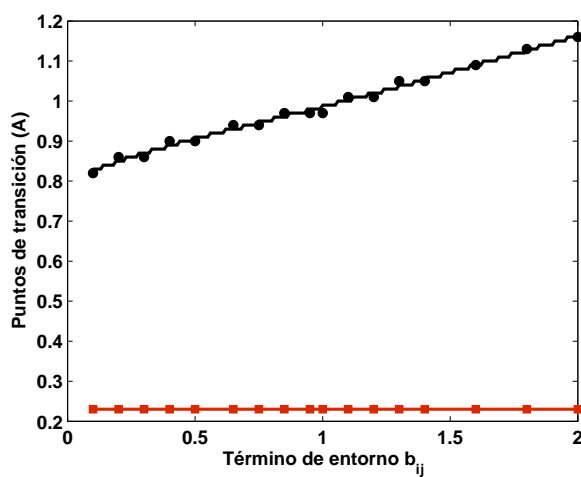


Figura 5.6: Puntos de transición entre el potencial ZBL, el spline de transición y el potencial AIREBO frente al término de entorno (b_{ij}) para la interacción C-H

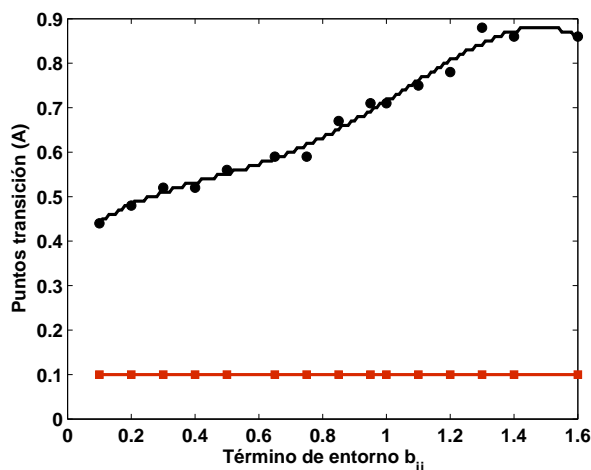


Figura 5.7: Puntos de transición entre el potencial ZBL, el spline de transición y el potencial AIREBO frente al término de entorno (b_{ij}) para la interacción H-H

En cuanto al *spline* de transición, siguiendo a Mota [15] se ha seleccionado un polinomio del tipo:

$$\frac{a_0}{r} + a_1 + a_2 r + a_3 r^2 \quad (5.54)$$

Y la obtención de los coeficientes se logra imponiendo el valor de cada potencial (ZBL Y AIREBO) y su derivada primera en los puntos de transición, es importante lograr una transición suave entre funciones y para ello se ha recurrido a todo el planteamiento anterior.

De acuerdo a estas consideraciones, a la hora de implementar el potencial ZBL en AIREBO parece lo más eficiente calcular de manera dinámica los puntos de transición entre las tres regiones de la interacción (ZBL - *spline* - AIREBO), con estos puntos, el valor de los potenciales y sus derivadas en ellos y obviamente la distancia de interacción, se calcula el *spline* de transición de manera dinámica durante la evaluación del potencial, lo cual, por otra parte no resulta costoso computacionalmente hablando. La figura (5.3) muestra el resultado de dicho proceso para algunos valores representativos del término b_{ij} pudiendo obtenerse una curva análoga para cualquier valor en todo su rango.

5.5. El código LAMMPS.

Cuyo acrónimo hace referencia a *Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [122]. En concreto un paquete de

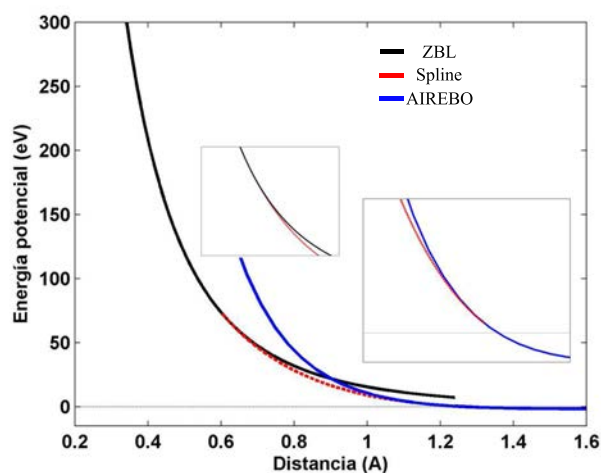


Figura 5.8: Se muestra el potencial compuesto ZBL-*Spline*-AIREBO en un caso representativo $b_{ij} = 0,85$ e interacción Carbono-Carbono. En detalle los dos entornos donde ocurre la transición ZBL-*Spline* y *Spline*-AIREBO, respectivamente.

software de libre distribución, desarrollado, mantenido y ampliado por los Laboratorios Sandia del Departamento de Energía de los Estados Unidos, algunas de sus características lo hacen adecuado al interés de la presente tesis, por ello ha sido seleccionado, principalmente por las siguientes razones:

1. De acuerdo a la tendencia general, LAMMPS ha sido desarrollado y apadrinado por los laboratorios Sandia hasta generar un completo paquete de software de dimensiones enormes, que excede por mucho la capacidad de uno o unos pocos investigadores trabajando en solitario. Existen garantías respecto de su robustez en cuanto periódicamente aparecen versiones *oficiales* corregidas y actualizadas. Existe un protocolo para denunciar errores de código (*bugs*) o de física y el propio código mantiene un proceso de constante ampliación hacia nuevas capacidades.
2. Respecto de su estructura, LAMMPS cumple los requisitos para ser considerado un laboratorio virtual (específico de la técnica de Dinámica Molecular). Tiene implementados decenas de potenciales y es capaz de seguir esquemas de simulación complejos, incluyendo geometrías prácticamente arbitrarias y todas las características necesarias en DM: condiciones de contorno, colectividades, termostatos y demás. Está escrito en C++ de manera fuertemente estructurada (orientado a objetos), esto lo hace adecuado para ser modificado minimizando el riesgo de fallo general, de hecho lo ha sido en la presente tesis (se ha introducido el potencial universal ZBL, se ha encontrado y corregido un *bug* en el potencial AIREBO y se ha implementado una rutina

de cálculo de autocorrelaciones en paralelo). Paulatinamente los usuarios del código van haciendo pequeñas aportaciones que pueden o no añadirse a la versión oficial.

3. Se trata de un código estructurado para operar masivamente en paralelo, tanto en máquinas de porte medio como en grandes y potentes máquinas de computación. Su esquema de paralelización, como es habitual en los códigos de DM, recurre a dividir la caja de simulación en tantas regiones como procesadores intervengan en el cálculo. Dicho esquema implica comunicación constante entre procesadores lo cual lo hace especialmente eficiente en máquinas con procesadores muy rápidamente comunicados frente a *clusters* o *granjas* de ordenadores con redes de comunicación lentas. La estrategia, y la eficiencia, de la paralelización no debe considerarse trivial y a continuación se detallan, sólo brevemente por no ser un punto central de esta tesis, algunos resultados ilustrativos.

5.5.1. Test de paralelización en LAMMPS.

La computación en paralelo permite extender la potencia de cálculo de los ordenadores más allá de los límites que la arquitectura de un sólo procesador impone. Hoy, sin duda, es un área considerada estratégica en las políticas de investigación y desarrollo de los países más avanzados. La investigación en materiales no es ajena a estas circunstancias y, desde hace años la gran mayoría de técnicas computacionales en este campo están dando el salto a la paralelización.

La diferente arquitectura electrónica hace que los códigos ordinarios sean incapaces de correr directamente en máquinas en paralelo. Para lograrlo, deben ser modificados con ayuda de librerías específicas para cada lenguaje que les permitan dividir el trabajo computacional entre procesadores y compartir información y datos cuando sea necesario. Dicha modificación raramente es sencilla y, en general exige planificar cuidadosamente el flujo del programa. La sincronización entre procesadores, los datos compartidos o a ser enviados y especialmente el escalado del código a un número arbitrario de procesadores.

Idealmente el tiempo de computación total para realizar determinado cálculo, supuesta paralelización, debe escalar inversamente con el número de procesadores. La gran mayoría de códigos (esto puede variar enormemente de uno a otro) necesita cierta comunicación periódica entre procesadores, dichas necesidades siempre aumentan según lo hace el número de procesadores hasta finalmente forzar un cambio de tendencia y empeorar el rendimiento global del programa, debido a un

exceso de comunicación.

En el caso de la DM, ya se ha comentado que el esquema de paralelización típico divide la caja de simulación en tantos subdominios como procesadores intervengan en el cálculo. Dicho esquema impone una comunicación constante entre procesadores. En cuanto a la eficiencia de la paralelización, sin entrar en excesivo detalle, esta depende tanto del número de átomos implicados como del número de procesadores que se quieran usar; es decir, las cajas de simulación pequeños o medias enseguida empiezan a sufrir el efecto de la comunicación según aumenta el número de procesadores y sólo con grandes cajas de simulación es posible paralelizar el cálculo de manera masiva (cientos de procesadores).

Un caso práctico se muestra en las figuras 5.9 y 5.10, en dos de las máquinas de computación del Cimat: FENIX ⁶ y LINCE. ⁷ En concreto, el primer caso presenta el rendimiento de cada simulación ($\frac{\text{atomo} \times \text{interaccion}}{\text{segundo}}$) frente al número de procesadores empleado, para un conjunto representativo de cajas de simulación. En conjunto se observa como la relación teórica de proporcionalidad inversa tiende a saturar según aumenta el número de procesadores para finalmente no resultar rentable ir a escalados mayores. Dicho rendimiento y debido a la comentada comunicación entre procesadores, salvo excepciones, es mejor con cajas mayores y peor con menores, aún más si usamos más procesadores. El segundo a caso es una comparación entre máquinas (FENIX, LINCE) para un cálculo equivalente aumentando el número de procesadores. Muestra las características de la paralelización de la DM. FENIX aún siendo una máquina más antigua es siempre superior a LINCE. Esto es consecuencia de su arquitectura, siendo FENIX un *mainframe* con CPUs antiguas pero eficientemente comunicadas y LINCE una *granja* de computadores, en forma de nodos interconectados por una red local rápida pero inferior a la eficiente comunicación de FENIX.

⁶Sistema *Mainframe Silicon Graphics (International)* (SGI) Altix con procesadores Itanium II de hasta 1024 procesadores en su versión sin modificar.

⁷Se trata de un *cluster* con 86 nodos interconectados, cada uno con 2CPUs, XEON a 3.2 GHz y 2Gb de RAM, y algunos de ellos interconectados mediante una red de alta velocidad infiband.

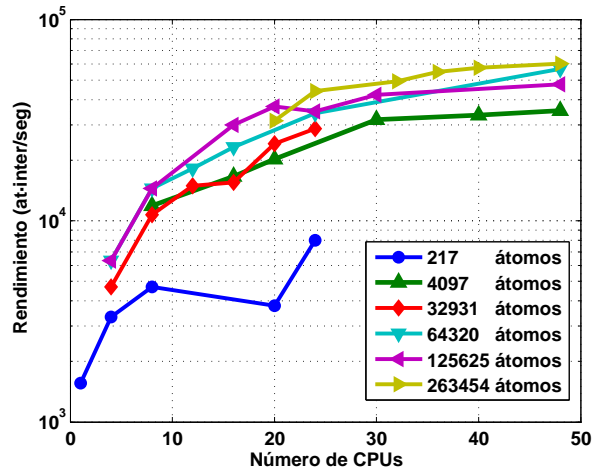


Figura 5.9: Datos de rendimiento, rendimiento en frente al número de procesadores en paralelo, para el código LAMMPS corriendo en la máquina FENIX del CIEMAT.

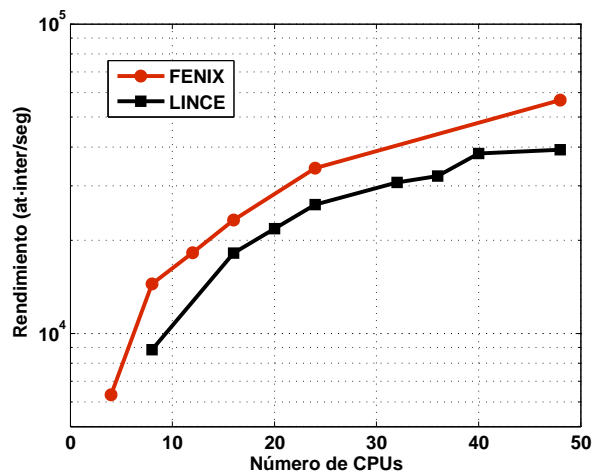


Figura 5.10: Comparación del rendimiento de FENIX frente LINCE en condiciones equivalentes. En este caso para una simulación de 64320 átomos aumentando el número de procesadores

Parte II

**Hidrógeno intersticial en
Diamante.**

Capítulo 6

Hidrógeno e isótopos, sitios de equilibrio y características vibracionales: Revisión y resultados.

6.1. Introducción.

El estudio de la acumulación y de las propiedades de defectos puntuales, en este caso en Diamante, constituyen uno de los aspectos relevantes en el campo del daño por radiación. Ya se ha introducido en el capítulo (4.2.1) como dichos defectos puntuales e impurezas son un producto primario de la susodicha irradiación y pueden tener consecuencias sobre las propiedades de interés. Así, por ejemplo, la simple acumulación de vacantes se relaciona directamente con el hinchamiento de las muestras, también tiene influencia sobre la conductividad térmica y genera determinadas bandas de absorción óptica. La presencia de impurezas también puede tener un papel relevante, el Hidrógeno puede degradar las propiedades dieléctricas y el Tritio presenta la problemática adicional de ser radiactivo. Respecto del Hidrógeno, es conocida su capacidad de agregación, tanto con defectos puntuales e impurezas aisladas como con defectos extensos. Prueba de ello es la gran colección de líneas de absorción relacionadas de una manera u otra con su presencia [6]. Se especula la existencia de Hidrógeno molecular (H_2), ya observado en Silicio, o estructuras donde los pares de Hidrógeno aparezcan en forma de agregados en el interior del Diamante [92, 83, 90], siendo probablemente difícil encontrar estructuras de orden superior. Algunos autores [92] analizan la captura de Hidrógeno en torno a vacantes aisladas y, en este caso en Silicio [123, 124], la

aparición de *clusters* de auto-intersticiales e Hidrógenos ($(IH_n) \quad n = 1, 2, \dots$). Por último, se da por hecho su presencia en estructuras extensas.

Como impureza común y con gran capacidad de agregación, el Hidrógeno intersticial e isótopos pueden ser observados en muy diversos estados en la red de Diamante. Ya se han mencionado brevemente en (4.2.4). En ausencia de defectos y si nos restringimos al interior del Diamante distinguimos: 1) Hidrógeno (e isótopos) aislado y 2) en forma de agregados. Los defectos puntuales también pueden agregar Hidrógeno y formar complejos. De nuevo aparecen dos casos: 3) Agregados de Hidrógeno en torno a vacantes y 4) Agregados de Hidrógeno y átomos intersticiales. Y en última instancia el vasto campo de los defectos extensos y otras impurezas, no considerados en la presente tesis.

Desde un punto de vista numérico, al cual se circunscribe esta tesis, distinguimos dos vías principales para abordar estos fenómenos: las técnicas *ab-initio* y la DM. No es sencillo justificar completamente la elección de una u otra (en nuestro caso la DM) y, si bien puede argumentarse que un análisis autoconsistente de la estructura atómica, incluyendo magnitudes únicamente accesibles mediante primeros principios como la configuración electrónica o el estado de carga entre otras, resulta más coherente con técnicas *ab-initio*, no es menos cierto que dichas estructuras (p.e. defectos puntuales o impurezas) deben ser descritas razonablemente en DM para a continuación obtener las magnitudes propias de esta técnica. Es decir, los fenómenos de carácter dinámico y el efecto de la temperatura entre otros, este particular ya se ha discutido en el capítulo 3 y a él nos referimos en este punto. Será precisamente esto lo que a continuación se presenta. Se comienza describiendo configuraciones atómicas y sus energías relativas, obtenidas de manera dinámica. A continuación se recurre a las magnitudes propias de la DM que permiten un análisis más completo de la fenomenología presentada.

La descripción que sigue se organiza en torno a estas ideas, en primer lugar describimos el Hidrógeno aislado en la red de Diamante. Entre la abundante bibliografía dedicada al tópico aparecen algunas contradicciones y estudios poco sistemáticos, tanto experimentales como numéricos. Y en todo caso, empleando potenciales diferentes al aquí descrito, por lo que resulta interesante completar estos estudios, discutir su validez y presentar análisis complementarios que puedan relacionarse con trabajos experimentales. En segundo lugar, extendemos el estudio a agregados intersticiales de Hidrógeno, la interacción entre Hidrógenos y la red, permite observar una mayor variedad de configuraciones, y con ello una visión más extensa del problema. Por último, parece razonable completar el estudio incluyendo vacantes y auto-intersticiales; los primeros pueden actuar

como sumideros y fijar cantidades importantes de Hidrógeno e isótopos. También son un producto del daño por radiación. Los intersticiales son más esquivos pero puede suponerse alguna interacción interesante.

Las técnicas experimentales capaces de observar la presencia del Hidrógeno aislado e isótopos serán: la absorción infrarroja (IR) y visible, la resonancia de electrón paramagnético (EPR) y la denominada resonancia de spin Muónico (μSR) (pseudo-isótopo ligero del Hidrógeno), la cual permite deducir algunas propiedades de simetría del sitio [83]. Entre sus logros, como veremos, destaca la observación del centro H_1 [125, 126], donde se supone el Hidrógeno enlazado a un sólo Carbono y la presencia de enlaces rotos. Respecto de las técnicas de spin Muónico, y dadas sus dos formas paramagnéticas conocidas (normal (Mu) y anómala (Mu^*)), en Diamante sólo es observada esta última [83], la cual implica una configuración anisótropa, con simetría axial respecto de [111] y relacionada con un electrón desapareado en forma de orbital deslocalizado.

Entre los trabajos numéricos, muchos de ellos analizan la configuración estable del Hidrógeno aislado y sus variantes. En este caso la discusión se centra en la descripción del sitio estable o de mínima energía para el Hidrógeno y en dar cuenta de todas las configuraciones posibles y sus relaciones; las técnicas empleadas suelen ser *ab-initio*, con resultados precisos en configuraciones estables, incluyendo las características electrónicas de los defectos y en general en ausencia de temperatura o efectos dinámicos. En estos casos se emplean técnicas de Dinámica Molecular, especialmente si nos referimos a las propiedades vibracionales, migración o difusión de especies entre otros. Veamos pues una relación de los principales trabajos numéricos previos realizados sobre este punto.

6.2. Revisión bibliográfica.

El Hidrógeno intersticial aislado ha sido ampliamente estudiado mediante técnicas *ab-initio* y DM durante décadas. Así, aunque gran parte de la discusión se ha centrado en identificar la configuración de mínima energía, y hay cierto consenso sobre ella, todavía se discuten detalles tales como el número y las configuraciones estables, las energías relativas entre ellas, la capacidad de difusión del Hidrógeno en la red de Diamante o sus características vibracionales.

Denotaremos como sitio **BC** (*Bond Centered*) al generalmente aceptado como configuración de mínima energía en Diamante [127, 92, 128, 129, 94, 4, 5, 93]. Descrito por primera vez mediante *ab-initio* (Teoría del Funcional de Densidad (DFT)) [127] y obtenido posteriormente con técnicas diversas: *Semiempirical*

atom-superposition and electron-delocalization molecular-orbital ASED-MO [92], *Tight Binding DM* [91], *Path-Integral DM* [93] y DM Clásica, la primera de ellas *ab-initio*.

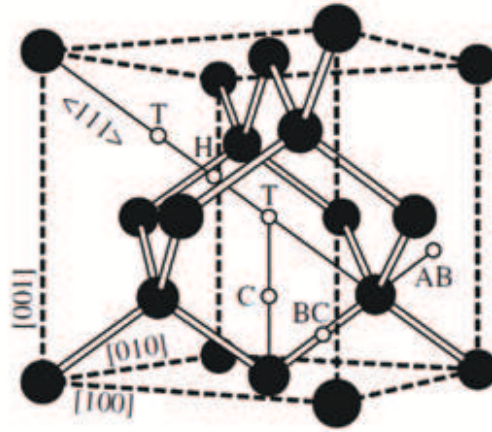


Figura 6.1: Esquema de los sitios BC, AB, T, C, H en una estructura de Diamante. Extraída de [4].

En esta configuración, el Hidrógeno intersticial busca acomodo situándose justamente en un enlace C-C y en posición equidistante a dichos Carbonos ($C-H-C$), distante $1,11 \text{ \AA}$ de cada uno. Dicho enlace se relaja (43%) hasta los $2,22 \text{ \AA}$ forzando a los Carbonos a aplanarse (grafitizarse) con sus primeros vecinos, modificando ligeramente las distancias de enlace ($1,54 \text{ \AA} \rightarrow 1,48 \text{ \AA}$) y ángulos ($109^\circ \rightarrow 117^\circ$) confirmando de nuevo esta idea. Esta descripción *en eje* del sitio BC es esencialmente ratificada a lo largo de toda la bibliografía donde, no obstante, vamos a ir encontrando otras configuraciones y precisiones sobre el sitio, por ejemplo su variante *fuera de eje* (*puckered BC*). Dicha variante [4] sólo es obtenida en estado de carga positivo H^+ siendo la configuración de mínima energía en este caso. De acuerdo a Goss [4], parece tener una superficie equienergética bastante plana respecto del eje del enlace $C-C$ al que se sitúa próximo hasta el punto de no tener barrera energética a la *precesión* sobre dicho eje. Este aspecto es analizado en detalle en la presente tesis, observando una pequeña barrera a dicha precesión y un proceso de activación térmica que describiremos como anómalo.

Respecto de las restantes configuraciones, es posible encontrar referencias a los sitios: **T** (Tetraédrico) [130, 91, 90, 129, 4, 5, 128], **ET** (*Equilateral Triangle*) [91, 90, 129], **C** (Centrado) [130, 83], **AB** *Anti-Bonding* [4, 93, 92] y **H** (Hexagonal) [92, 4]. Todos menos el sitio *ET* se muestran en la figura (6.1) y en la tabla (6.2) algunas de sus características. El sitio *ET* fue descrito por Saada [91], mediante DM de enlace fuerte, considerado por el autor como el sitio de

mínima energía en Diamante. Antes de llegar a este resultado, Saada reproduce mediante relajación de superceldas las configuraciones ya conocidas, BC y T con pequeñas correcciones y, ahora mediante una estrategia de recocido y Dinámica Molecular de enlace fuerte observa como el Hidrógeno se relaja a una configuración no conocida, denotada como ET (Equilateral Triangle) donde el Hidrógeno enlaza fuertemente a un solo Carbono a distancia aproximada de $1,08 \text{ \AA}$ y en una posición de mínimo solapamiento con los primeros vecinos a éste, próximo pero fuera del eje de un enlace $C - C$ el cual se rompe y fuerza al Carbono libre a retroceder (43 %) y aplanar (grafitizar) sus enlaces restantes generando cierta distorsión en la red. Para cada enlace $C - C$ pueden describirse 3 sitios ET por Carbono luego 6 por enlace, en una configuración de dos triángulos equiláteros, uno por cada grupo, que dan nombre al sitio. El Hidrógeno allí situado parece ser capaz de migrar localmente saltando entre tres sitios equivalentes a temperaturas moderadas (700K), hacerlo entre los descritos 6 sitios a 1200K y finalmente difundir por la red alcanzados los 1700K. Posteriormente a la aparición del trabajo, dicha configuración ha sido criticada y puesta en duda, siendo considerada un efecto de la *parametrización* de la técnica o simplemente un efecto numérico o una variante del sitio BC . En su defensa, como hemos visto, fue encontrada mediante una estrategia diferente a todos los trabajos previos y tras encontrar correctamente algunos de los sitios ya conocidos, obtenidos por simple relajación local de la red. Otros autores [90, 129] llegan a resultados similares y entre ellos, como veremos, la presente tesis. Si nos ceñimos al interés de la presente tesis, sólo restaría por analizar el sitio AB , siguiendo a Goss [4], éste se escribe como una posición antilenlazante, con el Hidrógeno situado exactamente en dirección opuesta a un enlace $C - C$ y en una región de mínimo solapamiento. En cuanto a las diferencias de energía de equilibrio relativas entre sitios, Briddon [128] encuentra el sitio BC entre 1,9 y 2,7 eV más estable que el sitio T , Kanai [129] sitúa al sitio BC 1,09 eV por debajo del ET y 1,23 eV por debajo del T ; Herrero [93] cita un valor ligeramente superior, siendo el sitio BC unos 1,7 eV más estable que el sitio T . Adicionalmente, Saada [91] y Hershcovitz [90] consideran el sitio ET más estable que el sitio T (1,9 eV) ¹. Para contribuir a aclarar este punto, incluimos la tabla (6.2), extraída del trabajo de Goss [4] donde se evalúan las diferencias de energía relativas entre sitios, considerando los estados de carga +1,0 y -1 para el Hidrógeno aislado ², no se incluye en sitio ET pues ya se ha comentado como el autor no lo considera de equilibrio.

¹Así mismo Saada estima una diferencia de energía de equilibrio de 1,4 eV entre sitios ET y BC

²Evidentemente evaluadas mediante *ab-initio*

El Hidrógeno aislado parece tener energías de activación para la difusión considerablemente elevadas, Saguy [94] la cuantifica en la horquilla $E_a = 1,6-1,9$ eV, valores acordes a otras estimaciones. La solubilidad del Hidrógeno en Diamante es muy baja o puede considerarse despreciable [5], lo cual descarta su adición espontánea al material aunque puedan existir concentraciones como impureza fuera de equilibrio. Finalmente, por claridad, las características vibracionales serán revisadas *in-situ*, en el momento de presentar los espectros VDOS obtenidos mediante DM.

Sitio	Simetría	1+	0	1-
BC	D_{3d}	0.3	0.0	0.0
$BC_{fueraeje}$	$C_2/C_{1h}/C_1$	0.0	<i>inestable</i>	<i>inestable</i>
AB	C_{3v}	0.4	<i>inestable</i>	1.2
C	C_{2v}	0.0	<i>inestable</i>	<i>inestable</i>
H	D_{3d}	0.2	1.7	3.0
T	T_d	0.6	1.0	1.5

Diferencias relativas de energías de equilibrio (eV) para los diferentes sitios del H en Diamante. Extraída de [4].

Algunos autores también se ocupan de pares, agregados de orden superior de Hidrógeno y de su interacción con auto-intersticiales, vacantes y otras impurezas. El Hidrógeno molecular ha sido observado en Silicio e interesa su potencial presencia en Diamante. La discusión gira en torno a unas pocas configuraciones posibles; a saber, H_2 o Hidrógeno molecular, H_2^* variante del anterior, junto a otras configuraciones a priori de menor importancia, como las denotadas: H_{2ET} , H_{2BC} , H_{2AB}^{**} . Entre todas, la configuración H_2^* es considerada la de mínima energía [127, 92, 94, 4, 5, 128, 90], uno de los Hidrógenos ocupa una posición BC mientras el segundo prefiere una posición AB ($H_2^* = H_{BC} + H_{AB}$) (figura 6.2) [92], formando una estructura lineal ($H - C - H - C$) en dirección cristalográfica [111] y equivalentes. El resto de configuraciones serían metaestables (ver tabla 6.2); así la H_{2BC} hace referencia a 2 Hidrógenos en posiciones BC y en interacción [4], de manera análoga tendríamos la denotada H_{2AB}^{**} en sitios AB y la denotada H_{2ET} , esta última propuesta por Hershcovitz [90] y previamente sugerida por Saada [91]. Adicionalmente Goss [5] menciona la posibilidad de estructuras alternativas para el *di-Hidrógeno* [5, 90, 91], con Hidrógenos próximos entre sí en coordinación 1 con sus respectivos Carbonos y en todo caso metaestables. Apenas algún trabajo analiza configuraciones a 3 o 4 Hidrógenos, evidentemente poco probables. Hershcovitz [90] evalúa esta posibilidad, no describe configuraciones estables de 3 Hidrógenos pero observa interacción entre 2 moléculas de Hidrógeno próximas ($2 \times H_2$), de tal manera que sus ejes se sitúan perpendiculares entre sí.

Carga	H_2^*	H_{2BC}	H_{2AB}^{**}	H_2
Neutro	0.0	0.8	1.9	2.1
1+	0.0	0.0	1.3	1.2

Diferencias relativas de energías de equilibrio (eV) para pares de H en Diamante. Extraída de [4].

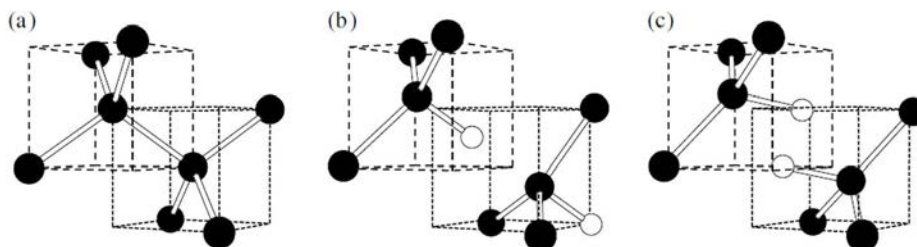


Figura 6.2: Estructura del sitio H_2^* (b), del H_{2ET} (c) frente a un doble tetraedro de Diamante (a). El H se representa como una esfera blanca. Extraída de [5].

Interacción con vacantes.

La vacante de Diamante y en concreto su interacción con el Hidrógeno intersticial también ha sido extensivamente estudiada. Puede encontrarse una descripción de la vacante aislada en [92]. Mehandru [92] describe dos configuraciones, una simétrica donde los Carbonos únicamente se relajan radialmente (5,5%) y otra no. En esta la asimetría aparece cuando dos Carbonos entorno a la vacante se desplazan radialmente un 3,9% mientras los otros lo hacen el doble. Dicha asimetría rompe la degeneración electrónica resultando finalmente una configuración favorecida energéticamente hablando. La vacante actúa como una trampa para los Hidrógenos [92], según se van añadiendo más en torno a ella su energía de enlace sucesivamente se reduce hasta alcanzar los 4 Carbonos que saturan todos los enlaces rotos en el entorno (figura 6.3). Respecto de su configuración, Mehandru [92] observa como los Hidrógenos interactúan entre sí repeliéndose y no apuntando directamente a la vacante. Si consideramos dos Hidrógenos lo hacen con un ángulo de 12° , si tenemos tres será de 16° y cuando se introduce el cuarto se recupera la simetría y los correspondientes Carbonos se relajan un 11,7%, respecto de sus posiciones originales. También resultan interesantes sus energías de enlace monótonamente decrecientes, a saber $E_{b1} = 5,3$ eV, $E_{b2} = 4,4$ eV, $E_{b3} = 3,6$ eV, $E_{b4} = 2,5$ eV. Y una energía de formación de 6 eV próxima a otras estimaciones. Esta descripción es ratificada por autores posteriores [4, 5]. Otros estudios, sin embargo, muestran el sitio VH_2 hasta 2,7 eV menos estable que el VH [131, 125]. La energía de formación para el VH estaría sobre 3,6eV; si consideramos la agregación de más Hidrógenos podría llegar a hacerse negativa

($VH_n(n > 1)$) y su solubilidad tiende a cero, lo cual no descarta concentraciones fuera del equilibrio [5].

Otras interacciones.

Otras interacciones simples del Hidrógeno no serían descartables, en Silicio hay estudios que analizan estructuras auto-intersticial - Hidrógeno $IH_n(n = 1, 2, \dots)$ [123]. Las diferentes posibilidades de agregación y las consideraciones de simetría se traducen en varias configuraciones estables para cada número de Hidrógenos; resultando, acorde a otros trabajos previos [124]. Restarían considerar las interacciones entre el Hidrógeno y otras impurezas, por ejemplo Boro [132], también Fósforo o Nitrógeno [4].

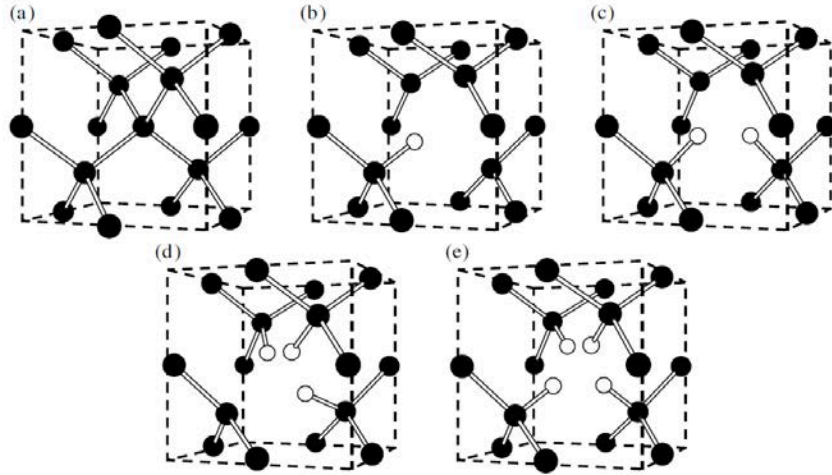


Figura 6.3: Diferentes agregados de H en torno a una vacante. En (b) el VH , en (c) el VH_2 , en (d) VH_3 y en (d) VH_4 . En negro se representan los Carbonos y en blanco los Hidrógenos. Por último (a) correspondería a una región libre de defectos. Datos Extraídos de [5].

6.3. Consideraciones teóricas.

6.3.1. Solubilidad del Hidrógeno en Diamante:

No es más que una estimación de la concentración de este elemento en equilibrio. En este caso el Hidrógeno en Diamante. Dicha solubilidad se puede calcular para un determinado centro, a partir de la energía de formación ($E^f(H^q)$) y del número de sitios disponibles (N_s) a través de la expresión [4]

$$[H] \sim N_s \exp(-E^f(H^q)/K_bT) \quad (6.1)$$

Donde T será la temperatura y K_b la constante de Boltzmann. La energía de formación para un determinado estado de carga q viene dada por:

$$E^f(H^q) = E(H^q + nC) + q(E_v + \mu_e) - n\mu_C - \mu_H + \gamma(H^q) \quad (6.2)$$

Con $E(H^q + nC)$ la energía total del centro evaluado en una celda de n -Carbonos, μ_C el potencial químico del Carbono, E_v la energía máxima de valencia en Diamante sin perturbar, μ_e el potencial químico de un electrón en dicha banda y $\gamma(H^q)$ es un término de corrección [4]. El potencial químico del Hidrógeno debe ser tomado a partir de un estado estándar, Goss et al [4] considera dos casos:

1. Un gas de Hidrógeno molecular

$$\mu_H = \frac{1}{2}E(H_2) + \frac{K_bT}{2} \ln \left[\left(\frac{P}{K_bT} \right) \left(\frac{\pi \hbar^3}{m_p K_bT} \right)^{3/2} \frac{1}{Z_{rot/vib}} \right] \quad (6.3)$$

2. Un gas de Hidrógeno monoatómico

$$\mu_H = E(H) + \frac{K_bT}{2} \ln \left[\left(\frac{P}{K_bT} \right) \left(\frac{\pi \hbar^3}{m_p K_bT} \right)^{3/2} \right] \quad (6.4)$$

Siendo $E(H_2), E(H), Z_{rot/vib}$ las energías correspondientes a la molécula de Hidrógeno (H_2), al Hidrógeno monoatómico y la función de partición rotovibracional del H_2 respectivamente; con las demás magnitudes manteniendo su significado habitual.

La cuantificación de la energía de formación es obviamente un punto crítico si se quiere concluir la solubilidad del Hidrógeno, las diferentes estimaciones pueden variar mucho unas de otras. Sólo considerar el estado inicial en forma de Hidrógeno molecular o aislado introduce una diferencia de unos 2,26 eV y otros compuestos podrían ser considerados. El estado de carga, el nivel de Fermi y el tipo de centro también son factores relevantes. En el primer caso, debido a las configuraciones que el intersticial adopta, en el segundo si consideramos Diamante intrínseco o dopado, acumulando diferencias de hasta 5 eV [5] y por último la propia energía del tipo de centro, a partir de datos *ab-initio*, DM o experimentales. En suma, parece claro que si nos referimos específicamente al Hidrógeno aislado en Diamante intrínseco y libre de defectos la solubilidad es muy baja [5], otra situación sería considerar un escenario de Fusión. Finalmente el número de incertidumbres es considerable pero resulta interesante discutir los parámetros relevantes, en concreto el papel de la propia energía del sitio de equilibrio y tam-

bién el número de sitios disponibles que, puede deducirse de las configuraciones y de las restricciones de simetría.

6.3.2. Densidad de estados vibracionales:

Las características vibracionales de una muestra, en este caso computacional, se pueden caracterizar a través de las curvas de dispersión de frecuencias y de la densidad de estados vibracionales (*Vibrational Density of States (VDOS)*), ambas se encuentran relacionadas.

Introduciremos la problemática con ayuda de algunas expresiones generales de interpretación clara. La energía total de una colección de fonones de un sólido puede escribirse como [60]:

$$U_T = \sum_K \sum_p E_{k,p} = \sum_K \sum_p \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{k,p} \quad (6.5)$$

Donde el sumatorio en k hace referencia a los vectores de onda permitidos para nuestra idealización y en p a la polarización. El factor $\langle n_{k,p} \rangle$ describe la distribución térmica de fonones de equilibrio.

$$\langle n_{k,p} \rangle = \frac{1}{\exp \frac{\hbar \omega_{k,p}}{K_b T} - 1} \quad (6.6)$$

De acuerdo a una estadística de *Bose-Einstein*. La energía de cada fonón se ha escrito de la forma. $E_{k,p} = \hbar \omega_{k,p}$. Podemos reemplazar el sumatorio sobre momentos por una integral en frecuencias para llegar a:

$$U_T = \int dw D(w) \frac{3\hbar w}{\exp \frac{\hbar w}{K_b T} - 1} \quad (6.7)$$

Donde el factor 3 da cuenta de las posibles polarizaciones. El aspecto central a partir de este punto pasa a ser aproximar correctamente la **Densidad de Estados** de fonones. Siguiendo a [60] puede concluirse la siguiente expresión ³

$$D(w) = \left(\frac{V k^2}{2\pi^2} \right) \left(\frac{dk}{dw} \right) \quad (6.8)$$

Con V el volumen de material considerado y $\frac{dk}{dw}$ la relación de dispersión de fonones.

³O de manera más general [60] $D(w) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_w}{v_g}$ Con dS_w elemento de área sobre la superficie de números de onda k a frecuencia constante w

Modelo de Debye para la densidad de estados:

En este modelo se supone que la velocidad del sonido es constante para cada energía y polarización de los fonones, es decir:

$$w = \nu_s k \quad (6.9)$$

De manera que la densidad de estados toma la forma:

$$D(w) = \left(\frac{V w^2}{2\pi^2 \nu_s^3} \right) \quad (6.10)$$

Si el número total de modos acústicos es N , puede deducirse una frecuencia de corte w_D o de *Debye* [60] que se escribe:

$$w_D^3 = 6\pi^2 \nu_s^3 \frac{N}{V} \quad (6.11)$$

La máxima frecuencia a la que se puede excitar un fonón en el material, o en términos de la denominada temperatura de *Debye*

$$\Theta_D = \frac{\hbar \nu_s}{K_b} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (6.12)$$

En concreto es la temperatura necesaria para que se active el modo acústico de mayor energía (y por tanto todos) en el material. Tras esta descripción breve de algunos aspectos interesantes de la teoría de vibraciones en un sólido (distribución térmica de fonones, densidad de estados, relación de dispersión y frecuencia de corte), veamos a continuación como se obtienen estas magnitudes a partir de un cálculo de DM.

Relaciones de Nyquist:

Las cuales se deducen del denominado *teorema de muestreo* [133]. Transversal y demasiado extenso para ser incluido completo en la presente tesis. Las relaciones de *Nyquist* establecen el ratio de muestreo mínimo sobre una señal continua que nos permite recuperar exactamente sus componentes espectrales y consecuentemente la propia señal. En referencia a DM, nos permiten establecer la relación entre tiempos y frecuencias, a partir del paso de tiempo dt y del número de pasos sobre los que trabajamos n , obtenemos la frecuencia máxima muestreada y el paso en frecuencias correspondiente dw , y con ello la información vibracional que estamos buscando.

el paso de tiempo correspondería al ratio de muestreo

Suponiendo un muestreo con N datos espaciados entre sí un intervalo dt , la frecuencia máxima (w_{ny}) obtenida mediante dicho muestreo corresponde con:

$$w_{ny} = \frac{1}{2dt} \quad (6.13)$$

También conocida como frecuencia de *Nyquist* y relacionada con el intervalo de frecuencia angular dw consecuencia de dicho muestreo:

$$dw = \frac{2w_{ny}}{N} = \frac{1}{Ndt} \quad (6.14)$$

Respecto de los cálculos de DM y obtenidas determinadas magnitudes, por ejemplo la autocorrelación de velocidades, en el dominio temporal; podemos obtener mediante transformada de Fourier discreta sus equivalentes espectrales y relacionar rápidamente intervalos temporales y espectrales.

Autocorrelación de velocidades:

Las oscilaciones de los átomos de red de un sistema, también de los auto-intersticiales e impurezas, aparecen de manera intrínseca en la dinámica de las simulaciones de DM, efecto anhármonicos incluidos. Dicha ventaja inherente nos permite evitar recurrir a otras técnicas, la aproximación armónica por ejemplo y obtener de una manera sencilla, rápida y potente las propiedades vibracionales de los sitios del Hidrógeno e isótopos en Diamante.

Veamos como se calculan estas magnitudes, siguiendo a Dickey et al [134] vamos a suponer un sólido con distribución de frecuencia $D(w)$ donde cada modo normal de vector de onda \vec{k} corresponde con una frecuencia característica w , la normalización impone que:

$$\int D(w)dw = 1 \quad (6.15)$$

Consideraremos un oscilador, un átomo de red, tenemos:

$$x = A\cos(wt + \phi) \quad (6.16)$$

$$v = A\omega\sin(wt + \phi) \quad (6.17)$$

En el caso de un oscilador clásico, a temperatura (T) se cumple:

$$\frac{mA^2w^2}{2} = K_bT \quad (6.18)$$

Y la función de autocorrelación de velocidades queda definida a través de:

$$\gamma(t) = \frac{\langle \sum v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle \sum v_i^2(0) \rangle} \quad (6.19)$$

Sumando sobre todos los osciladores del sistema podemos relacionar esta función y la distribución de frecuencias. Reescribimos:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \frac{\langle \sum (Aw)^2 \text{sen}(wt + \phi) \text{sen}(\phi) \rangle}{\langle \sum (Aw)^2 \text{sen}^2(\phi) \rangle} \\ &= \frac{\langle \sum \text{sen}(wt + \phi) \text{sen}(\phi) \rangle}{\langle \sum \text{sen}^2(\phi) \rangle} \end{aligned}$$

Si el promediado es sobre una muestra de fases ϕ aleatorias, entonces:

$$\begin{aligned} \langle \text{sen}^2(\phi) \rangle &= 1/2 \\ \langle \text{sen}(wt + \phi) \cdot \text{sen}(\phi) \rangle &= 1/2 \langle \cos(wt) - \cos(wt + 2\phi) \rangle \\ &= 1/2 \cos(wt) \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\gamma(t) = N^{-1} \sum \cos wt \quad (6.20)$$

Y basta utilizar la función $D(w)$ definida antes (6.15) y transformar sumatorio en integral obteniendo:

$$\gamma(t) = \int D(w) \cos wtdw \quad (6.21)$$

Es decir, la transformada de Fourier ⁴ de $\gamma(t)$ (autocorrelación de velocidades) nos da directamente $D(w)$ (densidad de estados vibracionales VDOS). En general, la relación de dispersión vibracional $G(\vec{k}, w)$ puede obtenerse en DM a partir de la autocorrelación de velocidades mediante la expresión [135]:

$$G(\vec{k}, w) = \int dt e^{iwt} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \frac{\langle \sum v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle \sum v_i^2(0) \rangle} \quad (6.22)$$

⁴En este caso la parte real de la transformada de Fourier por ser $\gamma(t)$ por su definición de carácter real.

6.4. Método computacional.

En esta sección, el trabajo computacional se dividió en dos esquemas, relacionados pero independientes entre sí. El primero dedicado a localizar y analizar los sitios de equilibrio del Hidrógeno e isótopos aislados. Concluida esta parte, en segundo lugar era necesario analizar las características vibracionales de los sitios hallados, incluyendo un hipotético desplazamiento isotópico para comparar con medidas experimentales. Finalmente las especiales características mostradas por la configuración que describiremos como AB nos llevaron a plantear una secuencia de simulaciones específica para el sitio. A continuación se detallan todas ellas.

- Las configuraciones del Hidrógeno e isótopos aislados en Diamante fueron estudiadas mediante cálculos de recocido (*annealing*), podría considerarse un procedimiento similar al seguido por Saada et al [91] en nuestro caso con el potencial AIREBO. Los cálculos fueron realizados con muestras de 8x8x8 celdas unidades (4096 átomos de Carbono) y aproximadamente un 1% de impurezas intersticiales. Generadas aleatoriamente en el interior del Diamante, respetando unas distancias mínimas con los huéspedes de Carbono (0,7 Å) y en el caso de pares, tríos y grupos de 4 Hidrógenos se seleccionan a distancias tales que permitan su eventual interacción (0,4 Å). El interior del Diamante fue implementado mediante condiciones periódicas de contorno. La muestra así generada fue inicialmente estabilizada durante unos 0.8 pseg para posteriormente aplicarle el recocido. Éste, sigue una secuencia de calentamiento hasta alcanzar los 3000K donde es mantenido por un tiempo (25 pseg), para finalmente concluir con un rápido enfriamiento que lleva a la muestra hasta los 100K. Un esquema del proceso es presentado en la figura (6.4) donde puede visualizarse de manera más precisa. El tiempo total de simulación alcanzó aproximadamente los 100 pseg con pasos de tiempo variables entre $dt = 0,25$ fseg en la fase de alta temperatura y $dt = 0,5$ fseg en las fases de baja temperatura.

Si nos referimos a los cálculos de agregación de Hidrógeno en torno a una vacante, la única diferencia radica en que inicialmente se eliminó cierto número de Carbonos de manera aleatoria en la muestra, con objeto de generar vacantes. A continuación y partir de las posiciones vacantes como referencia, se introdujeron los Hidrógenos intersticiales siguiendo el criterio de proximidad ya mencionado (distancia entre Hidrógenos nunca inferior a 0,4 Å y entre Hidrógeno-Carbono próximos nunca inferior a 0,7 Å) hasta completar aproximadamente un 1% de impureza. Desde este punto el pro-

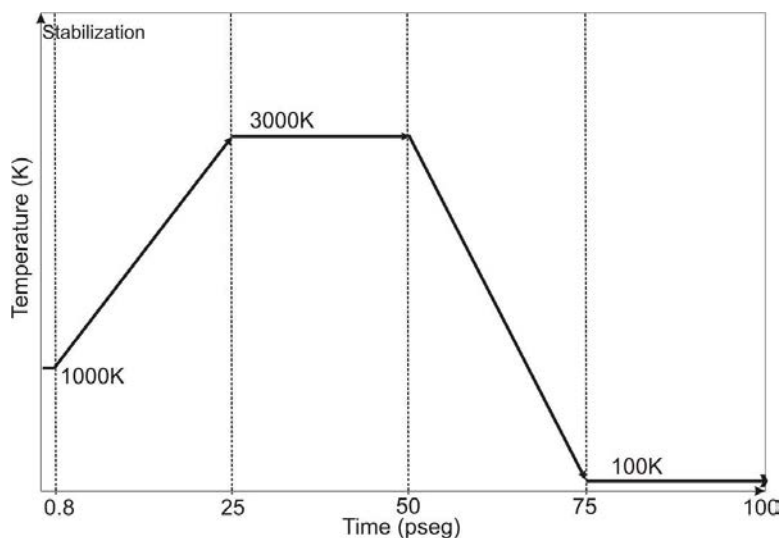


Figura 6.4: Esquema de simulación para el recocido de las muestras computacionales.

ceso de simulación fue en todo análogo al caso descrito antes, siguiendo un esquema de recocido idéntico.

- Respecto del análisis vibracional, debe considerarse que necesita grandes cajas y tiempos de simulación razonables (pero inferiores al caso anterior). El sitio de interés debe ser previamente seleccionado. Para lograr estas condiciones, el procedimiento comienza a partir de muestras pequeñas $2 \times 2 \times 2$ (216 átomos de Carbono) donde el correspondiente sitio ha sido previamente aislado (bien partiendo de resultados del caso anterior o mediante un recocido rápido de las muestras pequeñas iniciales que permita a la impureza relajarse a alguno de los sitios). Estabilizada la muestra inicial, es replicada en las tres dimensiones espaciales para alcanzar $30 \times 30 \times 30$ celdas (216000 átomos de Carbono) y un 0,5% aproximado de impurezas aisladas y, como se ha visto, en la configuración deseada. El cálculo de simulación procede con una estabilización inicial (1 pseg a 300K) antes de empezar con el muestreo vibracional. En este caso 2 pseg obtenidos a baja temperatura 100K para garantizar una autocorrelación precisa. Dicha función de autocorrelación de velocidades, necesaria para obtener la densidad de estados vibracionales (*Vibrational Density of States VDOS*) es obtenida cada paso de tiempo ($dt = 1$ fseg) durante la fase de producción, para cada sitio y especie (Hidrógeno, Deuterio y Tritio). Todo ello con objeto de analizar el desplazamiento isotópico. Las características especiales mostradas por el sitio AB sugieren calcular una secuencia diferente donde isótopos ^{13}C sus-

titucionales fueron sucesivamente introducidos entre los primeros vecinos a dicho sitio y posteriormente proceder con la obtención del espectro VDOS tal y como ha sido antes descrito. Dicho esquema de sustituciones sigue la siguiente secuencia (0 x ^{13}C) (1 x ^{13}C) (4 x ^{13}C) (17 x ^{13}C) (216 x ^{13}C), en referencia al número de Carbonos 13 introducidos en lugar de los originales. Algunas características de interés respecto del sitio AB pueden deducirse de este estudio.

Obtenidas las configuraciones y datos para los espectros, todos los sitios fueron analizados mediante software de visualización y herramientas de postprocesado. El análisis permitió a una caracterización geométrica y energética completa que también será empleada en partes posteriores y, finalmente los espectros vibracionales fueron obtenidos mediante la Transformada de Fourier directa a partir de los datos de autocorrelación obtenidos (ecuación 6.21). la correspondencia espectral y las frecuencias características pueden obtenerse fácilmente con ayuda de las expresiones de Nyquist (6.13, 6.14).

6.5. Resultados y discusión.

6.5.1. Sitios de equilibrio.

El proceso de recocido y posterior enfriamiento hasta lograr bajas temperaturas, debe permitir a las impurezas intersticiales encontrar, entre los disponibles, el sitio energéticamente más favorables. Puede razonarse que dichos intersticiales deben aproximadamente respetar una distribución térmica de sitios de equilibrio, acorde a las diferencias de energía relativas. De este modo, una mayoría de intersticiales podría ser encontrado en configuración de mínima energía y unos pocos de ellos en posiciones *metaestables*, energéticamente hablando desfavorables.

Acordes a este razonamiento, todas las muestras computacionales de manera natural presentan cierta abundancia relativa de sitios de equilibrio. Tres de los principales sitios descritos para el Hidrógeno aislado en Diamante son observados directamente: el sitio BC, el AB y el ET, ver figura (6.5), los restantes: Tetraédrico (T), Hexagonal (H) y Centrado (C) no han sido observados. Desde un punto de vista energético y de acuerdo a los trabajos previos [127, 92, 4, 5, 129, 93] alcanzados todos ellos mediante técnicas diferentes, nuestros resultados muestran al sitio BC ⁵ como el de mínima energía en Diamante, los sitios AB y ET serán

⁵Nuestro caso correspondería con el sitio BC *fuera de eje*, tal y como será denotado en adelante

por tanto metaestables.

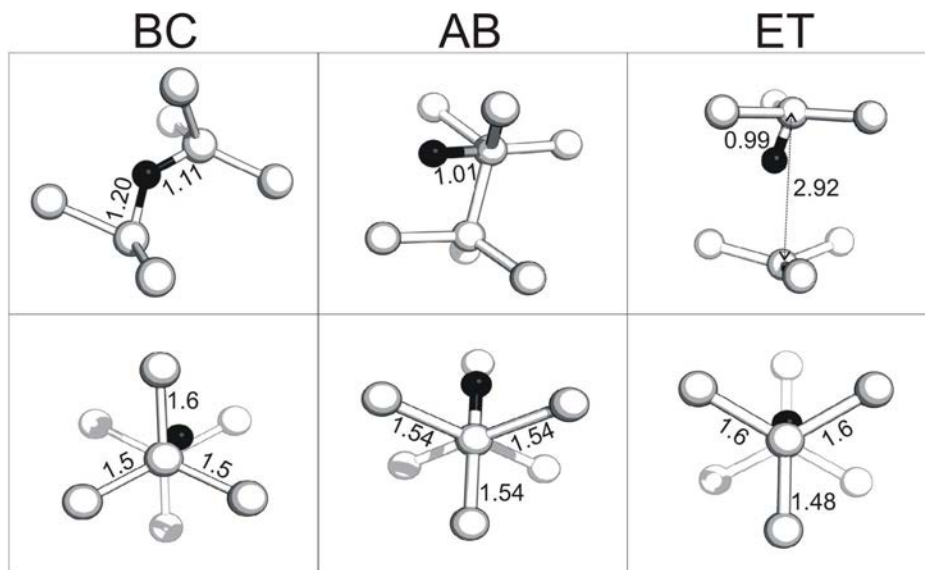


Figura 6.5: Esquema donde se muestran los tres sitios de equilibrio encontrados (BC, AB, ET). Vistas frontal y cenital.

6.5.1.1. Sitio BC:

Siguiendo la bibliografía en parte, el Hidrógeno se sitúa en el punto medio y en las proximidades de un enlace $C - C$ aproximadamente equidistante a los Carbonos (figura 6.5). La formación del puente $C - H - C$ fuerza la relajación del enlace $C - C$ original (en torno al 50 %) y como consecuencia el aplanamiento de los tetraedros correspondientes. Los primeros vecinos a los Carbonos implicados en el sitio BC se relajan ligeramente sin alterar en exceso su entorno inmediato. El resultado es la incorporación de un Hidrógeno sin excesivo impacto sobre el entorno. Nos encontramos por tanto en una posición de mínima energía para el Hidrógeno intersticial en Diamante.

Hay que destacar que, a diferencia de cálculos previos con técnicas diferentes, el Hidrógeno nunca se sitúa exactamente sobre el enlace $C - C$ correspondiente sino sobre posiciones simétricamente equivalentes próximas a éste pero siempre fuera de él (será la configuración *fuera de eje* mencionada en algunos trabajos previos [4, 5]). Tampoco ocupa exactamente posiciones equidistantes a los citados Carbonos, desde un punto de vista cenital, buscará la posición de mínimo solapamiento entre los primeros vecinos a uno de los Carbonos o su complementario, aproximándose en cierta medida a éstos y enfrentándose a los primeros vecinos

complementarios (figura 6.5). De este modo queda situado más próximo a un Carbono (1,11 Å) y ligeramente más distante de otro (1,20 Å).

Aunque podemos suponer cierta grafitización consecuencia de la fuerte relajación de los tetraedros implicados, consecuencia de esta descripción fuera de eje, el primer vecino más próximo aparece ligeramente relajado (1,6 Å) y los dos restantes ligeramente contraídos (1,5 Å). Siguiendo este criterio encontramos seis posiciones simétricamente equivalentes por cada enlace $C - C$. Si contamos 7 enlaces por celda unidad de Diamante, sumamos un total de 42 sitios disponibles por celda. Por último, aunque se ha especulado que no existe barrera energética a la precesión del sitio BC *fuera de eje* nuestras consideraciones y un análisis detallado posterior mostrarán lo contrario.

6.5.1.2. Sitio ET:

Inicialmente estudiado por Saada et al [91] mediante dinámica molecular de enlace fuerte (*tight binding*) considerándolo como el sitio de mínima energía para el Hidrógeno en Diamante. Afirmación cuestionada por trabajos posteriores que lo consideraron un *efecto numérico* [4] o una variante del sitio BC [93]. Nuestros resultados con un potencial diferente, específico para Hidrocarburos, y otros trabajos anteriores [90, 129, 83], como ya se ha visto, muestran claramente la existencia del sitio ⁶. Geométricamente se observa una distorsión importante de la red en el entorno del Hidrógeno, circunstancia energéticamente desfavorable y que lo convierte en metaestable, aproximadamente 2,23 eV por encima del sitio BC_{bb} ⁷ y 0,36 eV por debajo del AB.

El Hidrógeno intersticial se sitúa próximo a un Carbono y fuertemente ligado a él, en el entorno de un enlace $C - C$ (figura 6.5). Como consecuencia, este enlace se rompe y sus Carbonos se relajan fuertemente (aproximadamente un 50 % para alcanzar 2,92Å de distancia), aplanándose (grafitizándose) sus tetraedros. Esta situación supone una distorsión importante para la red, y el Carbono opuesto al que enlaza el Hidrógeno es sacado de sitio. Respecto de los primeros vecinos al Carbono más próximo, los dos simétricamente equivalentes, en relación al Hidrógeno, en cierto modo se relajan (un 10 % hasta los 1,6 Å), el tercero se contrae (1,48 Å). Desde un punto de vista cenital (figura 6.5), el Hidrógeno ocupa el hueco que los primeros vecinos permiten (criterio de mínimo solapamiento) o sus

⁶A diferencia del sitio BC en este caso el Hidrógeno tiene coordinación 1, una diferencia importante de por sí. Numéricamente hablando, consecuencia de la rotura del enlace C - C, el Carbono menos próximo al sitio retrocede hasta el punto de superar la distancia de corte numérico entre Carbonos. Rompiendo, de hecho, el enlace.

⁷*bucked bond* o fuera de eje

posiciones simétricamente equivalentes, describiendo una geometría de triángulo equilátero (*equilateral triangle*) que da nombre al sitio. Sumamos por tanto 12 sitios equivalentes por Carbono y 96 por celda unidad.

De acuerdo a lo descrito, será el ET el sitio segundo sitio más desfavorable (2,23 eV sobre el BC_{bb} y 0,36 eV bajo el AB). La coordinación del Hidrógeno, la ruptura el enlace y su cómoda situación se traducen en una fuerte ligadura que podría actuar a modo de trampa con una importante barrera térmica, posible explicación de su abundancia relativa en las muestras simuladas. Finalmente, y discutido en detalle en lo sucesivo, las características vibracionales de este sitio y sus equivalentes para Deuterio y Tritio pueden fácilmente correlarse con líneas IR experimentales, relacionadas con la presencia de Hidrógeno en muestras de Diamante.

6.5.1.3. Sitio AB:

Tercer sitio energéticamente hablando, metaestable por tanto. En este caso, el Hidrógeno cuelga de un Carbono en dirección opuesta a uno de sus enlaces tetraédricos (figura 6.5), y aproximadamente equidistante a los otros 3. Se logra así de nuevo una geometría de mínimo solapamiento tanto con el Carbono al que se opone como a los otros tres primeros vecinos restantes. El Hidrógeno se coloca en torno a $1,101\text{Å}$ de su Carbono y a $1,67\text{Å}$ de los tres vecinos equidistantes, aprovechando el hueco existente. Aunque aparentemente se evita una excesiva distorsión en la red, energéticamente hablando estimamos obtiene unos 2,59 eV por encima del sitio BC *fuera de eje* de mínima energía y 0,36 por encima del sitio ET; adicionalmente el Hidrógeno intersticial presenta un valor de energía de equilibrio relativamente elevado que contribuye al resultado energético global. Claramente este sitio presenta una menor ocurrencia que sus complementarios en las simulaciones completadas. La obligada simetría impone 4 sitios equivalentes por Carbono y 32 por celda unidad.

6.5.1.4. Sitios para el Deuterio y Tritio:

A pesar de doblar y triplicar en masa, respectivamente, a su isótopo ligero el Hidrógeno, el Deuterio y el Tritio son extraordinariamente similares al primero; al menos respecto de su estructura electrónica y comportamiento químico. No tanto si nos referimos a sus características nucleares o, por ejemplo, dinámicas.

Las características electrónicas de un sistema atómico simple como puede ser el Hidrógeno o sus isótopos se resuelven escribiendo el sistema en términos del centro de masas, y resolviendo la coordenada relativa. En ésta aparece la masa

reducida ($\mu^{-1} = \frac{M_n + m_e}{M_n \cdot m_e}$)⁸ del sistema electrón-núcleo, que se introduce en la ecuación de Schrödinger correspondiente para dar energías y funciones de onda electrónicas. La adición de uno o dos neutrones, sólo aumentan ligeramente dicha masa y por tanto indirectamente la estructura electrónica. Será un efecto pequeño, denominado desplazamiento isotópico Hidrógeno-Deuterio (*Hydrogen-Deuterium isotopic shift*), el mismo que permitió la primera observación experimental de dicho isótopo [136, 137] y que alcanza ratios muy pequeños respecto del Hidrógeno ($\sim 1,0003$ para el Deuterio, $\sim 1,0004$ para el Tritio). Como puede imaginarse, la DM no contempla dicho desplazamiento y, en todo caso, el potencial AIREBO como todos los potenciales de sus características, no depende directamente de la masa de las especies implicadas sino de dichas especies (Carbono e Hidrógeno) y de las distancias interatómicas y configuraciones locales.

Una consecuencia sería esperar un comportamiento muy similar de dichos isótopos introducidos en las simulaciones de DM, esto es así respecto de las configuraciones y sitios de equilibrio según lo observado, obviamente no lo es respecto de la propia dinámica de estos elementos (la masa aparece en las ecuaciones del movimiento) donde puede esperarse observar efectos isotópicos: características vibracionales, conductividad térmica o difusión entre otros.

Deuterio y Tritio son modelados simplemente aumentando la masa correspondiente al Hidrógeno, esto es coherente con otros trabajos similares [116], su estructura electrónica es muy similar y el efecto isotópico aparece a través de la masa en las ecuaciones del movimiento. Los sitios de equilibrio observados son en todo análogos a sus equivalentes en Hidrógeno; como se esperaba, el factor masa se observa claramente al analizar las características vibracionales de los tres sitios, esto nos permite hacer algunas precisiones sobre los sitios y relacionarlos con datos experimentales.

6.5.2. Caracterización vibracional.

Veremos como, analizar las características vibracionales directamente obtenidas de DM, permite entender mejor los sitios y el propio Diamante. Entre otros, los diferentes sitios se relacionan con picos o bandas de vibración propias de la región IR, todas ellas mas allá de la frecuencia de corte del Diamante en bloque. Adicionalmente el efecto isotópico se pone de manifiesto de manera evidente en dos de los sitios pero no en el tercero, lo cual nos obliga a un estudio más exhaustivo en éste último.

⁸Siendo M_n la masa del núcleo y m_e la del electrón.

En síntesis, existen abundantes líneas de absorción IR en el rango esperado para el sistema $C - H$ y variantes; en concreto debidas a los modos tipo extensión-compresión (*stretching modes*) y flexión (*bending modes*). Numerosos estudios muestran las dos líneas principales de la presencia de Hidrógeno en Diamante [6], situadas en 174,3 meV (1405cm^{-1}) y 385,4 meV (3107cm^{-1}), estos mismos estudios concluyen que su intensidad no se correlaciona directamente con el contenido total de Hidrógeno en las muestras [127]. Los denominados modos de extensión parecen estar situados en torno al rango 330 meV - 440 meV, ninguno de ellos particularmente bien entendido [83], una revisión sistemática puede encontrarse en [6]. Un poco más en detalle, de nuevo siguiendo a [6] el modo de extensión (385,4 meV) puede relacionarse con algunas otras absorciones, a saber: 384,3 meV producida por el isótopo ^{13}C , 752,3 meV como su primer armónico y 729,3 meV como una banda de combinación. Análogamente el modo de flexión (174,3 meV) se correlaciona directamente con las líneas 345,6 meV (primer armónico de flexión), 517,0 meV (segundo armónico de flexión), 689,2 meV (tercer armónico de flexión) y, finalmente con una banda de combinación entre modos de flexión y extensión en este caso sita en 558,0 meV. Dichas bandas de combinación no son raras respecto del Hidrógeno en Diamante y deben ser consideradas. Muchas otras líneas de absorción han sido relacionadas en mayor o menor medida con el Hidrógeno [6], pero no debemos olvidar sus múltiples formas en Diamante que en cierto modo deben tener algún reflejo en este campo. A continuación veremos como los sitios encontrados para el Hidrógeno aislado muestran algunas características similares a las aquí descritas y alguna dificultad añadida, pero empecemos primero haciendo una breve reseña a la densidad de estados vibracionales (VDOS) de la red de Diamante sin perturbar.

6.5.2.1. Densidad de estados vibracionales para el Diamante sin perturbar:

La estructura real de los modos vibracionales en un material tridimensional son más complejas que las descritas por el modelo de Debye. Sin embargo sus principales características siguen siendo válidas y nos van a permitir una primera interpretación del espectro VDOS del Diamante.

La figura (6.6) muestra dicho resultado, obtenido directamente de DM en condiciones similares a las descritas para cada uno de los sitios del Hidrógeno. En este caso comparando los potenciales Tersoff y AIREBO. Las principales características referidas en la literatura [6, 99] son respetadas. La estructura de vibraciones a frecuencias (o energías) bajas es correctamente descrita, esta región hace refe-

rencia a modos de flexión entre átomos responsables de las vibraciones a energías bajas [99], también se observa un pico de vibración bien definido próximo a la zona final de dicha estructura, probablemente asociado a estos modos. La región de frecuencias altas muestra un pico abrupto (175.4 meV) característico de la extensión-compresión del enlace sp^3 (157 meV) punto a partir del cual, superada una breve meseta, entramos en la región final de corte a energías altas, cercana a la impuesta por la propia frecuencia de corte teórica de Debye (~ 170 meV).

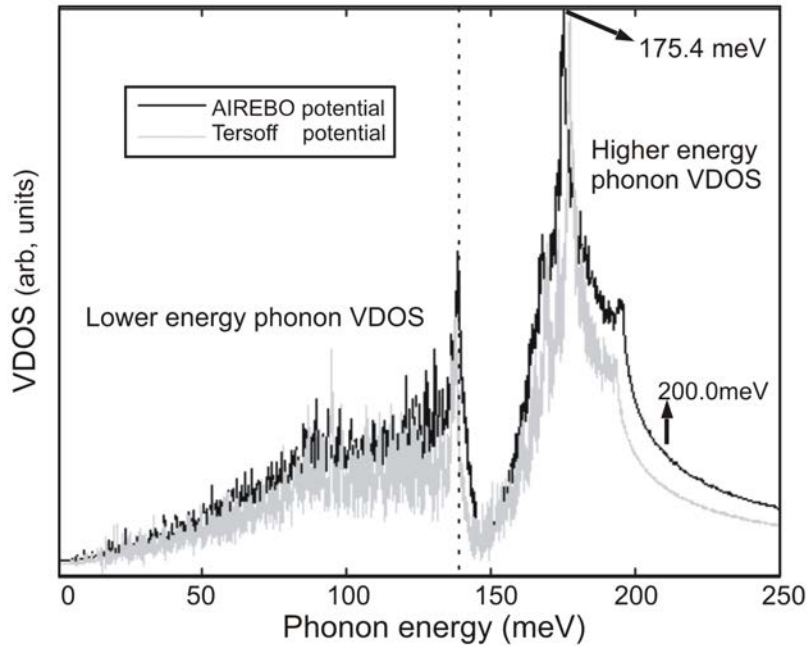


Figura 6.6: Densidad de estados vibracionales calculada mediante DM con los potenciales AIREBO y Tersoff respectivamente. Pueden observarse la estructura para las regiones de fonones de baja y alta energía; picos y región de corte aparecen detalladas.

Para una mejor comprensión de los resultados, reproducimos en la figura (6.7) un espectro VDOS obtenido de *ab-initio* [6]. La curva y muchos de los picos de vibración se comparan favorablemente con los presentados. Destaca la interpretación de éstos y el desplazamiento hacia energías mayores en la curva obtenida mediante DM. Respecto de la interpretación, se hace en base a modos acústicos u ópticos en las principales direcciones cristalográficas de interés, incluyendo la cola de bajas energías relacionada con modos cuasilocales. Aparece la frecuencia Ramman característica (165,4 meV (1332 cm^{-1})) y la de corte (168 meV). Por último, aparece un claro desplazamiento, en las curvas de DM, hacia energías elevadas y con ambos potenciales. Si nos referimos al pico principal (175,4 meV) el desplazamiento se cuantifica en unos 17,5 meV, si nos referimos a la frecuencia de

corte final la diferencia es mayor (~ 200 meV frente a 168 meV), unos 32 meV. Se observa como la curva *ab-initio* finaliza abruptamente y la obtenida en esta tesis no, pues aparece una transición mucho más suave que hace este desplazamiento mucho más acusado. Siguiendo a [99] dichos desplazamientos numéricos son ya observados previamente por dicho autor y otros trabajos, aún siendo ligeramente inferiores, pueden explicarse en base a un simple efecto numérico inducido por el potencial. A continuación presentamos los resultados obtenidos al introducir el Hidrógeno.

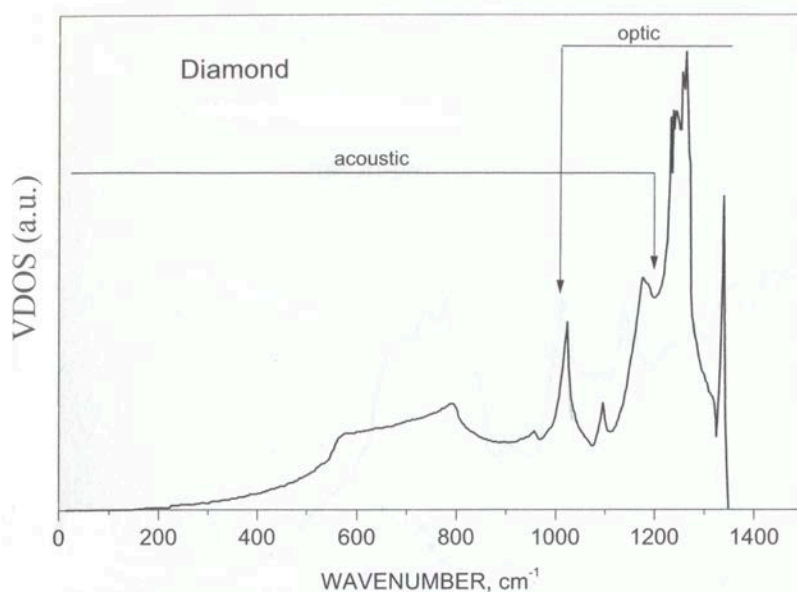


Figura 6.7: Densidad de estados vibracionales para el Diamante, mediante técnicas *ab-initio*. Extraído de [6].

6.5.2.2. El sitio BC:

Aparecen dos bandas de vibración características del H en esta posición, una bien definida y la otra apenas, ambas a energías por encima del espectro del Diamante puro. La principal aparece centrada a una energía de 342 meV y FWHM de 20 meV (Figura 6.8), aproximadamente. Esta región corresponde a los modos de extensión del Hidrógeno en Diamante. Al realizar la sustitución isotópica se puede observar un claro desplazamiento y una mejor definición de la banda secundaria. Estos resultados pueden ser directamente comparados con [93] que indica una línea bien definida en 315,6 meV cuando incluye efectos anarmónicos

en su análisis. Otros autores también analizan las características vibracionales del sitio, Briddon et al [127] encuentra un modo de extensión a energía 388,5 meV para oscilación *en eje*, Mehandru et al [92] cita el valor de 385,4 meV para la extensión del $C - H$ mientras otros hacen referencia a un intervalo 353,5 – 409,4 meV. Como ya se ha discutido antes, Goss et al [83, 4] describe la precesión del Hidrógeno en el sitio BC *fuera de eje* sin barrera energética que la limite, nuestras consideraciones y resultados demuestran que esto no es estrictamente cierto (7) pero ratifican dicha dinámica poco restringida alrededor del eje. Diferencia que podría explicar la observación de bandas en lugar de líneas como es descrita por otros autores.

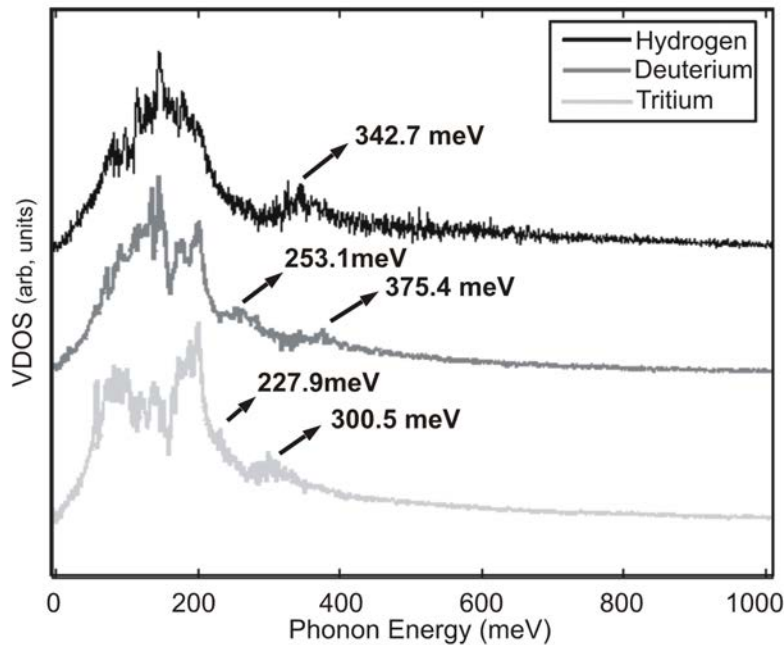


Figura 6.8: Densidad de estados vibracionales (VDOS) para el sitio BC: Hidrógeno, Deuterio y Tritio. Las curvas aparecen desplazadas verticalmente para una mejor comparación.

Deuterio y Tritio producen un claro desplazamiento isotópico hacia energías inferiores y la definición de una banda secundaria. Los valores son coherentes con los estimados mediante un desplazamiento armónico ⁹ y ratifican el origen de las bandas de vibración. La banda principal se desplaza a razón de $\frac{D}{H} = 1,35$ y $\frac{T}{H} = 1,51$ para alcanzar energías 253,1 meV y 227 meV para Deuterio y Tritio respectivamente. Dicho desplazamiento isotópico acaba por alcanzar la región de

⁹Razón entre masas isotópicas de $\sqrt{\frac{\eta_{CH}}{\eta_{CD}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 13}{14}} = 1,36$ para el Deuterio y $\sqrt{\frac{\eta_{CH}}{\eta_{CT}}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 13}{15}} = 1,61$ para el Tritio.

corte del Diamante sin perturbar, en concreto el mencionado valor de 227 meV obtenido con Tritio, resultado próximo a un trabajo anterior [138] en un contexto diferente. La banda secundaria, prácticamente indistinguible para Hidrógeno se sitúa sobre 375 meV para Deuterio y 300,5 meV para Tritio (Figura 6.8).

6.5.2.3. El sitio ET:

Sus características vibracionales para Hidrógeno e isótopos se exponen en la figura (6.9). Observamos tres líneas de vibración bien definidas más allá de la región de corte del propio Diamante, característica muy diferente al sitio BC y que pone de manifiesto las diferencias entre ellos. En este sitio, el Hidrógeno intersticial aparece fuertemente enlazado a su Carbono, consecuencia del enlace C-C roto, y oscila de manera bien definida. Dichos picos de vibración se sitúan a energías 335 meV, 663 meV y 804,4 meV. Los trabajos previos dedicados a la existencia del sitio [129, 91, 90, 83] no dan cuenta de sus características vibracionales y debemos recurrir a otros datos disponibles en la literatura. El primer pico a baja energía aparece a 330 meV y puede fácilmente ser asignado a líneas asociadas a modos de extensión como los referenciados en [4, 139, 6] y otros. El segundo pico de energía puede relacionarse con las líneas 517,0 meV, 558 meV y 689,2 meV [6] y podría ser asignado al primer armónico del anterior y relacionado con el último, sito en 801,4 meV relativamente cercano al valor de 752,3 meV, previamente observado [6].

El análisis isotópico también muestra aspectos interesantes, la figura (6.9) lo incluye junto con las líneas para Hidrógeno. Deuterio y Tritio muestran un claro desplazamiento hacia energías de vibración inferiores, en este caso con ratios 1,233, 1,377 y 1,418 que producen picos en 271,7 meV, 481,4 meV y 564,1 meV para el Deuterio y ratios 1,355, 1,620 y 1,715 y picos en 247,2 meV, 408,5 meV y 466,5 meV para Tritio. Manteniendo el resto de características espectrales. Estos resultados en Deuterio, se correlacionan fácilmente con valores (270 meV) [140] y (267 meV) [141] para frecuencias experimentales de extensión (C - D) en Deuterio. Las líneas a energías mayores probablemente se relacionan con éstas, los ratios muestran cierto grado de anarmonicidad menor para líneas de energía alta, ya observada para el sitio BC. Finalmente no se observan correlaciones directas en relación al Tritio probablemente debido a los escasos datos experimentales y numéricos disponibles en la literatura.

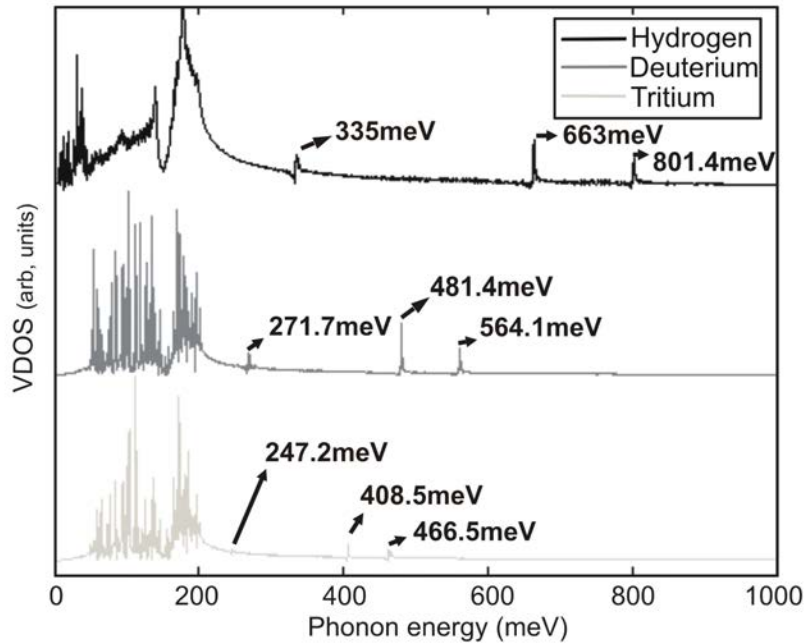


Figura 6.9: Densidad de estados vibracionales (VDOS) para el sitio ET: Hidrógeno, Deuterio y Tritio. Las curvas están desplazadas verticalmente para una mejor comparación.

6.5.2.4. El sitio AB:

A diferencia de los sitios anteriores y a pesar de que el análisis isotópico con Hidrógeno, Deuterio y Tritio se ha realizado de manera completamente análoga, el sitio AB muestra características vibracionales sustancialmente diferentes. Aparecen dos bandas vibracionales (274 meV y 353 meV), figura (6.10), más allá de la frecuencia de corte del Diamante sin perturbar. No se ha observado sin embargo desplazamiento isotópico al introducir los isótopos pesados del Hidrógeno (Deuterio y Tritio), tan sólo pequeñas diferencias en sus espectros vibracionales VDOS, que no permiten resolver un desplazamiento, máxime teniendo en cuenta el ratio de desplazamiento alcanzado en los otros sitios. Este resultado, netamente diferente, nos obliga a un estudio más profundo en este caso.

Una de las posibilidades es suponer la aparición de un modo localizado, consecuencia de la distorsión introducida en la red y donde no es imprescindible un papel principal del Hidrógeno implicado. Dichos modos pueden aparecer consecuencia de la distorsión generada por defectos puntuales, intersticiales o efectos anarmónicos [142] y muestran características vibracionales más allá del punto de corte teórico. Si esta hipótesis es correcta, la pequeña masa relativa del Hidrógeno frente a los Carbonos sería la causa de la ausencia de un desplazamiento espec-

tral claro. Analizamos dicho fenómeno implementando una serie de simulaciones donde se intenta observar rasgos característicos de dichos modos. Complementariamente, mediante un modelo unidimensional del sitio AB y un análisis de autovalores observamos la generación de modos locales con poco peso relativo sobre la masa ligera (el Hidrógeno); estos resultados respaldan las observaciones de DM. El modelo, el análisis y los resultados son presentados en el apéndice A.

Las simulaciones implementadas tratan de respaldar la existencia de un modo de vibración local, como no se ha observado desplazamiento isotópico con el Hidrógeno, se van sucesivamente reemplazando los Carbonos adyacentes a éste: en primer lugar se reemplaza el Carbono que enlaza el Hidrógeno por ^{13}C , a continuación éste y sus primeros vecinos (un total de 5 ^{13}C), en tercer lugar los anteriores y los segundos vecinos (sumando 17 ^{13}C), y finalmente toda la caja de simulación a ser replicada (216 ^{13}C). Adicionalmente se repite el mismo procedimiento para ^{14}C . Obteniendo en cada caso un espectro VDOS en las condiciones descritas.

Los resultados de dicho análisis también se presentan en la figura compuesta (6.10). La banda principal (353 meV) muestra un comportamiento regular frente a la secundaria, irregular y en algunos casos mal resuelta. Esto nos sugiere centrar nuestro análisis en la primera. Los desplazamientos obtenidos son coherentes con la generación de un modo local. Se observa desplazamiento isotópico en ambos casos, ^{13}C y ^{14}C , más intenso en el caso del ^{14}C . Dicho desplazamiento aparece al introducir los isótopos, se incrementa según su número lo hace y pasado el número de 17 Carbonos, se estabiliza. Debe tenerse en cuenta que dicho número de isótopos fue escogido para adaptarse a los primeros y segundos vecinos a la estructura del sitio AB. Los ratios de desplazamiento se presentan en la figura (6.10), en principio no ajustaremos su valor a una regla simple de frecuencias, pues ésta puede ser más compleja. Sin embargo, teniendo en cuenta como el desplazamiento isotópico sigue una dinámica análoga para los dos isótopos del Carbono podemos estimar que la extensión del modo local probablemente abarque entre 5 y 17 Carbonos en torno al sitio, no siendo necesariamente simétrico, y en ningún caso más allá de los 17 Carbonos citados. De dicha estimación fácilmente se deduce como el desplazamiento isotópico con el Hidrógeno puede estar enmascarado por sus compañeros más pesados, y con ello explicar el comportamiento anómalo inicial. No obstante probablemente se hace necesario un estudio más sistemático que ratifique, puntualice o desmienta estos resultados.

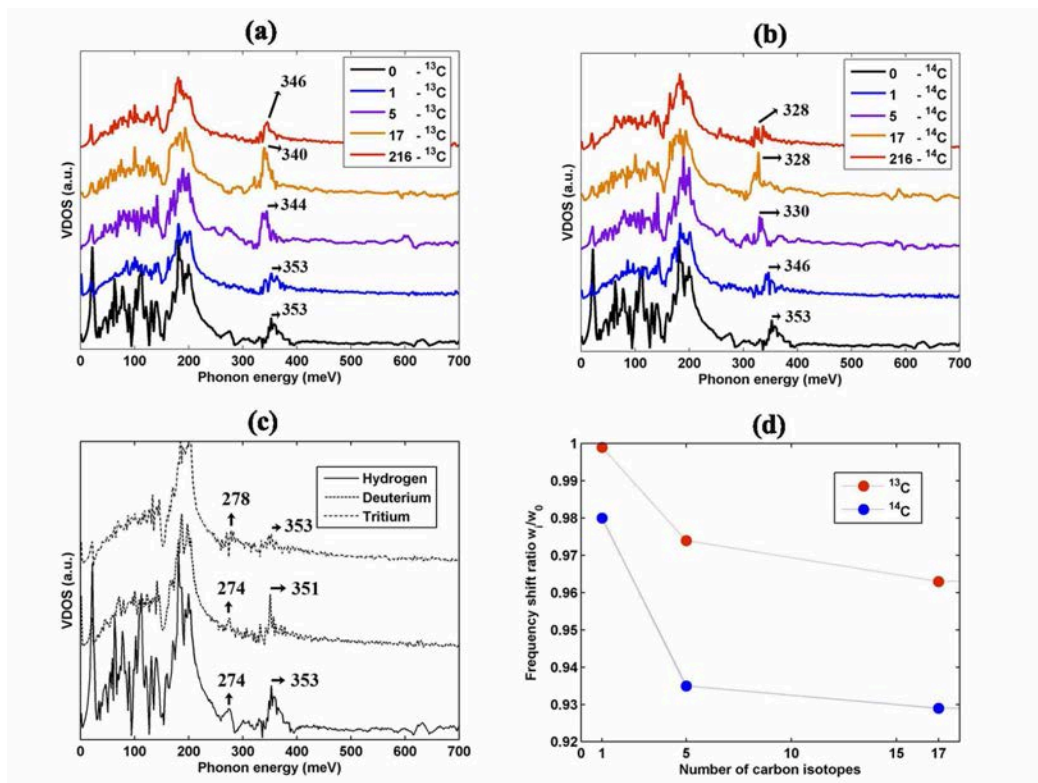


Figura 6.10: Densidad de estados vibracionales (VDOS) para el sitio AB: **a)** Desplazamiento isotópico con ^{13}C , **b)** Desplazamiento isotópico con ^{14}C , **c)** Análisis con isótopos de Hidrógeno (H,D,T), desplazamiento no resuelto, **d)** Desplazamiento relativo de la banda principal $\frac{w_i}{w_0}$ para los casos a) y b).

6.5.3. Agregados de Hidrógeno.

Parece obvio que analizar estructuras de más elementos, bien Hidrógenos intersticiales, bien vacantes, aumenta el número de potenciales combinaciones metaestables. Entre ellas, por supuesto la de mínima energía. Esta regla general se verifica en nuestro caso; una tarea importante es clasificar energéticamente todas las estructuras generadas en las simulaciones, una vez logrado el objetivo podemos atender a criterios geométricos, intentar entender la fenomenología y encontrar posibles reglas de agregación.

6.5.3.1. Pares de Hidrógeno.

En primer lugar mencionar que no reproducimos con precisión ni el sitio H_2^* ni el H_2^{ET} , aunque si encontramos potencialmente configuraciones compatibles con la existencia de interacción entre Hidrógenos. El proceso de recocido seguido nos ha permitido identificar hasta 5 posibles configuraciones de equilibrio. Dos más que en Hidrógeno aislado. Se observan algunas características comunes y diferencias entre ellas. Los Hidrógenos pueden aparecer en coordinación 1 o 2 y posiciones aproximadamente equidistantes en un enlace C - C en el segundo de los casos. Entre las diferentes variantes encontramos configuraciones donde los Hidrógenos comparten uno de los Carbonos y otras donde no lo hacen. Algunas configuraciones pueden ser compatibles con la presencia de cierta interacción molecular H - H y otras donde dicho enlace se supone roto. Finalmente encontramos dos variantes donde los Hidrógenos encuentran acomodo en torno a uno de los anillos hexagonales que se describen en la estructura del Diamante (plano $[\bar{1}01]$ y equivalentes). A continuación hacemos una breve clasificación energética y geométrica de las observaciones.

- **Configuración A:** donde los Hidrógenos se colocan en posiciones aproximadamente centradas en enlace y nunca exactamente sobre el eje de un enlace C - C sino fuera de él. Tal y como observábamos en el sitio BC para el caso aislado. Todo ello en una geometría que sigue uno de los anillos hexagonales del Diamante (*Plano* $[\bar{1}01]$), alternando uno de los Carbonos de manera que la estructura sería teóricamente capaz de aceptar un tercer intersticial (otra cosa sería la probable repulsión entre los tres Hidrógenos). Las distancia entre Hidrógenos, 1,07 Å es compatible con la existencia de cierta interacción molecular entre ellos. Puede observarse la geometría en la figura (6.11A). Energéticamente hablando será la configuración de pares más estable, únicamente 0,41 eV por encima del sitio de equilibrio para el

Hidrógeno aislado (BC).

- **Configuración B:** segunda de todas energéticamente hablando, 0,29 eV por encima de la anterior. También encontramos una geometría que sigue uno de los anillos hexagonales, en este caso los Hidrógenos comparten uno de los Carbonos y ambos enlazan en coordinación 2, centrados aproximadamente en enlace y fuera de eje. Probablemente consecuencia de compartir un átomo (C) dichos enlaces C - H - C aparecen en cierto ángulo entre ellos ($148,7^\circ$) de manera que su distancia alcanza 1,64 Å; excesiva para suponer interacción entre Hidrógenos (figura 6.11B).
- **Configuración C:** aparece por primera vez un Hidrógeno (H_1) en coordinación 1, distante 1,19 Å, de su Carbono, 1,12 Å, del Hidrógeno complementario (H_2) que enlaza en situación similar a los descritos. De nuevo la geometría parece adaptarse a un anillo hexagonal (figura 6.11C) y finalmente resulta la tercera energéticamente hablando, bastante por encima 2,79 eV, de la más estable.
- **Configuración D:** una nueva variante donde uno de los Hidrógenos (H_1) coordina 1 y el otro (H_2) 2. Colgando ambos de un mismo Carbono a distancias 0,99 Å (H_1) y 1,23 Å (H_2). Este último como siempre en posición centrada en enlace pero fuera de eje. La principal diferencia con otros casos radica en la distancia entre Hidrógenos (1,5 Å) excesiva para suponer una interacción directa (figura 6.11D). Energéticamente hablando situamos el sitio unos 4,89 eV por encima de la configuración más estable (**ConfiguraciónA**).
- **Configuración E:** la pareja de Hidrógenos se mantienen a una distancia reducida en una configuración compatible con la interacción molecular ($H_1 - H_2 \rightarrow 1,09$ Å) y en posición fuera de eje centrada en enlace respecto de los Carbonos próximos, compartiendo uno de ellos. Geométricamente hablando no se observa relación alguna con el anillo hexagonal mentado (figura 6.11E) y finalmente, la distorsión introducida resulta en una energía de equilibrio unos 6,65 eV por encima de la **ConfiguraciónA**, ya muy poco estable.

La ausencia de interacción directa entre Hidrógenos y la fuerte distorsión energética medida demuestran como las configuraciones compactas, con existencia de interacción molecular entre Hidrógenos resultan globalmente favorecidas, al menos si nos referimos al caso de 2 Hidrógenos aislados. Un resumen de estas energías se muestra en la tabla 6.2

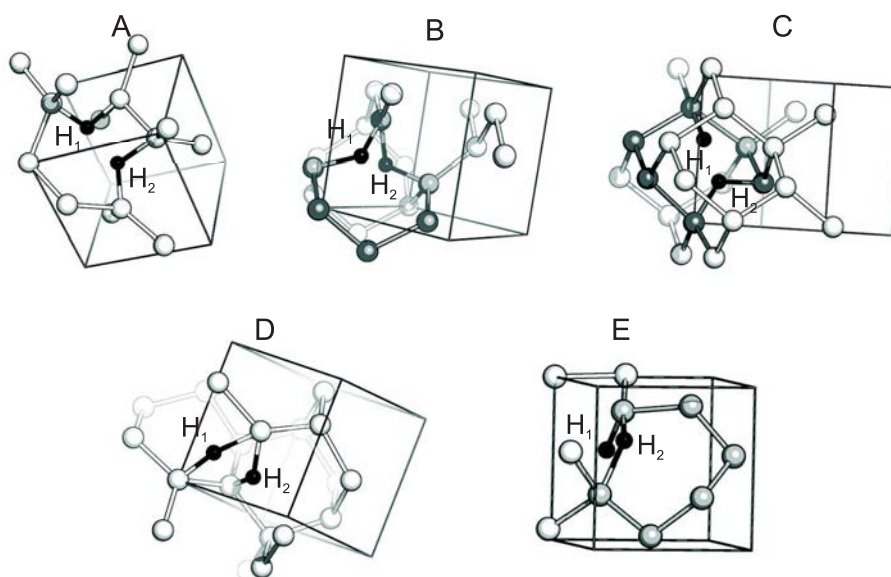


Figura 6.11: Esquema de las 6 configuraciones encontradas si consideramos dos Hidrógenos aislados. En blanco los Carbonos, en gris para resaltar la posición de los anillos hexagonales y en negro los Hidrógenos. Para una descripción detallada acuda al texto.

6.5.3.2. Tríos de Hidrógeno.

Aunque intuitivamente se puede esperar la agregación del Hidrógeno intersticial en parejas, la existencia de grupos de tres Hidrógenos parece difícil. Tanto que los trabajos previos apuntan en el sentido de que el tercer Hidrógeno tiende a escapar de la estructura bien hacia otro sitio estable, bien hacía algún sumidero accesible (superficies libres, bordes de grano, dislocaciones). Algunas de las configuraciones halladas en nuestros cálculos sugieren la posible coexistencia de dichos tríos. Sin embargo, la cuantificación de sus energías de equilibrio arroja valores relativos muy altos, y como consecuencia una probable tendencia a disociarse en pares e Hidrógeno aislado, de acuerdo a lo descrito en la literatura.

a continuación recurrimos a una caracterización energética y geométrica que permite entender nuestros resultados

- Configuración A:** se trata de la configuración de ternas de Hidrógeno más estable, entre las halladas, 10,54 eV por encima del sitio BC, de mínima energía para el Hidrógeno aislado y 10,15 eV por encima de la configuración más estable si nos referimos a los pares de Hidrógeno. Los tres Hidrógenos aparecen en coordinación 1, a distancias $H_1 - H_2$ (1,03 Å); $H_2 - H_3$ (1,14 Å); $H_1 - H_3$ (1,23 Å) y en los tres casos a distancias de enlace entre 1,2 – 1,3 Å

de sus Carbonos respectivos, en el interior de uno de los anillos hexagonales del Diamante (figura 6.12A).

- **Configuración B:** caso análogo al anterior, estructuralmente diferente. Los Hidrógenos en interacción se mantienen próximos ($H_1 - H_2 = 0,88 \text{ \AA}$) pero distantes al tercero $H_1 - H_3 \rightarrow 1,84$, $H_2 - H_3 \rightarrow 1,23 \text{ \AA}$, respectivamente. Con resultado en una configuración metaestable, tan sólo 1,31 eV, por encima de la primera.
- **Configuración C:** dos Hidrógenos aparecen relativamente próximos (1,44 \AA) y el tercero fuera de rango. No llegando por tanto a generar un trío de Hidrógenos intersticiales en sentido estricto. Esta configuración se aleja de manera notable (6,25 eV) respecto de la más estable (figura 6.12C).

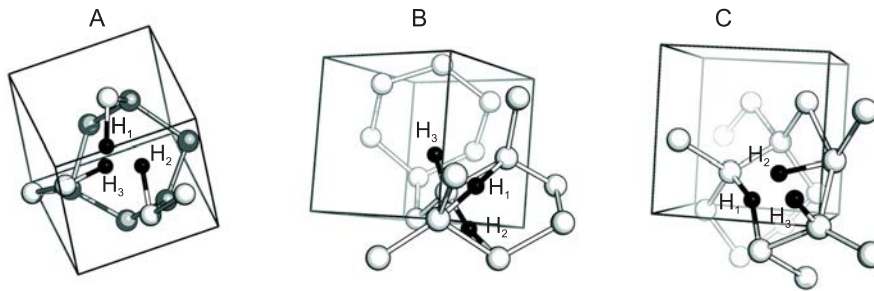


Figura 6.12: Esquema de las 3 configuraciones encontradas si consideramos tres Hidrógenos aislados. En blanco o gris (para resaltar la posición de un anillo hexagonal) los Carbonos, en negro los Hidrógenos. El detalle de cada configuración se describe en el texto.

6.5.4. Agregados de Hidrógeno y vacantes.

6.5.4.1. Hidrógeno y vacante.

En presencia de una vacante, el Hidrógeno intersticial busca acomodarse en las proximidades de ésta, enlazando con uno de los Carbonos cuyo enlace está roto. La descripción dada por Mehandru [92] es muy cercana a la obtenida en la presente tesis. En ella, el Hidrógeno apunta en dirección a la vacante a unos 1,09 \AA del Carbono que enlaza y todavía se mantiene cierta distorsión en el entorno. Los tres Carbonos con enlaces sin saturar aparecen ligeramente retraídos, figura (6.13), y el que enlaza al Hidrógeno, respecto de sus primeros vecinos también. Considerando todo el entorno, esta configuración se sitúa 1,51 eV por encima del sitio BC, para el Hidrógeno aislado aunque probablemente actúe a modo de trampa como veremos en los casos restantes.

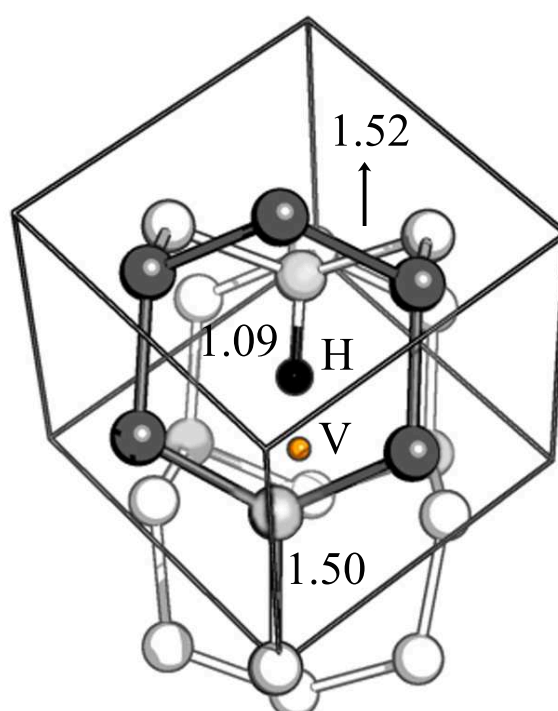


Figura 6.13: Hidrógeno en torno a una vacante. En blanco los Carbonos marcando en gris oscuro un anillo hexagonal de referencia, en gris claro los Carbonos que rodean la vacante, en negro el Hidrógeno y en naranja la vacante. En este caso se indican algunas distancias de enlace relevantes pero el detalle de la configuración se describe en el texto.

6.5.4.2. Dos hidrógenos y vacante.

Encontramos dos configuraciones estables, ambas con presencia de Hidrógeno en coordinación 2. Configuración que no aparece en la descripción de Mehandru [92] de dicho sitio, pero coherente con las observaciones anteriores en Hidrógeno aislado (sin presencia de vacantes). Veamos sus características más destacables.

- **Configuración A:** donde uno de los Hidrógenos cuelga de un Carbono en coordinación 1 ($1,0 \text{ \AA}$) mientras el segundo aparece centrado en enlace ($C - (1,11 \text{ \AA}) - H - (1,16 \text{ \AA}) - C$) (fuera de eje), figura (6.14 A). Saturando de esta manera tres de los cuatro Carbonos disponibles. Todo ello incluyendo ligeras modificaciones estructurales del entorno que pueden observarse en la figura (6.14 A). Si nos referimos al Hidrógeno intersticial aislado dicha configuración sólo dista $1,02 \text{ eV}$ en cuanto a energía de equilibrio y además se sitúa $-0,49 \text{ eV}$, por debajo del Hidrógeno único atrapado en una vacante, resultando en consecuencia una configuración muy estable.
- **Configuración B:** formada por dos Hidrógenos en coordinación 2 (centrados en enlace) y compartiendo uno de los Carbonos: el primero ($C - (1,19 \text{ \AA}) - H_1 - (1,27 \text{ \AA}) - C$) y el segundo ($C - (1,15 \text{ \AA}) - H_2 - (1,29 \text{ \AA}) - C$) tal y como detalla la figura (6.14 B). Con un resultado global sólo metaestable en relación al caso anterior ($2,79 \text{ eV}$)

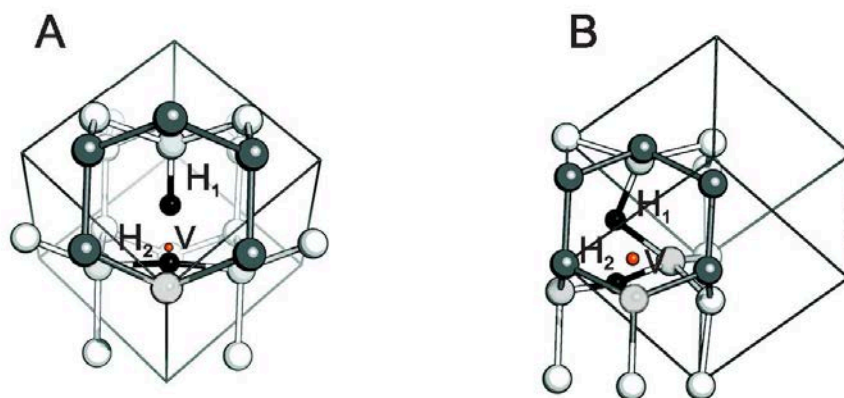


Figura 6.14: Agregación de dos Hidrógenos en torno a una vacante. En blanco y gris oscuro los Carbonos donde se resalta la posición de un anillo hexagonal, en gris claro los Carbonos que rodean la vacante, en negro los Hidrógenos y en naranja la posición vacante. El detalle de cada configuración se describe en el texto.

6.5.4.3. Tres hidrógenos y vacante.

Nuestros resultados demuestran, de acuerdo a otros resultados previos [92], como una vacante es capaz de fijar 3 Hidrógenos en diferentes configuraciones. En este caso reproducimos con cierta exactitud la configuración descrita por Mehandru [92] (**Configuración B**), adicionalmente encontramos dos nuevas, una de ellas (**Configuración A**) por debajo en energía respecto de la ya conocida (**Configuración B**) y la tercera metaestable. Resultados probablemente consecuencia de la capacidad de simular la dinámica clásica y los efectos de la temperatura con DM, diferencia muy relevante frente a técnicas *ab-initio* estrictas, donde virtualmente se trabaja a 0K. Las configuraciones son las que siguen.

- **Configuración A:** a diferencia de Mehandru [92], nosotros encontramos una geometría con dos Hidrógenos en coordinación 1 ($C - H_1 \rightarrow 0,97 \text{ \AA}$) y ($C - H_2 \rightarrow 1,09 \text{ \AA}$). Y el tercero aparece centrado entre dos Carbonos ($C - (1,26\text{\AA}) - H_3 - (1,26\text{\AA}) - C$). Saturando por tanto los 4 enlaces rotos entorno a la vacante (figura 6.15A). Formando una estructura relativamente armónica y muy estable, únicamente (0,58 eV) por encima del Hidrógeno BC aislado, y globalmente más estable que si nos referimos a 1 o 2 Hidrógenos atrapados en una vacante, con valores de, $-1,24 \text{ eV}$ y $-0,44 \text{ eV}$, respectivamente. Será por tanto la estructura más estable en esta categoría seguida de cerca por la siguiente.
- **Configuración B:** donde se reproduce aproximadamente la estructura encontrada previamente por Mehandru [92]. Los tres Hidrógenos apuntan hacia la vacante a distancias ($H_1 \rightarrow 1,06 \text{ \AA}$), ($H_2 \rightarrow 1,05 \text{ \AA}$), ($H_3 \rightarrow 0,95 \text{ \AA}$) y relativamente próximos entre sí. Aparece también cierta distorsión en el entorno que alcanza hasta los primeros vecinos a los Carbonos que rodean la vacante, todo ello en la línea de [92]. Finalmente, la caracterización energética indica que esta estructura es unos 1,01 eV metaestable frente a la anterior pero todavía por debajo en energía de equilibrio frente a 1 Hidrógeno y vacante.
- **Configuración C:** claramente desfavorecida energéticamente, nuestros cálculos muestran un Hidrógeno apuntando hacia la vacante ($H_1 \rightarrow 1,0 \text{ \AA}$) y otros dos compartiendo uno de sus Carbonos (figura 6.15C), tal que uno aparece coordinando 2 ($C - (1,12\text{\AA}) - H_3 - (1,28\text{\AA}) - C$) y orientado ligeramente hacia la posición vacante y el segundo en coordinación 1 ($H_2 \rightarrow 0,97 \text{ \AA}$) y girado respecto de la posición vacante, por tanto relativamente lejos

de sus compañeros ($H_1 - H_3 \rightarrow 1,7\text{\AA}$, $H_1 - H_3 \rightarrow 1,73\text{\AA}$), en el límite del corte numérico entre Hidrógenos. Por último, la distorsión introducida es importante y lleva a algunos Carbonos sensiblemente fuera de sus sitios de equilibrio (figura 6.15C), observando una elevada energía de equilibrio (4,05 eV) por encima del caso más estable (**Configuración A**).

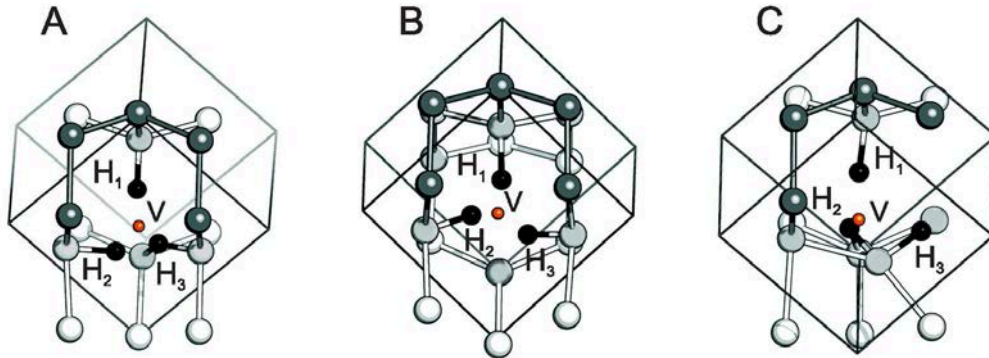


Figura 6.15: Agregación de tres Hidrógenos en torno a una vacante. En blanco los Carbonos resaltando parcialmente en gris oscuro la posición de un anillo hexagonal y en gris claro los Carbonos que rodean la vacante, en negro los Hidrógenos y en naranja la posición vacante. El detalle de cada configuración se describe en el texto.

6.5.4.4. Cuatro hidrógenos y vacante.

Los cuatro Hidrógenos intersticiales, ahora en coordinación 1, saturan los cuatro enlaces rotos correspondientes, rodeando la vacante y orientándose parcialmente en dirección a ésta (figura 6.16). La estructura no respeta escrupulosamente la simetría y, probablemente debido a la aparición de repulsión entre los propios intersticiales observamos como los Hidrógenos se organizan en pares, evitando por repulsión una estructura más compacta, inviable en términos de enlace. Descripción que difiere levemente de la de Mehandru [92] que hace mención a una estructura simétrica con los cuatro Hidrógenos en dirección hacia la vacante. Siguiendo la nomenclatura de la figura (6.16), los Hidrógenos H_1 y H_2 formarían un grupo ($1,035\text{\AA}$) y los restantes otro ($H_3 - H_4 \rightarrow 0,96\text{\AA}$). La distancia entre estas parejas tampoco sería excesiva ($H_2 - H_3 \rightarrow 1,1\text{\AA}$), indicando como el segundo Hidrógeno (H_2) tiene un papel de puente. El resto de distancias entre intersticiales ya se encuentran en un rango mayor entre $1,2 - 1,4\text{\AA}$. Respecto de los Carbonos, oscilan a distancias comprendidas entre ($1,44 - 1,55\text{\AA}$) en función de su localización concreta, dato que indica cierta tendencia a acortarse en el entorno de la vacante. Nuestros resultados muestran una estructura compacta, no

estrictamente simétrica y donde una vacante aislada es capaz de fijar eficazmente hasta 4 Hidrógenos intersticiales en una configuración que se sitúa unos 1,65 eV por debajo de la energía de equilibrio para 4 Hidrógenos aislados (sitio BC), 7,56 eV si consideramos 4 Hidrógenos aislados y una vacante ($H_{4i} + V \rightarrow H_{4v}$) o 4,02 eV en el caso de 2 parejas de Hidrógenos aislados y una vacante ($2H_{2i} + V \rightarrow H_{4v}$). Completando de este modo el cuadro de energías buscado (Tabla 6.2).

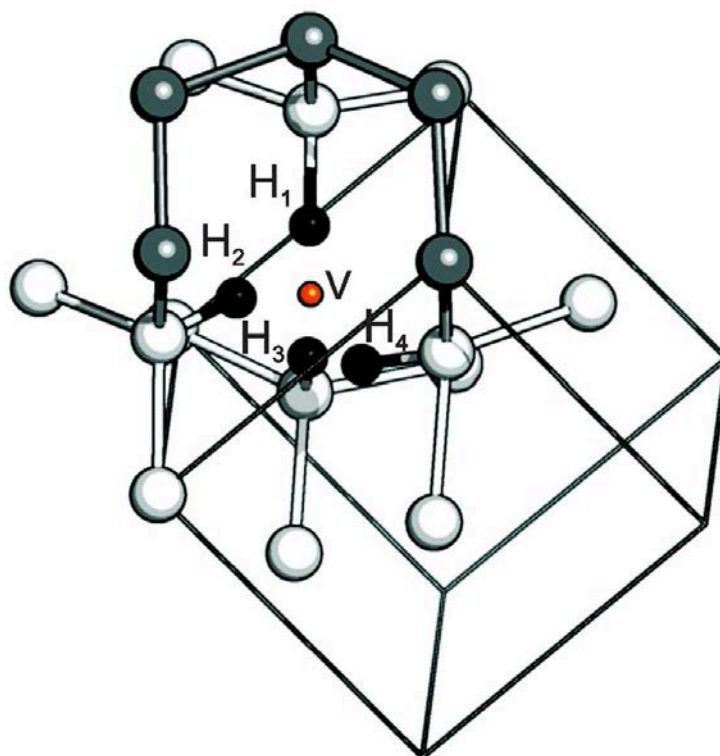


Figura 6.16: Agregación de cuatro Hidrógenos en torno a una vacante. En blanco y gris los Carbonos resaltando parcialmente en el segundo caso la posición de un anillo hexagonal, en negro los Hidrógenos y en naranja la posición vacante. La descripción en detalle puede consultarse en el texto.

Reacción	ΔE
$2H_i \rightarrow H_{2i}$	1.77
$H_{3i} \rightarrow H_{2i} + H_i$	7.96
$H_i + V \rightarrow H_v$	4.39
$H_i + H_v \rightarrow H_{2v}$	2.67
$H_i + H_{2v} \rightarrow H_{3v}$	2.62
$2H_{2i} + V \rightarrow H_{4v}$	4.02
$H_{4v} \rightarrow H_{3v} + H_v$	6.51
$H_{4v} \rightarrow H_{2v} + H_{2v}$	6.56

Tabla 6.1: Reacciones H.
Energías en electrón-voltios (eV)

6.5.4.5. Relaciones energéticas.

Resulta imprescindible dedicar unas líneas a aclarar un poco la maraña energética presentada. La tabla 6.2 describe las energías de equilibrio absolutas respecto del Diamante sin perturbar. Dicho concepto difiere de las denominadas energías de formación en tanto en cuanto éstas cuantifican el gasto energético necesario para obtener un estado y esto queda fuera de nuestro alcance. Otra cuestión sería estimar correctamente dichas energías de equilibrio para obtener una comparación favorable. Nosotros hemos recurrido a evaluar la distorsión global en la red de Diamante circundante a cada estado, hasta alcanzar una región sin perturbar y considerando la aportación energética de los Hidrógenos correspondientes. Esto nos permite evaluar el impacto sobre el Diamante. Respecto de las vacantes, evaluada independientemente la distorsión que introducen en la red, son introducidas de manera natural en la energética de sus correspondientes configuraciones. Este criterio nos permite intercomparar todas las configuraciones descritas e incluso relacionarlas con la red de Diamante sin perturbar (figura 6.17), partiendo de una energía media de equilibrio para el Carbono de red de $-7,44$ eV.

Aclarado este punto, cabe preguntarse cual entre todas, será la configuración globalmente más estable y hacia la que naturalmente tenderá el sistema. Para lograrlo, debemos completar una comparación que tenga en cuenta el número de Hidrógenos, y en su caso, la presencia de vacantes en cada configuración, y evaluarla energéticamente frente a aquellas con las compite. La tabla (6.1) resume estos datos, en ella se comparan energéticamente los intersticiales aislados frente a los pares o tríos de Hidrógeno y del mismo modo se procede con las configuraciones que incorporan una vacante. Por simplicidad cada una de ellas se compara con la combinación más estable en la que podría descomponer, y en todos los casos nos referimos a la de menor energía de equilibrio.

Observamos como el intersticial doble globalmente es más estable que las configuraciones simples pero no ocurre lo mismo respecto de los tríos de Hidrógeno. En el caso de agregados de Hidrógeno y vacantes, el globalmente más estable corresponde a la configuración de 3 Hidrógenos y Vacante, no ocurriendo lo mismo si consideramos 4 Hidrógenos y vacante. Serán por tanto estos dos H_{2i} y H_{3v} , en particular esta última, la configuración más estable hallada en el presente trabajo.

–	H_{4v}	H_{3v}	H_{2v}	H_v	H_i	H_{2i}	H_{3i}	Vac
A	7.07	2.77	3.21	3.70	2.18 (BC)	2.59	12.73	5.91
B	–	3.78	6.00	–	4.41 (ET)	2.88	14.04	–
C	–	6.53	–	–	4.77 (AB)	5.38	18.36	–
D	–	–	–	–	–	8.84	–	–
E	–	–	–	–	–	7.48	–	–

Tabla 6.2:

Energías de equilibrio, respecto de la red diamante sin perturbar, para los sitios del Hidrógeno en Diamante estudiados. Energías en electrón-voltios (eV)

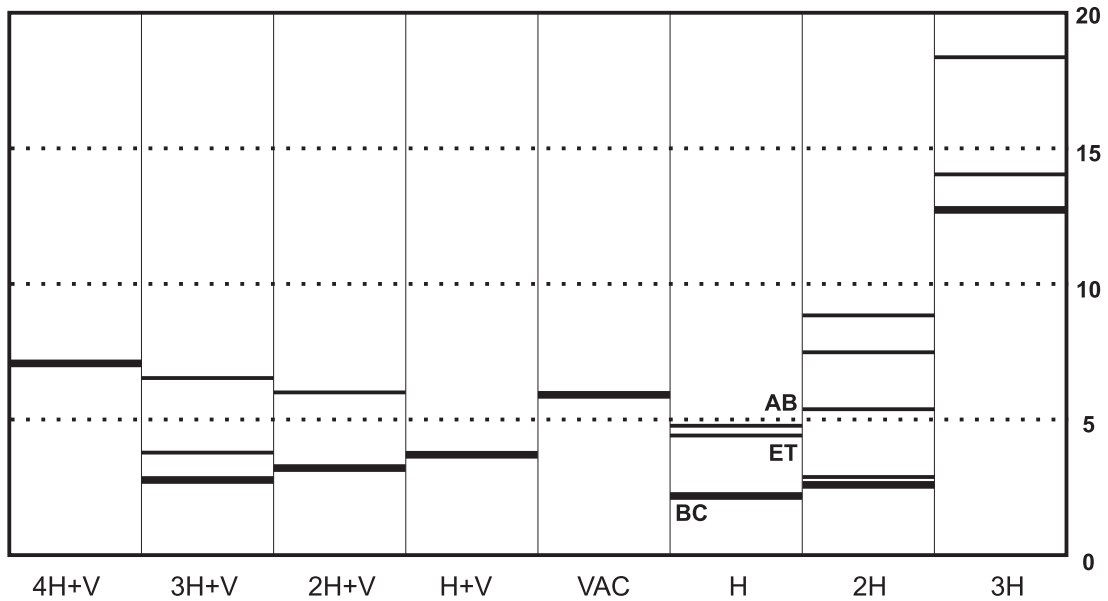


Figura 6.17: Esquema de las energías de equilibrio del Hidrógeno aislado y agregados en Diamante. Se corresponde con los valores de la tabla 6.2. Para cada caso el estado de energía mínima se resalta sobre los metaestables. Por simplicidad sólo se denotan explícitamente los sitios para el Hidrógeno aislado. En los demás casos simplemente se recurre a una notación alfabética en orden de energía creciente (ver texto). Las energías tienen unidades de Electrón-Voltios (eV).

Capítulo 7

Dinámica local del Hidrógeno BC.

7.1. Introducción.

En la sección anterior se muestra, de acuerdo a muchos otros resultados previos, como el sitio BC parece corresponder con el de mínima energía para el Hidrógeno en Diamante. Nuestros resultados muestran una configuración *fuera de eje* (BC_{bb}) ya apuntada por otros trabajos [4, 5]. De acuerdo a esta descripción, el Hidrógeno intersticial nunca se sitúa exactamente sobre el enlace entre los carbonos con los que coordina, sino en posiciones próximas que le permiten un mínimo solapamiento orbital con sus carbonos primeros vecinos. La misma razón le obliga a aproximarse ligeramente a uno de los carbonos y distanciarse del otro (6.5.1.1). Esta descripción determina la existencia de seis sitios de equilibrio BC simétricamente equivalentes por enlace (uno por cada primer vecino). Intuitivamente, se espera que se establezcan barreras para la migración entre estos sitios configurando una secuencia de mínimos y máximos simétricamente equivalentes en la distribución energética. La dinámica entre sitios estará fuertemente condicionada por las barreras a la migración que se establezcan, así como por la geometría de los pozos. El Hidrógeno intersticial evoluciona, bajo la configuración potencial tridimensional descrita anteriormente y bajo la acción del empuje Browniano térmico del medio que le rodea (la matriz de diamante).

Este planteamiento acerca el problema de la migración local del hidrógeno intersticial al denominado modelo de Kramers [143]. Dicho modelo estudia la dinámica de una partícula clásica en un pozo de potencial bajo acción de fuerzas Brownianas. En ausencia de estas, la capacidad de la partícula para escapar del pozo vendrá determinada por su energía en relación a la barrera a superar. La

acción Browniana sin embargo permite un eventual escape tanto más frecuente cuanto mayor sea su efecto ¹. Kramers plantea el problema de manera general mediante la ecuación de *Langevin* de la que se deduce otra de *Fokker-Planck* para la difusión. Se definen dos regímenes claros para la dinámica: si el efecto de las fuerzas Brownianas es netamente superior al del potencial nos encontramos en régimen de gran viscosidad frente al caso opuesto (baja viscosidad) donde será el pozo de potencial quien en esencia domine la dinámica. Ambos casos son solubles bajo aproximaciones adecuadas. El modelo de Kramers reproduce con precisión los valores del *Transition State Method* ² comúnmente utilizado para estimar frecuencias de transición entre estados [144] y permite el análisis de la dinámica implicada en estos procesos como más adelante mostraremos. No en vano, ha sido recurso habitual de una u otra manera en multitud de trabajos [144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151] desde su publicación mediado el siglo ya pasado (1940).

El modelado de esta dinámica puede permitirnos conocer más en profundidad el fenómeno y, llegado el caso, correlarlo con absorciones específicas de muestras experimentales de Diamante con Hidrógeno. En esta misma línea, ya se ha mostrado el espectro VDOS del sitio BC en la figura (6.8) y en la sección correspondiente.

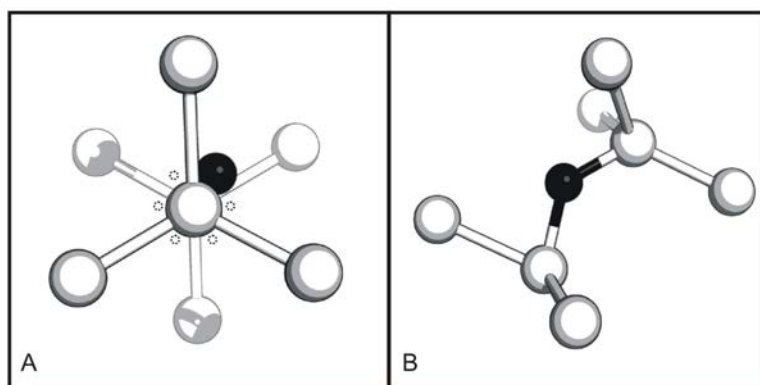


Figura 7.1: Vistas cenital (A) y lateral (B) para el sitio Centrado en Enlace *Bond Centered* (BC) para Hidrógeno en Diamante. Los círculos discontinuos en la vista cenital representan los seis sitios simétricamente equivalentes donde el Hidrógeno precesa.

La figura (7.1) muestra un esquema del sitio BC *fuera de eje* desde puntos de vista complementarios, sus características han sido descritas en (6.5.1.1) y en la literatura. En esta sección mostraremos algunos resultados interesantes en

¹Modelado a través de una viscosidad.

²La expresión de Arrhenius para la constante de difusión.

relación a la dinámica local de dicho Hidrógeno BC en su precesión sobre el eje del enlace C-C más próximo a éste. Obtenemos las funciones de distribución de presencia, la función de distribución de primer paso y los ratios de escape, todas en función de la temperatura. Dichas magnitudes muestran detalles de dicha precesión y pueden modelarse, como demostraremos, con ayuda del teorema de fluctuación-disipación y mediante el modelo de Kramers para deducir ciertas desviaciones de la teoría clásica de activación térmica (relación de Arrhenius) que denominaremos activación anómala, sí prevista por Kramers y no descrita previamente en un contexto análogo al aquí presentado.

7.2. Revisión bibliográfica.

De modo general, el formalismo de Kramers, en todas sus variantes, encuentra aplicación en múltiples campos [148]: cinética química, transporte, superficies, difusión en sólidos, sólo por citar algunos. Siguiendo a Gouyet [149] **el problema general de escape Browniano en un pozo potencial tiene su punto de partida en las conocidas relaciones de Arrhenius para la frecuencia de escape**. En ellas, se establece una dependencia lineal entre el inverso de la temperatura y ratio de escape [148]. Dicha relación puede encuadrarse en el denominado *Transition State Method* (TST). Se escribe.

$$r = we^{-Q/K_bT} \quad (7.1)$$

Para el ratio de escape. Donde w es la frecuencia característica del pozo potencial y Q la altura de dicho pozo. De acuerdo a Hanggi et al [148], la primera modelización matemática rigurosa de esta problemática general se la debemos a Kramers [143]. En su trabajo **se parte de la ecuación de Langevin y en el contexto de la teoría del movimiento Browniano**, Kramers deduce una ecuación tipo *Fokker-Planck* para la distribución de presencia, resoluble exactamente en el caso particular de un pozo armónico y en los límites que definen los **dos regímenes principales, de baja y alta viscosidad**. En todos estos casos es posible extraer los correspondientes ratios de escape que en el límite adecuado reproducen la expresión original de Arrhenius. Dicho formalismo se desarrolla en detalle en el apéndice B, junto a ciertas deducciones a partir del teorema de fluctuación-disipación, y es presentado de manera sucinta en la sección que sigue. Ambos constituyen la base teórica sobre la que se realizan los cálculos que en adelante presentamos y sobre la que se apoyan nuestras principales conclusiones.

Tras la aparición del modelo, diversos autores han generalizado y completado

aún más el problema, introduciendo nuevas técnicas de análisis matemático para precisar sus estimaciones [148]. Las más relevantes pueden encontrarse en [148], revisión publicada en el 50 aniversario del modelo original. Merece la pena detenerse un instante en algunas de estas variantes y precisar algunas correcciones. Siguiendo a Gouyet [149], en el contexto de la TST, en primer lugar mencionar el denominado planteamiento de Eyring donde se introduce el concepto de entropía de activación y el ratio de escape podría escribirse:

$$r_{abs} = \nu_a e^{-G_m/K_b T} \quad (7.2)$$

Donde ν_a será la frecuencia del modo normal principal de vibración del sistema y $G_m = H_m - T\Delta S_m$ la energía de Gibbs de activación en términos de la entropía S_m y la entalpía H_m . De acuerdo a Barth [144] y en un contexto diferente, el *Transition State Method* (TST) sólo representa un límite superior a los ratios de escape correctos. Para ser coherentes es necesario partir de la ecuación de Langevin y del teorema de fluctuación-disipación. Finalmente de acuerdo al formalismo de Kramers se obtienen los ratios correctos de migración que, para valores de fricción moderados, recuperan los valores estimados por el TST. Gouyet [149] también se ocupa del formalismo de Kramers **relaciona la ecuación de Langevin con el teorema de fluctuación disipación** y revisa el denominado formalismo de *Pollak*, versión más sofisticada que el anterior, y donde el baño térmico es debido a numerosos osciladores armónicos que se introducen a través del Hamiltoniano para dar una ecuación tipo Langevin-Kubo-Mori :

$$m\ddot{x} + \int_0^t \eta(t - \tau) d\tau = -\frac{dV(x)}{dx} + \rho(t) \quad (7.3)$$

Con $\rho(t)$ el ruido dependiente del tiempo y η la fricción que se puede escribir en términos de los modos normales de vibración de la forma.

$$\eta(t) = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^N \frac{c_n^2}{m_n w_n^2} \cos(w_n t) \quad (7.4)$$

Con c_n una constante a determinar. Se relacionan por tanto de manera explícita disipación y vibración de red. Una generalización del modelo de Kramers es debida a Visscher [146]. Difiere en el sentido de que introduce un término de inyección de partículas en el pozo y logra integrar la ecuación tras un promedio temporal sobre las trayectorias. **Expresa los ratios de escape en forma de razón adimensional $\frac{\eta}{\gamma}$, a través de la expresión 7.5. Aparecen pocas diferencias en los ratios de escape entre pozos de extremo armónico o**

abrupto y, en el caso particular de extremo abrupto, baja viscosidad ($\eta \ll w$) y bajo el supuesto $\frac{E_a}{K_b T} \gg 1$, donde se centra, se reproducen a primer orden el resultado de Kramers, a cuyo formalismo nos ceñimos en nuestro caso .

$$\eta r^{-1} = EI\left(\frac{E_a}{K_b T}\right) = e^{E_a/K_b T} \left[\frac{K_b T}{E_a} + \left(\frac{K_b T}{E_a}\right)^2 + \left(\frac{K_b T}{E_a}\right)^3 \dots \right]^3 \quad (7.5)$$

Otros autores también proponen correcciones, Gelin et al [152] analiza el caso particular de viscosidad dependiente de la velocidad $\eta = f(v)$ y las correcciones necesarias para modelarla, especialmente en el régimen de baja viscosidad. Coffey et al [150] se ocupa del proceso de escape-relajación de una partícula incluyendo una fuerza de base que modifica los ratios, describe la dinámica de la partícula en términos de modos intra y modos inter pozo. Adicionalmente y en un trabajo posterior [153] analiza la disipación de un sistema rotor en un pozo doble, en concreto el proceso de transición entre regímenes o *turnover*, recurre a soluciones generalizadas del problema de Kramers para cualquier valor de la disipación, el formalismo de Mel'nikov y Meshkov o el de Grabet y Pollak y con ayuda de un método matricial (*matrix continued fraction approach*); técnica también empleada por Elarroum et al [154].

Existen trabajos que se centran en la dinámica de escape, de carácter teórico [151, 155] o montajes experimentales [147, 145]. El primero de ellos [151] se ocupa de la distribución de probabilidad de primer paso, a través de la barrera de potencial y en el denominado modelo de *colisiones fuertes*. En éste la partícula recorre cierta distancia siguiendo una trayectoria Newtoniana para después interaccionar mediante colisiones. Las colisiones aleatorias pueden ajustarse a una distribución del tipo $\lambda e^{-\lambda t}$ o de Poisson **y de ellas se pueden deducir magnitudes tales como el tiempo de supervivencia o de primer paso**, entre otras. De manera similar Gmitra et al [155] analiza la función de distribución de tiempos de cambio de spin, bajo la acción de un pozo potencial asimétrico preparado al efecto. A tiempos cortos se observa una dependencia temporal tipo $t^{-3/2}$, y a tiempos largos caídas exponenciales características de una distribución de Poisson. Se podría pensar en la analogía entre las curvas descritas y las que presentamos para nuestra

³Escrita tal y como aparece en la referencia [146]. Resulta importante apuntar como para la Integral Exponencial tenemos la siguiente expresión aproximada: $EI(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt = \gamma + \ln(x) + \sum \frac{x^k}{k \cdot k!}$ / $x > 0$, donde $\gamma \sim 0,577 \dots$. Expresión que difiere del resultado de Visscher, sin haber podido encontrar la equivalencia entre ambos en la presente tesis. Se volverá sobre este aspecto en el apartado de resultados.

distribución de tiempos de escape en las secciones próximas.

Respecto de los montajes experimentales [147, 145], en concreto preparan una doble trampa óptica (mediante láseres de He-Ne) para una partícula de Silicio inmersa en agua. En ambos casos analizan la dinámica de escapes y capturas mediante grabación de imágenes. Los ratios de escape se ajustan con precisión a los obtenidos por Kramers [145] y la distribución de tiempos de residencia puede modelarse mediante una distribución de Poisson [147, 145]. Publicados en revistas de gran impacto ⁴, constituyen una valiosa prueba de laboratorio de todo este formalismo.

Finalmente, como ocurre con el formalismo de Kramers, a partir de la ecuación de Langevin y en el contexto del teorema de fluctuación disipación puede deducirse la relación de difusión de Einstein. Esto puede hacerse de maneras varias [148, 156, 157, 158], este aspecto es visto en detalle en el Apéndice (B) y brevemente a continuación. Este origen común nos permite relacionar la viscosidad que aparece en los ratios de Kramers con la que encontramos en la relación de difusión de Einstein [148, 149].

7.3. Fundamentos teóricos.

El Hidrógeno intersticial *fuera de eje*, atrapado en el campo potencial impuesto por el Diamante huésped y bajo la acción del impulso aleatorio que le transmite el baño térmico, puede ser descrito, tal y como hacen diversos autores [146, 148, 149, 145] mediante el formalismo de Langevin:

$$m\ddot{x} = -\frac{dV(x)}{dx} - \eta\dot{x} + F_R(t) \quad (7.6)$$

Conocida como ecuación generalizada de Langevin [156]. Suponiendo una aproximación unidimensional. Será $V(x)$ el potencial, η la viscosidad y finalmente $F_R(t)$ la fuerza aleatoria Browniana. Dicha ecuación modela la dinámica de una partícula Browniana bajo la acción de un campo potencial. Puede ocurrir que aún estando la partícula energéticamente atrapada en un mínimo de potencial, el efecto de los sucesivos impulsos aleatorios resulten en una dinámica de escape y subsiguiente captura en los pozos, similar a la precesión ya apuntada para el Hidrógeno BC sobre los seis sitios simétricamente equivalentes, sin lograr difundir a través de la red de Diamante.

Brevemente presentamos dos derivaciones matemáticas a partir de esta ecua-

⁴*Physical Review Letters y Nature*

ción, ambas de interés en el presente estudio: **la relación de Einstein para difusión y el modelo de escape de Kramers**. Su discusión detallada se aborda en el apéndice B; en él, puede seguirse el desarrollo matemático que parte de la ecuación generalizada de Langevin y concluye con las expresiones presentadas en esta sección. Siendo por tanto recomendable su lectura si se desea una comprensión matemática más global del problema.

7.3.1. Relación de Einstein para la difusión:

La sucesión de interacciones aleatorias, en nuestro caso entre las partículas que componen el medio y el Hidrógeno intersticial, son el origen de dos efectos [156]: 1) un efecto sistemático que toma la forma de fricción al desplazamiento y 2) un segundo efecto aleatorio, la fuerza aleatoria que anima la partícula *Browniana*. Ambas tienen un origen común y por tanto no debe resultar sorprendente que aparezcan relacionadas.

Dicha expresión puede deducirse de maneras diversas. A partir de expresiones formales del teorema de fluctuación-disipación [148, 156] o a partir de la ecuación de Langevin en ausencia de campo externo [157, 158]. Siguiendo a Kubo [156], la ecuación anterior (7.6) puede reescribirse mediante del término disipativo para tomar la forma:

$$m \frac{dv(t)}{dt} = - \int_0^t dt' \eta(t-t')v(t') + F_R(t) + K(x) \quad (7.7)$$

Donde, a diferencia de [157] aparece un campo externo $K(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$. Pues bien, si centramos nuestro interés en la relación entre el término disipativo y el aleatorio ($K(x) = 0$), la relación de difusión de Einstein puede ser deducida fácilmente en un caso particular [158] o de manera más elaborada desde un planteamiento más general [157]. De cualquier modo, puede escribirse

$$\frac{K_B T}{m\tilde{\eta}(0)} = D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(t)^2 \rangle}{t} \quad (7.8)$$

Y aunque no es posible encontrar una deducción formal incluyendo el término potencial $K(x)$ ⁵, debemos considerar la relación anterior una consecuencia directa del origen común entre fuerza aleatoria y viscosa [156]. Puede encontrarse una discusión más detallada en el apéndice B.

⁵Con la dificultad añadida de que introduce una variable independiente adicional (x)

7.3.2. Modelo de Kramers:

La aproximación de Kramers puede ser deducida a partir de la ecuación de Langevin (7.7), ya presentada. Dos fuerzas actúan sobre la partícula ⁶: una fuerza externa debida al campo potencial y otra irregular debida al medio donde se halla inmersa. Puede deducirse como la función de distribución de presencia $\rho(x, p, t)$ se ajusta a una ecuación de *Fokker-Planck* de la forma:

$$\frac{d\rho}{dt} = -V(x)\frac{d\rho}{dp} - \frac{p}{m}\frac{d\rho}{dx} + \eta\frac{d}{dp}\left(p\rho + mK_bT\frac{d\rho}{dp}\right). \quad (7.9)$$

Siendo p el momento, ρ la función de distribución, η la viscosidad y finalmente $V(x)$ el campo potencial en forma de uno varios pozos de potencial. Aunque la distribución de probabilidad está fundamentalmente centrada en las cercanías del mínimo de potencial, aparece una corriente de difusión consecuencia del empuje aleatorio. Y por tanto pueden obtenerse los correspondientes ratios de escape. Para facilitar el análisis, Kramers introduce dos regímenes en la dinámica de la partícula, denominados de alta y baja viscosidad. El último, de interés en lo sucesivo.

Régimen de alta viscosidad:

La dinámica de la partícula es dominada esencialmente por efecto de las fuerzas Brownianas frente al campo potencial. Nos encontraremos en el denominado límite de *Smoluchowsky* ($\eta \gg w_b$) y en este caso el ratio de escape obtenido por Kramers se escribe:

$$r \cong \frac{2\pi w w'}{\eta} e^{-E/K_bT} \quad (7.10)$$

Siendo w y w' las frecuencias características en las regiones de mínimo y escape del potencial, E_a la energía de activación, T la temperatura y η la viscosidad anterior.

Régimen de baja viscosidad:

Las fuerzas Brownianas sólo introducen pequeñas variaciones de energía sobre la oscilación de la partícula ($w_b \gg \eta$), resultando en un cambio energético gradual

⁶Kramers considera el término de viscosidad que aparece en Langevin el efecto a primer orden de la fuerza aleatoria, coherente con el origen físico de dicho término. Entonces dicha ecuación de Langevin podría escribirse de la forma $\dot{p} = V(x) + F_R(t)$

del sistema. Pequeño pero suficiente para resultar en una frecuencia de escape. Siguiendo a Kramers [143] éste se escribe:

$$r \cong \eta \frac{E}{K_b T} e^{-E/K_b T} \quad (7.11)$$

Y resulta interesante notar como la viscosidad, inversamente proporcional al ratio en el régimen de alta viscosidad, pasa a ser directamente proporcional a éste en el límite de baja viscosidad. Será esta la expresión sobre la que nos apoyemos en lo sucesivo.

7.4. Método computacional.

La muestra computacional usada (3x3x3 celdas unidad, 216 átomos de Carbono y 1 átomo de Hidrógeno) permite la migración local del Hidrógeno, tiempos de simulación relativamente largos (entre 4 y 8 nanosegundos) y una buena estadística de saltos (entre 20000 y 40000), variable con la temperatura de la muestra. Un Hidrógeno intersticial es introducido aleatoriamente y relajado hasta alcanzar el sitio BC. Una vez lograda la estabilización inicial de la muestra y aplicada la temperatura correspondiente, comienza la etapa de producción. Todas las simulaciones se han calculado gracias al paquete LAMMPS y el potencial AIREBO, desarrollo natural de la última versión del REBO [113], con dos términos de largo alcance (*Lennard-Jones* y Torsional), seleccionados pero de efecto limitado.

Las simulaciones implementaron la colectividad NVE, pasos de tiempo estándar de valor $dt = 1 \text{ fseg}$ y tiempos totales de simulación variables (entre 4 y 8 nanosegundos), dependiendo del caso, pues se buscaba acumular aproximadamente un número de saltos equivalente. El rango completo de temperaturas simuladas fue: 25, 50, 100, 200, 300, 400, 475, 550, 700 y 1200 Kelvins. Aunque en algunos casos para la preparación de las figuras se recurre únicamente a las más representativas. La precesión del Hidrógeno se analizó a partir de los parámetros geométricos de los sitios equivalentes (posición y radio de los seis sitios simétricamente equivalentes), obtenidos de la observación de las simulaciones. Las funciones de distribución de presencia pueden calcularse a partir de la dinámica del Hidrógeno; un recuento exhaustivo de escapes, capturas y tiempos de residencia permiten obtener los ratios correspondientes y las curvas de distribución de tiempos de residencia. Se observa una correspondencia aproximada entre frecuencias promedio y medias de distribución.

7.5. Resultados y discusión.

7.5.1. Funciones de densidad de presencia:

Han sido obtenidas a partir de la simple compilación y análisis de la trayectoria que describe el Hidrógeno, evolucionando mediante sucesivos escapes y capturas entre los seis sitios simétricamente equivalentes. Dichos resultados pueden observarse en la figura 7.2, en este caso la densidad de presencia para cuatro temperaturas representativas: 50K - 300K - 700K - 1200K. En ellas aparece una clara activación térmica desde el rango de temperaturas bajas, 50K, donde el Hidrógeno encuentra grandes dificultades para migrar, hasta el de temperaturas altas, 1200K, con una dinámica de *precesión* bien definida.

Dicha densidad de presencia, o mejor dicho su geometría, también manifiesta la activación. El Hidrógeno apenas migra a temperaturas bajas (25K - 50K), y su evolución describe con precisión la geometría de los sitios donde queda atrapado. Se observa además una marcada componente radial. Al aumentar la temperatura el Hidrógeno gana energía, logra escapes más frecuentes y describe trayectorias más abiertas descritas sobre los seis sitios disponibles. Las trayectorias se distorsionan, se ensanchan y aparece una componente angular en la geometría que, alcanzada la temperatura más alta simulada (1200K), describe un hexágono que enlaza sitios y pone de manifiesto los frecuentes escapes y capturas. Dichas densidades deberían corresponder con sus equivalentes extraídas del modelo de Kramers y las magnitudes que de él pueden obtenerse. A continuación y con intención de cuantificar de manera adecuada dicho fenómeno, obtenemos los ratios de escape y las curvas de tiempo de residencia, en ambos caso para todo el intervalo térmico simulado.

7.5.2. Activación del escape térmico:

El estudio de la migración local entre sitios permite analizar nuevas magnitudes, en particular los ratios (o frecuencias) de escape y las denominadas funciones de distribución de tiempo de residencia, que veremos más adelante. El valor medio de dichas distribuciones corresponde aproximadamente con los ratios medios de escape obtenidos por recuento. Dichos ratios frente a la temperatura de simulación, se muestran en la figura (7.3); en ella, también puede observarse el proceso de activación térmica, que empieza incluso a temperaturas tan bajas como las aquí simuladas y resulta en la serie de escapes y capturas del Hidrógeno en su dinámica de *precesión* sobre los seis sitios simétricamente equivalentes. Fenómeno

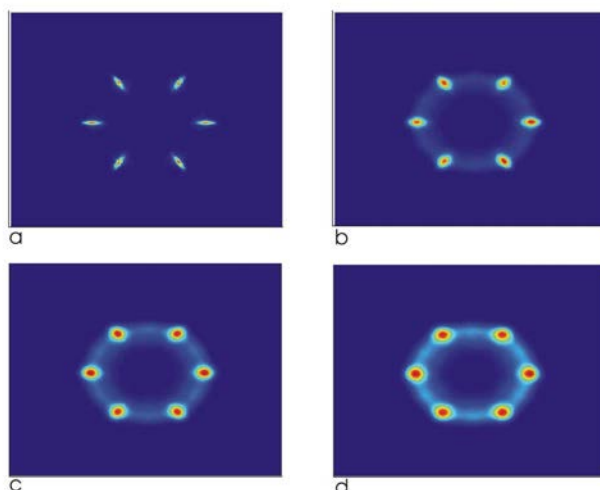


Figura 7.2: Función de distribución de densidad de presencia, para cuatro temperaturas representativas del intervalo simulado (50K (a) - 300K (b) - 700K (c) - 1200K (d)) respectivamente.

no observado previamente, al menos en Diamante.

Es habitual en estos casos recurrir a una representación de Arrhenius ⁷ (figura (7.3)) para obtener la energía de activación que rige el proceso, los datos usados para dicho grafo se presentan en la tabla 7.1. Dicho gráfico, sin embargo, muestra el carácter anómalo de dicha activación, que se desvía, especialmente a altas temperaturas, del comportamiento lineal esperado. Y por tanto no se ajusta con precisión a la denominada activación de Arrhenius y sería incorrecto recurrir a un ajuste lineal simple y a una única energía que modele el proceso. Quizá sea útil recurrir a dos energías de activación, actuando independientes sobre los regímenes de bajas y altas temperaturas respectivamente. Sin embargo, asumir esta relación equivale a suponer cierta distorsión local sobre el medio, capaz de modificar el potencial y por tanto la barrera energética a superar, sin razones a-priori que lo justifiquen. Dicho ajuste doble y sus resultados se presentan en la figura (7.3). De un modo diferente y sobre la base de otros trabajos previos [159], recurrimos tanto al teorema de fluctuación disipación como al modelo de escape de Kramers para buscar una interpretación más completa y coherente del fenómeno.

La viscosidad, a partir del modelo de fluctuación-disipación puede escribirse (ecuación B.9) como:

⁷Supone un proceso de activación dado por la regla exponencial $D = D_0 e^{-\frac{E_a}{K_b T}}$, que resulta útil expresar en notación logarítmica $\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{K_b T}$, y representar logaritmo frente a inverso de la temperatura ($\frac{1}{T}$) para obtener fácilmente (mediante un ajuste lineal) la energía de activación (E_a) que domina el proceso.

Temperatura	Tiempo medio residencia
K	f_{seg}
25	1400
50	443.36
100	224.07
200	154.41
300	134.72
400	125.08
475	120.91
550	114.7
700	107.57
1200	90.52

Tabla 7.1:
Datos de temperatura y tiempo medio de residencia.

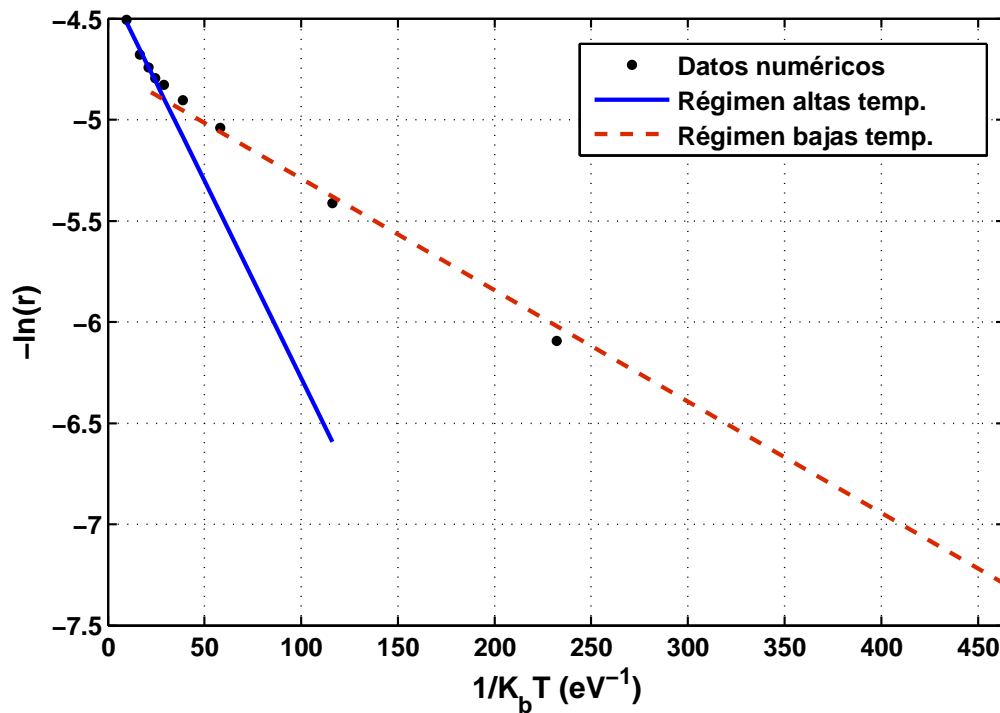


Figura 7.3: Representación de Arrhenius del ratio de escape y doble ajuste lineal a los datos numéricos, en concreto para las regiones de temperatura baja y alta respectivamente. Los resultados del ajuste son los que siguen: $y = \frac{-0,0195}{K_b T} - 4,3299$ para la región de alta temperatura y $y = \frac{-0,0055}{K_b T} - 4,7426$ para la de baja. Dichos resultados corresponden con $E_a = 0,0195$ eV y $E_a = 0,0055$ eV como energías de activación en cada caso.

$$\tilde{\eta}(0) = \frac{6(K_B T)}{m} \frac{1}{\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle}{t}} \quad (7.12)$$

Tomando un tiempo ($t = 10^6$ fseg) común para todas las simulaciones realizadas y una distancia promedio entre sitios equivalentes de $d = 0,65 \text{ \AA}$ en aproximación unidimensional, para los N escapes correspondientes realizados; podemos estimar el límite donde aparece el desplazamiento cuadrático medio para cada temperatura como:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle}{t} \sim \frac{(N \cdot d)^2}{t}$$

A partir de estos datos se obtiene la viscosidad. Los resultados aparecen en la figura (7.4). La dependencia funcional de viscosidad y temperatura, consecuencia del comportamiento anómalo descrito, demuestra que una deducción grosera de las energías de activación en el límite de Arrhenius es incorrecta. Una alternativa es recurrir, a partir de los valores de viscosidad estimados, a la descripción del escape dada por Kramers. Fundamentada a partir del formalismo de Langevin.

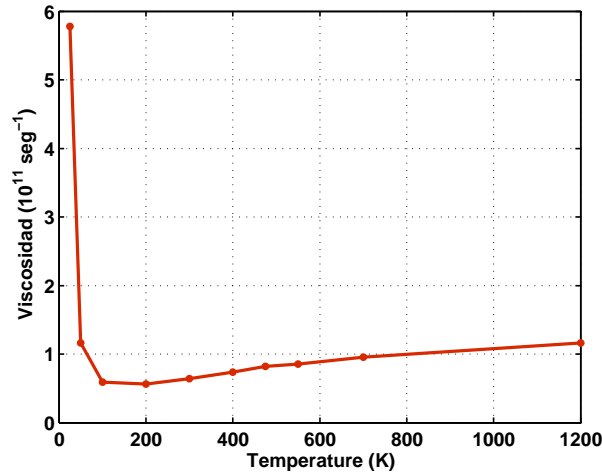


Figura 7.4: Valores estimados de viscosidad, en función de la temperatura.

En su descripción, Kramers detalla la física implicada en el proceso de escape y captura, y obtiene las correspondientes frecuencias que, en el límite adecuado reproducen la expresión de Arrhenius. Así, a partir de la dependencia funcional entre viscosidad (en el orden de $\eta \sim 10^{11} \text{ seg}^{-1}$), temperatura y evaluando la frecuencia característica de los sitios BC basándose en sus propiedades vibracionales, discutidas en la sección anterior (6.5.2), con w en torno a $\sim 10^{14} \text{ seg}^{-1}$; se observa como nos encontramos por tanto en el régimen de viscosidad baja ($w \gg \eta$), y por

tanto la frecuencia de escape se aproxima como:

$$r \sim \eta \frac{E_a}{K_b T} e^{\frac{-E_a}{K_b T}} \quad (7.13)$$

Expresión que podemos reescribir para encontrar la razón adimensional:

$$\frac{r}{\eta} \sim C \frac{E_a}{K_b T} e^{\frac{-E_a}{K_b T}} \quad (7.14)$$

Donde introducimos una constante (C) de proporcionalidad arbitraria. Observamos un término exponencial $e^{\frac{-E_a}{K_b T}}$, y uno algebraico $C \frac{E_a}{K_b T}$, responsables del comportamiento a baja y alta temperatura respectivamente. Utilizamos ahora las frecuencias de escape obtenidas de las simulaciones y los datos de viscosidad discutidos anteriormente para ajustar la razón anterior frente a la temperatura. Los resultados serán los siguientes:

$$E_a = 0,023eV \quad C = 341,85$$

Describiendo un ajuste razonable especialmente en la región de temperaturas bajas y cierta desviación de los datos a temperaturas altas (figura 7.5). Podemos intentar mejorar los resultados introduciendo un parámetro extra sobre el término que domina a temperaturas altas, la expresión ahora será:

$$\frac{r}{\eta} \sim C \frac{E_a}{K_b T^\alpha} e^{\frac{-E_a}{K_b T}} \quad (7.15)$$

Donde hemos introducido un exponente α sobre la temperatura, capaz de añadir flexibilidad al ajuste. Los resultados obtenidos pasan a ser los siguientes:

$$E_a = 0,012eV \quad C = 16,88 \quad \alpha = 0,45$$

Que describen un ajuste sensiblemente más preciso en la región de temperaturas altas (figura 7.5), y sugiere: a) una dependencia funcional raíz cuadrada ($\alpha = 0,48 \sim 0,5$), al menos al alcanzar temperaturas de migración elevadas y b) un factor 2 de reducción sobre la energía de activación, respecto del primer ajuste.

Y aunque intuitivamente aparente lo contrario, la expresión de Visscher [146] no resulta de aplicación en el tramo de temperaturas altas aquí presentado (no se respeta la condición $\frac{E_a}{K_b T} \gg 1$). Restaría la alternativa de introducir una expresión polinómica del tipo

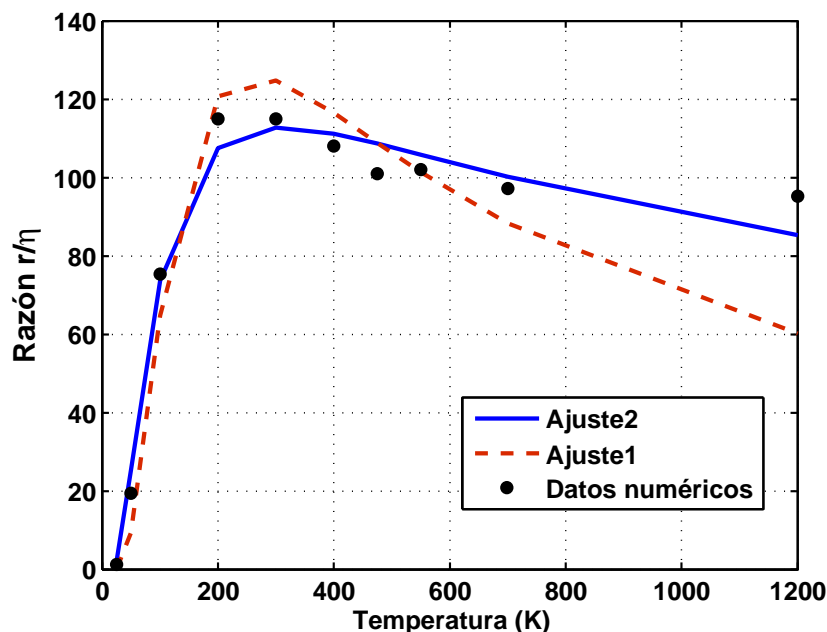


Figura 7.5: Curvas ajustadas a la razón $\frac{r}{\eta}$ frente a la temperatura. Tal y como son descritas en el texto.

$\left(c_1 \frac{E_a}{K_b T} + c_2 \left(\frac{E_a}{K_b T} \right)^2 + \dots \right)$, tal que $c_i < 0 \quad \forall \quad i \geq 2$, en lugar del término algebraico. Aunque sin contar con una justificación analítica a-priori.

Como conclusión, el modelo de fluctuación-disipación nos permite valorar cuantitativamente, a través de la viscosidad, el carácter anómalo del proceso de activación mostrado, **en el cual el Hidrógeno en posición BC fuera de eje, gira en torno a éste mediante sucesivos escapes y capturas entre los sitios equivalentes**. A partir de los datos de aquí extraídos y de las frecuencias de escape y captura que también se derivan de las simulaciones, podemos recurrir a la aproximación de Kramers, en nuestro caso en el régimen de viscosidad baja, para estimar una energía de activación y una dependencia funcional más correcta que la que podríamos haber calculado aplicando directamente las conocidas expresiones de Arrhenius que, como hemos visto nos llevarían a algunas contradicciones. Será éste el proceso de activación ya apuntado e infravalorado por autores anteriores [4]. Hemos visto como la dinámica del Hidrógeno define con precisión los seis sitios simétricamente equivalentes y una pequeña barrera energética al proceso de precesión, o migración local; que por otra parte y como hemos demostrado, podemos atribuirle cierto carácter *anómalo* o desviación de las expresiones de Arrhenius para la activación. Todo este proceso nos lleva a una descripción más completa del fenómeno. El resultado final, impreciso en alguna

medida, resulta razonable y pone de manifiesto una fenomenología *anómala*, al menos respecto del planteamiento tradicional. En todo caso obtiene resultados en el orden de magnitud esperado tanto para un proceso activado a temperaturas tan bajas como es nuestro caso como en comparación a las energías estimadas directamente de la regla de Arrhenius (figura 7.3)

7.5.3. Función de distribución de primer paso:

También conocida como distribución de tiempo de residencia, tal y como ha sido denotada anteriormente, hace referencia a la probabilidad de que suceda un evento de escape por parte del Hidrógeno, frente al tiempo transcurrido en cada sitio equivalente. Puede obtenerse a partir del recuento estadístico de la secuencia de escapes y capturas frente al tiempo de residencia, sobre los seis sitios equivalentes y para cada una de las simulaciones. No existen referencias abundantes en procesos análogos al aquí presentado, y en general sólo se encuentran en campos no coincidentes al nuestro [145]. Además de algunos estudios teóricos que analizan la magnitud y otras relacionadas [160, 151, 161]. Resulta por tanto inevitable discutir la naturaleza y propiedades de las curvas aquí presentadas. Dicha distribuciones son presentadas en la figura (7.6) para las temperaturas habituales (50K - 300K - 700K - 1200K), la media de cada distribución reproduce aproximadamente los tiempos medios de escape. Dos máximos de probabilidad aparecen bien definidos a temperaturas altas, se reducen y desplazan ligeramente a tiempos más largos según se reduce la temperatura para virtualmente disolverse a 25K (y 50K) al mismo tiempo que la cola de dicha distribución alcanza tiempos más largos.

La dependencia con la temperatura de dicha función de distribución puede dar idea acerca del mecanismo implicado en el escape. En primer lugar, la diferente dinámica que los máximos describen sugiere dos procesos de escape independientes. Da la impresión de que la reducción, según lo hace la temperatura, del primer máximo se traslada a la cola final del segundo. A tiempos cortos y especialmente a temperaturas altas, el Hidrógeno puede tener suficiente energía, o por tanto probabilidad, para abandonar el pozo a tiempos cortos. En una dinámica de escape que tentativamente denominaremos balística. A tiempos más largos, la curva de probabilidad de escape parece describir un proceso secundario, más suave y describiendo finalmente una cola larga, característica de procesos con origen probabilístico, que consideraremos como el segundo mecanismo implicado. Su importancia relativa aumenta según la temperatura se reduce, sin lograr reemplazar en términos absolutos al mecanismo balístico.

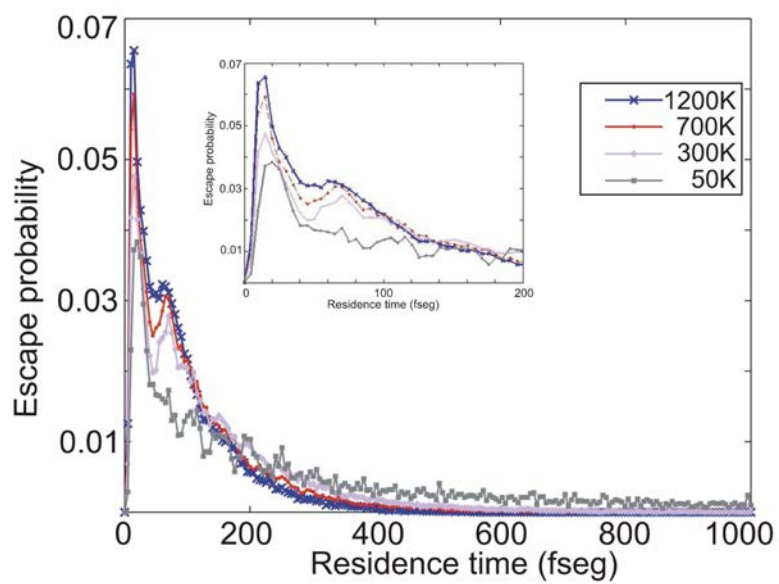


Figura 7.6: Función de distribución de tiempos de residencia frente a la temperatura. El añadido muestra el detalle para los primeros instantes, más relevantes.

Parte III

Daño por radiación en Diamante.

Capítulo 8

Cálculo de la energía umbral de desplazamiento.

8.1. Introducción.

La capacidad para tolerar, sin degradación, altos niveles de radiación especialmente neutrónica, es una de las cualidades críticas en los materiales de aplicación en Fusión. Algunos parámetros simples caracterizan éste fenómeno, entre otros la denominada energía umbral de desplazamiento. En su versión más simple, esta magnitud cuantifica la energía necesaria para desplazar, de su equilibrio, un átomo de red generando un par de Frenkel. No resulta evidente reducir toda la complejidad física inherente al desplazamiento de un átomo de red a una definición conceptualmente tan simple. Esto es origen de dificultades y, sin embargo, en ello reside su relevancia hasta el punto de que dicha energía mínima de desplazamiento es un parámetro fundamental en algunos de los modelos de daño por radiación más ampliamente utilizados. Nos referimos al modelo de Norgett-Robinson-Torrens (NRT) [162] o al de colisiones binarias, en la base de códigos numéricos como SRIM [118].

Dicha definición para la energía de desplazamiento, en adelante E_d , puede considerarse una aproximación fundamentada en la observación experimental; la realidad es sin embargo más compleja. Algunos factores adicionales deben ser considerados, siguiendo a Malerba [10], en primer lugar el carácter poliatómico de muchos materiales implica dificultades obvias en la cuantificación de dicha energía, ya que debemos considerar el desplazamiento de cada una de sus especies. En segundo lugar la orientación juega un papel importante, especialmente en materiales cristalinos y E_d debería ser evaluada bien en las direcciones cristalográficamente más significativas o de una manera angularmente resuelta, y quizá

proceder a un posterior promediado. Finalmente la naturaleza estadística de dicha magnitud también debe ser considerada, así, siempre encontraremos cierto intervalo de energías, denominado de incertidumbre [10] donde es necesario recurrir a una descripción probabilística de los desplazamientos, circunstancia que complica la definición del concepto. Para energías muy bajas, dicha probabilidad no supera su equivalente debida a fluctuación térmica. Sólo para energías intermedias los desplazamientos empiezan a ser cada vez más probables hasta terminar aproximándose asintóticamente a uno al alcanzar las que consideraremos energías elevadas. Dicho intervalo condiciona la definición de la **Energía Mínima, o umbral, de Desplazamiento** y como veremos, fuerza el uso de un análisis estadístico para su obtención numérica. Al menos si queremos hacerlo de manera coherente.

La práctica también impone sus propias limitaciones; esto es aplicable tanto a las técnicas experimentales como a las numéricas. Respecto de las primeras, todas ellas recurren a irradiar muestras con electrones o iones, a la posterior observación y a un modelo que les permita extrapolar la Energía Mínima de Desplazamiento. Dicha observación acarrea dificultades, si es directa parece claro que no es sencillo discriminar defectos estrictamente puntuales, si es indirecta se recurre a magnitudes como la resistividad o el hinchamiento cuya posterior simplificación ya implica fuertes dificultades. Por último la extrapolación casi siempre recurre a la aproximación de colisiones binarias o modelos análogos, o bien se basa en consideraciones simples. Todo esto lo veremos en detalle en relación al Diamante. La Dinámica Molecular es la técnica numérica idónea para el cálculo de estas magnitudes. En sus diferentes variantes, el potencial interatómico puede derivar de primeros principios o consideraciones clásicas, como el caso que nos ocupa. Podría razonarse que las aproximaciones de primeros principios siempre resultan superiores en estos casos, sin embargo ciertos aspectos permiten poner este punto en duda. Siguiendo a Malerba [10] tenemos que: 1) Las técnicas de primeros principios no son capaces de tratar adecuadamente la región de fuerte repulsión entre átomos, 2) debido a las pequeñas celdas simuladas, tendrán dificultades para evaluar desplazamientos donde los rangos excedan el entorno más próximo al sitio del átomo desplazado y, 3) debido a su elevado coste computacional intrínseco difícilmente logran una estadística como pueden hacerlo las aproximaciones clásicas. Éstas, debidamente parametrizadas para modelar el corto alcance permiten efectivamente evaluaciones rápidas, bastante precisas y estadísticamente más completas de la energía de desplazamiento y son, de hecho la aproximación numérica más ampliamente utilizada en este tipo de cálculos. Su versatilidad

excede la mera obtención de dichas energías pues, entre otras cosas, permiten realizar cálculos precisos en las direcciones deseadas o de manera angularmente resuelta y alcanzar una descripción atomística de los desplazamientos, logrando extraer por tanto información valiosa difícilmente accesible experimentalmente por ejemplo.

8.2. Revisión de los resultados previos en Diamante.

Numerosos trabajos tanto experimentales como numéricos y en materiales diversos, estiman la energía mínima de desplazamiento. Una revisión de los más relevantes en relación al Diamante permite contextualizar nuestras propias aportaciones:

8.2.1. Experimentales.

- **Clark et al 1961 [163]:** recurre a la irradiación de muestras de Diamante natural tipo IIa con electrones energéticos (0.3 - 2.0 MeV) y dosis de $1,25 \frac{e^-}{s \cdot cm^2}$. La propia degradación de resistividad consecuente se puede escribir en términos del ratio de generación de defectos; y éste, a su vez descrito por [163] como:

$$N_d = N_a \cdot N_i \int_{E_t}^{E_i} \sigma_p(E) \frac{dE}{f^n(E)} \quad (8.1)$$

Con N_a la densidad de átomos de Carbono, N_i , la dosis incidente ($\frac{e^-}{cm^2}$), E_i la energía de los electrones y E_t la energía electrónica correspondiente a E_d , la de desplazamiento atómica. Y en cuanto a las funciones $\sigma_p(E)$ será la sección eficaz de producción de desplazamientos y $f^n(E)$ se relaciona con pérdidas energéticas en el haz de electrones incidente. ($\frac{1}{f^n(E)} = 0,17E_i^{0,4}$). Todas ellas detalladas en la referencia. Resultados experimentales y modelo teórico se ajustan con precisión para una **Energía mínima de desplazamiento de $E_d = 80eV$** . Como veremos, un valor aparentemente elevado.

- **Prins et al 1986 [58]:** recurriendo en este caso a irradiación con iones (170 KeV) y dosis de $5 \cdot 10^{16} \frac{ion}{cm^2}$ en Diamante natural tipo IIa. Observa el hinchamiento y amorfización de los puntos implantados, consecuencia directa, siguiendo al autor, de la aparición de vacantes, de manera similar al

modelo presentado en la sección 3.2.1.2. Energía por ion y número medio de desplazamientos son correlados mediante colisiones binarias (código TRIM) para deducir una **Energía de Desplazamiento de valor** $E_d = 55eV$.

- **Koike et al 1992 [164]:** trabajo posterior pero complementario al de Clark [163], se irradian muestras naturales tipo IIa de Diamante mediante electrones entre 140 - 220 KeV y dosis $1,0 - 3,0 \cdot 10^{19} \frac{e^-}{s \cdot cm^2}$ y en direcciones cristalográficas precisas [100] [111] [110]. La observación directa mediante microscopía de campo oscuro y aplicando una relación simple entre energías electrónicas (E) y sus correspondientes atómicas (T_m) dada por:

$$T_m = \frac{2m}{M} \frac{(E + 2mc^2)E}{mc^2} \quad (8.2)$$

Con m masa del electrón, M masa atómica y c velocidad de la luz; permite concluir **Energías de Desplazamiento** $E_d = 37,5eV$ en [100], $E_d = 45,0eV$ en [111] y $E_d = 47,6eV$ en [110]. Valores notablemente inferiores a sus análogos obtenidos por Clark y cuya discrepancia, según Koike puede explicarse en base a diferencias en el montaje experimental ¹ y en el modelo ajustado ² con resultado en una sobre-estimación de dicha energía de desplazamiento.

8.2.2. Numéricos.

- **Wu et al 1994 [165]:** se trata de un trabajo estrictamente numérico con resultados interesantes. Mediante DM, potencial Tersoff y dos parametrizaciones diferentes, el autor calcula la energía mínima de desplazamiento y analiza el intercambio energético entre el átomo y su entorno. Así como la dinámica del desplazamiento. Sus resultados, a su juicio valores elevados, son los siguientes: 51 – 47 eV para $\langle 100 \rangle$, 52 – 50 eV para $\langle 110 \rangle$ y 66 – 54 eV para $\langle 111 \rangle$, aproximadamente el doble de la barrera adiabática al desplazamiento que obtiene (25,4 eV) y cuya diferencia explica en términos de las inevitables pérdidas irreversibles que sufre el átomo al desplazarse a través de la red a dichas energías. Como las velocidades son comparables a la de propagación del sonido en Diamante (12000 m/s) resultan en fuertes pérdidas en forma de vibraciones incoherentes hacia su entorno. Dicha coincidencia puede explicar las acusadas pérdidas y consecuentemente las

¹Una lámina de aluminio de $150\mu m$ no tenida en cuenta en el análisis

²No tiene en cuenta la movilidad y recombinación de intersticiales a temperatura ambiente lo cual debe reducir la tasa de defectos generados.

elevadas energías obtenidas. Puede criticarse la ausencia de ningún tipo de tratamiento estadístico de datos en el trabajo, como veremos, imprescindible en magnitudes de esta naturaleza.

- **Kalish et al 1999 [166]:** en su doble faceta experimental y numérica este trabajo analiza múltiples aspectos del daño por radiación en Diamante: amorfización, defectos puntuales y energía mínima de desplazamiento entre otros, e irán sucesivamente apareciendo en diferentes apartados. Respecto de la energía de desplazamiento, mediante DM y potencial Tersoff, obtiene valores *fuera de eje* de 52 eV y valores *en eje* de 60 eV < 100 >, < 110 > y de 45 eV en < 111 >, también una barrera adiabática muy similar a Wu [165] (~ 25 eV), todo ello sin describir ninguna estadística en sus cálculos. Serán valores razonables y próximos a los anteriores, trabajo con el que comparte técnica (DM) y potencial (Tersoff).

Siendo esta la bibliografía más relevante en el caso particular del Diamante, resultados y análisis merecen ser comentados en algunos aspectos, a saber,

1. ninguno de los autores discute o tiene en cuenta la complejidad inherente y el carácter probabilístico de la Energía de Desplazamiento (E_d), esto lleva a suponer, en general, que se evalúa bien la energía inferior de desplazamiento, es decir, la región inferior del intervalo de incertidumbre en energías discutido, bien simplemente se obtiene un valor dentro de dicho intervalo, que por otra parte puede ser bastante amplio (20 – 30 eV). Otros autores [10, 167, 168], en otros materiales probablemente más exhaustivamente estudiados al menos en este aspecto si discuten y tienen en cuenta lo aquí mencionado.
2. en relación a los dos trabajos de carácter numérico, destaca por su ausencia toda referencia a la estadística empleada para alcanzar sus resultados, paso previo obligatorio en la obtención de magnitudes de estas características y que si hacen, aunque de manera incompleta, los autores anteriores [10, 167, 168]
3. y también respecto de los trabajos numéricos, por ser análogos al aquí presentado. Se observa como ambos obtienen sus resultados mediante DM y el potencial paradigmático de materiales covalentes (Tersoff); cuya versión especializada en su segunda generación se encarna en forma de potencial AIREBO ya discutido. Parece pues razonable extender estos estudios y tratar de arrojar algo de luz sobre la magnitud y su obtención en Diamante.

8.3. Naturaleza estadística de la magnitud.

Una revisión de los trabajos previos, no únicamente en Diamante sino también en otros materiales, muestra la naturaleza estadística de la Energía Mínima de Desplazamiento. Tal y como numerosos autores señalan aún sin estar absolutamente claro el mecanismo físico subyacente. Esta circunstancia origina el uso de diferentes definiciones de la magnitud, dependiendo fundamentalmente de los condicionantes experimentales y numéricos o bien del punto de vista particular del estudio tenido en cuenta. No está de más, por tanto, revisar brevemente las diferentes alternativas y acabar concluyendo con un análisis que justifique la estrategia finalmente adoptada.

Empezando por el Diamante y atendiendo a un orden estrictamente cronológico, observamos como los dos trabajos ya discutidos, Wu et al [165] y Kalish et al [166] no hacen referencia alguna al tratamiento estadístico de los datos, lo cual no excluye totalmente algún tipo de promediado. Otros trabajos más recientes si analizan en detalle estas características, Malerba et al [10], en este caso en SiC, recurre a la definición de una banda de incertidumbre por cada dirección cristalina considerada, también hace un tratamiento estadístico para cada energía y dirección simuladas, éste sin embargo es pobre y sólo tres eventos en el mismo sentido son considerados suficientes. Mota et al [15, 168] calcula la probabilidad de desplazamiento en términos de la energía del átomo proyectil, menciona 24 eventos por energía y orientación. Debido a que trabaja con Sílice amorfa, las direcciones cristalinas no están bien definidas y orienta los desplazamientos aleatoriamente. Finalmente Norlund et al [167], en este caso en Hierro, se inclina por obtener una energía mínima de desplazamiento angularmente resuelta, en su razonamiento aborda la problemática estadística de la magnitud pero prefiere recurrir a la Energía Inferior de Desplazamiento ³ tal y como la define Malerba [169] y obtener con ella una superficie energética angularmente resuelta que, en esencia, también resulta en otra forma de promediado (espacial), en concreto si finalmente queremos recomendar un único valor para su uso en otros modelos. La ausencia de una estadística coherente por cada energía y orientación en cierto modo infra-estima dichos desplazamientos a pesar de que su estudio comprenda algunos millones de eventos simulados.

Cada una de estas diferentes aproximaciones, en cierto sentido produce diferentes resultados o al menos, afectados por la inevitable fluctuación estadística, carecen de la precisión mínima que sería razonable. Debemos analizar este he-

³Energía para la cual se empiezan a observar desplazamientos aunque con muy poca probabilidad.

cho un poco más en detalle. Si admitimos la naturaleza probabilística de cada evento de desplazamiento en una muestra material ⁴ aparece la necesidad de un tratamiento estadístico de los datos. De este modo si suponemos N eventos de desplazamiento independientes para cada energía y dirección cristalográfica concreta, la probabilidad de escape p_N en dichas condiciones vendrá dada por el cociente:

$$p_N = \frac{n_d}{N} \quad (8.3)$$

Siendo n_d el número de desplazamientos efectivos observados para los N eventos simulados. Su incertidumbre, a la postre el error asumido, vendrá dada por el intervalo de confianza (habitualmente se toma en torno al 95 %) correspondiente a nuestro cálculo numérico. Dicho intervalo puede ser calculado si analizamos el árbol de eventos asociado a este tipo de magnitudes probabilísticas (figura 8.1). Vendrá descrito por la distribución de probabilidad binomial dada por:

$$\theta_N^i = \binom{N}{i} (p_{th})^{N-i} (1 - p_{th})^i \quad (i = 0, 1, 2, \dots, N) \quad (8.4)$$

Siendo i la posición discreta de cada posible resultado, p_{th} la probabilidad de desplazamiento y $(1 - p_{th})$ su opuesta, dada una energía y dirección cristalográfica. A partir de la distribución binomial presentada obtenemos las ocurrencias estadísticas θ_N^i para valores discretos de probabilidad de escape dados por:

$$p_N^i = \frac{N - i}{N} \quad (i = 0, 1, 2, \dots, N) \quad (8.5)$$

Con la ayuda de estas expresiones podemos alcanzar cualquier número de eventos, su distribución define el denominado intervalo de confianza (95 %) de obtener un determinado resultado numérico (probabilidad de desplazamiento). Según el número de eventos aumenta, se reduce la distribución y por tanto el intervalo de confianza, alcanzando finalmente valores razonables. 25 eventos de desplazamiento tienen un 40 % de incertidumbre (con un 95 % de confianza). Ésta se reduce según los eventos aumentan y sólo por encima de los 100 eventos se alcanzan valores razonables. Nosotros finalmente hemos calculado 150 eventos para cada energía y dirección cristalográfica. Es un valor elevado (muy por encima de cualquier trabajo previo) e implica un esfuerzo computacional importante pero garantiza una correcta coherencia estadística. En particular y en el caso más desfavorable, asociado a una probabilidad teórica de $p_{th} = 0,5$; 150 eventos

⁴Interpretado en forma de banda de incertidumbre por Malerba [10] o como una curva de probabilidad de escape por Mota [15]

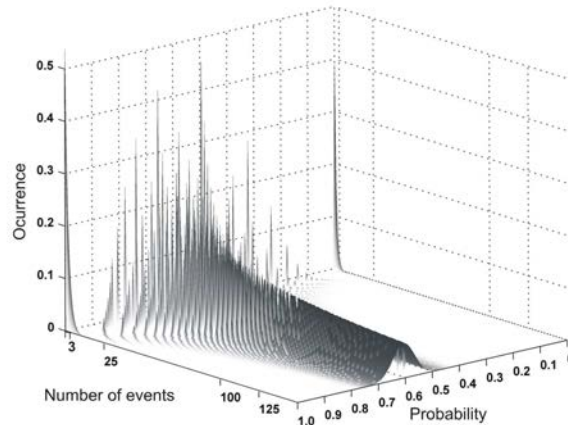


Figura 8.1: Árbol de eventos que presenta la distribución de ocurrencias de las posibles probabilidades observables frente al número de eventos simulado. Se observa como la curva va evolucionando desde una distribución ancha y discreta hacia una estrecha y *continua* centrada en la probabilidad teórica buscada p_{th} según el número de eventos simulados sucesivamente aumenta

tienen una incertidumbre aproximada del 15 % (con un 95 % de confianza).

8.4. Método computacional.

En conjunto, el total de eventos simulados se aproxima al valor de 14500, teniendo en cuenta energías, direcciones cristalográficas y la necesidad de una buena estadística. Todas ellas han sido calculadas en condiciones equivalentes y siguiendo un procedimiento bastante automatizado. Las simulaciones emplearon $8 \times 8 \times 8$ celdas unidad con un total de 4096 átomos de Carbono, y condiciones periódicas de contorno. El proyectil en todos los caso ha sido el mismo, seleccionado aproximadamente en el centro de la caja de simulación, circunstancia que nos permite automatizar enormemente el análisis y las propias simulaciones. No obstante, cada evento puede considerarse completamente independiente del resto en el sentido de que en ambos, las fluctuaciones térmicas, o en concreto la especificación de velocidades iniciales para todos los átomos de la caja, y el instante de lanzamiento del desplazamiento han sido seleccionados aleatoriamente dentro de un rango amplio y razonable de valores. De acuerdo a lo descrito los desplazamientos han sido simulados en el interior de la red de Diamante, no se ha usado reescalado de temperaturas directamente sobre los átomos implicados, sino que se ha implementado sobre las capas exteriores de la caja de simulación, capaces de absorber eficazmente el exceso de energía consecuencia del evento generado.

Las interacciones de corto alcance se han modelado mediante el potencial universal de interacción ZBL, descrito en detalle en el capítulo 5 e implementado por nosotros como una extensión de AIREBO en LAMMPS. Los términos de largo alcance de dicho potencial: Lennard-Jones y Torsional, por sus características, apenas se les supone influencia sobre el interior del Diamante y han sido deseleccionados para evitar posibles efectos colaterales indeseados, decisión en la línea de otros trabajos anteriores [116].

Todas las simulaciones empiezan mediante la denominada etapa de inicialización hasta completar unos 2,5 pseg y 10000 pasos de tiempo, momento en el cual el PKA es aproximadamente seleccionado. La etapa de producción consta de dos partes, la primera corre con un paso de simulación muy reducido $dt = 0,05$ fseg, hasta completar otros 0,5 pseg y a continuación un paso de $dt = 0,25$ fseg y duración 5 pseg (20000 interacciones). La estrategia busca muestrear detalladamente los primeros instantes del desplazamiento donde las interacciones son más intensas y *críticas* de cara al posterior eventual desplazamiento. Finalmente, debido al gran número de simulaciones y la consecuente acumulación de datos, las configuraciones finales han sido analizadas automáticamente, en base a las coordenadas y energías potenciales finales, especialmente del átomo desplazado pero también de su entorno. Cuando un desplazamiento es encontrado, configuración final, rango y energías son guardadas y analizadas. Generándose una completa estadística.

Las direcciones cristalográficas deben ser suficientemente representativas del material analizado, y con la mayor multiplicidad posible (tabla (8.2)). En nuestro caso hemos optado por 4 direcciones cristalográficas *exactas*: [100], [110], [111], $\overline{[111]}$. Que incluyen a sus equivalentes en la estructura cristalina. A continuación, para completar el estudio, hemos incluido otras 5 direcciones, en este caso aproximadamente intermedias a las anteriores. Las definimos a través de índices de Miller y considerando por parejas las direcciones *exactas* **o sus equivalentes más próximas**, para a continuación seleccionar la dirección *intermedia* correspondiente a ese par, y calcular su multiplicidad ⁵. Serán las denotadas como [210], [211], [221], $\overline{[221]}$, $\overline{[211]}$. Sus relaciones con las direcciones *exactas* vienen esquematizadas en la tabla (8.1). Se observa como de este modo queda definida una dirección *intermedia* por cada pareja de direcciones *exactas*. Finalmente hemos

⁵En el caso de las tres primeras direcciones exactas [100], [110], [111], al ser las más próximas entre sí, la elección es obvia. Sin embargo al considerar la pareja $\overline{[111]}$, [110], reemplazamos esta última por su equivalente $\overline{[110]}$. Y procedemos del mismo modo con el par $\overline{[111]}$, [100], donde reemplazamos la segunda por $\overline{[100]}$. Obteniendo las direcciones *intermedias* $\overline{[221]}$, $\overline{[211]}$ respectivamente.

	[100]	[111]	[110]	$\overline{[111]}$
[100]	—	[211]	[210]	$\overline{[211]}$
[111]	[211]	—	[221]	—
[110]	[210]	[221]	—	$\overline{[221]}$
$\overline{[111]}$	$\overline{[211]}$	—	$\overline{[221]}$	—

Tabla 8.1:

Descripción de las direcciones cristalográficas *intermedias*. Cada cruce en la tabla muestra la dirección cristalográfica *intermedia* seleccionada para cada par de direcciones *exactas*.

completado todo el rango de energías (30 - 100 eV), y 150 eventos por energía ⁶, seleccionando de manera completamente aleatoria la dirección inicial del proyectil (véase la tabla 8.1). Este caso particular lo denominaremos dirección aleatoria y la denotaremos como [AZAR].

8.5. Resultados y discusión.

8.5.1. Curvas de probabilidad de desplazamiento.

A partir del potencial ZBL-AIREBO y la acumulación estadística de cálculos de desplazamiento, podemos inmediatamente obtener las **curvas de probabilidad de desplazamiento** (figura 8.2 y figura 8.3), resueltas para cada dirección cristalográfica. Su simple análisis nos permite extraer conclusiones relevantes e introducir lo sucesivo.

Estas curvas son análogas a las presentadas por Mota [15], en nuestro caso en direcciones cristalográficas bien definidas, otros autores se inclinan por obtener una banda de incertidumbre [10] o *Energías Inferiores de Desplazamiento angularmente resueltas* [167], nunca completando una estadística que pueda considerarse satisfactoria. A nuestro juicio, teniendo en cuenta los recursos computacionales disponibles en nuestro caso, resulta más coherente renunciar a un mapa de Energías de Desplazamiento y, siguiendo un planteamiento quizá en este aspecto menos ambicioso, describir, eso sí, de manera estadísticamente robusta las direcciones cristalográficas dominantes y que permiten una estimación correcta de la Energía Mínima de Desplazamiento en su conjunto. Esencialmente la misma idea que inspiró muchos trabajos anteriores donde los recursos, con seguridad, eran menores y les impidieron completar un número elevado de simulaciones.

La convergencia estadística ha sido cuidadosamente tenida en cuenta, la figura (8.4) muestra la evolución de la probabilidad de desplazamientos estimada frente

⁶30 - 150 eV en el caso [211]

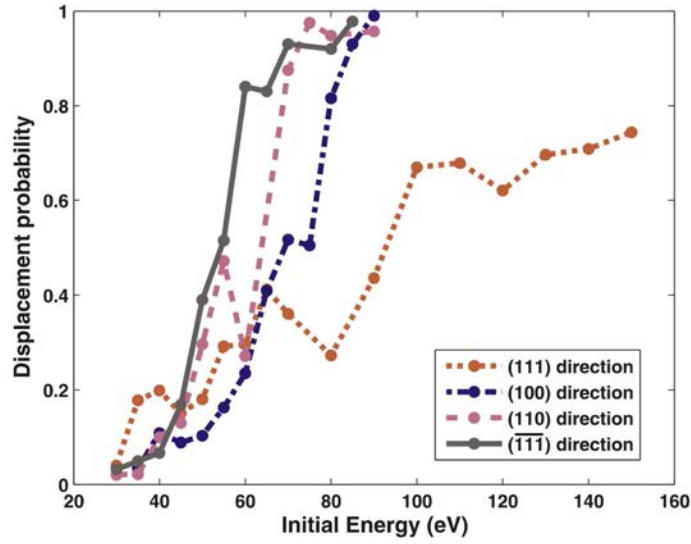


Figura 8.2: Curvas de probabilidad de desplazamiento para cuatro de las direcciones cristalográficas simuladas.

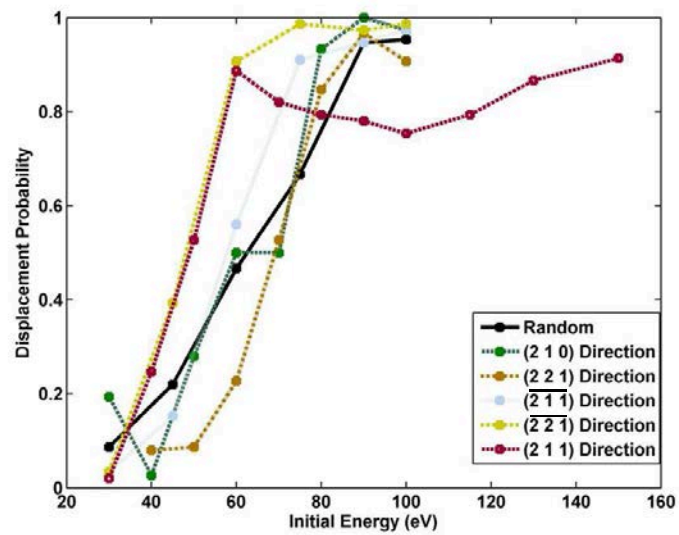


Figura 8.3: Probabilidad de desplazamiento en el caso de las direcciones cristalográficas intermedias.

al número de eventos acumulados. Se trata de un caso típico e ilustra claramente como dicha probabilidad se aproxima asintóticamente hacia su valor correcto. Según se va completando una estadística, las oscilaciones se reducen y lo hace el intervalo de incertidumbre. Dicho caso particular es suficiente para demostrar que al menos 100 eventos son necesarios para poder manejar resultados reproducibles.

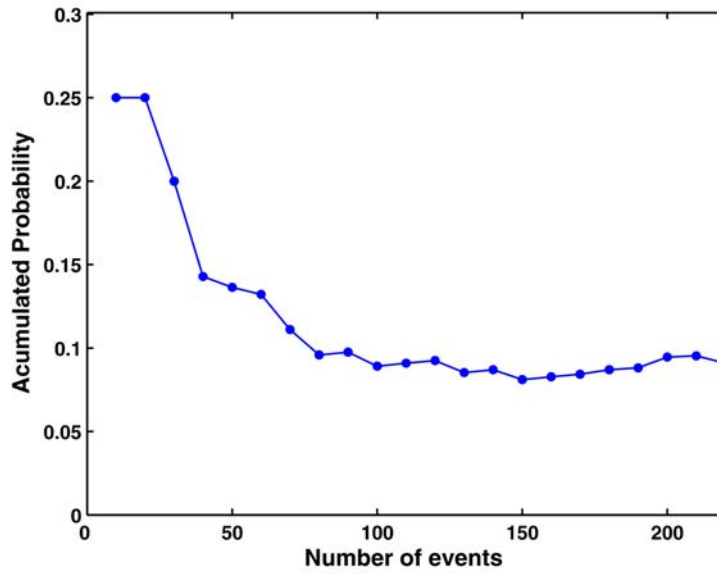


Figura 8.4: Probabilidad de desplazamiento estimada frente al número de eventos acumulados.

Volviendo a las curvas de probabilidad de desplazamiento (figura 8.2 y figura 8.3) y respecto de los *valores inferiores de energía*, se observa un buen acuerdo entre direcciones cristalográficas. Las diferencias, sin embargo, se hacen patentes según se alcanza un rango más alto de energías. Se puede hacer una primera interpretación en base a la distancia recorrida por el proyectil hasta la primera colisión directa, así, aunque no podemos afirmar que la aproximación de colisiones binarias sea completamente correcta en el rango energético que nos encontramos, los valores obtenidos en dirección $[111]$ pueden suponerse consecuencia de la colisión directa con el primer vecino ($1,54 \text{ \AA}$), lo cual hace muy difícil un desplazamiento. En la dirección opuesta $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ocurre exactamente lo contrario y observamos probabilidad de desplazamiento a energías muy inferiores, la primera colisión directa ocurre en este caso aproximadamente a $6,17 \text{ \AA}$. Las direcciones $[100]$ y $[110]$ logran resultados intermedios y más regulares, en estos casos la trayectoria de escape es interrumpida por el tercer ($3,56 \text{ \AA}$) y segundo ($2,84 \text{ \AA}$) vecino, respectivamente.

Las direcciones intermedias responden a la lógica esperada. Empezando por la denotada $[211]$ (intermedia entre $[111]$ y $[100]$), observamos como a energías bajas

describe un contundente aumento de probabilidad (con valor $\sim 0,85$ en 60 eV), seguido de un descenso hasta 100eV ($\sim 0,75$) y recuperación suave final (0,9 en 150 eV). Con una dinámica a partir de 60 eV que recuerda al caso [111], próximo a ésta, y que permite entender este comportamiento análogo. La similitud entre direcciones se repite en el caso $\overline{[221]}$ (intermedia entre $\overline{[111]}$ y [110]), respecto de $\overline{[111]}$, adyacentes entre sí y con características muy similares. Los dos casos restantes [210] y [221] serán intermedios; el primero, comprendido entre [110],[100], al igual que [110], muestra un estancamiento entre 60 y 70 eV; el segundo ($\overline{[221]}$), intermedio entre [110] ,[111], obtiene probabilidades sensiblemente bajas (respecto del resto) a energías bajas que, alcanzadas las energías medias y altas del rango, se transforman en valores acordes al resto. Finalmente cabe destacar como el caso denotado AZAR describe una curva de probabilidad monótona, suave y coherente entre el valor inferior a 30 eV ($\sim 0,1$ de probabilidad) y el superior en 100 eV (con más de 0,9 de probabilidad), que bien podría representar un caso promedio entre el amplio conjunto de direcciones calculadas.

En definitiva observamos como el conjunto de direcciones calculadas, muestran un comportamiento coherente y, si bien aparecen dos casos extremos, pueden ser interpretados en base a la distancia recorrida hasta la primera colisión directa. Se observa nítidamente el denominado intervalo de incertidumbre, en nuestro caso entre 30 y 100 eV aproximadamente y diferencias claras aunque asumibles entre direcciones.

8.5.2. Estimación de la energía mínima de desplazamiento.

Reconocida la importancia de este parámetro en muchos modelos de daño por radiación, ya se han citado algunos (SRIM, NRT). Dado el amplio intervalo de energías descrito por las curvas presentadas, que por otra parte ponen de manifiesto el carácter probabilístico de los desplazamientos, parece imprescindible adoptar de una manera o de otra, un único valor en forma de **energía mínima de desplazamiento recomendada**, útil a todos estos casos. Esta no es otra que la estrategia seguida en muchos trabajos previos, unos obtienen directamente un valor o unos pocos y otros finalmente recomiendan el más preciso. Parece pues necesario aproximar, a partir de las curvas de probabilidad de desplazamiento obtenidas, un valor aproximado para dicha energía (E_d) que modele de manera razonable dicha magnitud en Diamante.

Muchos de los valores previos aparecen situados en la parte inferior del rango

Dirección proyectil	Multiplicidad	Inferior	Media	Superior
(100)	6	30	70	90
(110)	12	30	65	90
(111)	4	30	95	150
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	4	30	55	85
(210)	24	30	65	90
(211)	4	30	50	150
(221)	6	30	70	90
($\bar{2}\bar{2}\bar{1}$)	6	30	50	80
($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$)	4	30	60	100
(AZAR)	–	30	65	100
Media aritmética		30.0	64.5	102.5
Media pesada		30.0	64.6	96.3

Tabla 8.2:
Resumen de las energías de desplazamiento estimadas (eV)

de energías descrito, entre 37,5 eV y 52 eV [164, 165, 166] o en algunos casos valores superiores (70 eV - 80 eV [163]). Dichas energías de desplazamiento, en ningún caso parecen tener un significado estadístico claro. De su descripción, puede inferirse que en general hacen referencia a **energías inferiores de desplazamiento**, es decir, aquellas donde los desplazamientos empiezan a ser posibles pero cuentan con una probabilidad muy baja. Teniendo en cuenta nuestros datos, dichas energías deberían aproximarse a 30 eV o en realidad deberían ser algo superiores para efectivamente observar desplazamientos (35 – 40 eV). Estos valores aproximan bien los de Koike et al [164], sin embargo, en dicho límite de energías inferiores las diferencias entre energías cristalográficas no son tenidas en cuenta y, por ejemplo, la dirección [111] dejaría de ser considerada la de más difícil desplazamiento para pasar a ser la primera donde es posible observarlos. Estamos por tanto desestimando todo el rango de energías, las direcciones cristalográficas y en suma obteniendo un valor inferior al necesario. Parece por tanto imprescindible recurrir a una regla de promediado que permita un valor más ajustado, encontramos dos posibilidades: 1) recurrir a un promediado aritmético y 2) recurrir a un promediado pesado por las direcciones cristalográficas. Dichas alternativas y los valores inferiores, medio y superiores para la energía de desplazamiento en las direcciones calculadas son presentados en la tabla (8.2). Dicha tabla distingue entre *direcciones exactas* y *direcciones intermedias*. El valor medio pesado, consideradas todas las direcciones excepto la denotada *AZAR*, por no estar bien definida, puede redondearse a 65 eV (64,6 eV). Curiosamente un resultado muy próximo al

que se obtiene mediante una media aritmética simple 64,5 eV ⁷. Adicionalmente, si restringimos nuestro estudio únicamente a *direcciones exactas* obtendríamos una media pesada ligeramente superior a 70 eV. Parece entonces que la introducción de direcciones intermedias corrige suavemente a la baja el valor de energía de desplazamiento. Es más, la acumulación de direcciones, multiplicidades y una estadística coherente aproximan y prácticamente hacen coincidir ambos valores medios. Dichos valores medios toman los valores cuya probabilidad está en torno al 50%, como todas las simulaciones han sido obtenidas a temperatura ambiente también en cierto modo incluyen el efecto de la temperatura ⁸, este efecto es inherente a la DM, en otros modelos (BCA) se incluye simplemente aumentando la energía de desplazamiento o considerando un volumen de recombinación. Todas estas razones sugieren el promedio pesado como la aproximación más precisa, su valor es superior a los propuestos previamente (65 eV frente a 40 – 50 eV de la mayoría de trabajos previos) pero al mismo tiempo corresponde con un valor más realista, no en vano es el resultado de un análisis estadístico coherente con la naturaleza probabilística del fenómeno, aspecto no tenido en cuenta en los trabajos anteriores. Dicho valor podría ser introducido a modo de parámetro en otros modelos. Uno de ellos sería el denominado NRT [162]. Este tipo de expresiones simples son deducidas a partir de unos pocos parámetros representativos del sistema estudiado, deben ser escogidos cuidadosamente para modelar los principales procesos físicos del sistema. Por ejemplo, el valor de E_d tiene una influencia esencial sobre el número de pares Frenkel producidos, que en dicho modelos pueden obtenerse de la ecuación:

$$\nu_{NRT} = 0,8E_k/2E_d \quad (8.6)$$

Donde E_k es la energía de daño (igual a la energía del proyectil si las pérdidas electrónicas no son consideradas). Dicha expresión permite evaluar el número de desplazamientos causados por un proyectil energético (una cascada de desplazamientos), otros trabajos, como hemos visto, recomiendan valores inferiores al nuestro, una alternativa sería evaluarlos a través de expresiones de este tipo y compararlos con estudios de cascadas. Volveremos sobre este particular en el capítulo siguiente, sin embargo, prácticamente no existen trabajos de este tipo en Diamante.

⁷donde si hemos incluido la dirección denotada *AZAR*, al no presentar las dificultades anteriores.

⁸Pues a temperaturas medias y altas aparece la recombinación rápida, con resultado en una reducción en el número de pares de Frenkel.

8.5.3. Análisis de los desplazamientos.

El resultado principal del cálculo serán las mencionadas curvas de probabilidad de desplazamiento y posterior estimación de un valor de energía (E_d) bien definido. Dichos datos pueden extraerse del simple recuento de casos favorables y desfavorables para cada dirección y energía. Un análisis detallado de los datos numéricos, sin embargo, permite extraer mucha más información relevante y arrojar un poco más de luz en la dinámica de los desplazamientos y estados de daño primario generados. Quizá deberíamos comenzar precisando un poco la dinámica que esperamos encontrarnos. Efectivamente los eventos de desplazamiento simulados no se ajustan exactamente al denominado Modelo de Colisiones Binarias (*Binary Collision Approximation (BCA)*). Dos aspectos merecen ser destacados:

1. **El rango de energías empleado:** estrictamente hablando por debajo del habitual en BCA, en ocasiones incapaz de generar desplazamientos o, si lo hace, apenas si desplaza un sólo átomo.
2. **Los efectos a varios cuerpos:** donde las colisiones, en el rango de energías aquí simulado, no pueden únicamente describirse mediante interacción a dos cuerpos sino que en muchos casos dos o más colisiones son virtualmente simultáneas.

Estas consideraciones invalidan en cierto modo una interpretación basada únicamente en trayectorias de desplazamiento, distancias y ángulos de colisión. La dinámica será de naturaleza más compleja y habrá interacción con todo el entorno del proyectil, hacia el cual se cede energía en forma irreversible. Será el intercambio irreversible de energía citado entre otros por Wu et al [165]. En dicha complejidad se encuentra también el origen probabilístico de estos eventos y, como resultado inmediato tendremos una variedad de configuraciones y rangos de desplazamiento. Lo denominaremos el estado primario de daño.

Podemos ilustrar esto analizando algunos aspectos adicionales. La figura (8.5) presenta los rangos de desplazamiento frente a las energías iniciales. En general, energías de proyectil bajas corresponden a rangos cortos y viceversa; sin embargo aparecen diferencias entre direcciones a ser estudiadas; para ello hemos clasificado rangos en cortos ($< 0,8 \text{ \AA}$; $< 1,5 \text{ \AA}$) medios ($< 2,5 \text{ \AA}$; $< 3,5 \text{ \AA}$) y largos ($> 3,5 \text{ \AA}$), de manera coherente a las principales distancias interatómicas de la red perfecta. En general, la transición desde rangos cortos a intermedios y largos presenta importantes diferencias entre direcciones cristalográficas, a saber:

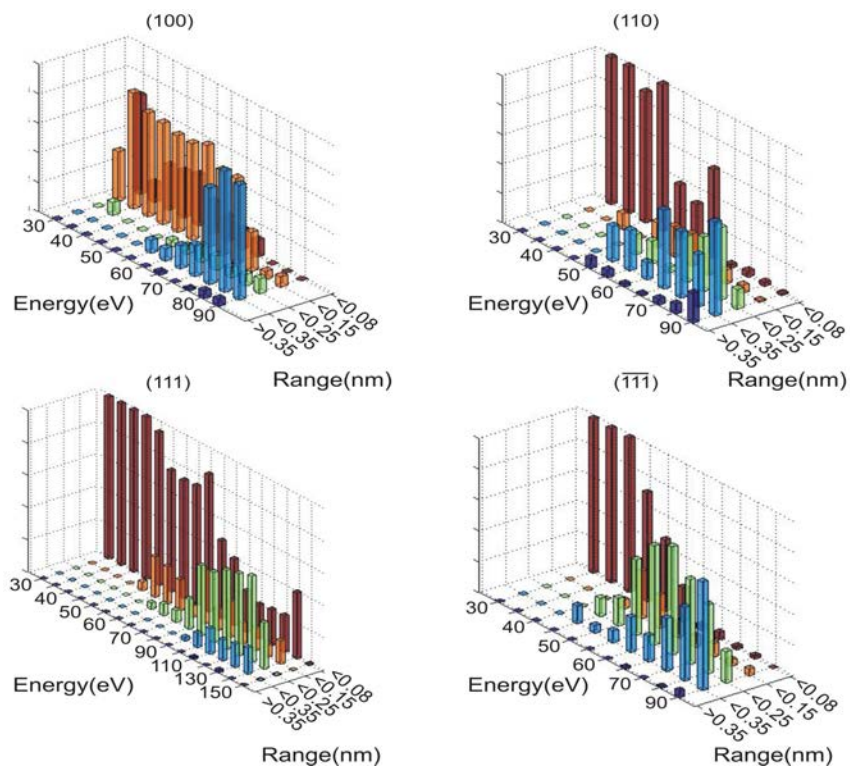


Figura 8.5: Rangos de desplazamiento (nm) frente a energía inicial del proyectil en las direcciones estudiadas $[100]$ $[110]$ $[111]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$). La magnitud rango representa la distancia recorrida, por el proyectil, desde posición inicial a final.

- [100]: donde aparece la transición entre rangos cortos y medios aproximadamente a 60 eV y finalmente se observan rangos largos a energías altas.
- [110]: con algunas diferencias, pues los rangos cortos se encuentran en el primer segmento ($< 0,8 \text{ \AA}$) y la transición aparece unos 10 eV antes (sobre los 50 eV). Finalmente los rangos largos se hacen significativos.
- [111]: caso en el cual los rangos cortos siguen dominando hasta alcanzar los 100 eV donde la transición empieza pero no acaba de completarse incluso llegados a 150 eV, última energía simulada.
- $\overline{[111]}$: enseguida empezamos a observar rangos intermedios (45 eV) que acaban por dominar los desplazamientos incluso al final del intervalo energético (85 eV).

Respecto de las direcciones intermedias (figura 8.6), señalaremos dos casos mostrando los demás un comportamiento regular:

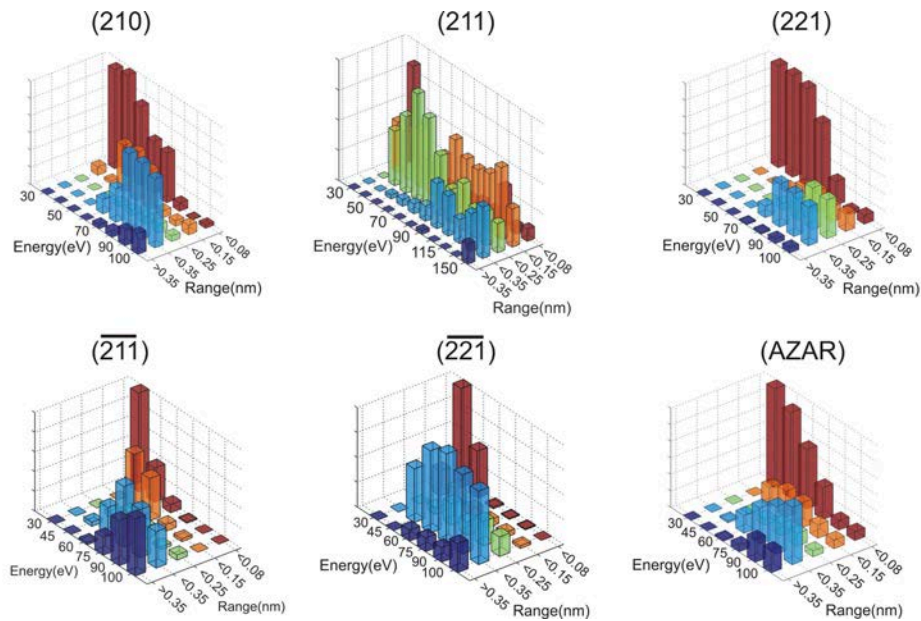


Figura 8.6: Distribuciones de energía de desplazamiento (eV), frente al rango alcanzado en las seis direcciones intermedias simuladas (210) (211) (221) $\overline{(211)}$ $\overline{(221)}$ y AZAR. Descritas en la tabla correspondiente (tabla (8.1)) para más detalles.

- [211]: a diferencia de [111], la transición hacia rangos medios es muy intensa en los primeros valores de energía, a continuación se detiene e incluso se recuperan rangos cortos que al final y alcanzadas energías por encima de 100 eV son reemplazados por rangos largos $> 0,35 \text{ nm}$. Completando una

descripción muy acorde a las curva de probabilidad de desplazamiento ya presentada (figura 8.3).

- $[2\bar{2}1]$: dirección intermedia entre $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ y $[110]$, muestra distribución de rangos similar a una de ellas, en concreto $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Se observa una transición rápida de rangos cortos a medios-largos ($< 0,35$ nm) sin llegar a dominar completamente los rangos estrictamente largos ($> 0,35$ nm)-

En suma, las características generales ya descritas por las curvas de probabilidad en cierta manera se reproducen de nuevo siendo las direcciones $[100]$ y $[110]$ más regulares y $[111]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ los casos extremos. Respecto de los proyectiles, parece claro que el efecto del incremento de energía inicial no se traduce únicamente en mayor probabilidad de desplazamiento sino también en capacidad de alcanzar rangos mayores y como veremos, de generar estados de daño de estructura más compleja, vías alternativas para disipar energía, a priori, lógicas.

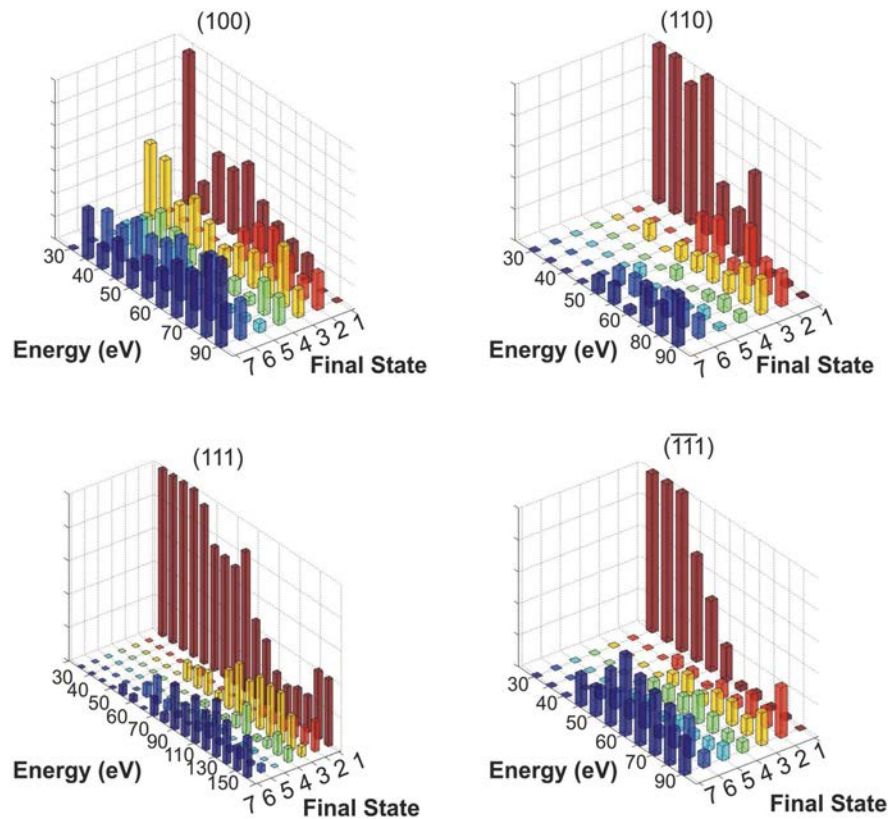


Figura 8.7: Distribución de energías de desplazamiento (eV) frente a estados de daño finales en las direcciones *exactas* (100) (110) (111) $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Los estados de daño, o estados finales aparecen descritos en la tabla(8.3).

No está de más analizar algunos aspectos adicionales de esta dinámica, para lograrlo, la figura (8.7) presenta los estados primarios de daño frente a la

energía inicial del proyectil, para cada dirección cristalográfica. Siete configuraciones diferentes han sido obtenidas y un esquema de ellas aparece en la figura (8.8). Obtenemos los principales sitios intersticiales previamente estudiados en Diamante [81] y algunas configuraciones sin identificar, clasificadas en base a sus características comunes:

1. **En Sitio:** configuración de daño en el entorno del sitio de red del proyectil, aparece una distorsión local consecuencia del evento energético registrado.
2. **Reemplazamiento:** el átomo energético desplaza de su posición de red a un vecino al tiempo que la suya es ocupada.
3. **Intersticial simple:** configuración intersticial no incluida en los casos siguientes.
4. **Intersticial BC:** describe el intersticial centrado en enlace (*Bond Centered (BC)*) observado en algunos desplazamientos.
5. **Dumbbell(100):** utilizado para describir la configuración denotada *split-interstitial* en dirección cristalográfica [100] y equivalentes.
6. **Dumbbell(110):** en este caso será la configuración *split-interstitial* en dirección [110] y equivalentes.
7. **Intersticial C:** en referencia a estructuras más complejas sin identificar con otras previamente estudiadas, en concreto con la presencia de 2 y 3 enlaces tipo sp^2 en torno al menos de un intersticial pero en una configuración incompatible con un Dumbbell o un BC. Probablemente se trate de etapas primigenias de daño extenso.

Los estados de daño, tal y como están aquí descritos aparecen resumidos en la tabla (8.3); en los gráficos se denotan en el mismo orden por claridad. En nuestra opinión, estos estados no representan necesariamente configuraciones finales estables sino estados primarios de daño o, en algunos casos, precursores de otros defectos consecuencia del desplazamiento ocurrido. En lo sucesivo nos limitaremos a describir algunas correlaciones entre configuraciones y resto de magnitudes que permitan una mejor comprensión de los desplazamientos.

La figura (8.7), muestra claramente el incremento en complejidad de las configuraciones con la energía; por ejemplo, se observa como la distorsión local (defecto tipo 1) domina todos los casos en el intervalo bajo de energía mientras el defecto 7 sólo es importante alcanzadas las energías altas. En particular, la variedad de

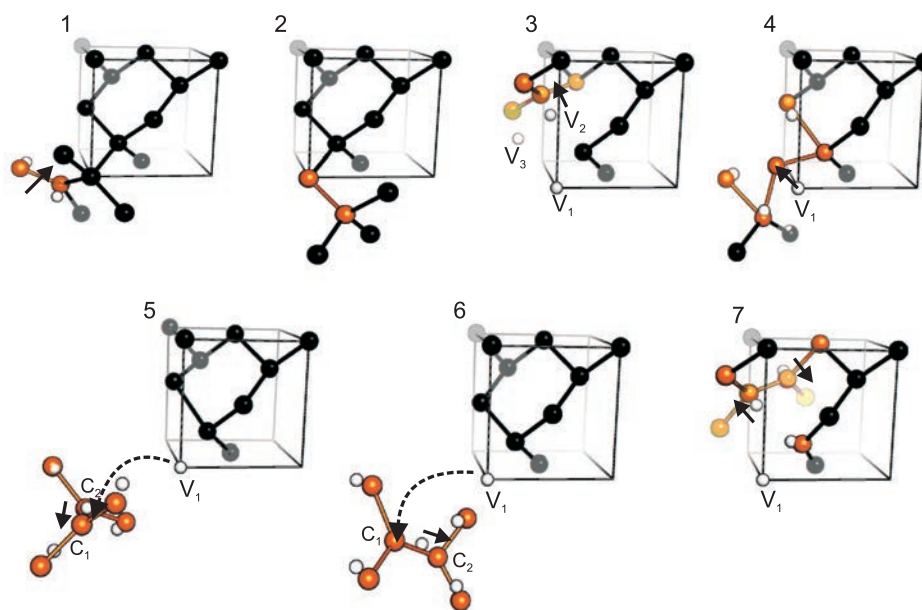


Figura 8.8: Esquema representativo de los estados de daño primario siguiendo el orden descrito en la tabla 8.3. Los átomos desplazados son presentados en naranja, sitios de red vacíos en blanco y en algunos casos los Carbonos y sitios afectados son numerados. Finalmente, con flechas se indican los principales desplazamientos.

Nº	Sitio	Descripción
1	en Sitio	Enlace roto o distorsión local en sitio.
2	Reemplazamiento	Proyectil encontrado en posición de reemplazamiento.
3	Intersticial	Configuración intersticial sin definir para el proyectil.
4	Intersticial BC	Configuración intersticial centrada en enlace.
5	Dumbbell(100)	Configuración <i>split-interstitial</i> [100]
6	Dumbbell(110)	Configuración <i>split-interstitial</i> [110]
7	Intersticial C	Intersticial complejo. Múltiples enlaces sp^2 .

Tabla 8.3:

Defectos puntuales y estados de daño observados en las simulaciones de desplazamiento.

estructuras observadas en dirección $[100]$ especialmente a energías bajas está ausente en el resto, más concretamente en la $[110]$ con una curva de probabilidad de desplazamiento similar. En estos casos los estados de daño adoptan formas menos específicas como reemplazamientos o intersticiales simples en lugar de configuraciones Dumbbell o BC. Finalmente, las configuraciones intersticiales complejas aparecen siempre y acaban dominando la región de energías altas, en todas las direcciones. Las direcciones intermedias contribuyen a completar el estudio. Su comportamiento se encuentra dentro de lo esperado (figura 8.9), como en la representación anterior y en sintonía con ella, destaca la dirección $[211]$, por la aparición de estructuras complejas (defecto 7) a energías pequeñas ($40 - 50$ eV) sin lograr reemplazar completamente el resto de configuraciones en todo el intervalo calculado (hasta 150 eV). Dichos defectos complejos también aparecen de manera sensible en direcciones $[210]$ y $\overline{[221]}$, y en general se obtienen bastantes intersticiales de tipo 3, sin definir, aunque también debe señalarse la obtención de *dumbbell*, especialmente orientados en $[100]$ y en algunos casos configuraciones intersticiales tipo BC (defecto 4).

Dichos estados de daño también se correlacionan con los rangos de desplazamiento, discutidos antes. Las figuras (8.10 y 8.11) condensan breve y claramente estos datos, se observa como los rangos cortos se relacionan con estados sencillos (intersticiales simples, distorsión local y reemplazamientos) y los rangos largos con configuraciones complejas. Los rangos cortos se corresponden a configuraciones locales, los medios generalmente muestran cierta variedad de intersticiales y finalmente se observa una clara transición hacia estados complejos al llegar a energías altas. Las diferencias cristalográficas parecen haber sido promediadas en este grafo, indicando probablemente un comportamiento genérico. Así los estados más simples aparecen con mayor frecuencia a rangos bajos y los más complejos a rangos mayores, independientemente de la dirección inicial del evento.

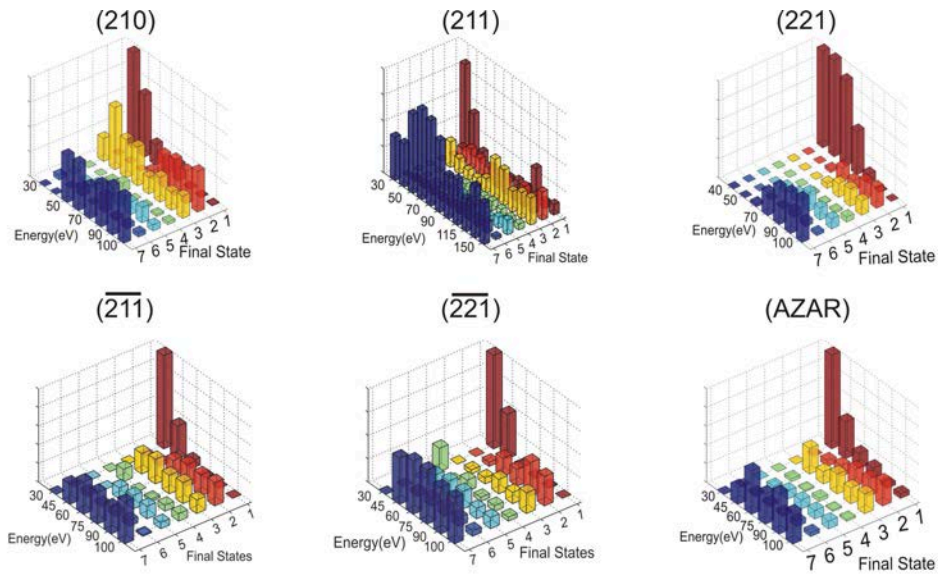


Figura 8.9: Distribuciones de energía de desplazamiento(eV), frente a los estados de daño primario simulados en las seis direcciones intermedias simuladas (210) (211) (221) $(\bar{2}11)$ $(\bar{2}21)$ y *AZAR*. Descritas en la tabla correspondiente (tabla (8.1)) para más detalles.

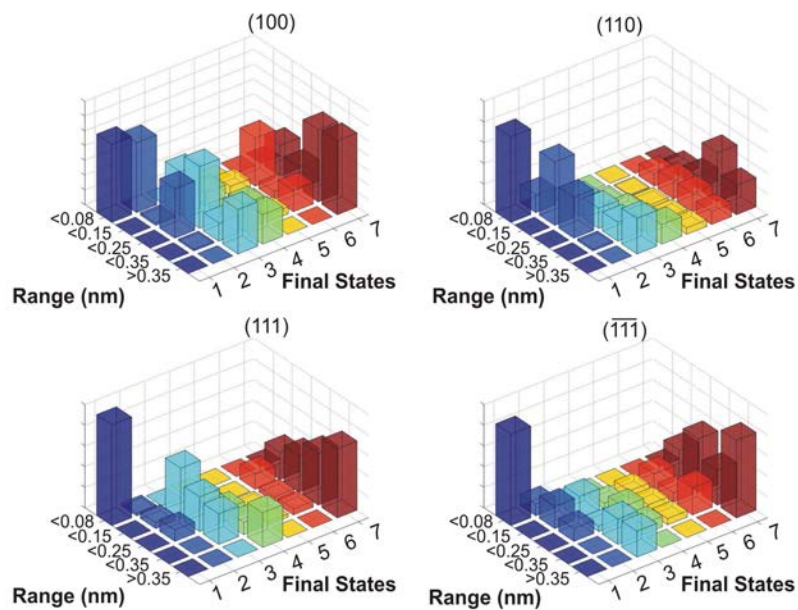


Figura 8.10: Rangos de desplazamiento (nm) frente a estados de daño observados en las direcciones estudiadas [100] [110] [111] $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Descritos en la tabla correspondiente (tabla (8.3)) para más detalles.

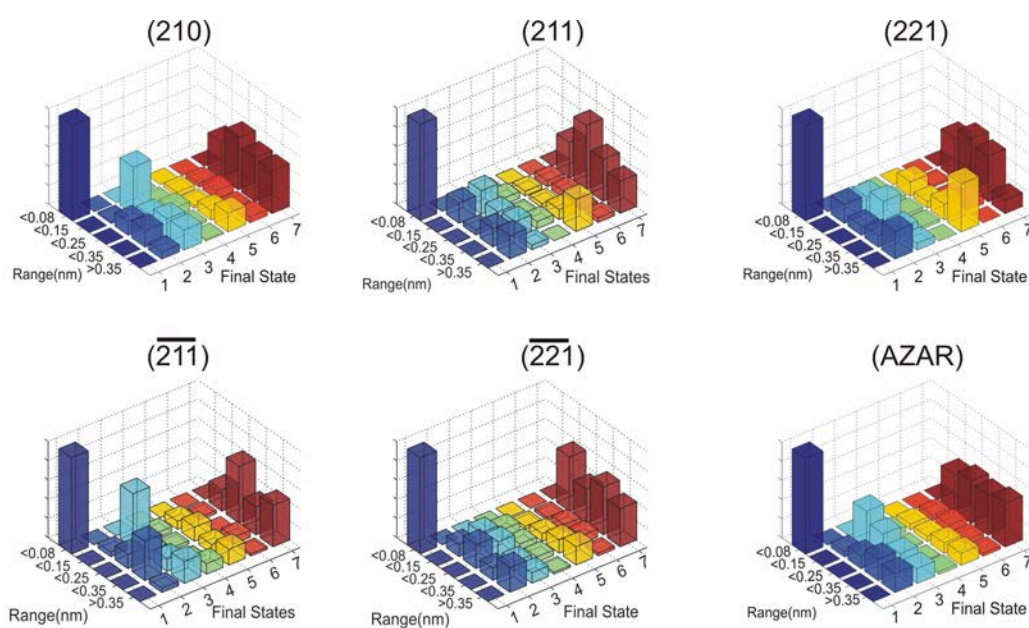


Figura 8.11: Distribuciones de rango alcanzado por el PKA (nm), frente a los estados de daño primario simulados en las seis direcciones intermedias simuladas (210) (211) (221) $\overline{(211)}$ $\overline{(221)}$ y AZAR. Descritas en la tabla correspondiente (tabla (8.1)) para más detalles.

Capítulo 9

Cascadas de desplazamientos. Magnitudes básicas

9.1. Introducción.

Causadas por el impacto neutrónico, de características específicas en el caso de Fusión, las cascadas de desplazamientos generan daño estructural en el material problema. Son fenómenos de corta duración (pocos picosegundos) y recorrido (pocos nanómetros), complicadas de analizar *in situ*, con medios experimentales. La vía numérica ofrece alternativas, entre todas destaca la Dinámica Molecular clásica, por su capacidad para reproducir en detalle muestras computacionales suficientemente grandes y las estructuras de daño esperadas. La DM se adapta perfectamente tanto a los rangos temporales como espaciales típicos de esos fenómenos. Ha sido empleada para estos fines ya desde sus primeros tiempos y de sus análisis se ha extraído gran parte del conocimiento en este campo.

Aunque puede recurrirse a una descripción genérica de la dinámica y estructura de una cascada, tal y como se ha hecho en una sección anterior (3.1.1), aparecen diferencias notables entre materiales. Un porcentaje importante de los trabajos en el campo se dedica a metales, un número más reducido analiza dieléctricos o más específicamente materiales covalentes. Puede resultar interesante introducir brevemente las principales diferencias entre ambos, consecuencia de su diferente estructura. Empezaremos con una revisión de la bibliografía más relevante sobre la que hemos trabajado. Ésta incluye una parte general con trabajos en materiales diversos, entre ellos metales. Una selección de artículos donde se discuten las diferencias entre metales y covalentes o la especificidad de éstos últimos. Y finalmente una revisión de los trabajos más relevantes en relación al daño por radiación en Diamante. A partir de esta base y con el apoyo de los resultados

del cálculo numérico, trataremos de presentar de manera completa y clara las principales magnitudes implicadas y, a partir de ellas discutir la capacidad del Diamante para soportar daño estructural de esta naturaleza.

9.2. Revisión bibliográfica:

En un **metal**, el enlace es poco direccional, la conductividad térmica es moderada o alta pero inferior a los covalentes puros y el punto de fusión no suele ser excesivo. En general, el átomo primario de retroceso (PKA) produce inicialmente muchos desplazamientos y la **fusión local del material afectado** [170, 120, 104]. Esto permite el **recocido** o recombinación subsiguiente que en parte reduce el número de pares Frenkel. Como resultado la cascada muestra una estructura con un **núcleo central de vacantes rodeadas de un revestimiento de intersticiales** [120] (figura 9.1). En general puede afirmarse que **el número total de desplazamientos no es excesivo** y suele dibujar una relación cuasi-lineal frente a la energía del proyectil [170]. En metales es habitual obtener el ratio de desplazamientos DM frente a los estimados por el modelo NRT ¹, la denominada eficiencia NRT, en general evoluciona a la baja con la citada energía del PKA [170, 171, 172]. **Suelen aparecer agregados**, tanto de vacantes como intersticiales [170, 171, 172], las reducidas barreras a la difusión favorecen su número y consideraciones energéticas su tamaño, llegando en ocasiones a ser considerable. En metales pueden esperarse **pocas ramificaciones o subcascadas**.

Aún respetando estas características generales, algunos autores apuntan **diferencias entre metales** [170, 120], especialmente entre metales pesados como el Platino, Oro [120] o Tungsteno [170] y ligeros, especialmente el Aluminio [120], o más bien intermedios caso del Vanadio, Níquel, Cobre o Hierro [170, 120]. Los metales ligeros parecen tener un comportamiento intermedio, que se asemeja a un covalente, también influyen propiedades tales como la masa, el punto de fusión, la dureza y la estructura cristalina [120]. Deben considerarse diferencias entre potenciales [172, 120], también si nos referimos a materiales covalentes, sirva de ejemplo el Silicio [120], abordado mediante *Tersoff* y *SW*, con dinámica análoga pero resultado final divergente. Donde *SW* obtiene un 50 % menos de desplazamientos estables (figura 9.2), consecuencia probable de la penalización energética que impone a cualquier configuración no tetraédrica, a diferencia de *Tersoff*. Resultado que enfatiza la precaución con que deben ser analizados los datos. Adicionalmente

¹Detallado en la sección siguiente

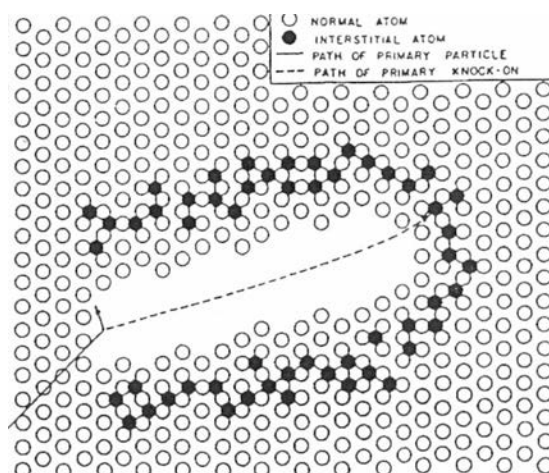


Figura 9.1: Esquema con la estructura básica de una cascada en metales, se muestran los átomos de red (blanco), átomos intersticiales (negro) y las trayectorias tanto de la partícula incidente como del PKA. Extraído de [10]

pueden encontrarse trabajos de DM que muestran la influencia y las correlaciones que genera la masa del PKA sobre las magnitudes características de cascadas [173] o la escasa influencia de la energía de desplazamiento estimada por el potencial sobre el número total de defectos estables [172], incidiendo sobre algunas de las limitaciones de los modelos fenomenológicos habitualmente utilizados para cotejar los análisis de cascadas.

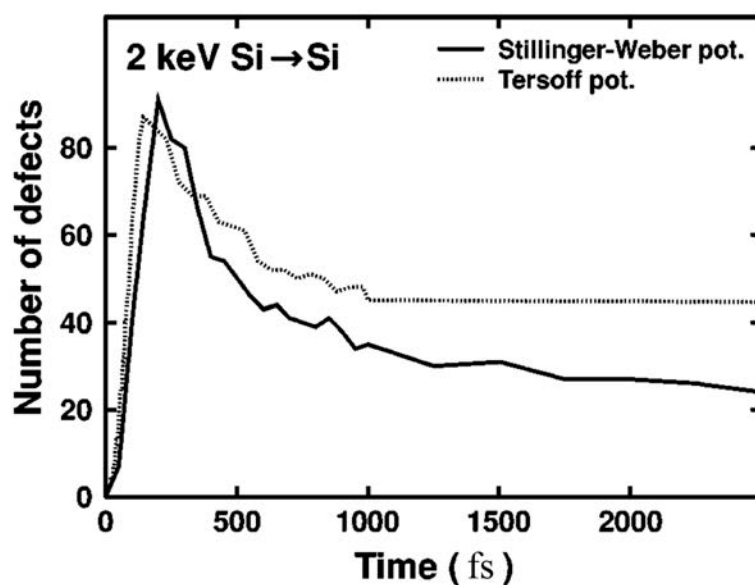


Figura 9.2: Número de desplazamientos frente al tiempo para Silicio con dos potenciales diferentes (eje de abscisas erróneamente en picosegundos en el original), *Tersoff* y *Stillinger-Weber*. Extraído de [129]

Por otra parte, un **covalente** es un material marcadamente direccional con energías de desplazamiento y recombinación comparativamente superiores a metales; suele tener punto de fusión alto y buena conductividad térmica. Todo ello condiciona la dinámica de la cascada. Las cascadas en covalentes suelen presentar una **geometría ramificada, con numerosas subcascadas, condicionada por las direcciones cristalinas y de longitud notable** [174, 10, 15]. La **espiga térmica aparece y es disipada rápidamente a los alrededores** [174, 10] con lo que **no se alcanza la mencionada fusión local ni dará lugar al recocido** [120, 174].

Una comparación entre esta familia de materiales puede observarse en la figura (9.3) [120]. Por tanto y a pesar especialmente de las barreras energéticas al desplazamiento, apenas habrá recombinaciones en los covalentes y el **número de pares de Frenkel será elevado** [120, 15, 175], con poca tendencia a la agregación y a la movilidad local. Por último, la direccionalidad intrínseca de los covalentes los hace ideales para el *channeling* o las *cadena de reemplazamiento* llegando el PKA, en ocasiones, ha recorrer grandes distancias. Como ocurre en metales, propiedades tales como la masa, el punto de fusión o la estructura cristalina (o el carácter amorfo) influyen sobre los resultados. Un ejemplo claro serían los materiales poliatómicos, caso del *SiC* o *SiO₂* [10, 174, 15], entre otros. Con resultados diferentes dependiendo de la naturaleza del PKA y entre subredes.

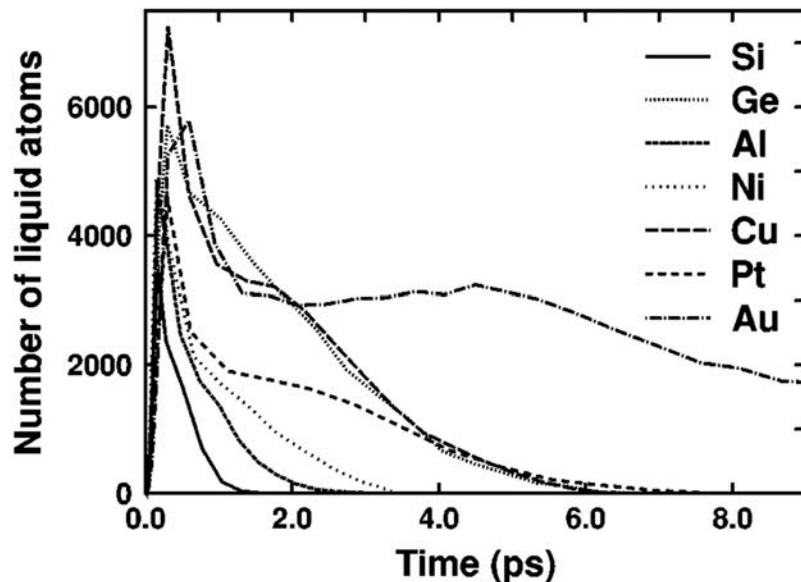


Figura 9.3: Se muestra el número de átomos con temperatura por encima del punto de fusión para los materiales analizados en el artículo (ver texto). Extraído de [129]

No sólo el número relativo de desplazamientos será elevado, como se ha co-

mentado, también su dependencia con la energía del proyectil difiere. Así, pocos trabajos dedicados a covalentes calculan la eficiencia NRT. Gao [174] si la obtiene pero emplea una energía umbral muy pequeña (25eV) para el material estudiado (*SiC*). Esto sugiere que los parámetros del modelo NRT al menos deben ser diferentes si nos referimos a covalentes. Por último, Malerba [10] no evalúa directamente la denominada eficiencia NRT sino que prefiere proceder a la inversa. Así, a partir de los desplazamientos o pares Frenkel, su evolución con la energía inicial y teniendo en cuenta la cuasilinealidad observada con la energía inicial, obtiene una energía de desplazamiento alternativa y aprovecha para discutir las diferentes aproximaciones a ésta: energía inferior, superior y energía mínima igualando la obtenida a la denominada energía inferior de desplazamiento (8.2). Su valor es inferior al obtenido por él mismo en un capítulo anterior de su tesis y debe ser considerado una vía alternativa para obtenerlo, se proponen dos explicaciones para este hecho:

- Debido a que los átomos tienen tendencia a moverse en la dirección de mínima energía de manera natural y no en direcciones cristalográficas bien definidas.
- Consecuencia del medio generado en la cascada, distorsionado y fuera de equilibrio lo cual abre vías alternativas al desplazamiento.

Este fenómeno, ya apuntado por otros autores, es conocido como *deriva hacia el mínimo*.

El Diamante sintético puede considerarse un caso paradigmático de material covalente. De enlace extremadamente direccional, entre sus propiedades sobresalientes (pueden consultarse en la sección (4.1)) su elevado punto de fusión y conductividad térmica, también destaca su alta energía de desplazamiento y reducida movilidad de impurezas. Encontramos trabajos en Diamante dedicados al daño por radiación. Campbell et al [176] analiza los mecanismos de daño en Diamante. Aunque no incluye radiación neutrónica si se refiere el bombardeo por electrones y gammas. Existen estudios de implantación de iones, incluyendo la dinámica de pares Frenkel que se generan [80], así como cálculos Montecarlo mediante TRIM en Diamante y Silicio. A pesar de que cuantitativamente aparecen más vacantes en Diamante, la situación de invierte si consideramos la diferente densidad atómica entre estos materiales. Se analizan las condiciones de implantación, recocido, y la ruta hacia grafitización, en términos de la densidad de vacantes; es decir, la densidad de vacantes crítica que inicia el proceso. Se trata, en efecto, de un tópico muy recurrente en la bibliografía dedicada el Diamante.

Adicionalmente, en relación a la problemática general que nos ocupa, Schwen et al [121] simula el impacto de iones pesados sobre Diamante y Grafito cristalinos. El efecto lo introduce proporcionando cierta energía inicial a los átomos de Diamante que se sitúan dentro de cierto radio (R_{track}) asociado al impacto de ion. Introduce un factor de eficiencia, con valores desde el 10 % al 70 %, que a la postre muestran como según va aumentando la eficiencia inevitablemente aparece amorfización sobre los sustratos. Se obtienen instantáneas del proceso, átomos excitados y la función de distribución de pares, que muestra una degradación sucesiva. Finalmente Dunn et al [116] de nuevo mediante DM y potencial AIRE-BO analizan el daño superficial consecuencia del bombardeo mediante átomos de Tritio (que se modela como Hidrógeno de masa igual a3) de baja energía (15 eV) una superficie libre de la muestra. Hasta completar 18000 impactos, equivalentes bajo las condiciones del cálculo a una dosis de $6 \cdot 10^{20} \frac{iones}{m^2}$. Los resultados son esperanzadores, aparece daño superficial, amorfización y retención de Tritio pero no más allá de las primeras 5-6 capas atómicas y el Tritio no difunde al interior del Diamante (se le supone una energía de activación aproximada de $E_d \sim 1,9eV$). Todo ello lleva a suponer que el interior de la muestra conserva intactas sus propiedades térmicas y dieléctricas. Puede argumentarse que sólo se analiza el daño bajo iones de baja energía y la muestra computacional no es representativa de las condiciones reales de Fusión. La superficie libre no aparece saturada de Hidrógeno y no se incluye previa o simultáneamente el inevitable daño neutrónico. **Finalmente, respecto de las cascadas de desplazamientos sólo nos consta un trabajo publicado en este tópico en Diamante [1], se trata de un trabajo reciente y posterior a los cálculos que se presentan en este capítulo. El autor obtiene cascadas de desplazamientos entre 0.1 - 2.5KeV, rango inferior al nuestro pero completando una mejor estadística (25 casos por energía). Los cálculos se obtienen bajo potencial interatómico EDIP (5.3) y en condiciones computacionales análogas a las empleadas por nosotros. Comparativamente a lo presentado en este capítulo, sus resultados muestran una fuerte discrepancia en el número de desplazamientos desplazamientos atómicos mientras el resto de magnitudes obtienen rangos equivalentes o razonablemente cercanos a los nuestros. Dicha discrepancia debe interpretarse en términos del diferente potencial interatómico y criterio ² de recuento escogidos, no obstante, la ausencia de experimentos cuantitativos**

²Emplea un radio de recuento de desplazamientos de 0.9 Å frente a 0.77 Å en nuestro caso.

en Diamante impide comparar adecuadamente y discernir cual es más correcto.

9.3. Fundamentos teóricos.

9.3.1. Deposición de energía neutrónica.

Los neutrones esencialmente sólo interaccionan con los núcleos atómicos. Su espectro energético, para Fusión, ha sido presentado en la figura (2.2). Resultan ser una radiación muy penetrante y, en su interacción pueden producir transmutación o generar una colisión inelástica, causar la aparición de un átomo primario de retroceso (PKA) y una cascada. La energía cinética transferida en el choque tiene un valor máximo dado por [10]:

$$T_{max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_n = \frac{4 \cdot 1 \cdot A_2}{(1 + A_2)^2} E_n \sim \frac{4}{A} E_n \quad (9.1)$$

Donde E_n es la energía del neutrón y las masas se han sustituido por los números de masa ($A_1 = 1$ para el neutrón). Dicha expresión aún se simplifica, salvo para neutrones muy energéticos, asumiendo dispersión isótropa y la aproximación de esferas rígidas [10], para dar:

$$T_{max} \leq \frac{2}{A} E_n \quad (9.2)$$

Expresiones que dan idea de los proyectiles que puede generar la radiación neutrónica. Si consideramos el caso de Fusión y su pico energético característico a $14MeV$ (figura 2.2), una estimación rápida nos permite estimar proyectiles (PKA) de algunos MeV (1.7 MeV en el peor de los casos, neutrones de $14MeV$ en Diamante ($A = 12$), provocando cascadas de desplazamientos en el grueso del material.

9.3.2. Modelo de Kichin-Pease modificado.

Los modelos matemáticos más sencillos, describen intuitivamente las cascadas de desplazamiento a partir de pocos parámetros físicos o energías básicas, características de cada material. El principal es conocido como modelo de ***Kichin-Pease modificado o modelo NRT*** [177, 103, 10, 162, 178, 179]. Su simplicidad no le impide ser recurrentemente citado en la bibliografía consultada. Para dar

cuenta de los desplazamientos, el modelo original de *Kichin-Pease* introduce la denominada energía umbral de desplazamiento E_d , relacionada con un volumen de recombinación o radio de captura r_c , en torno a cada sitio de red. A partir de dicha energía se construye un modelo de desplazamientos algo más sofisticado.

Empecemos considerando una *densidad de recoils*, dada por $n(E, T)$ y definida como el número de átomos en *recolisión* con energía T tras la generación de la cascada por el PKA, con energía inicial E . En las condiciones adecuadas, tal y como se detalla en [177], y recurriendo a la sección eficaz de *Thomas-Fermi* ($\sigma(E, T) \propto E^{-m}T^{-1-m}$), donde m ($0 < m < 1$) juega el papel de parámetro, puede derivarse una expresión general para dicha densidad $n(E, T)$, la siguiente:

$$n(E, T) = \frac{m}{\phi(1) - \phi(1 - m)} \frac{E}{(T + U)^{1-m}T^{1+m}} \quad (9.3)$$

Siendo $\phi(x) = \frac{d[\ln\Gamma(x)]}{dx}$ la función *digamma* y U la energía de enlace. La primera fracción de la expresión anterior es constante y la notaremos c . La segunda parte de la expresión puede simplificarse teniendo en cuenta la desigualdad $E \gg T \gg U$ [177] para finalmente obtener:

$$n(E, T) = \lim_{T/E \rightarrow 0} \frac{cE}{T^2} \quad (9.4)$$

Expresión más sencilla para la *densidad de recoils* [104, 179, 178] y punto de partida habitual para justificar el modelo de *Kichin-Pease* modificado. Introducimos ahora E_b energía de enlace, E_d energía de desplazamiento y E_c la máxima energía para la captura de un átomo por una vacante. El proyectil, con energía inicial E , transfiere una energía cinética T al átomo de red. Éste abandonará su posición si $T - E_b \geq E_d$ y el proyectil escapará de la vacante si $E - T \geq E_c$. De un proyectil hemos generado dos desplazamientos y el proceso se repite para todos los casos que respeten dichas condiciones. Estos datos nos permiten definir un *umbral de multiplicación de cascada* L , de la forma:

$$L = E_b + E_c + E_d \quad (9.5)$$

Si $E > L$ se generan dos desplazamientos de la colisión, si $E < L$ una partícula escapa pero la otra no y el número global de desplazamientos no aumenta. Utilizando la *densidad de recoils* e integrando sobre todas las energías que generan un aumento neto de desplazamientos, podemos estimar su número $\nu(E)$:

$$\nu(E) = 1 + \int_L^E n(T, E) dT \quad E \geq L \quad (9.6)$$

Donde el primer sumando representa al PKA y la integral su multiplicación consecuencia de la cascada. Obtenemos:

$$\nu(E) = 1 - c + \frac{cE}{L} \quad (9.7)$$

El valor de la constante c depende la ley de scattering introducida, tomará el valor $c = 1$ si nos referimos a esferas duras. En este caso la relación anterior se simplifica:

$$\nu(E) = \frac{E}{L} \quad (9.8)$$

El número de desplazamientos es directamente proporcional a la energía del proyectil E . A partir de esta expresión se han propuesto diferentes variantes para el factor de multiplicación. El más ampliamente utilizado intenta ajustarse al número real de desplazamientos observados. Se escoge $E_b = E_d$ y $E_c = 0$ y se introduce una eficiencia de desplazamiento (κ), tal que:

$$L = \frac{2E_d}{\kappa} \quad (9.9)$$

Y finalmente:

$$\nu(E) = \frac{\kappa E}{2E_d} \quad (9.10)$$

Expresión muchas veces referida como *modelo NRT*³ y ampliamente utilizada para el análisis de cascadas.

9.3.3. Modelo LSS.

Si el desarrollo anterior permitía una estimación grosera del daño generado por un proyectil. El modelo LSS (*Lindhard, Sharff y Shiøtt*) [117, 118] describe la deposición de energía por parte de éste. Combinando este formalismo, las leyes de conservación de energía, momento y algunos de los parámetros del caso anterior, obtenemos la denominada Aproximación de Colisiones Binarias (BCA). Sobre la cual operan códigos como SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter* [119]) o MARLOWE.

Estudiamos el caso de un ion energético que impacta sobre un sólido bajo ángulo Θ . En su interacción con el medio, sufre pérdidas por dos vías indepen-

³Con intención de dar cuenta de posibles desviaciones del comportamiento lineal, algunos autores [10] se inclinan a introducir una *función de daño* $L(E)$ en la expresión anterior. Escribiendo $\nu(E) = \frac{\kappa E}{2E_d} L(E)$ y dar cuenta explícitamente del PKA.

dientes:

$$S(E)_{total} = S(E)_{nuclear} + S(E)_{electronica} \quad (9.11)$$

Magnitud conocida como **poder de frenado** $S(E) = -\frac{dE}{dx}$. Su dependencia funcional nos permite conocer la pérdida energética a lo largo del sólido. El poder de frenado se descompone en componente electrónica y nuclear. Serán estas magnitudes de las que se ocupa el modelo LSS. Su rango de aplicación, no obstante, está acotado. Cuando la energía del ion es muy elevada ⁴, la ionización es dominante y pueden aparecer efectos relativistas. Debemos recurrir al formalismo de *Bethe-Bloch*. Si la energía es intermedia recurrimos a la teoría de *Bohr* [10]. El modelo LSS será el adecuado cuando las colisiones elásticas empiezan a ser el mecanismo principal ⁵. Es habitual introducir una notación de variables reducidas o adimensionales [103, 104]:

Energía:	$\epsilon = E/E_L$	donde	$E_L = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a_{12}} \frac{1+A}{A}$
Distancia:	$\rho = x/R_L$	donde	$R_L = \frac{(1+A)^2}{4A} \frac{1}{N\pi a_{12}^2}$
Tiempo:	$\tau = t/T_L$	donde	$T_L = \left(\frac{M_1}{2E_L}\right)^{1/2} R_L$

Expresiones donde aparecen los números atómicos Z_i , la masa M_i , el factor $A = M_2/M_1$, la carga del electrón ($e^2 = 1,4399eV \cdot nm$), la densidad atómica del sólido (N) y por último la longitud de apantallamiento de *Thomas-Fermi*:

$$a_{12} = \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad (9.12)$$

Siendo $a_0 = 0,529\text{\AA}$ el radio de Bohr. A partir del poder de frenado puede obtenerse el rango o alcance del ion:

$$\rho(\epsilon) = \int_{\epsilon}^0 \frac{d\epsilon}{d\epsilon/d\rho} = \int_0^{\epsilon} \frac{d\epsilon}{s_t(\epsilon)} \quad (9.13)$$

Escribiendo el poder de frenado $s_t(\epsilon)$ en unidades reducidas. Veamos ahora brevemente las dos contribuciones a dicha magnitud. En el caso estricto de un material amorfo y a velocidades moderadas, las pérdidas inelásticas del ion incidente pueden considerarse proporcionales a la velocidad de éste [103]. Podemos escribir:

⁴Con valores $E > AKeV$, siendo A el número de masa de la especie iónica frenada [10].

⁵Energías en el rango $E < AKeV$, de pocos Kilo-electrón-voltios.

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)_e = k_L \epsilon^{1/2} \quad (9.14)$$

Donde:

$$k_L = \frac{32}{3\pi} \left(\frac{m_e}{M_2}\right)^{1/2} \frac{(1+A)^{3/2} Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}}$$

Con m_e la masa del electrón. Será la contribución electrónica al poder de frenado. La deposición de energía por *scattering* elástico puede ser calculada integrando la energía cinética sobre sección eficaz de interacción, es decir:

$$\frac{d\epsilon}{d\rho} = -\frac{E_L}{R_L} N \int_0^{T_{max}} T d\sigma(T) = -\frac{E_L}{R_L} N S_n(\epsilon) \quad (9.15)$$

La evaluación de la integral varía con el potencial de interacción seleccionado. Es posible encontrar diferentes resoluciones analíticas en la bibliografía [103, 104, 180]. Veamos el caso de un potencial de Coulomb apantallado [103].

$$V(r) = k_m r^{-1/m} \quad (9.16)$$

Escrito en función de los parámetros k_m y m . Potencial que se corresponde con el siguiente poder de frenado:

$$s_n(\epsilon) = \frac{\lambda_m}{2(1-m)} \epsilon^{1-2m} \quad (9.17)$$

Ahora el parámetro es λ_m . El modelo LSS distingue entre contribución electrónica y nuclear. Sea ν_L la energía cinética media de todos los proyectiles de baja energía generados. Sea η_L la energía media total disipada en excitación electrónica e ionización durante la cascada [104]. Entonces $\epsilon = \nu_L + \eta_L$ y como en la gran mayoría de materiales sólo la energía depositada en forma de movimiento atómico genera daño. Siguiendo a [104] definimos la energía de daño:

$$\hat{E} = \nu_L E_L$$

Que se podría escribir [104]:

$$\hat{E} = E/[1 + k_L g(E/E_L)] \quad (9.18)$$

Donde $g(\epsilon)$ puede ser aproximada como:

$$\rho(\epsilon) = \epsilon + 0,40244\epsilon^{3/4} + 3,4008\epsilon^{1/6} \quad (9.19)$$

Y la razón E/E_L podrá denominarse **eficiencia de daño**. Dicha energía de daño podría utilizarse para corregir la expresión (9.10) de la forma:

$$\nu(E) = \frac{\kappa \hat{E}}{2E_d} \quad (9.20)$$

9.3.4. La función de daño.

Una descripción realista del daño debe empezar evaluando el flujo neutrónico y su deposición en profundidad en el material. Una manera de hacerlo sería partir del espectro neutrónico incidente ⁶ pesado por las secciones eficaces de interacción, que han de tener en cuenta transmutación y colisiones elásticas. Y obtener el espectro de proyectiles (*recoils*), representado aproximadamente por 9.4 en el modelo de *Kichin-Pease* modificado. La función de daño será la media ponderada del espectro de proyectiles pesado por el número de defectos producidos por proyectil. Se escribe [40, 179]:

$$W(E) = \frac{1}{D/t} \int_{T_d}^T n_{PKA}(E, T) \nu(T) dT \quad (9.21)$$

Se integra entre la energía de desplazamiento y la energía cinética máxima, ya discutida en (9.1), $n_{PKA}(E, T)$ es el espectro de PKA y $\nu(T)$ el número de pares Frenkel para cada energía T. El factor de normalización D/t será el ratio de daño por desplazamiento atómico. Se pueden obtener expresiones analíticas en las aproximaciones de repulsión columbiana pura y esferas duras [179], respectivamente:

$$W_{coulomb}(E) = \frac{\ln E - \ln T_{min}}{\ln T_{max} - \ln T_{min}} \quad (9.22)$$

Para el caso coulombiano.

$$W_{HS}(E) = \frac{T^2 - T_{min}^2}{T_{max}^2} \quad (9.23)$$

Si nos referimos a esferas duras.

9.3.5. Cálculo de los desplazamientos por átomo.

Magnitud muy recurrente en estudios de daño por radiación. Como en el caso de la función de daño, una estimación precisa de los *dpa* debe partir del

⁶Que evidentemente es diferente según la región del reactor que queramos analizar [40]. Se representa de manera aproximada en la figura (2.2)

flujo neutrónico, obtener el espectro de PKA y finalmente el daño que estos producen. Empecemos integrando los desplazamientos por ion sobre el espectro de proyectiles (PKA) [179].

$$\nu_p(E) = N_0 \Delta x \int_{T_d}^{T_{max}} n_{PKA}(E, T) \nu(T) dT \quad (9.24)$$

Dividiendo por $N_0 \Delta x$ (número de átomos por unidad de superficie) e introduciendo el flujo ϕ obtenemos los dpa . Desplazamientos por ion incidente y densidad atómica del material.

$$dpa = \phi \int_{T_d}^{T_{max}} n_{PKA}(E, T) \nu(T) dT \quad (9.25)$$

En el caso de autoiones, una vía práctica para evaluar los dpa es dividir el número de desplazamientos por cascada y por distancia recorrida por el PKA (rango) ⁷. Esta magnitud sería el número de pares Frenkel por energía y unidad de longitud (o densidad atómica). Basta suponer un flujo incidente para obtener los dpa mediante la ecuación siguiente ([10]):

$$dpa = \frac{D(\text{ion}/\text{cm}^2) \cdot n_D(\text{despl}/\text{ion}\text{\AA})}{\rho_{at}(\text{at}/\text{cm}^3)} \cdot 10^8 \frac{\text{\AA}}{\text{cm}} \quad (9.26)$$

Finalmente, el valor de dpa para una muestra exige integrar sobre todo el espectro de energía del proyectil, tal y como se ha discutido antes.

9.4. Método computacional.

El delicado equilibrio entre tiempo y coste de la simulación es puesto a prueba al implementar cascadas de desplazamiento. Especialmente si pretendemos alcanzar energías realistas. La energía del Átomo Primario de Retroceso es el eje sobre el que pivotan todos los parámetros de la simulación. Por una parte fuerza pasos de tiempo reducidos, por otra condiciona el uso de grandes cajas de simulación. Éstas se traducen en enormes archivos de datos de salida, que deben ser cuidadosamente planificados y requieren un importante coste computacional al ser analizados. Las energías alcanzadas y la estadística de cascadas acumulada tratan de ajustarse a los recursos computacionales del CIEMAT. Los análisis *a posteriori* y el volumen de datos de salida ha chocado con limitaciones de almacenamiento y velocidad de tráfico de datos por las redes.

⁷Suponiendo una generación uniforme de desplazamientos y cascadas de desplazamientos lineales o independientes entre sí.

Energía (keV)	0,25 - 0,5	0,75 - 1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
Caja	20x20x20		30x30x30	30x30x30	42x42x42	46x46x44
					44x44x42	

Tabla 9.1:

Cajas de simulación por energía para las cascadas de desplazamiento.

Todas las cascadas se han implementado en cajas cuadradas o rectangulares, bajo condiciones periódicas de contorno y de dimensiones crecientes para adaptarse a la energía del PKA. El cálculo empieza con una etapa inicial de equilibrado que siempre busca relajar el sistema a la temperatura deseada, su duración aproximada se cuantifica en (2 pseg) con pasos de tiempo crecientes hasta alcanzar uno adecuado. A continuación seleccionamos el proyectil o PKA, siempre centrado y en la zona superior de la caja, nunca exactamente en la superficie. Esto permite optimizar el coste computacional de la cascada. La dirección cristalina no es completamente aleatoria, tiene una fuerte componente Z (o dirección [001] y equivalentes) y componentes X e Y aleatorias con valores entre un 0% y un 10% de la energía total del proyectil. No se espera mucha influencia de la dirección cristalina a altas energías. Seleccionado el proyectil se inicia el desarrollo de la cascada. Computacionalmente se ha dividido en tres partes. En ellas el paso de tiempo se mantiene constante (0,1 fseg). Las dos primeras pretenden muestrear el pico térmico (~ 200 fseg y $\sim 1,8$ pseg) y la tercera llega hasta 5,5 pseg. La salida de datos se va espaciando en cada una de ellas. La simulación concluye con un último tramo de 10 pseg ($dt = 0,5$ fseg).

En la horquilla general de energías (0,25 - 5,0 KeV) se han calculado un mínimo de 5 cascadas por cada energía de PKA, y en algunos casos (2,0, 5,0 KeV) han sido necesarios cálculos adicionales para reducir la incertidumbre estadística. La variabilidad estadística entre cascadas es notable y, entre otras magnitudes, algunas cascadas son capaces de escapar a la caja central de simulación. Dado este caso, se ha descartado la simulación para dicha energía, y se ha implementado una caja de orden superior. Dicho proceso llega a ralentizar sensiblemente la obtención de resultados para energías altas.

Respecto de la superposición de cascadas. Se han seleccionado 9 cascadas, todas ellas de 2,0 KeV por ser una energía intermedia, que permite cálculos razonables, suficientemente representativos del efecto buscado. La superposición entre una cascada y la siguiente se consigue reutilizando la muestra computacional de salida de cada cascada como archivo de entrada para la que le sigue. En los restantes aspectos, dichas cascadas no difieren de las ya descritas.

El criterio de recuento de vacantes e intersticiales resulta un factor importan-

te. Su definición casi siempre se apoya en argumentos geométricos. Lo habitual es utilizar un volumen esférico. Las esferas, sin embargo no cubren completamente el espacio y algunos autores recurren a geometrías poliédricas (poliedros de Voronoi), que finalmente no deja de ser un criterio arbitrario. En nuestro caso hemos recurrido a los volúmenes esféricos. Esto exige un recuento cuidadoso de las posiciones atómicas, pero resulta sencillo y potente de implementar en código. Se considera que un átomo ocupa un sitio de red cuando su distancia a éste es menor que la mitad de la distancia a primeros vecinos [10] ($\frac{d_1}{2} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a_{lat}$; con $a_{lat} = 3,56 \text{ \AA}$ el parámetro de red). Si se encuentran dos o más átomos bajo la influencia de un mismo sitio, sólo se considera el primero. Siendo los demás intersticiales. Cuando no se satisface el criterio se cuenta una vacante y por fuerza se crea un intersticial. Esta parte del análisis se completa incluyendo átomos excitados y átomos rápidos. Los primeros serán todos cuya energía potencial exceda en 1,0 eV el valor medio de equilibrio. Los segundos aquellos con energía cinética igual o superior a 100 eV. Se realiza un seguimiento de agrupaciones (*clusters*) de vacantes. Dos vacantes se consideran asociadas cuando son adyacentes. Adicionalmente se extraen instantáneas de vacantes e intersticiales cada paso del análisis. El estudio se completa con algunas magnitudes adicionales, se extraen distribuciones de energía cinética, potencial y distribuciones de pares en momentos puntuales; se realiza un seguimiento de la trayectoria y distancia seguida por el PKA y se computa el volumen de la muestra afectado por la cascada. Todos estos datos deben ser suficientes para evaluar el impacto de las cascadas sobre la microestructura del material.

9.5. Resultados y discusión.

Intentaremos justificar la naturaleza covalente y las particularidades del Diamante. Para ello recurrimos a magnitudes varias, habituales en estudios de este tipo y donde inevitablemente se reflejan las interesantes diferencias entre metales y covalentes respecto de la acumulación de daño. También algunas características propias del material como su bajo Z y movilidad de defectos, entre otras. Finalmente buscaremos generalizar el análisis y acercarnos al régimen que nos permita realizar estimaciones realistas bajo condiciones de Fusión. Para ello incluimos algunas cascadas de alta energía, muy costosas de implementar numéricamente, y analizamos la acumulación de cascadas en una misma región del espacio.

9.5.1. Pico térmico.

Puede resultar útil comenzar analizando el momento donde se alcanza el denominado pico térmico. Nuestros resultados se presentan en la figura (9.4) y pueden obtenerse rápidamente buscando el instante del máximo de pares de Frenkel generados en la cascada. En ella se observa una tendencia suave hacia tiempos mayores según la energía del proyectil se incrementa, con una horquilla aproximada entre 40 y 140 fseg (0,04 – 0,14 pseg). Resultado aparentemente coherente y por debajo de la práctica totalidad de trabajos y materiales ya estudiados. Dicho valor sin embargo no debe considerarse sorprendente. Algunos autores [10] apuntan que dicho instante aparentemente aparece en posición constante o su aumento es muy poco significativo. Respecto de su duración, o momento de aparición, hay pocas dudas, el pico térmico aparece sensiblemente antes en materiales covalentes; con valores en entre 0,1 - 0,5 pseg en Cerámicos diversos ⁸ [10, 174, 175] o de unos 0,2 pseg si nos referimos al Si [120]. En los metales suele observarse en valores más próximos al picosegundo [170], por ejemplo 0,3 pseg en Vanadio o 0,75 pseg en Hierro o Tungsteno. **En Diamante únicamente contamos con un valor en la literatura en torno a 0,05 pseg [1], para 2,0 KeV, ligeramente inferior pero en el rango de los obtenidos por nosotros para esa energía.** La causa principal está en el alto punto de fusión en cerámicos, unida a la elevada conductividad térmica y rigidez inherente al enlace covalente, capaz de disipar rápida y eficazmente el calor generado por las colisiones hacia el entorno más próximo, impidiendo la licuefacción (o fusión local) del material afectado. En Diamante este efecto se manifiesta inmediatamente y el momento de aparición del pico térmico es anterior a todos los materiales citados, no en vano, estamos ante un covalente de libro.

El desplazamiento al alza del pico térmico tampoco resulta una dificultad insuperable; algunos autores [10] señalan esta magnitud como independiente del tiempo; sin sostener argumentos contundentes que lo justifiquen. Una evolución suave y al alza parece indicar que a energías más altas los mecanismos generadores de daño emplean un tiempo ligeramente superior en producir los pares de Frenkel, pueden intuirse dos posibles mecanismos detrás de este proceso: 1) la mayor fracción de pérdidas inelásticas según la energía es más elevada y 2) la aparición de átomos secundarios responsables de una parte importante de los desplazamientos, con el tiempo de retardo que esto implica.

Como en casi todas las magnitudes obtenidas en este capítulo, las incertidumbres obtenidas son elevadas, a causa de la gran variabilidad estadística de estas

⁸*SiC, Gd₂Ti₂O₇, Gd₂Zr₂O₇*; ver referencias

simulaciones, ya apuntada por otros autores [10, 1], junto a la posible existencia de varios *canales* de interacción por energía. Este aspecto será discutido más adelante.

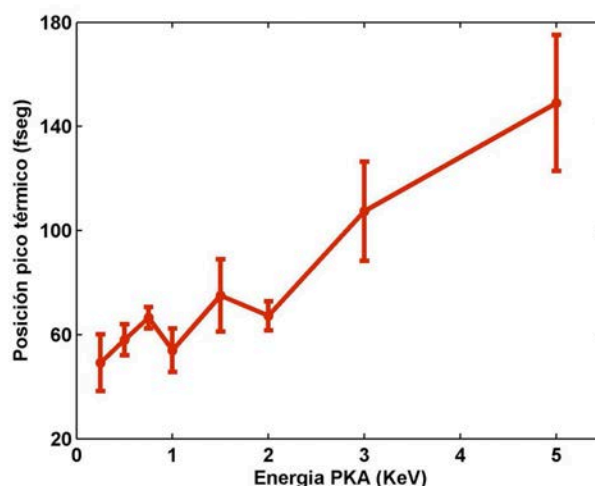


Figura 9.4: Momento de aparición del pico térmico frente a la energía del PKA. Se muestran las barras de error.

9.5.2. Pares de Frenkel.

Es uno de los parámetros más relevantes cuando analizamos cascadas. Su evaluación fuera de contexto sin embargo resulta incompleta. De este modo, la curva de pares de Frenkel debe ser cotejada con magnitudes tales como el rango o distancia recorrida por el proyectil, el volumen de material afectado por la cascada o el ratio y magnitud de agregados, entre otras. En este apartado presentamos dicha curva; estos datos dan pie a la comparación con otras técnicas numéricas y permiten obtener una energía de desplazamiento alternativa, que debe ser interpretada. El apartado concluye presentando la dinámica de desplazamientos y de átomos excitados frente al tiempo, además de algunas instantáneas representativas de las cascadas simuladas.

La relación entre pares de Frenkel y energía inicial del PKA se muestra en la figura (9.6). Serán datos promedio sobre un mínimo de 5 cascadas por energía y, al igual que le ocurre a otros autores [10, 120], muestran una gran variabilidad estadística que se ha intentado reducir acumulando casos a energías altas (18 cascadas para 2KeV, 8 para 3KeV y 13 cascadas para 5KeV). Deben por tanto ser consideradas a modo de tendencia y nunca en términos absolutos [10]. **Nótese como se obtienen valores de pico y desplazamientos estables**

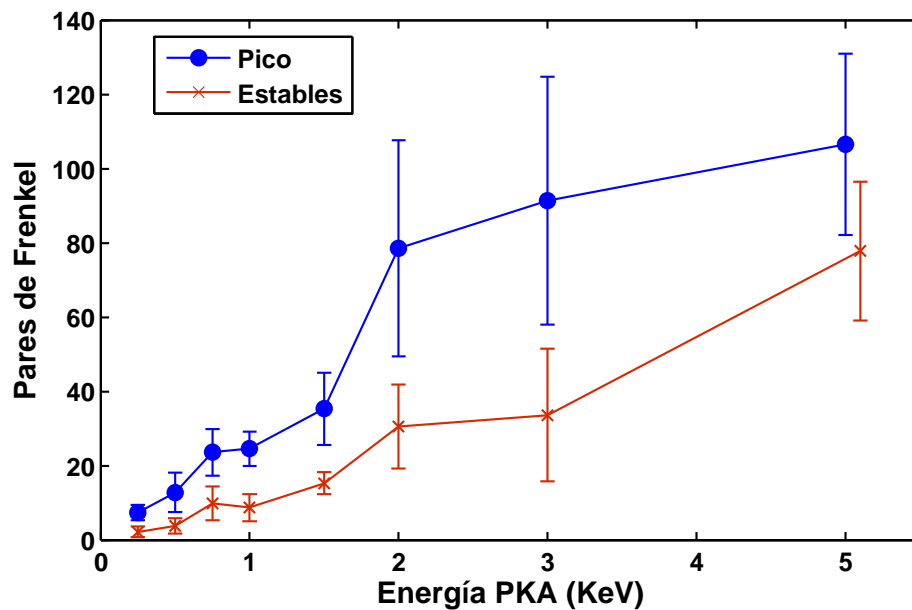


Figura 9.5: Número de pares de Frenkel frente a la energía del PKA. Se muestran el máximo (pico) y los estables. La abscisa de la última energía se ha desplazado ligeramente para una mejor visualización.

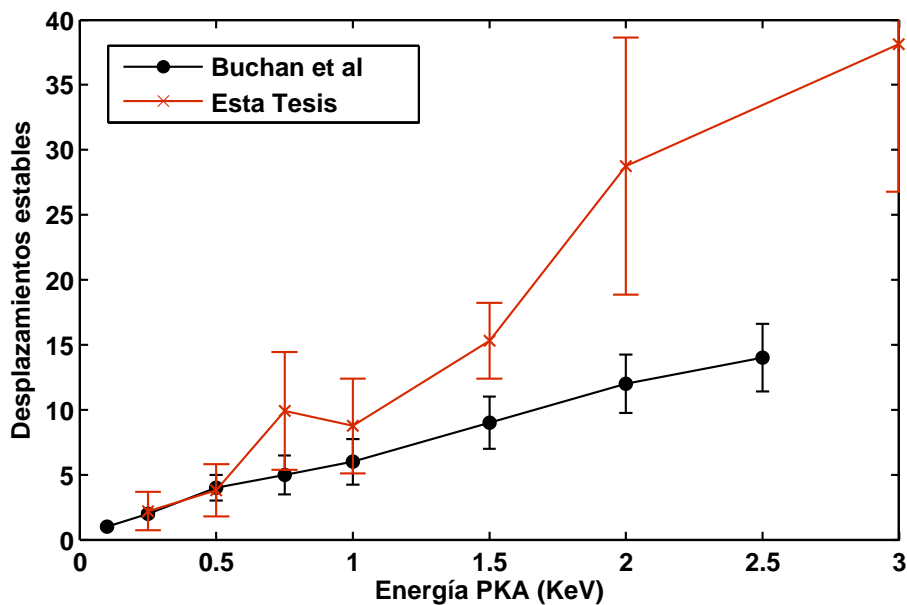


Figura 9.6: Desplazamientos estables frente a energía del PKA, comparación entre Buchan et al [1], con datos estimados a partir de su artículo y esta tesis.

moderadamente por encima de los publicados en [1] a energías bajas y sustancialmente superiores (hasta un factor 3) especialmente en el caso particular de 2,0 KeV; resultados que deberán ser cotejados con nuevos trabajos de esta naturaleza. La comparación directa con modelos basados en la aproximación de colisiones binarias presenta dificultades, dichos modelos han sido tradicionalmente contrastados, y por tanto parametrizados, para metales. Un ejemplo sería el código MARLOWE, que trabaja sobre la energía de enlace, considera la ordenación cristalina y modela las recombinaciones en base a un volumen de captura. Dicha aproximación, sin embargo, no reproduce correctamente los materiales covalentes y no ha sido incluida en este apartado. Si mostramos la comparación con SRIM (figura 9.7), basada en la energía umbral de desplazamiento. Su principal ventaja reside en su capacidad para obtener una completa estadística. La figura muestra un conjunto de curvas relacionadas con el parámetro de trabajo empleado en este caso (la energía umbral de desplazamiento). La curva de DM arranca en valores próximos a las curvas inferiores de SRIM y las cruza a energías moderadas y altas para acabar por encima, en el caso de SRIM con respecto a una energía de desplazamiento de 20eV. Describiendo por tanto una dependencia funcional diferente. El efecto de la recombinación en DM, más intensa a bajas temperaturas, y su ausencia en SRIM, en parte puede explicar la diferente tendencia. Dicha discrepancia también puede estar influida por la gran variabilidad estadística. En cualquier caso, nos muestra que la aproximación empleada en SRIM no resulta suficientemente precisa para modelar la naturaleza covalente del Diamante.

A continuación, en lugar de analizar la denominada eficiencia NRT, ajustamos los datos de pares de Frenkel, obtenidos mediante DM, a la expresión de dicho modelo (ecuación 9.10) y de su pendiente obtenemos un valor de energía de desplazamiento alternativa ($E_d = 15,9 \pm 0,88$). Como se observa un valor inferior al estimado en el capítulo (8), circunstancia ya apuntada en otros estudios [10] y que será abordada en más profundidad en la sección siguiente.

Incluimos en este apartado la evolución del valor medio de desplazamientos frente al tiempo (Figura 9.8), para 2 KeV junto con el máximo y mínimo de entre las cascadas calculadas. Se observa el momento del pico térmico (máximo de desplazamientos) y la parcial recombinación posterior de éstos. Para el mismo caso, se muestra la evolución de átomos excitados ⁹ (figura 9.8), que nos permite estimar el número de átomos afectados por la cascada. Nótese que su número es

⁹Aquellos átomos cuya energía potencial excede en al menos 1 eV la energía promedio de equilibrio (300K).

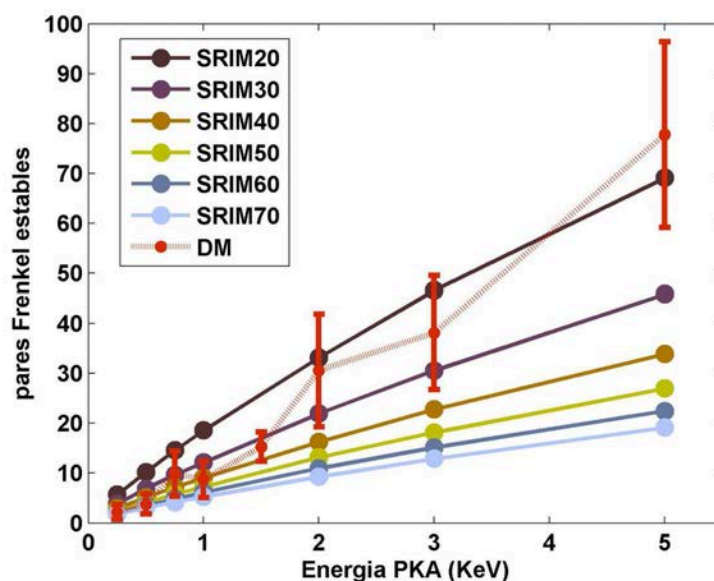


Figura 9.7: Se muestran el número de pares de Frenkel frente a la energía del PKA. Se comparan los resultados de un cálculo mediante el código SRIM en Diamante donde se utiliza energía umbral de desplazamiento como parámetro (desde $E_d = 20\text{eV}$, hasta $E_d = 70\text{eV}$) frente a nuestros resultados en DM.

elevado y su dinámica de relajación es sensiblemente más lenta que la curva de desplazamientos. Concluimos el apartado con algunas instantáneas (Figuras 9.9) que muestran la geometría intrincada de las cascadas. De nuevo y por tratarse de un covalente puro, es frecuente observar ramificaciones o subcascadas o pequeños aglomerados de vacantes o intersticiales, aislados entre ellos. Las diferencias entre casos próximos (en sus parámetros) pueden llegar a ser muy grandes y no es evidente como cuantificar correctamente dicha geometría. Suele ser sin embargo habitual analizar, tal y como haremos nosotros, el rango recorrido por el proyectil y estimar el volumen de material afectado.

9.5.3. Volumen de la cascada y rango del PKA.

El volumen de material afectado nos permitiría obtener la densidad de defectos que origina la cascada. A diferencia de los metales, los materiales covalentes suelen presentar una geometría intrincada, con ramificaciones o subcascadas, y grupos de defectos (vacantes o intersticiales) aislados. Su cuantificación se realiza caso por caso, a partir de instantáneas obtenidas tanto en el máximo como en la situación final considerada estable (figura (9.10))¹⁰. Se observa como el volumen donde aparecen defectos crece fuertemente con la energía, aún en un régimen de energías

¹⁰En las figuras se muestran tanto el instante del pico térmico como la situación estable.

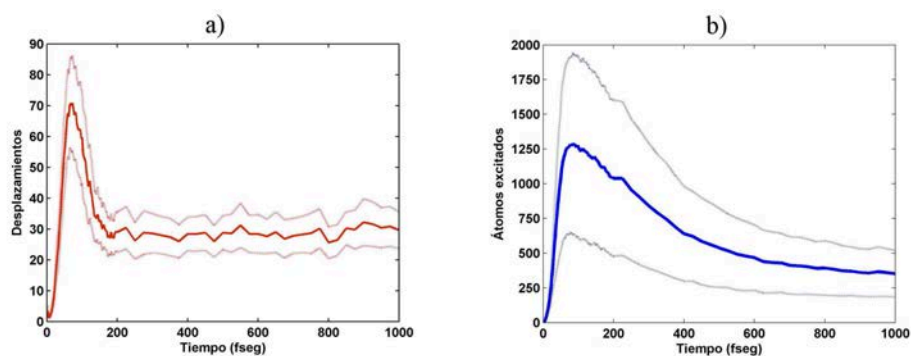


Figura 9.8: Evolución de los desplazamientos (a) y átomos excitados (b) frente al tiempo para energía del PKA, 2KeV. Las curvas superior e inferior representan los casos máximo y mínimo de entre las cascadas incluidas.

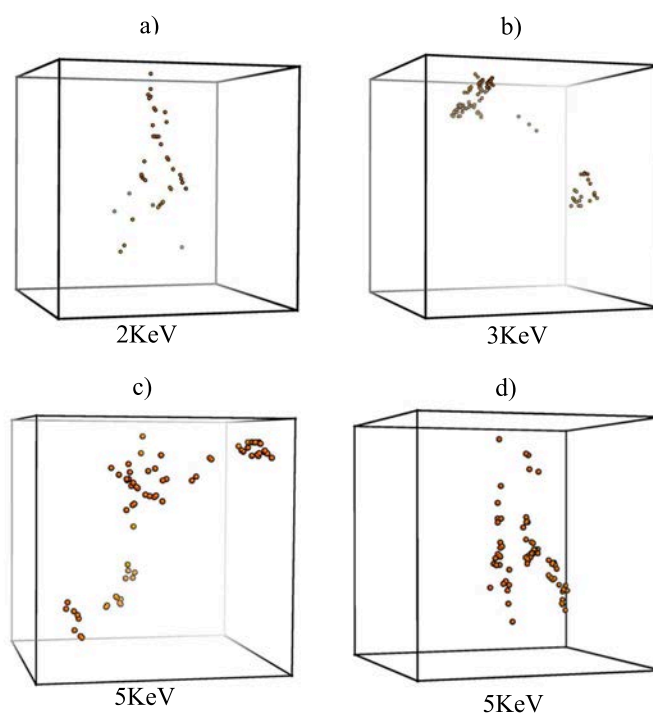


Figura 9.9: Imágenes de algunas cascadas obtenidas mediante DM, con energías 2 KeV (a) 3 KeV (b) 5 KeV (caso 17) (c) y 5 KeV (caso18) (d).

intermedio.

La distancia recorrida por el proyectil (el rango) nos da información sobre como se distribuye el daño. En cada colisión la dirección del PKA se modifica y finalmente describe una trayectoria compleja. Dicho rango puede entonces obtenerse por dos vías: 1) de la suma de dichos recorridos de pequeña magnitud entre colisiones o, 2) directamente de la distancia entre el origen y final del PKA en su recorrido. La segunda magnitud necesariamente será siempre inferior a la primera. Ésta, a su vez, estará afectada por la fluctuación térmica del proyectil que aumenta sistemáticamente su valor ¹¹. Así, ambas estimaciones parece acotan el valor más aproximado a dicho rango. Si nos referimos al Diamante, observamos como la distancia media recorrida por el proyectil aumenta monótonamente con la energía con la que inicia su desplazamiento, describiendo una curva análoga a la ya presentada para pares de Frenkel (figura 9.10). La curva descrita es similar a la presentada por [10], en su caso en SiC; también aparece en el orden de magnitud de los datos que incluye Norlund [120], en un estudio de cascadas en diversos semiconductores (*Si,Ge*) y metales (*Al,Ni,Cu,Pt,Au*) y también Bochan [1], este último en Diamante.

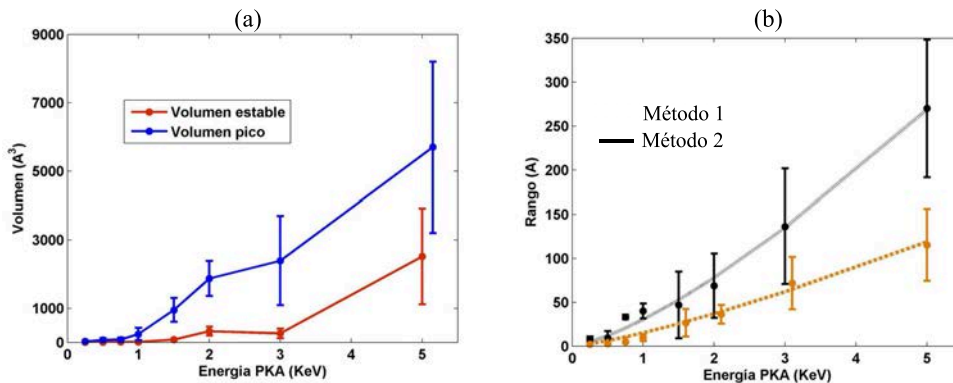


Figura 9.10: Se muestran conjuntamente: a) Volumen de cascada, para el momento de máxima extensión y al finalizar el cálculo y, b) el rango recorrido por el proyectil de nuevo frente a la energía (ver texto). Las curvas corresponden a un ajuste de exponente libre a los datos con resultados a) $R = 30,54 \cdot E^{1,35}$ y b) $R = 15,28 \cdot E^{1,27}$

9.5.4. Agregados de defectos puntuales.

Una parte importante de los defectos puntuales que originan la cascada se llegan a agrupar en agregados o *clusters*. Este aspecto es especialmente relevante en

¹¹La agitación térmica de un átomo de Carbono a 300K, ya termalizado, y suponiendo que se mueve a la velocidad promedio que le corresponde a esa energía ($\sim 7,76 \frac{\text{Å}}{\text{pseg}}$) fácilmente puede acumular desplazamientos u oscilaciones térmicas que sumadas superen la decena de *Angstroms*.

metales [10] donde aparecen grandes clusters en espectaculares formaciones. Sin duda favorecidos por las pequeñas energías de migración de especies y la menor direccionalidad de enlace que en general se dan en materiales de esta naturaleza. En Diamante, material covalente fuertemente direccional y con energías de formación y migración elevadas, se espera la observación de clusters y su dinámica, pero de un modo mucho más discreto.

El origen y la estabilidad de una agrupación de defectos puntuales, en particular intersticiales y vacantes, en el interior de la estructura cristalina, se sustenta tanto sobre la movilidad de dichos defectos como sobre la obtención de una configuración energéticamente favorable, en forma de agregado. Al menos frente a sus equivalentes aislados, llegando a formar centros de captación de defectos puntuales. Desde un punto de vista práctico, y a partir del torrente de datos de salida de los cálculos de DM, el recuento de dichos agregados habitualmente suele recurrir a criterios geométricos o de proximidad en vez de una caracterización energética, inviable esta última en un entorno fuertemente perturbado como puede ser la región de material afectada por una cascada.

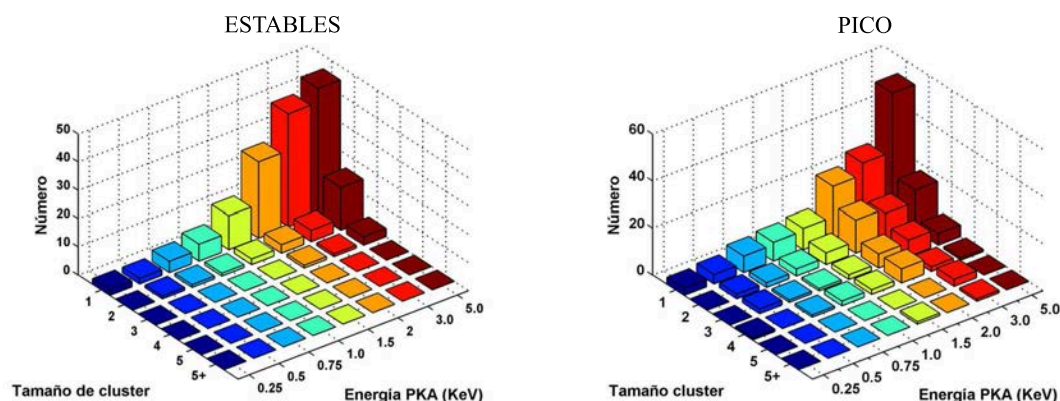


Figura 9.11: Distribución de tamaños de *cluster* de vacantes, frente a la energía del PKA. Se indican el número de *clusters* para cada tamaño. Se muestran los instantes del pico térmico y del final del cálculo numérico.

Respecto de las vacantes, los datos obtenidos a partir de DM muestran la aparición, su evolución a lo largo de la cascada y su agregación en *clusters*. En concreto se han calculado en el instante del pico térmico y una vez alcanzada la región final de estabilidad. Puede verse en la figura (9.11). El número de *clusters* y su tamaño aumentan según lo hace la energía inicial que se le aplica al proyectil. El tamaño de los agregados aumenta con la energía pero no parece alcanzar tamaños excesivos. Apareciendo excepcionalmente agregados de 6 unidades en el instante del pico térmico que desaparecen en la situación estable. Además, si

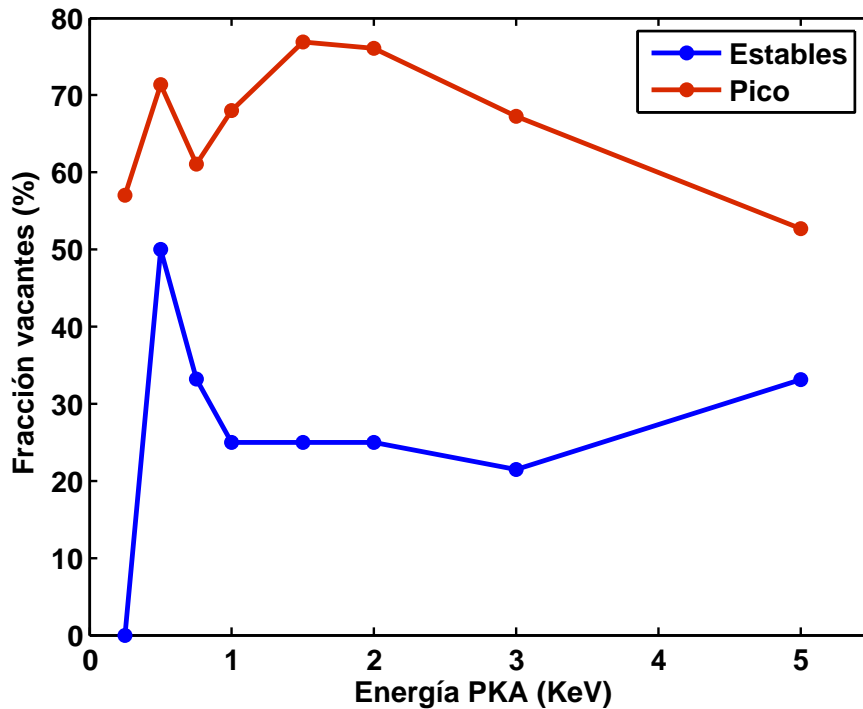


Figura 9.12: Fracción de vacantes en *cluster*, frente a la energía del PKA. Se muestran los instantes del pico térmico y del final del cálculo numérico.

únicamente atendemos a la situación estable apenas si se observan agregados por encima de 3 unidades, independientemente de la energía. Las observaciones en Diamante, por tanto, parece no difieren en exceso de los datos aportados por autores previos, en materiales diferentes. Su porcentaje relativo frente al número total de pares de Frenkel no demuestra una tendencia al alza clara (figura 9.12). El bajo índice de los agregados en covalentes ya es apuntado por Gao et al [174], tras analizar cascadas de alta energía (50 KeV) en *SiC*, fuera de los recursos computacionales de la presente tesis. Las distribuciones de agregados se asemejan a las presentados por Alonso et al [171], trabajando en Vanadio, un metal de bajo Z. Sí aparecen agregados de mayor tamaño en *Fe* [172] o en semiconductores como el *Si* o el *Ge* [120]. Algunos autores también analizan la fracción de vacantes agregadas en *cluster* y sus resultados están en la línea de lo apuntado. En hierro [172], dicha fracción apenas si se modifica en un intervalo amplio de energías y revisando un gran número de trabajos en dicho metal. También en el hierro y en otros metales: vanadio y tungsteno [170] vemos una tendencia similar, incluso un descenso suave con la energía y con valores entre un 30 % y un 40 %, comparables a los aquí presentados. Adicionalmente los autores muestran la evolución

de dicha fracción con la cascada, obteniendo valores elevados (90 %) alcanzado el pico térmico, y reducciones sucesivas hacia el valor estable. En el caso del Diamante dicha evolución puede analizarse en la figura (9.13), donde se muestra un diagrama de áreas proporcional al número de átomos en cada *cluster*, siendo el *cluster* de índice 1 el correspondiente a vacantes aisladas. El montante total de todos los tamaños corresponde lógicamente con el número de pares de Frenkel generados en ese caso particular. La evolución con la energía es evidente y parece razonable, observándose el aumento en el número total de pares de Frenkel, pero no así en la fracción de átomos en agregados. Se observa asimismo la evolución de tamaños hacia energías mayores, especialmente relevante en las proximidades del pico térmico y menos evidente en la región de estabilidad final, de manera coherente a lo ya discutido.

9.5.5. Distribuciones cinéticas representativas.

Durante los primeros instantes de la cascada de desplazamientos, el intercambio energético entre el átomo primario de retroceso y su entorno inmediato es intenso. Tan sólo unas decenas de femtosegundos después de iniciar su movimiento ($\sim 20 - 30$ fseg), lejos aún de alcanzar el pico térmico ($50 - 80$ fseg), el proyectil ya ha repartido en torno a un 70 % de su energía inicial y ha recorrido una distancia considerable. **Mostrando una rápida disipación de energía cinética, acorde e incluso ligeramente superior a la obtenida en [1], también en Diamante.** A partir de ese instante empieza la acumulación masiva de desplazamientos.

Este proceso puede analizarse a partir de los datos de la figura (9.14). Para cada energía calculada y en casos representativos se muestra la distribución de energías cinéticas frente al tiempo en los primeros instantes de la cascada. Se muestran los átomos desde 15 eV, en intervalos de 15 eV y hasta la energía del PKA correspondiente. Esto nos permite monitorizar el intercambio energético entre el PKA y los átomos secundarios hasta que este ya ha perdido su energía. Se han estudiado algunos datos concretos de estas distribuciones. En primer lugar la fracción de energía cedida en la primera colisión monitorizada, que en algunos casos corresponde a la suma sobre dos átomos secundarios, casos de 0,25 KeV a 1,0 KeV, calculando este valor en función de la energía inicial del PKA. Se muestra en la figura (9.15), dicha fracción evoluciona a la baja llegando a valores en torno al 20 - 30 % de la energía inicial de 2,0 KeV. La segunda figura (9.16) monitoriza la evolución energética del átomo primario (PKA) hasta que su energía cinética alcanza valores donde se confunde con los átomos secundarios, y por tanto

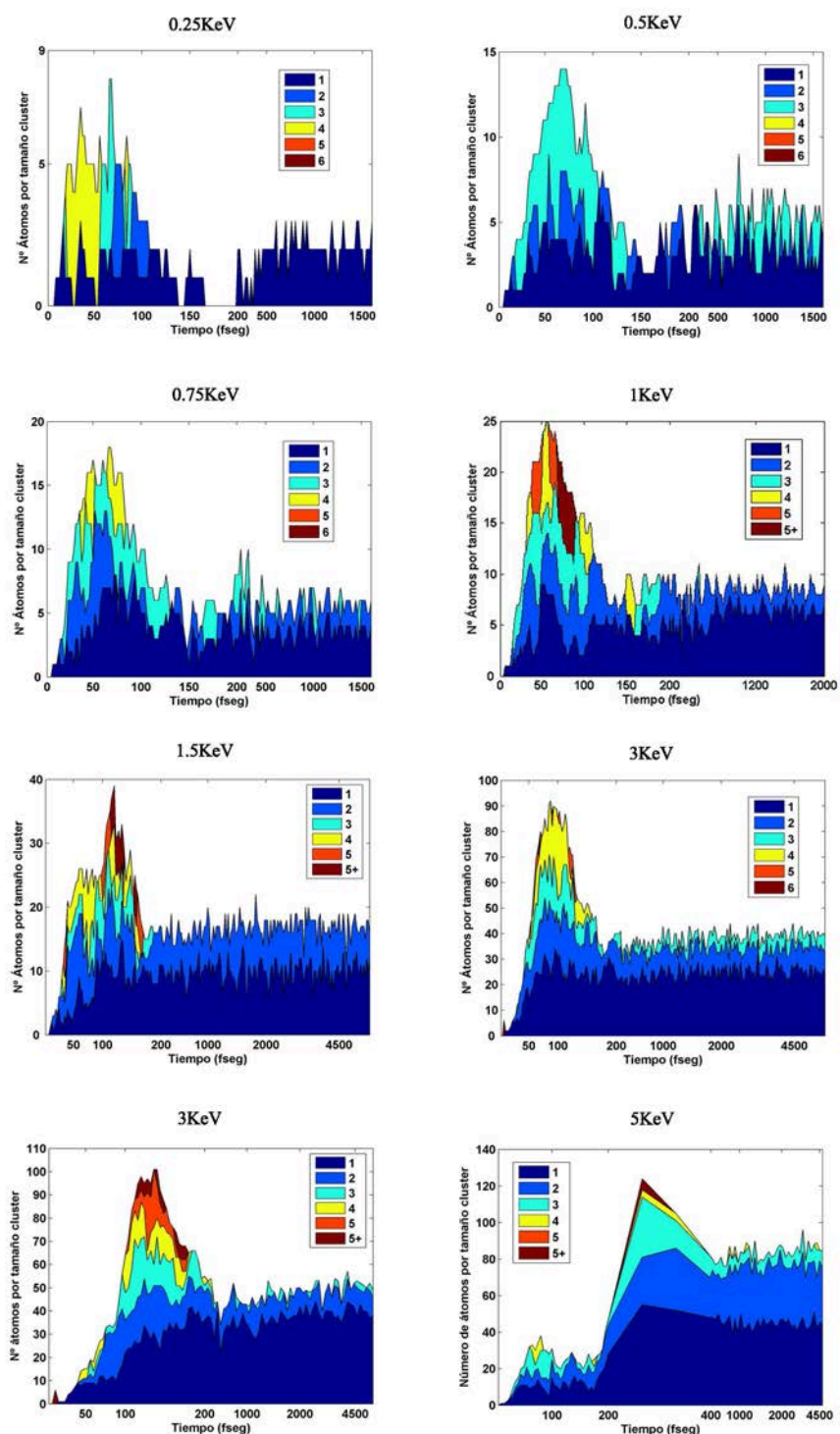


Figura 9.13: Diagrama de áreas donde se muestra la evolución de los agregados de vacantes frente al tiempo de simulación para casos representativos de cada energía. El tamaño reservado a cada índice de *cluster* es proporcional a el número de átomos en esa categoría y por tanto la suma de todos los tamaños nos da el número de pares de Frenkel en ese caso particular. Se observa la evolución según aumenta la energía del caso. Nótese como en abscisas la escala de tiempo se representa con un incremento de tiempo mucho más grande a partir de los 200fseg ; este hecho corresponde con el muestreo realizado durante el cálculo y se ha mantenido para observar con claridad la región del pico térmico.

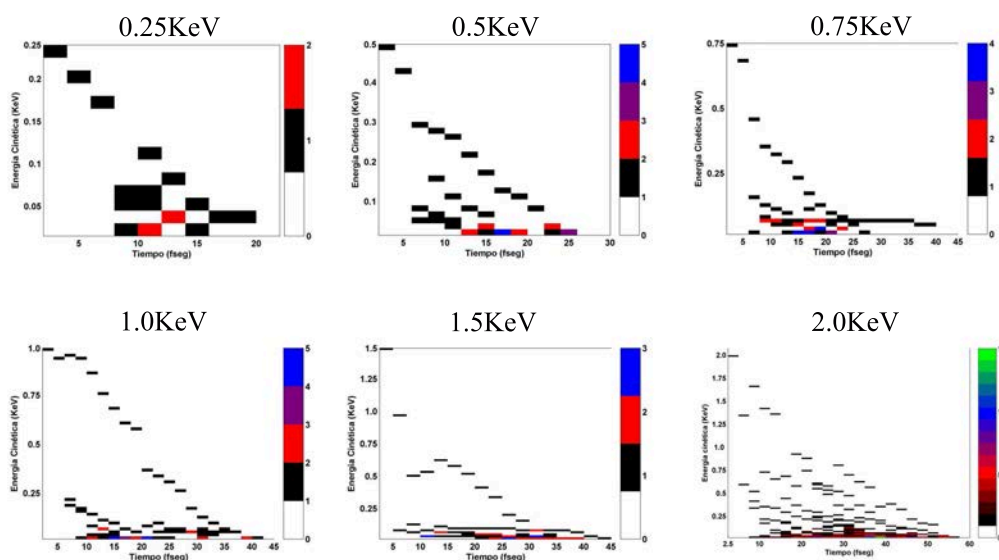


Figura 9.14: Se muestran seis distribuciones de energía cinética, una para cada energía, frente al tiempo. Para cada caso, el código de colores indica el número de átomos correspondiente a dicho instante de tiempo y dicha energía. Se observa como el PKA rápidamente pierde energía y aparecen átomos secundarios de retroceso.

puede considerarse parcialmente termalizado. Este proceso es muy rápido y por tanto los primeros instantes de la cascada parecen decisivos. Todos los casos a excepción quizás de 1,0 KeV, muestran tendencias relativas análogas, aunque falta estadística, en algunos puede observarse cierta recuperación parcial de energía cinética, sin duda consecuencia del intenso intercambio con otros átomos y de la probable conversión de energía potencial en cinética. A partir de estos datos fácilmente se puede estimar la distancia global cubierta por el PKA en estos primeros instantes.

Sin duda debe tenerse en cuenta que el proyectil no cede únicamente su energía en colisiones atómicas, sino que una parte importante es disipada en pérdidas de origen electrónico, que son más importantes y muy superiores a las nucleares según la energía del proyectil aumenta (figura (4.10)). Obviamente dicha contribución no está directamente modelada en DM, y la rápida pérdida energética inicial se cede al medio en forma de brusca superposición incoherente de modos vibracionales [165]. La velocidad con que se observa puede interpretarse cualitativamente en base a la velocidad del sonido en el material problema [165]. Magnitud de valor muy elevado en Diamante ($10 - 20 \frac{km}{seg}$) y que en parte puede explicar estas observaciones y la rápida aparición del pico térmico.

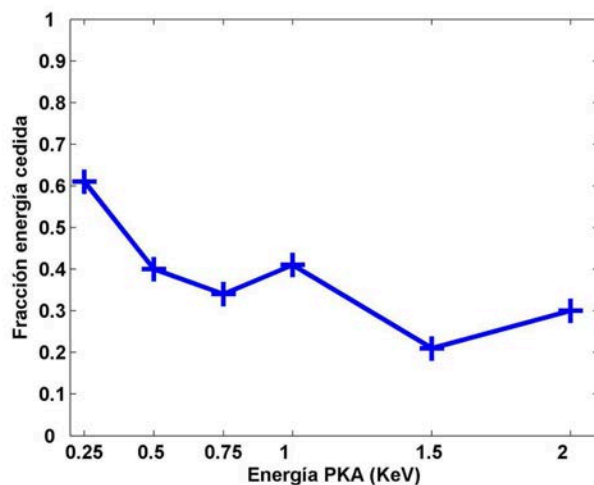


Figura 9.15: Fracción de energía cinética cedida por el PKA en la primera colisión. Obtenida a partir de los datos representados en la distribuciones de la figura anterior (9.14)

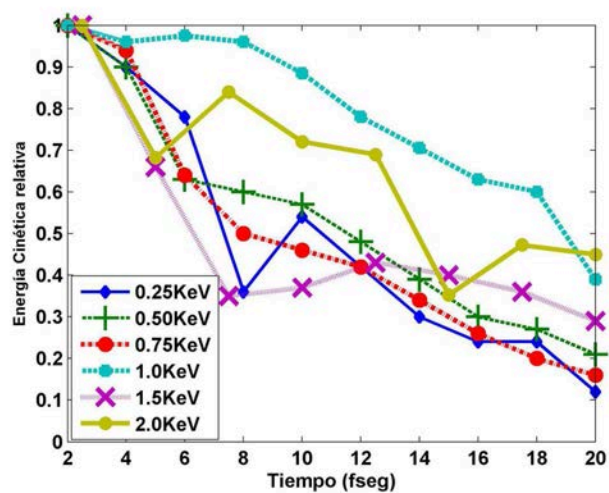


Figura 9.16: Energía cinética del PKA (valores relativos) frente al tiempo. Se observa la rápida pérdida energética por tratarse de los primeros instantes de la cascada y un comportamiento general equivalente con la excepción del caso 1,0KeV.

9.5.6. Superposición de cascadas.

Analizamos la evolución de daño estructural, en una muestra computacional (una caja de simulación) y bajo la acción de sucesivas cascadas. Éstas probablemente deberían ajustarse en energía al espectro de PKA esperado y sumar un número estadísticamente relevante. Bajo nuestra idealización hemos completado una serie de 9 cascadas, todas ellas de 2 KeV, ajustándonos a nuestras limitaciones de cálculo y tiempo. Que no obstante pretenden ser suficientemente representativas de la dinámica de superposición que pueda derivarse.

La acumulación de desplazamientos se presenta en la figura (9.17). Para cada cascada se muestra el valor de pico y los desplazamientos estables; tanto los acumulados como los relativos (generados por la cascada). Aunque el daño total acumulado, salvo en la 3^a cascada, evoluciona al alza; en términos relativos se observa una disminución prácticamente continua hasta la 6^a cascada; así como una menor diferencia entre pico y desplazamientos estables en cada evento.

Cotejando dichos desplazamientos con las instantáneas de éstas obtenidas en cada caso, resulta interesante recalcar ciertos aspectos. Principalmente un claro efecto de saturación de daño, donde más del 40% de los desplazamientos totales son generados por las dos primeras cascadas. Cada una es responsable de cierto número de pares de Frenkel estables que se acumulan cascada tras cascada aumentando en términos absolutos su número pero mostrando tendencia a saturación en términos relativos. El daño estable acumulado apenas alcanza el 0,085% de los átomos de la caja. Dato que justifica que la saturación global todavía está lejos de alcanzarse. Los PKA se han seleccionado entre átomos no desplazados de la región superior de la muestra. **Probablemente la existencia de vacantes e intersticiales previos aumenta la recombinación de los nuevos pares de Frenkel generados, con resultado en la saturación de daño mentada.** En otros casos, puede ocurrir que aparezcan subcascadas orientadas hacia zonas intactas de la muestra, generando un número relativamente mayor de desplazamientos en ese evento. Este hecho justifica el aumento paulatino en número de pares Frenkel, pero el descenso en la eficiencia tras las primeras cascadas.

Finalmente, es bien sabido que la acumulación estructural de daño puede desencadenar cambios de fase. Numerosos estudios, corroboran esta idea. Incluso se han completado simulaciones MD que logran amorfizar una muestra computacional cristalina [10]. Respecto del Diamante, además de la fase amorfa o metamórfica podría aparecer la fase grafito. Dicha transición parece que es inevitable a partir de cierta densidad de vacantes de 10^{22} cm^{-3} [77] o de un daño acumulado cuantificado en aproximadamente $10 \frac{\text{eV}}{\text{atom}}$. Estos valores están muy lejos del daño

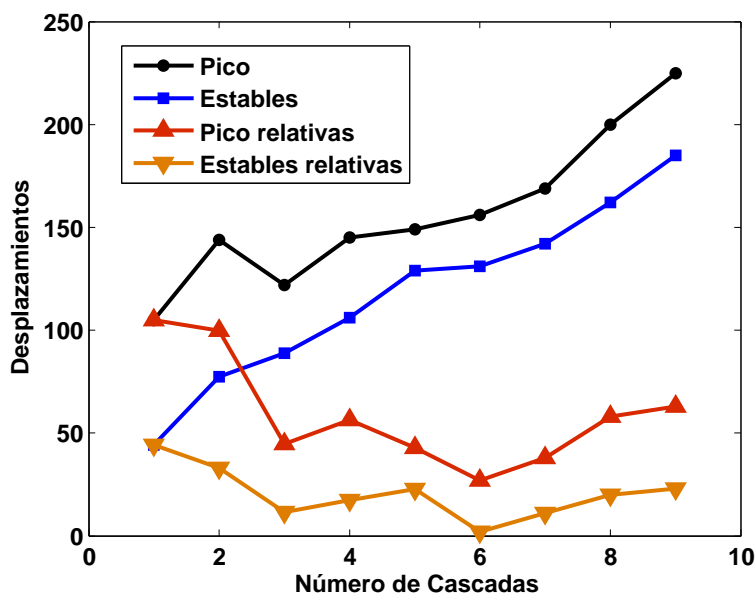


Figura 9.17: Desplazamientos generados en pico y estables, en términos absolutos y relativos, frente a la acumulación de cascadas en la muestra computacional. Ver texto para más detalles.

acumulado en nuestros cálculos ¹², y no sería muy razonable la observación de cambios de fase en las muestras computacionales. No obstante, no está de más presentar alguna curva que avale esta afirmación y de idea del daño global asumido. Lo hacemos mediante las distribuciones de pares y distribución angular promediada sobre toda la muestra (figura 9.18). En ambos casos se representa la secuencia de cascadas superpuestas y se observa una degradación leve pero sistemática con el aumento de casos; más nítida si nos referimos a la distribución angular pero sin observar, como era de esperar, indicios de la fase amorfa o eventualmente grafito.

Limitaciones de tiempo de cálculo aconsejan situar en este párrafo el punto y final a la sección de resultados. Pienso, queda definida una línea argumental básica que permitiría retomar, llegado el caso, el cálculo numérico de cascadas en este material; un aspecto del diamante prácticamente virgen y de potencial interés tecnológico, como se ha intentado justificar en éste capítulo.

¹²Con una densidad relativa de vacantes acumuladas de sólo el 0,085 %, frente al 5,675 % necesario.

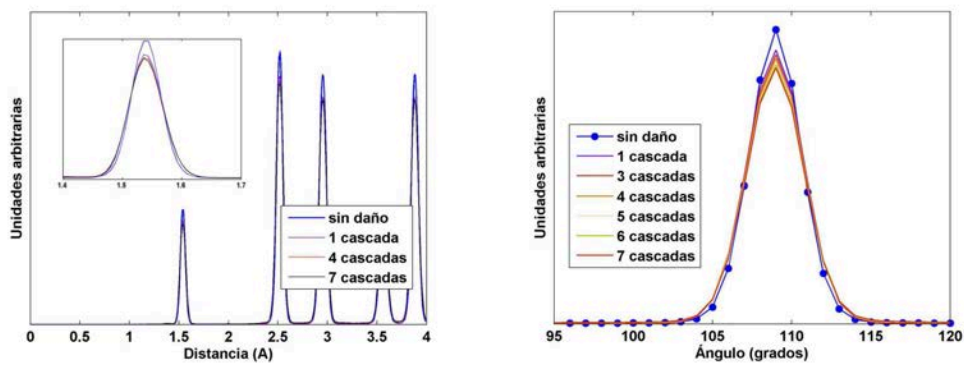


Figura 9.18: Se representan la distribución de pares (izquierda) y distribución angular (derecha) para la muestra computacional en el cálculo de superposición de cascadas. Puede observarse una degradación leve pero sistemática según el número de casos evoluciona al alza.

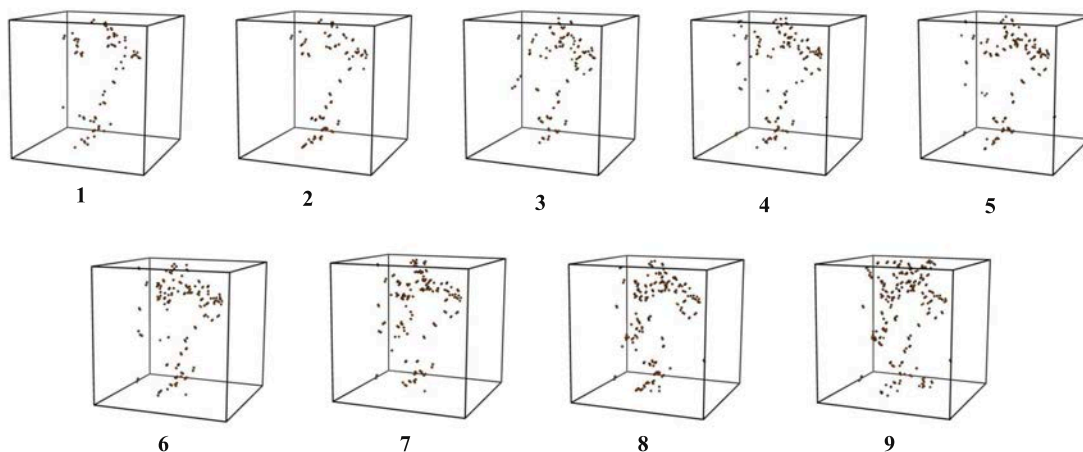


Figura 9.19: Instantáneas de la acumulación de daño bajo cascadas de 2KeV. Se muestra el daño final de cada cascada, estado inicial para la siguiente.

9.5.7. Discusión.

Ya se ha discutido como la DM clásica se ajusta naturalmente a los rangos temporales y espaciales típicos del cálculo de cascadas, y como la dinámica clásica, reproduce satisfactoriamente el daño estructural generado. Ya en sus inicios fue empleada en cálculos de esta naturaleza. Por otra parte, las cascadas de desplazamientos también se caracterizan por su gran variabilidad estadística, y por un coste computacional significativo. Ambos factores dificultan la obtención de una buena estadística, y de ella magnitudes y parámetros relevantes. Una de las principales limitaciones de nuestra técnica.

El coste computacional de la DM de cascadas impide alcanzar un número de casos significativo (se han acumulado un total de unas 80 cascadas), y deben explorarse vías alternativas de mejora. Una de ellas sería integrar la parte de cálculo y análisis sobre el mismo código; dicho objetivo, aunque evidente, resulta arduo, pues exige conocer en detalle la estructura del paquete de software y su estrategia de paralelización. El resultado, si se optimizara, obtendría una reducción muy significativa de la carga computacional por cascada. Este trabajo no se ha completado en esta tesis por falta de tiempo. En segundo lugar aparecen algunas limitaciones intrínsecas de la técnica; puede observarse como tanto los átomos desplazados como excitados ¹³ apenas representan una pequeña fracción de la caja total simulada; el resto mantiene una dinámica térmica o si acaso un leve y predecible aumento de temperatura. Ambos conjuntos (excitados y térmicos) tienen un coste computacional análogo e inaceptable, al menos en la aplicación a cascadas y en la búsqueda de resultados estadísticamente coherentes. Adicionalmente las magnitudes típicas en análisis de cascadas se ven poco o nada afectadas por la evolución térmica de los átomos que se mantienen al margen de la cascada. Bajo este punto de vista y en el contexto de la DM de cascadas, sería altamente deseable desacoplar dicha dinámica. Una alternativa sería implementar dos pasos de tiempos, de diferente magnitud y capaces de describir la dinámica térmica y la de la cascada; así como un algoritmo capaz de integrar ambos y de hacer un buen seguimiento del volumen afectado ¹⁴. Además de obtener una mejor estadística de casos, es claro que ambas mejoras permitirían alcanzar un régimen de energías más elevado, decenas de kilo-electrón-voltios, mejor situadas en el espectro de daño neutrónico y más fácilmente comparables con datos experimentales.

Respecto de la gran dispersión de resultados entre cascadas, cabe preguntarse

¹³Entendidos éstos como aquellos cuya energía potencial es al menos 1,0 eV superior a la de equilibrio.

¹⁴Esta variante está implementada para algunos potenciales del código LAMMPS [181, 122], no lo está en el caso de AIREBO.

si existe, para una energía dada, diferentes casos o canales posibles con resultados netamente diferentes. Un estudio más completo debería identificar y clasificar las diferentes posibilidades: cadenas de reemplazamientos y *channeling* entre otros. Obtener la ocurrencia de cada uno y su daño medio. Su conocimiento nos podría llevar a una mejor comprensión de las cascadas y a estimaciones más precisas.

En definitiva, parece que estamos ante un conjunto de resultados compatibles con la naturaleza covalente del diamante, un primer intento de caracterizar su respuesta bajo cascadas de desplazamientos. Más allá de la mera cuantificación del daño atomístico, una de sus utilidades reside en la extrapolación de estos resultados a magnitudes de laboratorio. Un ejemplo sería la función de daño (9.3.4), o de manera análoga los desplazamientos por átomo (9.3.5). Tal objetivo requiere conocer el espectro de daño neutrónico; en primer lugar la distribución de proyectiles a partir de la neutrónica, pero esto no es tarea de la DM; en segundo la distribución de daño (desplazamientos) para dicho espectro de proyectiles y, conocido el flujo incidente, integrar la función de daño. Tal extrapolación necesitaría obtener los desplazamientos para energías más representativas (decenas de KeV y hasta pocos MeV) y así evitar una extrapolación directa, máxime dadas las incertidumbres asumidas. Un segundo caso de interés sería obtener alguna magnitud macroscópica directamente de la DM, típicamente con la ayuda del teorema de fluctuación-disipación. Tal sería el caso de la conductividad térmica, magnitud paradigmática del diamante y que probablemente se ve seriamente afectada por el daño a la red cristalina.

Finalmente, en cuanto a los resultados obtenidos en diamante, serán comentados, como procede, en la sección de conclusiones globales siguiente.

Capítulo 10

Logros y conclusiones

La presente tesis que tras estas líneas y los apéndices concluye, ha estudiado numéricamente, especialmente mediante la técnica de la Dinámica Molecular, aspectos estructurales, de interacción con defectos y daño por radiación en Diamante. Todos ellos bajo la perspectiva de su potencial aplicación en la tecnología de Fusión nuclear. Distinguiendo entre logros y conclusiones, empezando por los primeros, los más destacables serán:

10.1. Logros.

- Sobre la base de código abierto del paquete de software utilizado (LAMMPS), y potencial interatómico específico para carbono (AIREBO) para modelar las colisiones energéticas **ha sido necesario implementar el potencial universal de corto alcance ZBL**. Para lograrlo se ha seguido una metodología análoga a otros trabajos previos [15, 10], atendiendo a las particularidades del potencial AIREBO. **Su implementación resulta necesaria para modelar la interacción a corto alcance entre átomos, típica de fenómenos energéticos como desplazamientos de red o cascadas.**
- Se ha completado un profundo **estudio estadístico de la energía de desplazamiento**. Para lograrlo se han acumulado en torno a 14500 eventos de desplazamiento sobre 8 direcciones cristalográficas y una aleatoria, obteniendo 150 eventos por dirección cristalográfica y energía, por tanto acotando de manera notable las incertidumbres.
- A pesar de las dificultades discutidas, **hemos logrado completar cascadas en un rango de energías razonable (0,25 - 5,0 KeV) y en número**

suficiente para obtener las principales magnitudes que las caracterizan. Con ello, en primer lugar demostramos el cálculo de cascadas con DM en Diamante con un potencial avanzado AIREBO. En segundo, los resultados deben justificar la naturaleza covalente del Diamante.

10.2. Conclusiones.

- **Se han analizado los sitios de equilibrio del Hidrógeno intersticial y sustitucional en Diamante**, tanto en sus configuraciones aisladas como considerando pares, tríos y agregación de hasta 4 Hidrógenos intersticiales en torno a una vacante de carbono. Respecto de las configuraciones aisladas, hemos identificado 3 de los sitios referidos en la literatura, denominados *Bond Centered BC*, *Equilateral Triangle ET* y *Anti-Bonding AB*. De acuerdo a la mayoría de trabajos previos, será el sitio BC el de mínima energía, situado 2.23 eV por debajo del ET y 2.59 eV del AB. La configuración hallada en el presente trabajo será una variante de la comúnmente referida en la literatura, denominada BC *bucked-bond* o fuera de eje y había sido apuntada en trabajos previos [5]. En esta configuración el Hidrógeno aparece siempre fuera del eje que une los carbonos que enlaza. El resto de sitios, a saber, ET y AB respeta la configuración general ya descrita por autores previos. Éste es el primer cálculo de configuraciones de equilibrio con el potencial avanzado AIREBO.
- El estudio del Hidrógeno intersticial aislado se ha completado con un **análisis de la densidad de estados vibracionales (VDOS)**, obtenida a partir de la transformada de Fourier de la autocorrelación de velocidades de la muestra. **Se ha incluido el desplazamiento isotópico para el Hidrógeno y para el Carbono en el caso del sitio AB**. Los resultados obtenidos nos han permitido correlacionar valores numéricos con experimentales y por tanto encontrar un respaldo adicional a las configuraciones de equilibrio halladas. En el caso del sitio BC, aparece una banda de vibración principal a una energía aproximada de 342 meV, y desplazamiento isotópico con Deuterio $\frac{D}{H} = 1,45$ y Tritio $\frac{T}{H} = 1,51$, razones próximas a la relación de masas reducidas entre isótopos. Así mismo se pueden correlacionar con valores experimentales, a saber, 388,5 meV [127] y 385,4 meV [92].

Respecto del sitio ET, se observan 3 picos de vibración bien de-

finidos, a energías 335, 663 y 801 meV, y desplazamiento isotópico en el rango esperado para un modo de vibración centrado en el Hidrógeno. Dichas líneas parecen estar claramente relacionadas y próximas a una línea experimental (689 meV) [6].

El sitio AB muestra una dinámica sustancialmente diferente, aparece una banda de vibración principal (353 meV) y otra secundaria (274 meV), pero ninguna de ambas muestra desplazamiento isotópico con el Hidrógeno. Esto nos lleva a suponer **la existencia de un modo de vibración localizado**, donde la menor masa relativa del hidrógeno, frente al carbono, enmascara dicho desplazamiento. Esta hipótesis es respaldada con cálculos VDOS adicionales, demostrando el desplazamiento isotópico con el carbono ^{13}C , ^{14}C y con el apoyo de un modelo unidimensional del sitio (apéndice A), donde se demuestra la generación de modos localizados.

- La configuración del sitio BC describe 6 sitios simétricamente equivalentes por enlace C - C, se ha observado una dinámica de migración local entre los diferentes sitios con barreras energéticas muy reducidas. **Se ha analizado en detalle dicha precesión y su dependencia con la temperatura**, (de 25K hasta 1200K). La representación de *Arrhenius* del proceso muestra claramente dos pendientes a temperaturas altas y bajas respectivamente, aunque puede ajustarse a una regla de *Arrhenius* usando dos energías de activación (0,0195 eV y 0,055 eV), **en la presente tesis y en un intento de explicar la física del proceso, hemos recurrido al denominado modelo de *Kramers* [143], para ajustar el proceso de escape y captura. Bajo esta aproximación obtenemos una energía de activación de 0,023 eV en el régimen de baja viscosidad y de 0,012 si añadimos un parámetro libre para mejorar el ajuste. Esta dinámica había sido apuntada en la literatura [4], pero sin suponer barrera energética entre sitios. Adicionalmente se ha incluido un estudio de la distribución de tiempos de residencia (o de primer paso) observando una curva con dos máximos relativos que bien puede indicar la existencia de dos mecanismos independientes de escape.**
- El análisis del Hidrógeno intersticial en Diamante se completa con el estudio de las configuraciones estables para pares, tríos y agregados de 1, 2, 3 y 4 Hidrógenos en torno a una vacante de Carbono. Se han descrito las configuraciones y obtenido sus energías de equilibrio. Algunas de las configuraciones corresponden con las descritas en la literatura [92] mientras aparecen nu-

merosas variantes. Desde un punto de vista energético se concluye que en ausencia de vacantes, el Hidrógeno buscará acomodo preferentemente en forma de pares y en presencia de vacantes en una configuración de 3 Hidrógenos por cada vacante de Carbono. Esto nos permite por tanto conocer como se comportará el H generado por transmutación en presencia de daño en la red.

- La energía mínima de desplazamiento es uno de los parámetros más utilizados en el campo del daño por radiación. Mediante la acumulación de casos y un posterior promediado entre direcciones cristalográficas **obtenemos valores de 30,0, 64,5 y 102,5 eV utilizando media aritmética y 30,0, 64,6 y 96,3 eV con media aritmética pesada**¹, para las energías inferior, media y superior de desplazamiento, respectivamente. Dichas energías medias, prácticamente iguales entre sí, se sitúan en un rango medio-alto respecto de las evaluaciones previas de la magnitud [163, 58, 164, 165, 166], tanto experimentales como numéricas. Destaca entre ellas por su solidez estadística y por ser el primer cálculo empleando un potencial específico para el Carbono (ZBL - AIREBO).
- Para cada caso simulado, hemos monitorizado la distancia recorrida por el átomo energético y su configuración final. Identificando tendencias generales y en el caso de las configuraciones alcanzadas, **observando la aparición de las principales configuraciones auto-intersticiales conocidas en Diamante, denominadas como *intersticial centrado en enlace* y *split-interstitial* o *dumbbell*, en orientaciones (100) y (110)**, así como reemplazamientos simples y en algunos casos configuraciones sin identificar.
- Respecto de las cascadas de desplazamientos, mediante comparación directa con materiales metálicos, observamos un número significativamente elevado de desplazamientos estables; especialmente si cotejamos con la elevada energía mínima de desplazamiento en Diamante (capítulo 8). **Dichos desplazamientos no se ajustan a estimaciones mediante modelos binarios (p.e. SRIM), y se reproducen en modelos simples como el Kichin-Pease o NRT bajo energías umbrales reducidas (9.5.2)**, lejos de los valores estimados mediante DM en el capítulo (8), **así mismo muestran una fuerte discrepancia, especialmente en el rango de energías altas, con [1], único trabajo en Diamante que permite**

¹pesada por la multiplicidad de cada dirección.

una comparación directa. Sin embargo, entran dentro de lo razonable si atendemos a estudios similares en otros covalentes.

Otras magnitudes pueden interpretarse en términos análogos, el instante del **pico térmico** aparece a tiempos cortos, con suave tendencia al alza con la energía. Dicho pico indica un intenso intercambio energético en los primeros instantes, tal y como ratifican los datos extraídos de las distribuciones cinéticas. Todas ellas pueden relacionarse con la frecuencia de Debye, límite superior para la propagación fonónica en un sólido, y de valor muy elevado en Diamante.

En cuanto a la geometría y agregados, nuestros resultados no contradicen las ideas básicas sobre covalentes, y aún dentro de la gran variabilidad de casos, la geometría tiende a ser ramificada, con desplazamientos aislados y zonas de material casi intacto, donde el proyectil se propaga casi sin generar daño. El número de agregados calculado ² es relativamente bajo, compatible con un material poco tendente a dicho fenómeno, y con baja movilidad local de átomos desplazados.

²Que por dificultades técnicas se ha restringido sólo a vacantes.

Bibliografía

- [1] JT Buchan, M Robinson, HJ Christie, DL Roach, DK Ross, and NA Marks. Molecular dynamics simulation of radiation damage cascades in diamond. *Journal of Applied Physics*, 117(24):245901, 2015.
- [2] A Ibarra, M González, R Vila, and J Mollá. Wide frequency dielectric properties of cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, 6(5-7):856 – 859, 1997.
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [4] J. P. Goss; R. Jones; M.I. Heggie; C.P. Ewels; P. R. Briddon; S. Öberg. Theory of hydrogen in diamond. *Physical Review B*, 65:13, 2002.
- [5] JP Goss. Theory of hydrogen in diamond. *Journal of Physics Condensed-Matter*, 15(17):R551–R580, MAY 7 2003.
- [6] Alexander M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer-Verlag, 2001.
- [7] Editorial Labor, editor. *Europa Científica*. Foundation Scientific Europe, 1990.
- [8] <http://www.SunEarthTools.com>.
- [9] <http://www.en.wikipedia.org/wiki/Nuclear-fusion>.
- [10] Lorenzo Malerba. *Simulación atomística de la producción de daño por irradiación neutrónica en el carburo de silicio*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2000.
- [11] Joaquín Sánchez. Perspectivas de la energía nuclear de fusión como fuente sostenible. Laboratorio Nacional de Fusión, 2009.

- [12] <http://www.ccfе.ac.uk/>.
- [13] Richard E. Siemon. Self-organized plasmas. In *Self-organized plasmas*. Los Alamos National Laboratory, 1999.
- [14] <http://www.fusion-eur.org>.
- [15] Fernando Mota. *Estudio mediante Dinámica Molecular de la generación y movilidad de defectos en Sílice amorfa bajo irradiación: mecanismos a alta energía y en presencia de Hidrógeno*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2008.
- [16] <https://lasers.llnl.gov/>.
- [17] <http://www-lmj.cea.fr>.
- [18] R.C. Kirkpatrick, I.R. Lindemuth, and M.S. Ward. Magnetized target fusion: an overview : Spherical plasma configurations. *Fusion Technology*, 27, 1995.
- [19] Richard E. Siemona, Peter J. Turchia, Daniel C. Barnes, James H. Deganb, Paul Parksc, Dmitri D. Ryutovd, and Francis Y. Thioe. Magnetized target fusion: Prospects for low-cost fusion energy, December 2001.
- [20] <http://fusionenergy.lanl.gov/>.
- [21] M. Laberge. An Acoustically Driven Magnetized Target Fusion Reactor. *Journal of Fusion Energy*, 1154:282–288, July 2009.
- [22] <http://www.generalfusion.com>.
- [23] John Wesson. *The science of JET*. Publications Officer, JET Joint Undertaking, Abingdon, Oxon, OX14 3EA, 2000.
- [24] J. Lawson. Some criteria for a useful thermonuclear reactor. Technical report, Atomic energy research establishment, 1955.
- [25] <http://en.wikipedia.org/wiki/Lawson-criterion>.
- [26] <http://www-fusion-magnetique.cea.fr/gb/>, 2006.
- [27] <http://www.pppl.gov/>.
- [28] Inter newslines, February 2009.

- [29] <http://www.iter.org>.
- [30] J. Stockel. Plasma confinement in tokamaks. In *European Summer School in Plasma Physics in Science and Technology*. Institute of Plasma Physics, Academy of Association EURATOM / IPP.CR, Czech Republic, August 2009.
- [31] A. Ibarra and E. R. Hodgson. The ITER project: the role of insulators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 218:29–35, June 2004.
- [32] Manuel Jiménez de Castro. Materiales aislantes en los dispositivos de fusión termonuclear. *Energia Nuclear*, 157:425–437, 1985.
- [33] González de Vicente Sehila. Structural materials for magnetic confinement fusion reactors. In *Technology watch workshop on IFE-KiT*. Materials R.O; EFDA-Garching, March 2010.
- [34] T Shikama, T Nishitani, T Kakuta, S Yamamoto, S Kasai, M Narui, E Hodgson, R Reichle, B Brichard, A Krassilnikov, et al. Irradiation test of diagnostic components for iter application in the japan materials testing reactor. *Nuclear fusion*, 43(7):517, 2003.
- [35] ITER Organization. Summary of the iter final design report. Technical report, ITER, July 2001.
- [36] S. Ishino. Implications of fundamental radiation damage studies in the research and development of materials for a fusion reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 239:24–33, December 1996.
- [37] T. Hirai, H. Maier, M. Rubel, Ph. Mertens, R. Neu, E. Gauthier, J. Likonen, C. Lungu, G. Maddaluno, G.F. Matthews, R. Mitteau, O. Neubauer, G. Piazza, V. Philipps, B. Riccardi, C. Ruset, and I. Uytendhouwen. D on full tungsten divertor and beryllium wall for jet iter-like wall project. *Fusion Engineering and Design*, 82(15-24):1839 – 1845, 2007. Proceedings of the 24th Symposium on Fusion Technology. SOFT-24.
- [38] Iaea fast reactors database, update 2006. Technical report, IAEA, 2006.
- [39] <http://www.ifmif.org>.

- [40] F. Mota, R. Vila, C. Ortiz, A. Garcia, N. Casal, A. Ibarra, D. Rapisarda, and V. Queral. Analysis of displacement damage in materials in nuclear fusion facilities (demo, ifmif and technofusion). *Fusion Engineering and Design*, 86(911):2425 – 2428, 2011. Proceedings of the 26th Symposium of Fusion Technology (SOFT-26).
- [41] V.I. Khripunov, D.K. Kurbatov, and M.L. Subbotin. Carbon-14 source terms and generation in fusion power cores. *Journal of Fusion Energy*, 27:241–249, 2008.
- [42] ITER Organization. Materials assessment. Technical report, ITER Technical Basis, 2007.
- [43] C. J. Carlile. Neutron data booklet. Second edition, Institut Laue-Langevin, July 2003.
- [44] S. Nakai, K. Mima, Y. Kato, K. Tanaka, Y. Ikeda, H. Azechi, K. Miyanaga, M. Nakai, M. Perlado, and R. Gonzalez Arrabal. Industrial applications of laser neutron source. *Journal of Physics Conference Series*, 244(4):042027, August 2010.
- [45] Pilar Fernández Rafael Vila, Alejandro Moroño. Materiales para los futuros reactores de fusion. *Revista de la Sociedad Nuclear Española*, Febrero, 2007.
- [46] J. Mollá, R. Vila, M. González, A. Ibarra, R. Román, and T. Hernández. Materiales aislantes en los sistemas de calentamiento de las futuras máquinas de fusión termonuclear. Technical report, CIEMAT, 2005.
- [47] ITER Organization. Materials assessment. Technical report, ITER Technical Basis, 1999.
- [48] Monica León Pichel. *Efectos de la radiación gamma y neutrónica en las propiedades ópticas del óxido de silicio amorfo*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2011.
- [49] A. S. Pérez Ramirez. *Envoltura reproductora con estructura cerámica y seguridad pasiva (TAURO) para un reactor de fusión por confinamiento magnético*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 1995.
- [50] <http://www.bipm.org>.
- [51] <http://www.lhc.ac.uk/>.

- [52] <http://www.icrp.org/>.
- [53] Shinroku Saito. *Fine ceramics*. 1988.
- [54] Murat Bengisu. *Engineering ceramics*. Springer Science & Business Media, 2001.
- [55] C. R. Kurkjian, J. T. Krause, and M. J. Matthewson. Strength and fatigue of silica optical fibers. *Journal of Lightwave Technology*, 7:1360, 1989.
- [56] S. Zinkle. Defect production in ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, 251:200–217, November 1997.
- [57] F. Bosia, S. Calusi, L. Giuntini, S. Lagomarsino, A. Lo Giudice, M. Massi, P. Olivero, F. Picollo, S. Sciortino, A. Sordini, M. Vannoni, and E. Vittone. Finite element analysis of ion-implanted diamond surface swelling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268:2991–2995, October 2010.
- [58] J. F. Prins, T. E. Derry, and J. P. F. Sellschop. Volume expansion of diamond during ion implantation. *Physical Review B*, 34(12):8870–8874, Dec 1986.
- [59] A. Ryazanov. Radiation swelling of SiC under neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 307:1107–1111, December 2002.
- [60] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley and Sons. Inc, 1953.
- [61] E. R. Hodgson. Challenges for insulating materials in fusion applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 191:744–751, May 2002.
- [62] C. Kinoshita. Radiation-induced microstructural change in ceramic materials. *Journal of Nuclear Materials*, 191:67–74, September 1992.
- [63] K. J. McCarthy, J. G. López, D. J. Rey, B. Zurro, A. Ibarra, A. Baciero, and M. A. Respaldiza. The response of several luminescent materials to keV and MeV ions. *Journal of Nuclear Materials*, 340:291–298, April 2005.
- [64] Hugh O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyens Publications, 1993.

- [65] <http://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>.
- [66] http://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_diamond.
- [67] A. Mainwood. Point Defects in Natural and Synthetic Diamond: What They Can Tell Us about CVD Diamond. *Physica Status Solidi Applied Research*, 172:25–35, 1999.
- [68] Gordon Davies and Alan T. Collins. Vacancy complexes in diamond. *Diamond and Related Materials*, 2:80–86, 1993.
- [69] Lars Allers, Alan T. Collins, and Jonathan Hiscock. The annealing of interstitial-related optical centres in type ii natural and cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, 7(2-5):228 – 232, 1998.
- [70] E. Friedland and J. P. F. Sellschop. Temperature dependence of critical damage energies in diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 191(1-4):17 – 21, 2002.
- [71] A. T. Collins and A. Dahwich. The annealing of interstitial-related optical centres in type ib diamond. *Diamond and Related Materials*, 13(11-12):1959 – 1962, 2004. Proceedings of the 9th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-9).
- [72] S. Dannefaer, W. Zhu, T. Bretagnon, and D. Kerr. Vacancies in polycrystalline diamond films. *Phys. Rev. B*, 53(4):1979–1984, Jan 1996.
- [73] D. J. Twitchen, M. E. Newton, J. M. Baker, O. D. Tucker, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer. Electron-paramagnetic-resonance measurements on the di-(001)-split interstitial center (R1) in diamond. *Physical Review B*, 54:6988–6998, September 1996.
- [74] Thomas Hainschwang, Axel Respinger, Franck Notari, Hans Jörg Hartmann, and Conrad Günthard. A comparison of diamonds irradiated by high fluence neutrons or electrons, before and after annealing. *Diamond and Related Materials*, 18(10):1223 – 1234, 2009.
- [75] D Saada, J Adler, and R Kalish. Transformation of diamond (sp(3)) to graphite (sp(2)) bonds by ion-impact. *International Journal of Modern Physics C*, 9(1):61–69, FEB 1998.

- [76] S. V. Zybin, M. L. Elert, and C. T. White. Orientation dependence of shock-induced chemistry in diamond. *Physical Review B*, 66(22):220102, December 2002.
- [77] J. O. Orwa, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, and S. Prawer. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond. *Physical Review B*, 62:5461–5472, September 2000.
- [78] E. Friedland and L. C. Prinsloo. Dependence of critical damage energies in diamond on electronic stopping. *Surface and Coatings Technology*, 158-159:64 – 68, 2002.
- [79] E. Friedland, H. D. Carstanjen, G. Myburg, and M. A. Nasr. Dependence of damage efficiency of ions in diamond on electronic stopping. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms*, 230:129–135, 2005.
- [80] Johan F Prins. The nature of radiation damage in diamond: activation of oxygen donors. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6):1275 – 1281, 2000.
- [81] SJ Breuer and PR Briddon. Ab initio investigation of the native defects in diamond and self-diffusion. *Physical Review B*, 51(11):6984, 1995.
- [82] Fernando Mota. Datos de inventario nuclear para el diamante (demo dell 3450 mw).
- [83] J. P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, C. J. Fall, P. R. Briddon, and S. Öberg. Extended defects in diamond: The interstitial platelet. *Physical Review B*, 67(16):165208, Apr 2003.
- [84] Alan T. Collins. Intrinsic and extrinsic absorption and luminescence in diamond. *Physica B: Condensed Matter*, 185(1-4):284 – 296, 1993.
- [85] A. T. Collins. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 13:2641–2650, May 1980.
- [86] G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, and S. J. Sharp. Vacancy-related centers in diamond. *Physical Review B*, 46:13157–13170, November 1992.
- [87] J. P. Goss, P. R. Briddon, S. J. Sque, and R. Jones. Boron-hydrogen complexes in diamond. *Physical Review B*, 69(16):165215, April 2004.

- [88] E. B. Lombardi, Alison Mainwood, and K. Osuch. Interaction of hydrogen with boron, phosphorus, and sulfur in diamond. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 70(20):205201, 2004.
- [89] X.J. Hu, Y.B. Dai, H.S. Shen, and X.C. He. Molecular dynamics simulation on boron diffusion in diamond. *Solid State Communications*, 132(8):557 – 560, 2004.
- [90] Oren Hershcovitz. *Computational Study of Hydrogen in Nanodiamond*. PhD thesis, Israel Institute of Technology, 2004.
- [91] D. Saada, Joan Adler, and R. Kalish. Lowest-energy site for hydrogen in diamond. *Phys. Rev. B*, 61(16):10711–10715, Apr 2000.
- [92] S.P. Mehandru, Alfred B. Anderson, and John C. Angus. Hydrogen binding and diffusion in diamond. *Journal on Materials Research*, 7(3):689, 1992.
- [93] Carlos P. Herrero, Rafael Ramirez, and Eduardo R. Hernandez. Hydrogen and muonium in diamond: A path-integral molecular dynamics simulation. *Physical Review B*, 73:245211, 2006.
- [94] C. Saguy, C. Cytermann, B. Fizeer, V. Richter, Y. Avigal, N. Moriya, R. Kalish, B. Mathieu, and A. Deneuve. Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7):623 – 631, 2003. 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
- [95] J. P. Goss, R. J. Eyre, P. R. Briddon, and A. Mainwood. Density functional simulations of noble-gas impurities in diamond. *Physical Review B*, 80(8):085204–+, August 2009.
- [96] M. Honda, J. H. Reynolds, E. Roedder, and S. Epstein. Noble gases in diamonds - Occurrences of solarlike helium and neon. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 92:12507–12521, nov 1987.
- [97] J. R. Olson, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, A. Zoltan, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer. Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 47:14850–14856, June 1993.
- [98] A.V. Sukhadolau, E.V. Ivakin, V.G. Ralchenko, A.V. Khomich, A.V. Vlasov, and A.F. Popovich. Thermal conductivity of cvd diamond at elevated

- temperatures. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):589 – 593, 2005. Proceedings of Diamond 2004, the 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
- [99] I. Rosenblum, J. Adler, and Brandon. Calculation of thermal properties of diamond from simulated phonon spectra. *Computational Materials Science*, 12:9–25(17), 1998.
- [100] Manfred Thumm. Mpcvd-diamond windows for high-power and long-pulse millimeter wave transmission. *Diamond and Related Materials*, 10(9-10):1692 – 1699, 2001.
- [101] Y. Mita. Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation. *Physical Review B*, 53:11360–11364, May 1996.
- [102] <http://www.diamond-materials.com>.
- [103] María J. Caturla. *Implantació iònica en silici: simulació de processos d'amorfizació i recristal·lització*. PhD thesis, Universidad de Valencia, 1996.
- [104] M. Robinson. Basic physics of radiation damage production. *Journal of Nuclear Materials*, 216:1–28, October 1994.
- [105] Love Koci. *Studies of Material Properties using Ab Initio and Classical Molecular Dynamics*. PhD thesis, Uppsala University, 2008.
- [106] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389:457–484, 1927.
- [107] Byeong-Joo Lee and Jin Wook Lee. A modified embedded atom method interatomic potential for carbon. *Calphad*, 29(1):7 – 16, 2005.
- [108] Adri van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William Goddard. Reaxff: A reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105:9396–9409, 2001.
- [109] N. A. Marks. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon. *Physical Review B*, 63(3):035401–+, January 2001.
- [110] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, 31:5262–5271, April 1985.
- [111] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, 39(8):5566–5568, Mar 1989.

- [112] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42(15):9458–9471, Nov 1990.
- [113] Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni, and Susan B Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783–802, 2002.
- [114] Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, and Judith A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6472–6486, 2000.
- [115] Daniel Schwen. *Structural and electronic properties of swift heavy ion tracks in amorphous carbon*. PhD thesis, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2007.
- [116] A.R. Dunn, D.M. Duffy, and A.M. Stoneham. A molecular dynamics study of diamond exposed to tritium bombardment for fusion applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(14):1724 – 1726, 2011. Computer Simulations of Radiation Effects in Solids.
- [117] J. Lindhard and M. Scharff. Energy Dissipation by Ions in the keV Region. *Physical Review*, 124:128–130, October 1961.
- [118] J. Lindhard, M. Scharff, and H.E. Schiøtt. Range concepts and heavy ion ranges (notes on atomic collisions, ii). *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd*, 33-14:1–42, 1963.
- [119] J.F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon, New York, 1985.
- [120] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de La Rubia, and J. Tarus. Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals. *Physical Review B*, 57:7556–7570, April 1998.
- [121] D. Schwen and E.M. Bringa. Atomistic simulations of swift ion tracks in diamond and graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 256(1):187 – 192, 2007. Atomic Collisions in Solids - Proceedings of the 22nd International

- Conference on Atomic Collisions in Solids, 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids.
- [122] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117:1–19, 1995.
- [123] M. Gharaibeh, S. K. Estreicher, P. A. Fedders, and P. Ordejon. Self-interstitial-hydrogen complexes in Si. *Physical Review B*, 64(23):235211–+, December 2001.
- [124] M. Budde, B. Bech Nielsen, P. Leary, J. Goss, R. Jones, P. R. Briddon, S. Oeberg, and S. J. Breuer. Identification of the hydrogen-saturated self-interstitials in silicon and germanium. *Physical Review B*, 57:4397–4412, February 1998.
- [125] X. Zhou, G. D. Watkins, K. M. McNamara Rutledge, R. P. Messmer, and Sanjay Chawla. Hydrogen-related defects in polycrystalline cvd diamond. *Physical Review B*, 54(11):7881–7890, Sep 1996.
- [126] D. F. Talbot-Ponsonby, M. E. Newton, J. M. Baker, G. A. Scarsbrook, R. S. Sussmann, and A. J. Whitehead. EPR and optical studies on polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition and annealed between 1100 and 1900 K. *Physical Review B*, 57:2302–2309, January 1998.
- [127] P. Briddon, R. Jones, and G. M. S. Lister. Hydrogen in diamond . *Journal of Physics C Solid State Physics*, 21:1027–+, October 1988.
- [128] P.R. Briddon and R. Jones. Theory of impurities in diamond. *Physica B: Condensed Matter*, 185(1-4):179 – 189, 1993.
- [129] C. Kanai, Y. Shichibu, K. Watanabe, and Y. Takakuwa. Ab initio study on surface segregation of hydrogen from diamond c(100) surfaces. *Physical Review B*, 65(15):153312, Apr 2002.
- [130] A. Mainwood and A. M. Stoneham. Interstitial muons and hydrogen in diamond and silicon. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 17:2513–2524, May 1984.
- [131] K. M. McNamara, D. H. Levy, K. K. Gleason, and C. J. Robinson. Nuclear magnetic resonance and infrared absorption studies of hydrogen incorporation in polycrystalline diamond. *Applied Physics Letters*, 60:580–582, February 1992.

- [132] Z. Teukam, D. Ballutaud, F. Jomard, J. Chevallier, M. Bernard, and A. De-neuville. Trap limited diffusion of hydrogen in boron-doped diamond. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7):647 – 651, 2003. 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
- [133] Claude Elwood Shannon. Communication in the presence of noise. *Proceedings of the IRE*, 37(1):10–21, 1949.
- [134] J. M. Dickey and A. Paskin. Computer Simulation of the Lattice Dynamics of Solids. *Physical Review*, 188:1407–1418, December 1969.
- [135] G. Kopidakis, C. Z. Wang, C. M. Soukoulis, and K. M. Ho. A tight-binding molecular dynamics study of phonon anharmonic effects in diamond and graphite. *Journal of Physics Condensed Matter*, 9:7071–7080, August 1997.
- [136] U. D. Jentschura, S. Kotochigova, E.-O. Le Bigot, P. J. Mohr, and B. N. Taylor. Precise Calculation of Transition Frequencies of Hydrogen and Deuterium Based on a Least-Squares Analysis. *Physical Review Letters*, 95(16):163003–+, October 2005.
- [137] A. Huber, Th. Udem, B. Gross, J. Reichert, M. Kouroggi, K. Pachucki, M. Weitz, and T. W. Hänsch. Hydrogen-deuterium 1s-2s isotope shift and the structure of the deuteron. *Physical Review Letters*, 80:468–471, 1998.
- [138] H.-F. Lu, M.-S. Ho, S.-C. Hong, A.-H. Liu, P.-F. Wu, and Y.-C. Sun. Determination of vibrational energy relaxation rates of C-H,D,T stretching modes on hydrogen, deuterium, and tritium-terminated H,D,T/C(111) and H,D,T/C(110) diamond surfaces using molecular dynamics simulation: Thermal effect. *Journal of Chemical Physics*, 109:6898–6904, October 1998.
- [139] B. Dischler, C. Wild, W. Müller-Sebert, and P. Koidl. Hydrogen in polycrystalline diamond: An infrared analysis. *Physica B: Condensed Matter*, 185(1-4):217 – 221, 1993.
- [140] B. Sun, X. Zhang, Q. Zhang, and Z. Lin. Investigation of the growth mechanism of diamond (111) facets using high resolution electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 62:31–33, January 1993.
- [141] Sh. Michaelson, A. Hoffman, and Y. Lifshitz. Determination of vibrational modes in electron energy loss spectroscopy of polycrystalline diamond surfaces by isotopic exchange. *Applied Physics Letters*, 89(22):223112, 2006.

- [142] B. B. Laird; H. R. Schober. Localized low-frequency vibrational modes in a simple model glass. *Physical Review Letters*, 66:636–639, 1990.
- [143] H. A. Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, 7:284–304, April 1940.
- [144] J. Barth. Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors. *Surface Science Reports*, 40:75–149, October 2000.
- [145] L. I. McCann, M. Dykman, and B. Golding. Thermally activated transitions in a bistable three-dimensional optical trap. *Nature*, 402:785–787, December 1999.
- [146] P.B. Visscher. Escape rate for a Brownian particle in a potential Well. *Physical Review B*, 13:3272–3275, apr 1976.
- [147] A. Simon and A. Libchaber. Escape and synchronization of a Brownian particle. *Physical Review Letters*, 68:3375–3378, June 1992.
- [148] P. Hanggi, P. Talkner, and M. Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers. *Reviews of Modern Physics*, 62:251–342, April 1990.
- [149] Jean-Francois Gouyet. Brownian particle escape rate approaches. *Defect and Diffusion Forum*, 194:1–16, 2001.
- [150] W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, and Y. P. Kalmykov. Effect of a uniform bias force on the Brownian movement in double-well potentials. *Physical Review E*, 55:4812–4815, April 1997.
- [151] D. J. Bicout, A. M. Berezhkovskii, A. Szabo, and G. H. Weiss. First-passage times in phase space for the strong collision model. *Physical Review E*, 59, March 1999.
- [152] M F Gelin and D S Kosov. Velocity dependence of friction and kramers relaxation rates. *arXiv preprint cond-mat/0703312*, Mar 2007.
- [153] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, S. V. Titov, and B. P. Mulligan. Thermally activated escape rate for a Brownian particle in a tilted periodic potential for all values of the dissipation. *Physical Review E*, 73(6):061101–+, June 2006.
- [154] L. Elarroum, M. Chhib, A. Bourhaleb, M. Mazroui, and Y. Boughaleb. Long Jump Diffusion in Low Friction Regime: Effect of the Periodic Potential Structure. *Physica Scripta*, 67:23–28, 2003.

- [155] M. Gmitra and J. Barnas. Thermally Assisted Current-Driven Bistable Precessional Regimes in Asymmetric Spin Valves. *Physical Review Letters*, 99(9):097205, August 2007.
- [156] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29:255–284, January 1966.
- [157] Denis. J. Evans and Gary. P. Morriss. *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids*. Academic Press, London, 1990.
- [158] U. M. B. Marconi, A. Puglisi, L. Rondoni, and A. Vulpiani. Fluctuation dissipation: Response theory in statistical physics. *Physics reports*, 461:111–195, June 2008.
- [159] K.-P. Bohnen, M. Kiwi, and H. Suhl. Friction Coefficient of an Adsorbed H Atom on a Metal Surface. *Physical Review Letters*, 34:1512–1515, June 1975.
- [160] A. Simon and A. Libchaber. Escape and synchronization of a Brownian particle. *Journal of Statistical Physics*, 70:423–423, January 1993.
- [161] D. Zhang and R. V. N. Melnik. First Passage Time for Multivariate Jump-diffusion Stochastic Models With Applications in Finance. *ArXiv Computer Science e-prints*, February 2007.
- [162] M.J. Norgett, M.T. Robinson, and I.M. Torrens. A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nuclear Engineering and Design*, 33(1):50–54, 1975.
- [163] C. D. Clark, P. J. Kemmey, and E. W. J. Mitchell. Optical and electrical effects of radiation damage in diamond. *Discuss. Faraday Soc.*, 31:96–106, 1961.
- [164] J. Koike, D. M. Parkin, and T. E. Mitchell. Displacement threshold energy for type IIa diamond. *Applied Physics Letters*, 60:1450–1452, March 1992.
- [165] W. Wu and S. Fahy. Molecular-dynamics study of single-atom radiation damage in diamond. *Physical Review B*, 49(5):3030–3035, Feb 1994.
- [166] R. Kalish, A. Reznik, S. Praver, D. Saada, and J. Adler. Ion-implantation-induced defects in diamond and their annealing: Experiment and simulation. *physica status solidi (a)*, 174:83–99, 1999.

- [167] K. Nordlund, J. Wallenius, and L. Malerba. Molecular dynamics simulations of threshold displacement energies in Fe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 246:322–332, May 2006.
- [168] F. Mota. Atomistic simulations of threshold displacement energies in SiO₂. *Journal of Nuclear Materials*, 329:1190–1193, August 2004.
- [169] L. Malerba and J. M. Perlado. Basic mechanisms of atomic displacement production in cubic silicon carbide: A molecular dynamics study. *Physical Review B*, 65(4):045202, Jan 2002.
- [170] C. Bjorkas, K. Nordlund, and S. Dudarev. Modelling radiation effects using the ab-initio based tungsten and vanadium potentials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267:3204–3208, September 2009.
- [171] T. Diaz de la Rubia E. Alonso, M-J. Caturla and J.M. Perlado. Simulation of damage production and accumulation in vanadium. *Journal of Nuclear Materials*, 276:221–229, 2000.
- [172] L. Malerba. Molecular dynamics simulation of displacement cascades in α -Fe: A critical review. *Journal of Nuclear Materials*, 351:28–38, June 2006.
- [173] A. F. Calder, D. J. Bacon, A. V. Barashev, and Y. N. Osetsky. Effect of mass of the primary knock-on atom on displacement cascade debris in α -iron. *Philosophical Magazine Letters*, 88:43–53, January 2008.
- [174] F. Gao and W. J. Weber. Atomic-scale simulation of 50 keV Si displacement cascades in β -SiC. *Physical Review B*, 63(5):054101–+, February 2001.
- [175] William J. Weber Ram Devanathan. Simulation of collision cascades and thermal spikes in ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268:2857–2862, 2010.
- [176] Brendan Campbell, Wahid Choudhury, Alison Mainwood, Mark Newton, and Gordon Davies. Lattice damage caused by the irradiation of diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 476(3):680 – 685, 2002.
- [177] P. Sigmund. On the Number of Atoms Displaced by Implanted Ions or Energetic Recoil Atoms. *Applied Physics Letters*, 14:114–117, February 1969.

- [178] Jesus Pedro de Vicente Bueno. Emulación del daño por radiación de un reactor de fusión nuclear. Technical report, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, 2010.
- [179] Eduardo Alonso Garcia. *Modelo atomístico de producción y acumulación de daño en hierro y vanadio*. PhD thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2000.
- [180] Jesus M. Hernández Mangas. *Simulación de la implantación iónica en semiconductores*. PhD thesis, Universidad de Valladolid, 2000.
- [181] M Tuckerman, Berne, J Bruce, Martyna, and J Glen. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 97:1990, 1992.
- [182] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein. On the Theory of the Brownian Motion. *Physical Review*, 36:823–841, September 1930.
- [183] M.C. Wang and G.E. Uhlenbeck. On the Theory of the Brownian Motion II. *Reviews of Modern Physics*, 17:323–342, apr 1945.

Parte IV
Apéndices.

Apéndice A

Modelo Unidimensional sitio AB.

Un modelo de osciladores de la proyección unidimensional del sitio AB nos permite demostrar la aparición de modos localizados, y entre ellos aquellos donde es escasa la participación de la partícula ligera. Dicha observación puede ser un argumento para justificar la no observación de desplazamiento isotópico en la serie de Hidrógeno, Deuterio y Tritio en los cálculos MD. Así como del correspondiente desplazamiento isotópico observado en el entorno inmediato de la especie ligera.

Dado que únicamente pretendemos indagar el origen del peculiar comportamiento isotópico de este sitio, empezaremos modelando su estructura mediante una proyección unidimensional de éste e interpretando las interacciones entre átomos mediante un sistema de osciladores. Dicha simplificación nos permite racionalizar los cálculos y es suficiente para mostrar las características buscadas. El sistema, no obstante, es netamente más complejo que un sistema tradicional de osciladores. Su estructura se muestra en la figura (A.1), el Hidrógeno cuelga de un Carbono que a su vez coordina 4, al igual que cada uno de ellos hasta completar el sistema de 18 átomos.

Modelamos este complejo mediante el siguiente sistema:

$$\begin{aligned}
m_1\ddot{x}_1 &= k_H(x_2 - x_1) \\
M_2\ddot{x}_2 &= -k_H(x_2 - x_1) + k_C(x_2 - x_3) - k'(x_2 - x_4) - k'(x_2 - x_5) - k'(x_2 - x_6) \\
M_3\ddot{x}_3 &= -k_C(x_2 - x_3) + k'(x_3 - x_7) + k'(x_3 - x_8) + k'(x_3 - x_9) \\
M_4\ddot{x}_4 &= k'(x_2 - x_4) - k_C(x_4 - x_{10}) + k'(x_4 - x_{11}) + k'(x_4 - x_{12}) \\
M_5\ddot{x}_5 &= k'(x_2 - x_5) - k_C(x_5 - x_{13}) + k'(x_5 - x_{14}) + k'(x_5 - x_{15}) \\
M_6\ddot{x}_6 &= k'(x_2 - x_6) - k_C(x_6 - x_{16}) + k'(x_6 - x_{17}) + k'(x_6 - x_{18}) \\
M_7\ddot{x}_7 &= -k'(x_3 - x_7) + k''x_7 \\
M_8\ddot{x}_8 &= -k'(x_3 - x_8) + k''x_8 \\
M_9\ddot{x}_9 &= -k'(x_3 - x_9) + k''x_9 \\
M_{10}\ddot{x}_{10} &= k_C(x_4 - x_{10}) - k''x_{10} \\
M_{11}\ddot{x}_{11} &= -k'(x_4 - x_{11}) + k''x_{11} \\
M_{12}\ddot{x}_{12} &= -k'(x_4 - x_{12}) + k''x_{12} \\
M_{13}\ddot{x}_{13} &= k_C(x_5 - x_{13}) - k''x_{13} \\
M_{14}\ddot{x}_{14} &= -k'(x_5 - x_{14}) + k''x_{14} \\
M_{15}\ddot{x}_{15} &= -k'(x_5 - x_{15}) + k''x_{15} \\
M_{16}\ddot{x}_{16} &= k_C(x_6 - x_{16}) - k''x_{16} \\
M_{17}\ddot{x}_{17} &= -k'(x_6 - x_{17}) + k''x_{17} \\
M_{18}\ddot{x}_{18} &= -k'(x_6 - x_{18}) + k''x_{18}
\end{aligned}$$

Donde x_i para $i = (1, 2, \dots, 18)$ representan las coordenadas de cada masa, dadas por M_i y m_1 . Se observa como aparecen cuatro constantes para representar las interacciones k_H para modelar la interacción $H - C$; k_C para la interacción $C - C$ y dos adicionales denotadas $k' = k_C \cos(109^\circ 28')$ y k'' que corresponden con la proyección 1D de k_C que se observa al analizar el sitio y con el acoplamiento final entre partícula y pared donde concluye el sistema.

Se han escogido valores arbitrarios para masas ($M_i = 12, m_1 = 1$), y constantes, ($k_H = 1,0$, $k_C = 2,0$, $k' \sim 0,6$, $k'' = 0,6$) respetando las relaciones entre masas de Carbono e Hidrógeno y cierta coherencia en las constantes. Se ha resuelto el sistema mediante un análisis de autovalores. Dada la asimetría del sistema, aparecen dos modos localizados dominantes; por sus características podemos considerarlos representativos de las características buscadas. El primero de ellos podría considerarse representativo de la vibración local observada en los sitios ET y BC, pues el análisis de autovectores asigna un fuerte peso relativo a la masa ligera, en el papel del Hidrógeno y donde por tanto se centra la oscilación de este modo. El segundo difiere, la masa ligera pasa a un papel secundario y la oscilación se centra en su primer vecino (átomo 2) uno de los segundos (átomo

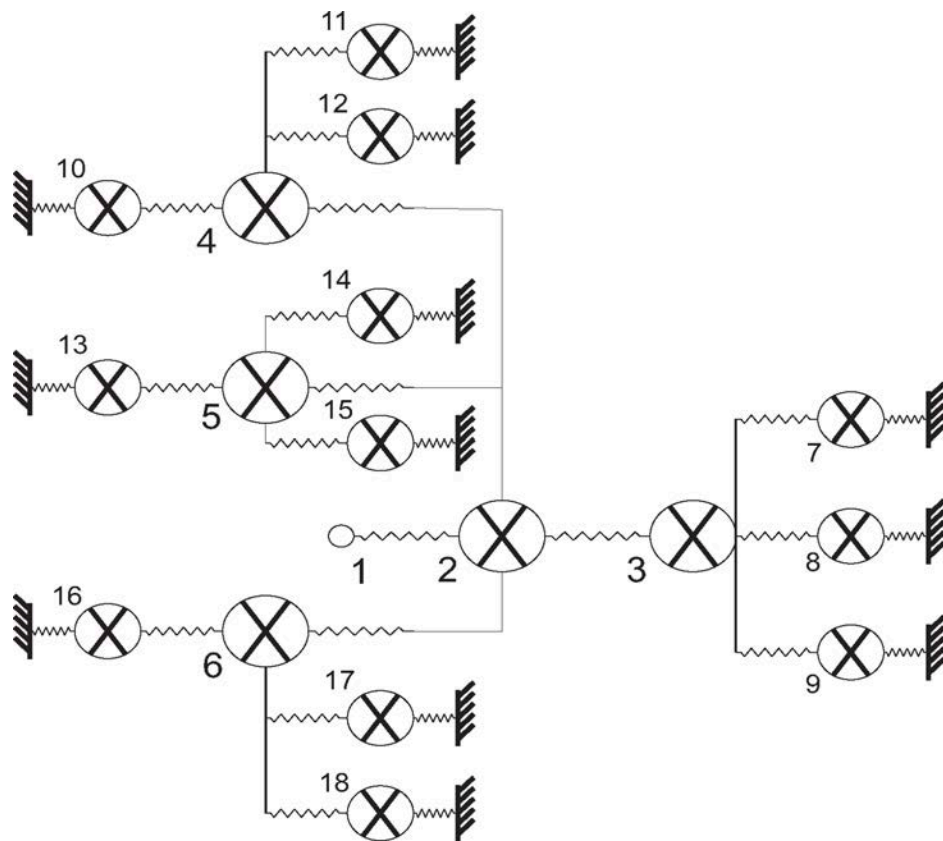


Figura A.1: Representación del modelo de muelles implementado. Proyección unidimensional del sitio, puede apreciarse el diferente sentido de las interacciones entre partículas que responden a la estructura del sitio AB y se reflejan en el sistema de ecuaciones.

3) y en menor medida los primeros vecinos a éste último (átomos 7,8 y 9); justamente en la parte derecha del sistema de muelles (figura (A.1)). Dichos pesos relativos pueden observarse en la figura (A.2), mediante barras verticales azules.

Completamos el estudio realizando una sustitución isotópica análoga a la implementada en DM. En primer lugar se incrementa la masa ligera ($1 \Rightarrow 2$) y a continuación su entorno ($12 \Rightarrow 13$), una a una en este caso. Partiendo desde el primer vecino a la masa ligera y hasta completar todo el sistema (siguiendo la numeración asignada $1, 2, \dots, 18$). Los resultados se muestran conjuntamente en la figura (A.2) (línea continua roja). La frecuencia de ambos modos sufre un desplazamiento (una disminución) cuando se incrementa la masa de las partículas que participan de éste. Dicho desplazamiento se interrumpe bruscamente al alcanzar las partículas adyacentes, sin apenas peso relativo en dichas oscilaciones locales.

Así, a pesar de la simplicidad aparente del modelo, reproducimos cualitativamente el comportamiento tanto de los sitios ET y BC como del AB, que será la estructura modelada. Dicho resultado debe añadirse a lo razonado en la sección dedicada a dicho sitio (sección 6.5.2.4), a los desplazamientos isotópicos implementados en DM y a la regla simple de frecuencias, aplicada a obtener las razones entre modos con diferente contenido isotópico (en dicha sección). Cabría, por último, preguntarse si de acuerdo a lo observado en el sistema simple 1D, debería generarse también un modo local centrado sobre el Hidrógeno en sitio AB, y que no ha sido obtenido en la presente tesis.

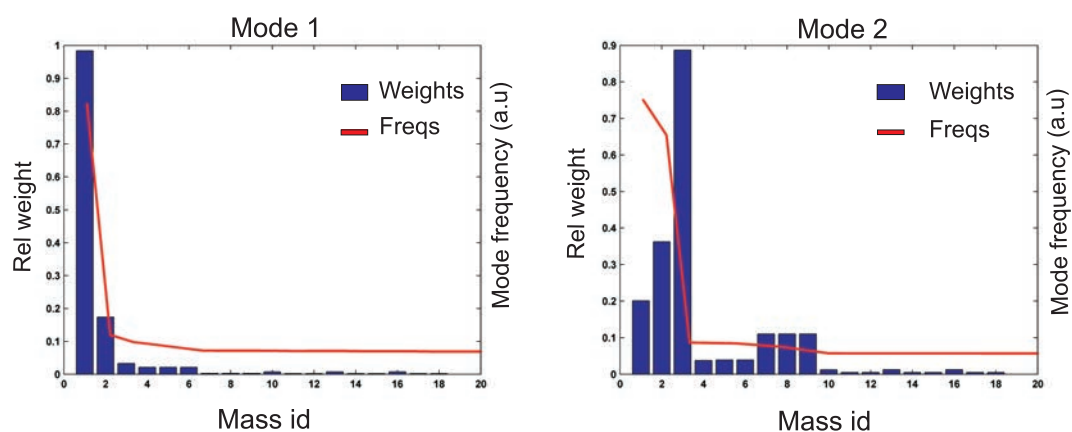


Figura A.2: Se muestra conjuntamente el peso relativo (histograma en azul) y la frecuencia de oscilación (línea continua roja) para los dos primeros modos obtenidos para el sistema unidimensional mostrado en la figura (A.1). En abscisas se representa el número de partícula (1 representando un Hidrógeno, 2, 3, \dots , 18 representando Carbonos). En ordenadas se representa el peso relativo de cada partícula para ese modo (izquierda) y el desplazamiento en frecuencia observado al realizar dicho desplazamiento isotópico en el modo descrito en el texto, en unidades arbitrarias (derecha).

Apéndice B

La relación de Einstein para la difusión y el modelo de Kramers.

El Hidrógeno intersticial *fuera de eje*, atrapado en el campo potencial impuesto por el Diamante huésped y bajo la acción del impulso aleatorio que le transmite el baño térmico, puede ser descrito, tal y como hacen diversos autores [146, 148, 149, 145] mediante el formalismo de Langevin:

$$m\ddot{x} = -\frac{dV(x)}{dx} - \eta\dot{x} + F_R(t) \quad (\text{B.1})$$

Conocida como ecuación generalizada de Langevin [156]. Suponiendo una aproximación unidimensional, será $V(x)$ el potencial, η la viscosidad y finalmente $F_R(t)$ la fuerza aleatoria Browniana. Dicha ecuación modela la dinámica de una partícula Browniana bajo la acción de un campo potencial. Puede ocurrir que aún estando la partícula energéticamente atrapada en un mínimo de potencial, el efecto de los sucesivos impulsos aleatorios (o estocásticos) resulten en una dinámica de escape y captura en los pozos, similar a la precesión ya apuntada para el Hidrógeno BC sobre los seis sitios simétricamente equivalentes, sin lograr difundir a través de la red de Diamante.

En este contexto, hemos de suponer un intervalo de tiempo característico τ [143], dictado por la fuerza aleatoria, órdenes de magnitud inferior al tiempo de relajación impuesto por el término disipativo de la ecuación y que nos permite separar variables lentas y rápidas según sea necesario, con objeto de obtener las expresiones aproximadas siguientes. Partiendo de estos supuestos, a continuación desarrollamos dos derivaciones matemáticas a partir de esta ecuación, ambas de interés en el presente estudio: **la relación de Einstein para difusión y el modelo de escape de Kramers.**

B.1. Relación de Einstein para la difusión:

La sucesión de interacciones aleatorias, en nuestro caso entre las partículas que componen el medio y el Hidrógeno intersticial, son el origen de dos efectos [156]: 1) un efecto sistemático que toma la forma de fricción al desplazamiento y 2) un segundo efecto aleatorio, la fuerza aleatoria que anima la partícula *Browniana*. Ambas tienen un origen común y por tanto no debe resultar sorprendente que aparezcan relacionadas.

Dicha expresión puede deducirse de maneras diversas. A partir de expresiones formales del teorema de fluctuación-disipación [148, 156] o a partir de la ecuación de Langevin en ausencia de campo externo [157, 158]. Siguiendo a Kubo [156], la ecuación anterior (B.1) puede reescribirse mediante el término disipativo para tomar la forma:

$$m \frac{dv(t)}{dt} = - \int_0^t dt' \eta(t-t') v(t') + F_R(t) + K(x) \quad (\text{B.2})$$

Donde, a diferencia de [157] aparece un campo externo $K(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$. Pues bien, si centramos nuestro interés en la relación entre el término disipativo y el aleatorio ($K(x) = 0$), podemos deducir la relación de difusión de Einstein, bien en un caso particular [158], o en uno general [157]. Siguiendo a [157] para más detalles, multiplicamos ahora ambas partes de la ecuación por el complejo conjugado de $v(0)$ y promediamos, obteniendo:

$$\frac{dZ(t)}{dt} = - \int_0^t dt' \eta(t-t') Z(t') \quad (\text{B.3})$$

Donde $Z(t) = \langle v(t) \cdot v^*(0) \rangle$, Nótese como el término aleatorio se cancela:

$$\langle F_R(t) \cdot v^*(0) \rangle = 0 \quad \forall t \quad (\text{B.4})$$

Tomamos ahora la transformada de Laplace sobre la ecuación anterior (ecuación B.3), así:

$$s\tilde{Z}(s) - Z(0) = -\tilde{\eta}(s)\tilde{Z}(s) \quad (\text{B.5})$$

Entonces:

$$\tilde{Z}(s) = \frac{K_B T / m}{s + \tilde{\eta}(s)} \quad (\text{B.6})$$

Donde es fácil deducir que $Z(0) = \frac{K_B T}{m}$. En este punto $\tilde{Z}(s)$ representa la

transformada de Laplace de la función de autocorrelación de velocidades.

$$\tilde{Z}(s) = \int Z(t)e^{-ts} ds \quad \rightarrow \quad Z(t) = \langle v(t) \cdot v^*(0) \rangle$$

Finalmente $\tilde{\eta}(s)$ será la transformada de Laplace de la viscosidad, manteniendo el resto de constantes su significado habitual. Será una expresión válida incluso fuera del límite *Browniano*. Podemos deducir la siguiente expresión para la integral de la autocorrelación de la velocidad:

$$\tilde{Z}(0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' \frac{1}{3} \langle \vec{v}(0) \vec{v}(t') \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' \frac{1}{3} \langle \vec{v}(0) \vec{v}(t') \rangle \quad (\text{B.7})$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \langle \vec{v}(0) \Delta \vec{r}(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle \quad (\text{B.8})$$

Y suponiendo el desplazamiento cuadrático medio lineal con el tiempo, en el límite de tiempos largos podemos encontrar una relación matemática entre la fricción y el coeficiente de difusión (D), será la siguiente:

$$\frac{K_B T}{m \tilde{\eta}(0)} = D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(t)^2 \rangle}{t} \quad (\text{B.9})$$

Que es justamente la relación de *Einstein* para el coeficiente de difusión. Y aunque no es posible encontrar una deducción formal incluyendo el término potencial $K(x)$ ¹, debemos considerar la relación anterior una consecuencia directa del origen común entre fuerza aleatoria y viscosa. Esta afirmación queda clara si se observa la siguiente deducción alternativa. De acuerdo a [156] basta suponer que observamos una corriente de difusión que responde a la siguiente expresión:

$$j(x) = -D \frac{d\rho(x)}{dx} + u_d \rho(x) \quad (\text{B.10})$$

Siendo el término $u_d = -\frac{dV/dx}{m\eta}$ el arrastre consecuencia del potencial V . $j(x)$ y D corriente y coeficiente de difusión respectivamente y $\rho(x)$ la concentración. Si la concentración toma la forma $\rho(x) \propto \exp(V(x)/K_b T)$ y cuando la corriente neta tiende al equilibrio $j(x) \rightarrow 0$ de nuevo se recupera famosa expresión de *Einstein*:

$$D = \frac{K_b T}{m \cdot \eta} \quad (\text{B.11})$$

Si la difusión es una consecuencia directa del movimiento *Browniano*, o en particular de la dinámica atomística de los intersticiales en sólidos, no lo es me-

¹Con la dificultad añadida de que introduce una variable independiente adicional (x)

nos el efecto viscoso. Entonces, si visualizamos los pozos potenciales a modo de barreras energéticas y el baño térmico como fuerza estocástica, la *precesión* local que observamos debe respetar la mentada relación entre difusión y viscosidad.

B.2. Modelo de Kramers:

En una aportación de gran relevancia [143], en relación al problema del escape térmico de una partícula atrapada en un pozo de potencial y a partir de algunas aportaciones anteriores, entre otros debidas a Uhlenbeck [182] o éste mismo junto a Ming Chen Wang [183]; que habían desarrollado la teoría del movimiento Browniano, originalmente debida a Einstein. Kramers desarrolla un modelo clásico unidimensional de una partícula Browniana inmersa en un pozo potencial. La aproximación de Kramers puede ser deducida a partir de la ecuación de Langevin (B.2), ya presentada. Dos fuerzas actúan sobre la partícula ²: una fuerza externa debida al campo potencial y otra irregular debida al medio donde se halla inmersa. Es útil describir el efecto Browniano según teoría del movimiento Browniano, valga la redundancia. Hemos de suponer un intervalo de tiempo τ suficientemente corto como para que el cambio de velocidad de la partícula sea muy pequeño a la vez que suficientemente largo tal que el valor de X en el instante $t + \tau$ sea independiente del que tenía en t . Consideremos la siguiente magnitud:

$$B_\tau = \int_t^{t+\tau} F_R(t') dt' \quad (\text{B.12})$$

Supondremos independiente de t . Sea $\varphi_\tau(B; p, q)$ su función de distribución de probabilidad; introducimos los momentos:

$$\bar{B}_\tau^n = \int_{-\infty}^{+\infty} B^n \varphi dB \quad (\text{B.13})$$

Que siguiendo la teoría original de Einstein se desarrollan:

$$\bar{B}_\tau = -\eta p \tau \quad (\text{B.14})$$

$$\bar{B}_\tau^2 = \nu \tau + \dots \quad (\text{B.15})$$

$$\bar{B}_\tau^n = 0 \tau + \dots (n > 2) \quad (\text{B.16})$$

$$(\text{B.17})$$

²Kramers considera el término de viscosidad que aparece en Langevin el efecto a primer orden de la fuerza aleatoria, coherente con el origen físico de dicho término. Entonces dicha ecuación de Langevin podría escribirse de la forma $\dot{p} = V(x) + F_R(t)$

Y en general:

$$\bar{B}_\tau^n = \eta_m \tau \quad (\text{B.18})$$

La *viscosidad* η y la constante ν se relacionan a través del teorema de equipartición [143] para dar la igualdad:

$$\nu = 2\eta m K_b T \quad (\text{B.19})$$

Con T la temperatura absoluta y K_b la constante de Boltzmann. Lo hasta aquí desarrollado nos permite derivar una ecuación de difusión general completada con términos Brownianos. Nos interesa obtener la evolución de la densidad de probabilidad $\rho(p, q)$ en el espacio de las fases. Su estudio, nos lleva a una ecuación de difusión tipo *Fokker-Planck* que puede ser resuelta en los regímenes de baja y alta viscosidad respectivamente y para un pozo cuadrático general. Detallamos por su interés, el proceso de obtención de la ecuación y seguidamente discutimos los dos regímenes.

La densidad de probabilidad en un punto $A(p_1, q_1)$ en el instante $t + \tau$ se obtiene de las densidades en t a través de la línea recta dada por $x = x_2 = x_1 - p_1 \tau$ tal que $p_2 = p_1 - V \tau$ y de acuerdo a la expresión:

$$\rho(p_1, x_1) = \rho(p_2 + V\tau, x_2 + p_2\tau, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(p_2 - B, x_2) \varphi(B; p_2 - B, x_2) dB \quad (\text{B.20})$$

O lo que es lo mismo, la densidad en cierto instante $t + \tau$ deriva de aquella del instante t anterior a través del efecto de la magnitud Browniana B_τ anteriormente introducida (o el sumatorio sobre el continuo de casos del efecto de B_τ sobre la densidad, pesada por su distribución de probabilidad). Asumiendo esta expresión y a través de un desarrollo en serie (a primer orden en τ y segundo en B), se llega a la expresión siguiente:

$$\frac{d\rho}{dt} = -V(x) \frac{d\rho}{dp} - p \frac{d\rho}{dx} - \frac{d}{dp}(\eta_1 \rho) + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dp^2}(\eta_2 \rho) - \dots \quad (\text{B.21})$$

Agrupando y particularizando para $\eta_1 = -\eta p$ y $\eta_2 = 2\eta T$ acabamos obteniendo la ecuación que gobierna el problema:

$$\frac{d\rho}{dt} = -V(x) \frac{d\rho}{dp} - \frac{p}{m} \frac{d\rho}{dx} + \eta \frac{d}{dp} \left(p \rho + m K_b T \frac{d\rho}{dp} \right). \quad (\text{B.22})$$

En efecto una ecuación de difusión tipo *Fokker-Planck*. Kramers distingue

a partir de aquí los regímenes de alta y baja viscosidad resolubles por separado. El caso general (para cualquier η) admite tratamiento analítico para el caso particular de un pozo cuadrático de frecuencia característica w' :

$$U = Q - 1/2(2\pi w')^2(x - x_c)^2 \quad (\text{B.23})$$

Siendo x_c el punto de escape del potencial y Q su altura. Supongamos ahora el régimen estacionario, la ecuación anterior se reducirá a la siguiente:

$$0 = -(2\pi w')^2 x' \frac{d\rho}{dp} - \frac{p}{m} \frac{d\rho}{dx'} + \eta \frac{d}{dp} \left(p\rho + mK_b T \frac{d\rho}{dp} \right). \quad (\text{B.24})$$

Donde por simplicidad hemos escrito $x' = x - x_c$. Hacemos ahora la sustitución:

$$\rho = \zeta e^{-(p^2 - (2\pi w')^2 x^2)/2T}$$

Entonces:

$$0 = -(2\pi w')^2 x' \frac{d\zeta}{dp} - p \frac{d\zeta}{dx} + \eta p \frac{d\zeta}{dp} + \eta T \frac{d^2\zeta}{dp^2} \quad (\text{B.25})$$

Suponiendo la relación funcional adecuada y con ayuda de cierta álgebra (detallada en [143] para el lector interesado) se resuelve para ζ la expresión siguiente:

$$\zeta = K \sqrt{\frac{2\pi\eta T}{a - \eta}} e^{Q/T}$$

Donde a partir de este punto escribiremos $Q = E/K_b$. Finalmente para la densidad de presencia:

$$\rho = K \sqrt{\frac{2\pi\eta T}{a - \eta}} e^{E/K_b T} e^{-(p^2 + (2\pi w')^2 x^2)/2T} \quad (\text{B.26})$$

Donde:

$$a = \frac{\eta}{2} \pm \sqrt{\frac{\eta^2}{4} + (2\pi w')^2}$$

Se obtiene durante el cálculo. Una magnitud interesante a obtener a partir de esta expresión es la probabilidad de escape. Será el cociente entre la corriente de difusión estacionaria $j_D = \int \rho p dp$ y el número de partículas en las proximidades del pozo $n_A = \int \rho d\Gamma$. Se llega a:

$$\underbrace{\int \rho d\Gamma}_{\text{near } A}$$

$$r = \frac{j_D}{n_A} = \frac{w}{2\pi w'} \left(\sqrt{\frac{\eta^2}{4} + (2\pi w')^2} - \frac{\eta}{2} \right) e^{-E/K_b T} \quad (\text{B.27})$$

Donde w y w' corresponden con las frecuencias características del potencial en la región cercana a su máximo y su mínimo de potencial respectivamente ³. Resultado que en los límites adecuados reproduce los regímenes de alta y baja *viscosidad* que seguidamente desarrollamos.

Alta viscosidad $\eta/2 \gg 2\pi w'$:

$$r = \frac{2\pi w w'}{\eta} e^{-E/K_b T}$$

Baja viscosidad $\eta/2 \ll 2\pi w'$:

$$r = w e^{-E/K_b T}$$

Régimen de alta viscosidad:

La dinámica de la partícula es dominada esencialmente por efecto de las fuerzas Brownianas frente al campo potencial. Dicho de otra manera, la fuerza externa $V(x)$ se comporta suavemente sobre una distancia aproximada de $\sqrt{K_b T/m} \cdot \eta^{-1}$. Supondremos que en un corto intervalo de tiempo desde la condición inicial (del orden de $1/\eta$) el sistema establece una distribución de velocidades de Maxwell; es decir:

$$\rho(x, p, t) \cong \sigma(x, t) e^{-p^2/2mK_b T} \quad (\text{B.28})$$

Esta aproximación [143] reduce la ecuación anterior (B.22) a una ecuación de difusión de *Smoluchowski* :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{d}{dx} \left(\frac{V}{\eta} \sigma - \frac{K_b T}{\eta} \frac{d\sigma}{dx} \right). \quad (\text{B.29})$$

Aquí, el factor $\sqrt{K_b T/m} \eta^{-1}$ representa la constante de difusión. Sólo en el caso de ausencia de fuerzas externas se respeta exactamente la relación de Maxwell anterior. así, la velocidad de las partículas en cierto punto x se separa ligeramente de expresión anterior pues de otro modo no sería posible la corriente difusión supuesta ($= \int \rho p dp$). O de otro modo, la validez aproximada de (B.29) será con-

³El pozo de potencial se supone armónico tanto en su mínimo de energía como entorno a las barreras de escape con frecuencias característica w' y w respectivamente

secuencia de la validez de (B.28) es decir, aquellos valores de p que esencialmente contribuyen a la integral corresponden con regiones donde la variación de x (del orden de $\sqrt{T/\eta}$) es pequeña frente a las distancias donde V y σ experimentan variaciones significativas. Serán estas precisamente las condiciones de *alta viscosidad* antes detalladas.

Una corriente de difusión estacionaria seguirá la expresión:

$$j_D = \frac{V}{\eta} \sigma - \frac{K_b T}{\eta} \frac{d\sigma}{dx} \quad (\text{B.30})$$

Directamente de la ecuación anterior (B.29), imponiendo el estacionario. La reescribimos de la forma:

$$j_D = -\frac{K_b T}{\eta} e^{-U/K_b T} \frac{d}{dx} (\sigma e^{U/K_b T}) \quad (\text{B.31})$$

Tras integrar entre el mínimo del potencial(A) y un punto exterior(B), se llega a:

$$\omega = -\frac{T \left| \sigma e^{U/K_b T} \right|_A^B}{\int_A^B \eta e^{U/K_b T} dx}$$

Nos interesa la probabilidad de escape $r = j_D/n_A$. Siguiendo a Kramers [143], para un pozo cuadrático tanto en su mínimo como en su zona de escape se llega a:

$$r \cong \frac{2\pi w w'}{\eta} e^{-E/K_b T} \quad (\text{B.32})$$

Como antes siendo w y w' las frecuencias características en sendas regiones de mínimo y escape del potencial. Numéricamente es factible llegar a valores de r para cualquier potencial U .

Régimen de baja viscosidad:

En ausencia del efecto Browniano la partícula realiza un movimiento oscilatorio alrededor de su mínimo de energía. Definimos el límite de viscosidad baja como aquel donde dichas fuerzas Brownianas se limitan a introducir pequeñas variaciones de energía durante los periodos de oscilación antes citados resultando en un cambio energético gradual del sistema. Será en este caso el potencial el principal responsable de la dinámica. Con objeto de introducir esta aproximación en la ecuación general recurrimos a la expresión:

$$I(E) = \oint pdq \quad (\text{B.33})$$

Será entonces I el área bajo esta curva. Denotamos así mismo por $\tilde{\rho}dI$ como la fracción de la muestra en el interior del área dI . Así, promediando (B.26) sobre el anillo dI seremos capaces de obtener una ecuación para $\tilde{\rho}(E, t)$. Como la distribución energía en ausencia de las fuerzas Brownianas se mantiene, los dos primeros términos en el miembro derecho de (B.26) se anulan. Desarrollamos el tercer término de la forma (Teniendo en cuenta que $\frac{dE}{dp} = \frac{p}{m}$):

$$\overline{\frac{d}{dp} \left(p\rho + mK_bT \frac{d\rho}{dp} \right)} = \overline{\frac{d}{dp} \left(p\tilde{\rho} + mK_bT \frac{dE}{dp} \frac{d\tilde{\rho}}{dE} \right)} = \tilde{\rho} + K_bT \frac{d\tilde{\rho}}{dE} + \frac{\overline{p^2}}{m} \frac{d}{dE} \left(\tilde{\rho} + K_bT \frac{d\tilde{\rho}}{dE} \right) \quad (\text{B.34})$$

Para continuar empezamos denotando:

$$w = \frac{dE}{dI} \quad \text{y} \quad \frac{\overline{p^2}}{m} = Iw$$

A la frecuencia w y al valor medio de $\frac{\overline{p^2}}{m}$. Agrupando términos en la ecuación anterior obtenemos:

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = \eta \left(1 + wI \frac{d}{dE} \right) \left(\tilde{\rho} + K_bT \frac{d\tilde{\rho}}{dE} \right) = \eta \left(1 + I \frac{d}{dI} \right) \left(\tilde{\rho} + K_bT \frac{d\tilde{\rho}}{dE} \right) \quad (\text{B.35})$$

O también (escribiendo ρ en lugar de $\tilde{\rho}$):

$$\frac{d\rho}{dt} = \eta \frac{d}{dI} \left(I\rho + K_bTI \frac{d\rho}{dE} \right) \quad (\text{B.36})$$

Esto corresponde a una difusión sobre la coordenada I (o E). Podemos reescribir el término de difusión de la forma:

$$\eta \frac{d}{dI} \left(K_bTI \frac{d\rho}{dE} \right) = \eta \frac{d}{dI} \left(K_bT \frac{I}{w} \frac{d\rho}{dI} \right) \quad (\text{B.37})$$

Donde se observa un coeficiente de difusión $\eta K_bTI/w$. De (B.36) la corriente estacionaria de difusión corresponde con:

$$j_D = -\eta \left(I\rho + K_bTI \frac{d\rho}{dE} \right) = -\eta K_bTI e^{-E/K_bT} \frac{d}{dE} (\rho e^{E/K_bT}) \quad (\text{B.38})$$

Como antes integrando entre A y B se llega a:

$$j_D = \frac{\eta K_b T \left| \rho e^{E/K_b T} \right|_A^B}{\int_A^B \frac{1}{T} e^{E/K_b T} dE}$$

De nuevo, siguiendo el razonamiento de Kramer [143] y mediante suposiciones similares al régimen anterior, se puede llegar al siguiente resultado aproximado para la probabilidad de escape:

$$r = \frac{j_D}{n_A} \cong \eta \frac{E}{K_b T} e^{-E/K_b T} \quad (\text{B.39})$$

Transición entre regímenes:

La relación entre la *viscosidad* que otorgamos al medio y las características del potencial donde se desarrolla el movimiento (que en adelante serán las frecuencias características w y w' asociadas al pozo armónico supuesto) determinan el régimen donde nos encontramos. La expresión (pozo armónico) para todo η , w y w' se escribe:

$$r = \frac{\omega}{n_A} = \frac{w}{2\pi w'} \left(\sqrt{\frac{\eta^2}{4} + (2\pi w')^2} - \frac{\eta}{2} \right) e^{-E/K_b T} \quad (\text{B.40})$$

Tal y como antes obteníamos. Empecemos ahora considerando el régimen de baja viscosidad ($\eta/2 \ll 2\pi w'$). Introduciendo esta aproximación directamente sobre la relación anterior llegamos a:

$$r \cong w e^{-E/K_b T} \quad (\text{B.41})$$

Expresión que reproduce el valor del *Transition State Method*. Es interesante notar como la probabilidad de escape se hace independiente de la *viscosidad* y reproduce un comportamiento de Arrhenius. Siguiendo a Kramers [143], esta expresión difiere de la que se obtiene desarrollando aproximadamente la ecuación (B.39) de *Fokker-Planck*:

$$r \cong \eta \frac{E}{K_b T} e^{-E/K_b T}$$

Y obtenida en el apartado anterior. Nos encontramos en este caso con un problema similar al de un oscilador armónico periódicamente amortiguado. De hecho, para valores pequeños de la *viscosidad* [143] digamos ($\eta/w \sim K_b T/E$) recuperamos la expresión buscada y resolvemos la discrepancia.

El régimen de viscosidad alta presenta menos dificultades, la aproximación a introducir en (B.40) será $\eta/2 \gg 2\pi w'$. Aproximamos la raíz de acuerdo a:

$$\sqrt{\frac{\eta^2}{4} + (2\pi w')^2} = \frac{\eta}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{4\pi w'}{\eta}\right)^2} \cong \frac{\eta}{2} \left(1 + 8 \left(\frac{\pi w'}{\eta}\right)^2\right)$$

Con lo que la aproximación completa será:

$$\frac{w}{2\pi w'} \left(\frac{\eta}{2} \left(1 + 8 \left(\frac{\pi w'}{\eta}\right)^2\right) - \frac{\eta}{2} \right) = \frac{2\pi w w'}{\eta}$$

Y obtenemos exactamente la expresión buscada (B.32).

$$r \cong \frac{2\pi w w'}{\eta} e^{-E/K_b T} \quad (\text{B.42})$$

En ese régimen aparece una dependencia con la *viscosidad* del tipo $1/\eta$. Y podría resultar interesante analizar la transición entre regímenes. Vemos entonces como ambas expresiones dependen de la *viscosidad*. Si esta permanece constante pueden recuperarse expresiones análogas a las dictadas por Arrhenius. Si no lo hacen, y este sería nuestro caso, la dependencia funcional será más complicada. Será este el comportamiento *anómalo* al que recurrimos en el capítulo 7 para tratar de explicar los resultados numéricos obtenidos para la migración local del hidrógeno en la matriz de diamante.

